

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİ(LAKTİK ASİT) ÜRETİMİNE İŞLETME PARAMETRELERİNİN ETKİSİ

Ebru TEKTEMUR

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA

2011

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POLİ(LAKTİK ASİT) ÜRETİMİNE İŞLETME PARAMETRELERİNİN ETKİSİ

Ebru TEKTEMUR

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Emine BAYRAKTAR

Bu çalışmada, yenilenebilir kaynaklardan üretilebilen laktik asitin polimerizasyonu ile, biyobozunur ve biyoyumlu bir polimer olan poli(laktik asit)in (PLA) sentezi amaçlanmıştır.

Biyobozunur bir polimer olan poli(laktik asit) sentezi, erime polikondensasyonu yöntemi ile SnCl_2 , $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ve Sb_2O_3 katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir. SnCl_2 oligomere göre ağırlıkça %0.05; 0.1 0.3 ve 0.5; $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ % 0.05; 0.1; 0.3; 0.45 ve 0.75 ve Sb_2O_3 % 0; 0.05; 0.1; 0.3; 0.5 ve 0.75 miktarlarında kullanılmıştır. Katalizör olarak SnCl_2 kullanıldığında, PLA üretimi protik asit varlığında gerçekleştirilmiştir. Protik asit etkisi borik asit (BA) ve paratoluen sülfonik asit (TSA) kullanılarak incelenmiştir. Optimum SnCl_2 miktarı TSA ile eşmolar kullanıldığı durum için oligomere göre ağırlıkça %0.3, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ miktarı %0.45, Sb_2O_3 %0.5 olarak belirlenmiştir. Belirtilen katalizör derişimlerinde 180°C sıcaklık ve 10 mmHg polimerizasyon basıncında 5 saat yürütülen deneyler sonucunda sırasıyla 46600, 36600 ve 26900 Da ortalama mol kütlesinde PLA üretimi sağlanmıştır. Belirlenen katalizör miktarları için değişik polimerizasyon basınçlarında çalışılmıştır. Bu amaçla polimerizasyon sırasında 5 saat süresince ayrı ayrı 5 mmHg, 10 mmHg, 20 mmHg, 30 mmHg ve kademeli basınç indirgeme deneyleri (2 saat 30 mmHg, 2 saat 20 mmHg, 1 saat 10 mmHg) uygulanmıştır. SnCl_2 katalizörlüğünde en yüksek ortalama mol kütlesi 5 mmHg polimerizasyon basıncında 55700 Da elde edilirken; $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ile 48700 Da ve Sb_2O_3 ile 29200 Da olarak kademeli basınç düşmesi ile elde edilmiştir. Değişik polimerizasyon basınçlarının farklı sürelerde uygulandığı deney setinde ise 2 saat 30 mmHg, 3 saat 20 mmHg ve devam eden 3 saat süresince 10 mmHg polimerizasyon basıncının uygulanması ile ortalama mol kütlesi 64000 Da'a ulaşmıştır. Laktik asitten halka açılma polimerizasyonu ile polilaktit sentezinde katalizör olarak $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, başlatıcı olarak pentaeritrol kullanılmış ve 20 dakikalık polimerizasyon süresi sonunda 90800 Da ortalama mol kütlesi elde edilmiştir.

Ayrıca, ortalama mol kütlesine ses ötesi dalga ve rasemik monomer kullanımının etkisi incelenmiştir. Polimer örneklerine FTIR, UV, DSC analizleri ve mekanik testler uygulanmıştır. DSC analizleri ile belirlenen camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerleri 40-60°C aralığındadır. Mekanik testler ile malzemede elde edilen maksimum gerilme direnci 0.236 MPa, kopmada uzama yüzdesi %4 olarak belirlenmiştir.

Haziran 2011, 129 sayfa

Anahtar Kelimeler: biyobozunur polimer, poli(laktik asit), erime polikondensasyonu, ikili katalizör sistemleri, halka açılma polimerizasyonu

ABSTRACT

Master Thesis

EFFECT OF OPERATING PARAMETERS TO THE PRODUCTION OF POLY(LACTIC ACID)

Ebru TEKTEMUR

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Emine BAYRAKTAR

In this study the aim is to synthesize a biodegradable and biocompatible polymer named polylactic acid (PLA), which is produced by the polymerization of lactic acid that can be obtained with the usage of reproducible resources.

Poly(lactic acid) synthesized via melt polycondensation method with the usage of SnCl_2 , $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ and Sb_2O_3 as catalyses. SnCl_2 was used with an amount as %0.05; 0.1 0.3 ve 0.5 (g); $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ was used % 0.05; 0.1; 0.3; 0.45 ve 0.75 (g) where Sb_2O_3 was used % 0; 0.05; 0.1; 0.3; 0.5 ve 0.75 (g) relative to OLLA. When SnCl_2 was used as catalyst, protic acid is also added in the course of the production of PLLA. The effect of protic acid was examined with the usage of boric acid (BA) and paratoluen sulfonic acid (TSA). Optimum catalyst amounts was determined as %0.3 (g) for SnCl_2 while it was used with an equimolar ratio to TSA; %0.45 (g) for $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ and %0.5 (g) for Sb_2O_3 . At 180°C and 10 mmHg polymerization pressure, PLA was produced with a molecular weight 46600, 36600 and 26900 Da respectively with the predetermined catalyst ratios at 5 hour. For the determined catalyst ratios, different polymerization pressures was examined. For 5 hour polymerization time, 5 mmHg, 10 mmHg, 20 mmHg, 30 mmHg and a progressive pressure dropping method was applied separately. When SnCl_2 was used as polymerization catalyst, the highest molecular weight was achieved as 55700 Da at 5 mmHg. When $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ and Sb_2O_3 was used as polymerization catalysts, the highest molecular weight was achieved as 48700 Da and 29200 Da respectively, at progressive pressure dropping method. Different polymerization pressures was applied during different polymerization times and polymer with 64000 Da was produced with a programme like 2 hours 30 mmHg, 3 hours 20 mmHg and during the following 3 hours 10 mmHg polymerization pressure was applied. PLA with a molecular weight 90800 Da was also produced with ring opening polymerization method with the usage of $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ as catalyst and pentaerythritol as initiator at 20 minute.

Besides, the use of racemic lactic acid and ultrasound effect to the molecular weight was examined. FTIR, UV, DSC analyses and mechanic tests was applied to the synthesized polymers. (T_g) was determined at a 40-60°C temperature range with DSC analyse. Maximum stress was determined as 0.236 MPa and elongation at break was determined as %4 with mechanic tests.

June 2011, 129 pages

Key words: biodegradable polymer, polylactic acid, melt polycondensation, binary catalyst systems, ring opening polymerization

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Lisans eğitimimin son senesinden itibaren, bilgi ve öngörülerini ile çalışmalarımızı en iyi şekilde tamamlamamızı sağlayan, yüksek lisansımın başlarından itibaren yürüttüğüm asistanlık görevinde karşılaştığım zorluklarda cesaret veren ve bu süre boyunca kendisinden çok şey öğrendiğim, danışman vasfının yanında insani özellikleriyle en zor zamanlarımda anlayışı ile desteklediğini hep yanımda hissettiğim çok değerli hocam Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Sn. Prof. Dr. Emine BAYRAKTAR'a sonsuz teşekkür ederim.

Seçtiğim alan doğrultusunda aldığım seçmeli dersler boyunca bana çok şey katan, grup toplantılarında bilgi ve deneyimleriyle bize yol gösteren, çok değerli hocalarım Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyeleri Prof. Dr. Ülkü MEHMETOĞLU ve Prof. Dr. Afife GÜVENÇ'e çok teşekkür ederim. Çalışma kapsamında Ankara Üniversitesi Kimya Bölümünde GPC cihazının kullanımını için kapılarını bize açan çok değerli hocalarım Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyeleri Prof. Dr. Mehmet SAÇAK ve Prof. Dr. Meral Şahin KARAKIŞLA'ya; polimere uygulanan çekme testi analizlerindeki yardımları için Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Metin Gürü ve Araş. Gör. İbrahim BİLİCİ'ye; deney sistemim hakkında desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Burhanettin ÇİÇEK'e çok teşekkür ederim.

Yüksek lisansımızla birlikte geç te olsa başlayan ama hep sürecek olan ilişkimizde, lisans süresince yapamadığımız çoğu şeyi beraber gerçekleştirdiğim, aynı seyirde giden hayatımızda 2 yılda gerçekleşen güzel değişikliklere beraber tanık olduğum; tanıdıkça kendime benzettiğim yanlarıyla, güler yüzüyle, pozitif enerjisiyle hayatıma renk katan arkadaşım Didem Nur SAĞLAM'a ve yarı kimya mühendisi olmayı hak etmiş saydığım canım arkadaşım Selçuk Ertürk'e çok teşekkür ederim. Birlikte asistanlık sınavını kazandığımız ve bu andan itibaren de çok güzel bir ilişki kurduğum, desteğini her zaman hissettiren arkadaşım Araş. Gör. Şule CAMCIOĞLU'na, birlikte verdiğimiz dersler sayesinde arkadaşlığımızın daha da pekiştiği Araş. Gör. Rahime SONGÜR'e ve tüm biyoteknoloji ve proses kontrol grubuna çok teşekkür ederim.

Aldığım ve alacağım tüm iyi ya da kötü kararlarda yanımda olduklarını bildiğim, yüksek lisans ile eğitimime devam etmemi ve böylece iş hayatına atılmamı sağlayan canım aileme sonsuz teşekkür ederim.

Ebru TEKTEMUR

Ankara, Haziran 2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	iii
KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1 Polimer ve Mol Kütlesi	4
2.2 Polimerlerin Sentezi	5
2.2.1 Basamaklı polimerizasyon	5
2.2.2 Katılma polimerizasyonu.....	6
2.2.3 Halka açılma polimerizasyonu	7
2.3 Başlatıcılar	8
2.4 Oligomer.....	9
2.5 Laktik Asit	9
2.6 Poli(laktik asit)	10
2.7 PLA'nın Yapısı	12
2.8 PLA Sentezi	14
2.8.1 Halka açılma polimerizasyonu	15
2.8.2 Polikondensasyon	20
2.8.3 Erime polikondensasyonu	23
2.9 PLA'ya Uygulanan Analiz ve Testler	30
2.9.1 DSC analizi	30
2.9.2 Çekme-germe testi.....	31
2.9.3 GPC analizi.....	31
2.9.4 FTIR analizi	32
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI	33
3.1 Polikondensasyon ile Poli(laktik asit) Sentezi	33
3.2 Halka Açılma Polimerizasyonu ile Poli(laktik asit) Sentezi	39

3.3 Erime ve Erime/Katı Polimerizasyonları İle Poli(laktik asit) Sentezi.....	52
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	70
4.1 Materyal	70
4.2 Oligomerizasyon	70
4.3 Erime Polimerizasyonu Yöntemi	71
4.4 Safılaştırma	72
4.5 Halka Açılma Polimerizasyonu Yöntemi	73
4.6 Analiz Sistemi	73
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	75
5.1 SnCl ₂ Katalizörü ile PLA Üretimi	76
5.2 Sn(Oct) ₂ Katalizörü ile PLA Üretimi	80
5.3 Sb ₂ O ₃ Katalizörü ile PLA Üretimi	83
5.4 Değişik Sürelerde Uygulanan Polimerizasyon Basıncının Ortalama Mol Kütlesine Etkisi	85
5.5 PLA Ortalama Mol Kütlesine Ultrasound Etkisinin İncelenmesi	90
5.6 Halka Açılma Polimerizasyonu ile PLA Eldesi	92
5.7 Üretilen PLA'nın Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi.....	94
5.7.1 FTIR	94
5.7.2 UV	96
5.7.3 DSC	97
5.7.4 Çekme testi değerlendirmeleri.....	104
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	113
KAYNAKLAR	118
EKLER.....	121
EK 1 Erime-Katı Polimerizasyonunun Aşamaları.....	122
EK 2 GPC Kalibrasyon Doğrusu.....	123
EK 3 Sn(Oct) ₂ (%0.45 (g)) Kullanımı ile Elde Edilen Polimerin GPC Analiz Kromatogramı	124
EK 4 Ses Ötesi Dalga Uygulanmış Örneğe Ait (30:20:10 mmHg) GPC Analizi Kromatogramı	125
EK 5 Halka Açılma Polimerizasyonu ile Sentezlenen Polilaktite (1 saat) Ait Kromatogram	126
EK 6 Araştırma Bulguları	127
ÖZGEÇMİŞ.....	129

KISALTMALAR DİZİNİ

Mn	Sayıca ortalama mol kütlesi
Mw	Ağırlıkça ortalama mol kütlesi
Mv	Viskozite ortalama mol kütlesi
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
ACE	Aktif zincir ucu mekanizması
AM	Aktif monomer mekanizması
LA	Laktik asit
PLA	Poli(laktik asit)
PLLA	Poli(L-laktik asit)
PDLA	Poli(D-laktik asit)
PDLLA	Poli(D,L-laktik asit)
HAP	Halka açılma polimerizasyonu
PK	Polikondensasyon
SSP	Katı hal polikondensasyonu
Tm	Erime sıcaklığı
Tg	Camsı geçiş sıcaklığı
BA	Borik asit
MPA	m-fosforik asit
TSA	p-toluensülfonik asit monohidrat
KD	Kristalizasyon derecesi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Hammaddeden polilaktite akış şeması.....	10
Şekil 2.2 PLA'nın bozunması	11
Şekil 2.3 PLA'nın yapısal formülü	13
Şekil 2.4 PLLA kristal yapısı	13
Şekil 2.5 PC ve ROP yoluyla PLA üretim şeması	14
Şekil 2.6 Laktit önpolimerinden PLA üretim şeması	15
Şekil 2.7 Laktitin katyonik polimerizasyonu	17
Şekil 2.8 Laktitin anyonik polimerizasyonu	18
Şekil 2.9 Laktitin koordinasyon polimerizasyonu	19
Şekil 2.10 Laktitin (SnOct) ₂ ile polimerizasyonu	20
Şekil 2.11 Polikondensasyondaki iki reaksiyon dengesi	21
Şekil 2.12 Değişik üretim yöntemlerinin PLA ortalama mol kütlesine etkisi	24
Şekil 2.13 PLA üretimi için değişik metodlar.....	24
Şekil 2.14 2002D kodlu PLA örneğine ait DSC kromatogramı.....	31
Şekil 2.15 Poli(D,L-laktik asit)'e ait IR spektrumu.....	32
Şekil 3.1 PLA sentezinde kullanılan deney sistemi	35
Şekil 3.2 Polimerizasyon sırasında herbir bileşenin kondensattaki miktarı ve polimerizasyon derecesi.....	36
Şekil 3.3 L,L-laktitin katyonik polimerizasyonu	40
Şekil 3.4 ACE ve AM mekanizmaları ile L,L-laktit büyümesinde geçiş basamakları	42
Şekil 3.5 %0.05 (g) katalizör derişiminde reaksiyon süresi ve sıcaklığın polimer ortalama mol kütlesine etkisi	44
Şekil 3.6 Oligomerik PLA'dan laktit eldesi	46
Şekil 3.7 Değişik katalizörler için sıcaklıkla üründeki %ham laktit oranının değişimi	46
Şekil 3.8. a. katalizörlerin bazik uç grubu ile laktitin deprotonasyonu b. deprotonasyon ile laktitin rasemizasyonu	47
Şekil 3.9 Başlatıcıların polilaktit ortalama mol kütlesine etkisi	50
Şekil 3.10 PGL-10 derişiminin polilaktit ortalama mol kütlesine etkisi	51
Şekil 3.11 PLLA ortalama mol kütlesinin zamanla değişimi	56
Şekil 3.12 Değişik katalizör sistemleri kullanıldığında PLLA'daki renk değişimi	57

Şekil 3.13 Ge(OEt) ₄ ve Si(OEt) ₄ 'in SnCl ₂ .2H ₂ O (laktata göre %0.2 (g)) ile değişik molar oranlarında hazırlanan polimerlerin ortalama mol kütleindeki değişimler	58
Şekil 3.14 Değişik katalizörlerin kullanımında zamanla PLLA ortalama mol kütleindeki değişim	59
Şekil 3.15 Değişik katalizör sistemleri ile üretilen PLLA'nın MDSC termogramları	62
Şekil 3.16 LA'in erime/katı polimerizasyonunun basamakları	63
Şekil 3.17 PLLA'nın katı-hal polikondensasyonunda ortalama mol kütlelerinde ve kristalitedeki değişimler	65
Şekil 3.18 PLLA ortalama mol kütlelerine TSA:SnCl ₂ molar oranının etkisi	67
Şekil 3.19 SnCl ₂ miktarının PLLA ortalama mol kütlelerine etkisi	68
Şekil 3.20 Mikrodalga gücünün PLLA ortalama mol kütlelerine etkisi	68
Şekil 4.1 Deney sistemi	71
Şekil 5.1 SnCl ₂ katalizörü derişiminin PLA ortalama mol kütlelerine etkisi	76
Şekil 5.2 SnCl ₂ katalizörü derişiminin polimer verimine etkisi	77
Şekil 5.3 SnCl ₂ katalizörlüğünde sentezlenen polimere eş katalizör etkisi	78
Şekil 5.4 Oligomere göre %0.3 SnCl ₂ ve TSA (1:1) katalizörlüğündeki polimerizasyona basıncın etkisi	79
Şekil 5.5 5 mmHg'da %0.3 SnCl ₂ ve TSA (1:1) katalizörlüğünde sentezlenen polimer örneği	80
Şekil 5.6 Sn(Oct) ₂ katalizör derişiminin PLLA ortalama mol kütlelerine etkisi	81
Şekil 5.7 Sn(Oct) ₂ katalizör derişiminin polimer verimine etkisi	81
Şekil 5.8 Oligomere göre %0.45 Sn(Oct) ₂ katalizörlüğündeki polimerizasyona basıncın etkisi	82
Şekil 5.9 Sb ₂ O ₃ katalizör derişiminin PLLA ortalama mol kütlelerine etkisi	83
Şekil 5.10 Oligomere göre %0.5 Sb ₂ O ₃ katalizörlüğündeki polimerizasyona basıncın etkisi	84
Şekil 5.11 Değişik sürelerde uygulanan polimerizasyon basıncının (30:20:10 mmHg) PLA ortalama mol kütlelerine etkisi	86
Şekil 5.12 Değişik sürelerde uygulanan polimerizasyon basıncının (20:10 mmHg) PLA ortalama mol kütlelerine etkisi	87

Şekil 5.13 Polimerizasyon basıncının 20:10 mmHg'da üçer saat tutulduğu durumda monomer türünün PLA ortalama mol kütlesine etkisi.....	88
Şekil 5.14 Değişik sürelerde uygulanan polimerizasyon basıncının (50:40:30:20:10 mmHg) PLA ortalama mol kütlesine etkisi	89
Şekil 5.15 30:20:10 mmHg polimerizasyon basıncının 3+3+1 saat uygulandığı örneğe ultrasound etkisi	90
Şekil 5.16 Ses ötesi dalga uygulama süresinin ortalama mol kütlesine etkisi	91
Şekil 5.17 Polilaktit sentezi	92
Şekil 5.18 Polimerizasyon süresinin polilaktit ortalama mol kütlesine etkisi (polimerizasyon sıcaklığı: 200°C, polimerizasyon katalizörü: Sn(Oct) ₂ (laktite göre molce %0.3), başlatıcı: pentaeritritol (laktite göre molce %0.05)	93
Şekil 5.19 FTIR Sonuçları a. SnCl ₂ katalizörlüğünde sentezlenen PLLA, b. Sn(Oct) ₂ katalizörlüğünde sentezlenen PLLA, c. Sb ₂ O ₃ katalizörlüğünde sentezlenen PLLA'ya ait FTIR spektrumları	95
Şekil 5.20 Ticari PLLA'ya ait FTIR spektrumu	96
Şekil 5.21 Sb ₂ O ₃ katalizörlüğünde sentezlenen polimere ait DSC termogramı	98
Şekil 5.22 SnCl ₂ ve TSA katalizörlüğünde sentezlenen polimere ait DSC termogramı	99
Şekil 5.23 SnCl ₂ ve TSA katalizörlüğünde sentezlenen polimere ait DSC termogramı	99
Şekil 5.24 Sn(Oct) ₂ katalizörlüğünde sentezlenen polimere ait DSC termogramı	100
Şekil 5.25 Polilaktite ait termogram	101
Şekil 5.26 Monomer çeşitinin polimerin ısıl özelliklerine etkisi	102
Şekil 5.27 Sertlik ölçüm cihazı	105
Şekil 5.28 Sertlik ölçümü ve çekme testi için kalıplara dökülen polimer örnekleri	107
Şekil 5.29 Çekme testinin uygulandığı cihaz	108
Şekil 5.30 Katalizör: %0.75 (g) Sb ₂ O ₃ örneğe ait çekme testi sonuçları	109
Şekil 5.31 Katalizör: %0.75 (g) Sn(Oct) ₂ örneğe ait çekme testi sonuçları	110
Şekil 5.32 Çekme testi uygulanan malzeme yüzeyi	112

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Katılma ve halka açılma polimerizasyonlarının farkları	7
Çizelge 2.2 PLLA sentezinde uygulanan değişik metotların avantaj ve dezavantajları	22
Çizelge 2.3 Post polikondensasyon yönteminin avantaj ve dezavantajları.....	25
Çizelge 3.1 Farklı sürelerdeki polimerizasyon aşamaları ile PLA Mw'sinin değişimi	34
Çizelge 3.2 Katalizör miktarının polimerin ortalama mol kütesine ve verime etkisi	37
Çizelge 3.3 Polimerizasyon süresinin ortalama mol kütesine ve verime etkisi	38
Çizelge 3.4 L-laktik asitin polikondensasyon koşulları ve molekül ağırlıkları	43
Çizelge 3.5 Düşük molekül ağırlıklı polilaktitlerin özellikleri	49
Çizelge 3.6 Maksimum dönüşümlerde yüksek molekül ağırlıklı polilaktitlerin özellikleri.....	51
Çizelge 3.7 Değişik katalizörler ile OLLA'nın erime polikondensasyonunun sonuçları	54
Çizelge 3.8 OLLA'nın erime polikondensasyonuna proton asitlerinin etkisi.....	55
Çizelge 3.9 Değişik katalizör sistemleri ile OLLA erime polikondensasyonunun sonuçları	57
Çizelge 3.10 İki değişik katalizör sistemi ile sentezlenen PLLA'nın özellikleri.....	61
Çizelge 3.11 Erime/katı polikondensasyonunun değişik aşamalarındaki polimerizasyon sonuçları	64
Çizelge 3.12 Değişik katalizörlerin OLLA'nın erime polikondensasyonuna etkisi	66
Çizelge 4.1 GPC analiz koşulları	73
Çizelge 4.2 Polistiren standartları için GPC analiz sonuçları	74
Çizelge 5.1 UV Sonuçları (580 nm).....	96
Çizelge 5.2 PLA ve PET'in termal özellikleri	98
Çizelge 5.3 DSC analiz sonuçları	103
Çizelge 5.4 Değişik polimerizasyon koşullarında sentezlenen polimerlere ait sertlik değerleri.....	106
Çizelge 5.5 PLA ve PET'in bazı mekanik özellikleri	107
Çizelge 5.6 Enjeksiyonla şekillendirilmiş polimer örneğine ait mekanik özellikler	111

1. GİRİŞ

Dünya genelinde her yıl milyonlarca ton petrol-türevli sentetik polimer üretimi gerçekleştirilmekte ve bu polimerlerin büyük çoğunluğu endüstriyel atık olarak ekosisteme bırakılmaktadır. Plastikler, doğada buldukları kısa süre içinde, mikrobiyal saldırılara karşı dirençlidir; sentetik polimer degradasyonunu sağlayan yeni enzim yapılarını oluşturamazlar. Bu plastikler biyolojik olarak parçalanamadıkları için toprağın zehirlenmesi, çöp sahalarının dolması ve yakma sırasında zehirli gazların oluşması gibi ciddi çevresel sorunlarla karşılaşmıştır. Daha fazla ülke, beyaz kirliliğe neden olan plastik poşetlerin kullanımını yasakladıkça, biyoplastikler geçerli ve biyobozunur bir yedek olarak denge sağlamakta önemli bir rol oynamaktadır. Plastiklerin biyobozunurluğu, sadece üretiminde kullanılan ham maddelere değil, maddenin kimyasal yapısına ve son ürün bileşimine bağlıdır. Biyobozunur plastikler, doğal ya da sentetik reçine kaynaklı olabilirler. Doğal biyobozunur plastikler, nişasta gibi yenilenebilir kaynaklardan sentezlenirler. Örnek olarak polisakkaritler (nişasta, selüloz, lignin vb.), proteinler (jelatin, ipek vb.), lipitler, mikroorganizmalar tarafından üretilen polyesterler (PHA), biyolojik türevli monomerlerden üretilen polyesterler (polilaktik asit) ve kompozitler verilebilir. Yenilenemeyen sentetik biyobozunur plastikler petrol bazlıdır. Fonksiyonel gereksinimleri karşılamak için birçok doğal biyobozunur plastik, sentetik polimerlerle karıştırılmaktadır. Dünya genelinde yüksek miktarlarda plastik üretiminde baskın olarak bozunur olmayan petrol bazlı polimerlerin kullanımı devam etmektedir. Bununla birlikte, atık yönetimiyle ilgili çevresel kaygılar ve en kolay ulaşılabilen rezervlerdeki azalmadan kaynaklanan petrol üretim masrafları gibi ekonomik kaygılar, biyobozunur polimerleri ekonomik olarak çekici hale getirmektedir.

Polyesterler hidroliz olabilen ester bağları nedeniyle biyobozunur plastikler arasında baskın bir rodedir. Polyesterler alifatik (lineer) polyesterler ve aromatik (aromatik halka) polyesterler olarak iki ana gruba ayrılırlar. Ticari olarak üretilen ve geliştirilen biyobozunur polyesterlere; PHA-polihidroksialkanat, PHH-polihidroksihegzanat, PHB-polihidroksibütirat, PHV-polihidroksivalerat, PLA-poli(laktik asit), PCL-polikaprolakton, PBS- polibütilen süksinat, PBSA-polibütilen süksinat adipat, AAC-alifatik aromatik kopolyester örnek olarak verilebilir (Madhavan vd. 2010). Bu

polimerler toprakta, çöp toplama alanlarında ve suda bozunabilir olmalarına rağmen düşük şekil direnci ve düşük şeffaflık özellikleri bulunmaktadır. Biyobozunur polimerler arasında poli(laktik asit), geçirgenlik ve mekanik dayanıklılık özelliklerinin iyi olması nedeniyle güvenilir bir paketleme malzemesi olması ve ticari uygulamalara yatkınlığı ile karşımıza çıkmaktadır (Kim vd. 2002).

1966 yılında poli L-laktik asit (PLLA), çatlak/kırık kemiklerin sabitlenmesinde vida olarak, protezlerin yapımında kullanılmış, dikiş ipliği materyali olarak uygulanmıştır. Bundan sonra PLLA, poli DL-laktit (PDLLA) ve laktit kopolimerleri ile ilgili birçok araştırma yürütülmüştür. Yüksek mekanik dayanıklılık gerektiren ortopedik cerrahilerde ve diş sağlığı alanında sabitleyici yada uzatıcı olarak kullanılacağı zaman PLLA'nın yüksek molekül ağırlıkta olması istenirken; ilaç taşıyıcı sistemlerde matris olarak kullanılacak PLLA'nın yüksek molekül ağırlıkta olması gerekmemektedir. Bu gibi ilaç uygulamalarında genellikle yüksek molekül ağırlıklı PLLA'ya göre vücutta daha hızlı bozunabilen düşük molekül ağırlıklı laktit kopolimerleri tercih edilir. Bu nedenle, düşük ortalama mol kütlelerinden yüksek ortalama mol kütlelerine kadar geniş bir aralıkta değişik kimyasal kompozisyonlara sahip PLA bulunmaktadır. Fakat çoğunlukla ticari olarak elde edilebilen PLA'dan daha değişik fiziksel ve kimyasal özellikler içeren polimere ihtiyaç duyulur. Bu durumda laktit veya laktik asit polimerizasyonu ile sentezlenen polimerin özelliklerinin iyileştirilmesi için ileri ısıl işlemler ve ya kopolimerizasyon teknikleri kullanılabilir (Hyon vd. 1997).

Bir biyoplastik olan poli(laktik asit) fermantasyon, ayırma ve polimerizasyondan oluşan 3 adımla elde edilir. Fermantasyon, substrat veya ortam olarak mısır, peynir altı suyu, melas gibi yenilenebilir kaynakların kullanımını ve uygun mikroorganizma kültürü ile laktik asitin eldesini içerir. Laktik asit fermantasyon ortamından reaktif ekstraksiyon, reaktif distilasyon gibi yöntemlerle ayrılır ve polimerizasyona hazır hale getirilir. Polimerizasyonda kullanılan laktik asit çözeltileri %60-90 (g) arasında derişime sahiptir.

PLA, laktik asitin *polikondensasyonu* ile üretilebilir. Direkt polikondensasyonunun dezavantajlarından biri, eriyik viskozitesindeki keskin artış ve yüksek işletme sıcaklığı

nedeniyle düşük molekül ağırlıklı ve standartların altında mekanik özelliklere sahip polimer eldesidir. Viskozitedeki artış problemini ortadan kaldırmak için polikondensasyonun *çözelti* ortamında yapılması öngörülmüştür. Çözücülerin kullanımı PLA ortalama mol kütlelerini arttırsa da getirdiği ek maliyetler, ortamdan tam olarak uzaklaştırılmaması ve proses kontrolü zorlaştırması diğer bir PLA üretim yöntemi olan *halka açılma polimerizasyonunu* (HAP) çekici hale getirmektedir. Bu proseste, laktik asit monomerinden öncelikle oligomerik PLA elde edilmekte, daha sonra depolimerizasyon ile laktit yapısı oluşmaktadır. Elde edilen laktit, yüksek ortalama mol kütlelerine ulaşmak için halka açılma mekanizmasına göre tekrar polimerize edilmektedir. Halka açılma polimerizasyonu ile yüksek ortalama mol kütlelerinde polimer üretilebilmektedir (~500,000Da). Proseste, kalay, alüminyum, çinko ve kurşun gibi katalizörler ve n-, sec- ve ters-bütilliyum gibi başlatıcılar kullanılır. Ancak bu yöntemin dezavantajı laktitin saflaştırılmasındaki zorluklardır. Ham laktit su, laktik asit ve oligomerler gibi safsızlıklar içermektedir. Bu safsızlıklar polimerizasyon reaksiyonunu engelleyerek, yüksek derecede rasemizasyon içeren düşük molekül ağırlıklı polimer oluşumuna neden olmaktadır. Bu nedenle kristalin laktit, polimerizasyon aşamasından önce saflaştırılmalıdır (Gupta vd. 2007). Erime polikondensasyonu ise Sn(II) katalizörlerinin proton asitleri ile aktive edildiği ve erime polikondensatına katı-hal polikondensasyonu uygulandığında ortalama mol kütlelerinin birkaç yüzbin Da'a ulaşabildiği bir yöntemdir.

Tez kapsamında, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen laktik asitin polimerizasyonu ile sentezlenen biyouyumlu ve biyobozunur bir termoplastik olan poli(laktik asit)in özellikleri ve üretim yöntemleri üzerinde durulmuş, süreli yayınlardan örnek çalışmalar kaynak araştırması olarak sunulmuş ve yüksek lisans çalışması sırasında yapılan deneyler ve sonuçlarına yer verilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

Polimerler, kimyasal ve fiziksel özellikleri açısından çoğu noktada küçük moleküllü maddelerden ayrılırlar. Polimerlerde gözlenen farklı davranışlar, küçük moleküllü kimyasallar için zaman içinde geliştirilmiş ve kullanılmış tanımlarla her zaman açıklanamaz. Bu nedenle aşağıda, temel tanım ve kavramlara da yer verilmiştir.

2.1 Polimer ve Mol Kütlesi

Monomer, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasallar için kullanılan bir tanımlamadır. *Polimer* ise, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu iri molekülün adıdır. Polimer kelimesi, çok anlamına gelen poly- ve tanecik, küçük parça anlamına gelen –meros kelimelerinden türemiştir.

Polimerlerin mol kütleleri, belirleme yöntemlerine bağlı olarak dört çeşittir; sayıca ortalama mol kütlesi (M_n), ağırlıkça ortalama mol kütlesi (M_w), viskozite ortalama mol kütlesi (M_v) ve z-ortalama mol kütlesi (M_z). Örneğin polietilen gösteriminde parantez dışında sağ altta yer alan –n- simgesi, 1 tane polietilen molekülünde bulunan ortalama yinelenen birim sayısına karşılık gelir. Yapısı $-[CH_2-CH_2]_{-2000}$ şeklinde verilen polimer örneğinde, 1 zincirin ortalama 2000 tane etilen molekülünün birleşmesiyle oluştuğu anlaşılır. Etilenin mol kütesinden yararlanılarak (28 g/mol) polietilenin mol kütlesi 56 000 g/mol olarak bulunur. Bu değer, polimer zincirlerinin sayısı göz önüne alınarak hesaplandığından polietilenin sayıca ortalama mol kütesine (M_n) karşılık gelir. Sayıca ortalama mol kütesinin belirlenmesinde son grup analizleri, buhar basıncı düşmesi ve osmotik basınçtan yararlanılmaktadır. Ağırlıkça ortalama mol kütesinin belirlenmesinde ise ışık saçılması yöntemi kullanılmaktadır. Sayıca ortalama mol kütlesi, polimer örneğindeki moleküllerinin toplam ağırlığının örnekteki mol sayısına bölünmesi sonucu hesaplanırken, ağırlıkça ortalama mol kütlesi (M_w), polimer örneğinin içinden geçen ışığı ne kadar saçtığı ölçülerek aşağıdaki gibi hesaplanır. Ortalama mol kütleleri arasındaki ilişki $M_n < M_v < M_w$ olarak verilmektedir.

2.2 Polimerlerin Sentezi

Polimerlerin sentezlerinde yararlanılan tepkimeler, işleyiş mekanizmaları açısından genel olarak basamaklı polimerizasyon ve katılma polimerizasyonu olmak üzere ikiye ayrılır. Aşağıda koordinasyon polimerizasyonu ve halka açılma polimerizasyonu da işlenmiştir.

2.2.1 Basamaklı polimerizasyon

Basamaklı polimerler; kondensasyon, Micheal katılması, Friedel-Crafts, Diels-Alder katılması türü organik tepkimelerle hazırlanabilirler. Bu tepkimeler içerisinde en sık kullanılanı ve laboratuvar yada endüstride basamaklı polimer üretimine en uygunu kondensasyon tepkimeleridir. Bu nedenle basamaklı polimerizasyon yerine çoğu kez kondensasyon polimerizasyonu kavramı kullanılmaktadır.

Kondensasyon tepkimelerinin genel tanımı, fonksiyonel grupları bulunan iki molekülün aralarından küçük bir molekül ayrılarak birleşmesi şeklinde yapılır. Kondensasyon tepkimelerine katılan moleküllerde genelde $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ türü fonksiyonel gruplar bulunur ve kondensasyon sırasında H_2O , HCl , NH_3 gibi küçük moleküller ayrılır. Önce iki monomer tepkimeye girerek bir dimer oluşturur. Dimer, diğer bir monomerle etkileşerek trimer veya kendisi gibi bir dimerle etkileşerek tetramere dönüşür ve benzer tepkimelerle zincirler büyümeyi sürdürür. Polimerizasyonun başlamasından sonra belli bir aşamada monomer, dimer türü küçük moleküller kalmaz, yüksek mol kütleli polimer ise ancak polimerizasyonun sonlarına doğru elde edilir. Polimerizasyon ortamında bulunan her büyüklükteki molekül birbiriyle tepkimeye girebilir ve polimerin mol kütlesi yavaş yavaş, uzun bir zaman aralığında artar.

2.2.2 Katılma polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri, büyümekte olan polimer zincirlerine (aktif merkezlere) birer birer ve hızla katılırlar zinciri büyütürler. Büyüme tepkimeleri her zaman aktif zincirlerle monomer molekülleri arasındadır. Hızlı zincir büyümesinden dolayı polimerizasyonun her aşamasında, yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur.

➤ *Radikalik katılma polimerizasyonu* : Katılma polimerizasyonunu başlatma yöntemlerinden birisi serbest radikallerden (çiftleşmemiş elektronu bulunan bileşikler) yararlanmaktadır. Kimyasal maddeler kullanılarak veya fiziksel etkenlerden yararlanılarak polimerizasyon ortamında serbest radikaller oluşturulabilir. Monomer, polimerizasyonu başlatacak serbest radikalle etkileşerek ilk monomerik radikali oluşturur. Bu yeni radikalik aktif merkez ikinci bir monomeri benzer şekilde katar ve polimerizasyon, monomerlerin radikalik aktif zincire ard arda katılmasıyla ilerler. Basamaklı polimerizasyonda, polimerizasyon ortamında bulunan her boy molekül birbiriyle tepkimeye girerek zinciri büyütebilirken, katılma polimerizasyonunda büyüme tepkimeleri yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri arasındadır.

➤ *İyonik katılma polimerizasyonu* : Zincir büyümesinden artı yada eksi yüklü aktif merkezlerin sorumlu olduğu katılma polimerizasyonu türüdür. Monomer molekülleri zincir uçlarındaki iyonik aktif merkezlere radikalik polimerizasyona benzer şekilde katılarak polimer molekülünü büyütürler. Aktif merkezin yükü eksi ise anyonik katılma polimerizasyonu; artı ise katyonik katılma polimerizasyonu tanımlamaları kullanılır.

➤ *Koordinasyon polimerizasyonu* : 1950'lerde Ziegler-Natta katalizörlerinin polimer sentezinde kullanımı ile gelişmiştir. Koordinasyon katalizörleri iki temel görevi aynı anda yerine getirirler. Polimerizasyonu başlatmaları yanında, üstün koordinasyon yetenekleri nedeniyle monomer birimlerinin polimer zincirlerine hep aynı geometride katılmalarını sağlarlar. Katalizörler genelde IVB-VIIIB geçiş metallerinin bileşikleri ($TiCl_4$, $TiCl_3$, $ZrCl_4$ vb.), eş katalizör ise 1A-III A grubu metallerin alkil ve aril

bileşikleridir ((C₂H₅)₃Al, C₄H₉Li). Ayrıca bu tür katalizörler bazı polimerizasyonlarda anyonik yada katyonik başlatıcı olarak işlev yapabilmektedir.

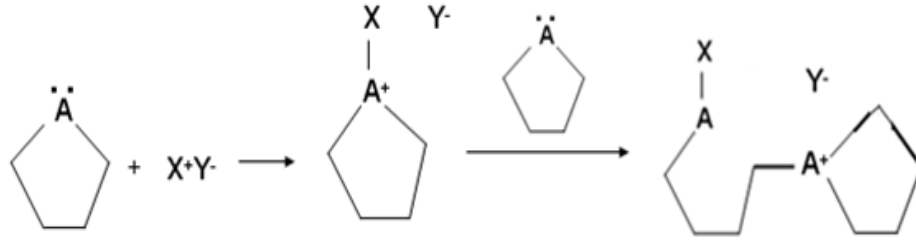
2.2.3 Halka açılma polimerizasyonu

Halkalı bileşiklerin polimerizasyonu anlamında kullanılır. Monomer molekülleri katılma polimerizasyonuna benzer şekilde; birer birer zincire katılırlar ve polimerizasyon ortamında yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri bulunur. Ancak halka açılma polimerizasyonu Çizelge 2.1’de verilen yönleriyle katılma polimerizasyonundan ayrılır.

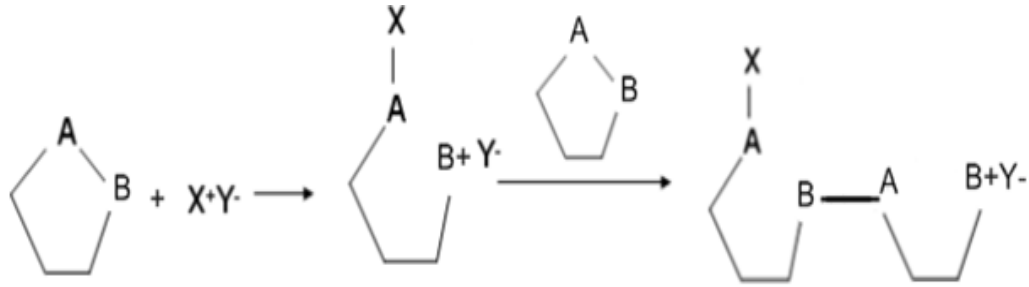
Çizelge 2.1 Katılma ve halka açılma polimerizasyonlarının farkları

Katılma polimerizasyonu	Halka açılma polimerizasyonu
Monomer yapılarında çift bağ var.	Monomerlerin çift bağ içerme zorunluluğu yok.
Polimerizasyonun ilk anlarında yüksek mol kütleli polimere ulaşılır.	Bazı sistemlerde basamaklı polimerizasyonda olduğu gibi polimerizasyonun son aşamalarında yüksek mol kütleli polimer elde edilir.
Denge tepkimesi söz konusu değildir.	Bazı sistemleri basamaklı polimerizasyon tepkimesinde gözlenen denge tepkimeleri üzerinden ilerler.

Halkalı bileşiklerin bazıları katalizörsüz halka açılma ve ya radikalik halka açılma gibi yöntemlerle polimerleşse de halka açılma polimerizasyonu genelde anyonik ve ya katyonik mekanizmayı izler. Polimerizasyonun başlamasına yönelik iki mekanizma önerilmiştir. *Aktif zincir ucu mekanizmasında (ACE)*; halkanın açılmadığı ve monomer ile katalizörün etkileşmesi ile daha sonra başlatıcı olarak görev yapacak bir koordinasyon ara ürününün (genellikle bir oksonyum iyonu) oluştuğu öne sürülür. Katyonik halka açılma polimerizasyonu göz önüne alınarak bu mekanizma aşağıda gösterilmiştir.



Aktif monomer mekanizmasında(AM); katalizörün doğrudan halkaya etki ederek halkayı açtığı varsayılır. Bu etkileşim sonucu oluşan iyonik uç grup, bir başka monomerle tepkimeye girer ve monomer katılması aşağıda gösterildiği gibi benzer adımlarla ilerler (Saçak 2008).



Çoğu halka açılma polimerizasyonu sisteminde polimerizasyonun hangi mekanizma üzerinden ilerlediği ayırt edilemez. Anyonik katılma polimerizasyonunda kullanılan alkali metaller gibi kimyasallar veya katyonik katılma polimerizasyonunda kullanılan kuvvetli protonik asitler, Lewis asitleri gibi kimyasallar halka açılma polimerizasyonunu başlatabilirler.

2.3 Başlatıcılar

Basamaklı polimerizasyon tepkimeleri genelde katalizör kullanılarak hızlandırılır. Çoğu katılma polimerizasyonu ise, *başlatıcı* adı verilen kimyasal bileşiklerden yararlanılarak başlatılır. Başlatıcılar polimer zincirlerine katılabilirler bu nedenle katalizör değildirler. Katyonik polimerizasyon, iyonlaşım kolayca proton verebilen kuvvetli protik asitler (sülfirik asit, fosforik asit vb.) ve Lewis asitleriyle ($AlCl_3$, $TiCl_4$, $ZnCl_2$, $SnCl_4$ vb.) başlatılabilir. Lewis asitleri genelde, tek başlarına katyonik polimerizasyonu başlatmada yetersizdirler, proton verme özelliğine sahip *eş katalizör* yada *yardımcı başlatıcı* denilen bileşikler yanında etkindirler. Benimsenen ikili katalizör sistemleri, bir metal iyonu

katalizöründen (ör: SnCl₂) ve bir proton asit katalizöründen (ör: TSA) oluşmaktadır. Metal iyon katalizörü (Lewis asiti), dehidrasyon polimerizasyonunun ilerlemesini ve ortalama mol kütlesinin artmasını sağlamaktadır. Proton asit katalizörü ise, rasemizasyon ve renk değişimine yol açan yan reaksiyonları engellemektedir. Erime polikondensasyonunda SnCl₂.2H₂O ve yardımcı-katalizör olarak metal alkoksitler de kullanılabilir. Sn(II)'nin katalitik aktivitesinin artırılması için kullanılan yardımcı katalizörler (Al(OPr)₃, Ti(OPr)₄, Y(OPr)₃, Si(OEt)₄ ve Ge(OEt)₄) arasından Ge(OEt)₄'in en etkili olduğu bulunmuştur

2.4 Oligomer

Katılma polimerizasyonunda serbest radikal ve monomer etkileşimiyle oluşan ilk monomerik aktif merkez, diğer bir monomer birimini katarak dimere dönüşür. Dimer bir başka monomer molekülünü katarak trimer, trimer bir monomer daha katarak tetramer verir ve tepkimeler iri bir polimer molekülü oluşturacak şekilde ilerler.

İki farklı fonksiyonel grubu üzerinde bulunduran HO-R-COOH yapısındaki bir monomerin basamaklı polimerizasyonunda da ilk tepkime, iki molekülün bir dimer oluşturması şeklindedir. Daha sonra dimer, bir monomer molekülü ile kondensasyon tepkimesine girerek trimer verebileceği gibi bir başka dimerle tetramere de dönüşebilir. Polimerizasyon koşulları ve süresine bağlı olarak monomer, dimer, trimer türü küçük moleküller tamamen tepkimeye girerek ortamda kalmayabilir. Dimer, trimer, tetramer gibi küçük mol kütleli polimerizasyon ürünlerine *oligomer* adı verilir. Düşük mol kütleli polimerler ve oligomerler belli bir mekaniksel dayanımın arandığı alanlarda kullanılmazlar (Saçak 2008).

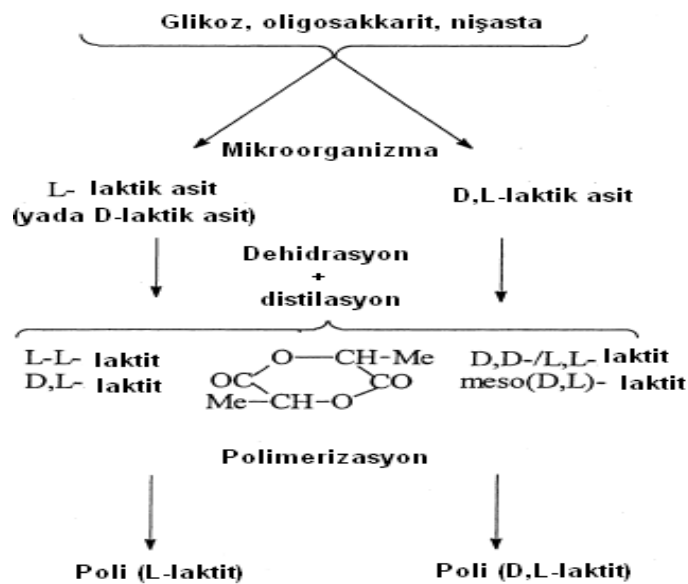
2.5 Laktik Asit

Laktik asit, 1780 yılında Carl Wilhelm Scheele tarafından keşfedilen, formülü CH₃CHOH-COOH ve kimyasal adı alfa hidroksipropanoyik asit olan, bir organik hidroksi asittir (http://tr.wikipedia.org/wiki/Laktik_asit, 2009). Molekülünde bir asimetric karbon atomu içerir. Bu atom iki optikçe aktif izomeri ile, bu iki izomerin

inaktif karışımı olan bir rasemik karışım oluşturmasını sağlar. Endüstriyel açıdan büyük öneme sahip olan laktik asit üretimi, kimyasal sentez yada fermantasyon yolu ile gerçekleştirilebilmektedir. Hidroksipropanik asit yoluyla gerçekleştirilen kimyasal sentezler, L(+) ve D(-) laktik asit izomerlerinin rasemik karışımlarını verirken, mikrobiyal fermantasyon tek çeşit laktik asit enantiyomeri üretimine imkan vermektedir. Özellikle ilaç endüstrisi için yüksek dereceli polimer sentezinde optik olarak saf laktik asit üretimi büyük önem taşımaktadır. Ayrıca, laktik asitin izomerik kompozisyonu, üretilen poli(laktik asit)in fiziksel özelliklerini belirlemektedir. Bu nedenle laktik asitin mikrobiyal yolla üretimi öne çıkmaktadır. Laktik asit, kolay polimerleşmesi, erime noktasının düşük olması ve iyi çözünme özelliğinden dolayı eczacılık, gıda, kimya, tekstil ve deterjan sanayinde geniş kullanım alanı bulmaktadır (Tulumoğlu, 1992).

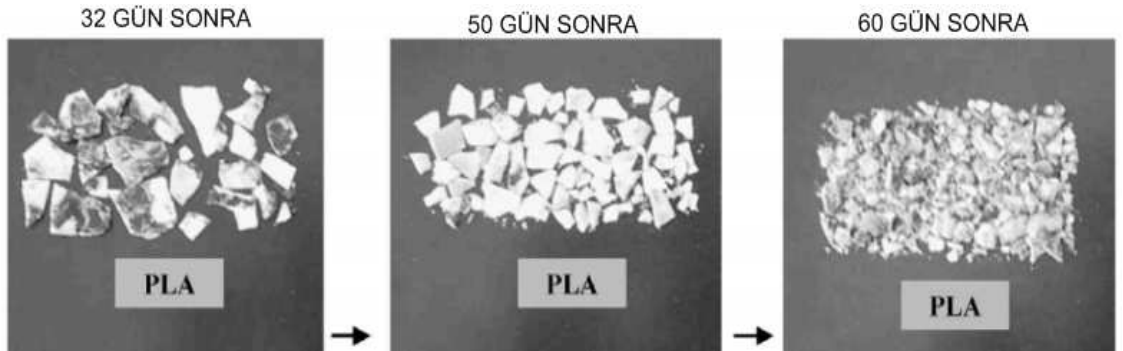
2.6 Poli(laktik asit)

Mısır, patates, peynir altı suyu, şeker kamışı ve şeker pancarı gibi ucuz ve yenilenebilir kaynaklardan kolay biyoteknolojik yöntemlerle elde edilen L- ve D,L-laktik asitin polimerizasyonu ile biyobozunur ve biyouyumlu alifatik polyester olan poli(laktik asit), PLA, elde edilmektedir (Şekil 2.1). Natureworks LLC, 1 ton PLA eldesi için 2.7 ton mısır kullanmaktadır.



Şekil 2.1 Hammaddeden polilaktite akış şeması

Biyobozunurluk 50°C'nin üstündeki sıcaklıklarda birkaç aydan bir yıla kadar hidroliz olabilme özelliğidir. Uygulanabilirlikte, toksik olmayan bozunma ürünleri oluşturması da önemlidir. PLA, çevre dostu bir termoplastiktir. Kompostlama alanlarında olduğu gibi, yüksek sıcaklık ve nem koşullarında PLA, çok hızlı bir şekilde degrade olmakta birkaç haftadan birkaç aya kadar parçalarına ayrılmakta, ufalanmaktadır (Şekil 2.2). Bozunmanın birinci aşaması olan hidrolizi, parçalanmış artıklara bakteriyel saldırı izler. PLA'nın çevresel bozunması iki aşamada gerçekleşir. Bozunmanın birinci aşamasında, yüksek molekül ağırlıklı polyster zincirleri hidroliz ile düşük molekül ağırlıklı oligomere dönüşür. Hidroliz hızı nem ve sıcaklığa bağlı olup asit veya bazların kullanımı ile hızlanmaktadır. PLA ürünleri aeobik veya anaerobik kompostlama koşullarında hızlı bir şekilde degrade olurlar. Kullanım koşulları altında, PLA, oldukça kararlıdır. Fiziksel özelliklerini ve mol kütesini yıllarca koruyabilmektedir (Henton vd. 2005).



Şekil 2.2 PLA'nın bozunması

PLA gibi alifatik polysterler, mekanik özellikleri, şeffaflıkları ve sağlık açısından güvenilir olma özelliklerinden dolayı ambalajlama, otomobil, mobilya, gıda gibi tüketici mallarında, tekstil ve ilaç sanayinde uygulama alanı bulabilmektedir.

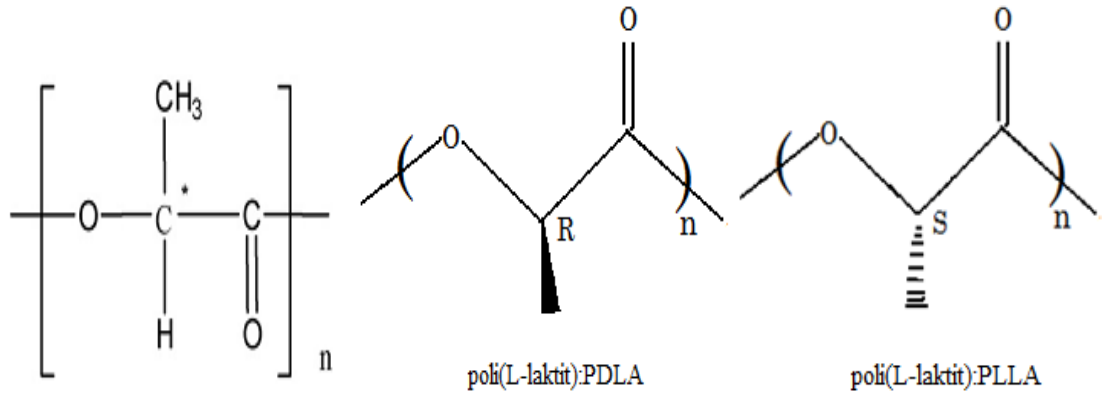
Bir amerikan kimyacısı olan, Wallace Hume Carothers, “nylon” icadıyla tanınan ve birçok polimer çalışmasının yapıldığı DuPont deney merkezinde organik kimya alanında lider olarak çalışmış bir bilim adamıdır. 1932 yılında Carothers, PLA'yı icat etmiştir. 1954 yılında, DuPont, Carothers'in bulduğu prosesin patentini almıştır. 1997 yılında Cargill Dow Polymers LLC kurulmuştur. Natureworks LLC, Cargill firması

yılda 140,000 ton PLA üretme kapasitesi ile bu tür malzemelerin üretiminde dünya lideri olarak bilinmekte ve firma bu üretim kapasitesini daha da arttırarak 210,000 tona çıkmayı planlamaktadır (Anonim, Ambalaj bülteni, 2007). Günümüzde ondan fazla kimya şirketi polilaktit üretimi yapmaktadır. Cargill 2000 yılında 100,000 ton poli(L-laktit) üretimi gerçekleştirmiştir (Kricheldorf vd. 2001).

Mevcut paketleme materyalleri ile karşılaştırıldığında PLA, polistiren gibi şeffaf ve parlak ve PET gibi gaz geçirgenliğine sahiptir. Bu da PLA'yı gıda sanayi ürünleri için kullanılabilir yapmaktadır. Ayrıca, uçucu olmadığı ve kokusuz olduğu için gıda sanayi ve diğer paketleme uygulamaları için kullanımı FDA tarafından onaylanmıştır. PLA'nın özellikle raf ömrü kısa olan taze gıdalar için tek kullanımlık pratik ambalaj alanında; buğulanmaması nedeniyle ekmeğin ve sıcak ambalajlanan diğer unlu mamüllerin ambalajında kullanımı söz konusudur. Peynir ve salam ambalajı alanında PLA'nın raf ömrünü uzattığı da verilmektedir.

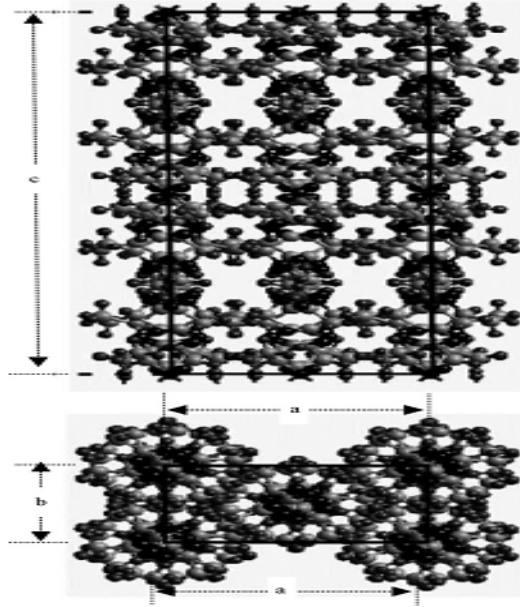
2.7 PLA'nın Yapısı

PLA, laktik asitin formuna göre -D, -L veya rasemik olarak elde edilebilir (Şekil 2.3). Bileşim, polimerin gerilim sertlik gibi özelliklerini etkilemektedir. Laktik asitin kiral saflığı, polimerin kristalizasyon özelliği için önemlidir. Bu özellik, polimerin ısıyla bozunma özelliğini bile değiştirmektedir. Ayrıca gıdada (L formu) kullanılan PLA'nın %95 kiral saflıkta olması istenir. Helezonlu yönlenmeye sahip kiral bir polimer olan PLA, asimetrik karbon atomlarına sahip moleküllerden oluşmuştur. PLLA ve PDLA olmak üzere iki optik izomeri bulunmaktadır (Maharana vd. 2009). PLLA ve PDLA yarı-kristalin yapıda iken PDLLA amorf yapıdadır.



Şekil 2.3 PLA'nın yapısal formülü

Optikçe saf PLLA kristalin yapıda (Şekil 2.4), sert, kırılğan bir madde olup ortalama mol kütlesi ve kristallerin boyutuna bağlı olarak 175-185°C sıcaklık aralığında eriyebilmektedir. Kırılğanlık özelliğini azalmak mümkün olduğu için, poli(L-laktit) sert ve dayanıklı bir mühendislik plastiği olarak karşımıza çıkmaktadır. Aksine, rastgele izomer dizilimli PDLA amorf yapıda şeffaf bir madde olup ortalama mol kütlesine bağlı olarak 50-60°C camsı geçiş sıcaklık aralığına sahip bir polimeridir. Şeffaf film ve yapıştırıcıların yapımında kullanılmaktadır. Polilaktitin, laktonlarla kopolimerizasyon yada başka polimerlerle fiziksel karıştırma yoluyla özellikleri çeşitlendirilebilmektedir.



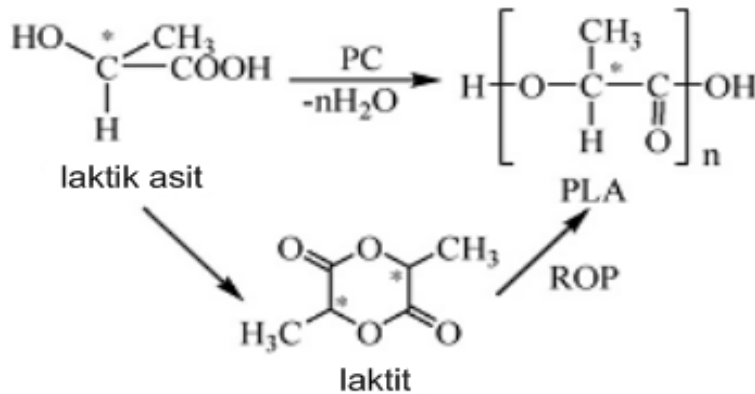
Şekil 2.4 PLLA kristal yapısı

$a= 1.06 \text{ nm}, b=0.61 \text{ nm}, c=2.88 \text{ nm}$

PLLA ve PDLA'nın 50/50 karışımından oluşan, rasemik poli(laktik asit) de denilen PDLLA, saf PLLA yada PDLA'ya göre daha farklı termal ve mekanik özellikler gösterir. PLLA'nın erime (Tm) ve camı geçiş (Tg) sıcaklıkları sırası ile 180°C ve 63°C'dir. Rasemik poli(laktik asit)in erime noktası ise 130°C'dir. PLLA'nın içerisindeki D(-) laktat oranı %12'yi geçtiğinde optik saflık (OP) %76 ee'nin altına düşmekte, PLLA kristal yapısını kaybederek PDLLA'ya benzer şekilde amorf yapıya geçmektedir (Fukushima vd. 2006).

2.8 PLA Sentezi

PLA, ticari olarak, laktik asitin dimerizasyonu ile elde edilen laktit monomerinin halka açılma polimerizasyonu yada laktik asitin polikondensasyonu ile sentezlenir (Şekil 2.5).



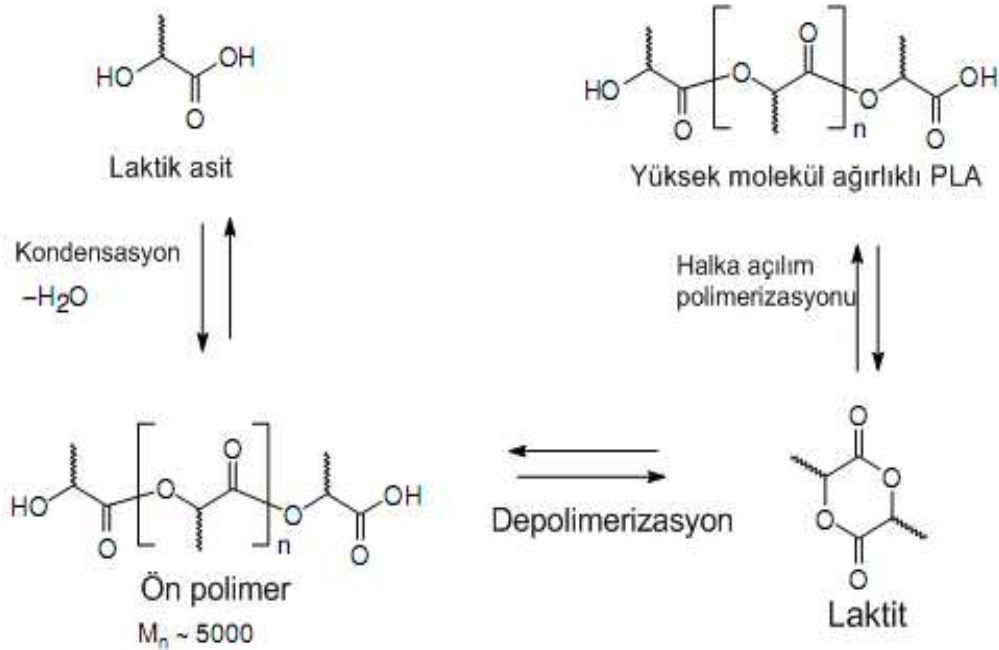
Şekil 2.5 PK ve HAP yoluyla PLA üretim şeması

Safsızlık giderimi için ham LA'in saflaştırılmasını, dehidratasyon ve polimerizasyon izlemektedir. Laktik asitte asimetric merkezin bulunması PLLA, PDLA veya PDLLA veya bunların kombinasyonu gibi değişik enantiyomerlerin oluşumunu sağlamaktadır. Laktik asitten polikondensasyon ile sentezlenen polimere "poli(laktik asit)", laktitden halka açılma polimerizasyonu ile elde edilen polimere "polilaktit" adı verilmektedir. Ancak genel terminolojiye göre her iki ürüne de PLA denilmektedir. LA monomerinden PLA eldesinde kabul edilen, iki yöntem bulunmaktadır. Halka açılma polimerizasyonu ;

anyonik, katyonik, koordinasyon veya serbest radikal mekanizması üzerinden ilerleyebilirken, polikondensasyon su gibi küçük moleküllerin eliminasyonu ile ilerler.

2.8.1 Halka açılma polimerizasyonu (HAP)

Uygulama alanına göre değişik özelliklere sahip PLA'nın üretimi polimerizasyon kimyasının kontrol altında olması nedeniyle halka açılma polimerizasyonu ile elde edilebilir. Düşük molekül ağırlıklı PLLA'nın dekompozisyonu ile elde edilen L-laktitin halka açılma polimerizasyonu ile yüksek molekül ağırlıklı PLA elde edilebilmektedir. Halka açılma polimerizasyonu yöntemi laktik asitin polikondensasyonunu takiben dimer, laktit (3,6-dimetil-1,4-dioksan-2,5-dion), oluşumunu sağlayan depolimerizasyon ile devam etmekte ve halka açılma aşaması başlamaktadır.



Şekil 2.6 Laktit önpolimerinden PLA üretim şeması

Halka açılma polimerizasyon adımlarının gösterildiği Şekil 2.6'daki depolimerizasyon aşamasında, basınç düşürülmekte (≤ 2 mm Hg) ve sıcaklık $150-220^\circ\text{C}$ arasında tutularak laktit elde edilmektedir. Depolimerizasyon aşaması, elde edilen laktitin distilasyonu ile tamamlanmaktadır. Laktik asitin iki izomeri olduğu için (D-LA ve L-

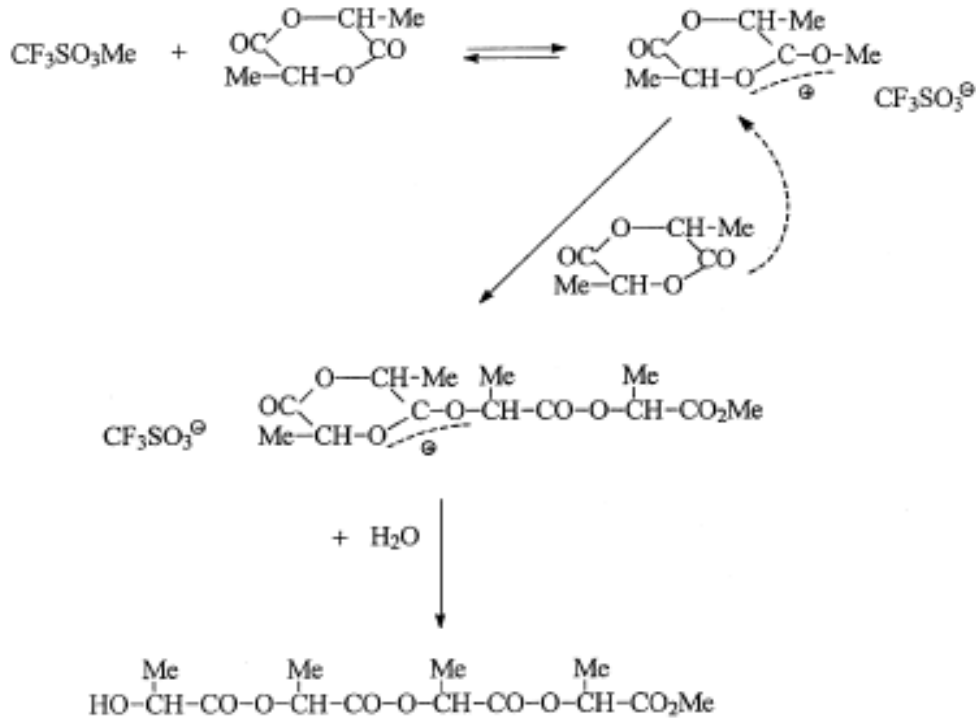
LA), optikçe aktif laktit üç değişik stereoizomer halinde olabilir : D,D-laktit, L,L-laktit ve D,L-laktit. Stereoizomerlerin durumuna göre polimerin bileşimi özelliklerini etkilemektedir. Laktitin 100-1000 ppm derişimindeki Sn(Oct)₂ katalizörü ile halka açılma polimerizasyonunda 180-210°C’de ortalama mol kütlesi 10⁶’lara ulaşan polimer 2-5 saatte elde edilebilmektedir. Laktitin halka açılma polimerizasyonunda kalay, bizmut, yitrium, alüminyum, magnezyum, demir, kurşun, çinko gibi metaller katalizör olarak kullanılabilir. Bunlardan kalay(II) bileşikleri erimiş laktitdeki çözünürlükleri, yüksek katalitik aktiviteleri ve düşük rasemizasyon hızı ile laktitin yığın polimerizasyonunda tercih edilmektedirler.

Kalay oktat, ortamda bulunan bir alkol ile etkileşerek kalat(II) alkoksidata dönüşür. Polimerizasyon, kalay-oksijen bağı üzerinden ilerler. Sentezlenen polimerdeki katalizör miktarı 9 ppm ile birkaç yüz ppm arasındadır. Ayrıca polimer, uzaklaştırılması gereken, istenmeyen, artık monomer de içerebilir. L-laktitin PLA’dan izolasyonu ve saflaştırılması yüksek maliyet gerektirir ve ticari uygulamalarının genişlemesini engeller.

Laktitlerin polimerizasyonu üç farklı başlatıcı grubu ve reaksiyon mekanizmaları yoluyla gerçekleşebilir.

- ❖ Katyonik polimerizasyon
- ❖ Anyonik polimerizasyon
- ❖ Koordinasyon mekanizması

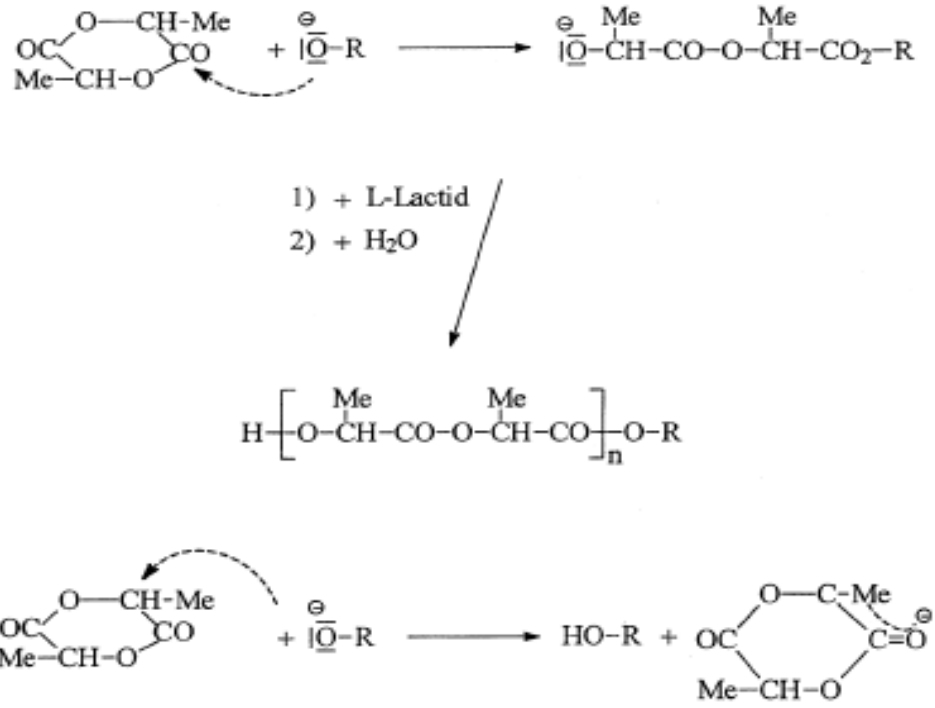
Sadece birkaç güçlü asit ya da karbonyum iyonu vericiler, laktitin katyonik polimerizasyonunu başlatabilirler. Şekil 2.7’de laktitin katyonik polimerizasyonu verilmiştir.



Şekil 2.7 Laktitin katyonik polimerizasyonu

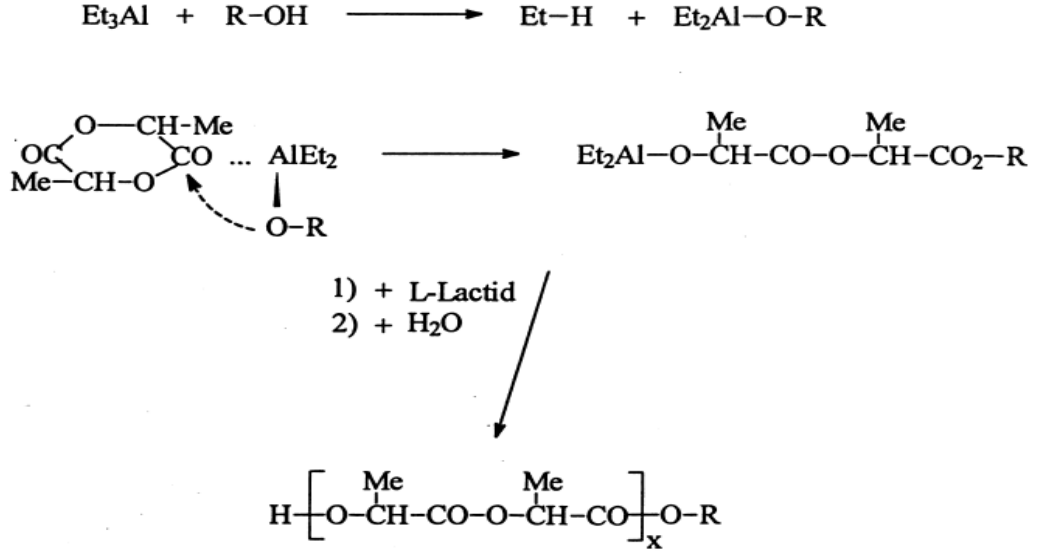
Katyonik mekanizma, O-CH bağının elektrofilik aktivasyonu ile sonuçlanan, karbonil O-atomunun (halka dışındaki oksijen) protonasyonu veya alkilasyonu ile gerçekleşir. Bu bağ daha sonra başka bir monomerin nükleofilik saldırısı ile kırılır. Bu proses her ilerleme adımında, su gibi bir nükleofil zincir sonlanmasına yol açana kadar tekrarlanır. Bu mekanizma kiral karbonda nükleofilik yer değiştirme üzerinden ilerlemektedir ve optikçe saf poli(L-laktit) eldesi için sıcaklığın $\leq 50^\circ\text{C}$ olması gerekir. Yüksek sıcaklıklarda katyonik polimerizasyon rasemizasyona neden olmaktadır ki bu da oluşan polilaktitin fiziksel ve mekanik özelliklerini değiştirmektedir. 50°C 'nin altında katyonik polimerizasyon çok yavaştır ve sadece düşükten orta büyüklükteki molekül ağırlıklarına kadar polimer üretimi sağlamaktadır.

Laktitlerin anyonik polimerizasyonu en iyi alkali metal alkoksitleri ile başlatılabilmektedir. Hem başlatma hem de ilerleme adımları laktitteki CO-grubu üzerindeki anyona nükleofilik saldırı ve takiben CO-O bağının kırılması ile olur (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 Laktitin anyonik polimerizasyonu

Üçüncü polimerizasyon metodu olan koordinasyon polimerizasyonu, zayıf Lewis asitleri özelliğinde kovalent metal-oksijen bağına sahip metal alkoksitlerini temel alır. Laktit, karbonil oksijen atomu yoluyla, geçici olarak metal atomuyla birleşecek ligand rolündedir (Şekil 2.9). Bu koordinasyon, CO-grubunun elektrofilikliğini ve RO-gruplarının nükleofilikliğini artırır. Böylece, metal O-bağına laktonun “yerleşmesi” gerçekleşir. Bu mekanizmanın tipik başlatıcıları: magnezyum, alüminyum, kalay, zirkonyum, titanyum ve çinko alkoksitleridir. Başlatıcılar çoğu zaman saf bileşikler olarak kullanılırlar. Dietil çinko ve trietil alüminyumun kullanıldığı durumda, bu başlatıcıların alkol ya da fenollerle hazırlanması uygundur. Kovalent başlatıcılar kullanıldığında ortalama mol kütlesi monomer: başlatıcı oranı ile kontrol edilebilir. İyonik başlatıcılara göre yan reaksiyon olasılığı düşüktür, böylece daha yüksek molekül ağırlıkları elde edilebilir. Başlatıcıların kovalent yapısı, yüksek sıcaklıklarda bile rasemizasyon riskini azaltmaktadır.



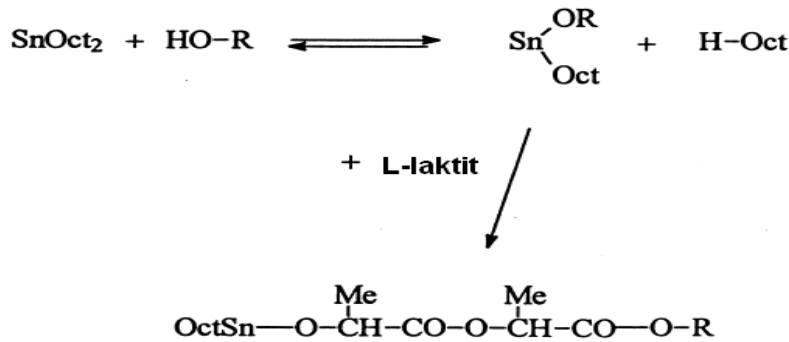
Şekil 2.9 Laktitin koordinasyon polimerizasyonu

Diğer oksijen içeren heterosiklik monomerler gibi L,L-laktit de katyonik mekanizmaya göre polimerleşebilir. L,L-laktitin katyonik polimerizasyonu diğerlerine göre daha az dikkat çekmiştir ve katyonik polimerizasyonu üzerine çalışmalar yapılsa da mekanizma tam olarak açıklanmamıştır. Daha sonraki çalışmalarda, aktif monomer (**AM**) mekanizmasına göre yürüyen, L,L-laktitin alkol ve diollerin varlığında katyonik homo ve kopolimerizasyonunu (çoğunlukla ε-kaprolakton) açıklayan makaleler yayımlanmıştır. Dioller varlığında güçlü asitlerle katalizlenen L,L-laktitin katyonik polimerizasyonu ile polimerlerin her iki ucu da hidroksil grup bitmektedir. Bu proseste protik asit katalizör gibi davrandığı ve –OH grubu içeren bileşik başlatıcı olduğu için ortalama mol kütlesi $[\text{L,L-laktit}]_0 / [\text{HO-}]_0$ oranı ile ayarlanabilir.

Tipik olarak, oksijen içeren heterosiklik monomerlerin katyonik polimerizasyonu, zincir ucunda yer alan tersiyer oksonyum iyonlarının ilerlemeyi sağladığı aktif zincir ucu (**ACE**) mekanizmasına göre yürür. Polimerizasyon, hidroksil grupları içeren bileşikler varlığında gerçekleşirse AM mekanizması ACE mekanizması ile yarışır. Bu mekanizmada ilerleme uç hidroksil grubundaki oksijenin, protonlanan aktif monomer molekülünde yer alan karbon atomuna olan nükleofilik saldırısı ile olur.

AM mekanizmasının ne ölçüde ortak olacağı, monomer molekülündeki ve HO-grubundaki oksijen atomunun nükleofilikliğine ve anlık [HO-]/[monomer] oranına dayanmaktadır. Bu nedenle AM mekanizmasının yüksek katkısını sağlamak için, polimerizasyonda monomerin anlık derişimini düşük tutmak gerekir ki bunun için monomer, polimerizasyon ortamına yavaş yavaş eklenmelidir. Alkol ve diollerin varlığında L,L-laktitin katyonik polimerizasyonunu (hem homo- hem kopolimerizasyon) açıklayan makalelerde, AM mekanizması ile ilerleme kabul edilmiş ve analizler durumu doğrulamıştır. Buradaki soru; hidroksil grup derişiminin monomer derişiminden oldukça düşük olduğu polimerizasyonun erken aşamalarında, tüm monomer başlangıçta konulmasına rağmen neden AM mekanizmasının dominant olduğudur (Basko vd. 2008). Konu ile ilgili literatür kaynak araştırması bölümünde verilmiştir.

Polilaktit üretiminde en yaygın olarak kullanılan başlatıcı Sn(II)2-etilhegzanat (SnOct)₂'dir. Bu kalay bileşiğinin basit ve saf hali alkoksit grubu içermez. Yardımcı başlatıcı (eş katalizör) olarak kullanılan alkol en azından bir oktat grubuna katılmakta ve oluşan Sn-alkoksit bileşiği polimerizasyon için asıl başlatıcı haline gelmektedir (Şekil 2.10) (Kricheldorf vd. 2001).

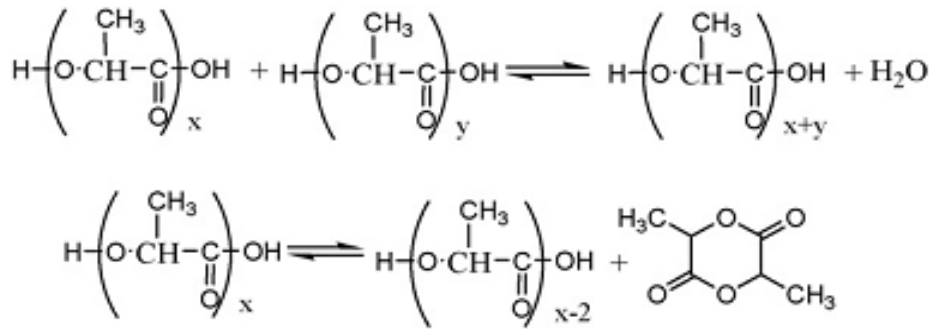


Şekil 2.10 Laktitin (SnOct)₂ ile polimerizasyonu

2.8.2 Polikondensasyon

Katalizörler varlığında laktik asitin polikondensasyonu, PLA ve yan ürün olarak da su oluşturur. Direkt polikondensasyonun (PK) dezavantajlarından biri, eriyik

viskozitesindeki keskin artış ve yüksek işletme sıcaklığı nedeniyle düşük molekül ağırlıklı ve standartların altında mekanik özelliklere sahip polimer eldesidir. Yığın fazda LLA'in polikondensasyonu, elverişsiz reaksiyon denge sabiti nedeniyle yalnızca 10^4 Da mertebesinde ortalama mol kütlesine sahip PLLA üretilmesine neden olur. Çizelge 2.2'de polikondensasyon ve halka açılma polimerizasyonunun avantaj ve dezavantajları irdelenmiştir. Polikondensasyonda, metal katalizörlerin proton asitleri ile aktive edildiği ikili katalizör sistemlerinin kullanımının, sadece metalik bileşiklerin kullanımına göre daha etkili olduğu öngörülmektedir. İkili katalizör sistemleri ile 10^5 Da basamağında PLA üretilebilmektedir. Düşük molekül ağırlıklı PLLA'nın kırılğan yapısı kullanım alanını kısıtladığı için, ortalama mol kütlesinin artırılması zorunlu hale gelmiştir. Laktik asitin polikondensasyonu iki reaksiyon dengesiyle ilgilidir : esterifikasyon için dehidrasyon dengesi ve L-laktite depolimerizasyonda halka-zincir dengesi (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 Polikondensasyondaki iki reaksiyon dengesi

Yüksek molekül ağırlıklı PLLA eldesi için gereken, dehidrasyon dengesini esterifikasyon yönüne çevirme amacının zorluğu nedeniyle, laktik asitin direkt polikondensasyonu ile yüksek molekül ağırlıklı PLA elde edilemeyeceği düşünülüyordu.

Laktik asitten direkt polikondensasyonla yüksek molekül ağırlıklı polimer eldesinde, LA, H₂O ve PLA arasındaki dengeyi organik çözücü veya dallandırıcı ajanların (dipentaeritritol) kullanımı öngörülmüştür. *Çözelti polikondensasyonu* da halka açılma polimerizasyonunda olduğu gibi yüksek molekül ağırlıklı polimer üretimi sağlar ancak elde edilen PLLA'ya göre yüksek oranda çözücü kullanımı söz konusudur. Bu

yöntemde yüksek kaynama noktasına sahip p-ksilen, difenil eter, o-diklorobenzen, o-klorotoluen gibi çözücülerle azeotropik distilasyon ile suyun uzaklaşması sağlanmaktadır. Ancak, difenil eter gibi çözücülerin kullanımı proses kontrolü zorlaştırmakta ve PLLA'yı pahalı hale getirmektedir. Ayrıca, son üründen çözücünün tamamen uzaklaştırılması da zordur. Çözücülerin yanıcılık ve toksiklik özelliği ve proses için çok fazlı reaktörlerin kullanımının gerekebileceği ve bunların PLLA üretim maliyetini arttırdığı bir gerçektir.

Çizelge 2.2 PLLA sentezinde uygulanan değişik metotların avantaj ve dezavantajları

Yöntem	Metod	Avantaj	Dezavantaj
HAP	<ul style="list-style-type: none"> * Çözelti polimerizasyonu * Yığın polimerizasyonu * Süspansiyon polimerizasyonu 	<ul style="list-style-type: none"> * Reaksiyon kimyası tam olarak kontrol altında olduğu için polimer özellikleri kontrollü olarak değiştirilebilir. * M_w 2×10^4- 6.8×10^5 Da 	<ul style="list-style-type: none"> * Laktitin kompleks saflaştırma prosesi nedeni ile yüksek üretim maliyeti * Yüksek maliyet
PK	<ul style="list-style-type: none"> * Çözelti PK * Yığın PK * Erime PK 	<ul style="list-style-type: none"> * Düşük üretim maliyeti 	<ul style="list-style-type: none"> * Üründen çözücünün tam olarak uzaklaştırılması zor * Yarışmalı laktit oluşum reaksiyonu ve yüksek sıcaklıkta eşanlı bozunma * Dehidratasyon dengesini esterifikasyon yönüne çevirmenin zorluğu * Çözücü kullanımının proses kontrolünü zorlaştırması ve maliyeti arttırması * Yeterince yüksek ortalama mol kütesine sahip PLA elde edilememesi * Yan ürün oluşumu * daha uzun polimerizasyon süresi nedeniyle eriyik viskozitesindeki keskin artış * Standartların altında mekanik özelliklere sahip PLA eldesi

PLA üretiminde *erime polikondensasyonu* ve erime polikondensasyonu ile sentezlenen polimerin ortalama mol kütesinin arttırılması için bu yöntemi takiben uygulanan; erime modifikasyonu, çapraz bağlanmayı indükleyen radyasyon veya katı-hal

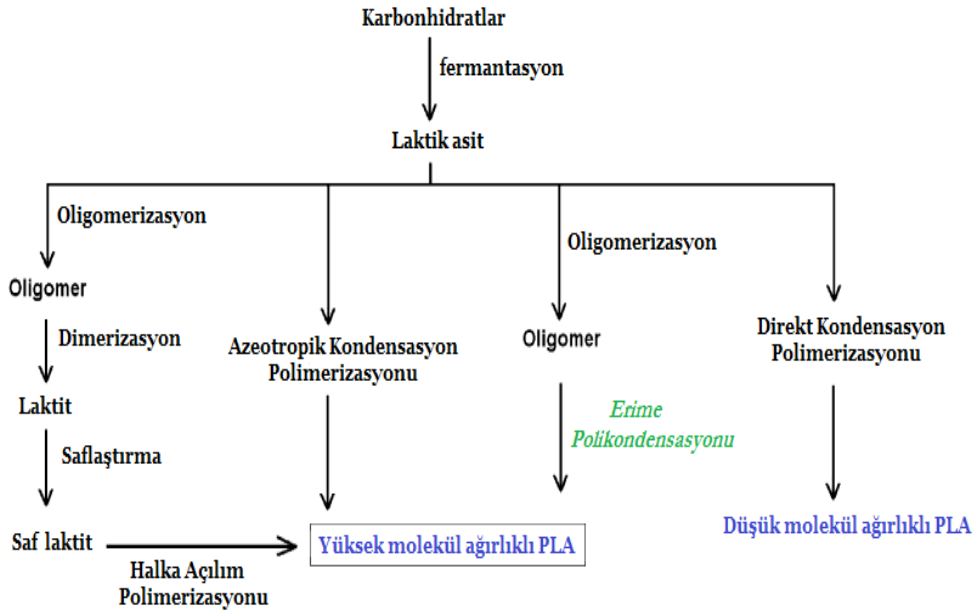
polikondensasyonu (*erime-katı polikondensasyonu*) metodları gibi pek çok alternatif sentez yolu denenmiştir.

2.8.3 Erime polikondensasyonu

Yüksek moleküler ağırlıkta poli(laktik asit) sentezi için yukarıda bahsedilen polikondensasyondaki iki reaksiyon dengesinin paralel olarak kontrolü gerekmektedir. Erime polikondensasyonunda, polikondensasyonu ilerletmenin bir yolu uygun katalizör sistemlerinin seçimi ile dehidratif reaksiyonu aktive edip L-laktit oluşumunu deaktive etmektedir.

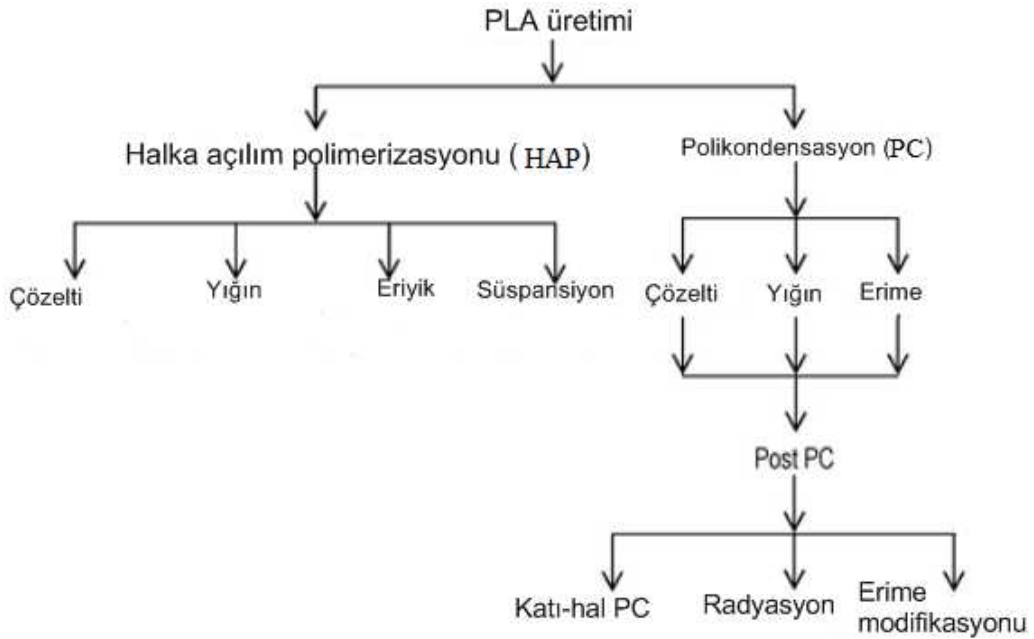
Başlangıç maddesi olan laktik asit ve onun birincil kondensatları yüksek oranda karboksil ve hidroksil grupları içerdiği için reaksiyon sistemi yüksek polaritede olmakta ancak sentezlenen PLLA az miktarda polar ester gruplardan oluştuğu için polaritede düşüş gerçekleşmektedir. Bu polarite değişimi katalizör aktivitesini etkilemektedir. Bu nedenle erime polikondensasyonu, katalizör eklenmeden laktik asitin dehidrasyonu ile belli derecede polimerizasyonun sağlandığı oligomerizasyon ve katalizör eklenmesiyle devam eden polimerizasyon aşamalarından oluşmaktadır.

Laktik asitin camsı geçiş sıcaklığının ($T_g \sim 55^\circ\text{C}$) üzerinde, erime sıcaklığının ($T_m \sim 175^\circ\text{C}$) altında gerçekleştirilen *oligomerizasyon* aşamasında kondensat, indirgenmiş basınçta uzaklaştırılmaktadır. Bu reaksiyon, polimerin tüm reaktif gruplarının bulunduğu amorf kısımda gerçekleşir. Bu nedenle, son grupların etkileşebileceği hareketli bir faz sağlamak için camsı geçiş sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda çalışılır. Erime polikondensasyonu aşaması ise, monomerde yan reaksiyonlar ve halkalaşmanın olmayacağı ancak zincir büyümesinin sağlanacağı sıcaklık değerinde çalışılır (Gupta vd. 2007). Erime polikondensasyonu ve halka açılma polimerizasyonu ile direkt polikondensasyon yöntemine göre yüksek molekül ağırlıklı PLA eldesi sağlanabilmektedir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12 Değişik üretim yöntemlerinin PLA ortalama mol kütlesine etkisi

Erime polikondensasyonunu takiben gerçekleştirilen ve bir post-polikondensasyon yöntemi olan katı-hal polikondensasyonu uygun bir katalizör kullanımında HAP yöntemine göre yüksek verim ve yüksek mol kütlesi sağlamaktadır. Şekil 2.13'te PLA üretim yöntemleri verilmiştir.



Şekil 2.13 PLA üretimi için değişik metodlar

Polikondensasyon veya halka açılma polimerizasyonu ile elde edilen PLA'nın ortalama mol kütlesi, erime modifikasyonu, çapraz bağlanmayı indükleyen radyasyon ve **kati-hal polikondensasyonu** gibi metodlarla yüksek molekül ağırlıklı hale getirilebilir. Erime modifikasyonu, halka açılması ile elde edilen PLA'ya da uygulanabilir. Polikondensasyon veya halka açılma polimerizasyonu ile elde edilen PLA, monomer oranı %5 (g)'den fazla olan bir formdadır. Polimerizasyon sonrası prosesi ile, PLA'nın kristalizasyonu gerçekleşir. Buna ek olarak monomer tüketimi 100%'e ulaşır. Monomer ve katalizör amorf kısımda derişikleşir.

Çizelge 2.3'te polikondensasyon sonrası yöntemlerin avantaj ve dezavantajları verilmiştir.

Çizelge 2.3 Post polikondensasyon yönteminin avantaj ve dezavantajlar

<p>Post PK (PK sonrası)</p>	<p>* Erime modifikasyonu</p> <p>* Kati-hal polikondensasyonu</p> <p>* Radyasyon</p>	<p>* Yüksek ortalama mol kütlesi elde edilebilir.</p> <p>* Basit proses</p> <p>* Düşük yatırım ve işletim maliyeti</p> <p>* Düşük enerji ihtiyacı</p> <p>* Çapraz bağlar ısıya karşı dayanıklılığı arttırıyor</p> <p>* Yan reaksiyonların baskılanması ve böylece daha saf polimer eldesi</p>	<p>* Su toleranslı katalizörlerin kullanımı</p> <p>* Laktitin saflaştırılması</p> <p>* Düşük reaksiyon hızı</p> <p>* Sinterleştirme aşaması nedeni ile kati partikül oluşumu</p>
---	--	---	--

Pek çok post-polikondensasyon (PK sonrası) yöntemi içinde polimerizasyon sırasında dışarıdan herhangi bir etkene ihtiyaç duymadığı ve bu nedenle saf PLA verdiği için, **kati-hal polikondensasyonu (SSP)** tercih edilmektedir. Ayrıca, erime

polikondensasyonuna göre daha yüksek ortalama mol kütlesi ve verim sağlamaktadır. Ancak, bazı araştırmacılar kalay oktat gibi gıda sanayinde kullanılabilecek düzeydeki katalizörleri ve polikondensasyonda oluşan suyu adsorplayarak polimerizasyon hızını arttıran maddeleri kullanmışlardır. PLA sentezi için erime-katı polikondensasyonu prosesinde önerilen adımlar ile yaklaşık 60 saatte 5×10^5 Da ortalama mol kütlesine sahip polimer elde edilmektedir. Tüm bu nedenlerle, katı hal polikondensasyonu (SSP) ayrıntılı olarak, basamaklarıyla birlikte aşağıda açıklanmıştır.

Katı hal polikondensasyonu (erime-katı polikondensasyonu) ; PLA sentezi için basit polikondensasyon ve halka açılma polimerizasyonuna göre daha etkilidir. Basit, yapılması kolay bir yöntemdir. Erime polimerizasyonuna göre daha düşük sıcaklıklar gerektirdiği için yan reaksiyonları teşvik etmemektedir. Yüksek molekül ağırlıklı PLA, erime polikondensasyonunu takiben gerçekleştirilen katı hal polikondensasyonu ile sentezlenebilir. SSP, hem kimyasal hem de fiziksel adımlar içerir. Polimerizasyon derecesini artırır ve böylece polikondensatın ortalama mol kütlesi 20 katına çıkabilir. SSP’de, göreceli olarak düşük molekül ağırlıklı yarı-kristalin katı önpolimer –toz,pelet, fiber formunda olabilir- T_m sıcaklığının altına ancak T_g ’sinin üzerine uygun bir katalizör varlığında ısıtılır. Kondensasyon yan ürününün, yığından difüzlendikten sonra, madde yüzeyinden eş anlı uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunun için indirgenmiş basınçta buharlaştırma yapılabileceği gibi taşıyıcı gaz ile de uzaklaştırılabilir. SSP, polimerin tüm reaktif uç grupların bulunduğu, amorf kısmında gerçekleşir. Çözelti yada erime polikondensasyonuna göre çok daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Reaksiyon T_m ’nin altındaki sıcaklıklardan T_m ’nin 5-15°C üzerindeki sıcaklık aralığında gerçekleşebilir. PLLA’nın T_m ’si yaklaşık 175°C’dir. Uç grupların sınırlı ve yavaş hareketliliği nedeniyle erime ve çözelti polimerizasyonuna göre belli bir ortalama mol kütlesine ulaşmak için daha uzun reaksiyon süresi gerektirmektedir. Erime polikondensasyonunda yüksek sıcaklık nedeniyle açığa çıkan renk değiştirme ve bozunma sorunlarını azaltır. Erime ve çözelti polikondensasyonlarında kullanılan katalizörlerin çoğu, SSP’da da kullanılabilir. Viskozite sınırlamaları ve hidrolitik, termal ve oksidatif bozunmalar nedeniyle erime ve çözelti polimerizasyonu ile elde edilmeyecek mol kütlesi uzun zaman alsa da SSP ile sağlanabilir.

Erime-katı polikondensasyonu, polimerizasyon derecesini arttırarak PLLA'nın mol kütlesini arttırma amaçlı bir yaklaşımdır. Birkaç araştırmacı laktik asitin ard arda erime-katı polikondensasyonu üzerine çalışmışlar ve PLLA'nın mol kütlesine, ön PLLA polimerinin kristalizasyon süresinin etkisini incelemişlerdir. Öncelikle alışlagelmiş erime polikondensasyonu ile ortalama mol kütlesi 18,000 olan PLLA ön polimerini hazırlamışlardır. Ön polimer değişik zaman periyotları ile 105°C'de kristallendirilmiş, ardından katı hal polikondensasyonu (SSP) için 135°C'de 15-50 saat ısıtılmıştır. DSC analizleri ve viskozite ölçümleri elde edilen PLLA polimerinin kristallik özellikleri ve mol kütlesi belirlenmiştir. Sonuçta, 30 dakikalık kristalizasyon periyodu ve 35 saatlik SSP sonrasında en yüksek mol kütlesine ulaşılmıştır.

Laktik asitin polikondensasyonu bir çok basamakta gerçekleşir. Aşağıda ilişkili adımlar verilmiştir.

➤ *Dehidratasyon*

Polikondensasyon reaksiyonu ile PLA sentezinde kullanılan ticari laktik asit 80-95% L-LA, 10-15% su, D-LA ve diğer safsızlıkları içerir. Polikondensasyon sırasında su ayrıca üretilir. Bu nedenle ileri reaksiyonunun yürümesi için olabildiğince çabuk bir şekilde reaksiyon ortamındaki su uzaklaştırılmalıdır. Bu durumda öncelikle dehidratasyon aşaması ile reaksiyon başlamadan ham maddenin, LA, içeriğindeki suyun uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu laktik asitin azot atmosferinde 100-150°C'de 1000-2000 Pa basınç altında ısıtılarak su içeriğinin %1-2'ye düşürülmesini içerir. Dehidratasyon aşaması sürekli N₂ gaz akımı altında gerçekleştirilirse suyun uzaklaştırılması daha hızlı olabilmektedir. Tüm dehidratasyon prosesi değişik sıcaklık, basınç ve dehidratasyon zaman periyotlarını içeren basamaklardan oluşmaktadır. Örneğin LLA öncelikle atmosferik basınçta 150°C sabit sıcaklıkta 2 saat ısıtılmakta, sonra basınç 100 mm Hg'ya düşürülerek ısıtma diğer bir 2 saat boyunca aynı sıcaklıkta gerçekleştirilmektedir. Son olarak basınç 30 mm Hg'ya düşürülerek örnek, sıcaklık değişmeksizin 4 saat ısıtılmaktadır. Dehidratasyon, basamaklı bir şekilde yapılarak ortamdaki suyun kontrollü uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Yine de tek basamakta

yapılan dehidrasyon da uygulanmaktadır. Yürütülen bir çalışmada tek basamaklı dehidrasyon 100°C sıcaklık 760 mm Hg basınçta 1 saat olarak uygulanmıştır.

➤ *Esterifikasyon*

Bu basamakta, yan ürün olarak su moleküllerinin oluşumu ile birlikte laktik asit PLLA'ya dönüşmektedir. Reaksiyon ürünü su içerdiğinden, iyi bir verim ve yüksek mol kütlesi için katalizörün suya toleranslı olmasını zorunlu kılmaktadır. Esterifikasyon reaksiyonu genellikle 30 mm Hg basınçta 180°C'de yürütülmektedir. Daha yüksek sıcaklık değeri suyun buhar basıncını arttırmakta ve su moleküllerinin polimer eriğinden kaçmasına neden olmaktadır. Bu da ileri reaksiyonun hızını arttırmaktadır. Basıncın düşürülmesi de suyun uzaklaştırılmasına yardım eder.

➤ *Dekompresyon*

Bu basamak gereksiz gibi gözükse de yüksek molekül ağırlıklı PLLA eldesine yardım ettiği deneylerle gözlemlenmiştir. Bu basamağın uygunluğu hakkında çok az bilgi bulunmaktadır. Dekompresyon süresi basıncın 30 mm Hg'dan 1 mm Hg'ya kadar düşürüldüğü 3-7 saatlik periyodu kapsar. Dekompresyon aşaması polikondensasyon sırasında oluşan suyun uzaklaştırılmasını ve böylece reaksiyon hızının artmasını sağlar. TNBT katalizli polikondensasyon reaksiyonunda dekompresyon ile mol kütlesi 3×10^4 'ten 13×10^4 'e kadar çıkarılabilmektedir.

➤ *Erime Polikondensasyonu*

Laktik asitin polikondensasyonu iki termodinamik dengeye bağlıdır: ester oluşumu için dehidrasyon/hidrasyon dengesi ve laktit oluşumu sağlayan depolimerizasyon aşaması için halka/zincir dengesi. Erime polikondensasyonu PLLA'nın erime sıcaklığının üzerinde yürütülmektedir. Bu sıcaklıkta, yüksek verimle polimer eldesi, oluşan laktitin buharlaşmasıyla sağlanmaktadır. Yüksek molekül ağırlıklı PLLA için polimerizasyon sıcaklığının 180°C kadar yüksek olması gerekmektedir.

➤ *Isıl İşlem*

Isıl işlem, PLLA'nın kristalizasyon sıcaklığı (T_c) civarında yapılmaktadır. Bu basamakta, katı beyaz polikondensat formundaki PLLA granüler hale getirilip tüpe konularak vakum altında 1-2 saat 105°C 'ye ısıtılmaktadır. Kristalizasyon ekzoterminin 100°C 'den 107°C 'ye kadar uzadığı bilindiği için, erimiş polikondensat kristalizasyon için 105°C 'ye ısıtılmıştır. 1 ve 2 saat sonunda kristallik 29-30%'lara ulaşmaktadır. Isıl işlem sonucu elde edilen ürün, yüksek sıcaklıklara ısıtılsa bile eriyip birleşmeye (kaynaşma)'ya dayanıklı hale gelmektedir. Ayrıca DSC eğrisinde kristalizasyon ekzotermi göstermemekte, 158°C 'de erime endotermi göstermektedir. Kristalizasyon prosesinde, hem monomer hem de katalizör PLLA'nın amorf kısmında toplanırlar. Bu, polimerizasyon reaksiyonunun katı halde bile meydana gelmesini sağlamak ve verimi %100 yapmaya izin vermektedir. Isıl işlem gören PLLA'nın mol kütlesi, 1.3×10^4 Da'dan 1.5×10^4 Da'a çıkmıştır.

➤ *Katı Hal Polikondensasyonu*

Katı hal tepkime sistemlerinde reaksiyon hızı genellikle düşük olsa da, kristalitedeki artış dehidrasyon reaksiyonunu önemli ölçüde engellemez. Bu durum sadece düşük sıcaklıkta bile yüksek aktivite gösteren katalizöre dayandırılmamakta, amorf fazda PLLA zincirliğinin yüksek akışkanlığına bağlanmaktadır. Katı-hal polikondensasyonu genellikle T_g 'nin üzerinde yürütülerek semi-kristalin polimerde amorf kısımlarda moleküler geçişleri arttırmaktadır. Polimerizasyon sırasında kristal kısımlar polimerin geometrik şeklini korumaktadır. Katı hal polikondensasyonunda yüksek vakum uygulanıp atmosferik basınca geri dönüldüğünde oksidasyon ve polimerde renk değişimi oluşmaktadır. Bir çok patentte katı hal polikondensasyonu sırasında suyu adsorplayacak maddeler kullanılmaktadır. Bu maddelerin kimyasal formülü $[M(I), M(II)]O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$ olarak sunulabilir. Burada M(I) ve M(II), tek değerlikli (Na, K) ve çift değerlikli (Ca, Sr, Ba) olmakla birlikte n değeri 2-10 arasında, m değeri 0-9 arasında değişebilmektedir (Maharana vd. 2009).

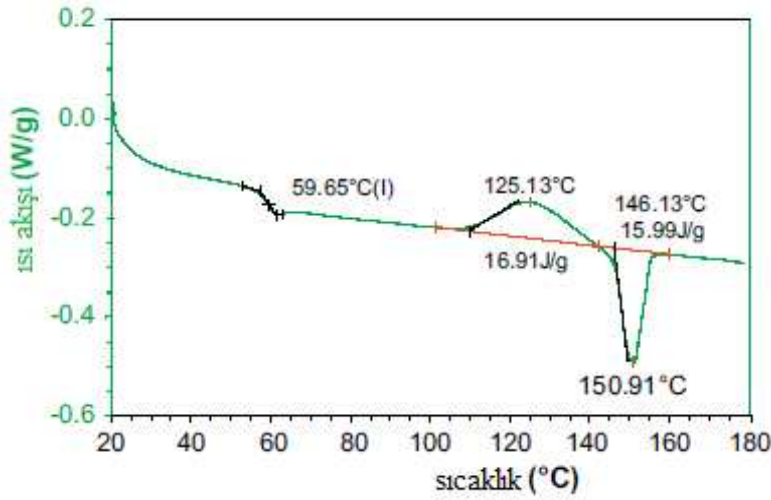
Erime/katı polimerizasyonun aşamaları ayrıca tablo halinde EK 1'de de verilmiştir.

2.9 PLA'ya Uygulanan Analiz ve Testler

Laktik asitin polimerizasyonu ile elde edilen son ürüne, ortalama mol kütlesi tayini için GPC, yapı analizi amacıyla FTIR, ısıl özelliklerinin tespiti için DSC analizleri ve mekanik özelliklerin belirlenmesi için germe-çekme testi uygulanabilmektedir.

2.9.1 DSC analizi

Bir polimerin ısı karşısındaki davranışı, kristal, yarı-kristal yada amorf olmasıyla yakından ilişkilidir. Amorf polimerler yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve kırılğandırılar (cam gibi). Böyle bir polimer ısıtıldığında camsı geçiş sıcaklığı denilen bir sıcaklıkta (T_g) yumuşayarak kauçuk özellikleri gösterir. Polimerin camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtılması sürdürülürse; polimer kauçuğumsu davranışı da bırakarak zamk görüntüsü üzerinden yeterince yüksek sıcaklıklarda sıvı halini alır. Yarı kristal polimerlerde amorf ve kristal bölgeler birlikte bulunur. Bu polimerler camsı geçiş sıcaklıklarının altında amorf polimerler gibi kırılğandırılar. Kırılğanlık özelliklerini camsı geçiş sıcaklığına kadar korurlar. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde belli derecede yumuşaklık kazanmakla birlikte kristal yapılarından dolayı esnek termoplastik davranışa geçerler. Erime sıcaklığına kadar (T_m) termoplastik özelliklerini değıştirmezler ve erime sıcaklığında kristal yapıları yıkılarak viskoz bir sıvı verecek şekilde erirler. Tam kristal polimerler serttirler, camsı geçiş göstermezler, belli bir erime sıcaklığında erirler (Saçak, 2008). DSC analizi ile polimere ait camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı ve kristalizasyon sıcaklığı değıerleri belirlenebilmektedir. DSC kromatogramlarında, PLLA erime noktası (T_m) 170-183°C'de; camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 55-65°C; PDLLA'ya ait T_g ise 59°C olarak verilmektedir (Gupta vd. 2007). Örnek kromatogram Şekil 2.14'te verilmiştir.



Şekil 2.14 (NatureWorks, USA)'e ait 2002D kodlu PLA örneğine ait DSC kromatogramı (Zenkiewicz vd. 2009)

2.9.2 Çekme-germe testi

Cisimlerin en önemli mekanik özellikleri basınç, çekme, kesme ve eğilme dayanımlarıdır. Sertlik, malzeme yüzeyinin kalıcı şekil değiştirmeye gösterdiği direnç olarak tanımlanabilir. Sertlik ölçme genellikle, konik veya küresel standart bir ucun malzemeye batırılmasına karşı malzemenin gösterdiği direnci ölçmekten ibarettir (Ün, Pamukkale Üniversitesi, 2007). Bu amaca yönelik olarak farklı sertlik ölçme yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemler; Brinell, Vickers, Rockwell, Mikro sertlik ve Shore sertlik değerleridir. Shore A, sert; Shore 0 ise daha yumuşak malzemelerin sertlik ifadesinde kullanılmaktadır.

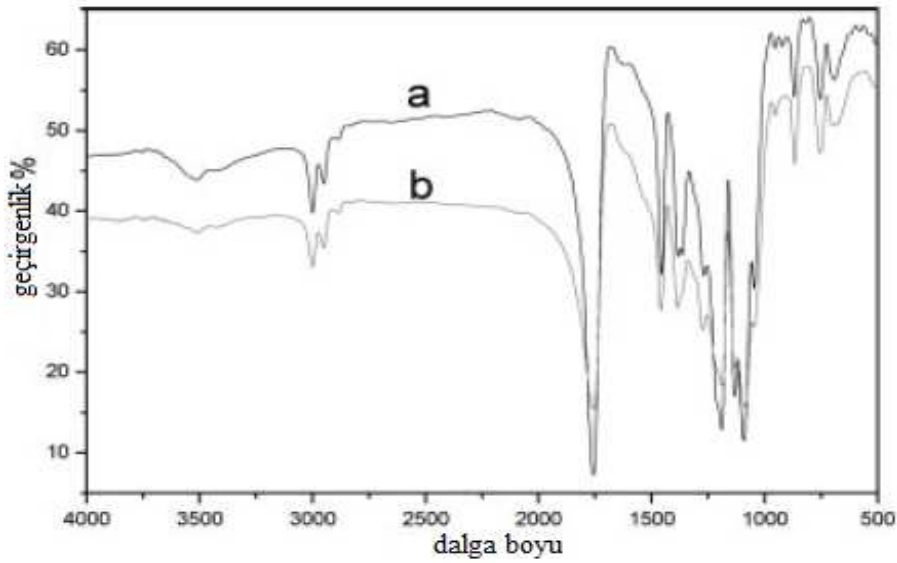
2.9.3 GPC analizi

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) özellikle büyük molekül kütesine sahip polimerlerin moleküler kütlelerini (M_w) belirlemede kullanışlı bir tekniktir. Boyut eleme kromatografisi, linear homo polimerlerin moleküler kütlelerinin belirlenmesinde ve polimerlerin polimer zincirleri boyutuna göre ayrılmasında önemlidir. GPC kolonu, küçük moleküllerin daha uzun süre kolonda kalmasını sağlayacak gözenekler içerir. GPC metodu molekülleri boyutlarına göre ayırmaktan çok çözelti içindeki polimer molekülünün hidrodinamik hacmine göre ayırımı yapmayı sağlar. Moleküller sadece

etkin büyüklüklerine bağlı olarak gözeneklerde farklı sürelerde kalırlar. Gözenekten daha büyük boyuttaki moleküller gözeneklere giremezler ve dolayısıyla dolgu maddesi tarafından tutulamazlar. Bu nedenle de hareketli fazla kolayca sürüklenip kolondan ilk çıkarlar. Öte yandan çapı gözenek çapından çok daha küçük olan moleküller gözenek içinde sağa sola yalpaladıklarından gözeneklerde kalma süreleri artar ve kolonu en son terk ederler. Bu iki sınır değer arasındaki büyüklükte olan moleküller birbirlerinden ayrılabilirler. Bunlar molekül çaplarına ve bir dereceye kadar da şekillerine bağlı olarak farklı zamanlarda kolonu terk ederler. GPC metodunda molekül kütesinin hesaplanması, kullanılacak materyal ile benzer özelliklere sahip standartların kullanımını gerektirir (Fırat, 2007).

2.9.4 FTIR analizi

Maddelerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan FTIR analizi, bir çok çalışmada, sentezlenen polimere uygulanmıştır. Şekil 2.15'te verilen örnek IR spektrumunda PLA'ya ait karakteristik absorpsiyon pikleri 1760 ve 1090 cm^{-1} 'de $-\text{COO}-$ ve $-\text{O}-$; 2850-3050 cm^{-1} 'de $-\text{CH}_2-$ ve CH_3 grupları olarak verilmiştir. Hidroksil absorpsiyon pikleri 3500 cm^{-1} 'de olup, polimer sentezinde hidroksil gruplarının sayısının azalmasına bağlı olarak çok küçük gözlenmiştir.



Şekil 2.15 Poli(D,L-laktik asit)'e ait IR spektrumu (Lei vd. 2007)
a. $M_w = 0.68 \times 10^4$, b. $M_w = 5 \times 10^4$

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

PLA, temel olarak laktitin halka açılma polimerizasyonu veya laktik asitin polikondensasyonu ile sentezlenir. Laktitin halka açılma polimerizasyonu maliyeti yüksek bir yöntemdir. Laktik asitin dehidropolikondensasyonu ise denge reaksiyonu olduğu için kinetik kontrolü zor bir yöntemdir. Yapılan bir çalışmada yüksek molekül ağırlıklı PLLA laktik asitin direkt “erime polikondensasyonu“ ile elde edilmiştir. Bu yöntemde Sn(II) bileşikleri “eş katalizör” görevindeki proton asitleri ile aktifleştirilmiştir. Yöntemde hala bazı dezavantajlar bulunmaktadır. Örneğin güçlü proton asitlerinden olan benzensülfonik asit çevre kirliliğine ve teçhizatın erozyonuna neden olmaktadır ve benzensülfonik asitin ortamdan uzaklaştırılması zordur (Lei vd. 2007) Her üretim yönteminin avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Tez kapsamında incelenen kaynaklar PLA üretim yöntemlerine ve mekanizmalarına göre ayrılarak verilmiştir.

3.1 Polikondensasyon ile Poli(laktik asit) Sentezi

Yığın fazda L-laktik asitin direkt polimerizasyonu ile reaksiyon denge sabiti nedeniyle yalnızca 10^4 g/mol (Da) civarında PLLA elde edilebildiği bilinmektedir. Yararlı ürün eldesi için PLLA'nın mol kütlesinin artırılması gerekmektedir. Yüksek molekül ağırlıklı PLLA, düşük molekül ağırlıklı PLLA'nın dekompozisyonunu içeren döngü ile halka açılma polimerizasyonu ile elde edilebilir. Çözelti polimerizasyonu ile de yüksek molekül ağırlıklı PLLA elde edilebilir ancak PLLA'ya oranla yüksek hacimlerde çözücü kullanılması gerekir. Ayrılan suyun uzaklaşması için yüksek kaynama noktasına sahip çözümler kullanılır. (azeotropik distilasyon). Bu durum prosesi kompleks hale getirmekte ve PLLA üretim maliyetini arttırmaktadır. Ayrıca çözücülerin yanabilirlik ve toksisite özellikleri de vardır.

Chen vd. (2006) çalışmalarında, yığın fazda L-laktik asitten direkt kondensasyon polimerizasyonu ile yüksek molekül ağırlıklı poli(L-laktik asit) (PLLA) eldesini amaçlamıştır. Polimerizasyonda katalizör olarak titanyum (IV) bütoksit (TNBT)

kullanılmış ve değişik sürelerde dekompresyon, esterifikasyon ve polikondensasyon süreleri uygulanarak 130,000 g/mol mol kütleinde PLLA eldesi sağlanmıştır (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1 Farklı sürelerdeki polimerizasyon aşamaları ile PLA Mw'sinin değişimi

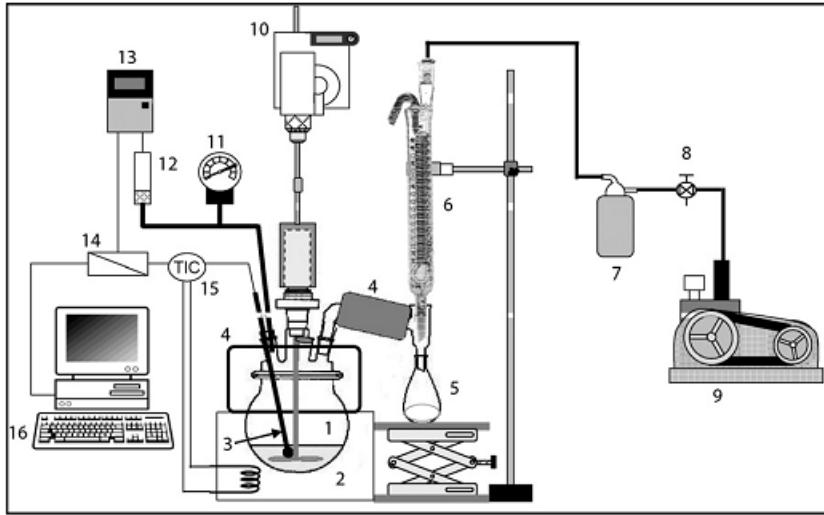
Örnek	Atmosferik basınçta esterifikasyon süresi (h)	760 mmHg'dan 1 mmHg'ya düştüğü dekompresyon süresi (h)	1 mmHg'daki polimerizasyon süresi (h)	Mw (10 ³ g/mol)	PDI
PLLA 1	3	7	40	130	3.30
PLLA 2	3	3	40	30	4.51
PLLA 3	7	3	40	120	3.49
PLLA 4	3	3	50	30	5.51
PLLA 5	3	3	20	15	1.80

Basıncın 760 mmHg'dan 1 mmHg'ya kadar düşürüldüğü dekompresyon aşamasının süresi yüksek molekül ağırlıklı PLLA eldesinde önemli yer tutmaktadır. Dekompresyon aşaması 7 saatte adım adım ilerletilirse, PLLA ortalama mol kütle ~130,000'e ulaşmaktadır. Esterifikasyon reaksiyonu için gerekli süre 3 saatten 7 saate çıkarıldığında ortalama mol kütle 30,000'den 120,000'e kadar yükselmiştir.

Rasemizasyon reaksiyonları, çoğunlukla polimer zincirleri arasındaki ester yer değiştirmesi reaksiyonlarındaki dinamik denge sebebiyle oluşmaktadır. Ester değişim reaksiyonları sırasında, ardışık laktik asit birimleri arasındaki ester bağlarının ayrıldığı ve yeniden oluştuğu iki yol vardır. Bunlardan biri açil-oksijen ayrılmasıdır ki bu durum kiral karbonu ilgilendirmemektedir. Diğeri, alkil-oksijen ayrılmasıdır. Burada oksijen ile kiral karbon arasındaki kovalent bağın kırılmasını takiben yeniden düzenlemekte ve konfigürasyonun tersine dönmesiyle sonuçlanmaktadır. Böylece rasemizasyon ile TNBT katalizörü varlığında L-laktik asit D,L-laktik asite dönüşebilmektedir. Çalışma sonuçları, reaksiyon sıcaklığı yükseldikçe ters konfigürasyonun oluşması ile sonuçlanan alkil-oksijen ayrılma olasılığının arttığını göstermektedir. Bununla beraber, 180°C polimerizasyon sıcaklığı, yüksek ortalama mol kütle eldesinde gerekmektedir çünkü

L-laktik asitin direkt kondensasyon polimerizasyonunda düşük sıcaklıklarda yüksek oranda düşük molekül ağırlıklı oligomerik türler oluşmaktadır.

Achmad vd. (2009) çalışmalarında, PLA üretim maliyetini düşürmek amacıyla, L-laktik asiti vakum altında, katalizör, çözücü ve başlatıcılar olmaksızın direkt polikondensasyon (DP) ile polimerleştirmişlerdir. Deneyler, polimerizasyon sıcaklığı olan (T_p) olan 150-250°C'de gerçekleştirilmiştir. Maksimum ortalama mol kütlesi, 200°C'de vakum altında 89 saat koşullarında 90kDa olarak elde edilmiştir. Şekil 3.1'de polimerizasyonda kullanılan deney sistemi gösterilmiştir.

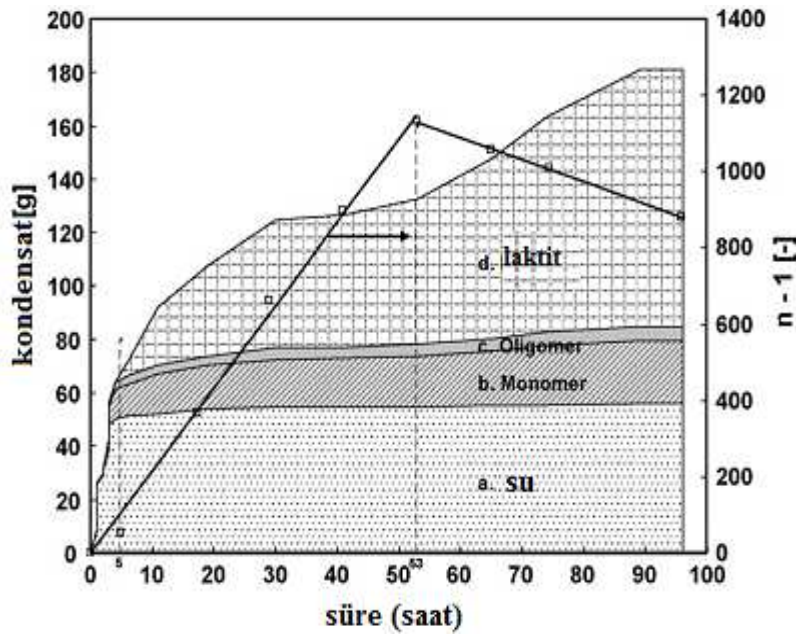


Şekil 3.1 PLA sentezinde kullanılan deney sistemi.

1. Dört-ağızlı ayrılabilir balon, 2. ana ısıtıcı, 3. termocuft, 4. yardımcı ısıtıcı, 5. kondensat kapana, 6. kondenser, 7. soğuk kapana, 9. vakum pompası, 10. karıştırıcı, (8, 11, 12, 13, 14) kontrol sistemleri

L-laktik asitten; distilasyon, oligomerizasyon ve polimerizasyonu içeren 3 adımla direkt polikondensasyon ile PLA sentezlenmiştir. Distilasyon periyodunda, L-laktik asit distilasyon sıcaklığı (T_d) olan 150°C'ye ısıtılmıştır. Sıcaklık T_d 'de 150 dakika ve atmosferik basınçta olacak şekilde tutulmuştur. Bu basamaktan sonra oligomerizasyon periyodu bulunmaktadır ve 150-300 dk'da sonlanmaktadır. Daha sonra sıcaklık ve basınç ayarlaması yapılarak reaksiyon ortamı polimerizasyon sıcaklığına (T_p) ve basıncına (vakum ile) getirilir. Basınç, 10 mmHg'ya kadar düşürülür. Polimerizasyon periyodu sırasında L-laktik asit 10 mmHg'da 96 saat 150-250°C arasında değişen

polimerizasyon sıcaklığında (T_p) polimerleştirilmiştir. Şekil 3.2 polimerizasyon süresince yoğuşuktaki her bir bileşenin oranını ve PLA'nın polimerizasyon derecesini, 220°C için göstermektedir. T_p 220°C 'de laktit hariç oligomerizasyon sonrası su, monomer ve oligomer miktarlarında neredeyse değişim yoktur. Laktit ise, 30 saate kadar sıradışı bir şekilde büyümekte ve termal bozunma nedeniyle 53 saate kadar yine alanını arttırmaktadır. Bu sonuçlar, PLA'nın termal degradasyonu ile laktitin oluştuğunu ve ortalama mol kütlesinin azaldığını göstermektedir. 53. saatte PLA reaktörde maksimum polimerizasyon derecesine (1140) ulaşmaktadır.



Şekil 3.2 Polimerizasyon sırasında her bir bileşenin yoğuşuktaki miktarı ve polimerizasyon derecesi (220°C 'de)

Polimer iki şekilde ısıl bozunmaya uğrayabilir. Birisi halkalaşma ile laktit oluşumu, diğeri ise rastgele kesim ile vinil uç gruplarının ($\text{CH}_2=\text{C}-$) oluşumudur. 2. durumda FTIR spektrumunda 1550 cm^{-1} 'de pik gözlenir. Alınan FTIR spektrumunda böyle bu durum olmadığı için ısıl bozunmaya laktit oluşumunun neden olduğu söylenebilir. Laktit, halka açılma ile PLA eldesinde hammadde olmakla birlikte, polikondensasyon yöntemi kullanıldığı için, yan ürün olarak kabul edilmiştir. Spesifik kesim ile ısıl bozunma 200°C üzerinde laktit oluşumu ile meydana gelmiştir.

Lei vd. (2007) çalışmalarında, organik çözücüler kullanmadan ϵ -caprolactam ve $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ikili katalizör sistemi kullanılarak % 85–90 (w/w) derişimindeki laktik asit çözeltilisinden poli(laktik asit) elde etmişlerdir. Sn(II) bileşikleri eş katalizör görevindeki proton asiti (ϵ -kaprolaktam) ile aktifleştirilmektedir. Katalizör miktarının, reaksiyon sıcaklığının ve reaksiyon süresinin polimerizasyona olan etkisi araştırılmıştır. 16 saatte 87–94% verimle ortalama mol kütlesi 50000 olan PLA elde edilmiştir.

Deneyleerde, sıcaklık kademeli olarak 3 saatte 120°C'ye kadar artırılmış, aynı zamanda sistem basıncı kademeli olarak 112 mm Hg'ya düşürülmüş ve sıcaklık 180°C'de sabitlenmiştir. 180°C sıcaklık, 112 mm Hg basınç ve 10 saat polimerizasyon süresi koşullarında katalizör ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / ϵ -kaprolaktam) oranı değiştirilmiştir. Katalizör miktarının polimerizasyona etkisi Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Katalizör miktarının polimerin ortalama mol kütlesine ve verime etkisi

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (wt %)	ϵ -caprolactam (wt %)	Verim (wt %)	M_n ($\times 10^4$ g/mol) ^a	M_w ($\times 10^4$ g/mol) ^a
0.00	0.00	57.7	0.26	0.30
0.00	1.00	29.2	0.64	0.85
1.00	0.00	53.3	0.53	0.80
1.00	0.30	60.7	0.92	1.31
1.00	0.50	60.0	0.78	1.10
1.00	0.75	70.7	1.05	1.53
1.00	1.00	70.6	1.66	2.54
1.00	1.25	69.6	1.24	1.80
1.00	1.50	50.4	0.69	0.97
1.00	2.00	46.2	0.85	1.15

Reaksiyon koşulları: 180°C, 10 saat, 112 mm Hg ve %0.1 (g) fosforik asit

^a GPC ile analizlenmiştir.

Polimerizasyon katalizör kullanılmaksızın gerçekleştirildiğinde elde edilen poli(laktik asit)'in ortalama mol kütlesinin 3000 g/mol'dür. Reaksiyonda katalizör olarak sadece $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (%1 (g)) kullanıldığında polimerin ortalama mol kütlesi 8000 ve verim 53.3%'dür. ϵ -caprolactam eklenmesi ortalama mol kütlesinde (8000'den 25400'e) ve verimde (%53.3'den %70.6'e) açık bir artış sağlamıştır. ϵ -caprolactam'ın ortalama mol kütlesine olan etkisinin görülebilmesi için $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ miktarı sabit tutulmuştur (%1.00 (g)). Poli(laktik asit) ortalama mol kütlesinin ϵ -caprolactam miktarının %0-1 (g)

aralığında arttırılması ile arttığı görülmüştür. ϵ -caprolactam miktarı %0-1 (g) değerini aştığında ise ortalama mol kütlesi ve verimin düştüğü gözlemlenmiştir.

En yüksek ortalama mol kütlesi 1.66×10^4 g/mol (Da) ile $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ %1 (g) ve ϵ -kaprolaktam %1 (g) olarak kullanıldığında elde edilmiştir. Polimerizasyon süresinin ortalama mol kütlesine etkisi 180°C sıcaklık ve 112 mm Hg basınçta en uygun katalizör oranı için incelenmiş, en yüksek ortalama mol kütlesi 16 saat sonunda %89 verimle 5×10^4 g/mol olarak elde edilmiştir (Çizelge 3.3).

Çizelge 3.3 Polimerizasyon süresinin ortalama mol kütlesine ve verime etkisi

süre (h)	verim (wt %)	M_p ($\times 10^4$ g/mol) ^a	M_n ($\times 10^4$ g/mol) ^b	M_w ($\times 10^4$ g/mol) ^b
8	48.3	0.8	0.44	0.68
10	70.6	3.5	1.67	2.54
12	88.9	2.2	1.25	1.80
14	91.8	3.0	1.94	3.06
16	89.0	5.0	2.95	5.00
18	94.1	3.5	2.46	3.65
20	92.4	2.8	1.82	2.77

Reaksiyon koşulları: 180°C , 112 mm Hg ve %0.1 (g) fosforik asit ^a THF’de 30°C ’de viskometre ile belirlenmiştir. ^b GPC ile analizlenmiştir.

16 saatten sonra, verim ve ortalama mol kütlesi reaksiyon süresi ile düşmeye başlamaktadır. Bu durum ısıl bozunmaya bağlanmaktadır. En uygun koşullar 180°C sıcaklık, 16 saat reaksiyon süresi, 112 mm Hg basınç ve %1 (g) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve %1 (g) ϵ -caprolactam katalizör derişimi olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında %89 verimle 50000 Da molekül ağırlığında PLA elde edilmiştir.

Kim vd. (2002) çalışmalarında, gelişmiş mekanik özelliklerde, yüksek molekül ağırlıklı PLLA’yı, laktik asitin direkt çözelti polikondensasyonu ile sentezlemişlerdir. Polimerizasyon süresi, çözücü (metoksibenzen ve ksilen) ve katalizör türü (kalay bileşikleri, klorür ve karışık oksit katalizörleri) gibi polimerizasyon koşullarının optimizasyonu amaçlanmıştır. %0.2 (g) oranında $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ katalizörü kullanımı ile \bar{M}_v 33000 Da olarak elde edilmiştir. DSC sonuçları, PLA termal özelliklerinin (T_g , T_m) ve ortalama mol kütlesinin çözücü türünden etkilendiğini göstermiştir. Çalışmada

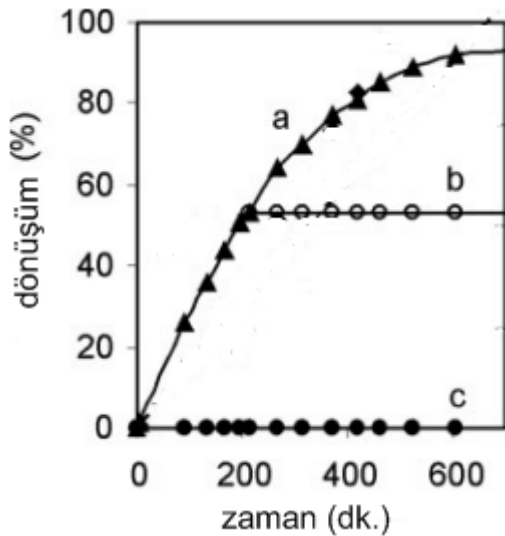
iki farklı polimerizasyon yöntemi yürütülmüştür. İlk polimerizasyon metodunda, kurutma etkeni olarak moleküler elekler kullanılmaksızın 138°C’de, 48-72 saat azeotropik dehidrasyon yapılmıştır. Diğer polimerizasyon yönteminde, organik çözücüde bulunan küçük miktardaki suyu uzaklaştırmak amacı ile kurutma etkeni olarak moleküler elek (3 \AA) kullanılmıştır. Moleküler elek yokken, 138°C’de 48 saat, monomer derişimi 50 g/100ml ve katalizör miktarı %0.1 (g) koşullarında, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ katalizörü kullanımı ile PLA ortalama mol kütlesi 23000 Da olarak elde edilmiştir. Moleküler elek kullanımında, monomer derişimi 50 g/100ml ve katalizör miktarı %0.2 (g) iken, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ katalizörü kullanımında PLA ortalama mol kütlesi 33000 Da olarak elde edilmiştir. Bu değer, moleküler elek kullanılmayan durumda elde edilen PLA ortalama mol kütesinden çok az büyüktür. Ortalama mol kütesinde belirgin bir artış olmamıştır çünkü; zeolit organik çözücülerde çözünen suyun uzaklaştırılması için en etkili kurutma etkeni olsa da proses tersinmezdir ve moleküler elek polimerizasyon ilerledikçe doygun hale gelmektedir. Polimerizasyon süresi uzadıkça, PLA ortalama mol kütlesi artmıştır. Bunun nedeni polikondensasyonun yüksek aktivasyon enerjisine sahip olmasıdır. Çözücü olarak metoksibenzen kullanıldığında, polimerizasyon ilerledikçe, T_m 145°C’ye düşmüştür. Bu durum rasemizasyon ve çözücüdeki metoksi grubunun reaktant ile olan etkileşimi yoluyla L-formunun D,L-formuna dönüşmesine bağlanmıştır.

3.2 Halka Açılma Polimerizasyonu İle Poli(laktik asit) Sentezi

Bölüm 3.1’de, saflaştırılmış sulu çözeltilinin derişikleştirilmesi ve suyun uzaklaştırılması ile otomatik olarak başlayan polikondensasyon ve halkalaşma prosesinin, transesterifikasyon katalizörünün eklenmesi ile yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği görülmüştür. Bu yöntemde hiçbir ara ürün izole edilmez. Bu yaklaşım kolay ve ucuzdur ancak dezavantajlar içerir. Ortalama mol kütlesi, ortalama mol kütlesi dağılımı ve bitiş gruplarının kontrolü zordur. Halka açılma polimerizasyonunda ise, laktik asit çözeltilisinin dehidratizasyonunu, silik dimerlerin (laktit), distilasyonu ve başlatıcıların kullanımı ile halka açılma polimerizasyonu izler.

Basko vd. (2008) çalışmalarını, ACE ve AM mekanizmalarının açıklanmasına yönelik yürütmüşlerdir. Çalışmaya neden olan soru, hidroksil grup derişiminin monomer derişiminden oldukça düşük olduğu polimerizasyonun erken aşamalarında, tüm monomer başlangıçta konulmasına rağmen neden AM mekanizmasının dominant olduğudur. Bu durumu anlayabilmek için, hidroksil grup içeren bileşenlerin yokluğunda L,L-laktitin katyonik polimerizasyonu (oksijen içeren heterosiklik monomerin katyonik polimerizasyonunun ACE mekanizması ile ilerlediği durum) üzerinde durulmuştur. Deneylede L,L-laktit, trifilik asit, trifilik anhidrit, metil triflat, trifloroasetik asit, borontriflorid eterat ve proton tamponu kullanılmıştır.

L,L-laktitin (diklorometanda 2.0 mol/L çözeltisi) polimerizasyonu, katyonik halka açılma polimerizasyonunun tipik başlatıcıları olan güçlü protik asitler ve Lewis asitleri gibi başlatıcılar varlığında gerçekleşmiştir. Zamana karşı dönüşüm değerleri proton tamponu kullanılan ve kullanılmayan durumda Şekil 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3.3 L,L-laktitin katyonik polimerizasyonu

Koşullar: [L,L-laktit]= 2 mol/L, [TfA]₀=0.1 mol/L, CH₂Cl₂, 25°C (a) proton çekici kullanılmayan durumda zamana karşı dönüşüm (b) ~200 dk sonra 0.3 mol/L proton çekici kullanıldığı durumda zamana karşı dönüşüm (c) polimerizasyonun başında 0.2 mol/L proton çekici kullanıldığında zamana karşı dönüşüm

Protik asitin LA’in katyonik polimerizasyonundaki görevini açıklığa kavuşturmak için TfA ile başlatılan polimerizasyona PS katılmıştır. Şekil 3.3’de görüldüğü gibi, (b)’de %50 dönüşüm değerinde (c)’de ise başlangıçta, başlatıcı derişiminin 4 katı, olmak üzere

katılmıştır. (b) durumunda, protik asit sadece başlatıcı olarak davranıyordu, önemli bir kesri oksonyum iyonu aktif türlerine dönüşmeliydi. PS, protonlara bağlanır ancak oksonyum iyonları ile etkileşmez. Bu nedenle mekanizma ACE mekanizmasına uymamaktadır çünkü polimerizasyonun ileri bir aşamasında katılan PS, polimerizasyonu durdurmuştur.

Polimerizasyon sadece güçlü proton asiti olan (trifilik asit (TfA)) varlığında kabul edilebilir hızda ilerlemiştir. Başlatıcı olarak metil triflat kullanıldığında polimerizasyon çok yavaş gerçekleşmiştir; trifilik asit kullanımına göre 60 kat düşüktür ve toplam dönüşüme 30 günde ulaşılmıştır. Proton çekici (PS) ve daha zayıf protonik asitler kullanıldığında da (trifilik anhidrit, trifloroasetik asit, borontriflorid eterat) polimerizasyon gerçekleşmemiştir.

Laktik asit molekülü protik asitle birlikte hidroksil uç gruplar vermiştir. Yani, HO-grubu sadece protik asitler başlatıcı olarak görev yaparsa oluşmaktadır. LA'in katyonik polimerizasyonunda başlangıçta alkol ve diol kullanılmıyorsa, sadece güçlü protik asitler etkili başlatıcılardır.

Laktik asitin trifilik asit ile başlatılan polimerizasyonunda, polimerizasyon derecelerinin ($M_n/M_{A,LAKTİK}$), $DP_n = [M]_0/[TfA]_0$ denklemine göre hesaplanan değerlerden oldukça büyük olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, bir molekül asitin tek bir zincir büyümesini başlattığı ACE mekanizmasına uymamaktadır. Bilinen $[M]_0 / [I]_0$ değerinden oldukça yüksek DP_n değerleri elde edilmesi TfA moleküllerinin sadece bir kısmının başlatma ile ilgilendiğini göstermektedir. ($DP_n > [M]_0 / [I]_0 \rightarrow$ ya M_0 büyük yada I_0 küçük, M_0 sabit olduğundan I_0 küçüktür.)

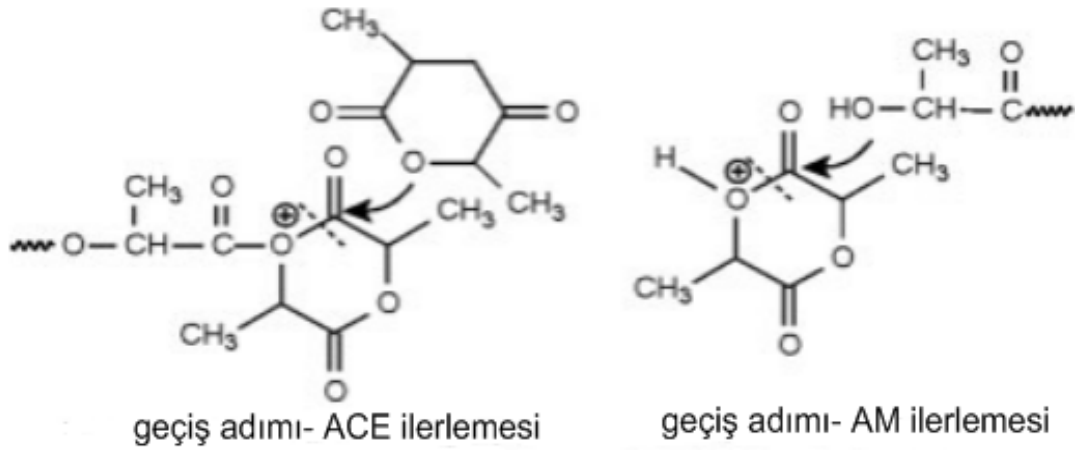
Laktik asitin katyonik polimerizasyonunda başta katılan alkol ve dioller olmaksızın ilerlemenin AM mekanizmasına göre olduğu, deneysel sonuçların açıklanmasını sağlamaktadır. Oksijen içeren heterosikliklerin tipik katyonik halka açılma polimerizasyonuna ters şekilde AM mekanizmasının ACE'den daha etkin olduğu bulunmuştur. Bu durumun nedeni olarak;

1) Eter ve alkollere kıyasla esterler düşük bazlıkta;

* AM mekanizmasının ACE ile ne ölçüde yarışacağı, monomer ve HO- grubunun bazlığına bağlı

* LA'ın düşük bazlığı, protonlanan LA ve HO-grubunun reaksiyonunu destekliyor.

2) Laktik asit molekül halkası dört bileşen içermektedir. (2 metil grubu ve 2 karbonil oksijeni)



Şekil 3.4 ACE ve AM mekanizmaları ile L,L-laktit büyümesinde geçiş basamakları

ACE mekanizmasında transfer için, 2 halka yaklaşmalıdır. Kalabalık gruplar nedeni ile yakınlık zorlaşmaktadır. AM mekanizmasında transfer için, protonlanan monomer, uç grubu hidroksil olan lineer zincire yaklaşılmaya çalışılmaktadır ve bu durumda sterik etki daha az etkilidir. Laktonların katyonik polimerizasyonunda alkilleyici ajanların ve Lewis asitlerinin ilerlemeyi sağladığı bilinmektedir. Ancak laktik asit halkasının yapısı, ACE mekanizmasının ilerleme hızını azaltmakta ve $[LA] \gg [HO^-]$ durumunda bile ACE mekanizması AM mekanizması ile yarışmamaktadır. ACE ve AM mekanizmaları ile L,L-laktit büyümesinde geçiş basamakları Şekil 3.4'te verilmiştir.

Hyon vd. (1997), değişik molekül ağırlıklara sahip PLA eldesi için katalizör derişimi, polimerizasyon süresi ve sıcaklığın etkisini L-laktik asit monomeri kullanarak incelemişlerdir.

Polikondensasyon; L-laktik asit çözeltisinin dehidratasyonu 120°C ve atmosferik basınçta başlatılmış ve sıcaklık kademeli olarak 180°C'ye getirilmiştir. Su distillenmeyi bıraktığında basınç 760mmHg'dan 100 mmHg'ya düşürülmüştür. Böylece laktik asitin kondensasyon reaksiyonu hızlanmış, tekrar distillenmeye başlamıştır. Son olarak 180°C'de 25 mmHg'da 25 saat tutulmuştur. Reaksiyon sonrası balonda kalan kısım oligomer olarak alınmıştır. L-laktik asitin polikondensasyon koşulları ve elde edilen ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları Çizelge 3.4'te verilmiştir.

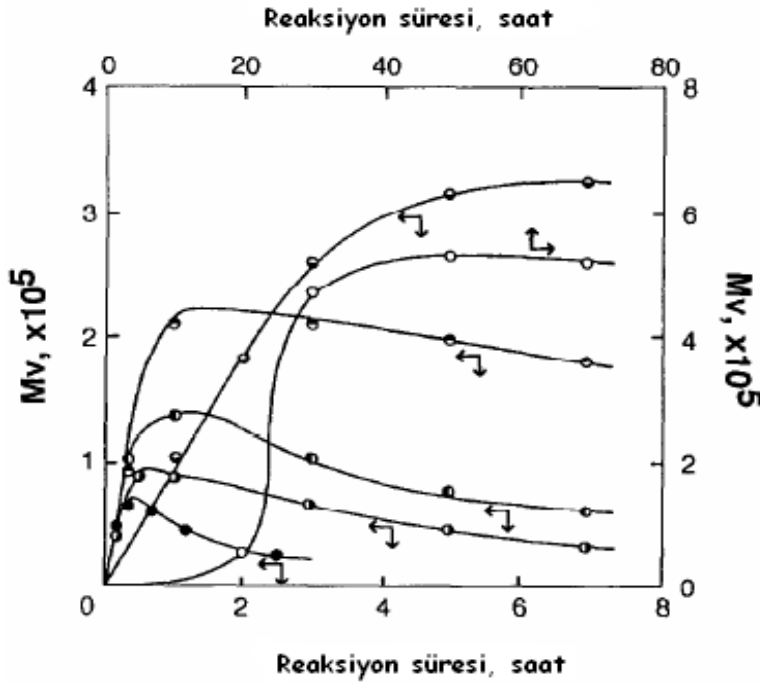
Çizelge 3.4 L-laktik asitin polikondensasyon koşulları ve molekül ağırlıkları

Sıcaklık (°C)	Basınç (mmHg)	Süre (h)	M_w
120	760	5	—
120–180	760	5	1600
180	760–100	5	3000
180	100–25	5	6000
180	25	5	10 500
180–200	25	5	12 500
200	5	3	16 000

Laktit monomerinin sentezi; Laktit monomerleri depolimerizasyon ile silik bileşenlerin inorganik metal tuzlar katalizörlüğündeki sentezi metodu baz alınarak hazırlanmıştır. Polikondensasyon ile oligomer sentezinde kullanılan balona antimon trioksit (Sb_2O_3) tozu (oligomere göre %0.1 (g)) katılmıştır. Laktit monomerinin üretimi için oligomerik PLA'nın depolimerizasyonu, oligomer sentezi için gerekli basınçtan daha düşük bir basınçta gerçekleştirilmiştir. Laktit monomerleri sıcaklık 150-180°C'ye kademeli olarak çıkartılırken (180-220°C'de tutuluyor) ve basınç 2 mm Hg 'ya indirgenmişken oluşmaya başlamıştır (verim %75).

Polimerizasyon: Laktitin halka açılma polimerizasyonu yığın fazda kalay oktat (kalay(II) 2-etilhegzanat) katalizörü varlığında gerçekleştirilmiştir. Monomer ve katalizörün etil eter çözeltisi Pyrex ampüle konulmuştur. Ampül 10⁻³mmHg'ya kadar vakumlandıktan sonra sarmalanmıştır. Ampül, silikon yağ banyosunda 120-220°C'de tutulmuş ve monomer eriyene ve katalizör eriyen monomerle iyice karışana kadar çalkalanmıştır. Reaksiyon sonunda ampul 25°C'ye getirilmiştir. Polimerizasyon ürünü

saflaştırma için diklorometanda çözülmüş ve metanolde çöktürülmüştür. Laktik asit oligomerlerinin ortalama mol kütlesi analizi GPC’de yapılmıştır. Bu amaçla 4 kolon kullanılmıştır. (Microstyrogel 10^6 , 10^5 , 10^4 , 10^3 Å normal gözenek büyüklüğü içeren kolonlar). Hareketli faz tetrahidrofurandır. Kalibrasyon için polistiren kullanılmıştır.



Şekil 3.5 %0.05 (g) katalizör derişiminde reaksiyon süresi ve sıcaklığın polimer ortalama mol kütlesine etkisi ○:120°C, ●:140°C, ▲:160°C, ▼:180°C, □:200°C, ■:220°C.

En yüksek ortalama mol kütlesi ve verim %0.05 (g) katalizör derişiminde sağlanmıştır. Şekil 3.5’te 120–220°C sıcaklık aralığında çalışıldığında elde edilen poli-L-laktitlerin zamana karşı molekül ağırlıkları verilmiştir.

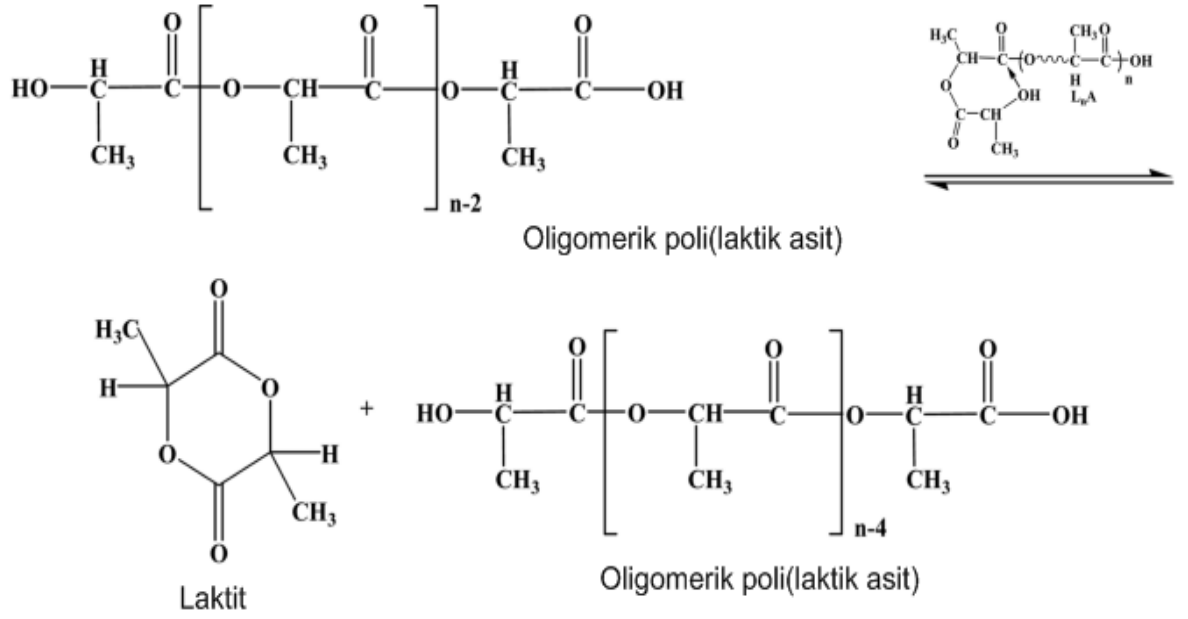
Poli-L-laktitlerin ortalama mol kütlesi ve verim polimerizasyonun başlangıç aşamasında zamanla artmakta daha sonra azalmaktadır. Bu durum yüksek sıcaklıklarda daha belirgindir. Yüksek sıcaklıklarda depolimerizasyonun hızlanması ortalama mol kütlesindeki düşüğe neden olabilmektedir. Ortalama mol kütlesinin zamanla artması L-laktitin halka açılma polimerizasyonunun sadece zincir reaksiyonuyla değil, aynı zamanda basamaklı-büyüyen reaksiyon mekanizmasına göre ilerlediğinin göstergesidir. Bu durumun halka açılma mekanizmasına göre polimerleşen başka silik ester türlerinde

de görüldüğü bilinmektedir. Yüksek polimerizasyon sıcaklıklarında monomer dönüşümündeki düşüş, polikondensasyona benzer olarak oluşan polimerin termal depolimerizasyonundan kaynaklanmalıdır.

Yoo vd. (2006), oligomerik PLA'dan laktit üretim koşullarını optimize etmek için sıcaklık, basınç, PLA ortalama mol kütlesi ve katalizör türünün etkisini incelemiştir. Yapılan çalışmada amaç, yüksek verim ile yüksek optik saflıkta laktit eldesidir. Laktitin optikçe saflığı son ürünün kalitesini etkilemektedir. Laktit üretiminde verimi maksimize ederken rasemizasyonu minimize etmek için birçok katalizör kullanılmıştır. Bunların arasından Sn-temelli katalizörler sahip oldukları üç özellik nedeniyle laktit sentezinde en etkilidirler; yüksek sıcaklıklarda düşük rasemizasyon derecesi, ağır metal katalizörlere göre oldukça az toksiklik, PLA'dan ayrılmaları için saflaştırma prosedürünün bilinmesi.

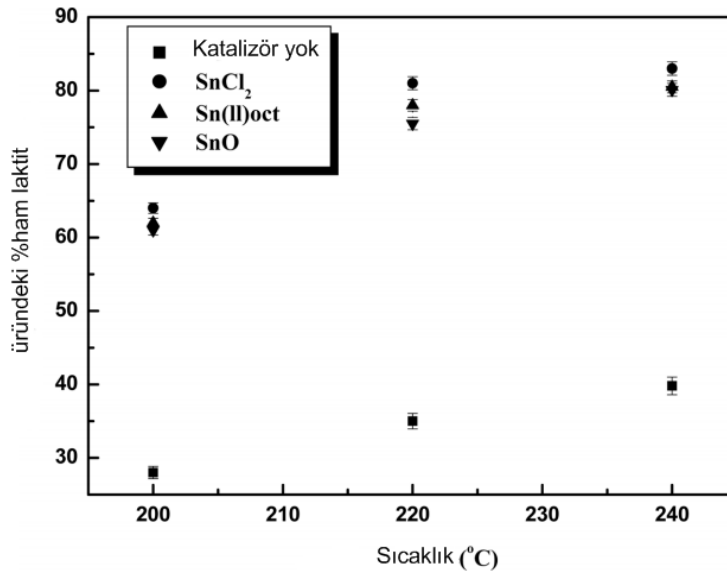
Ön polimer sentezi; Oligomerik PLA eldesi için, %90'lık L-laktik asit çözeltisinin katalizör olmaksızın 200°C ve azot atmosferinde 6 saat boyunca suyu uzaklaştırılmıştır. Değişik ortalama mol kütlesine sahip oligomerik PLA'lar için 10-20 mmHg arasında çalışılmıştır. *Laktit sentezi;* Ön polimer ve belli miktarda Sn- katalizörü balona konulmuştur. Balon ısıtılmış ve sonra belli bir basınç ve sıcaklığa düşürülerek ham laktitin distilasyon ile dışarı atılması ve haznede birikmesi sağlanmıştır. Hazne, ham laktitin katılmasını önlemek amacı ile 90°C'deki yağ banyosuna batırılmıştır. Distilasyon reaksiyonu 2 saatte tamamlanmıştır.

Laktit eldesi Şekil 3.6'da verildiği gibidir. OH uç gruplarının reaksiyonu sonucunda, laktit, oligomerik PLA'dan elde edilmektedir. Bu reaksiyonda, PLA karbonil grubundaki karbon atomları, SnO katalizörü ile olan etkileşimi nedeniyle kısmen pozitif yüklü durumda olan OH uç grupları tarafından saldırıya uğrarlar.



Şekil 3.6 Oligomerik PLA'dan laktit eldesi

600 Da ortalama mol kütledeki PLA'nın 20 mmHg ve %0.1 (g) katalizör derişiminde depolimerizasyonuna katalizörlerin etkisi Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7 Değişik katalizörler için sıcaklıkla üründeki %ham laktit oranının değişimi

Ham laktit; D-laktit, L-laktit, mezo-laktitin yanı sıra laktik asit ve su içermektedir. D,L-laktit, L-laktite ek olarak az miktarda D-laktit anlamına gelmektedir. Çünkü başlangıç maddesi olarak L-laktit kullanılsa da rasemizasyon kaçınılmazdır. Artan sıcaklık ile

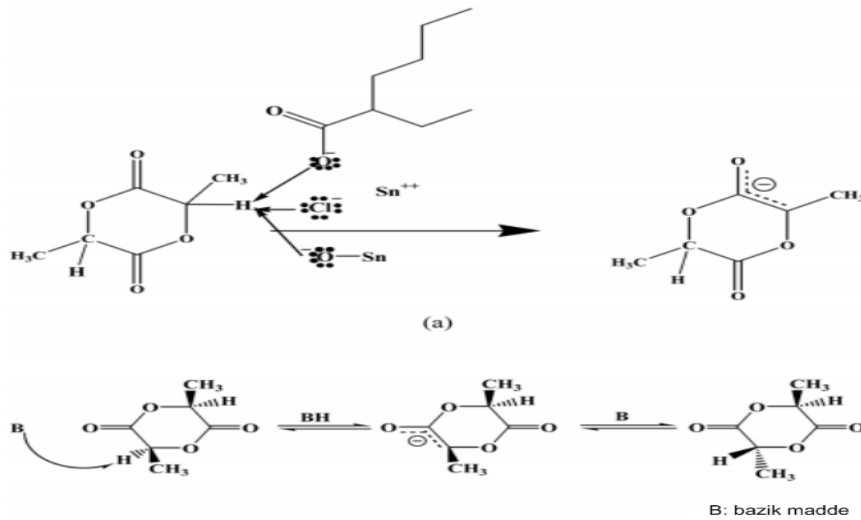
üründeki %ham laktit artmıştır. Çünkü depolimerizasyon reaksiyonunun hızı artan sıcaklık ile artar. Katalizör kullanımı, üründeki %ham laktit oranını 2 katına çıkartmıştır. PLA dönüşümü $\text{SnCl}_2 > \text{SnO}_2 > \text{SnO}$ sırasındadır ve katalizörlerin çözünürlüklerindeki farklılara dayanmaktadır. SnO çözünürlüğü en azdır.

$$\% \text{üründeki ham laktit} = \left(\frac{\text{Üretilen ham laktit miktarı (g)}}{\text{Reaktöre konulan PLA miktarı (g)}} \right) \times 100(\%)$$

$$\text{Laktit verimi (\%)} = \left(\frac{\text{Üretilen laktit (D,L- ve mezo laktit) miktarı (g)}}{\text{Üretilen ham laktit miktarı (g)}} \right) \times 100(\%)$$

$$\text{D,L-laktit fraksiyonu (\%)} = \left(\frac{\text{Üretilen D,L-laktit miktarı (g)}}{\text{Üretilen laktit (D,L- ve mezo laktit) miktarı (g)}} \right) \times 100(\%)$$

Hem laktit verimi hem de D,L-laktit fraksiyonu artan sıcaklık ile azalmaktadır. Sn-temelli katalizörler kullanıldığında D,L-laktit fraksiyonu azalmaktadır. Bu durum laktitin deprotonasyonu ile açıklanabilir. Laktitin α -protonu asidik olduğu için, zayıf bazlara karşı duyarlıdır. Kullanılan katalizörlerin bitiş grubu (oktat, klorid veya oksit) baziktir. Böylece, laktiti kolayca deproton ederler (Şekil 3.8.a.) D,L-laktit fraksiyonu Sn-temelli katalizörler arasında SnO kullanımında daha yüksektir. Artan sıcaklıkla deprotonasyon prosesi hızlanmaktadır. Deprotonasyon, rasemizasyon için temel yoldur; laktitin bir yüzünden ayrılan protonun aynı molekülün karşı yüzüne eklenmesi ile oluşmaktadır (Şekil 3.8.b.)



Şekil 3.8.a. katalizörlerin bazik uç grubu ile laktitin deprotonasyonu
b. deprotonasyon ile laktitin rasemizasyonu

Daha düşük rasemizasyon ve daha yüksek verim, düşük basınçlarda elde edilmiştir. PLA dönüşümü, 1380 ortalama mol kütlesine sahip oligomerik PLA kullanıldığında maksimize edilmiştir. Artan ortalama mol kütlesi (M_w) ile laktit verimi artmış ancak D,L-laktit fraksiyonu düşmüştür. En düşük rasemizasyon derecesi ve en yüksek dönüşüm %0.1 (g) katalizör derişiminde elde edilmiştir. SnO katalizörünün miktarı 0.025'ten %0.2 (g)'e yükseltirken D,L-laktit fraksiyonu % 92.2'den 89.5'e düşmüştür. Çünkü yüksek katalizör derişimi yan reaksiyonların oluşumunu arttırmaktadır.

Korhonen vd. (2001) çalışmalarında, yüksek molekül ağırlıklı polilaktit sentezine, değişik sayıda hidroksil grubu içeren alkollerin etkisini vermişlerdir. Deneylerde, monomer olarak; D,L-laktit, L,laktit, yardımcı başlatıcı olarak; benzil alkol, 1,4-bütanediol, pentaeritritol, poligliserin-06 ve poligliserin-10 ve halka açılma polimerizasyonu katalizörü olarak Sn(II)2-etilhegzanat ($Sn(Oct)_2$) kullanılmıştır.

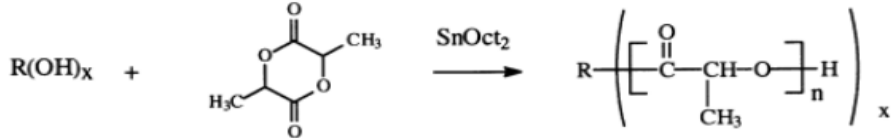
$Sn(Oct)_2$ ile başlatılan polimerizasyon için değişik mekanizmalar önerilse de; $Sn(Oct)_2$ 'ın öncelikle kalay alkoksitleri vermek üzere hidroksil grup içeren bileşiklerle etkileştiği ve bu kalay alkoksitlerin polimerizasyonda asıl başlatıcı olduğu mekanizma kabul görmektedir. İlerleme, başka bir alkol molekülüne zincir transferi ile durabilmektedir. Bu durum, Ortalama mol kütlesi, monomer: yardımcı başlatıcı oranına dayanan hidroksil-sonlu polimerler veren polimerizasyona neden olmaktadır.

Büyüyen zincir sonu sayısını arttırdığı için yardımcı başlatıcının yüksek hidroksil içeriği polimerizasyonu hızlandırmaktadır. Kısa reaksiyon süresinde, yardımcı başlatıcı olarak poligliserin kullanıldığında yüksek molekül ağırlıklı polilaktit hazırlanabilirliği üzerine çalışılmıştır. Poligliserin, dipentaeritritol veya sorbitole göre daha çok hidroksil grup içeren bir bileşiktir.

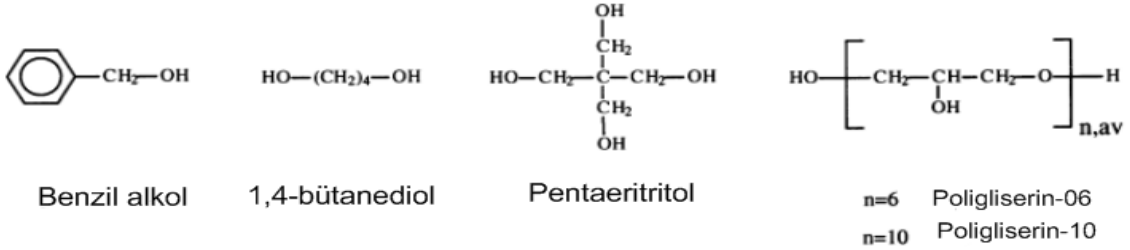
Poli(D,L-laktit) oligomerleri; Monomer, uygun miktardaki yardımcı başlatıcı ve 0.02mol% $Sn(Oct)_2$ ile reaktöre beslenmiştir. Reaksiyon 160°C'de 3 saat azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Yardımcı başlatıcı:monomer molar oranı 1:100 ile 12,5:100 arasında değişmektedir.

Yüksek molekül ağırlıklı poli(L-laktit); Reaktör polimerizasyon sıcaklığı olan 200°C'ye ısıtılmıştır. Yardımcı başlatıcı, Sn(Oct)₂ (%0.03 (mol)) ve L-laktit karışımı reaktöre beslenmiş ve polimerizasyon azot atmosferinde 60-75 dk yürütülmüştür. Aşağıda, kullanılan yardımcı başlatıcılar ve polimerizasyon reaksiyonu verilmiştir.

Reaksiyon



Yardımcı başlatıcılar

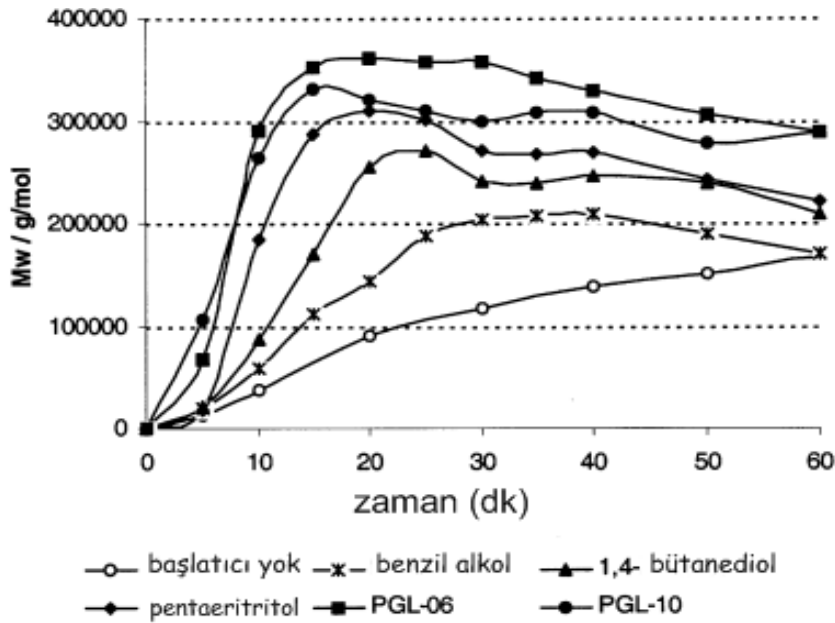


Polilaktit oligomerleri için, artan başlatıcı içeriği ile sayıca ortalama Ortalama mol kütlesi azalmıştır (Çizelge 3.5). Oligomerlerin termal özellikleri DSC ile belirlenmiştir. Başlatıcı/laktit oranı arttıkça camsı geçiş sıcaklığı azalmaktadır.

Çizelge 3.5 Düşük molekül ağırlıklı polilaktitlerin özellikleri

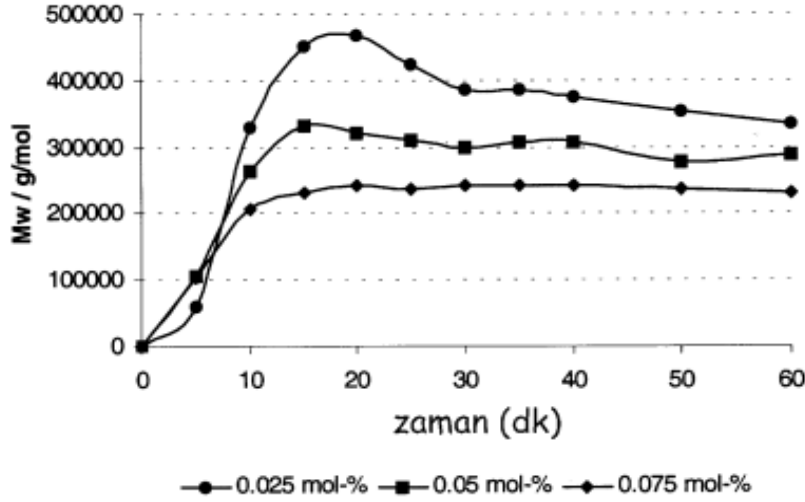
başlatıcı	BD			PERYT			PGL-06			PGL-10
	3/100	5/100	10/100	5/100	8/100	12.5/100	1/100	3/100	5/100	5/100
başlatıcı/laktit fonksiyonlu grup	2	2	2	4	4	4	8	8	8	12
<i>GPC</i>										
M_n (GPC) (g/mol)	8200	5100	2600	4000	2800	1700	15,700	5400	3500	3000
M_w (GPC) (g/mol)	10,600	6300	3200	5400	3300	2200	19,800	6600	4300	3700
MWD	1.3	1.2	1.2	1.4	1.2	1.3	1.3	1.2	1.2	1.2
<i>DSC</i>										
T_g (°C)	38	30	17	34	27	15	42	30	23	18

Yardımcı başlatıcı:laktit oranı, polimerin ortalama mol kütlesini kontrol ettiği için, *yüksek molekül ağırlıklı polimer* eldesinde başlatıcı oranı düşük olmalıdır. Ancak, polimerizasyondaki toplam hidroksil grup derişimi başlatıcıdaki hidroksil grup sayısının artması ile artar. Polimerizasyon hızı ve başlatıcıdaki hidroksil grup sayısı arasındaki ilişkiyi bulabilmek için 200°C’de Sn(Oct)₂ katalizörlüğünde farklı sayıda hidroksil grup içeren başlatıcılar ile yüksek molekül ağırlıklı polimerler sentezlenmiştir. Polimerizasyonlar 1 saat sürdürülmüştür. Bazı durumlarda daha kısa süreler maksimum ortalama mol kütlesine ulaşmakta yeterli olmuştur ancak polimerizasyonun sürdürülmesi ile yüksek hidroksil içeriğinin polimerin bozunmasına olan etkisi gözlenmiştir. Zamanla ortalama mol kütlesindeki değişim değişik başlatıcılar için Şekil 3.9’da verilmiştir. Kalay oktatın tek başına kullanıldığı duruma göre, başlama ve ilerleme bütün başlatıcılar ile gelişmiştir. En yüksek hidroksil grup içeriğine sahip PGL-10 kullandığında, polimerizasyonun en hızlıdır. Bu durum daha yüksek sayıda büyüyen zincirler ile açıklanabilir. Daha hızlı polimerizasyona ek olarak, başlatıcıdaki hidroksil grup sayısında olan artış daha yüksek ortalama mol kütlesi sağlamaktadır. Polimerizasyon hızlı olduğu için, ortalama mol kütlesi artışı esnasında, polimerin bozunması için daha az zaman kalmaktadır. Tüm polimerlerde bir maksimumdan sonra ortalama mol kütlesi düşmektedir.



Şekil 3.9 Başlatıcıların polilaktit ortalama mol kütlesine etkisi

Başlatıcı derişimindeki değişimin polimerizasyona etkisi PGL-10 için incelenmiştir (Şekil 3.10). Derişim 0.025'ten 0.05mol%'ye çıkartıldığında, maksimum ortalama mol kütlesine ulaşmak için gereken süre 20 dakikadan 15 dakikaya düşmüştür. Ancak PGL-10 derişimi 0.05'ten 0.075 mol%'e çıkartıldığında polimerizasyon hızındaki bu artış gözlenememiştir.



Şekil 3.10 PGL-10 derişiminin polilaktit ortalama mol kütlesine etkisi

Başlatıcının en düşük derişiminde ortalama mol kütlesi en yüksektir. Bu durum, monomer:başlatıcı oranının ortalama mol kütlesini kontrol ettiğini göstermektedir. Başlatıcı derişimi, polimerlerin bozunma hızını da etkilemektedir: düşük derişimlerde ortalama mol kütlesindeki düşüş daha hızlıdır.

Çizelge 3.6 Maksimum dönüşümlerde yüksek molekül ağırlıklı polilaktitlerin özellikleri

başlatıcı	miktar (%mol)	zaman (dk)	X_{GAC} (%)	X_{NMR} (%)	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	MWD	T_g (°C)	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH (J/g)
başlatıcı yok	-	75	94	90	1,60,000	82,000	2	53	172	91	43
BD	0.05	25	95	90	2,34,000	1,20,000	2	53	173	93	40
PERYT	0.05	20	94	92	3,09,000	1,65,000	1.9	53	172	93	37
PGL-06	0.05	20	96	94	3,62,000	1,76,000	2.1	53	170	93	38
PGL-10	0.05	15	95	92	3,33,000	1,94,000	1.7	54	168	94	37
PGL-10	0.025	20	96	91	4,68,000	2,01,000	2.3	53	170	93	38
	0.05	15	95	92	3,30,000	1,94,000	1.7	54	168	94	37
	0.075	15	96	94	2,31,000	1,53,000	1.5	52	165	95	38

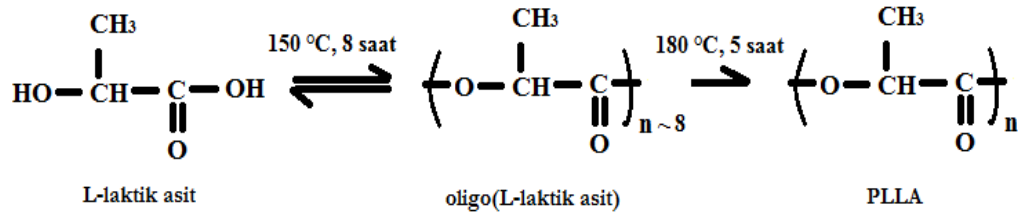
Çizelge 3.6’te yüksek molekül ağırlıklı polilaktitlerin özellikleri verilmiştir. Poligliserin kullanımında daha düşük erime sıcaklıkları (T_m) elde edilmiştir. Erime etalpileri yaklaşık olarak aynıdır. Bu da polimerlerin kristalliklerinin yaklaşık aynı seviyede olduğu göstermektedir. Artan hidroksil grup içeriği maksimum dönüşümlerde düşüşe neden olmamıştır.

3.3 Erime ve Erime/Katı Polimerizasyonları İle Poli(laktik asit) Sentezi

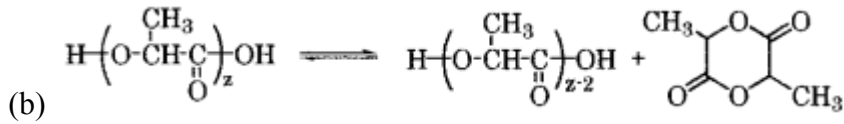
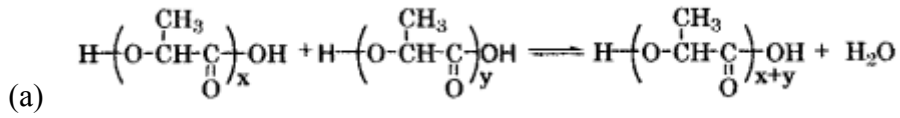
Moon vd. (2000), erime polikondensasyonunda basit Sn(II)-temelli katalizörlerin kullanımına göre daha kısa reaksiyon süresinde yüksek molekül ağırlıklı PLLA (M_w > 100,000) elde etmek için Sn(II) katalizörlerini aktive edecek proton asitlerinin kullanımı ile polimer eldesi üzerine çalışmışlardır. Polimerizasyon iki adımda gerçekleştirilmiştir.

Oligomerizasyon : %90 (g) laktik asit çözeltisinin 200 gramı 150 °C’de başlangıçta atmosferik basınçta 2 saat daha sonra indirgenmiş basınçta (100 mm Hg) 2 saat, son olarak da 30 mm Hg basınçta 4 saat dehidratasyona uğratılmış ve oligo(L-laktik asit) OLLA elde edilmiştir. Polimerizasyon derecesi 8 [¹H NMR ile] ve sayıca ortalama mol kesri 570 Da olarak bulunmuştur.

Polikondensasyon: 300 mL üç ağızlı balon, mekanik karıştırıcı ve reflux kondenser içermektedir. Kondenser, soğuk kapandan geçirilerek vakum sistemine bağlanmaktadır. 20 gr OLLA balona konularak belirlenen miktarlarda kalay(II) klorür dihidrat ve proton asiti ile karıştırılmıştır. Karışım 180°C’ye mekanik karıştırma altında ısıtılmıştır. Sistem basıncı kademeli olarak 10 mm Hg’ya düşürülmüştür. Reaksiyon ilerledikçe ortam viskozitesi artmıştır, oluşan küçük miktardaki L-laktit reflux kondenserde reflux edilmiştir. Reaksiyon sonunda balon soğutulmuş, ürün kloroformda çözülmüş, dietileterde çöktürülmüştür. Elde edilen lif şeklinde katı, filtreden geçirilmiş ve vakumda kurutulmuştur (ortalama verim %67). Maddelerin yapıları ile deney adımları aşağıda verilmiştir.



Laktik asitin polikondensasyonu iki reaksiyon dengesiyle ilgilidir: esterifikasyon için dehidrasyon dengesi (a) ve PLLA'nın D-laktite dönüştüğü depolimerizasyon aşamasındaki halka-zincir dengesi (b)



Yüksek molekül ağırlıklı PLLA için, iki denge reaksiyonunun paralel olarak kontrolü gerekmektedir. Dehidratif polikondensasyonu ilerletmek için yüksek sıcaklık ve yüksek vakum koşullarında çalışıldığında depolimerizasyonu indükleyeci olarak, L-laktitin buharlaşması da desteklenmektedir. Çözelti polikondensasyonu ile, halka-zincir dengesinde oluşan L-laktit, PLLA depolimerizasyonu gerçekleşmeksizin, çözücü geri akımı ile reaksiyon sistemine geri beslenmektedir. Erime polikondensasyonunda ise, dehidratif reaksiyonu aktive, L-laktit oluşumunu deaktive edecek katalizör seçimleri yapılmaktadır.

Bu çalışmada bir çok katalizör test edilmiştir. Katalizör taramasında, kondensasyon ilerledikçe, reaksiyon sisteminin polaritesinin büyük ölçüde değiştiği ve bu durumun katalizör aktivitesinin de değişmesiyle sonuçlandığı görülmüştür. Başlangıçtaki laktik asit ve onun birincil kondensatları karboksil ve hidroksil gruplarını büyük oranda içermekte bu da yüksek polaritede reaksiyon sistemine neden olmaktadır. Oluşan PLLA

daha az polar ester grupları içermekte, polaritede büyük düşüş olmaktadır. Polaritedeki bu değişim, katalizör aktivitesini düşürmektedir. Bazı katalizör sistemlerinde, direk başlangıç laktik asite eklenince aktivite tamamen kaybedilmektedir.

OLLA, termal dehidrasyonla hazırlanmıştır. Katalizör olmaksızın ısı dehidrasyona devam edilmesi ile yüksek ortalama mol kütlesi sağlanamamaktadır. Laktik asitin dehidratif kondensasyonu karboksil gruplarının kendinden katalizörlüğüyle yürümektedir. Kondensasyon ilerledikçe, karboksil gruplarının miktarı düşmekte ve kondensasyon reaksiyonunun hızı azalmaktadır.

Polikondensasyonda, reaksiyon sıcaklık ve basıncının dengelenmesi, dengede oluşan L-laktitin sistemden PLLA ile ayrılmasını önlemek için önemlidir. Sn(II) katalizörlerinin kullanımında, en uygun reaksiyon sıcaklığı 180°C (PLLA erime noktasından çok az yüksek) ve basıncı 10 mmHg olarak belirlenmiştir. Fiziksel özelliklerin yeterli olabilmesi için, ortalama mol kütlesi (M_w) en az 70,000 olmalıdır. Bu amaçla; metalik, non-metalik, organik, inorganik, homojen ve heterojen yapıda katalizörler denenmiştir. Çizelge 3.7’de değişik katalizörler ile OLLA’nın erime polikondensasyonunun sonuçları verilmiştir. En iyi katalizörler kalay oksit ve kalay klorid olarak belirlenmiştir. Kalay klorürün reaksiyon ortamında çözünürlüğü daha iyi olduğu için deneylerin devamında kullanılmıştır.

Çizelge 3.7 Değişik katalizörler ile OLLA’nın erime polikondensasyonunun sonuçları

	katalizör	katalizör/OLLA (wt %)	sıcaklık (°C)	zaman (h)	basınç (torr)	M_w^a	Verim (%)
1	GeO ₂	0.8	180	20	10	28,000	73
2	Sb ₂ O ₃	0.1	200	30	20	20,000	25
3	ZnO	0.1	200	30	20	36,000	35
4	Fe ₂ O ₃	0.1	200	8	1	20,000	23
5	Al ₂ O ₃	8.5	200	30	20	27,000	42
6	SiO ₂	0.8	180	20	10	11,000	58
7	TiO ₂	0.8	180	20	10	11,000	64
8	SnO	0.2	180	20	10	50,000	36
9	SnCl ₂ · 2H ₂ O	0.4	180	20	10	41,000	43
10	TSA	0.34	180	10	10	17,000	70

Erime polikondensasyonunda, yukarıda verilen katalizörlerin kullanımı sırasında üründe beyazdan kahverengi ve siyaha doğru renk değişimi olmaktadır. Renk değişimi değişik proton asitlerinin kullanımı ile önlenmiştir. Proton asiti olarak; borik asit (BA), m-fosforik asit (MPA) ve p-toluensülfonik asit monohidrat (TSA) termal kararlılıkları ve uçuculuklarının az olması nedeniyle seçilmiştir (Çizelge 3.8).

Çizelge 3.8 OLLA'nın erime polikondensasyonuna proton asitlerinin etkisi

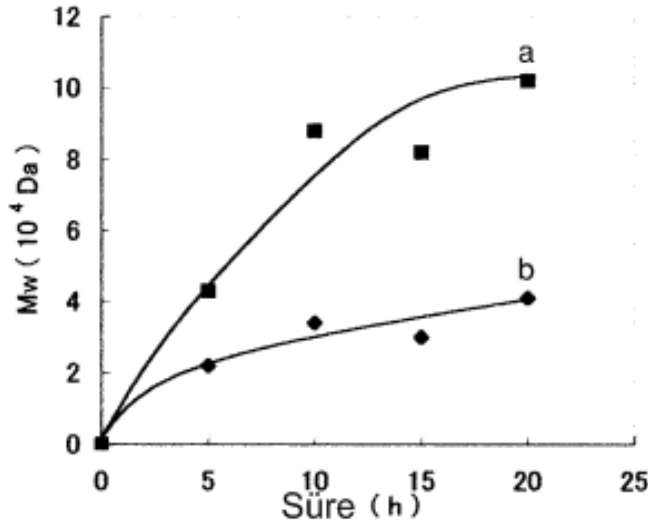
Deney no	Katalizör sistemi ^b	molar oran proton asiti/ SnCl ₂ · 2H ₂ O	Süre (h)	Ürün			Görünüş
				M _w (10 ⁴ Da) ^c	M _w /M _n ^c	Verim(%)	
1	SnCl ₂ · 2H ₂ O	0.0	5	2.2	1.4	97	mumsu siyah
2	SnCl ₂ · 2H ₂ O + BA	0.5	5	2.3	1.5	97	beyaz toz
3		1.0	5	1.6	1.5	98	
4		1.5	5	2.6	1.4	96	
5	SnCl ₂ · 2H ₂ O + MPA	0.2	5	3.2	1.6	97	beyaz katı
6		0.5	5	3.3	1.5	96	
7		1.0	5	1.2	1.4	96	
8		1.5	5	0.8	1.7	97	
9	SnCl ₂ · 2H ₂ O + TSA	0.5	5	2.7	1.5	97	beyaz lifler
10		1.0	5	4.3	1.6	95	
11		1.5	5	2.4	1.7	96	

^a 10 gr OLLA (n=8), 180°C, 5 saat, 10 mmHg

^b OLLA'ya göre %0.4 (g) SnCl₂.2H₂O

^c GPC ile analizlenmiştir. Taşıyıcı faz: kloroform, standart: polistiren

Molar oranı 1 olan (TSA/ SnCl₂.2H₂O) katalizör sistemi kullanımında en yüksek ortalama mol kütlesi elde edilmiştir. BA kullanımında ortalama mol kütlesi belirgin ölçüde artmamıştır. MPA kullanımında küçük bir artış sağlanmıştır. Çizelge 3.8'de, TSA/ SnCl₂.2H₂O katalizör sisteminin kullanımı ile 43000 Da ortalama mol kütlesine ulaşıldığı görülmektedir. TSA, proton asiti olarak seçildikten sonra reaksiyon süresinin ortalama mol kütlesine olan etkisi araştırılmıştır. Reaksiyon, 20 saat boyunca devam ettirilmiştir (Şekil 3.11).



Şekil 3.11 PLLA ortalama mol kütlesinin zamanla değişimi
a. TSA/ SnCl₂.2H₂O (1:1), b. SnCl₂

Moon vd. (2000) çalışmalarında, yüksek molekül ağırlıklı PLLA'yı Sn(II) bileşiklerini ko-katalizör görevindeki proton asitleri ile aktive ederek direk erime-polikondensasyonu ile elde etmişlerdir. Bu ikili katalizör sistemleri, polikondensasyonun rasemizasyon olmadan gerçekleşmesini sağlamakta ve ortalama mol kütlesi (M_w) 100,000 Da'a ulaşan polimerin renk değiştirmesini engellemektedir. Ancak, erime polikondensasyonu indirgenmiş basınçta PLLA'nın erime sıcaklığının üzerinde yürütülürse, halka (L-laktit)/zincir (PLLA) dengesi ile oluşan laktitin buharlaşması nedeniyle başlangıç laktik asite göre polimer verimi %60 olmaktadır. Buna ek olarak, 100,000 Da olarak elde edilen molekül ağırlığı, L-laktitin halka açılma polimerizasyonu ile elde edilen PLLA'dan çok daha düşük düzeydedir.

Moon vd. (2003), laktik asitin erime polikondensasyonunda SnCl₂.2H₂O ve yardımcı-katalizör olarak metal alkoksitlerin kullanımı incelemiştir. Proton asitleri yerine, okso asitler gibi metal-oksi bileşiklerinden oluşan asidik bileşiklerin Sn(II) katalizörlerinin aktivasyonuna olan etkisi test edilmiştir. Deneylede 20 gr OLLA balona konularak belli miktarlarda SnCl₂.2H₂O ve metal alkoksit eklenmiştir. Karışım, mekanik karıştırma altında 180°C'ye ısıtılmıştır. Sistem basıncı kademeli olarak 10 mmHg'ya düşürülmüştür. Balon soğutulup içerik kloroformda çözülmüş ve dieterde çöktürülmüştür. Oluşan fibröz katı filtrelenmiş ve vakum altında kurutulmuştur.

Laktik asitin erime polikondensasyonu için bazı metal alkoksitler katalizör ve yardımcı katalizör olarak incelenmiştir (Çizelge 3.9).

Çizelge 3.9 Değişik katalizör sistemleri ile OLLA erime polikondensasyonunun sonuçları ^a

	Katalizör (wt%) ^b	Yard. katalizör c	Polimer verimi (%)	M_n^e (10^4 Da)	M_w/M_n^e (10^4 Da)	T_m^f (°C)	$[\alpha]_D^{25}$ (deg)	OP ^g (% ee)	Görünüm
1	Al(O'Pr) ₃ (0.2wt%)	—	65	0.3	1.5	nd ^h	-116	74	Beyaz toz
2	Ti(O'Pr) ₄ (0.2wt%)	—	66	0.7	1.5	nd	-98	63	Siyah balmumu
3	Y(O'Pr) ₃ (0.2wt%)	—	67	0.5	1.5	nd	-132	85	Beyaz toz
4	Ge(OEt) ₄ (0.2wt%)	—	73	2.9	1.7	157	-128	82	Beyaz toz
5	Si(OEt) ₄ (0.2wt%)	—	77	0.4	1.9	nd	-120	77	Beyaz toz
6	SnCl ₂ ·2H ₂ O (0.4wt%)	—	37	2.6	1.6	nd	-93	60	Siyah balmumu
7	SnCl ₂ ·2H ₂ O (0.2wt%)	Al(O'Pr) ₃	13	2.7	1.2	153	-138	88	Sarımsı kahverengi toz
8	SnCl ₂ ·2H ₂ O (0.2wt%)	Ti(O'Pr) ₄	38	5.7	1.4	147	-119	76	Kahverengi fibril
9	SnCl ₂ ·2H ₂ O (0.2wt%)	Y(O'Pr) ₃	37	1.0	1.3	139	-156	100	Sarımsı kahv. toz
10	SnCl ₂ ·2H ₂ O (0.2wt%)	Ge(OEt) ₄	65	3.7	1.7	155	-135	87	Beyaz fibril
11	SnCl ₂ ·2H ₂ O (0.2wt%)	Si(OEt) ₄	78	2.2	1.7	nd	-120	77	Sarımsı kahv. balmumu
12	SnCl ₂ ·2H ₂ O (0.4wt%)	TSA ^d	41	5.8	1.7	150	-142	91	Sarımsı kahv. fibril

^a 10 gr OLLA ile 180°C ve 10 mmHg'da 10 saat reaksiyon, ^b OLLA'ya göre, ^c SnCl₂·2H₂O'ya göre (2.2 eşdeğerli), ^d p-Toluen sülfonik asit, SnCl₂·2H₂O ile eşmolar oranda, ^e Polistiren standardına göre GPC ile analizlenmiştir. (hareketli faz: kloroform, 35°C), ^f DSC ile analizlenmiştir. (ısıtma hızı :10°C/dk), ^g Polimerlerin optik saflıkları, ^h nd, belirlenmedi

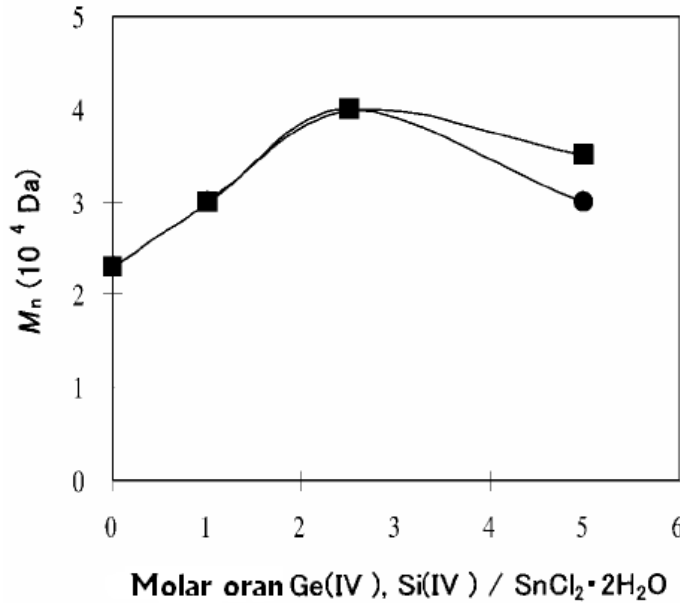
Tek katalizör kullanımında, Al(OPr)₃, Ti(OPr)₄, Y(OPr)₃, Si(OEt)₄ ile düşük molekül ağırlıklı polimerler elde edilmiştir. Ge(OEt)₄ ve SnCl₂·2H₂O 30000 Da aşmasa da tek olarak kullanıldıklarında diğer katalizörlere göre daha iyi sonuçlar vermişlerdir. Buradan tek kullanılan metal alkoksit katalizörleri kullanılarak yüksek molekül ağırlıklı PLLA polimeri elde edilemeyeceği görülmektedir. Bu metal alkoksitler SnCl₂·2H₂O ile kullanıldıklarında yüksek ortalama mol kütlesi elde edilebilmektedir. Şekil 3.12'de sentezlenen PLLA'lardan üç tanesinin görünümü verilmiştir.



Şekil 3.12 Değişik katalizör sistemleri kullanıldığında PLLA'daki renk değişimi
I : SnCl₂·2H₂O; II: SnCl₂·2H₂O- p-TSA; III: SnCl₂·2H₂O-Ge(OEt)₄
(180°C, 10 mmHg, 15 saat)

İkili katalizör sistemleri ile elde edilen polimerlerin toz halinde olmaması molekül ağırlıklarının yüksek olmasından ve kristalitelerinden kaynaklanmaktadır. $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Ge}(\text{OEt})_4$ ile elde edilen ürünün rengi beyaz, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - p-TSA ile elde edilen ürünün rengi sarımsıdır. Metal alkoksit kullanımında en yüksek ortalama mol kütlesi $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ ile sağlanmış olsa da 5 saat sonra kahverengiye dönmüştür. $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -TSA katalizör sistemi en yüksek ortalama mol kütlesi olan 58 000 Da'a ulaşılmasını sağlamıştır. Çalışmada kullanılan katalizörler ortalama mol kütlesini arttırmada daha az etkili olsalar da PLLA ürünlerinin görünümü daha iyidir. Bu bilgiler baz alınarak $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Ge}(\text{OEt})_4$ en iyi katalizör sistemi olarak seçilmiştir.

Beslemede sabit oranda kullanılan $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /OLLA (%0.2 (g)) ile $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Ge}(\text{OEt})_4$ ve $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ' in katalizör olarak kullanıldığı durumda metal atom oranı değiştirilerek (Ge(IV)/Sn(II) yada Si(IV)/Sn(II)), PLLA ortalama mol kütlesindeki değişimler incelenmiştir (Şekil 3.13).

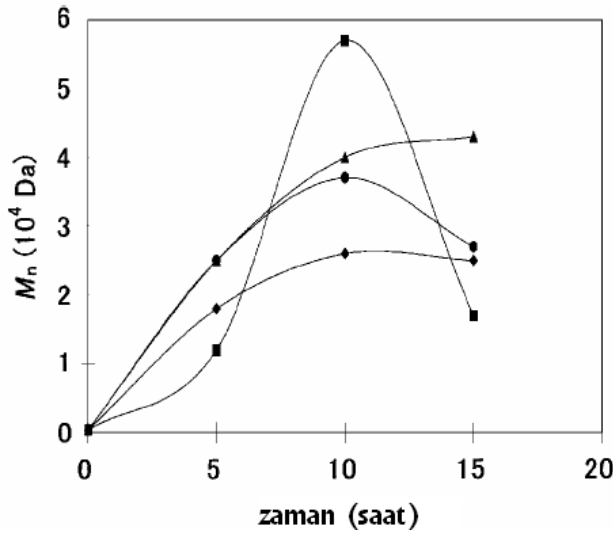


Şekil 3.13 $\text{Ge}(\text{OEt})_4$ ve $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 'in $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (laktata göre %0.2 (g)) ile değişik molar oranlarında hazırlanan polimerlerin ortalama mol kütlesindeki değişimler (180°C , 10 mmHg, 10 saat); ■, $\text{Ge}(\text{OEt})_4$; ●, $\text{Si}(\text{OEt})_4$

Ge(IV)/Sn(II) oranı yaklaşık olarak 2.5 olduğu durumda 180°C ve 15 saat reaksiyon koşulları ile en yüksek ortalama mol kütlesi olan 40000 Da'a ulaşılmıştır. Bu sonuç, en

uygun $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Ge}(\text{OEt})_4$ oranının 1.0/2.5 olduğunu ve 1.0/1.0 en uygun molar oranına sahip $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{TSA}$ sistemine göre daha yüksek yardımcı katalizör miktarı gerektirdiğini göstermektedir.

Şekil 3.14'te değişik katalizör sistemleri kullanılarak polikondensasyonda PLLA ortalama mol kütledeki değişimler verilmiştir. $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Ge}(\text{OEt})_4$ katalizör sistemi kullanıldığında PLLA ortalama mol kütle sadece Sn(II) kullanımına göre 10 saatte ortalama mol kütlelerini iki katına çıkartmıştır. Bu katalizör sistemi ile elde edilen M_n ve M_w 45000 ve 75000 Da'dur. PLLA ortalama mol kütle en az 70000 Da'a ulaştığında polimerin mekanik ve termal özellikleri sabit hale gelmektedir. Elde edilen ortalama mol kütle bu sınırı geçmiştir. İncelenen katalizörler arasında en yüksek ortalama mol kütle 10 saatte $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Ti}(\text{OPr})_4$ katalizör sistemi ile sağlanmıştır ancak renk değişim sorunu oluşmaktadır ve 10 saatten sonra ortalama mol kütlede keskin bir düşüş olmaktadır. $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Si}(\text{OEt})_4$ katalizör sistemi kullanıldığında polimerdeki renk değişimi az olsa da benzer ortalama mol kütle düşüşü elde edilmiştir.



Şekil 3.14 Değişik katalizörlerin kullanımında zamanla PLLA ortalama mol kütledeki (M_n) değişim ◆: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; ■: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Ti}(\text{OPr})_4$; ▲: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Ge}(\text{OEt})_4$; ●: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Si}(\text{OEt})_4$.

Çalışmanın sonucunda, Sn(II) katalizörlerinin protik asitlerle kullanımı ile ortalama mol kütlelerinin arttığı ve tek katalizör kullanımında ortaya çıkan renk değişimin önlenildiği görülmüştür. Protik asitlerin görevi tam olarak bilinmese de, asidik bileşiklerinin

eklenmesinin Sn(II) iyonunun katalitik aktivitesini kontrol ettiği tahmin edilmektedir. Bu çalışmada, yardımcı katalizör olarak kullanılan metal alkoksitler ile bir asit fonksiyonu elde edilmiştir. Metal alkoksitlerin hidrolizi ile kompleks yapıdaki metal oksit bileşikleri (okso asitler) oluşmakta ve Sn(II)'nin katalitik aktivitesini etkilemektedir. Sn(II)'nin katalitik aktivitesi ile ilişkili olan polimerdeki renk değişimi sorunu, protik asitler yerine metal alkoksitlerin eklenmesi ile inhibe edilebilir.

Lee vd. (2005), L-laktik asitin iki basamaklı kondensasyon polimerizasyonu ile sentezlenen orta molekül ağırlıklı laktik asit polimerinin özellikleri araştırmıştır. İkili katalizör sistemi ile sentezlenen polimerin, kalay-temelli tek katalizör kullanımına göre daha yüksek ortalama mol kütlesi ve kristalite değeri sağladığı ve renk değişiminin etkili bir biçimde inhibe edildiği belirtilmektedir. Çalışmada, tek ve ikili katalizör sistemleri denenmiş ve polimerik ürün, termal stabilite, bozunmaya karşı direnç ve fiziksel özellikler yönünden incelenmiştir.

Polikondensasyon prosesi oligomerizasyon ve polimerizasyon olmak üzere iki basamakta gerçekleştirilmiştir. Oligomerizasyonda, sulu laktik asit monomeri (%80 (g)) 150°C ve atmosferik basınçta 2 saat tutularak serbest suyun uzaklaştırılması sağlanmıştır. Daha sonra reaksiyon sisteminin basıncı 2 saat boyunca 100 mmHg'da ve 4 saat boyunca 30 mmHg'da tutulmuştur. Ürün, şeffaf, viskoz, oligomerik jeldir. Polimerizasyon aşamasında, oligomere katalizör eklenmekte ve mekanik karıştırma altında 10 torr ve 180°C'de 12 saat tutulmaktadır. Son ürün saflaştırma için, kloroformda çözülmüş dietileterde çöktürülmüştür. Filtre edilen polimer vakumda kurutulmuştur.

İkili katalizör sistemi kullanımında 30000 Da ortalama mol kütlesinde PLLA eldesi için 20 saat gerektiği yayınlanmış olsa da (Gao vd. 2002), bu çalışmada benzer PLLA 12 saatte elde edilmiştir. Çizelge 3.10'de ortalama mol kütlesi (M_w), ortalama mol kütlesi dağılımı (M_{wD}), görünüm ve verim değerleri verilmiştir.

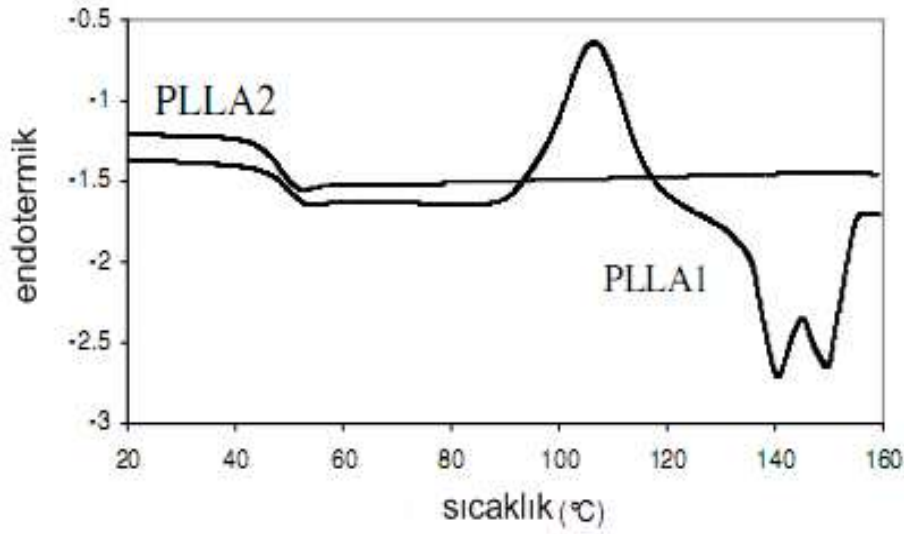
Çizelge 3.10 İki değişik katalizör sistemi ile sentezlenen PLLA'nın özellikleri

	Katalizör	M _w (Da)	M _w D	Verim (%)	Görünüm
PLLA1	SnCl ₂ / TSA	30000	1.59	42	Opak, bej
PLLA2	Sn(II) Oct	19000	1.49	45	yarı saydam kırmızımsı kahverengi

İkili katalizör sistemi kullanımında ortalama mol kütlesi daha yüksektir. Buna ek olarak, polimerizasyon sırasında beyazdan kahverengi ve siyaha olan PLLA renk değişimi ikili katalizör sistemi kullanımı ile minimize edilmiştir. Benimsenen ikili katalizör sistemleri, bir metal iyonu katalizöründen (SnCl₂) ve bir proton asit katalizöründen (TSA) oluşmaktadır. Metal iyon katalizörü (Lewis asiti), kimyasal yapısındaki çoklu protonlar ile dehidrasyon polimerizasyonunun ilerlemesini ve ortalama mol kütlesinin artmasını sağlamaktadır. Proton asit katalizörü ise, rasemizasyon ve renk değişimine yol açan yan reaksiyonları engellemektedir.

İkili katalizör sistemlerinde rasemizasyon ve renk değişiminin düşmesine yönelik olarak öngörülen model ; “PLLA uç grupları (-OH veya -COOH) Sn(II) katalizör merkezine bağlanabilmektedir. Polimerizasyon ilerledikçe, polimer ortalama mol kütlesi artmakta ve -OH ve -COOH uç grup derişimleri düşmektedir. Sn(II) üzerindeki açık bağlanma merkezlerinin derişimi artmakta ve bu da renk değişimi ve rasemizasyon gibi yan reaksiyonlara neden olmaktadır. İkili katalizör sistemindeki TSA'nın varlığı ile, TSA molekülleri açık bağlanma merkezlerini doldurmakta ve yan reaksiyonlara engel olmaktadır.” olarak verilmiştir. Bu nedenle en uygun reaksiyon koşullarını sürdürmek için molar olarak 1:1 oranda TSA:Sn(II) kullanımına karar verilmiştir.

Şekil 3.15'te sentezlenen PLLA'lar için kalorimetri ile elde edilen termogramlar verilmiştir.



Şekil 3.15 Değişik katalizör sistemleri ile üretilen PLLA'nın MDSC termogramları

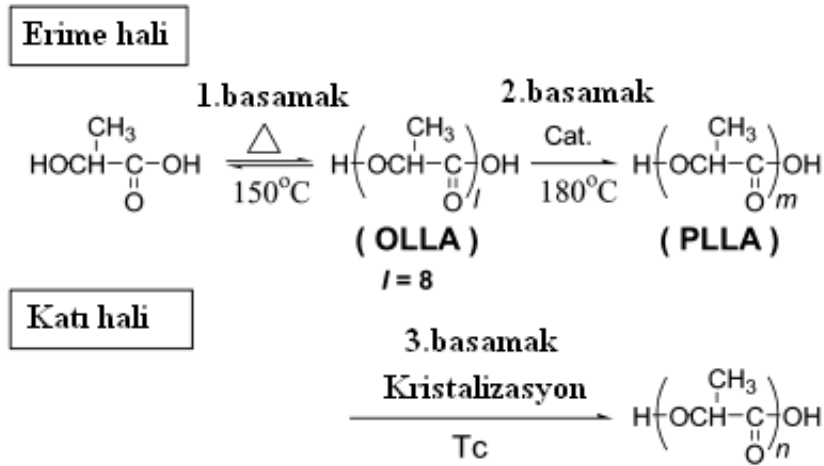
Camsı geçiş basamağı ($T_g \sim 49\text{ }^\circ\text{C}$)'de gözlenmiştir. Yarı kristalin polimerik davranışı belirten; kristalizasyon piki ($T_c \sim 107^\circ\text{C}$)'de ve ikili erime pikleri (T_m) 140 ve 149°C 'de elde edilmiştir. Polimerlerin kristalizasyon derecelerini (DOC) saptamak için, erime entalpısından (ΔH_m) yararlanılmıştır. PLLA1'in kristalizasyon derecesi %30 ve PLLA2'nin kristalizasyon derecesi %0'dır. Rasemizasyondan kaynaklı D-laktat birimlerinin polimer zincirinde yer alması PLLA2'nin tamamen amorf yapıda olmasına ve sadece 49°C 'de camsı geçiş sıcaklığına sahip olmasına neden olmuştur. Bu yapısal bozukluk, polimer zincirlerinin sırasını aksatmakta ve DOC'u azaltmaktadır. PLLA1'deki çift erime pikleri, eş anlı ve yarışmalı erime-tekrarkristallenme davranışına yüklenmiştir. Burada, erime hızı yeniden kristallenme hızından büyük olduğunda endotermik pik; yeniden kristallenme, erime hızından fazla olduğunda ise ekzotermik pik oluşmuştur.

Moon vd. (2001), LA'in erime-polikondensatının PLLA'nın erime sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda katı-hal polikondensasyonuna maruz bırakıldığı, LA'in erime/katı polikondensasyonu denemişlerdir.

Kalay klorür dihidrat/p-toluen sülfonik asit ikili sistemi ile katalizlenen L-laktik asitin erime/katı polikondensasyonu ile yüksek molekül ağırlıklı PLLA elde edilmiştir. Bu proste, ortalama mol kütlesi 20000 Da olan polikondensat basit erime-

polikondensasyonu ile elde edilmiş, 105°C civarında uygulanan ısı ile işlemle kristallendirilmiş ve ileri polikondensasyon için 140 veya 150°C'de 10-30 saat ısıtılmıştır. Laktik asitin erime-katı polimerizasyonu, düşük molekül ağırlıklı polimerin (erime polikondensatı) Tg'sinin üstünde ve Tm'sinin altında ısıtılarak yürütülmüştür. Yüksek kalitede, yüksek verim ile, laktikten halka açılma polimerizasyonu ile elde edilen polimer ile karşılaştırılabilir büyüklükte ancak erime polikondensasyonu ile elde edilemeyecek ortalama mol kütlelerine sahip (6×10^5 Da) PLLA elde edilmiştir.

Katı halde, polimerizasyon reaksiyonu depolimerizasyondan ya da diğer yan reaksiyonlardan daha ayrıcalıklıdır. Özellikle, oluşan polimerin kristalizasyonunun yapıldığı proseste, hem monomer hem de katalizör ayrılmakta ve değiştirilmektedir. Şekil 3.16'da LA'nın erime/katı polimerizasyonunun basamakları gösterilmektedir.



Şekil 3.16 LA'nın erime/katı polimerizasyonunun basamakları

Deneylerde, %90 (g) laktik asit çözeltisinin 200 gramı 150 °C'de başlangıçta atmosferik basınçta 2 saat daha sonra indirgenmiş basınçta (100 mm Hg) 2 saat, son olarak da 30 mm Hg basınçta 4 saat dehidratasyona uğratılmış ve oligo(L-laktik asit) OLLA elde edilmiştir. Polimerizasyon derecesi 8 [¹H NMR ile] ve sayıca ortalama mol kesri 570 Da olarak bulunmuştur. OLLA'ya göre %0.4 (g) kalay(II) klorid dihidrat (SnCl₂.2H₂O) ve p-toluensülfonik asit (TSA, SnCl₂ ile eşmolar oranda) katılmıştır. Karışım mekanik karıştırma altında 180°C'ye ısıtılmış ve reaksiyon sisteminin basıncı 1 saatte kademeli

olarak 10 mm Hg'ya düşürülmüş ve reaksiyona bu koşulda 5 saat devam edilmiştir. Bu reaksiyonun sonunda, beyaz katı oluşumu için polikondensat soğutulmuştur. Daha sonra granüler hale getirilmiş ve 4 ayrı test tüpüne konulmuştur. Her tüp vakum altında 1 ve ya 2 saat 105°C'ye önısıtılmıştır. Ön ısıtma süresince, ürün kristallenmiş ve yüksek sıcaklıklarda bile birleşmeye karşı dirençli hale getirilmiştir. Katı hal polikondensasyon 150°C'de 0.5 mm Hg'da devam ettirilmiştir. 10 saatlik arayla her tüp açılmış ve çeşitli analizler yapılmıştır. Çizelge 3.11, erime/katı polikondensasyonlarının değişik aşamalarındaki polimerizasyon sonuçlarını göstermektedir.

Çizelge 3.11 Erime/katı polikondensasyonunun değişik aşamalarındaki polimerizasyon sonuçları

Aşama	zaman (h)	sıcaklık (°C)	vakum (Torr)	polimer geri kalması (%) ^a	M_w^b (10 ⁴ Da)	M_w/M_n^b	T_g^c (°C)	T_m^c (°C)	kristalite ^d (%)
Erime-polikondensasyonu ^e	5	180	10	96	1.3	1.9	48	157	53
Isıl işlem	1	105	0.5	97	1.6	1.6	nd	159	63
	2	105	0.5	96	1.5	1.5	nd	158	66
Katı hal polikondensasyonu ^g	10	150	0.5	88	32	3.4	nd	178	85
Katı hal polikondensasyonu ^h	10	150	0.5	89	26	4.7	nd	179	89

^a OLLA temel alınarak

^b GPC analiz sonucu, standart: polistiren, taşıyıcı faz: kloroform

^c DSC analiz sonucu

^d DSC analiz sonucu

^e OLLA (20 g) ; SnCl₂·2H₂O (60 mg) ; TSA (50 mg)

^f Erimiş polikondensat için (ca. 4 g).

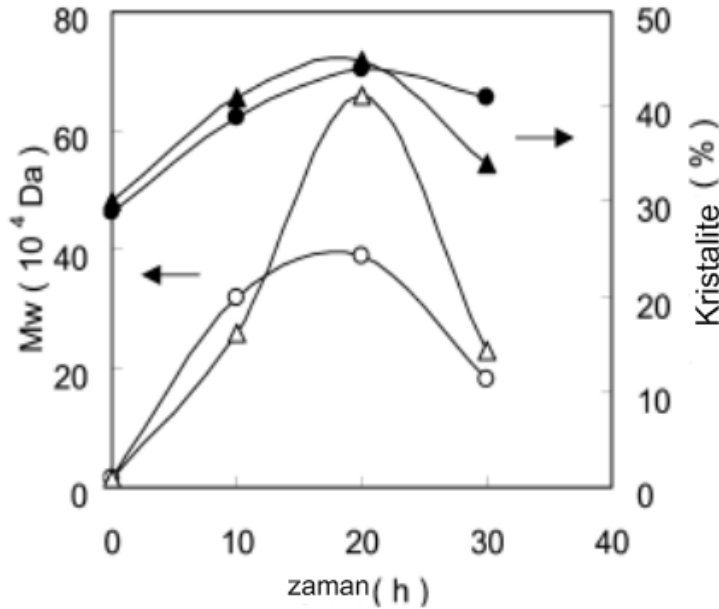
^g 1 saatlik ısıl işlemde sonra

^h 2 saatlik ısıl işlemde sonra

OLLA'nın erime polikondensasyonu sonucunda ortalama mol kütlesi 13000 Da olan amorf PLLA yüksek verimle elde edilmiştir. Bu erime-polikondensatının DSC termogramı 100°C civarında belirgin bir kristalizasyon ekzotermi göstermiştir. PLLA kristalleri için ise erime endotermi 135-160°C arasındadır. Bu değerler, elde edilen polimerin ortalama mol kütlesi düşük olduğu için PLLA'nın normal ($T_c = 130^\circ\text{C}$, $T_m = 170-180^\circ\text{C}$) değerlerinden düşüktür. Kristalizasyon ekzotermiminin 107°C'ye kadar uzadığı bilindiği için, erime polikondensatı kristalizasyon için 1 ve ya 2 saat 105°C'de ısıl işlem görmüştür. Isıl işlem görmüş polikondensat ise, 150°C'ye kadar erime için, katı-hal polikondensasyonu yüksek molekül ağırlıklı polimer eldesi için 10 saat boyunca yürütülmüştür. Isıl işlem görmüş polikondensat, kristal forma geldiği için DSC

eğrisinde kristalizasyon ekzotermi göstermemiştir. 158°C’de belirgin bir erime endotermi bulunmaktadır (Çizelge 3.11).

Şekil 3.17’de görüldüğü gibi, 1 ve ya 2 saat ısıtılma gören her iki polikondensat için maksimum ortalama mol kütlesi 20 saatte elde edilmiştir, 20 saatin ilerisinde ise ortalama mol kütlesinde keskin bir düşüş gözlenmiştir. 2 saat ısıtılma gören örnekte en yüksek ortalama mol kütlesi (670000 Da) elde edilmiştir. Kristalite ve ortalama mol kütlesinde meydana gelen artışta paralellik olduğu görülmüştür. Kristalite, molekül ağırlığında olduğu gibi, 20 saat reaksiyon süresi aşımında düşmektedir.



Şekil 3.17 PLLA'nın katı-hal polikondensasyonunda ortalama mol kütlesinde (boş işaretler) ve kristalitedeki (dolu işaretler) değişimler (SnCl₂·2H₂O/TSA = 1.0, 150°C, 0.5 Torr)
o : 1 saat ısıtılma gören erime-polikondensatı, Δ: 2 saat ısıtılma gören erime-polikondensatı

Daha önce çalışılan erime polikondensasyonu metodunda, polimerik üründe herhangi bir renk değişimi olmaksızın dehidratasyon reaksiyonu başarılı bir şekilde TSA ile aktifleştirilmiş SnCl₂ katalizöründe (1:1 molar oranda) sentezlenmiştir. Ancak PLLA'nın erime evresinde uzun zaman ısıtılması laktit oluşumunu uyarmış ve polikondensasyon yerine polimer dekompozisyonuna uygunluğa neden olmuştur. Bu nedenle ortalama mol kütlesi 100000 Da civarında kalmıştır. Erime/katı yönteminde ise,

erime polikondensasyonunun orta aşamalarında, PLLA'nın Tg'si civarında katı-hal polikondensasyona tabi tutularak dehidratif polikondensasyona devam edilebilmiştir. Bu reaksiyon sıcaklığında, laktit oluşumu ve diğer yan reaksiyonlar önlenmiştir çünkü reaksiyon dengesi polimer oluşumuna yönelmiştir.

Erime polikondensasyonu ile poli(laktik asit)in sentezlendiği bir başka çalışmada, mikrodalga etkisi incelenmiştir (Jing vd. 2006). Oligomerizasyon ve polikondensasyon, modifiye edilmiş mikrodalga fırınında (2450 MHz ve 800 W) gerçekleştirilmiştir. Oligomerizasyon aşamasında 320 W mikrodalga gücünde, 30 gr %85 (g) laktik asit başlangıçta 40 KPa (300 mmHg) indirgenmiş basınçta 15 dk ve devam eden 20 dk süresince 5 KPa basınçta tutulmuştur. Elde edilen oligomerin ortalama mol kütlesi 4000 Da (M_v)'dur. Polikondensasyonda, 150 mL hacmindeki tek ağızlı bir balon mekanik karıştırma altında vakum sistemine bağlanmıştır. 15 gram OLLA ve belirlenen miktardaki katalizör balona konulmuştur. Belli mikrodalga gücünün uygulandığı ve mekanik karıştırmanın sağlandığı sistemde basınç hızlıca 5 KPa'a düşürülmüş ve reaksiyon süresinin sonuna kadar bu koşullar sürdürülmüştür.

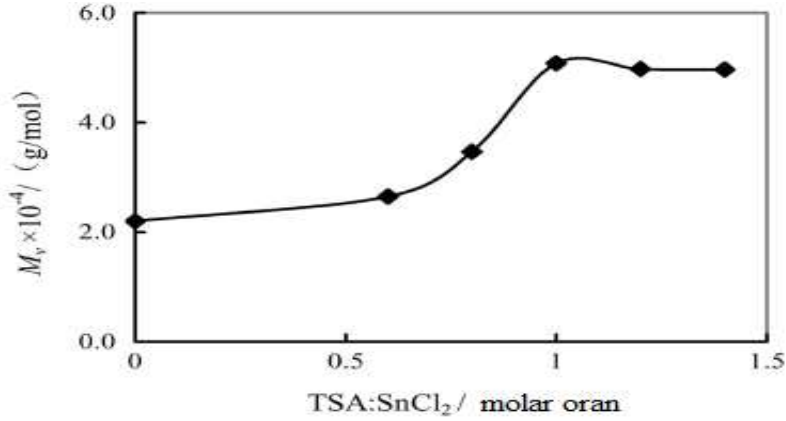
Katalizör çeşidinin incelendiği çalışmada (Çizelge 3.12), yüksek ortalama mol kütlesinin sağlandığı SnCl₂ kullanımında, istenilen renkte polimer eldesi için eş katalizör olarak TSA'nın kullanımı öngörülmüştür.

Çizelge 3.12 Değişik katalizörlerin OLLA'nın erime polikondensasyonuna etkisi

Numune	Katalizör	$M_v \times 10^{-4}$ (g/mol)	Renk
1	ZnO	1.166	açık kahverengi
2	Sn(Oct) ₂	1.074	kahverengi
3	SnCl ₂	2.198	açık kahverengi
4	TSA	0.916	beyaz

Reaksiyon koşulları: Mikrodalga gücü: 528 W, katalizör:OLLA= 0.45 wt%

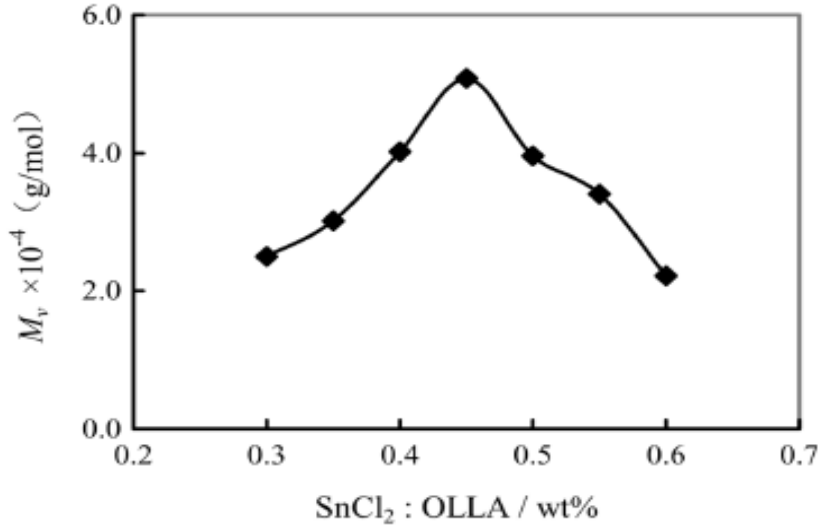
TSA: SnCl₂ katalizör sisteminde en uygun molar oranı bulabilmek için yapılan deneyde, oran 1 iken ortalama mol kütlelerinin 40 dakikada 5x10⁴ Da'a ulaştığı görülmektedir (Şekil 3.18).



Şekil 3.18 PLLA ortalama mol kütlelerine TSA:SnCl₂ molar oranının etkisi (mikrodalga gücü=528W, SnCl₂:OLLA=%0.45 (g))

Oranın 1.2 ve 1.4'e artırılması ile ortalama mol kütlelerinde belirgin bir artış görülmemiştir. TSA kullanımı ile sentezlenen polimerin rengi daha açık hale gelmiştir. TSA'nın sentezlenen polimerin ortalama mol kütlelerini arttırması ve rengini daha açık hale getirmesi durumu için önerilen mekanizma; TSA'nın sistem asiditesini arttırarak dehidrasyon hızını arttırması yönündedir. Başka bir taraftan, TSA esterifikasyon ile ilişkili olmadığı için katalizörün açık koordinasyon bölümlerini doldurarak yan reaksiyonları engellemektedir. TSA'nın molar oranı çok yüksek olursa, katalizör aktivitesi ve moleküler zincirin sürekli ilerlemesi engellenmektedir. TSA'nın molar oranı 0 ile 0.5 arasında iken PLLA'nın ortalama mol kütleleri (M_v) yavaşça artmaktadır. Bu durumun nedeni düşük miktardaki TSA'nın tüm reaksiyon sisteminin asiditesini değiştirmemesi ve etkili bir şekilde katalizörün açık koordinasyon bölümlerini dolduramaması olarak düşünülmüştür.

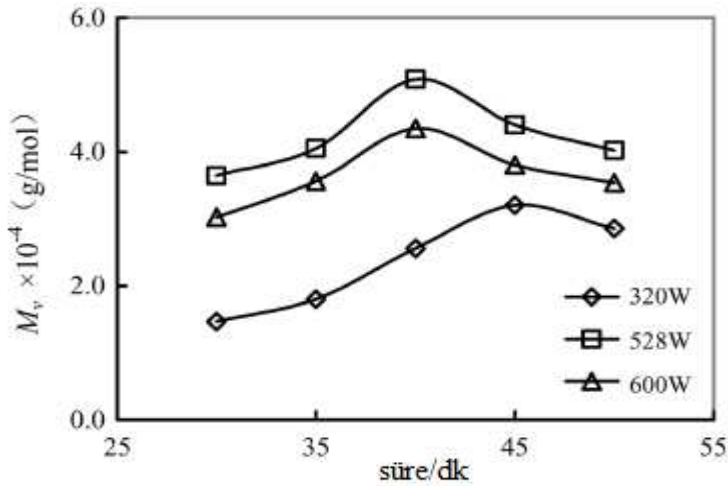
Şekil 3.19'da TSA:SnCl₂ oranı sabit ve 1 iken, değişik miktarlarda kullanılan SnCl₂'ün laktik asitin erime polikondensasyonuna etkisi verilmiştir. En yüksek ortalama mol kütleleri, OLLA'ya göre %0.45 (g) SnCl₂ kullanımı ile 5.08x10⁴ g/mol olarak elde edilmiştir.



Şekil 3.19 SnCl₂ miktarının PLLA ortalama mol kütlesine etkisi (mikrodalga gücü=528W, TSA:SnCl₂=1.0 (molar oran), t=40 dk.)

Katalizör miktarı %0.3'ten 0.45 (g)'e arttırıldıkça ortalama mol kütlesi artmış, %0.45 (g) SnCl₂ kullanımı ile maksimum değerine ulaşmış ancak daha yüksek katalizör miktarları ortalama mol kütlesini düşürmüştür. SnCl₂'ün sadece OLLA'nın polikondensasyonunu değil, polimer dekompozisyonunu da katalizlediği düşünülmüştür.

Laktik asitin polikondensasyonunu etkileyen bir diğer parametre olarak mikrodalga gücü ve reaksiyon süresi incelenmiştir. Mikrodalga gücü 320, 528 ve 600 W olarak denenmiştir (Şekil 3.20).



Şekil 3.20 Mikrodalga gücünün PLLA ortalama mol kütlesine etkisi (SnCl₂: OLLA=%0.45 (g), TSA:SnCl₂=1.0 (mol oranı))

320 W mikrodalga gücünde 45 dakikada elde edilen maksimum molekül ağırlığı 3.20×10^4 g/mol, 528 W mikrodalga gücünde 40 dakikada elde edilen maksimum molekül ağırlığı 5.08×10^4 g/mol ve 600 W mikrodalga gücünde 40 dakikada elde edilen maksimum molekül ağırlığı 4.35×10^4 g/mol'dür. En uygun mikrodalga gücü 528 W olarak belirlenmiş, daha yüksek mikrodalga güçlerinin sistem sıcaklığını çok fazla attığı için bozunma ve yan reaksiyon tepkimelerinin kolayca oluşmasına neden olduğu ve polimer ortalama mol kütlesinin düştüğü belirtilmiştir. Mikrodalga uygulanma süresi arttıkça, uç hidroksil ve karboksil grupları azalmakta, yüksek viskozite reaktif grupların aktivitesini inhibe etmektedir.

Literatür araştırması sonucunda yüksek lisans çalışması için önemli olan bilgiler aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

- Laktik asitten polikondensasyon ile PLA eldesi, yüksek sıcaklık ve düşük polimerizasyon basıncında uzun reaksiyon süresi gerektirmektedir. Bu yöntemde, denge reaksiyonunun esterifikasyon yönüne çevirmenin zorluğu nedeniyle yapılan ayrılan laktit, ortalama mol kütlesini azaltmaktadır. Halka açılma polimerizasyonu, laktit eldesinin ve saflaştırma işlemlerinin zorluğu nedeniyle tercih edilmemiştir.
- Erime polikondensasyonu yöntemi ile, polikondensasyondaki denge reaksiyonunu esterifikasyon yönüne çevirebilmek için uygun katalizör sisteminin seçimi yapılmaktadır. Erime polikondensasyonu yöntemi iki aşamada gerçekleştirilmektedir. Katalizör kullanmaksızın gerçekleştirilen ilk aşamada oligomer (OLLA) elde edilmekte, uygun katalizör sisteminin kullanıldığı polimerizasyon aşamasında ise başlangıç maddesi olarak OLLA kullanılarak en uygun reaksiyon koşulları olan ve PLLA ile dengede oluşan L-laktitin buharlaşmasının inhibe edildiği 180°C ve 10 mmHg'da çalışılmaktadır.
- Polimerin kullanım alanını belirleyen parametrelerden biri olan ortalama mol kütlesini etkileyen parametreler; katalizör türü, polimerizasyon basıncı, polimerizasyon süresi olarak belirlenmiştir.

4. MATERYAL ve YÖNTEM

4.1 Materyal

Bu çalışmada monomer olarak L-laktik asit (%90) ve rasemik laktik asit (%50 D-laktik asit-%50 L-laktik asit); polimerizasyon katalizörü olarak SnCl₂, Sn(Oct)₂ ve Sb₂O₃ kullanılmıştır. Bir Lewis asiti olan SnCl₂, katalizör olarak kullanıldığında eş katalizör olarak borik asit (BA) ve paratoluen sülfonik asit (TSA); polilaktit sentezinde ise Sn(Oct)₂ katalizörlüğünde başlatıcı olarak pentaeritritol kullanılmıştır.

4.2 Oligomerizasyon

Oligomerizasyon aşamasında Şekil 4.1’de verilen deney sistemi kullanılmıştır. PLA üretim sistemi; laktik asitin distilasyonunun yapıldığı balon, yoğuşturucu (dikey) ve distilat balonunu (yoğuşuk kapanı) içermektedir. Distilasyonun yapıldığı balon iki ağızlı olup bir ağızı üçlü bağlantıya diğeri sıcaklık okumalarının yapıldığı sensöre bağlıdır. Balon, sıcaklık ve karıştırma hızının ayarlanabildiği bir ısıtıcı üzerindedir. Ayrıca balon, reaksiyon sıcaklığının korunması için metal ceket içerisine yerleştirilmiştir. Üçlü bağlantının diğeri iki ucu, yoğuşuk kapanına ve yoğuşturucuya bağlanmıştır. Yoğuşturucunun üzerindeki bağlantı kuru buz içeren tuzaktan geçerek pompaya ulaşmaktadır.

Deneyleerde, 250 mL’lik, iki ağızlı balona yaklaşık 100 gr laktik asit konulmuştur. Oligomerizasyon aşaması, poli(laktik asit)in erime sıcaklığı olan 175°C’nin 5-10°C altında ve camsı geçiş sıcaklığı olan 55°C’nin üzerindeki bir sıcaklık değeri olan 150°C ‘de yürütülmüştür. Polimerizasyon sırasında, zincir büyümesini sağlamak için yeterli yüksek sıcaklık sağlanmalı ancak çok yüksek sıcaklık değerleri yan reaksiyonlara ve halkalaşmaya neden olabilmektedir. Bu sıcaklık son grupların etkileşebileceği hareketli bir faz sağlamaktadır. Sıcaklık 150°C’ye ayarlanmış ve 150°C’ye ulaşan laktik asitin vakum pompası çalıştırılmaksızın 2 saat boyunca manyetik karıştırma yapılarak, geri

soğutucu altında dehidratasyonu yapılmıştır. Atmosferik koşulda gerçekleştirilen 2 saatin sonunda, tuzğa kuru buz konulmuş ve vakum pompası çalıştırılarak basınç değeri kademeli olarak 100 mmHg değerine getirilmiştir. 2 saat boyunca 100 mmHg'lık vakum basıncının uygulandığı ortamın basıncı 30 mmHg'ya düşürülerek 4 saat sonunda yaklaşık 50-60 gr miktarında oligomer elde edilmektedir. 8 saatin sonunda elde edilen oligomer, viskoz sarı-yeşil renkte, sıcaklığı yüksek iken akışkan fakat oda koşullarında tutulduğu 5-10 dakikalık sürenin sonunda katı ve çok sert bir maddedir.

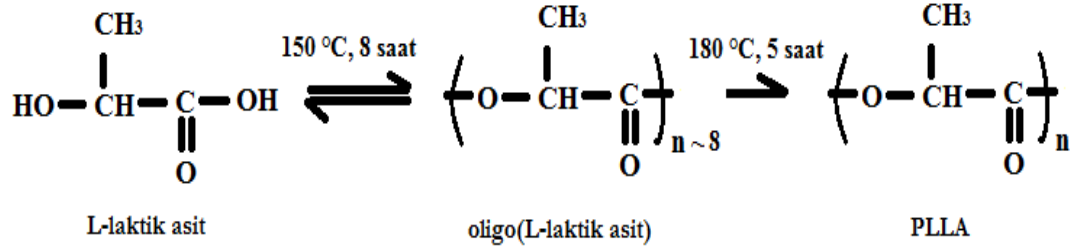


Şekil 4.1 Deney sistemi

4.3 Erime Polimerizasyonu Yöntemi

Polimerizasyon aşamasında Şekil 4.1'de görülen deney sistemi ile çalışılmaya devam edilmiştir. Ancak 100 mL'lik balon kullanılmıştır. 20 gr oligomer ve belirlenen miktarlarda katalizör balona eklenerek 180°C ve vakum basıncında polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Örneğin, bir Lewis asiti olan SnCl₂, katalizör olarak kullanıldığında yardımcı katalizör (eş katalizör) olarak borik asit etkisinin incelendiği deneyde, yeni bir balona oligomerizasyon aşamasında elde edilen OLLA'dan 20 gr koyulmuş, OLLA'ya göre %0.3 (g) SnCl₂ eklenmiştir. SnCl₂:BA molar oranı 1,5:1 olarak ayarlanmıştır. Karışım 180°C'ye, karıştırma altında ısıtılmıştır. Sistem basıncı kademeli olarak 10

mm Hg'ya düşürülmüştür. Reaksiyon 5 saat sürdürülmüştür. Bu deneye ait oligomerizasyon ve polimerizasyon adımları aşağıda verilmiştir.



Polimer verimi hesabı, polimerizasyon başlangıcında balona koyulan oligomer miktarı ve polimerizasyon sonunda balondaki polimer miktarına bağlı olarak aşağıda gösterildiği gibi hesaplanmıştır.

$$\text{polimer verimi} = \frac{\text{Elde edilen polimer miktarı, g}}{\text{Oligomer miktarı, g}} \times 100$$

4.4 Saflaştırma

Polimerizasyonun sonlarına doğru, karıştırma yapılamayacak kadar viskoz hale gelen polimer, polimerizasyon sonlandırıldığında, oda sıcaklığında tutulmuştur. Polimer, 5-10 dk içerisinde camsı bir görünüm ve sarı-kahverengi bir renk almaktadır. Balona yaklaşık 10 mL kloroform eklenip çalkalayarak polimerin çözünmesi sağlanmıştır. Kloroformda çözünen polimer 100 mL'lik behere alınmıştır. İşleme balonda polimer kalmayınca kadar yaklaşık toplam 50 mL kloroform eklenerek devam edilmiş ve çözme işlemi tamamlanmıştır. 250 mL'lik bir behere, polimeri çözmek için gereken kloroformun aşırısı kadar metanol (~80-100 mL) koyulmuştur. Metanolün üstüne, polimer çözeltisi dökülmüş ve beyaz lif görünümlü polimerler elde edilmiştir. Beher içeriği armut tipi balona aktarılarak döner buharlaştırıcıda 50°C'de çözücü uzaklaştırma aşaması gerçekleştirilmiştir. Polimer hidratasyonunu önlemek için, ileri kurutma işlemi polimerin 12 saat boyunca 40-50°C'deki etüvde tutulması ile sağlanmıştır. Sentezlenen poli(laktik asit), desikatörde saklanmıştır.

4.5 Halka Açılma Polimerizasyonu Yöntemi

Ticari laktitten poli(laktik asit) sentezinde, 20 gr laktit monomer olarak kullanılmıştır. Polimerizasyon sıcaklığı 200°C'dir. Laktit miktarına göre molce %0.3 oranda Sn(Oct)₂ katalizör olarak ve molce %0.05 oranda pentaeritrol başlatıcı olarak kullanılmıştır. Dört farklı polimerizasyon süresi (10, 20, 40 ve 60 dakika) uygulanmıştır. Elde edilen polimerin saflaştırma işlemi erime polikondensasyonu ile sentezlenen polimerle aynı şekilde yapılmıştır. Saflaştırılmış polimer 24 saat 50°C'deki etüvde kurutulmuştur.

4.6 Analiz Sistemi

➤ GPC Analizleri

Polimerlerin ortalama mol kütesinin analizinde jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) kullanılmıştır. GPC, molekül büyüklüğü farklarından yararlanarak oligomerik ve polimerik türler için ayırma (fraksiyonlama) sağlar ve ortalama mol kütesini tahmin etmede kullanılır. Kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında ortalama mol kütesi açısından tek dağılımlı standart polimer örnekleri gereklidir. $M_w / M_n < 1.5$ olan polimer örnekleri standart olarak kullanıma uygundur. Birkaç polimer bu koşulu sağlayabilmektedir. En çok kullanılan polistirendir (Saçak, 2008). GPC analiz koşulları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 GPC analiz koşulları

Cihaz	Shimadzu Prominence GPC
Kolon	Shodex GPC LF-60 6.0 x 150 (ID x L(mm))
Mobil faz	Kloroform
Sıcaklık	30°C
Akış hızı	0.3 mL/dk
Enjeksiyon hacmi	20 µL
Analiz süresi	15 dk

GPC kalibrasyon doğrusunun oluşturulması

Laktik asitin monomer olarak kullanıldığı 8 saatlik deney setleri sonucunda ortalama mol kütlesi yaklaşık 1500-2000 Da olan oligomerler elde edilebilmektedir. GPC ile yapılan analizlerde oligomer ve sentezlenmesi amaçlanan PLA molekül ağırlıklarını kapsayacak şekilde 1060 ile 266400 Da ortalama mol kütlesine sahip polistiren standartları ile kalibrasyon doğrusunu oluşturulmuştur. Beş farklı ortalama mol kütlesinde polistiren örnekleri için alıkonma zamanları belirlenmiş ve Çizelge 4.2’de verilmiştir. GPC cihazında, polistiren standartları için çizdirilen kalibrasyon doğrusu Ek 2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Polistiren standartları için GPC analiz sonuçları

Alıkonma süresi (dk)	Ortalama Mol Kütlesi (Da)
9,739	1060
8,039	30150
7,747	51950
7,514	99600
6,887	266400

➤ FTIR Analizleri

Ticari PLLA numunesi ile SnCl₂, Sn(Oct)₂ ve Sb₂O₃ katalizörlüğünde sentezlenen PLLA örneklerine FTIR analizi yapılmıştır. Polimer örneğine saydamlığın sağlanması için az miktarda KBr katılarak havanda iyice öğütülmüştür. Elde edilen toz karışım pellet yapma makinesi ile disk haline getirilmiştir. Analizde, Uniram, Mattson 1000 FTIR Spectrometer kullanılmıştır.

➤ UV Analizleri

Polimerizasyon sırasında katalizörün kullanılmadığı örnek ve SnCl₂, Sn(Oct)₂ ve Sb₂O₃ katalizörlüğünde sentezlenen polimer örneklerinin UV analizi Shimadzu UV-Visible Spectrophotometer UV-1601 kullanılarak 580 nm’de gerçekleştirilmiştir.

➤ DSC Analizleri

6 farklı polimer örneği için DSC analizleri Ankara Üniversitesi YEBİM’de yaptırılmıştır. Analizler azot atmosferinde, 10°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

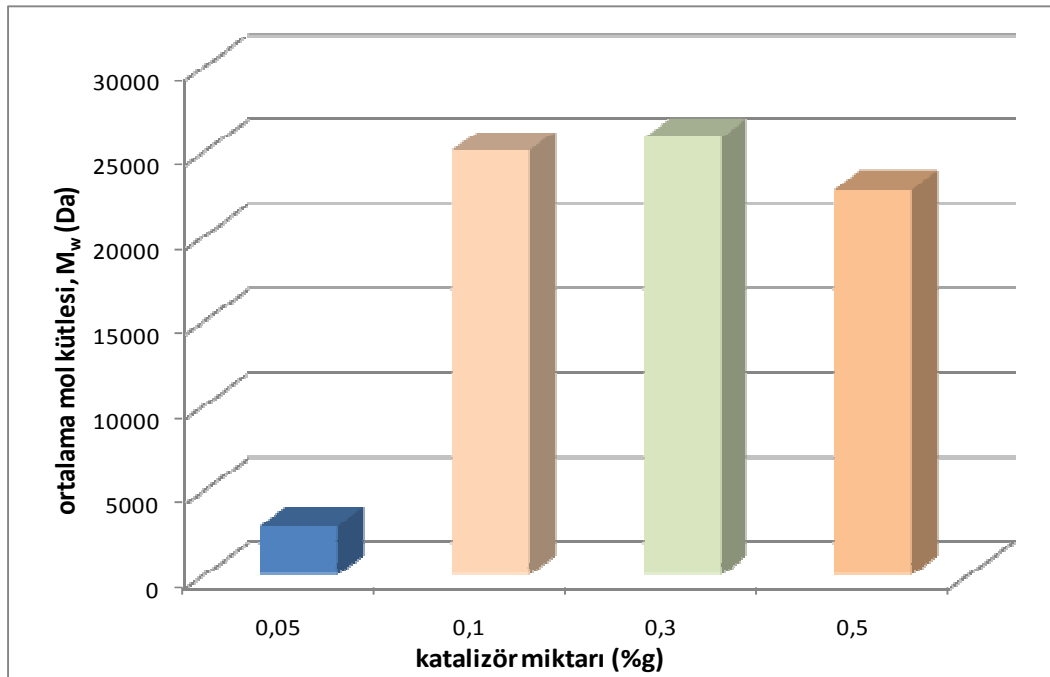
Bu çalışmada biyobozunur ve biyoyumlu bir polimer olan poli(laktik asit)in sentetik laktik asit kullanılarak üretimi amaçlanmıştır. Literatür incelemeleri sonucunda; polikondensasyon ile PLA sentezinin, uzun reaksiyon süresi gerektirmesi ve dehidratasyon dengesini esterifikasyon yönüne çevirmenin zorluğu nedeniyle yapıdan ayrılan laktit monomerleri ile ortalama mol kütlelerinin azalması bu yöntemin seçilmemesine neden olmuştur. Yüksek molekül ağırlıklı PLLA'nın halka açılma polimerizasyonu ile elde edildiği görülmüştür. Halka açılma polimerizasyonunda laktit eldesinin oldukça zor olması, laktitin saflaştırma işleminin gerek duyulması (ham laktit nem almayacak şekilde etil asetat ile en az 4 kez tekrar kristallendirilmekte ve kurutulmaktadır (Hyon vd. 1997), katı hal polimerizasyonun ise uzun ısı işlem süreleri boyunca çok düşük vakum basıncı gerektirmesi, polimer sentezinde son yıllarda alternatif bir yol olarak uygulanan erime polikondensasyonu yönteminin seçilmesine neden olmuştur.

Yapılan literatür araştırması sonucu, laktik asitin erime polikondensasyonu için en etkili katalizörlerin Sn–temelli olduğu görülmüştür. Özellikle SnCl₂-TSA katalizör sisteminin kullanımı yoğundur (Moon vd. 2000, Lee vd. 2005, Essawy vd. 2007). Bu doğrultuda tez kapsamında SnCl₂, Sn(Oct)₂, Sb₂O₃ katalizörleri erime polikondensasyonunda kullanılmış ve değişik katalizör derişimleri ve polimerizasyon basınçlarının polimer ortalama mol kütlelerine etkisi incelenmiştir. Ayrıca ticari laktit monomer olarak kullanılarak halka açılma polimerizasyonu ile polilaktit sentezi deneyleri de yapılmıştır.

Erime polikondensasyonu yöntemi ile sentezlenen polimerlerde; polikondensasyonun ilk aşaması olan oligomerizasyon ile elde edilen oligomerlerden, her deney setinde örnek alınarak ortalama mol kütlelerine bakılmış, daha sonra oligomere katalizör eklenerek polimerizasyona devam edilmiştir. Oligomerin ortalama molekül ağırlıkları 1500 Da (M_w) civarındadır.

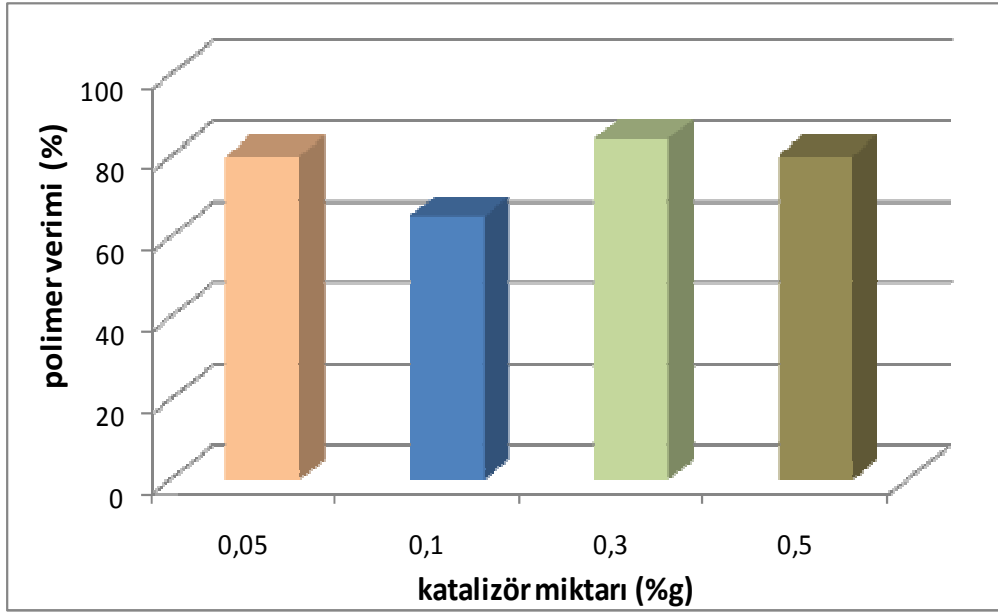
5.1 SnCl₂ Katalizörü ile PLA Üretimi

SnCl₂ derişiminin PLA ortalama mol kütlesine etkisinin incelendiği deneylerde oligomere göre ağırlıkça %0.05-0.5 (g) miktarında katalizör kullanılmıştır. Polimerizasyon, PLLA ile dengede oluşan L-laktitin buharlaşmasının inhibe edildiği 180°C sıcaklık ve 10 mmHg basınçta gerçekteşirilmiş ve 5 saat sürdürülmüştür. Sonuçlar şekil 5.1'de verilmiştir.



şekil 5.1 SnCl₂ katalizörü derişiminin PLA ortalama mol kütlesine etkisi (polimerizasyon sıcaklığı: 180°, polimerizasyon basıncı: 10 mmHg (5 saat))

SnCl₂ katalizör derişiminin PLLA ortalama mol kütlesine etkisinin incelendiği deneylerde katalizör miktarının %0.05'den %0.3'e artmasıyla ortalama mol kütlesi 2800 Da'dan 25800 Da'a çıkmaktadır. Polimer verimleri sırasıyla %80, 65, 84 ve 80; ortalama mol kütleleri (M_w) ise 2800, 25000, 25800 ve 22700 Da olarak elde edilmiştir. Katalizör miktarına göre değişen polimer verimi şekil 5.2'de verilmiştir.

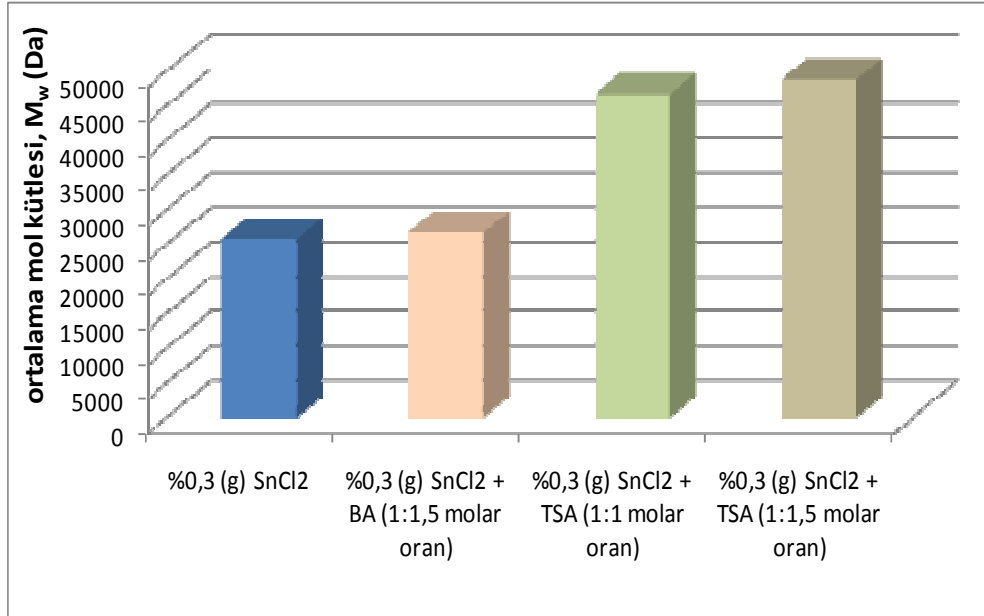


Şekil 5.2 SnCl₂ katalizörü derişiminin polimer verimine etkisi
(polimerizasyon sıcaklığı: 180°, polimerizasyon basıncı: 10 mmHg (5 saat))

Moon vd. (2000), erime polikondensasyonunda katalizör olarak % 0.4 (g) oranında (OLLA'ya göre) SnCl₂.2H₂O kullanmış, 180°C sıcaklık ve 10 mmHg polimerizasyon basıncını 5 saat süresince uygulayarak 22000 Da ortalama mol kütlesine (M_w) sahip polimer üretimi gerçekleştirmiştir. Ayrıca, maksimum mol kütlesi, katalizörle (%0.3 (g)) eşmolar olarak kullanılan TSA ile elde edilmiştir. Verilen değerler, tez kapsamında SnCl₂ katalizör derişiminin incelendiği deneylerle uyumludur. SnCl₂'ün polimerizasyon katalizörü olarak kullanıldığı durum için en uygun katalizör miktarı oligomere göre ağırlıkça %0.3 SnCl₂ olarak alınmıştır.

Katyonik polimerizasyon, iyonlaşp kolayca proton verebilen kuvvetli protik asitler (sülfirik asit, fosforik asit vb.) ve Lewis asitleriyle (SnCl₂, AlCl₃, TiCl₄, ZnCl₂, SnCl₄ vb.) başlatılabilir. Lewis asitleri genelde, tek başlarına katyonik polimerizasyonu başlatmada yetersizdirler, proton verme özelliğine sahip eş katalizör yada yardımcı başlatıcı denilen bileşikler yanında etkindirler. Benimsenen ikili katalizör sistemleri, bir metal iyonu katalizöründen (ör: SnCl₂) ve bir proton asit katalizöründen (ör: paratoluen sülfonik asit (TSA)) oluşmaktadır. Çalışmada, borik asit (BA) ve paratoluen sülfonik asit (TSA), termal kararlılıkları ve daha az uçucu olmaları nedeniyle proton asiti olarak

tercih edilmiştir. Oligomer miktarına göre %0.3 (g) SnCl₂ varlığında SnCl₂:BA oranı molar oranı 1:1,5 ; SnCl₂:TSA molar oranı 1:1 ve 1:1,5 olacak şekilde deneyler gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 5.3 'te verilmiştir.

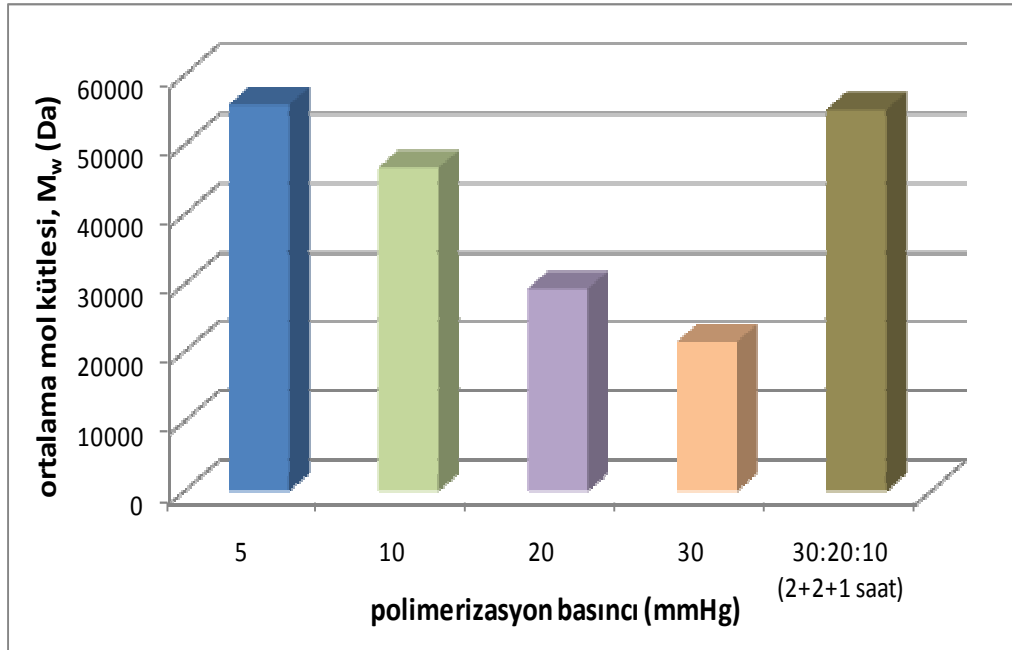


Şekil 5.3 SnCl₂ katalizörlüğünde sentezlenen polimere eş katalizör etkisi (polimerizasyon sıcaklığı: 180°, polimerizasyon basıncı: 10 mmHg (5 saat))

Proton asiti olarak borik asit kullanıldığında literatürle uyumlu olarak (Moon vd. 2000) ortalama mol kütlesinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. TSA kullanımının ortalama mol kütlesini; aynı polimerizasyon basıncı, süresi ve sıcaklığı koşullarında SnCl₂'ün tek başına kullanımına göre arttırdığı gözlenmiştir. SnCl₂ katalizörlüğünde polimer verimi %84 ve ortalama mol kütlesi (M_w) 25800 Da iken, borik asit kullanımında polimer verimi %38 ve ortalama mol kütlesi (M_w) 26700 Da'dur. TSA kullanımında (1:1) polimer verimi %15'e düşmüş ancak ortalama mol kütlesi (M_w) 46600 Da'a yükselmiştir. SnCl₂ ile molar olarak 1:1 oranda kullanılan TSA'nın ortalama mol kütlesini (M_w) önemli ölçüde arttırdığı görülmektedir. Moon vd. (2003) 180°C sıcaklık ve 10 mmHg basınçta 10 saat boyunca yürüttükleri erime polikondensasyonu sonucunda 58000 Da (M_n) ortalama mol kütlesindeki polimeri SnCl₂.2H₂O (% 0.4 (g))-TSA katalizör sistemini eşmolar olarak kullanarak elde etmiştir.

Uygun katalizör derişimin belirlenmesi ile polimerizasyonu etkileyen bir başka parametre olan polimerizasyon sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Ancak 10 mmHg polimerizasyon basıncında 200 ve 210 °C çalışma sıcaklıklarına istenilen sıcaklığa çıkılamamıştır. İlave olarak ipek bant kullanılarak yapılan deneylerde laktit oluşumunun fazlalığı nedeniyle oldukça düşük verimde ve 5 saat uygulanan reaksiyon süresi sonunda neredeyse siyahlaşan polimer rengi nedeniyle, literatür ile desteklenen en uygun sıcaklık değeri olan 180°C'nin üzerine çıkılamamıştır ve polimerizasyon basıncı deneylerine başlanmıştır.

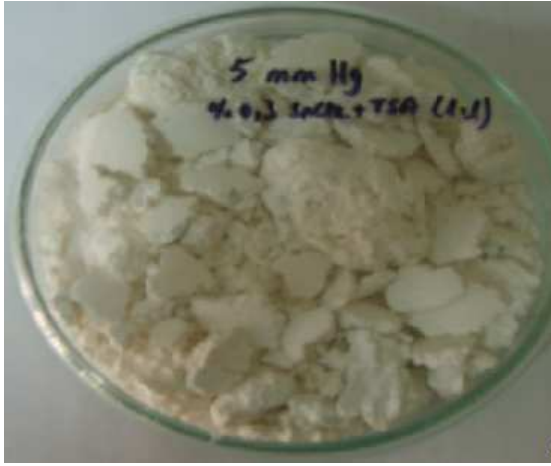
Polimerizasyon basıncının ortalama mol kütesine etkisinin incelendiği deneylerde, oligomere göre ağırlıkça %0.3 (g) miktarındaki SnCl₂, TSA ile 1:1 molar oranda kullanılmıştır. Bu amaçla polimerizasyon, 5 mmHg, 10 mmHg, 20 mmHg, 30 mmHg basınçlarda ve ayrıca uygulanan kademeli basınç düşmesi programı ile beş saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Kademeli basınç indirgemesi basıncın 2 saat boyunca 30 mmHg'da, 2 saat boyunca 20 mmHg'da ve ardından 1 saat boyunca 10 mmHg'da tutulması şeklinde uygulanmıştır (Şekil 5.3).



Şekil 5.4 Oligomere göre %0.3 SnCl₂ ve TSA (1:1) katalizörlüğündeki polimerizasyona basıncın etkisi (polimerizasyon sıcaklığı: 180°C, polimerizasyon süresi 5 saat))

Şekil 5.4'te, polimerizasyon basıncındaki artışın PLA ortalama mol kütlesinde azalmaya yol açtığı görülmektedir. 5, 10, 20, 30 mmHg polimerizasyon basıncında ve kademeli basınç düşmesi ile sentezlenen polimerlerin ortalama mol kütlesi (M_w) sırasıyla 55700, 46600, 29300, 21300 ve 55000 Da'dur. Kademeli basınç indirilmesi ile, en düşük polimerizasyon basıncının uygulandığı duruma (5 mmHg) yakın ortalama mol kütlesi (55000 Da) elde edilebilmiştir.

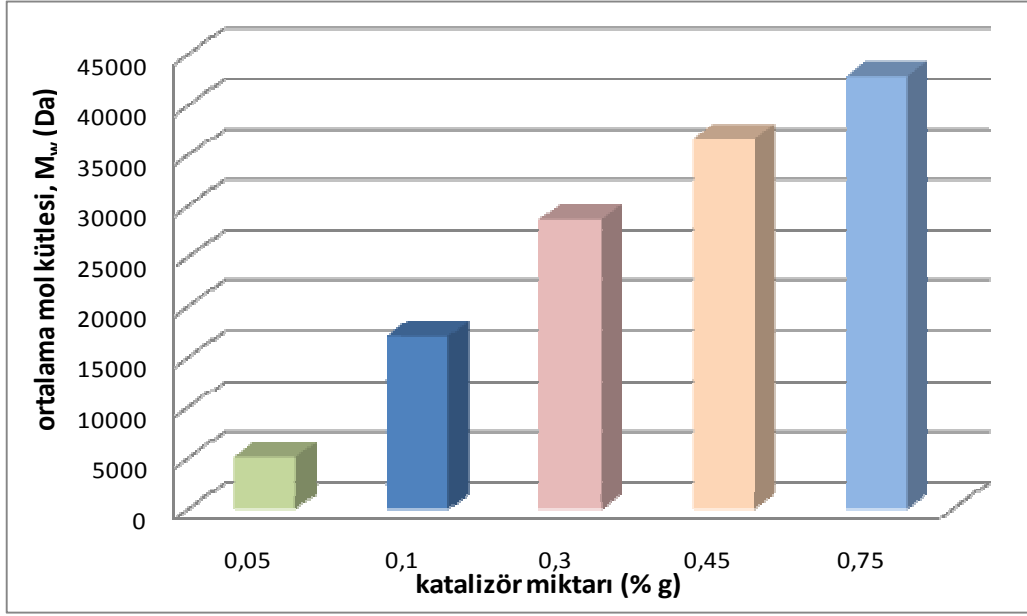
Oligomere göre %0.3 (g) SnCl_2 ve TSA (1:1) katalizörlüğündeki polimerizasyonun 5 mmHg basınçta yürütüldüğü durumda sentezlenen polimer Şekil 5.5'te görülmektedir.



Şekil 5.5 5 mmHg'da %0.3 SnCl_2 ve TSA (1:1) katalizörlüğünde sentezlenen polimer örneği

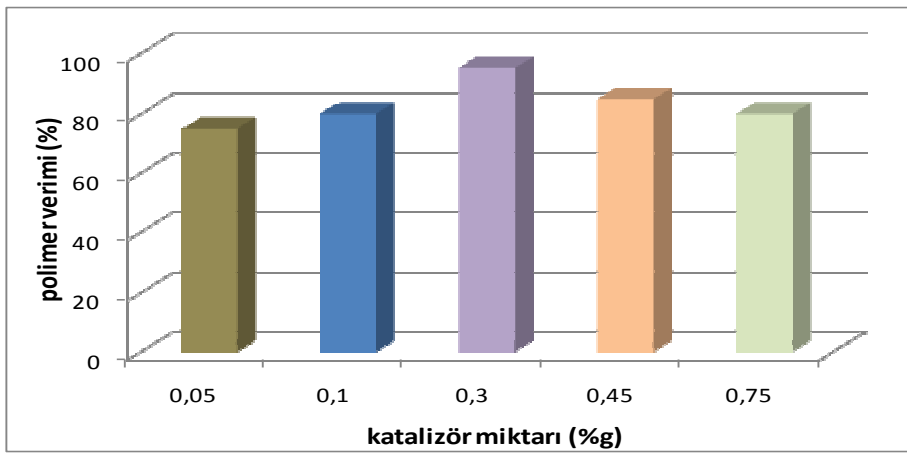
5.2 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ Katalizörü ile PLA Üretimi

$\text{Sn}(\text{Oct})_2$ polimerizasyon katalizörü olarak seçilmiş ve oligomere göre değişik katalizör miktarlarının (%0.05-%0.75 (g)) etkisi incelenmiştir (Şekil 5.6).



Şekil 5.6 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ katalizör derişiminin PLLA ortalama mol kütlesine etkisi (polimerizasyon sıcaklığı: 180° , polimerizasyon basıncı: 10 mmHg (5 saat))

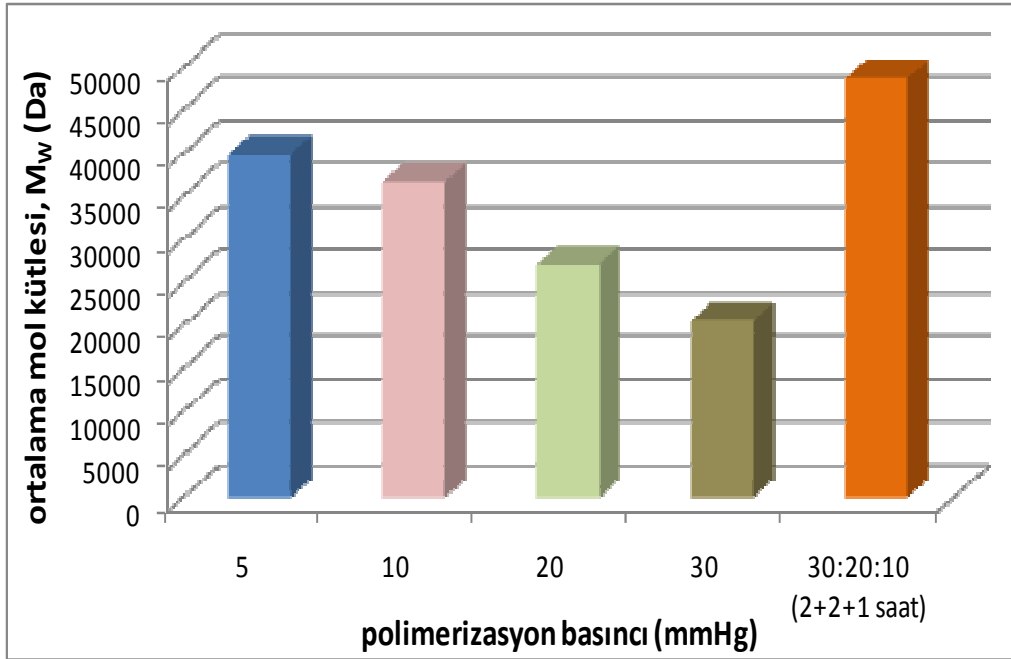
$\text{Sn}(\text{Oct})_2$ katalizör derişiminin PLLA ortalama mol kütlesine etkisinin incelendiği deneylerde polimer verimleri sırasıyla %75, 80, 95, 85 ve 80 olarak elde edilmiştir. Katalizör miktarının %0.05 (g)'ten %0.75 (g)'e çıkarılması ile ortalama mol kütlesi (M_w) 5000 Da'dan 42800 Da'a yükselmiştir. Artan katalizör derişimi ile elde edilen polimer ortalama mol kütlesi (M_w) sırasıyla 5000, 17000, 28700, 36600 ve 42800 Da'dur. Katalizör miktarına göre elde edilen polimer verimleri Şekil 5.7'de verilmiştir.



Şekil 5.7 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ katalizör derişiminin polimer verimine etkisi (polimerizasyon sıcaklığı: 180° , polimerizasyon basıncı: 10 mmHg (5 saat))

Ek 3'te % 0.45 Sn(Oct)₂ kullanımında elde edilen PLLA'ya yapılan GPC analizinin kromatogramı verilmiştir.

Sn(Oct)₂ %0.45 (g) oranında kullanıldığında ortalama mol kütlede önemli bir artış sağlanmıştır. Kullanılan katalizör miktarlarından en yüksek ortalama mol kütlelerinin (M_w) %0.75 (g) Sn(Oct)₂ ile sağlandığı görülmektedir ve 42800 Da değerindedir. Katalizör miktarının %0.45'den %0.75'e (g) çıkarılması ile yaklaşık 2 kat artan katalizör miktarının polimer içinde daha fazla safsızlığa neden olacağı ve üretim maliyeti düşünülerek ortalama mol kütlelerinin de fazla artmadığı düşüncesi ile basınç etkisinin incelendiği deneylerde %45 (g) Sn(Oct)₂ miktarı en uygun katalizör derişimi olarak seçilmiş ve polimerizasyon basıncını belirlemek amacıyla deneyler yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 5.8'de verilmiştir.



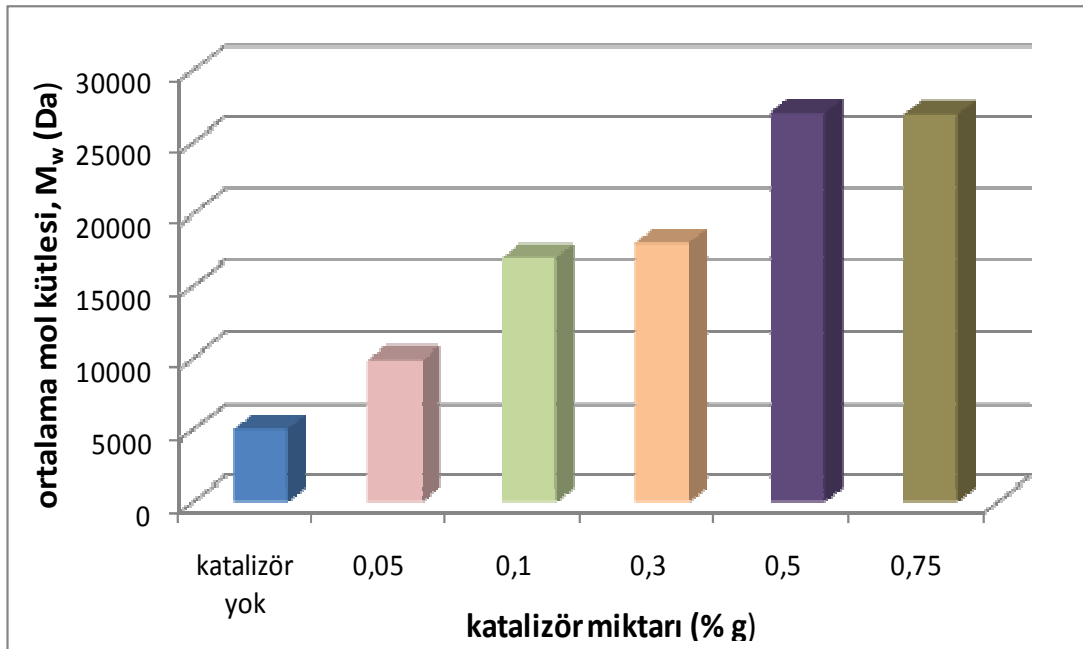
Şekil 5.8 Oligomere göre %0.45 Sn(Oct)₂ katalizörlüğündeki polimerizasyona basıncın etkisi (polimerizasyon sıcaklığı: 180°, polimerizasyon süresi 5 saat)

Polimerizasyon vakumunun az olması polimerin ortalama mol kütlelerini (M_w) düşürmüştür. Artan polimerizasyon basıncına göre elde edilen ortalama mol kütlelerini

(M_w) sırasıyla 40000, 36600, 27000, 20600 ve 48700 Da'dur. Kademeli basınç indirilmesi ile 30 mmHg'da 2 saat, 20 mmHg'da 2 saat ve 10 mmHg'da 1 saat deney yapılarak en yüksek ortalama mol kütlelerine sahip (48700 Da) polimer elde edilmiştir. Polimer verimleri sırasıyla % 80, 85, 85, 80 ve %90 olarak elde edilmiştir.

5.3 Sb_2O_3 Katalizörü ile PLA Üretimi

Sb_2O_3 katalizör olarak seçildiği deneylerde, oligomere göre katalizör miktarlarının (%0 - %0.75 (g)) etkisi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 5.9'da verilmiştir.

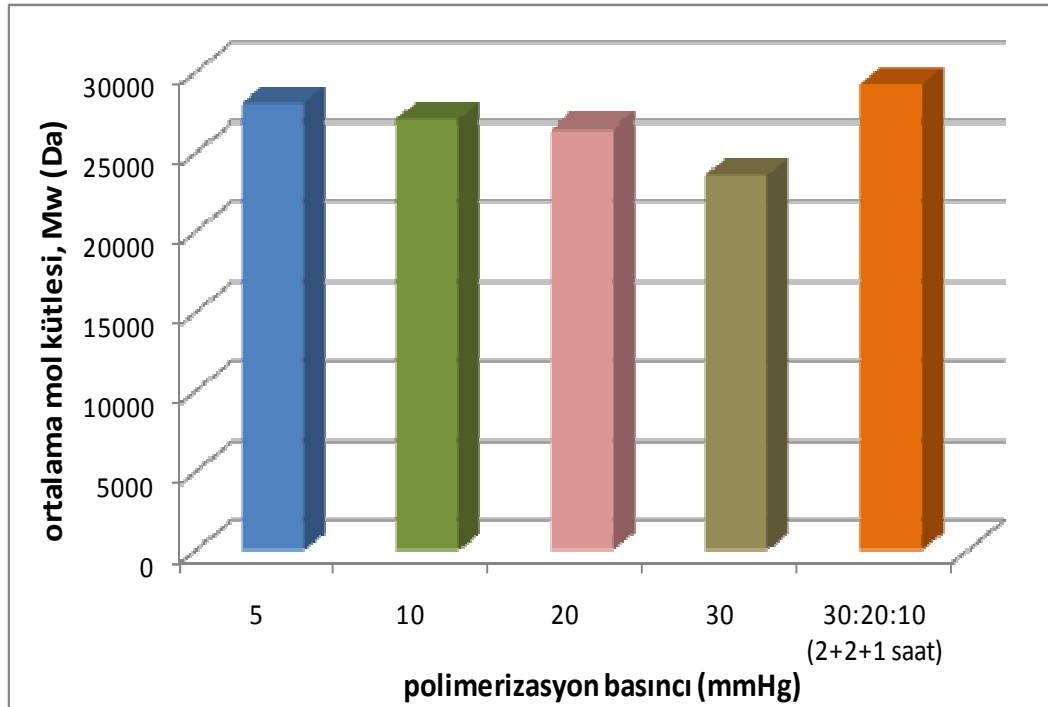


Şekil 5.9 Sb_2O_3 katalizör derişiminin PLLA ortalama mol kütlelerine etkisi (polimerizasyon sıcaklığı: 180°, polimerizasyon basıncı: 10 mmHg (5 saat))

Moon vd. (2000), erime polimerizasyonunda katalizör olarak Sb_2O_3 'i % 0.1 (g) oranında kullanarak 200°C sıcaklık 20 mmHg polimerizasyon basıncında 30 saat sonunda 20000 Da ortalama mol kütlelerine sahip polimer sentezi gerçekleştirmiştir. Ancak yapılan deneylerde, Şekil 5.9'da görüldüğü gibi % 0.1 (g) Sb_2O_3 kullanımı ile 5 saatte 16900 Da ortalama mol kütlelerinde polimer sentezlenebilmiştir. Uygulanan 5 saatlik polimerizasyon süresinin uygun olduğu düşünülmektedir.

Artan katalizör miktarına göre elde edilen ortalama mol kütleleri (M_w) sırasıyla 5000, 9800, 16900, 18000, 26900 ve 27000 Da'dur. Sb_2O_3 miktarı % 0.05'ten 0.5 (g)'e çıkarıldığında ortalama mol kütlelerinde (M_w) belirgin bir artış olmuş ve 26900 değerine ulaşmıştır. Daha yüksek miktarda kullanılan katalizör ile (%0.75 (g)) ortalama mol kütleleri neredeyse sabit kalarak 27000 Da değerine ulaşmıştır. En uygun katalizör miktarı, ortalama mol kütlelerinde belirgin bir artışın sağlandığı %0.5 (g) miktarında Sb_2O_3 'in kullanımı olarak belirlenmiştir. Sb_2O_3 katalizör derişiminin PLLA ortalama mol kütlelerine etkisinin incelendiği deneylerde elde edilen polimer verimleri sırasıyla %60, 50, 40, 65, 50 ve %60'tır.

Belirlenen Sb_2O_3 miktarı için (oligomere göre %0.5 (g)), en uygun polimerizasyon basıncını belirlemek amacıyla 5, 10, 20, 30 mmHg polimerizasyon basıncında deneyler yapılmış, ayrıca kademeli basınç düşmesi programı (2 saat 30 mmHg, 2 saat 20 mmHg ve 1 saat 10 mmHg) uygulanmıştır. Sonuçlar Şekil 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5.10 Oligomere göre %0.5 Sb_2O_3 katalizörlüğündeki polimerizasyona basıncın etkisi

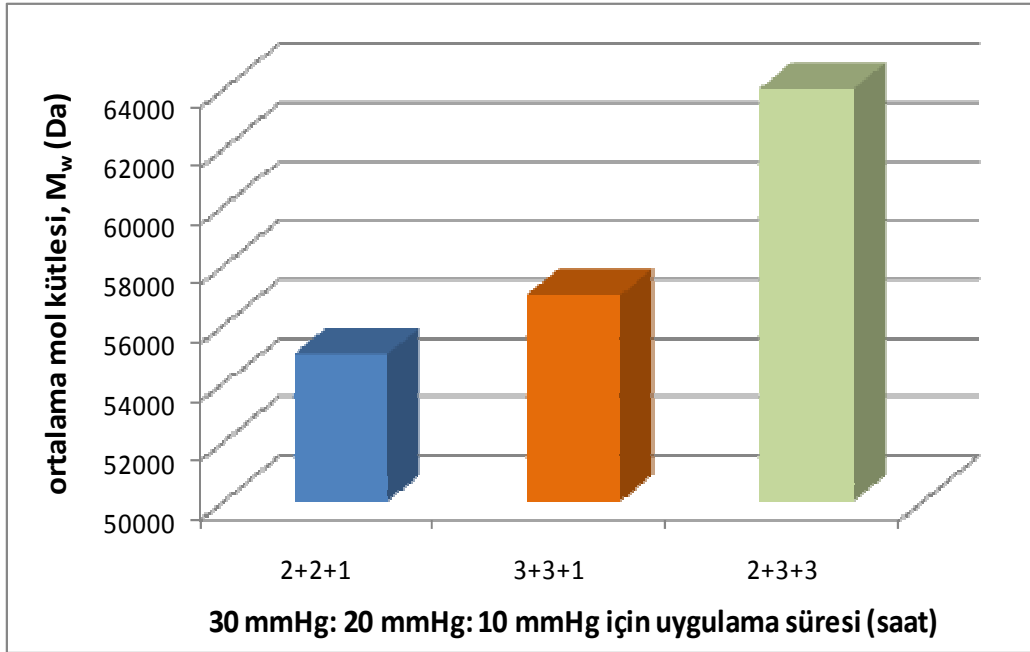
Polimerizasyon basıncının arttırılması polimerin ortalama mol kütlesini düşürse de ortalama mol kütlesinde keskin değişimler gözlenmemiştir. Sentezlenen polimere ait molekül ağırlıkları sırasıyla 28000, 26900, 26400, 23500 ve 29200 Da'dur. Kademeli basınç indirilmesi ile en yüksek ortalama mol kütlesine (M_w) sahip (29200 Da) polimer elde edilmiştir. Oligomere göre %0.5 (g) Sb_2O_3 katalizörlüğündeki polimerizasyona basıncın etkisinin incelendiği deneylerde polimer verimleri sırasıyla %75, 50, 75, 70 ve %60 olarak belirlenmiştir.

Katalizör türlerinin etkisinin incelendiği bu çalışmaların sonucu olarak, $SnCl_2$ katalizörlüğünün erime polikondensasyonunda etkili olduğu görülmektedir. PLA üretiminde kullanılan diğer katalizörler olan Sb_2O_3 ve $Sn(Oct)_2$ ile değişik basınç ve katalizör derişimi için deneyler yapılmıştır. $Sn(Oct)_2$ 'ın katalizör olarak kullanıldığı durumda, Sb_2O_3 'ün kullanımına göre daha yüksek molekül ağırlıkları elde edilmiştir. Kademeli basınç düşmesinin (2 saat 30 mmHg, 2 saat 20 mmHg, 1 saat 10 mmHg) uygulandığı deneylerde %0.3 (g) $SnCl_2$ ve TSA (1:1) katalizörlüğündeki polimerin ortalama mol kütlesi (M_w) 55000 Da, %0.45 (g) $Sn(Oct)_2$ kullanımı ile 48700 ve %0.5 (g) Sb_2O_3 katalizörlüğündeki polimerizasyonda 30000 Da olarak elde edilmiştir. Görüldüğü gibi erime polikondensasyonu yönteminde %0.3 (g) $SnCl_2$ ve TSA (1:1) katalizör sistemini kullanımı etkilidir.

5.4 Değişik Sürelerde Uygulanan Polimerizasyon Basıncının Ortalama Mol Kütlesine Etkisi

Erime polikondensasyonu yöntemi ile poli(laktik asit) sentezine katalizör miktarı ve en uygun katalizör miktarında polimerizasyon basıncının polimerin ortalama mol kütlesine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla kullanılan katalizörler arasından ($SnCl_2$, Sb_2O_3 ve $Sn(Oct)_2$), $SnCl_2$ (oligomere göre %0.3 (g)) ve TSA'nın molar olarak 1:1 oranda kullanıldığı durum için polimerizasyon basıncı ve polimerizasyon süresinin polimerin molekül ağırlığa etkisi ayrıntılı olarak irdelenmiştir. Polimerizasyon basıncının 30 mmHg'dan, 20mmHg'ya ve son olarak da 10 mmHg'ya düşürüldüğü durum için farklı

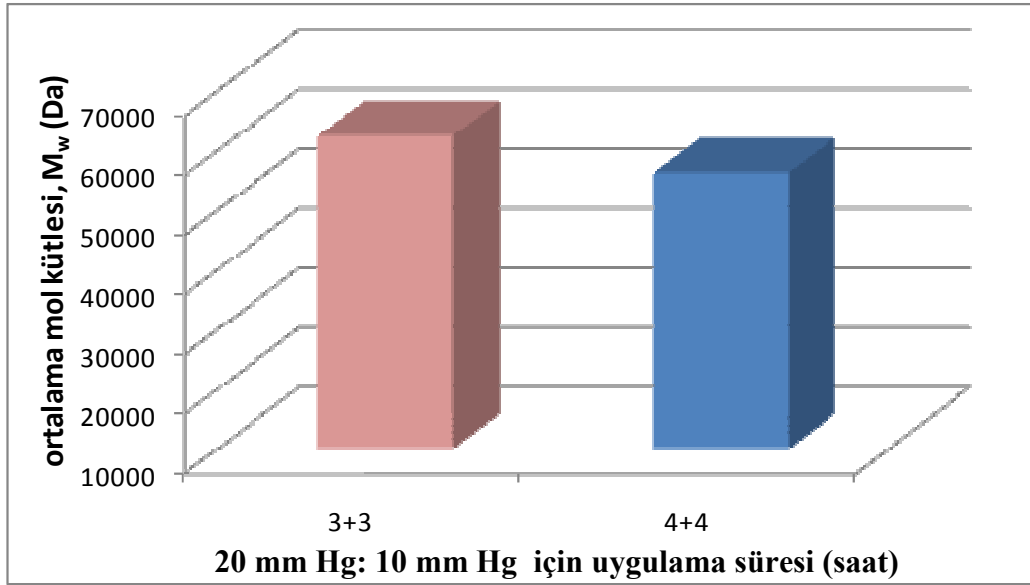
basınçların uygulanış sürelerinin değişiminin polimerin ortalama mol kütlesine etkisi Şekil 5.9’da verilmiştir. İlk örnekte 30 mmHg’da 2 saat, 20 mmHg’da 2 saat, 10 mmHg’da 1 saat olarak uygulanan deney; ikinci örnekte yüksek basınçlarda çalışılan sürenin uzatılması şeklinde 30 mmHg’da 3 saat, 20 mmHg’da 3 saat, 10 mmHg’da 1 saat olarak uygulanmıştır. Son örnekte ise polimerizasyon, 30 mmHg’da 2 saat, 20 mmHg’da 3 saat, 10 mmHg’da 3 saat olarak 8 saatte tamamlanmıştır (Şekil 5.11).



Şekil 5.11 Değişik sürelerde uygulanan polimerizasyon basıncının (30:20:10 mmHg) PLA ortalama mol kütlesine etkisi (polimerizasyon sıcaklığı: 180°C, polimerizasyon katalizörü: SnCl₂ (oligomere göre %0.3 (g)) +TSA (1:1 molar oran))

Düşük basınçlarda uygulama süresinin uzatılması polimer ortalama mol kütlesini arttırmaktadır. Sırasıyla 55000, 57000 ve 64000 Da (M_w) ortalama mol kütlesinde polimer sentezlenmiştir. 20 ve 10 mmHg polimerizasyon basıncının uygulanma süresinin üçer saate çıkarıldığı 8 saatlik polimerizasyon süresinin sonunda ortalama mol kütlesi 64000 Da’ya ulaşmıştır.

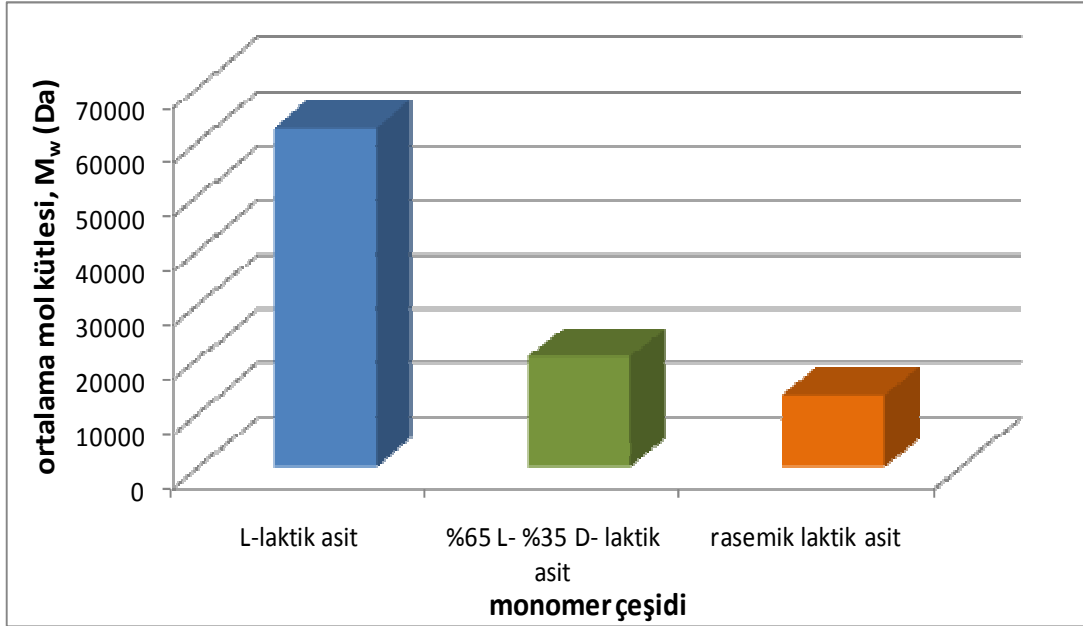
Polimerizasyon basıncının 20 mmHg'dan 10 mmHg'ya düşürüldüğü durum için farklı basınçların uygulanış sürelerinin değişiminin polimerin ortalama mol kütlesine etkisi Şekil 5.12'da verilmiştir. İlk örnekte 20 mmHg'da 3 saat, 10 mmHg'da 3 saat olacak şekilde toplam 6 saatte sonlandırılan deney, ikinci örnekte sürenin uzatılması şeklinde 20 mmHg'da 4 saat, 10 mmHg'da 4 saat olarak uygulanmıştır.



Şekil 5.12 Değişik sürelerde uygulanan polimerizasyon basıncının (20:10 mmHg) PLA ortalama mol kütlesine etkisi (polimerizasyon sıcaklığı: 180°C, polimerizasyon katalizörü: SnCl₂ (oligomere göre %0.3 (g)) +TSA (1:1 molar oran))

Polimerizasyon süresinin uzaması ortalama mol kütlesinde azalmaya neden olmuştur. Polimerizasyon basıncının 20 mmHg'da 4 saat ve takiben 10 mmHg'da 4 saat olarak uygulandığı durumda yaklaşık 56000 Da ortalama mol kütlesi elde edilmiştir. Polimerizasyon basıncının 20 mmHg'da 3 saat ve takiben 10 mmHg'da 3 saat olarak uygulandığı durumda yaklaşık 62000 Da ortalama mol kütlesi elde edilmiştir. 62000 Da ortalama mol kütlesi; başlangıçta 30 mmHg polimerizasyon basıncının 2 saat, 20 mmHg ve 10 mmHg basıncın 3'er saat uygulandığı durumda elde edilen 64000 Da ortalama mol kütlesine göre (Şekil 5.11), 30 mmHg polimerizasyon basıncı uygulanmadığı için uygun bir sonuçtur.

Polimerizasyonun, 20 mmHg'da 3 saat ve takiben 10 mmHg basınçta 3 saat olacak şekilde yürütüldüğü durum için, monomer olarak rasemik laktik asit ve %70 oranda rasemik, %30 oranda L-laktik asit kullanılması ile sentezlenen polimerlere ait molekül ağırlıkları Şekil 5.13'te verilmektedir.

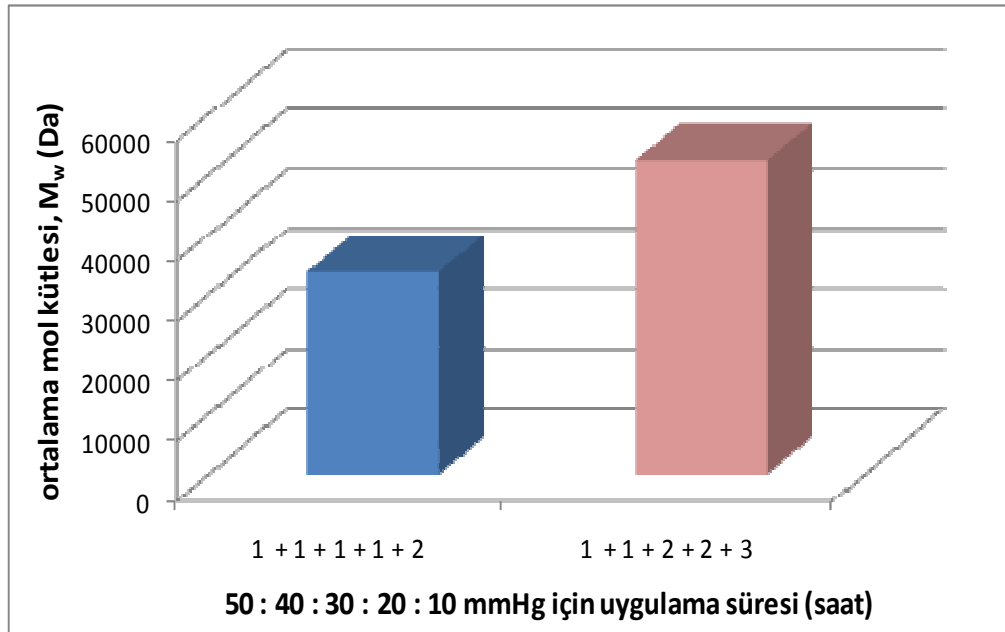


Şekil 5.13 Polimerizasyon basıncının 20:10 mmHg'da üçer saat tutulduğu durumda monomer türünün PLA ortalama mol kütlesine etkisi (polimerizasyon sıcaklığı: 180°C, polimerizasyon katalizörü: SnCl₂ (oligomere göre % 0.3 (g)) +TSA (1:1 molar oran))

Şekil 5.11'den, aynı koşullarda sentezlenen PLA örneklerinde, monomer olarak kullanılan laktik asitin D oranının arttırılmasının, ortalama mol kütlesini azalttığı görülmektedir.

Polimerizasyon basıncının kademeli olarak 50 mmHg'dan 10 mmHg'ya düşürüldüğü durum için farklı basınçların uygulanış sürelerinin değişiminin polimerin ortalama mol kütlesine etkisi Şekil 5.14'te verilmiştir. İlk örnekte 50, 40, 30, 20 mmHg'da birer saat, 10 mmHg'da 2 saat olacak şekilde toplam 6 saatte sonlandırılan deney, ikinci örnekte sürenin uzatılması şeklinde 50 ve 40 mmHg'da birer saat, 30 ve 20 mmHg'da ikişer saat, 10 mmHg'da 3 saat olarak uygulanarak 9 saatte tamamlanmıştır. Elde edilen

polimerlerin molekül ağırlıkları sırasıyla 33600 ve 52100 Da'dur. Düşük basınçlarda uygulama süresinin uzatılması polimer ortalama mol kütesini arttırdığı görülmektedir. Ancak 30:20:10 mmHg polimerizasyon basıncının 2+3+3 saat uygulanması ile 64000 Da ortalama mol kütesinde polimer üretimi sağlanırken; 50:40:30:20:10 mmHg basınç indirgemesinin 1+1+2+2+3 olarak toplam 9 saat uygulanması ile polimerizasyon süresi oldukça uzatılmış ve 52100 Da ortalama mol kütesinde polimer üretilmiştir.



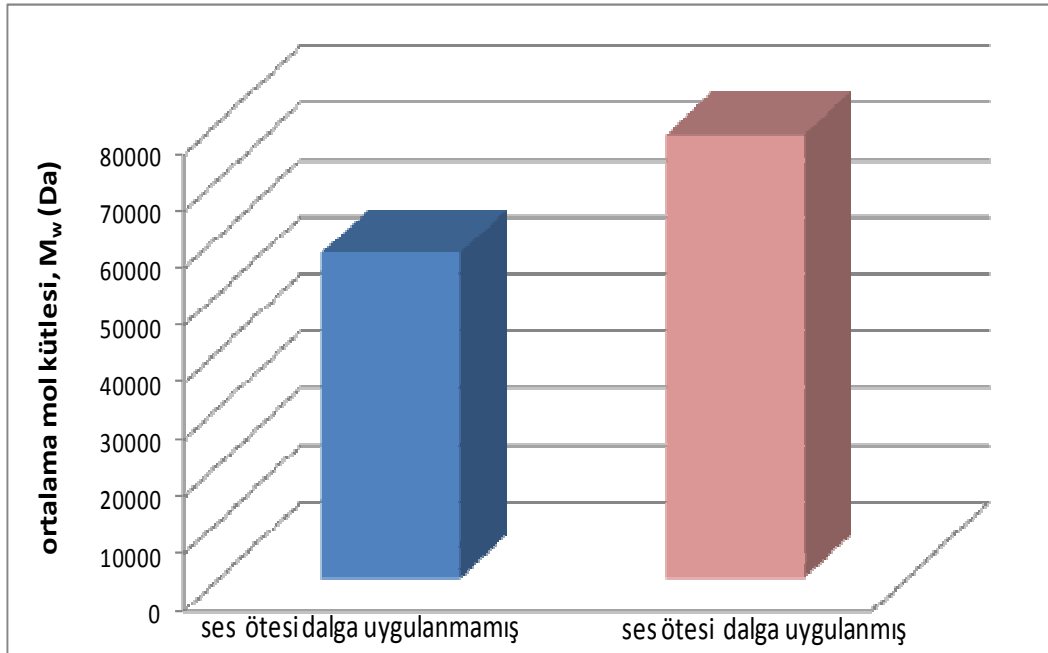
Şekil 5.14 Değişik sürelerde uygulanan polimerizasyon basıncının (50:40:30:20:10 mmHg) PLA ortalama mol kütesine etkisi (polimerizasyon sıcaklığı: 180°C, polimerizasyon katalizörü: SnCl₂ (oligomere göre %0.3 (g)) +TSA (1:1 molar oran))

Sonuç olarak Şekil 5.10 ve Şekil 5.12 incelendiğinde, toplam polimerizasyon süresinin arttırılmasından çok, 20 ve 10 mmHg basınçlarda uzun süre tutmanın ortalama mol kütesini arttırdığı söylenebilir.

5.5 PLA Ortalama Mol Kütlesine Ses Ötesi Dalga Etkisinin İncelenmesi

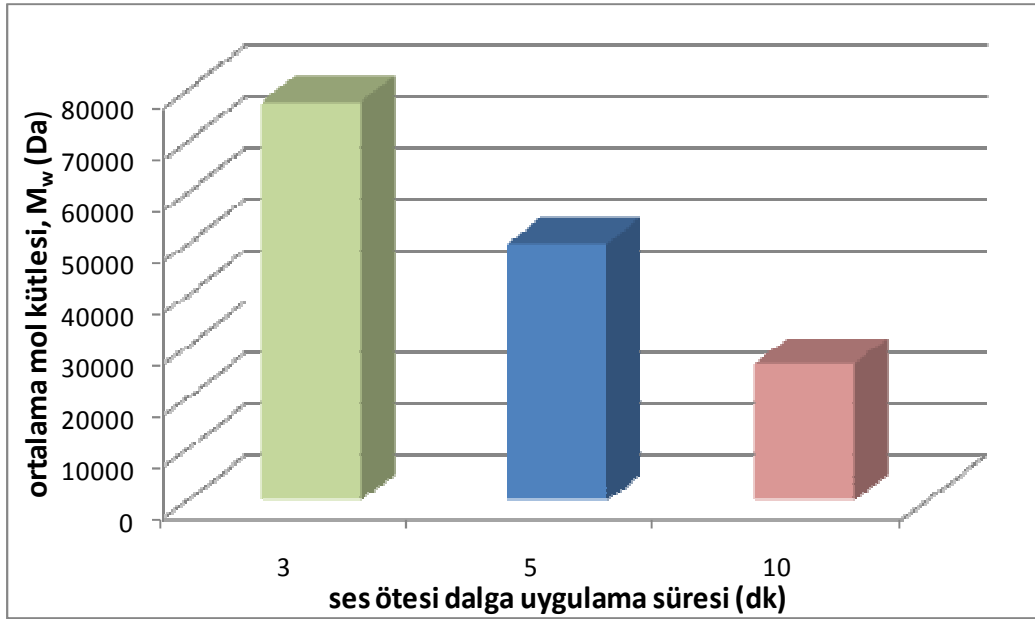
Ses ötesi dalga etkisini incelemek amacıyla oligomere katalizör eklendikten sonra örneğe ultrasound uygulanmış ve daha sonra polikondensasyon gerçekleştirilmiştir.

Katalizör olarak SnCl_2 (oligomere göre % 0.3 (g)) ve eş katalizör olarak TSA'nın kullanıldığı, polimerizasyon basıncının 30 mmHg'da 3 saat, 20 mmHg'da 3 saat, 10 mmHg'da 1 saat olacak şekilde uygulandığı durumda ortalama mol kütlesi 57000 Da olarak elde edilmişti. Yapılan deneyde, ses ötesi dalga etkisinin incelenmesi amacıyla oligomer eldesinden sonra katalizör (SnCl_2 +TSA) katılan ortama 3 dk boyunca ses ötesi dalga uygulanmış ve polikondensasyon işlemi üstte belirtilen aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Ses ötesi dalga uygulaması ile 57000 Da olan ortalama mol kütlesi, 77600 Da'a kadar çıkmıştır. Polimerizasyon basıncının aynı programda uygulandığı deney ile sentezlenen polimere ait ortalama mol kütlesi Şekil 5.15'te verilmiştir.



Şekil 5.15 30:20:10 mmHg polimerizasyon basıncının 3+3+1 saat uygulandığı örneğe ultrasound etkisi (polimerizasyon sıcaklığı: 180°C, polimerizasyon katalizörü: SnCl_2 (oligomere göre %0.3 (g)) +TSA (1:1 molar oran))

Ses ötesi dalga uygulanmış örneğe ait GPC analizi kromatogramı Ek 4’te verilmiştir. Ses ötesi dalga ile ortalama mol kütlelerinde belirgin bir artış sağlandığı görülmektedir. Ses ötesi dalga uygulaması ile katalizör aktifliği ve kütle aktarımındaki artışın ortalama mol kütlelerini arttırdığı düşünülmüştür. Ses ötesi dalga uygulama süresinin ortalama mol kütlelerine etkisinin incelendiği deney sonuçları Şekil 5.16’da verilmiştir. Oligomerizasyon sonrası katalizör eklenen ortama 3 dk, 5 dk ve 10 dk süresince ses ötesi dalga uygulanmış ve polikondensasyon basamağına geçilmiştir. 3 dakikadan daha fazla uygulanan ses ötesi dalga ile, ortalama mol kütlelerinde azalma gözlenmiştir. Bu durumun, moleküllerin kinetik enerjilerinin daha fazla artması ile tepkimeye girmeleri için yönelmelerindeki zorluğun neden olduğu söylenebilir.



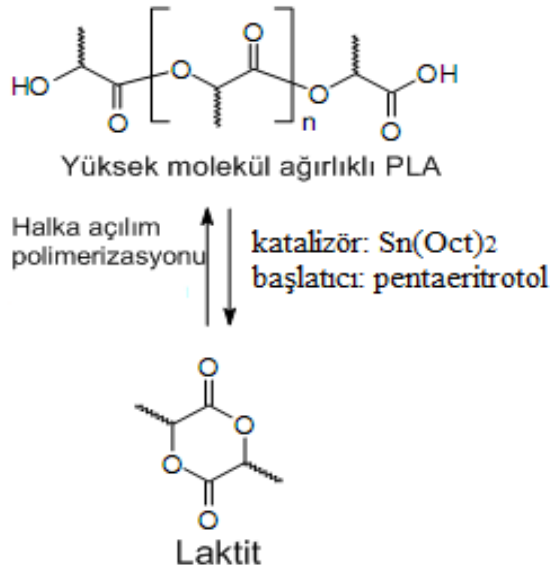
Şekil 5.16 Ses ötesi dalga uygulama süresinin ortalama mol kütlelerine etkisi (30:20:10 mmHg polimerizasyon basıncı 3+3+1 saat uygulanmıştır. (polimerizasyon sıcaklığı: 180°C, polimerizasyon katalizörü: SnCl₂ (oligomere göre %0.3 (g)) +TSA (1:1 molar oran))

Artan ses ötesi dalga uygulama sürelerine göre elde edilen molekül ağırlıkları sırasıyla 77600, 50000 ve 26600 Da’dur. Jing vd. (2006), erime polikondensasyonu ile poli(laktik asit) eldesinde mikrodalga fırını kullanarak oligomerizasyon ve polikondensasyon aşamalarının tamamlanmış ve yaklaşık 50000 Da molekül ağırlığında

(Mv) PLA sentezlemiştir. Tez kapsamında, mikrodalga fırını kullanmak yerine oligomere uygulanan ultrasound'un, ortalama mol kütesini önemli ölçüde etkilediği görülmüştür.

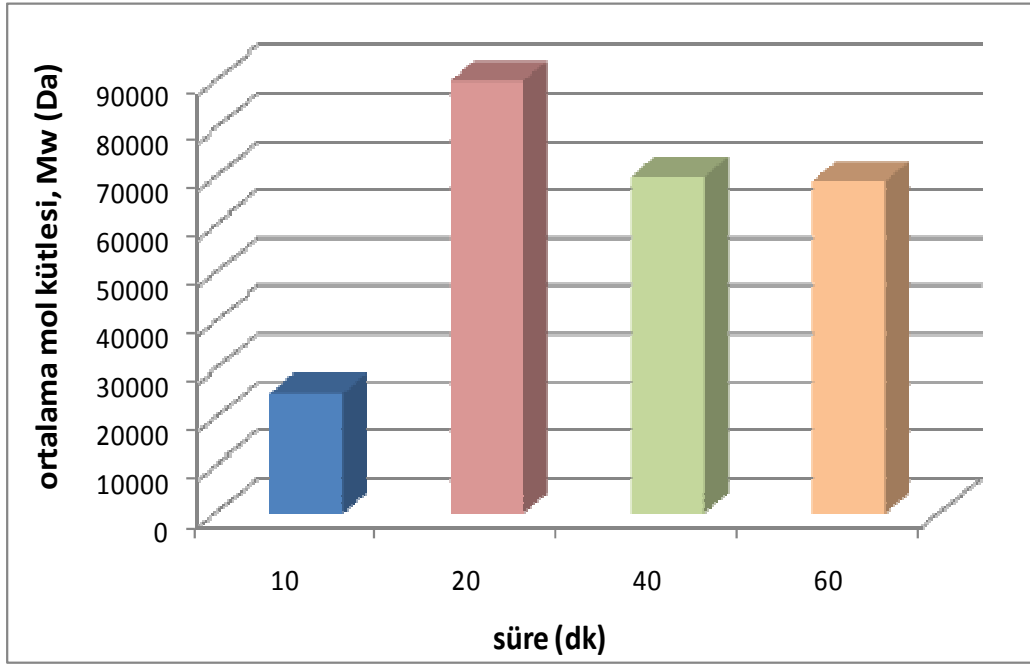
5.6 Halka Açılma Polimerizasyonu ile PLA Eldesi

Halka açılma polimerizasyonu ile polilaktit sentezi deneylerinde ticari laktit kullanılmıştır. Laktik miktarına göre molce %0,3 oranında $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 'ın katalizör olarak kullanıldığı deneylerde başlatıcı olarak pentaeritritol yine laktit miktarına göre ancak molce %0,05 oranında olacak şekilde kullanılmıştır. Halka açılma polimerizasyonu ile PLA üretimi gerçekleştirilen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Şekil 5.17).



Şekil 5.17 Polilaktit sentezi

Halka açılma polimerizasyonu ile elde edilen polilaktit örneklerin ait molekül ağırlıkları Şekil 5.18'de verilmiştir.



Şekil 5.18 Polimerizasyon süresinin polilaktit ortalama mol kütlesine etkisi (polimerizasyon sıcaklığı: 200°C, polimerizasyon katalizörü: Sn(Oct)₂ (laktite göre molce %0.3), başlatıcı: pentaeritritol (laktite göre molce %0.05))

Deney, erime polikondensasyonu ile polimer sentezinin yapıldığı sistemde gerçekleştirilmiş, ancak vakum pompası çalıştırılmaksızın sadece dört farklı polimerizasyon süresinin polimerin ortalama mol kütlesine etkisi incelenmiştir. Polimerizasyon 200°C’de gerçekleştirilmiştir.

En yüksek ortalama mol kütlesi 90800 Da olarak 20 dk’lık polimerizasyon süresinde elde edilmiştir. Korhonen vd. 2001 yaptıkları çalışmada, başlatıcı olarak benzil alkol, poligliserin-06, poligliserin-10, pentaeritritol ve 1,4-bütanediol kullanarak 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dakika polimerizasyon süreli deneyler yapmıştır. Başlatıcı olarak pentaeritritol kullanımında en yüksek ortalama mol kütlesini 20 dakika sonunda 300,000 Da olarak elde etmiştir. En uygun polimerizasyon süresi, Korhonen vd. 2001 çalışmasındaki sonuçlarla uyumludur.

Ek 5’te örnek GPC kromatogramı olarak bir saatlik polimerizasyon ile sentezlenen numune verilmiştir.

5.7 Üretilen PLA'nın Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

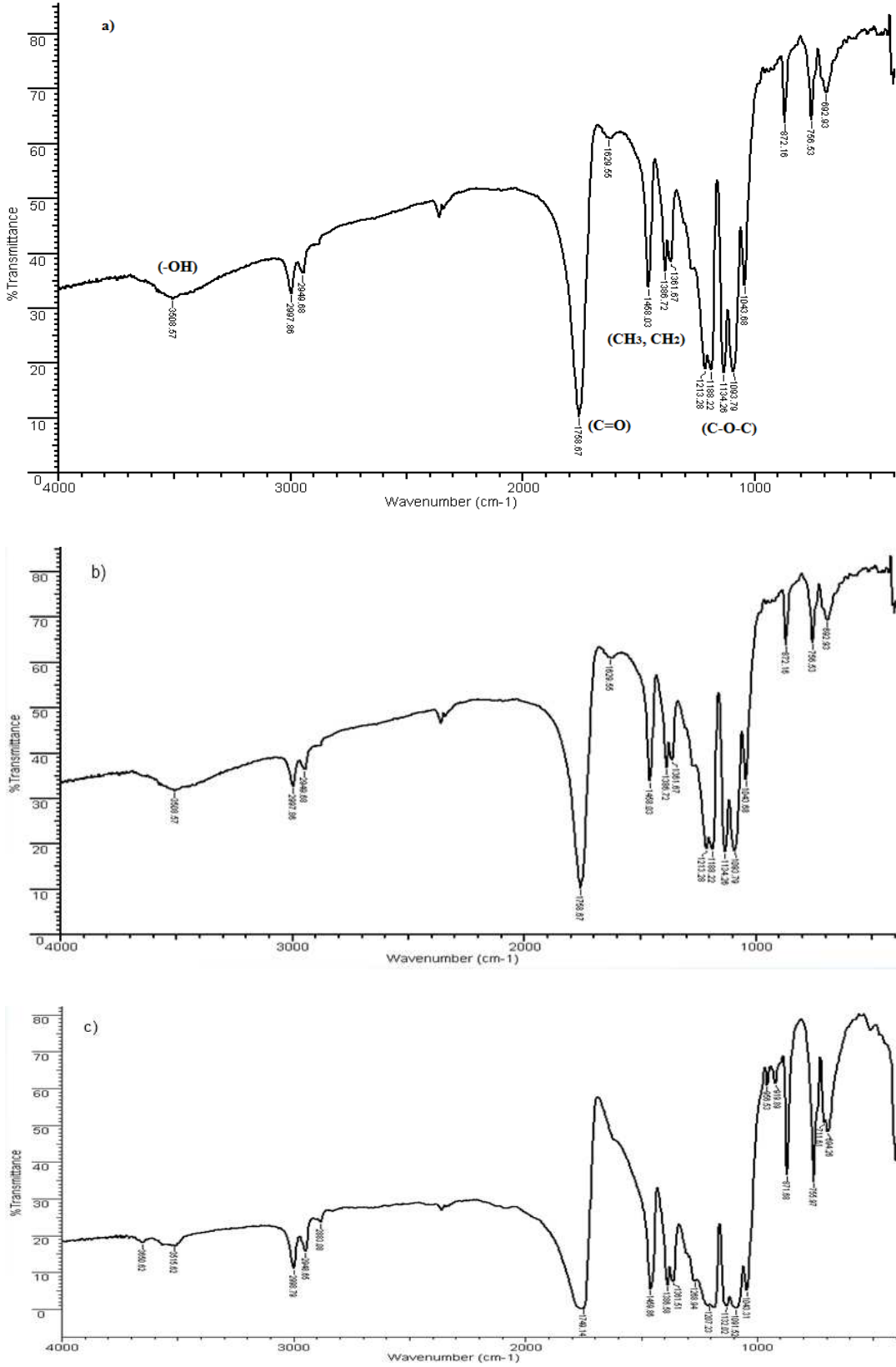
Üretilen polimerin yapısını incelemek amacıyla FTIR analizleri yapılmış ve karakteristik pikler incelenmiştir. Ayrıca PLA'nın ışık geçirgenliği UV ile; camsı geçiş sıcaklığı, erime ve kristalizasyon sıcaklıkları DSC ile ve çekme dayanımı çekme testleri ile gerçekleştirilmiştir.

5.7.1 PLA'nın yapısı

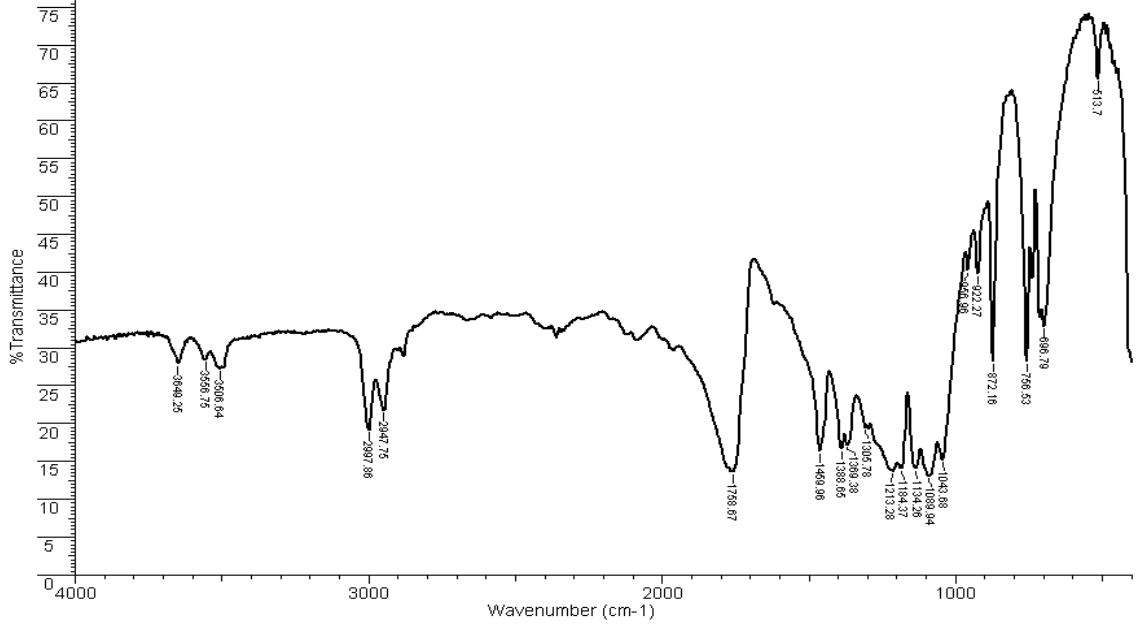
Şekil 5.19'da değişik koşullarda sentezlenen PLA örneklerine ait spektrumlar ve Şekil 5.20'de ticari PLA'ya ait spektrum verilmiştir. PLA standardı ve sentezlenen polimerlere ait spektrumlar (KBr cm^{-1}) uyumludur.

Literatürde PLLA'ya ait karakteristik absorpsiyon pikleri esterler için ($-\text{COO}-$ ve $-\text{O}-$) 1760 ve 1090 cm^{-1} ve $-\text{CH}_2-$ ve CH_3 grupları için $2850-3050 \text{ cm}^{-1}$ olarak verilmektedir. 3500 cm^{-1} civarındaki hidroksil absorpsiyon pikleri ise neredeyse kaybolmuştur. Bu durum, polimerin sentezinde hidroksil grup sayısının düştüğünü göstermektedir (Lei vd. 2007). Zhao vd. PDLLA'ya uyguladıkları FTIR analizi sonucunda ($\text{C}=\text{O}$) grubunu 1757 cm^{-1} , ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) gruplarını 1188 , 1130 ve 1092 cm^{-1} ve (CH_3) gruplarını 2995 , 1454 cm^{-1} olarak vermiştir.

PLA standardında ve sentezlenen polimerlerde literatürde verilen değerlerle (Yaoming vd. 2007) uyumlu olarak ; $2995-2997 \text{ cm}^{-1}$ 'de ve $1456-1459 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikin doymuş C-H gruplarına ait güçlü (CH_3 , CH_2 , CH), $1749-1758 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikin karbonil grubuna ait güçlü ($\text{C}=\text{O}$) , $1089-1132 \text{ cm}^{-1}$ 'de ester gruplarının eter bağlarına ait güçlü ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) ve 3540 cm^{-1} 'de hidroksil gruba ait zayıf pikler görülmüştür.



Şekil 5.19 FTIR Sonuçları a. SnCl₂ katalizörlüğünde sentezlenen PLLA, b. Sn(Oct)₂ katalizörlüğünde sentezlenen PLLA, c. Sb₂O₃ katalizörlüğünde sentezlenen PLLA'ya ait FTIR spektrumları



Şekil 5.20 Ticari PLLA'ya ait FTIR spektrumu

5.7.2 PLA'nın ışık absorpsansı

Yaygın olarak ambalaj sektöründe kullanılan poli(laktik asit)'in ışık absorpsansı önemli bir parametredir. Bu nedenle farklı katalizörlerle sentezlenen polimer örneklerinin ışık absorpsansına UV cihazı ile bakılmıştır (Çizelge 5.1). Eritilerek kuvars uv-küvetlere koyulan polimerin maksimum absorpsans yaptığı dalga boyu, spektrum alınarak 580 nm olarak belirlenmiştir.

Çizelge 5.1 UV Sonuçları (580 nm)

Polimerizasyon katalizörü	Ortalama mol kütlesi (Da)	% T değerleri
-	5000	24.5
SnCl₂ + TSA	46600	2.7
Sb₂O₃	27000	46.1
Sn(Oct)₂	36600	32.9

SnCl₂-TSA katalizör sistemi kullanıldığında yüksek ortalama mol kütlesi elde edilse de elde edilen polimer rengi siyah, ışık geçirgenliği ve verimi düşüktür. Sb₂O₃ katalizörü kullanıldığında elde edilen polimerin geçirgenlik değeri en yüksek olarak elde edilmiştir.

5.7.3 PLA'nın ısı özellikleri

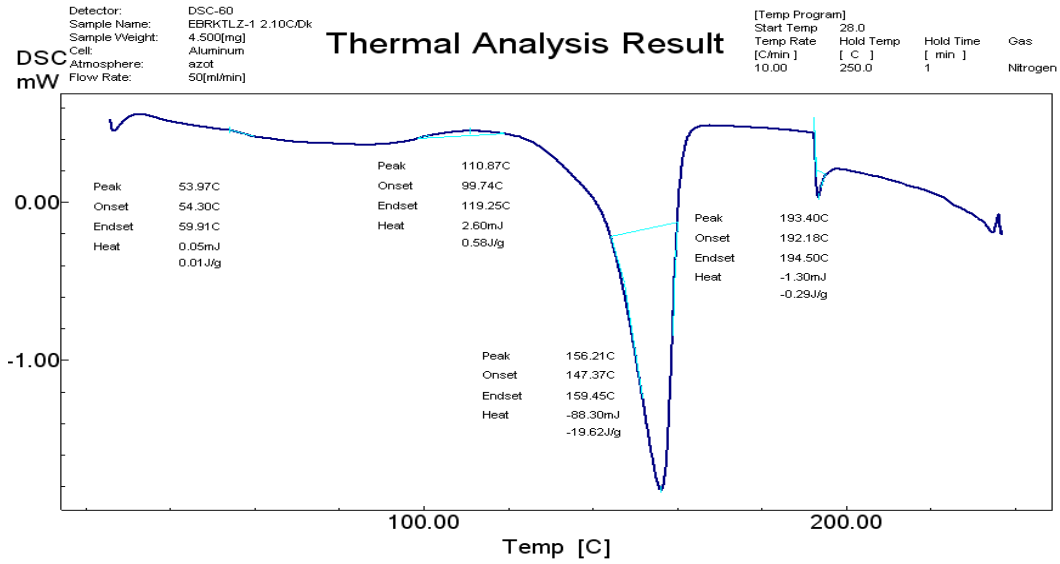
Poli(laktik asit), iyi işlenebilirlik, biyouyumluluk ve hidrolizle basitçe biyobozunurluk özelliklerine sahiptir. Ancak alfa-karbon atomunda tamamlanmamış metil grubunun bulunması PLA'da değişik kimyasal ve fiziksel özellikler görülmesini sağlar. Bu yapı laktik asitin α -karbonunda kiraliteye neden olur ve L, D ve DL izomerleri elde edilebilir. PLLA'nın erime noktası 170-183°C ve camsı geçiş sıcaklığı 55-65°C iken, PDLLA'nın camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 59°C'dir. PLLA'nın yoğunluğu 1.25-1.29 g/mL iken PDLLA'nın yoğunluğu 1.27 g/mL'dir. PLLA kristalin ancak PDLLA amorf yapıdadır. Kristalite nedeniyle aynı ortalama mol kütlesine sahip PLLA'nın mekanik özellikleri PDLLA'nınkinden daha iyidir (Gupta vd. 2007) .

Yüksek molekül ağırlıklı PLA'nın fiziksel karakteristiği; yoğunluk, ısı kapasitesi, mekanik ve yüzey özellikleri için büyük oranla camsı geçiş sıcaklığına bağlıdır. Katı halde PLA, uygulanan ısı işlemler ve sterokimyasına göre amorf ya da yarı-kristalin yapıda olabilir. Amorf PLA'lar için, camsı geçiş (T_g) ticari uygulamalardaki üst kullanım sıcaklığını belirtir. Amorf PLA, T_g'nin üzerinde camsı görünümünden lastiğimsi yapıya geçiş yaparken daha fazla ısıtılırsa viskoz sıvı haline gelir. Yarı-kristalin PLA'lar için, hem T_g (~58°C) hem de erime noktası (T_m), 130-230°C (yapıya bağlı) bir çok uygulama için kullanım sıcaklığını belirlemede önemlidir. T_g ve T_m, optik kompozisyon, birincil yapı, ısı geçişi ve ortalama mol kütlesinden etkilenmektedir (Henton vd. 2005). Uygulama alanı olarak özellikle gıda ambalajlarının ve şişelerin üretiminde PET'in yerini almaya çalışan PLA'nın, camsı geçiş sıcaklığı ve erime sıcaklığı değerleri Çizelge 5.2'de, PET ile karşılaştırılmıştır.

Çizelge 5.2 PLA ve PET'in termal özellikleri (Carrasco vd. 2010)

Termal özellik	PLA	PET
T_g (°C)	60	75
T_m (°C)	153	250

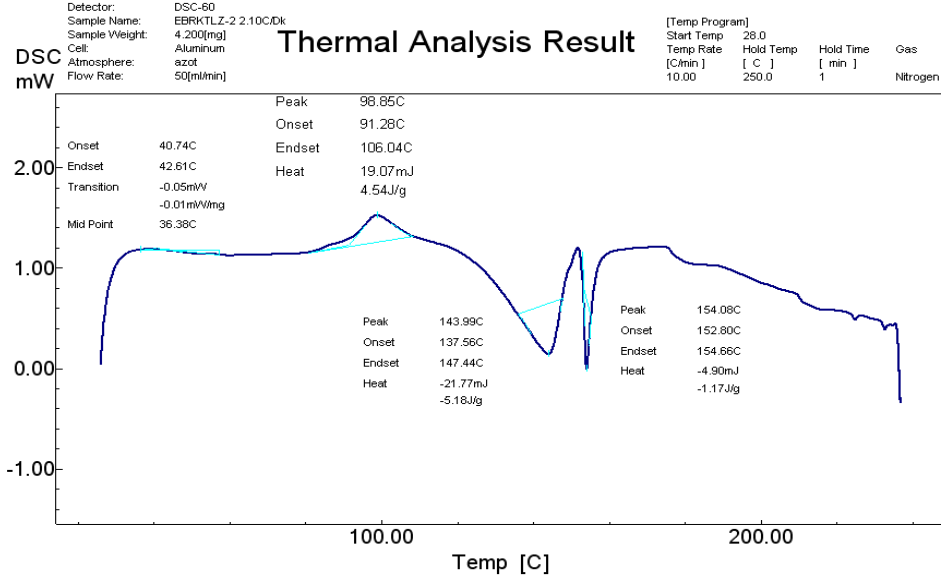
Polimerizasyon katalizörü olarak Sb_2O_3 'in kullanıldığı ve polimerizasyon basıncının 30 mmHg olduğu durumda sentezlenen polimerin DSC analizi Şekil 5.21'de verilmektedir.



Şekil 5.21 Sb_2O_3 katalizörlüğünde sentezlenen polimere ait DSC termogramı

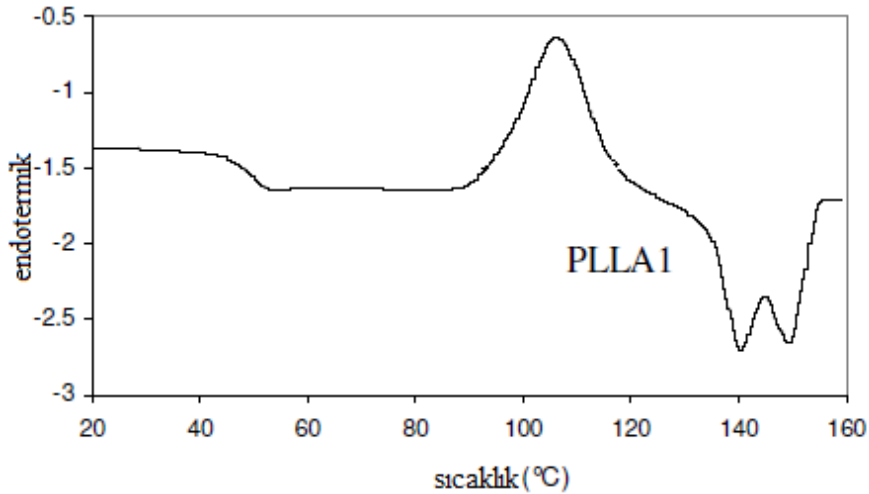
Termogramda, camsı geçiş basamağı ($T_g \sim 54$ °C), kristalizasyon piki ($T_c \sim 110$ °C) ve erime pikleri (T_m) 156°C'de görülmektedir.

Polimerizasyon katalizörü olarak $SnCl_2$ ve TSA'nın 1:1 molar oranda kullanıldığı ve polimerizasyon basıncının 20 mmHg olduğu durumda sentezlenen polimerin DSC analizi Şekil 5.22'de verilmektedir.



Şekil 5.22 SnCl₂ ve TSA katalizörlüğünde sentezlenen polimere ait DSC termogramı

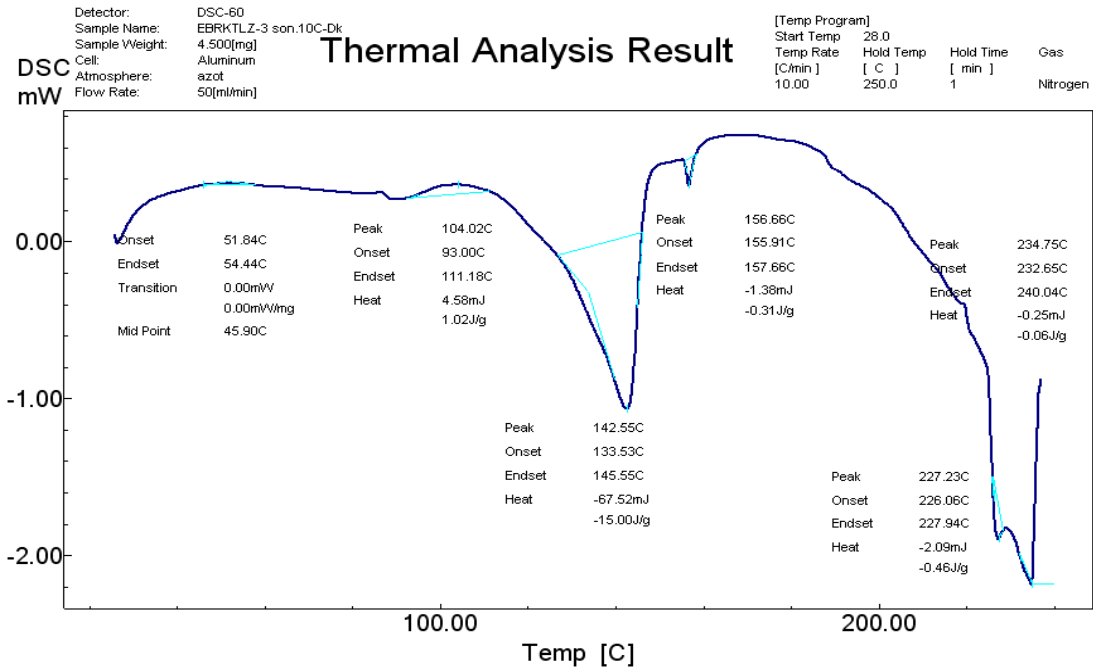
Lee vd. (2005), SnCl₂ ve TSA katalizörlüğünde 30,000 Da ortalama mol kütlesine sahip PLA örneğine DSC analizi yapmıştır (Şekil 5.23). İkili erime piki, yarı-kristalin polimer davranışını betimlemektedir. PLLA'da görülen ikili erime pikleri, erime ve kristalizasyonun eşanlı ve yarışmalı yapısından kaynaklanmaktadır. Erime hızının kristalizasyon hızından yüksek olması durumunda endotermik pik; kristalizasyon hızının erime hızından yüksek olması durumunda ekzotermik pik elde edilmektedir.



Şekil 5.23 SnCl₂ ve TSA katalizörlüğünde sentezlenen polimere ait DSC termogramı (Lee vd. 2005)

Lee vd. 2005, camsı geçiş basamağı ($T_g \sim 49^\circ\text{C}$), kristalizasyon piki ($T_c \sim 107^\circ\text{C}$) ve ikili erime pikleri (T_m) 140°C ve 149°C olarak vermiştir. Yapılan deney sonucu elde edilen termogramda, camsı geçiş basamağı ($T_g \sim 41^\circ\text{C}$), kristalizasyon piki ($T_c \sim 98^\circ\text{C}$) ve ikili erime pikleri (T_m) 143°C ve 154°C görülmektedir. Sonuçlar makalede verilen sıcaklık değerlerine çok yakındır ve ekzotermik ikili erime piki elde edildiği için kristalizasyon hızının erime hızından yüksek olduğu söylenebilir.

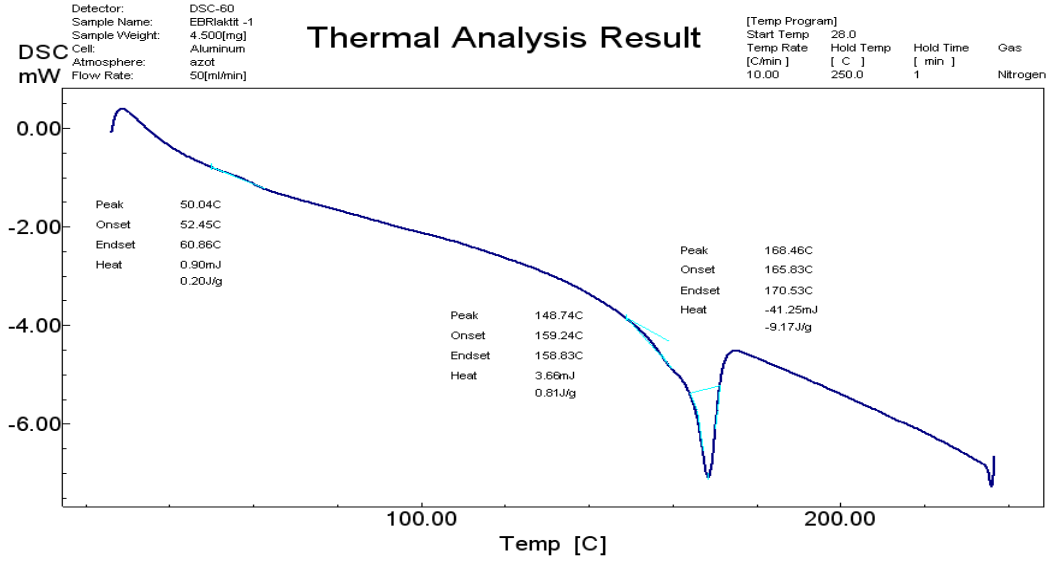
Polimerizasyon katalizörü olarak $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 'in kullanıldığı ve polimerizasyon basıncının 30 mmHg olduğu durumda sentezlenen polimerin DSC analizi Şekil 5.24'te verilmektedir.



Şekil 5.24 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ katalizörlüğünde sentezlenen polimere ait DSC termogramı

Termogramda, camsı geçiş basamağı ($T_g \sim 51^\circ\text{C}$), kristalizasyon piki ($T_c \sim 104^\circ\text{C}$) ve ikili erime pikleri (T_m) 142°C ve 156°C görülmektedir.

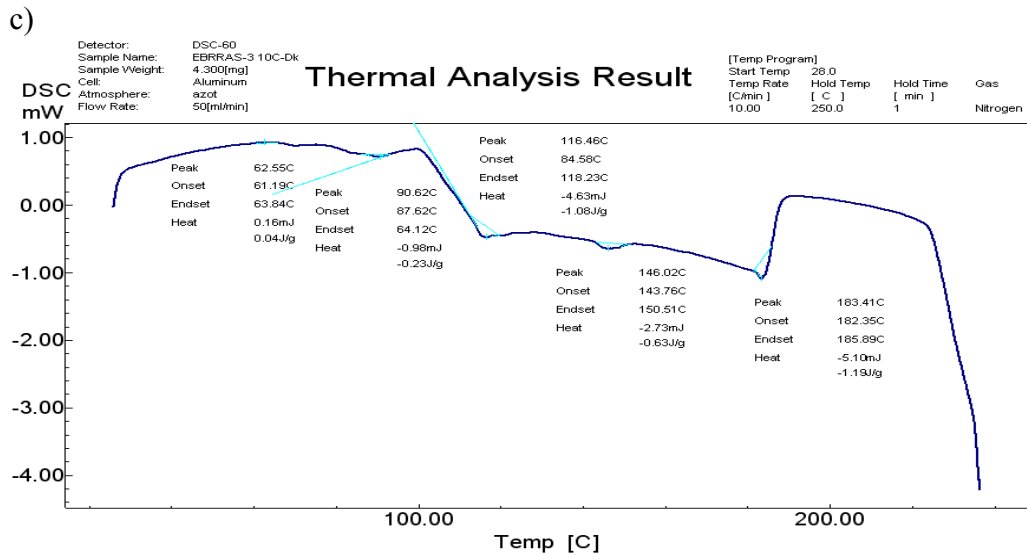
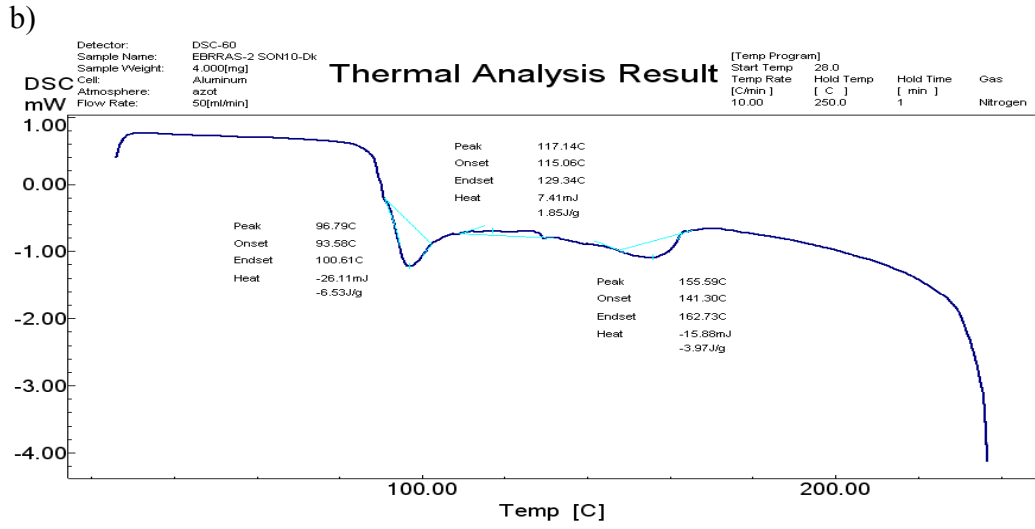
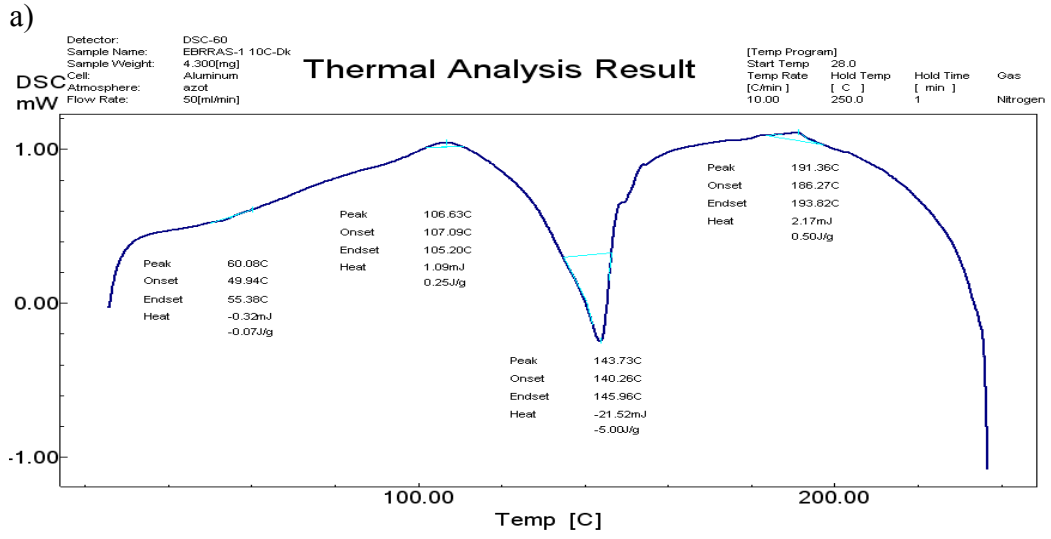
Ticari laktit kullanılarak 200°C'de 20 dakika boyunca Sn(Oct)₂ katalizörlüğünde ve pentaeritritol başlatıcılığında sentezlenen polimere ait DSC termogramı Şekil 5.25'te verilmiştir.



Şekil 5.25 Polilaktite ait termogram

Katalizör olarak SnCl₂ (%0,3 (g)) ve TSA'nın eşmolar oranda kullanıldıkları durumda, polimerizasyon basıncı 3 saat 20 mmHg ve 3 saat 10 mmHg'da tutularak 3 farklı deney yapılmıştır. İlk deney setinde monomer olarak L-laktik asit kullanılmış, ikinci deney setinde rasemik laktik asit ve son deney setinde de %70 rasemik laktik asit, %30 L-laktik asit (%35 D-laktik asit: %65 L-laktik asit) kullanılarak erime noktası, kristalizasyon sıcaklığı gibi özelliklerin değişimi izlenmiştir (Şekil 5.26).

Sentezlenen polimerin DSC analizinde kristalizasyon sıcaklığı belirlenememiş olup T_g'nin 50.04°C, ve T_m'nin 168.46°C olduğu görülmektedir. Korhonen vd. 2001, başlatıcı olarak pentaeritritol (molce %0.05) kullandıkları durumda, laktitten halka açılması ile 20 dakikalık polimerizasyon süresi sonunda elde ettikleri 300,000 Da ortalama mol kütledeki PLA'nın T_g= 53°C, T_c= 93°C ve T_m= 172°C olarak vermiştir. T_g ve T_m değerleri makalede verilen değerlere oldukça yakındır.



Şekil 5.26 Monomer çeşitinin polimerin ısıl özelliklerine etkisi

a. L-La, b. rasemik-La (%50 D-laktik asit: %50 L-laktik asit), c. %70 rasemik:%30 L-laktik asit (%35 D-laktik asit: %65 L-laktik asit)

DSC analizlerinden elde edilen veriler Çizelge 5.3'te özetlenmiştir.

Çizelge 5.3 DSC analiz sonuçları

Polimerizasyon koşulları	Ortalama mol kütlesi (Da)	T _g (°C)	T _c (°C)	T _m (°C)
<ul style="list-style-type: none"> ❖ katalizör türü: Sb₂O₃ (oligomere göre %0.5 (g)) ❖ polimerizasyon sıcaklığı: 180°C ❖ polimerizasyon basıncı: 30 mmHg ❖ polimerizasyon süresi: 5 saat 	27000	54	110	156
<ul style="list-style-type: none"> ❖ katalizör türü: SnCl₂(oligomere göre % 0.3 (g)) ve TSA'nın (molar oran 1:1) ❖ polimerizasyon sıcaklığı: 180°C ❖ polimerizasyon basıncı: 20 mmHg ❖ polimerizasyon süresi: 5 saat 	29300	41	98	143 154
<ul style="list-style-type: none"> ❖ katalizör türü: Sn(Oct)₂ (oligomere göre % 0.45 (g)) ❖ polimerizasyon sıcaklığı: 180°C ❖ polimerizasyon basıncı: 30 mmHg ❖ polimerizasyon süresi: 5 saat 	36600	51	104	142 156
<ul style="list-style-type: none"> ❖ monomer: L-laktik asit ❖ katalizör türü: SnCl₂(oligomere göre %0.3 (g)) ve TSA'nın (molar oran 1:1) ❖ polimerizasyon sıcaklığı: 180°C ❖ polimerizasyon basıncı : 3 saat 20 mmHg ve 3 saat 10 mmHg'da ❖ polimerizasyon süresi: 6 saat 	62353	60	106	143
<ul style="list-style-type: none"> ❖ monomer: D,L-laktik asit (%50 D:%50 L-laktik asit) ❖ katalizör türü: SnCl₂(oligomere göre %0.3 (g)) ve TSA'nın (molar oran 1:1) ❖ polimerizasyon sıcaklığı: 180°C ❖ polimerizasyon basıncı : 3 saat 20 mmHg ve 3 saat 10 mmHg'da ❖ polimerizasyon süresi: 6 saat 	12000	-	96	155
<ul style="list-style-type: none"> ❖ monomer: D,L-laktik asit (%35 D:%65 L-laktik asit) ❖ katalizör türü: SnCl₂(oligomere göre % 0.3 (g)) ve TSA'nın (molar oran 1:1) ❖ polimerizasyon sıcaklığı: 180°C ❖ polimerizasyon basıncı : 3 saat 20 mmHg ve 3 saat 10 mmHg'da ❖ polimerizasyon süresi: 6 saat 	20000	62	90	146
<ul style="list-style-type: none"> ❖ monomer: laktit (halka açılması) ❖ katalizör türü: Sn(Oct)₂ ❖ polimerizasyon sıcaklığı: 200°C ❖ polimerizasyon süresi: 20 dakika 	90000	50	-	168

Çizelge 5.3'te görüldüğü gibi değişik polimerizasyon koşullarında sentezlenen polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g), kristalizasyon sıcaklıkları (T_c) ve erime sıcaklıkları (T_m) birbirine yakındır. Ancak, sıcaklığın farklı polimerizasyon süreleri, katalizör sistemleri ve basınçları için uygulanması bazı örneklerde farklı ısıl davranışların görülmesine yol açmıştır. Örneğin ikili erime pikleri polimerin iki farklı faz halinde erimesini ve yarı kristalin polimer davranışını betimlemektedir. Lee vd. (2005), polimer zincirlerinde rasemizasyon sonucunda oluşan D-laktat birimlerinin amorf yapı oluşturduğunu ve böylece DSC analizinde yalnızca T_g pikinin gözlemlendiğini yayınlamıştır. D-laktik asit oranının artırılması ile yapılan deneylerde DSC analizlerinin tam olarak bu tanıma uymadığı gözlenmektedir.

$SnCl_2$ kullanıldığında PLLA'nın ortalama mol kütlesi 29300 Da'dan 62353 Da'a (Mw) arttığında camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 41°C'den 60°C'ye artmıştır. Ortalama mol kütlesinin artmasıyla T_g 'nin artması beklenen bir durumdur. Monomer olarak laktitin kullanıldığı, halka açılma polimerizasyonu ile elde edilen PLA'da kristallenme sıcaklığı tespit edilememiştir. Kristallenmeyi polimer elde edildikten sonraki soğutma hızı etkilediği için amorf yapıda olmasını soğutma durumunun etkilediği düşünülmektedir. Bu polimer örneğinin erime noktası 168°C'dir ve erime polikondensasyonu ile sentezlenen örneklerin erime noktasına (~145°C) göre yüksektir.

5.7.4 PLA'nın çekme dayanımı

Cisimlerin en önemli mekanik özellikleri basınç, çekme, kesme ve eğilme dayanımlarıdır. Sertlik, malzeme yüzeyinin kalıcı şekil değiştirmeye gösterdiği direnç olarak tanımlanabilir. Sertlik ölçme genellikle, konik veya küresel standart bir ucun malzemeye batırılmasına karşı malzemenin gösterdiği direnci ölçmekten ibarettir (Ün, 2007). Bu amaca yönelik olarak farklı sertlik ölçme yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemler; Brinell, Vickers, Rockwell, Mikro sertlik ve Shore sertlik değerleridir. Shore A, sert; Shore 0 ise daha yumuşak malzemelerin sertlik ifadesinde kullanılmaktadır. Yapılan deney ASTM D 2240, ISO 7619, DIN 51505 standartlarına uygun olarak

yapılmıştır. Kullanılan durometer Ray-Ran Test Equipment firmasının üretmiş olduğu BS550 Manual Operating Stand modelidir. Sertlik ölçümünün yapıldığı sistem Şekil 5.27’de verilmiştir.



Şekil 5.27 Sertlik ölçüm cihazı

Çizelge 5.4’te sertlik ölçümü için seçilen polimer örneklerinin Shore A veya Shore O değerleri bulunmaktadır. Her örnek için değişik noktalardan yaklaşık on ölçüm alınmış, çizelgeye ortalama değerler koyulmuştur.

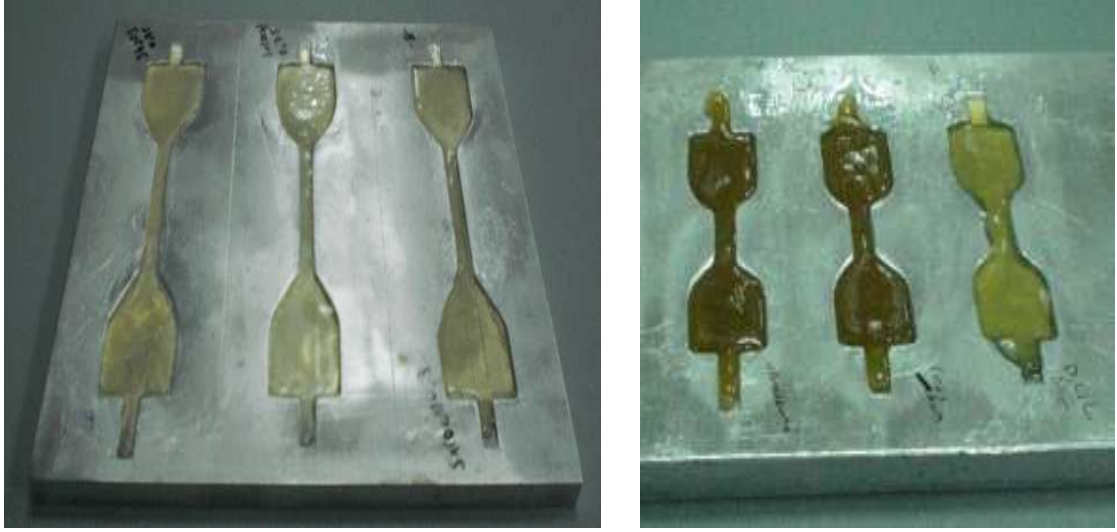
Polimerizasyon katalizörü olarak SnCl_2 (oligomere göre %0.3 (g)) +TSA (SnCl_2 :TSA molar oranı 1:1) kullanıldığı deneylerde elde edilen polimerler daha sert ve kırılğan yapıdadır. Bu nedenle sertlik ölçümleri Shore A’ya göre yapılmıştır. Ancak yine aynı katalizör sistemi kullanılmasına rağmen %35 D-laktik asit %65 L-laktik asit karışımından sentezlenen polimer, daha yumuşak bir yapıda olup Shore O değeri verilmiştir.

Sb_2O_3 ve $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ’in polimerizasyon katalizörü olarak kullanılması durumunda sentezlenen polimerler daha yumuşak olup Shore O değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.4 Değişik polimerizasyon koşullarında sentezlenen polimerlere ait sertlik değerleri

Polimerizasyon koşulları	Ortalama mol kütlesi (Da)	Shore A/0 değeri
<ul style="list-style-type: none"> ❖ Katalizör sistemi: SnCl₂ (oligomere göre %0.3 (g))+TSA (SnCl₂:TSA molar oranı 1:1) ❖ Polimerizasyon sıcaklığı: 180°C ❖ Polimerizasyon süresi: 7 saat (30 mmHg'da 3 saat, 20 mmHg'da 3 saat, 10 mmHg'da 1 saat) ❖ Oligomer, katalizör karışımına ultrasound uygulanmış 	77,675	34
<ul style="list-style-type: none"> ❖ Katalizör sistemi: SnCl₂ (oligomere göre %0.3 (g)) +TSA (SnCl₂:TSA molar oranı 1:1) ❖ Polimerizasyon sıcaklığı: 180°C ❖ Polimerizasyon süresi: 8 saat (30 mmHg'da 2 saat, 20 mmHg'da 3 saat,10 mmHg'da 3 saat) 	65,000	28
<ul style="list-style-type: none"> ❖ Monomer: %65 L-:%35 D-laktik asit ❖ Katalizör sistemi: SnCl₂ (oligomere göre %0.3 (g)) +TSA (SnCl₂:TSA molar oranı 1:1) ❖ Polimerizasyon sıcaklığı: 180°C ❖ Polimerizasyon süresi: 6 saat (20 mmHg'da 3 saat ve takiben 10 mmHg'da 3 saat) 	20,000	17
<ul style="list-style-type: none"> ❖ Katalizör: Sb₂O₃ (oligomere göre %0.75 (g)) ❖ Polimerizasyon sıcaklığı: 180°C ❖ Polimerizasyon süresi: 5 saat (10 mmHg) 	26,905	46
<ul style="list-style-type: none"> ❖ Katalizör: Sn(Oct)₂ (oligomere göre %0.3 (g)) ❖ Polimerizasyon sıcaklığı: 180°C ❖ Polimerizasyon süresi: 5 saat (10 mmHg) 	28,681	45

Sertlik ölçümü ve çekme testi için kalıplara dökülen polimer örnekleri Şekil 5.28'de verilmiştir.



Şekil 5.28 Sertlik ölçümü ve çekme testi için kalıplara dökülen polimer örnekleri

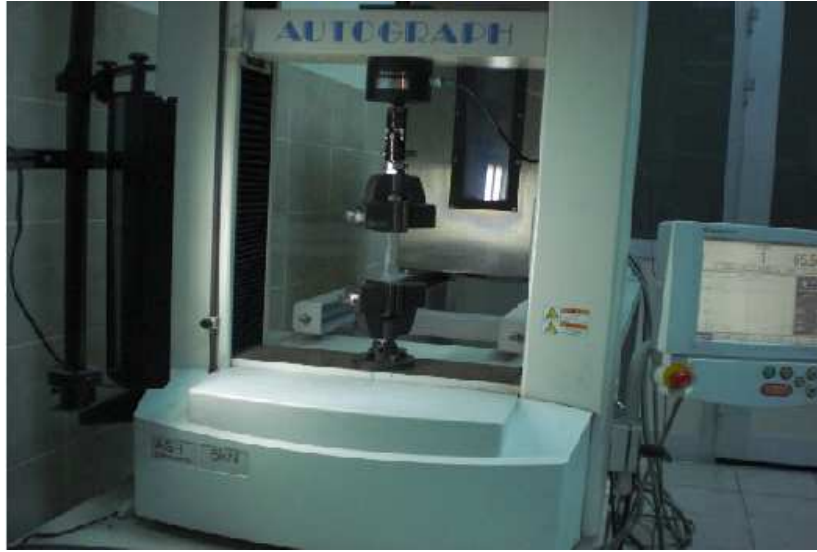
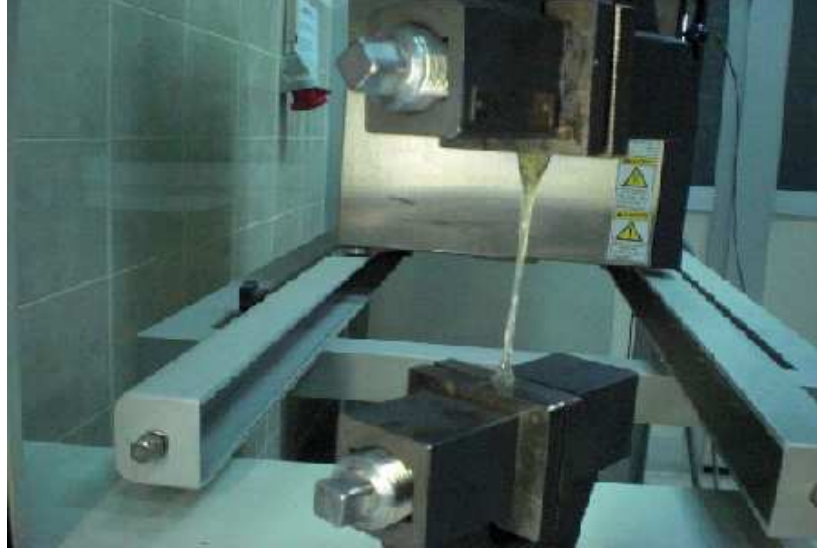
PLA'nın mekanik özellikleri; yumuşak, elastik plastikten, sert ve yüksek gerilimdeki plastiğe kadar değişiklik gösterebilmektedir. ortalama mol kütledeki artış mekanik özelliklerin iyileşmesini sağlamaktadır. PLLA ortalama mol kütleinin 23 kDa'dan 67 kDa'a çıktığında bükülme dayanımı 64 MPa'dan 106 MPa'a çıkmakta ancak 59 MPa değerindeki gerilme dayanımı değişmemektedir. Poli(DL-laktit)'in ise 47.5 kDa'dan 114 kDa'a çıkan ortalama mol kütle, bükülme dayanımı 84 MPa'dan 88 MPa'a; gerilme dayanımı 49 MPa'dan 53 MPa'a çıkarmaktadır. Ticari olarak en çok kullanılan plastiklerden olan PET'in özellikle tek kullanımlık mutfak malzemeleri uygulamalarında yerine almaya çalıştığı PET ile bazı mekanik özellikleri Çizelge 5.5'te karşılaştırılmıştır.

Çizelge 5.5 PLA ve PET'in bazı mekanik özellikleri

(Carrasco vd., 2010, Gupta vd. 2007)

Mekanik özellik	PLA	PET
Bükülme direnci (MPa)	98	88
Gerilme direnci (MPa)	48-110	47-57
Kopmada uzama yüzdesi (%)	2.5-100	50-300

Çekme testi oligomere göre % 0.75 (g) Sn(Oct)₂ içeren örneğe uygulanabilmiştir. Diğerleri kırılğan olduğu için çekme testi yapılamamıştır. Polimere çekme testinin uygulanması Şekil 5.29’da verilmiştir.



Şekil 5.29 Çekme testinin uygulandığı cihaz

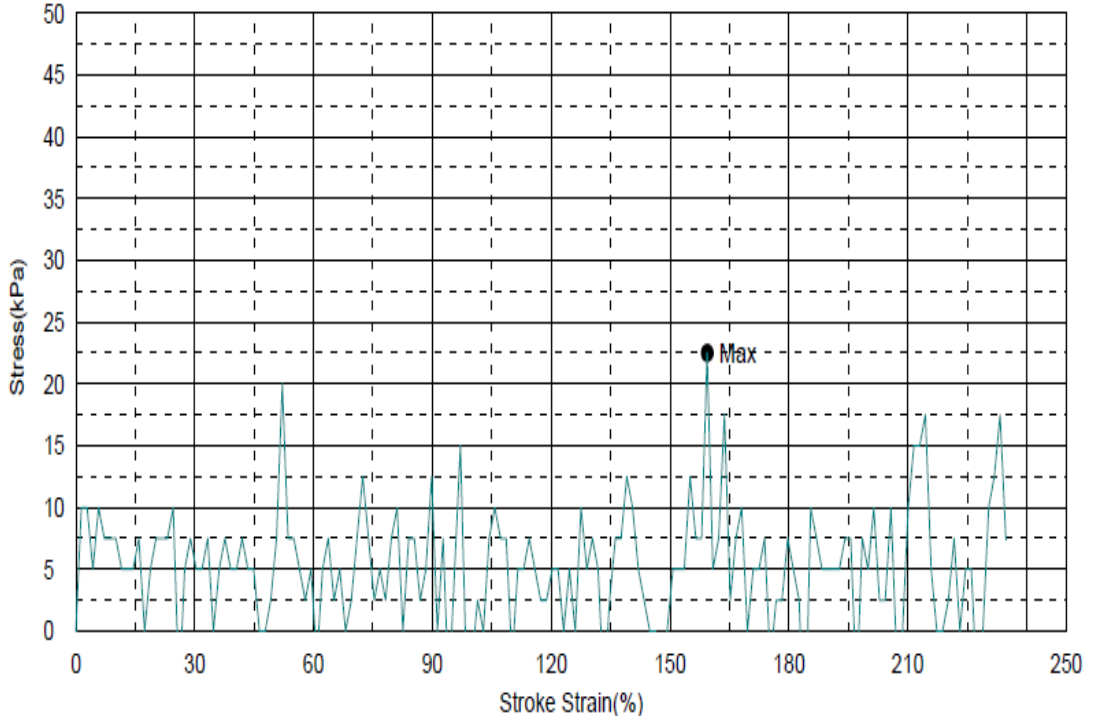
Katalizör olarak Sb₂O₃'in (oligomere göre %0.75 (g)) kullanıldığı örnek, SnCl₂'ün kullanıldığı örnekler gibi kırılğan özellikte değildir ve Shore 0 değerleri Sn(Oct)₂'ın katalizör olarak kullanıldığı duruma yakındır. Ancak çekme testinde çok düşük bir kuvvet uygulanmasına rağmen akma eğilimi göstermiştir (Şekil 5.30).

Shape: Plate

	Thickness	Width	Gauge Length
Units	mm	mm	mm
1 - 1	2.5000	25.0000	46.0000

Name	Max_Force	Max_Disp	Max_Stress	Max_Strain	YP_Force
Parameter					0.1 %/FS
Units	N	mm	kPa	%	N
1 - 1	1.40625	73.3150	22.5000	159.380	--
Maximum	1.40625	73.3150	22.5000	159.380	--
Minimum	1.40625	73.3150	22.5000	159.380	--

Name	YP_Disp	YP_Stress	YP_Strain
Parameter	0.1 %/FS	0.1 %/FS	0.1 %/FS
Units	mm	kPa	%
1 - 1	--	--	--
Maximum	--	--	--
Minimum	--	--	--



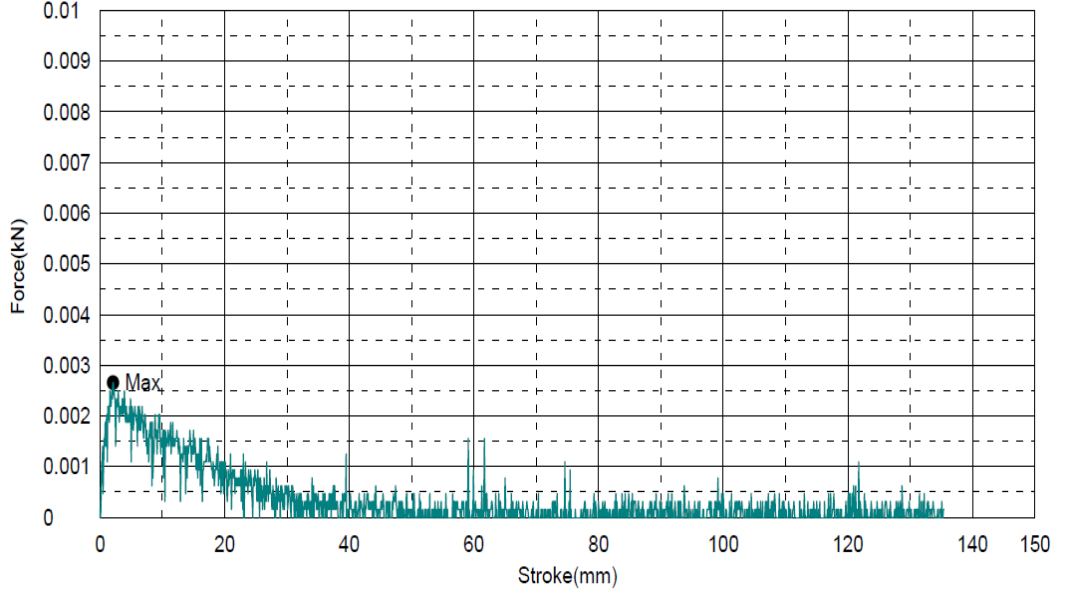
Şekil 5.30 Polimerizasyon sıcaklığı 180°C, polimerizasyon süresi: 5 saat, polimerizasyon basıncı: 10 mmHg, katalizör: %0.75 (g) Sb_2O_3 örneğe ($M_w=26900$ Da) ait çekme testi sonuçları

Şekil 5.31 katalizör olarak $Sn(Oct)_2$ 'in oligomere göre %0.75 (g) oranda kullanılması ile sentezlenmiş polimere ait çekme testi verilerini içermektedir.

Shape: Plate

	Thickness	Width	Gauge Length
Units	mm	mm	mm
1 - 1	2.5000	4.5000	46.0000

Name	Max_Force	Max_Displ	Max_Stress	Max_Strain
Units	kN	mm	N/mm ²	%
1 - 1	0.00266	2.09000	0.23611	4.54348
Maximum	0.00266	2.09000	0.23611	4.54348



Şekil 5.31 Polimerizasyon sıcaklığı 180°C, polimerizasyon süresi: 5 saat, polimerizasyon basıncı: 10 mmHg, katalizör: %0.75 (g) Sn(Oct)₂ örneğe (Mw=42800 Da) ait çekme testi sonuçları

% 4'e kadar uzama gösteren malzeme maksimum dayanıma ulaştıktan sonra akma göstermiştir ve %30 uzamadan sonra malzemenin akma davranışı kuvvet uygulanmaksızın gerçekleşir hale gelmiştir. Bu uzama değeri literatürde belirtilen değerle de uyuşma göstermektedir .

Gerilme direnci	[MPa]	68
Kopmada uzama yüzdesi	[%]	4

(Gupta vd., 2007)

Malzemede elde edilen maksimum gerilme direnci 0.236 MPa olarak belirlenmiştir. PLA üreticilerinden Cargill Dow LLC, NatureWorks, polimere uyguladıkları mekanik testte maksimum gerilme direncini 48 MPa, uzama yüzdesini ise %2.5 olarak vermiştir (Çizelge 5.6).

Çizelge 5.6 Enjeksiyonla şekillendirilmiş polimer örneğine ait mekanik özellikler (*NatureWorks*)

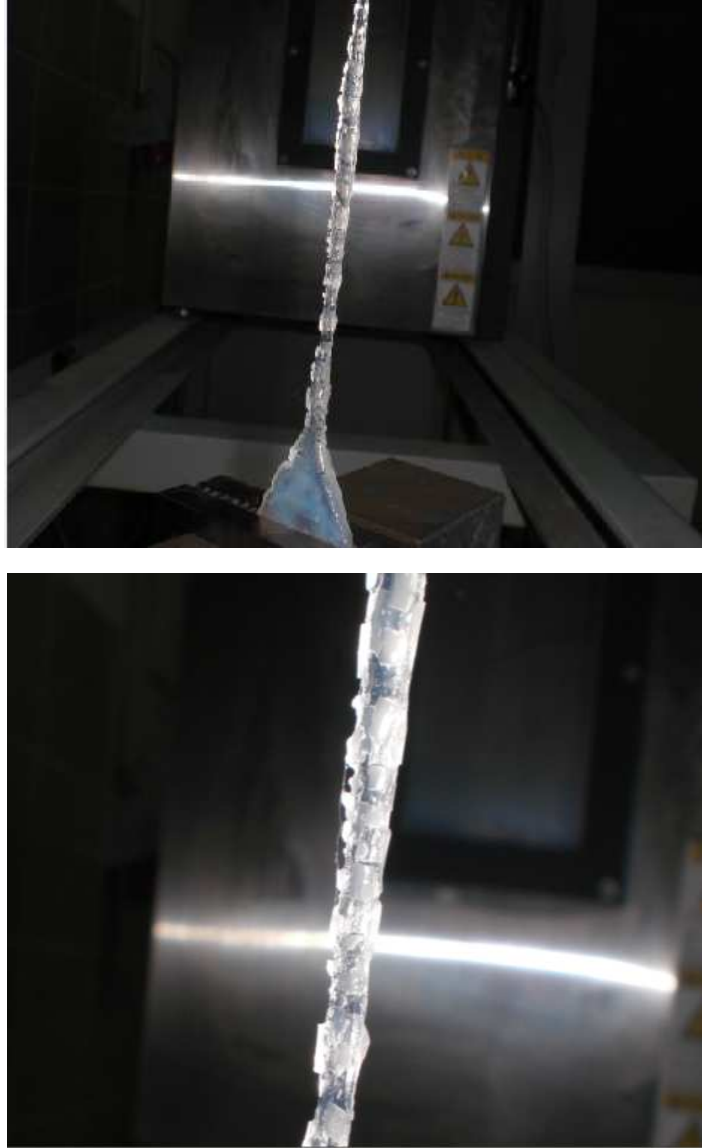
Mekanik Özellik	Değer	ASTM metodu
Gerilme Direnci (MPa)	48	D638
Kopmada uzama yüzdesi (%)	2.5	D638
Bükülme Direnci (MPa)	83	D790

Sentezlediğimiz polimere ait gerilme direncinin (0.236 MPa), literatürde yer alan gerilme direnci değerlerinden (48-68 MPa) oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, sentezlenen polimere, çekme testi öncesinde literatürde uygulanan işlemlerin (enjeksiyon, ekstruzyon) uygulanamaması olarak düşünülmüştür. Ayrıca, yeterli mekanik özelliklere sahip polimerin ortalama mol kütlelerinin en az 70,000 Da olması gerekmektedir. Literatürde mekanik testleri yapılan polimer örneklerinin çoğu 100,000 Da ve üzerinde ortalama mol külesine sahiptir.

Çekme testi yapılmadan önce örnekler 12 saat 50°C’de kurutulmuş ve eritilerek kalıplara dökülmüştür. Ancak literatürde yer alan işlemler daha komplikedir. Örneğin, Çizelge 3.31’de NatureWorks’ün ürettiği ve gerilme direnci 48 MPa olarak verilen PLA’ya enjeksiyon ve 50°C’de 12 saat kurutma işlemi uygulanmıştır. Sarasua vd. (2005), PLLA pelletlerini 60°C’de 12 saat kuruttuktan sonra, 60 rpm karıştırma hızına sahip ısıtıcılı bir laboratuvar mikserinde karıştırmıştır. Sıcaklık 5 dakika boyunca 240°C’de tutulmuştur. Karışım, ekstruderden geçirilerek 40 mm uzunluğunda ve 4 mm çapında örnekler hazırlanmıştır. Ekstruderden çıkan örnekler 3 mm uzunluğunda kesilmiş ve sıkıştırılarak kalıplama (75x70x0.5 mm boyutundaki pres ile) yapılmıştır.

3 mm boyutundaki ekstrudatlar, iki alüminyum tabaka arasına yerleştirilmiş ve 4 barda 3 dakika tutulmuştur. Ardından basınç 240 bara yükseltilmiş ve 1.5 dakika tutulmuştur.

Çekme sırasında elde edilen görüntülerden de anlaşılacağı gibi (Şekil 5.32) malzeme yüzeyi sertleşmekle bir kabuk tabakası oluşturmakta maksimum dayanımı da bu kabuk sayesinde oluşmaktadır. Örnek, uygun ısıl işlemlerden geçirilirse gerilme direnci daha yüksek olacaktır.



Şekil 5.32 Çekme testi uygulanan malzeme yüzeyi

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yüksek lisans çalışmasında laktik asitten poli(laktik asit) üretimi amaçlanmıştır. Bu amaçla, erime polikondensasyonu ve halka açılma polimerizasyonu yöntemleri kullanılmıştır.

Polimerin ortalama mol kütlesi ve dağılımı, kullanım alanını etkileyen önemli bir parametredir. Erime polikondensasyonu yöntemi ile orta ve yüksek ortalama mol kütlesine sahip polimer üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Polikondensasyon yöntemine göre daha kısa sürede ve 2 aşamada gerçekleştirilen erime polikondensasyonu yönteminde, katalizör seçimi önemli bir parametredir. Çalışma kapsamında katalizör olarak Sn-temelli katalizörler; SnCl_2 ve $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, ayrıca Sb_2O_3 kullanılmıştır. Bir Lewis asiti olan SnCl_2 , katalizör olarak kullanıldığında yardımcı katalizör (eş katalizör) olarak borik asitin (BA) ve paratoluen sülfonik asitin (TSA) etkisi incelenmiştir.

Katalizör miktarının polimer molekül ağırlığına etkisinin incelendiği deneylerde literatürle uyumlu olarak 180°C sıcaklık ve 10 mmHg polimerizasyon basıncında deneyler gerçekleştirilmiştir ve deneylerde L-laktik asit (%90) kullanılmıştır.

SnCl_2 'ün polimerizasyon katalizörü olarak kullanıldığı deneylerde, 20 gr oligomer miktarına göre ağırlıkça % 0.05-0.1-0.3 ve 0.5 miktarlarında katalizör kullanılmıştır. Polimer verimleri sırasıyla %80, 65, 84 ve 80; molekül ağırlıkları ise 2800, 25000, 25800 ve 22700 Da olarak elde edilmiştir. %0.1 (g) SnCl_2 kullanımı ile %0.3 (g) arasında, ortalama mol kütlesi açısından önemli bir fark olmasa da verimler göz önüne alındığında; SnCl_2 'ün polimerizasyon katalizörü olarak kullanıldığı durum için en uygun katalizör miktarı oligomere göre ağırlıkça %0.3 SnCl_2 olarak belirlenmiştir. %0.3 (g) SnCl_2 katalizörlüğünde, eş katalizör etkisi borik asit ve paratoluen sülfonik asit ile denenmiştir. SnCl_2 :BA oranı molar oranı 1:1,5 ; SnCl_2 :TSA molar oranı 1:1 ve 1:1,5 olacak şekilde deneyler gerçekleştirilmiş ve sırasıyla 26700, 46600 ve 48773 Da (M_w)

ortalama mol kütlesinde PLA elde edilmiştir. TSA kullanımının ortalama mol kütlesini; aynı polimerizasyon basıncı, süresi ve sıcaklığı koşullarında SnCl₂'ün tek başına kullanımına göre arttırdığı gözlenmiştir. Oligomere göre %0.3 SnCl₂ ve TSA (1:1) katalizörlüğündeki polimerizasyona, 180°C polimerizasyon sıcaklığı ve 5 saat polimerizasyon süresi koşullarında basıncın etkisinin incelenmesi amacıyla 5, 10, 20, 30 mmHg ve kademeli basınç düşmesi basınç koşulları uygulanmıştır. Sırasıyla 55700, 46600, 29300, 21300 ve 55000 Da (M_w) ortalama mol kütlesinde polimer sentezi gerçekleştirilmiştir.

Sn(Oct)₂ katalizör miktarının polimer ortalama mol kütlesine etkisinin incelendiği deneylerde, oligomere göre %0.05-0.1-0.3-0.45 ve 0.75 (g) derişiminde Sn(Oct)₂ kullanılmış; sırasıyla 5000, 17000, 28700, 36600 ve 42800 Da ortalama mol kütlesi elde edilmiştir. En uygun Sn(Oct)₂ miktarı %0.45 (g) olarak seçilmiş; 5, 10, 20, 30 mmHg polimerizasyon basıncı ve kademeli basınç düşmesi ile sırasıyla 40000, 36600, 27000, 20600 ve 48700 Da (M_w) ortalama mol kütlesinde polimer sentezlenmiştir.

Sb₂O₃ katalizör miktarının polimer ortalama mol kütlesine etkisinin incelendiği deneylerde, oligomere göre %0-0.05-0.1-0.3-0.5 ve 0.75 (g) derişiminde Sb₂O₃ kullanılmış; sırasıyla 5000, 9800, 16900, 18000, 26900 ve 27000 Da ortalama mol kütlesi elde edilmiştir. En uygun Sb₂O₃ miktarı %0.5 (g) olarak seçilmiş; 5, 10, 20, 30 mmHg polimerizasyon basıncı ve kademeli basınç düşmesi ile sırasıyla 28000, 26900, 26400, 23500 ve 29200 Da (M_w) ortalama mol kütlesinde polimer sentezlenmiştir. Sb₂O₃ katalizörünün oligomere göre % 0.5 (g) derişiminde kullanılması ve polimerizasyonda kademeli basınç indirilmesi ile en uygun sonuçlar elde edilmiş, bu koşullardaki ortalama mol kütlesi (M_w) 29200 Da Da'dur.

Değişik sürelerde uygulanan polimerizasyon basıncının ortalama mol kütlesine etkisinin incelendiği deneylerde, SnCl₂ (oligomere göre %0.3 (g)) +TSA (1:1 molar oran) ikili katalizör sistemi kullanılmıştır. 30:20:10 mmHg polimerizasyon basıncı; ilk örnekte 30 mmHg'da 2 saat, 20 mmHg'da 2 saat, 10 mmHg'da 1 saat; ikinci örnekte yüksek

basıncılda çalışılan sürenin uzatılması şeklinde 30 mmHg'da 3 saat, 20 mmHg'da 3 saat, 10 mmHg'da 1 saat ve son örnekte ise, 30 mmHg'da 2 saat, 20 mmHg'da 3 saat, 10 mmHg'da 3 saat olarak 8 saatte olacak şekilde uygulanmıştır. 20 ve 10 mmHg polimerizasyon basıncının uygulanma süresinin üçer saate çıkarıldığı 8 saatlik polimerizasyon süresinin sonunda ortalama mol kütlesi 64000 Da'a ulaşmıştır. 20:10 mmHg polimerizasyon basıncının; 3 saat 20 mmHg ve 3 saat 10 mmHg olarak uygulandığı durumda 62000, 4 saat 20 mmHg ve 4 saat 10 mmHg olarak uygulandığı durumda 56000 Da (Mw) ortalama mol kütlesinde polimer sentezlenmiştir. Polimerizasyon basıncının kademeli olarak 50 mmHg'dan 10 mmHg'ya düşürüldüğü durumda; ilk örnekte 50, 40, 30, 20 mmHg'da birer saat, 10 mmHg'da 2 saat olacak şekilde toplam 6 saatte sonlandırılan deney, ikinci örnekte sürenin uzatılması şeklinde 50 ve 40 mmHg'da birer saat, 30 ve 20 mmHg'da ikişer saat, 10 mmHg'da 3 saat olarak uygulanarak 9 saatte tamamlanmıştır. Elde edilen polimerlerin molekül ağırlıkları sırasıyla 33600 ve 52100 Da'dur.

Polimerizasyon basıncının 20:10 mmHg'da üçer saat tutulduğu durumda monomer türünün PLA ortalama mol kütlesine etkisi (polimerizasyon sıcaklığı 180°C, polimerizasyon katalizörü: SnCl₂ (oligomere göre % 0.3 (g)) +TSA (1:1 molar oran), L-laktik asit, %65 L-laktik asit ve rasemik laktik asit kullanılarak denenmiş, monomerde D-laktik asit oranının artışının polimer ortalama mol kütlesini azalttığı sonucuna varılmıştır.

Katalizör sistemi olarak SnCl₂ (oligomere göre % 0.3 (g)) +TSA 'nın kullanıldığı, polimerizasyon basıncının 30 mmHg'da 3 saat, 20 mmHg'da 3 saat, 10 mmHg'da 1 saat olarak uygulandığı durumda ortalama mol kütlesi 57000 Da olarak elde edilmişti. Yapılan bu deneye ses ötesi dalga uygulaması ile 57000 Da olan ortalama mol kütlesi, 77600 Da'a kadar çıkmıştır.

Halka açılma polimerizasyonu ile yapılan deneylerde ise en yüksek ortalama mol kütlesi 90,000 Da olarak (polimerizasyon sıcaklığı: 200°C, polimerizasyon katalizörü: Sn(Oct)₂

(laktite göre molce %0.3), başlatıcı: pentaeritritol (laktite göre molce %0.05) bulunmuştur. Ancak halka açılma polimerizasyonunda kullanılan laktit, ticaridir. İlerleyen çalışmalarda, laktik asitten laktit üretimi üzerine de çalışılması gerekmektedir.

Katalizör çeşidi, miktarı, polimerizasyon süresi ve polimerizasyon basıncının değiştirilmesi, katalizöre ses ötesi dalga uygulanmasını içeren deneysel çalışmaların sonuçları ayrıca EK 6'da verilmiştir.

Ortalama mol kütlesi 57,000 Da olan ses ötesi dalga uygulanan örneğe ait Shore A sertliği değeri 34 olarak belirlenmiştir. Örnek SnCl_2 ve TSA'nın katalizör olarak kullanıldığı diğer polimer örnekleri gibi sert ve kırılğan yapıda olduğu için çekme testi uygulanamamıştır. Çekme testi, polimerizasyon sıcaklığının 180°C , polimerizasyon süresinin 5 saat, polimerizasyon basıncının 10 mmHg ve katalizörün % 0.75 (g) $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ olduğu örneğe ($M_w=42800$ Da) uygulandığında anlamlı sonuçlar elde edilebilmiştir. Kopmada uzama yüzdesi %4 olarak bulunmuştur. Bu değer literatürdeki uzama yüzdesi aralığına girmektedir ve literatürde yer alan değerlere çok yakındır (2.5-100). Gerilme dayanımı ise 0.236 MPa olarak bulunmuştur. Sentezlediğimiz polimere ait gerilme direncinin (0.236 MPa), literatürde yer alan gerilme direnci değerlerinden (48-68 MPa) oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, sentezlenen polimere, çekme testi öncesinde literatürde uygulanan işlemlerin uygulanamaması olarak düşünülmüştür. Ayrıca, yeterli mekanik özelliklere sahip polimerin ortalama mol kütlesinin en az 70,000 Da olması gerekmektedir. Literatürde mekanik testleri yapılan polimer örneklerinin çoğu 100,000 Da ve üzerinde ortalama mol kütlesine sahiptir. Bu amaçla $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ katalizörü kullanılarak daha yüksek ortalama mol kütlesinde sentezlenmiş polimere de çekme testi uygulanabilir. Polimerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi, ilerleyen çalışmalarda ayrıca incelenmesi gereken bir konudur.

Değişik polimerizasyon koşullarında sentezlenen polimerlere ait DSC analiz sonuçlarında ise literatürde verilen camsı geçiş sıcaklığı, kristalizasyon sıcaklığı ve erime sıcaklığına çok yakın değerler elde edilmiştir. Örneğin polimerizasyon katalizörü olarak

SnCl₂ ve TSA'nın 1:1 molar oranda kullanıldığı ve polimerizasyon basıncının 20 mmHg olduğu durumda sentezlenen polimerin, camsı geçiş basamağı (T_g~41 °C), kristalizasyon piki (T_c~98°C) ve ikili erime pikleri (T_m) 143°C ve 154°C görülmektedir. Literatürde aynı katalizör sisteminin kullanılmasıyla sentezlenen PLA için bu değerler camsı geçiş basamağı (T_g~49°C), kristalizasyon piki (T_c~107°C) ve ikili erime pikleri (T_m) 140°C ve 149°C olarak verilmektedir.

Yapılan çalışmaların sonucunda, halka açılma polimerizasyonu ile PLA eldesi daha yüksek ortalama mol kütlesinde polimer üretimi sağlasa da, daha kolay bir üretim yöntemi olan erime polikondensasyonu yöntemi kullanılarak PLA sentezinin gerçekleştirilmesi; katalizör sistemi olarak SnCl₂ (oligomere göre %0.3 (g))'ün TSA ile eşmolar olarak kullanılması, 3 dk ses ötesi dalga uygulanması ve polimerizasyon basıncının 2 saat 30 mmHg, 3 saat 20 mmHg ve 3 saat 10 mmHg olarak uygulanması öngörülmektedir. Elde edilen ham polimere kullanım alanına bağlı olarak mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla ısıl işlem uygulaması ya da değişik özelliklere sahip başka bir polimerle kompozit oluşturulması sağlanabilir.

KAYNAKLAR

Anonim. 2011. http://tr.wikipedia.org/wiki/Laktik_asit.

Erişim tarihi: 01.05.2011

Anonim. 2010. http://en.wikipedia.org/wiki/Wallace_Carothers

Erişim tarihi: 08.10.2010

Anonim. 2011. <http://polylactide.chemvista.net/Synthesis-of-Polylactide.html>

Erişim tarihi : 17.05.2011

Anonim. 2007. Ambalaj Bülteni, Sert plastik ambalajlar, Mayıs/Haziran 2007

Achmad, F., Yamane, K., Quan, S. and Kokugan, T. 2009. Synthesis of polylactic acid by direct polycondensation under vacuum without catalysts, solvents and initiators. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 151; PP. 342-350.

Basko, M. and Kubisa, P. 2008. Mechanism of propagation in the cationic polymerization of L,L-lactide. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 46; PP. 7919-7923.

Chen, G., Kim, H., Kim, E. and Yoon, J. 2006. Synthesis of high-molecular-weight poly(L-lactic acid) through the direct condensation polymerization of L-lactic acid in bulk state. *European Polymer Journal*, Vol. 42 ; PP. 468-472.

Essawy, H., Helaly, F. and Shabana, M. 2007. Synthesis of poly(lactide) blends by melt/solid polycondensation. *Journal of Elastomers and Plastics*, Vol. 39 ; PP. 303-315.

Fırat, A. 2007. Shıtake (*Lentinula Edodes*) mantarının subkritik su ile ekstraksiyonu ve bileşenlerin tanımlanması. Çukurova Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi.

Fukushima, K. and Kimura, Y. 2006. Stereocomplexed polylactides (Neo-PLA) as high-performance bio-base polymers: their formation, properties and application. *Polym. Int.*, Vol. 55 ; PP. 626-642.

Gao, Q., Lan, P. and Shao, H. 2002. Direct synthesis with melt polycondensation and microstructure analysis of poly(L-lactic acid-co-glycolic acid. *Polym. J.*, Vol. 34(11) ; PP. 786-793.

Gupta, A. and Kumar, V. 2007. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers- Polylactide: A critique. *European Polymer Journal*, Vol. 43 ; PP. 4053-4074.

- Henton, D., Gruber, P., Lunt, J. and Randall, J. 2005. Poly(lactic Acid) Technology, PP:555-556.
- Hyon, S., Jamshidi, K. and Ikada, Y. 1997. Synthesis of poly(lactides) with different molecular weights. *Biomaterials*, Vol. 18 ; PP. 1503-1508.
- Jing, S. 2006. Rapid Melt Polycondensation of L-Lactic Acid under Microwave Irradiation, *Macromolecular Research*, Vol. 14 ; PP. 659-662.
- Kim, K. and Woo, S. 2002. Synthesis of high-molecular-weight poly(L-lactic acid) by direct polycondensation. *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol. 203; PP. 2245-2250.
- Korhonen, H., Helminen, A. and Seppala, V. 2001. Synthesis of poly(lactides) in the presence of co-initiators with different numbers of hydroxyl groups. *Polymer*, Vol. 42 ; PP. 7541-7549.
- Kricheldorf, H. 2001. Syntheses and application of poly(lactides), *Chemosphere*, Vol. 43; PP. 49-54.
- Lei, Z., Wang, S. and Bai, Y. 2007. Synthesis of high-molecular-weight poly(lactic acid) from aqueous lactic acid cocatalyzed by ϵ -caprolactam and tin(II) chloride dihydrate. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 105 ; PP. 3597-3601.
- Lee, M. and Tan, H., Chandrasekaran, M., Ooi, C. 2005. Synthesis and characterisation of PLLA by melt polycondensation using binary catalyst systems. *SIMTech technical reports*, Vol. 6 ; PP. 40-44.
- Maharana, T., Mohanty, B. and Negi, Y. 2009. Melt-solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability. *Progress in Polymer Science*, Vol. 34 ; PP. 99-124.
- Moon, S., Lee, C., Taniguchi, I., Miyamoto, M. and Kimura, Y. 2000. Melt polycondensation of L-lactic acid with Sn(II) catalysts activated by various proton acids: A direct manufacturing route to high molecular weight poly(L-lactic acid). *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 38 ; PP. 1673–1679.
- Moon, S., Lee, C., Taniguchi, I., Miyamoto, M. and Kimura, Y. 2001. Melt/solid polycondensation of L-lactic acid: an alternative route to poly(L-lactic acid) with high molecular weight. *Polymer*, Vol. 42 ; PP. 5059-5062.
- Saçak, M. 2008. *Polimer Kimyası*. Dördüncü baskı. Gazi Kitabevi, Ankara.
- Tulumoğlu, Ş. 1992. Atık peyniraltı suyunun biyoteknolojik olarak değerlendirilmesi ve laktik asit üretimi. Yüksek lisans tezi.

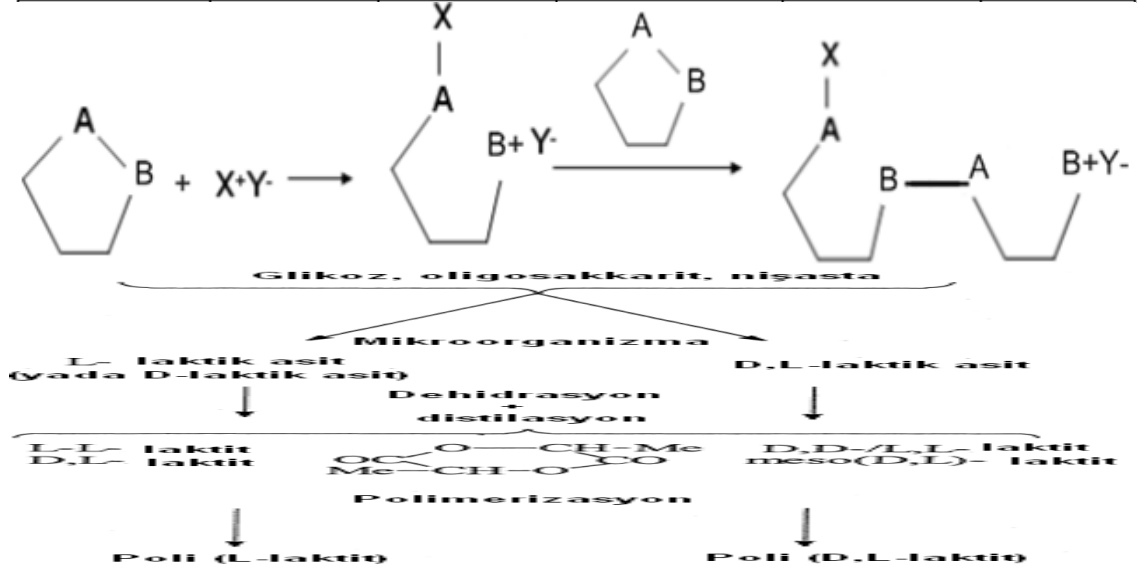
- Yaoming, Z., Ling, Z. and Zhaoyang, W. 2007. Direct melting polycondensation and characterization of poly(ϵ -caprolactone-co-lactic acid). *Front. Chem. China*, Vol. 2(2) ; PP. 178-182
- Yoo, D. and Kim, D. 2006. Synthesis of lactide from oligomeric PLA: Effects of temperature, pressure and catalyst. *Macromolecular Research*, Vol. 14 ; PP. 510-516.
- Zenkiewicz, M., Richert, J., Rytlewski, P. and Moraczewski, K. 2009. Characterisation of multi-extruded poly(lactic acid). *Polymer Testing*, Vol. 28; PP. 412–418.
- Zhao, Y., Wang, Z., Wang, J. and Mai, H. 2004. Direct synthesis of poly(D,L-laktik asit) by melt polycondensation and its application in drug delivery. *Journal Of Applied Polymer Science*, Vol. 91 ; PP. 2143-2150.

EKLER

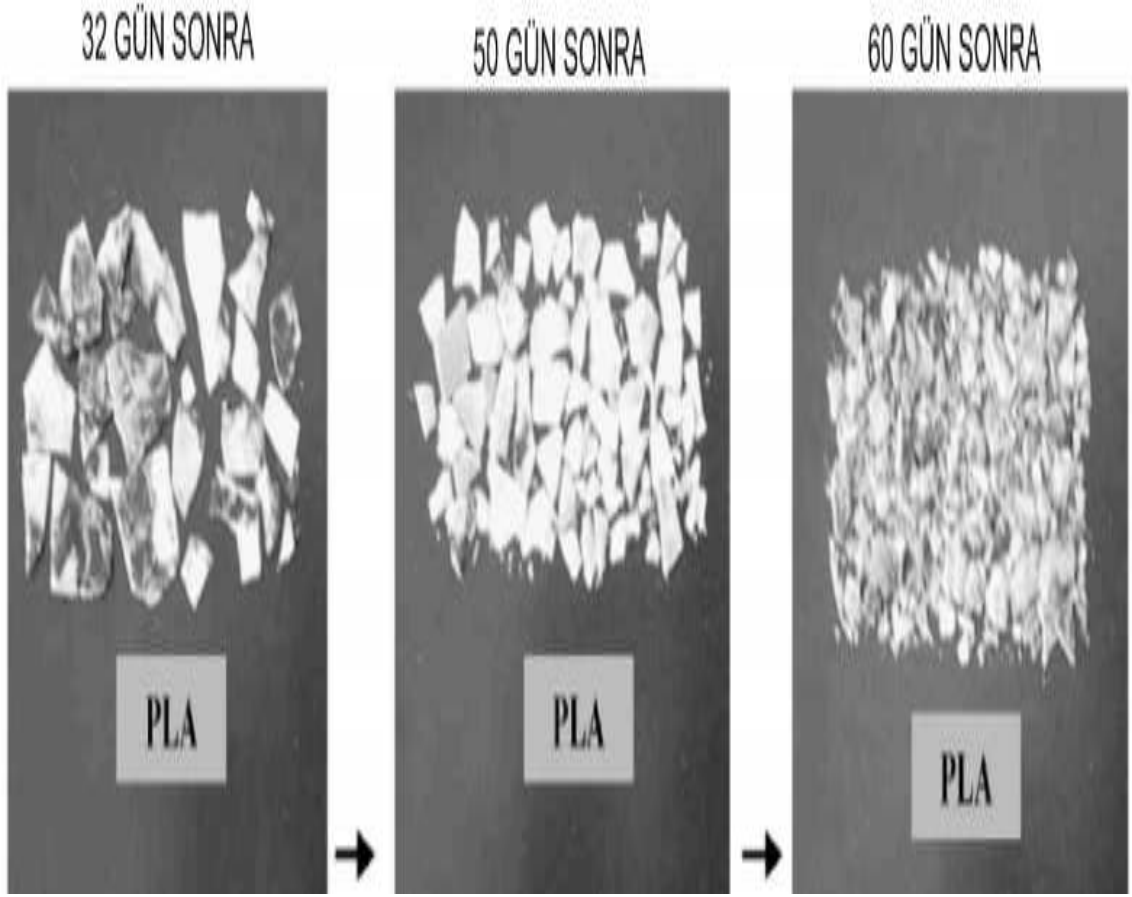
- EK 1 Erime-Katı Polimerizasyonunun Aşamaları
- EK 2 GPC Kalibrasyon Doğrusu
- EK 3 Sn(Oct)₂ (%0.45 (g)) Kullanımı ile Elde Edilen Polimerin GPC Analiz Kromatogramı
- EK 4 Ultrasound Uygulanmış Örneğe Ait (30:20:10 mmHg) GPC Analizi Kromatogramı
- EK 5 Halka Açılma Polimerizasyonu ile Sentezlenen Polilaktite (1 saat) Ait Kromatogram
- EK 6 Araştırma Bulguları

EK 1 Erime-Katı Polimerizasyonunun Aşamaları

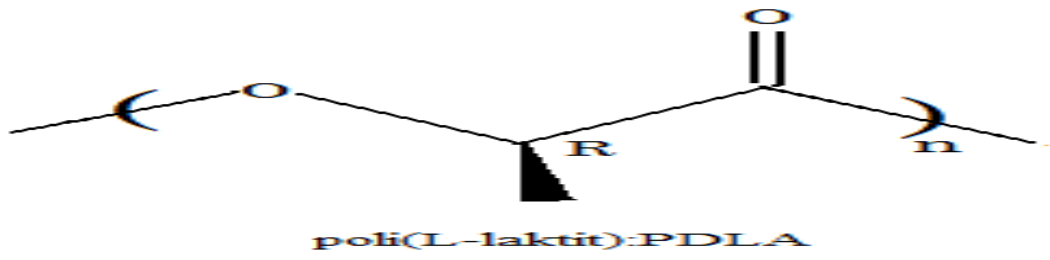
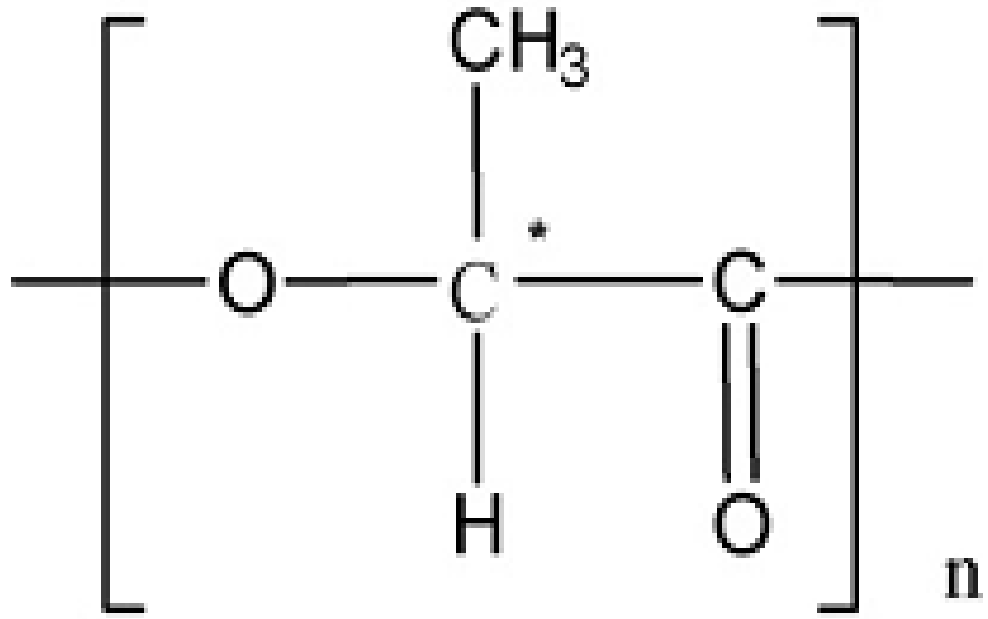
Hal	Basınç (mmHg)	Sıcaklık (°C)	Polimerizasyon reaksiyonu adımı	Zaman aralığı (saat)	Optimum süre (saat)
Sıvı	760 N ₂	100	Dehidrasyon	1	1
Açıklamalar : 1) LA N ₂ atmosferi altında dehidrasyona uğratarak polimerizasyon derecesi 8 ila birkaç yüz arasında değişen oligo(L-LA)(OLLA) elde ediliyor. 2) Bu basamakta, LA'ın içerdiği fazla su buharlaşıyor.					
Eriyik	760 N ₂	180	Esterifikasyon	3-7	7
Açıklamalar : 1) Bu basamakta, su üretilmektedir. Suya toleranslı katalizör kullanımı önerilir. 2) Molekül ağırlığını bu basamak kontrol eder. 3) Daha uzun süre, daha yüksek molekül ağırlığı sağlar.					
Eriyik	1-760 N ₂	180	Dekompresyon	3-7	7
Açıklamalar : 1) Esterifikasyon ve dekompresyon süreleri molekül ağırlığının artırılmasında çok önemlidir. 2) Dekompresyon ve/veya esterifikasyon basamağı iyi kontrol edilirse ek reaksiyon ilericileri olmaksızın yüksek molekül ağırlığı sağlanabilir. 3) Bu basamakta suyun uzaklaştırılması reaksiyon hızını artırır. 4) Daha uzun süre, daha yüksek molekül ağırlığı sağlar.					
Eriyik	1-10 N ₂	180	Polikondensasyon	1-50	20,40
Açıklamalar : 1) Reaksiyon Tr sıcaklığında yürütülmektedir. T _g < T _r < T _m 2) Eriyik haldeki PLLA'nın uzun süre ısıtılması laktit oluşumuna neden olmakta, polimer dekompozisyonu polikondensasyonu baskılamaktadır. Sürenin optimize edilmesi gerekir. 3) Polikondensasyon reaksiyonu süresi molekül ağırlığını ve verimi kontrol etmede önemlidir. Zamanla önce artmakta sonra azalmaktadır. Esterifikasyon ve dekompresyon sürelerine göre molekül ağırlığı üzerine daha az etkilidir.					



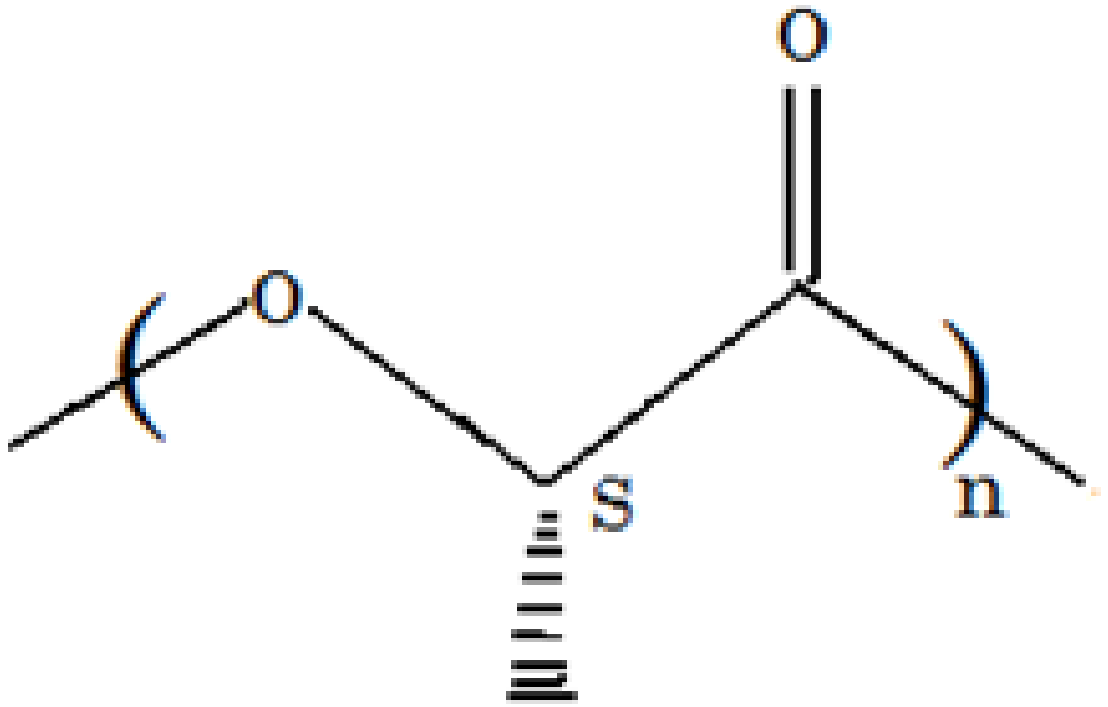
EK 2 GPC KALİBRASYON DOĞRUSU



EK 3 Sn(Oct)₂ (%0.45 (g)) Kullanımı ile Elde Edilen Polimerin GPC Analiz Kromatogramı

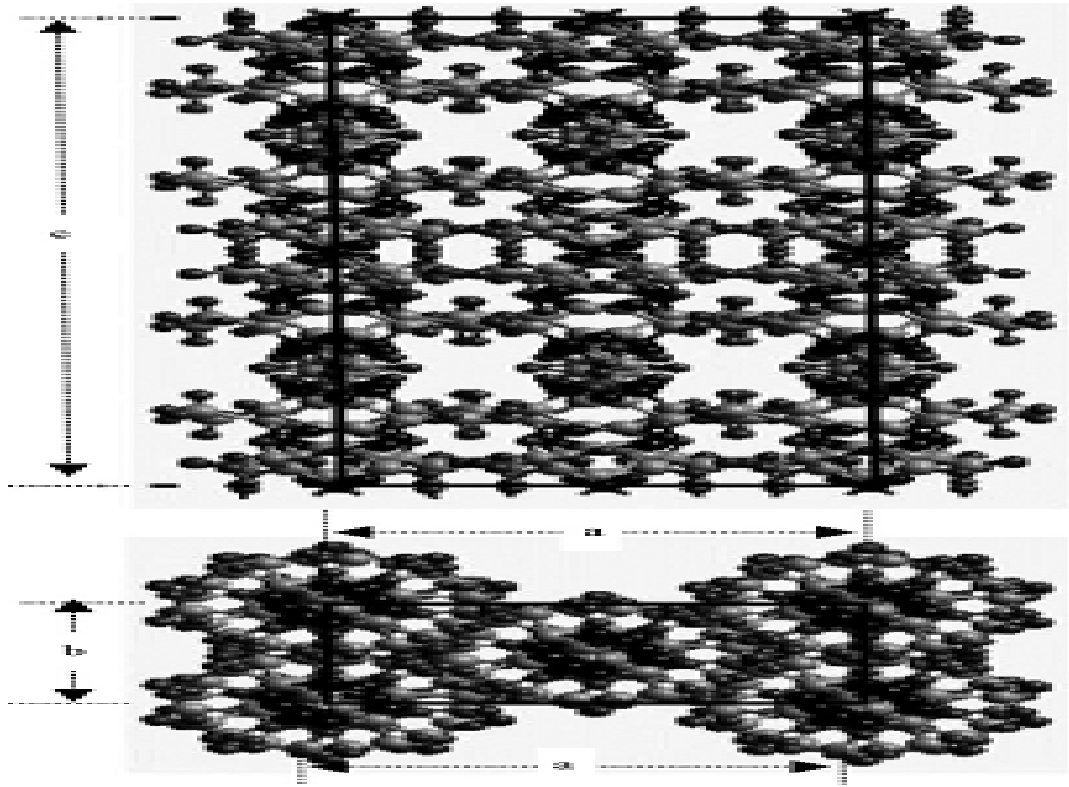


EK 4 Ses Ötesi Dalga Uygulanmış Örneğe Ait (30:20:10 mmHg) GPC Analizi Kromatogramı



poli(L-laktit): PLLA

EK 5 Halka Açılma Polimerizasyonu ile Sentezlenen Polilaktite (1 saat) Ait Kromatogram



EK 6 Araştırma Bulguları
Erime polikondensasyonu yöntemi PLA sentezi

Katalizör türü, miktarı (oligomere göre %g)		Polimerizasyon basıncı (mmHg)	Polimerizasyon sıcaklığı (°C)	Polimerizasyon süresi (saat)	Ortalama mol kütlesi (Da)
SnCl ₂	0.05	10	180	5	2800
	0.1				25000
	0.3				25800
	0.5				22700
SnCl ₂ (%0.3 (g)) + BA TSA	0.3	10	180	5	25800
	1:1				26700
	1:1				46600
	1,5:1				48773

%0.3 SnCl ₂ ve TSA (1:1)		5 10 20 30 30:20:10	180	5	55700 46600 29300 21300 55000
Sn(Oct) ₂	0.05 0.1 0.3 0.45 0.75	10	180	5	5000 17000 28700 36600 42800
%0.45 Sn(Oct) ₂		5 10 20 30 30:20:10	180	5	40000 36600 27000 20600 48700
Sb ₂ O ₃	- 0.05 0.1 0.3 0.5 0.75	10	180	5	5000 9800 16900 18000 26900 27000
%0.5 Sb ₂ O ₃		5 10 20 30 30:20:10	180	5	28000 26900 26400 23500 29200

EK 6 Araştırma Bulguları (Devamı)

Katalizör türü, miktarı (oligomere göre %g)	Polimerizasyon basıncı (mmHg)	Uygulama süresi (saat)	Ortalama mol kütlesi (Da)
SnCl ₂ (oligomere göre % 0.3 (g)) + TSA (1:1 molar oran)	30:20:10	2+2+1	55000
		3+3+1	57000
		2+3+3	64000
	20:10	3+3	62000
		4+4	56000
50:40: 30:20:10	1+1+1+1+2	33600	
	1+1+2+2+3	52100	

Katalizör türü, miktarı (oligomere göre %g)	Polimerizasyon basıncı (mmHg)	Monomer çeşidi	Ortalama mol kütlesi (Da)
SnCl ₂ (oligomere göre % 0.3 (g)) + TSA (1:1 molar oran)	20:10 (3+3 saat)	L-La	62300
		%65L-%35D La	20300
		%65L-%35D La	13200

Katalizör türü, miktarı (oligomere göre %g)	Oligomere ses ötesi dalga uygulama süresi (dk)	Polimerizasyon basıncı (mmHg)	Ortalama mol kütlesi (Da)
SnCl ₂ (oligomere göre % 0.3 (g))	-	30:20:10	57000
+	3	(3+3+1 saat)	77600
+	5		50000
TSA (1:1 molar oran)	10		26600

Halka açılma yöntemi PLA sentezi

Katalizör türü, miktarı (oligomere göre %g)	Polimerizasyon sıcaklığı (°C)	Polimerizasyon süresi (dk)	Ortalama mol kütlesi (Da)
Sn(Oct) ₂ (laktite göre molce %0.3)	200	10	20000
+		20	90000
pentaeritritol (laktite göre molce %0.05)		40	70000
		60	68000

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ebru TEKTEMUR
Doğum Yeri : Ankara
Doğum Tarihi : 18.01.1986
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce, Almanca

Eğitim Durumu

Lise : Yıldırım Beyazıt Anadolu Lisesi, Ankara (1997-2004)

Lisans : Ankara Üniversitesi

Mühendislik Fakültesi

Kimya Mühendisliği Bölümü (2004-2008)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı (Eylül 2008-Temmuz 2011)

İş Tecrübeleri

Araştırma Görevlisi

Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Nisan 2009- Mart 2011

Kimya Mühendisi

Tarım Bakanlığı Ulusal Gıda Referans Laboratuvarı Mart 2011-

Bildiriler

Tektemur, E. Bayraktar, E. Mehmetoğlu,Ü. Poli(laktik asit) sentezi: Katalizör miktarı, sıcaklık ve basınç etkisi. *UKMK-IX Dokuzuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, Ankara, (2010)

Tektemur, E. Bayraktar E., Mehmetoğlu Ü., Saçak M., Melt polycondensation of lactic acid. 19th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2010 & 7th European Congress of Chemical Engineering - ECCE-72010, Prague. Czech Republic.(2010).