



**PMMA/PLA ESASLI BİYOBÖZÜNÜR NANOKOMPOZİT SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Tuba UZUNOĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

NİSAN 2022

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Tuba UZUNOĞLU

14/04/2022

PMMA/PLA ESASLI BİYOBOZUNUR NANOKOMPOZİT SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU
(Yüksek Lisans Tezi)

Tuba UZUNOĞLU

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Nisan 2022

ÖZET

Yapılan bu çalışmada, emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle metilmetakrilat (MMA) monomerinden elde edilen polimetil metakrilat (PMMA) polimeri ve farklı oranlarda (kütlece %5 ve %10) inorganik katkı maddeleri (bentonit, haloysit (HNT)) kullanılarak PMMA/Bentonit ve PMMA/HNT nanokompozitleri in-situ (yerinde) ve çözeltide harmanlama yöntemleriyle sentezlenmiştir. Bentonit ve HNT deneylerde kullanılmadan önce sırasıyla setil trimetil amonyum bromür (CTAB) ve dimetil sülfoksit (DMSO) ile modifiye edilmiştir. Polimer ve nanokompozitlere ait yüzde monomer dönüşüm oranları ve viskozite ortalama molekül ağırlıkları hesaplanmıştır. Elde edilen PMMA ve PMMA/kil nanokompozitleri, polilaktik asit (PLA) ile PMMA:PLA 50:50 (kütlece) oranında karıştırılarak biyobozunur PMMA/PLA, PMMA/PLA/Bentonit ve PMMA/PLA/HNT elde edilmiştir. Son aşamada sentezlenen polimer ve nanokompozitlerin karakterizasyon analizleri yapılarak bu malzemelere ait mekanik, yüzey ve termal özellikler incelenmiştir. Ayrıca çalışmanın esas amacı olan biyobozunurluk incelemeleri için, sentezlenen numuneler iki farklı toprağa (humuslu toprak, kaktüs toprağı) gömülerek kil katkılarının ve üretim yöntemlerinin biyobozunurluk üzerinde etkileri 6 ay süre ile gözlemlenmiştir. Shore-D analizine göre nanokompozitlerin sertlik değerlerinin saf polimerden çok daha yüksek olduğu, bentonitin %10 ilave edilmesi durumunda %5'e göre mekanik dayanımı daha çok artırdığı fakat aynı durumun HNT için geçerli olmadığı tespit edilmiştir. Polimerik nanokompozitlerin termal dayanımları ve yüzey karakterizasyonları termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri ile incelenmiştir. HNT ve bentonit katkıları nanokompozitlerin termal dayanıklılıklarını ve erime noktalarını saf polimere kıyasla arttırmıştır. In-situ yöntemine kıyasla çözeltide harmanlama yöntemiyle sentezlenen nanokompozitlerin yapıda daha iyi dağılım gösterdiği ve toprakta daha hızlı bozunduğu, kaktüs toprağının humuslu toprağa göre daha iyi bir bozunma ortamı oluşturduğu ve kil katkı maddelerinden bentonitin bozunmayı hızlandırdığı gözlemlenmiştir. PMMA'ya modifiye edilmiş kil katılmasının termal ve mekanik dayanımı artırdığı, sadece in-situ yöntemiyle üretilen kütlece %10 HNT ilavesinin %5 HNT ilavesine göre termal, mekanik ve toprakta bozunma özellikleri üzerinde daha az olumlu etkilere sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Bilim Kodu : 91218
Anahtar Kelimeler : PMMA, PLA, emülsiyon polimerizasyonu, polimer
nanokompozitler, biyobozunur polimer, bentonit, haloysit
Sayfa Adedi : 133
Danışman : Prof. Dr. Ayla ALTINTEN

PMMA/PLA BASED BIODEGRADABLE NANOCOMPOSITE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

(M. Sc. Thesis)

Tuba UZUNOĞLU

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

April 2022

ABSTRACT

In this study, PMMA/Bentonite and PMMA/HNT nanocomposites were synthesized with using polymethyl methacrylate (PMMA) polymer obtained from methylmethacrylate (MMA) monomer by emulsion polymerization method and inorganic additives (bentonite, halloysite (HNT)) in different ratios (5 and 10% by mass). The nanocomposites were synthesized by in-situ and solution blending methods. Bentonite and HNT were modified with cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) and dimethylsulfoxide (DMSO), respectively, before being used in the experiments. The percent monomer conversion ratios and viscosity average molecular weights of polymers and nanocomposites were calculated. Biodegradable PMMA/PLA, PMMA/PLA/Bentonite and PMMA/PLA/HNT were obtained by mixing the obtained PMMA and PMMA/clay nanocomposites with polylactic acid (PLA) at the ratio of PMMA:PLA 50:50 (by mass). At the last stage, characterization analyzes were made for the synthesized polymers and nanocomposites and the mechanical, surface and thermal properties of these materials were investigated. In addition, for biodegradability studies, which is the main purpose of the study, the synthesized samples were buried in two different soils (humus soil, cactus soil) and the effects of clay additives and production methods on biodegradability were observed for 6 months. According to Shore-D analysis, it has been determined that the hardness values of nanocomposites are much higher than that of pure polymer and adding 10% of bentonite increases the mechanical strength more than 5% of bentonite but the same effect wasn't observed for HNT. The thermal strength and surface characterization of polymeric nanocomposites were investigated by thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM) analysis. HNT and bentonite additives increased the thermal durability and melting points of the nanocomposites compared to the pure polymer. Compared to the in-situ method, it was observed that the nanocomposites synthesized by the solution blending method showed better distribution in the structure and degraded faster in the soil, the cactus soil created a better degradation ambient than the humus soil and bentonite which is one of the clay additives accelerated the degradation. It was concluded that the addition of modified clay to PMMA increases the thermal and mechanical strength, only the addition of 10% HNT by mass produced in-situ method has less positive effects on the thermal, mechanical and soil degradation properties compared to the 5% HNT addition.

Science Code : 91218
Key Words : PMMA, PLA, emulsion polymerization, polymer nanocomposites,
biodegradable, bentonite, halloysite
Page Number : 133
Supervisor : Prof. Dr. Ayla ALTINTEN

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimde engin bilgi ve tecrübeleriyle bana her daim yol gösteren, yardımlarını benden esirgemeyen, güler yüzü ve sabrıyla her zaman desteğini bana hissettiren saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Ayla ALTINTEN'e,

Her zaman arkamda duran, bilgi ve tecrübeleriyle bana ışık tutan ve her konuda desteğini her daim hissettiğim sevgili ablam Kübra UZUNOĞLU MERT'e,

Her daim maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen ve kendimi güvende hissetmemi sağlayan sevgili babam İbrahim UZUNOĞLU'na, sevgili annem Betül UZUNOĞLU'na, canım kardeşim ve meslektaşım Alptekin UZUNOĞLU'na,

Her zaman yanımda olduğunu hissettiren ve desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen sevgili Emir Erdi GÜNGÖR'e,

Deneysel çalışmalarım esnasında Nanosel Laboratuvar ve Test Sistemleri San. ve Tic. Ltd. Şti. olarak benden yardımlarını esirgemeyen abim Fatih MERT'e,

Desteklerini benden esirgemeyen değerli büyüğüm Ergün GÜNGÖR'e,

Karakterizasyon çalışmalarına ait analizleri gerçekleştirdiğim ODTÜ Merkez Laboratuvarı'na,

Tez çalışmamın maddi desteğini sağlayan (GAZİ BAP Proje no: 06/2020-02) Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
3. POLİMERLER VE POLİMERİK NANOKOMPOZİTLER	13
3.1. Polimerler.....	13
3.1.1. Polimerlerin sınıflandırılması	13
3.2. Polimerlerin Özellikleri	24
3.2.1. Polimerlerde kristalleşme.....	25
3.2.2. Polimerlerde ısı davranış	26
3.2.3. Polimerlerde çözünürlük	27
3.2.4. Polimerlerde mekanik özellikler	27
3.2.5. Polimerlerde optik ve görünüş özellikleri	28
3.3. Polimerizasyon yöntemleri	28
3.3.1. Emülsiyon polimerizasyonu.....	29
3.3.2. Süspansiyon polimerizasyonu	30
3.3.3. Kütle polimerizasyonu	31
3.3.4. Çözelti polimerizasyonu	32

	Sayfa
3.3.5. Ara yüzey polimerizasyonu.....	33
3.4. Kompozit Malzemeler	33
3.4.1. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması	34
3.4.2. Kompozit malzemelerin kullanım alanları	37
3.4.3. Kompozit malzemelerin avantajları	37
3.4.4. Kompozit malzemelerin dezavantajları.....	38
3.5. Nanokompozit Malzemeler.....	38
3.5.1. Nanokompozit malzemelerin sınıflandırılması	39
3.5.2. Polimerik nanokompozit malzemelerin özellikleri	40
3.5.3. Polimerik nanokompozit malzemelerin kullanım alanları.....	40
3.5.4. Polimerik nanokompozit malzemelerin sentez yöntemleri	42
3.6. Kil Mineralleri	45
3.6.1. Bentonit.....	47
3.6.2. Halloysit (HNT)	48
3.7. Polilaktik Asit (PLA).....	50
3.8. Polietilmetakrilat (PMMA).....	52
4. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	55
4.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi	55
4.2. X-Işını Difraksiyonu (XRD) Analizi	56
4.3. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	57
4.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi	58
4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	59
4.6. Shore-D Sertlik Analizi	60
4.7. Biyobozunurluk Analizi.....	61
5. MATERYAL VE METOT	63
5.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar.....	63

	Sayfa
5.2. Metotlar	64
5.2.1. Bentonit modifikasyonu	64
5.2.2. Halloysit modifikasyonu	65
5.2.3. PMMA sentezi	66
5.2.4. PLA'nın çözünmesi için uygun koşulların belirlenmesi	67
5.2.5. In-situ (yerinde) üretim yöntemiyle PMMA/PLA/bentonit nanokompozit sentezi.....	68
5.2.6. Çözeltide harmanlama üretim yöntemiyle PMMA/PLA/bentonit nanokompozit sentezi.....	71
5.2.7. In-situ (yerinde) üretim yöntemiyle PMMA/PLA/halloysit nanokompozit sentezi.....	71
5.2.8. Çözeltide harmanlama üretim yöntemiyle PMMA/PLA/halloysit nanokompozit sentezi.....	72
5.2.9. Oluşturulan plakaların toprağa gömülmesi	74
5.3. Deneysel Çalışma Esnasında Yapılan Hesaplamalar	74
5.3.1. Viskozite ortalama molekül ağırlığı tayini.....	75
5.3.2. Yüzde monomer dönüşümü hesaplamaları	78
5.3.3. Karakterizasyon	78
5.3.4. Biyobozunurluk ölçümü.....	79
6. SONUÇLAR	81
6.1. Halloysit Modifikasyonu için XRD Sonuçları	81
6.2. Bentonit Modifikasyonu için XRD Sonuçları	81
6.3. Deneysel Çalışma Programı.....	81
6.4. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı Sonuçları	82
6.5. Yüzde Monomer Dönüşümü Sonuçları.....	84
6.6. FTIR Analizi Sonuçları.....	85
6.7. TGA Analizi Sonuçları	88
6.8. DSC Analizi Sonuçları.....	91

	Sayfa
6.9. SEM Analizi Sonuçları	93
6.10. Sertlik Analizi Sonuçları.....	95
6.11. Biyobozunurluk Ölçüm Sonuçları	96
7. TARTIŞMA.....	101
8. ÖNERİLER	109
KAYNAKLAR.....	111
EKLER.....	117
EK-1. Organokil sentezi için yüzey aktif madde miktarı belirlenmesi	118
EK-2. HNT'ye ait XRD eğrisi ve Bragg yasası kullanılarak HNT için tabakalar arası mesafenin hesaplanması	119
EK-3. Bragg yasası kullanılarak bentonit için tabakalar arası mesafenin hesaplanması.....	120
EK-4. Viskozite ortalama molekül ağırlık hesapları	121
EK-5. Polimerik nanokompozitlere ait TGA termogramları	125
EK-6. Polimerik nanokompozitlere ait DSC eğrileri.....	130
EK-7. Polimerik nanokompozitlere ait SEM görüntüleri	132
ÖZGEÇMİŞ	133

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Literatür araştırmasının özeti	9
Çizelge 3.1. Polimerik nanokompozitlerin özelliklerine göre kullanım alanları	41
Çizelge 3.2. Polilaktik asidin fiziksel özellikleri	51
Çizelge 3.3. Polilaktik asidin mekanik özellikleri	51
Çizelge 3.4. Polilaktik asidin proses değerleri	51
Çizelge 3.1. PMMA'nın fiziksel özellikleri	52
Çizelge 3.6. PMMA'nın mekanik özellikleri	53
Çizelge 3.7. PMMA'nın avantaj ve dezavantaj tablosu.....	53
Çizelge 5.1. In- situ yönteminde kullanılan kimyasallar ve miktarları	73
Çizelge 5.2. Çözeltide harmanlama yönteminde kullanılan kimyasallar ve miktarları	73
Çizelge 5.3. Çözelti seyreltmesi için gerekli olan kloroform miktarları	76
Çizelge 6.1. Deneysel çalışma programı	82
Çizelge 6.2. PMMA için ortalama molekül ağırlığı	83
Çizelge 6.3. Saf PMMA ve in-situ yöntemiyle üretilen nanokompozitlerin viskozite ortalama molekül ağırlıkları.....	84
Çizelge 6.4. Sentezlenen polimer ve nanokompozitlerin tartım sonuçları	85
Çizelge 6.5. Yüzde monomer dönüşümü sonuçları	85
Çizelge 6.6. Fonksiyonel grupların IR spektrumları [59, 63, 64]	87
Çizelge 6.7. PMMA/PLA ve nanokompozitlere ait (in-situ yöntemi) TGA sonuçları	89
Çizelge 6.8. PMMA/PLA ve nanokompozitlere ait (çözeltide harmanlama yöntemi) TGA sonuçları.....	90
Çizelge 6.9. Polimerik nanokompozitlerin erime sıcaklıkları	93
Çizelge 6.10. Nanokompozitlerin Shore D sertlik değerleri tablosu	96
Çizelge 6.11. Topraklara ait özellikler	97

Çizelge	Sayfa
Çizelge 6.12. Kaktüs toprağına gömülen numunelere ait tartım sonuçları	97
Çizelge 6.13. Humuslu toprağına gömülen numunelere ait tartım sonuçları	99



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Polimer yapısının şematik gösterimi	13
Şekil 3.2. Polimerlerin zincir yapılarının şematik gösterimi	15
Şekil 3.3. Homopolimer ve kopolimer zincir yapıları	17
Şekil 3.4. Kopolimer zincir yapısı çeşitlerinin şematik gösterimi	17
Şekil 3.5. Sentezlenme yöntemine göre polimerler	19
Şekil 3.6. Polimerizasyon yöntemlerindeki molekül boyutlarının karşılaştırılması ..	20
Şekil 3.7. Katılma polimerizasyonu aktif zincir çeşitleri	21
Şekil 3.8. PMMA radikalik katılma polimerizasyonu	24
Şekil 3.9. Polimerlerin morfolojik yapıları	25
Şekil 3.10. Emülsiyon polimerizasyonunun aşamaları	30
Şekil 3.11. Süspansiyon polimerizasyonu	31
Şekil 3.12. Kütle polimerizasyonu	32
Şekil 3.13. Çözelti polimerizasyonu.....	32
Şekil 3.14. Ara yüzey polimerizasyonu.....	33
Şekil 3.15. Kompozit malzemenin yapısı	34
Şekil 3.16. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması	34
Şekil 3.17. Takviye malzemesine kompozit malzeme yapısı	35
Şekil 3.18. Matris türüne göre kompozitlerin gruplandırılması.....	36
Şekil 3.19. Nanokompozit malzeme yapısı	39
Şekil 3.20. Nanokompozit türlerinin şematik gösterimi	39
Şekil 3.21. Polimerik nanokompozitlerin bazı kullanım alanları	41
Şekil 3.22. Çözeltide harmanlama yöntemi	42
Şekil 3.23. In-Situ (Yerinde) yöntemi	43
Şekil 3.24. Eriyik harmanlama yöntemi	44
Şekil 3.25. Sol-jel yöntemi.....	44

Şekil	Sayfa
Şekil 3.26. Kil minerallerinin yapısı (a. Tetrahedron yapıtaşı, b. Tetrahedronların hegzagonal yapıda düzenlenmesi ile oluşturulan tetrahedron tabakası, c. Oktahedron yapıtaşı, d. Oktahedron yapıtaşlarının oluşturduğu oktahedron tabakası)	46
Şekil 3.27. Tabaka yapılarına göre killerin sınıflandırılması	47
Şekil 3.28. Çeşitli bentonitlerin su ile temas ettiklerinde yapılarında oluşan değişim	48
Şekil 3.29. Halloysitin (HNT) yapısı.....	49
Şekil 3.30. Polilaktik asidin (PLA) kimyasal yapısı.....	50
Şekil 3.31. Metil metakrillattan (MMA) polimetil metakrilat (PMMA) oluşumu	52
Şekil 5.1. Ubbelohde viskozimetresi	75
Şekil 5.1. İndirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi	78
Şekil 6.1. PMMA polimerinin mutlak viskozite eğrisi.....	83
Şekil 6.2. Bentonit katkılı nanokompozitlere ait FTIR eğrileri (a) PMMA/PLA/bentonit %10 (in-situ); (b) PMMA/PLA/%10 Bentonit (çözültide harmanlama).....	87
Şekil 6.3. HNT katkılı nanokompozitlere ait FTIR eğrileri (a) PMMA/PLA/halloysit%10 (in-situ); (b) PMMA/PLA/%10 Halloysit (çözültide harmanlama).....	87
Şekil 6.4. In-situ yöntemiyle üretilen nanokompozitlerin (a) TGA termogramı (b) türevsel kütle/sıcaklık eğrisi	89
Şekil 6.5. Çözültide harmanlama yöntemiyle üretilen nanokompozitlerin (a) TGA termogramı (b) türevsel kütle/sıcaklık eğrisi	90
Şekil 6.6. Nanokompozitlerin DSC eğrisi (in-situ)	92
Şekil 6.7. Nanokompozitlerin DSC eğrisi (çözültide harmanlama)	92
Şekil 6.8. Nanokompozitlere ait zamana bağlı kütle kaybı eğrisi (kaktüs toprağında)	98
Şekil 6.9. Nanokompozitlere ait zamana bağlı kütle kaybı eğrisi (humuslu toprakta)	100

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. FTIR analizi cihazı (ODTÜ-MERLAB).....	56
Resim 4.2. XRD analizi cihazı (ODTÜ-MERLAB).....	57
Resim 4.3. TGA analizi cihazı (ODTÜ-MERLAB)	58
Resim 4.4. DSC analizi cihazı (ODTÜ-MERLAB).....	59
Resim 4.5. SEM analiz cihazı (ODTÜ-MERLAB)	60
Resim 4.6. Shore-D sertlik analizi cihazı	61
Resim 5.1. Bentonit modifikasyon aşamaları	65
Resim 5.2. Halloysit modifikasyon aşamaları	66
Resim 5.3. Polimerizasyon deney düzeneği	67
Resim 5.4. In-situ yöntemi polimerizasyon aşamaları.....	69
Resim 5.5. Polimer numunenin THF çözücüsünde çözünmesi	70
Resim 5.6. PLA'nın çözünmesi.....	70
Resim 5.7. Plaka oluşturulması	70
Resim 5.8. Plakaların toprağa gömülmesi	74
Resim 5.9. Viskozimetre banyosu	76
Resim 6.1. In-situ yöntemiyle sentezlenen PMMA/PLA/%10 Bentonit nanokompozitinin SEM görüntüleri	93
Resim 6.2. In-situ yöntemiyle sentezlenen PMMA/PLA/%10 Halloysit nanokompozitinin SEM görüntüleri	94
Resim 6.3. Çözeltide harmanlama yöntemiyle sentezlenen PMMA/PLA/%10 Bentonit nanokompozitinin SEM görüntüleri	94
Resim 6.4. Çözeltide harmanlama yöntemiyle sentezlenen PMMA/PLA/%10 Halloysit nanokompozitinin SEM görüntüleri	95

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

Å	Angstrom
A _i	Numunenin ilk ağırlığı, (g)
A _s	Numunenin son ağırlığı (g)
°C	Derece celcius
c	Tüm moleküllerin ağırlık konsantrasyonu
H	Entalpi, (J/g)
K	Mark-Houwink sabiti
M _v	Viskozite ortalama molekül ağırlığı, (g/mol)
t ₀	Saf kloroformun akma süresi, (s)
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı, (°C)
T _m	Erime sıcaklığı, (°C)
V _N	Alınan numune hacmi, (ml)
V _T	Toplam reaksiyon hacmi, (ml)
α	Mark-Houwink sabiti
[η]	Mutlak viskozite
η _i	İndirgenmiş viskozite
η _r	Bağıl viskozite
η _{sp}	Spesifik viskozite

Kısaltmalar

Açıklamalar

ASTM	Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu
BPO	Benzoil peroksit
CNT	Karbon nanotüp
CTAB	Setil trimetil amonyum bromür
DCM	Dikloro metan
DMF	Dimetilformamid

Kısaltmalar**Açıklamalar**

DMSO	Dimetil sülfoksit
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HIPS	Yüksek darbe dayanımlı polistiren
HNT	Halloysit nanotüp
KPS	Potasyum persülfat
LDPE	Düşük yoğunluklu polietilen
MCC	Mikrokristalin selüloz
MMA	Metilmetakrilat
MWCNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
NCS	Nanokitosan
OMMT	Organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit
OMTAB	Organo modifiye montmorillonit kil
PET	Polietilen tereftalat
PHB	Polihidroksialkanoat
pHRR	Maksimum ısı yayılım hızı
PLA	Polilaktik asit
PMMA	Polimetil metakrilat
POM	Polioksimetilen
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PSMA	Poli (stiren - ran - metil akrilat)
PVOH	Polivinil alkol
SDS	Sodyum dodesil sülfat
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskopisi
TGA	Termogravimetrik Analiz
THF	Tetrahidrofur
XRD	X-ışını Difraksiyonu

1. GİRİŞ

Son yıllarda modern teknoloji için inovatif çözümler sunması sebebiyle kompozit malzemeler, gün geçtikçe daha çok dikkat çekmektedir. Birbirinden farklı niteliklere sahip iki ya da daha fazla bileşenin en üstün özelliklerinin bir araya gelmesiyle üretilen malzemeye kompozit malzeme denilmektedir.

Kendini meydana getiren bileşenlerden en az 1 boyutunun 100 nm'nin altında olduğu gelişmiş niteliklere sahip malzemeler nanokompozit malzeme olarak adlandırılmaktadır. Bu sayede nano boyutta bulunan inorganik maddelerin, organik yapıli matris malzemeler ile birleşmesi neticesinde çok fonksiyona sahip nanokompozitler sentezlenmektedir. Nanokompozit malzeme sentezi prosesinde en sık kullanılan yöntemlerden biri, polimerlerin matris olarak kullanılmasıdır. Monomer denilen taneciklerin arka arkaya dizilimi ile oluşan polimerler, üstün niteliklerinin yanı sıra ekonomik ve hafif olmaları, kimyasallara ve korozyona karşı dirençli olmaları ayrıca kolay şekilde işlenebilmeleri gibi özelliklerinden dolayı kullanımı giderek artan malzemeler haline gelmiştir [1].

Nanometre boyutta bulunan takviye tanecikleri ve polimer matris karışımına polimerik nanokompozit denilmektedir. Polimer içerisine ilave edilecek olan takviye malzemesinin boyutu küçüldükçe, yüzey yapısının yüzey alanı artarmaktadır ve bu sayede oluşan güçlü etkileşim neticesinde polimerik nanokompozitler yüksek özelliklere sahip malzemeler haline gelmektedirler. Polimerik nanokompozitlerin sertlikleri, ısıl kararlılıkları, yapısal ve fizikokimyasal özellikleri bakımından saf polimerlere göre üstünlük göstermektedirler [2].

Teknolojinin ilerlemesinin avantajları kadar dezavantajları da meydana gelmektedir. Yaşamımızı kolaylaştıran çoğu ürün kullanıldıktan sonra, atık haline dönüşmektedir. Bu sebeple atıkların biyobozunurlukları gün geçtikçe önem kazanmakta ve çevre dostu ürünler ön plana çıkmaktadır.

Bu çalışmada ağırlıkça farklı oranlarda modifiye edilmiş halloysit nanotüp (HNT) ve bentonit kil minerallerinin takviye edici madde olduğu, metil metakrilattan emülsiyon polimerizasyonu tekniğiyle elde edilen polimetil metakrilat (PMMA) ve biyobozunur polimer olan polilaktik asit (PLA) polimerleriyle in-situ ve çözeltide harmanlama

yöntemleriyle polimerik nanokompozitler sentezlenmiştir. Bentonit modifikasyonu için setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) , HNT modifikasyonu için ise dimetil sülfoksit (DMSO) kullanılmıştır. Emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile üretilen PMMA polimeri ağırlıkça 50:50 (PMMA:PLA) oranında PLA ve çalışma grubuna göre ayrı ayrı, ağırlıkça %5 ve %10 oranında modifiye edilmiş bentonit veya %5 ve %10 oranında modifiye edilmiş halloysit ile tetrahidrofuran (THF) ve dimetilformamid (DMF) çözücülerinde çözelti harmanlama yöntemiyle PMMA/PLA/Bentonit ve PMMA/PLA/HNT biyobozunur nanokompozit plakaların üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın devamında farklı bir kompozit hazırlama tekniği olan yerinde polimerizasyon (in-situ) yöntemi ile de aynı polimerik nanokompozit örnekleri hazırlanmıştır. Yerinde polimerizasyon (in-situ) yöntemiyle üretilen PMMA/Bentonit ve PMMA/HNT nanokompozitleri (çalışma grubuna göre ayrı ayrı, ağırlıkça %5 ve %10 oranında modifiye edilmiş bentonit veya %5 ve %10 oranında modifiye edilmiş halloysit içeren) ağırlıkça 50:50 (PMMA:PLA) oranında PLA ile THF ve DMF çözücülerinde PMMA/PLA/Bentonit ve PMMA/PLA/HNT biyobozunur nanokompozit plakaların üretimi gerçekleştirilmiştir. Emülsiyon polimerizasyonu (PMMA ve in-situ ile PMMA/Bentonit, PMMA/HNT sentezi) deneyleri 75°C de; potasyum persülfat (KPS) başlatıcısı ve sodyumdodesilsülfat (SDS) emülsiyon yapıcısı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Dağıtma ortamı olarak su kullanılmıştır. Polimerik malzemelerin molekül ağırlıkları ve yüzde monomer dönüşümleri bulunmuştur. Elde edilen nanokompozitlerin mekanik özelliklerini belirlemek için Shore-D sertlikleri ölçülmüştür.

Nanokompozitlerin karakterizasyon analizleri için ise yapı özellikleri için FTIR, termal kararlılıkları için Termogravimetrik analiz (TGA) ve Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yüzey morfolojilerini incelemek için Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) yöntemleri kullanılmıştır. Son olarak elde edilen polimerik nanokompozit plakaların farklı toprak türlerine (humuslu toprak ve kaktüs toprağı) gömülmesi ve belirli aralıklarla çıkarılıp tartılmasıyla kütle kaybından faydalanılarak biyobozunurluk incelemesi yapılmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Duong ve Chen (2017) yaptıkları çalışmada, bir 3D baskı malzemesi olan polilaktik asit (PLA) ve mikroakışkan uygulamalar için popüler bir substrat malzemesi olan polimetilmetakrilatı (PMMA) birleştirmek için yeni bir yöntem sunmuşlardır. Bu teknikle, boru konnektörlerinin 3D baskı ile imal edilmesi ve bu PMMA / PLA hibrit mikroakışkan çipin deneyler için kullanımının son derece kolay hale getirilmesi sağlanmaktadır. Bu yöntemin arkasındaki mekanizma, polimer çözünmesine, moleküler difüzyona ve polimer zincirlerinin yeniden çapraz bağlanmasına dayanır. Bu hibrit çipin yapıştırılmasındaki en büyük zorluk, PLA substratlarının yapışma mukavemeti üzerindeki önemli etkileri ile yüksek düzeyde yüzey pürüzlülüğüdür. Bu hibrit çipin etanol işleminden ve UV ışınlanmasından sonra, birleştirmeyi kolaylaştırmak için bir tavlama sonrası adım gerçekleştirilmiştir. Yapışma kalitesini daha fazla analiz etmek için sızıntı testi, mikroskopla kesitsel görüntü ve basınç patlama testi dahil olmak üzere çeşitli incelemeler yapılmıştır. Deney sonuçları açıkça bu yöntemin PLA ve PMMA substratları arasında başarılı ve hızlı bir şekilde güçlü bir bağ (13 barın üzerinde) oluşturabildiğini göstermiştir. PMMA/PLA arasında güçlü ve hızlı bir şekilde bağ oluşturulduğu ve tavlama yöntemi ile yapışma kuvvetinin arttığı tespit edilmiştir [3].

Mangin ve diğerleri (2018) yaptıkları çalışmada, PLA, PMMA ve PLA / PMMA karışımına dayanan üç alev geciktirici sistem hidrotermal yaşlandırma geçirmiştir. Karışımın karışabilirliği ve PLA'nın kristalleşme davranışı DSC ile incelenmiştir. Yaşlandırmanın ağırlık değişimleri, eriyik viskozitesi, moleküler ağırlık dağılımı, morfoloji ve termal bozulma açısından etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar, yaşlandırma sırasında PLA'nın kristalleşmesinin ve önemli hidroliz olayının meydana geldiğini göstermiştir. Enerji dağılımı X-ışını analizi ve atomik emisyon spektrometresi tarafından belirlenen alev geciktirici içerik, özellikle alev geciktirici PLA (yaşlandırma sonrası ağırlıkça %91 fosfor kaybı) için yaşlandırma sırasında fosfor kaybını ortaya çıkarmıştır. Ağırlıkça %50 PMMA'nın dahil edilmesi, gözlenen olumsuz etkileri denetlemiştir. Koni kalorimetresi kullanılarak değerlendirilen yangın özellikleri, alev geciktirici PLA'nın aksine (pHRR'nin 291'den 487 kW / m²'ye yükselmesi) yaşlandırmanın alev geciktirici PMMA üzerinde neredeyse hiçbir etkisi olmadığını ortaya koymuştur. Su difüzyonunu sınırlandırarak ve fosfor kaybını azaltarak PMMA'nın PLA'ya dahil edilmesinin olumlu

etkileri gözlenmiştir. PLA/PMMA kompozitinde PLA varlığının alev dayanıklılık özelliğini artırdığı tespit edilmiştir [4].

Shimpi ve diğerleri (2017) yaptıkları çalışmada, sentetik polimerlerin çevresel sorunları, kontrollü koşullar altında biyodegradasyon kullanılarak çözülmüştür. Organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit (OMMT) (PS: PLA: OMMT) ile doldurulmuş (a) polistiren (PS) ve poli (laktik asit) (PLA) (PS: PLA) ve (b) PS: PLA'nın polimerik kompozitlerinin bozunma çalışması *Phanerochaete chrysosporium* kullanılarak yapılmıştır. PLA, kontrollü ultrason kavitasyon tekniği altında l-laktik asit kullanılarak sentezlenmiş, kurutulmuş ve PS çözeltisine ilave edilmiştir. Montmorillonitin (MMT) yüzeyi, 31.5 Å' ya kadar d-aralığını iyileştirmek için kolon kromatografi tekniği kullanılarak modifiye edilmiştir. PS: PLA ve PS: PLA: OMMT tabakaları 28 güne kadar kontrollü koşullar altında *P. chrysosporium* mikro-organizması kullanılarak minimal ortamda bozunma çalışmasına tabi tutulmuştur. Bozulmadan önce ve sonra polimer matris içindeki mikroorganizma ve kırıkların büyümesi, taramalı elektron mikroskobu kullanılarak gözlenmiştir. Hücre dışı protein içeriğindeki değişiklik, biyokütle üretimi ve inkübe edilmiş numunelerin zamanına göre bozunma yüzdesi de incelenmiştir. PS: PLA: OMMT ve PS: PLA (%30 PLA'da) kompozitlerinin bozulmada bir artış gösterdiği sonucu elde edilmiştir. OMMT'nin varlığı, mekanik özellikte PLA'nın %30' unu ve OMMT içeriğinin ağırlıkça %5' ini azaltan PS: PLA: OMMT nanokompozitlerinin daha hızlı bozulmasına yol açmıştır. *P.chrysosporium* mantarı aracılığıyla OMMT varlığının nanokompozitlerin biyobozunma hızını artırdığı tespit edilmiştir [5].

Nikolic ve diğerlerinin (2014) çalışması incelendiğinde; polistiren ve nişasta kopolimerlerine dayanan malzemeler gıda ambalajında, su kirliliği arıtımında ve tekstil endüstrisinde kullanılır ve biyolojik olarak parçalanabilirlikleri istenen bir özelliktir. Mükemmel teknik özelliklerini koruyabilen, ancak aynı zamanda daha çevre dostu olabilen modifiye edilmiş, biyolojik olarak bozunabilir polistiren türevlerinin bozunma modellerini incelemek için, yeni tip başlatıcı / aktivatör çifti (potasyum persülfat / farklı aminler), ticari olarak temin edilebilen üç farklı türde toprakta (humus bakımından zengin toprak, kaktüs ve orkide yetiştiriciliğinde kullanılan toprak) gömme yöntemi ile 6 aylık biyodegradasyona tabi tutulmuştur. Biyolojik bozunma kütle azalması ile izlenmiştir ve en yüksek bozunma oranı kaktüs yetiştiriciliğinde kullanılan toprakta elde edilmiştir (%81,30). İstatistiksel analiz, farklı toprak numunelerindeki mikroorganizmaların farklı

biyodegradasyon yeteneğine sahip olduğunu kanıtlamıştır ve polistirenin kopolimer içindeki payı ile biyodegradasyon derecesi arasında önemli bir negatif korelasyon olduğu tespit edilmiştir. Polistirenin bir yandan nişasta üzerine aşılması, mevcut nişastanın tamamen bozulmasını önler (azami %55 ile %93 arasında değişen bozulmuş nişasta yüzdesi ile). Öte yandan polistirenin kopolimerde (%37 ile %77 arasında) üst sınırı vardır, bu da kopolimerlerin parçalanabilir kısmının biyodegradasyonunu önler [6].

Nasti ve diğerleri (2016) çalışmalarında çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNT) polilaktik asit / polistiren (PLA / PS) sürekli karışımlarında seçici lokalizasyonu incelenmiştir. Ağırlıkça %2 MWCNT içeriğine sahip bir PS nanokompozit hazırlanmış ve daha sonra farklı miktarlarda PLA ile karıştırılmıştır. Bu iki aşamalı işlem, PS'nin PLA fazını ve MWCNT'lerin PS fazını perfore ettiği çift perkülasyonlu bir morfoloji ile sonuçlanır. SEM ve transmisyon elektron mikroskopisi (TEM), sistemde sırasıyla iki-sürekli morfoloji ve MWCNT lokalizasyonunun yüksek seçiciliğini kanıtlamıştır. Çift perkülasyon, toplam hacimde hacimce yaklaşık %0,45 MWCNT olan çok düşük elektriksel perkülasyon eşliğine ve 10^{-9} S/cm elektrik iletkenliğine yol açar [7].

Gong ve diğerleri (2018) yaptıkları çalışmada, yüksek darbe dayanımlı polistireni (HIPS) uyumlu hale getirmek amacıyla 75/25'lik bir stiren /metil akrilat mol oranında poli (stiren - ran - metil akrilat) (PSMA) sentezlemek için bir yüzey aktif madde içermeyen emülsiyon polimerizasyonu yöntemi kullanılmıştır. Farklı PSMA içerikli HIPS/PLA karışımları hazırlanmıştır. Faz morfolojileri, mekanik özellikleri, reolojik ve kristalleşme davranışları tarama elektron mikroskopisi, çekme testleri, rotasyonel reometri ve diferansiyel tarama kalorimetresi kullanılarak araştırılmıştır. Reolojik sonuçlar, PLA/HIPS karışımlarının karmaşık viskozitesinin, depolama modüllerinin ve kayıp modüllerinin artan PSMA içeriği ile arttığını göstermiştir. Diferansiyel tarama kalorimetrisi sonuçlarında PLA/HIPS harmanlarında PLA' nın kristallik derecesinde PSMA ilavesiyle bir azalma gözlenmiştir. Ayrıca az miktarda PSMA ilavesinin uyumluluğu ve dolayısıyla PLA/HIPS karışımlarının arayüzey yapışmasını etkili bir şekilde artırabileceği ve böylece HIPS dispersiyon fazının büyüklüğünü azaltabileceği ortaya çıkmıştır. Ağırlıkça %1 PSMA kullanıldığında, PSMA'sız PLA/HIPS karışımlarıyla karşılaştırıldığında, PLA/HIPS karışımlarının çekme mukavemeti ve çentikli Charpy darbe mukavemeti sırasıyla %95,3 ve %104,8 oranında iyileştirilmiştir. PSMA ile reolojik özelliklerin geliştiği, kristalizasyon derecesinde düşüş

meydana geldiği, PLA/HIPS arayüz yapışkanlığını artırmaya bağlı uygunluğu geliştirdiği ve gerilme uzunluğunu artırdığı tespit edilmiştir [8].

Hao ve diğerleri (2016) yaptıkları çalışmada, %50 / %50 oranlı PLA/PMMA karışımlarına farklı silika konsantrasyonlarında nanosilika eklenerek eriyik karışımlar hazırlanmıştır. Silika konsantrasyon etkisi ve silika ile bileşen arasındaki tercihlili öncelikli adsorpsiyonunun PLA/PMMA karışımlarının termo-mekanik ve reolojik özellikleri üzerindeki etkileri sistematik olarak araştırılmıştır. DSC sonuçları, PLA/PMMA / silika nanokompozitlerinin katı durumda karışabilirliğini göstermekte ve nanosilika eklenmesi camsı geçiş sıcaklığını arttırdığı gibi, aynı zamanda camsı geçiş genişliğini de arttırmaktadır. Karışımdaki lokal nanoölçüm farklılıkları komponentlerin kendi konsantrasyonlarına ve nanosilika varlığının PLA/PMMA karışımının dinamik farklılığını arttırmasına bağlı olduğunu düşündürmektedir. Karışım nanokompozitlerinin kırık yüzeylerinde farklı bir "krater" yapısı görülebilir. SEM ve reolojik ölçümlerin sonuçlarına göre, PLA moleküllerinin nanosilika yüzeyinde seçici olarak adsorbe edildiği ve PLA'nın tercihlili adsorpsiyonunun "krater" yapısında ve yığın matrisindeki karışım kompozisyonunu değiştirdiği ileri sürülmüştür. Faz ayırma sıcaklığı nanosilika işbirliği ile iyileştirilmiştir. PLA/PMMA karışımının faz stabilitesini geliştirmede nanosilikanın potansiyel rolünün olduğu düşünülmüştür [9].

Kurt ve diğerleri (2013) yaptıkları çalışmada, PMMA/organo modifiye montmorillonit kil (OMTAB) nanokompozitlerini sentezledikten sonra karakterizasyonlarını, termal ve optik özelliklerini incelemişlerdir. PMMA/OMTAB nanokompozitlerini yerinde (in-situ) polimerizasyon yöntemiyle sentezlemişlerdir. FTIR tekniği ile organo modifiye kil ve PMMA/OMTAB nanokompozitlerini karakterize etmişlerdir. Organokillerin ve hazırlanan nanokompozitlerin tabakalar arası mesafeleri XRD ile incelenerek, kil dağılımının polimer matrisi içinde exfoliye dağılım sergilediği tespit edilmiştir. Nanokompozitlere ait termal davranış ve termal bozunma aktivasyon enerjisi özellikleri TGA kullanılarak araştırılmış, polimerik matris içinde kil oranı artış gösterdikçe, nanokompozit malzemenin termal kararlılığında da artış olduğu saptanmıştır [10].

Buruga ve Kalathi (2017) çalışmalarında mükemmel yapıları ve uyumlu özellikleri ile ön plana çıkan halloysitler (HNT) ile ultrason destekli çözelti harmanlama yöntemiyle PS/HNT nanokompozitleri elde etmişlerdir. Araştırmada çözücü, takviye malzemesinin polimer

matrisindeki düzenlenmesi ve takviye malzemesini ne kadar iyi dağıtabildiğiyle orantılı olarak ortaya çıkan nanokompozitlerin tipik özelliklerinin geliştirilmesinde önemli bir görev almaktadır. Çalışmada nanokompozit sentezi için; toluen, tetrahidrofuran (THF), kloroform, dikloro metan (DCM), benzen ve karbon tetraklorür (CCl_4) çözücüleri kullanılmış olup bu çözücü maddelerin nanokompozitlerin morfolojik yapıları ve termal stabiliteleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Analiz sonuçlarına göre toluenin, kilin polimer matriksi içinde düzenli dağılımında ultrason destekli çözeltide harmanlama tekniğine en uyumlu ve nanokompozitlerin sentezi için kullanım özellikleri sebebiyle en üstün çözücü olduğunu tespit etmişlerdir. XRD analizleri ile sonikasyonda bazal boşluk artışı olduğu, SEM sonuçları ile takviye maddesinin polimer matrisi içine orantılı dağılımının arttığı ve homojen dağılım gösterdiği, FTIR sonuçları ile HNT'lerin polimerlere kapsüllenmesinin teyit edilmiş olduğu, DSC sonuçları ile ise HNT eklenen numunelerdeki camsı geçiş sıcaklığının artış gösterdiği belirtilmektedir [11].

Buruga ve Kalathi (2018) deneysel çalışmalarında camlar için kaplama olarak halloysit ilaveli polimetilmetakrilat (PMMA/HNT) ve polistiren (PS/HNT) nanokompozitleri ultrason destekli çözeltide harmanlama yöntemiyle sentezlemişlerdir. Kaplama yapılacak olan malzemeler, 4 farklı çeşit soda-kireç camına daldırılmak suretiyle kaplanmış ve daha sonra kaplanmış olan camların spektral ve mekanik nitelikleri incelenmiştir. Numunelerin, doğal spektral özelliklerinde ciddi düzeyde bir değişiklik olmadığı, kaplanmamış numuneler ile kıyaslandığında ise daha üstün çizilme direnci ve daha iyi yüzey hidrofobikliği sergilediği belirtilmektedir. Nanokompozitlerin saf polimerlere göre mekanik ve termal özelliklerinin gelişmesi, çizilmeye ve ısıya karşı gösterilen direncin artması sentezlenen nanokompozite HNT ilavesi yapılmasına bağlanmaktadır [12].

Wu ve diğerleri (2015) yaptıkları çalışmalarında eriyik harmanlama yöntemiyle ürettikleri PLA/PMMA/SiO₂ nanokompozitlerinin performanslarını incelemek için, çekme ve Izod darbe testleri, ışık geçirgenliği ve bulanıklık ölçümleri, termomekanik analiz ve izotermal kristalleşme davranışı belirleme analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Nanosilika partiküllerinin PLA/PMMA/SiO₂ nanokompozitinin Young modülünü ve Izod darbe mukavemetini arttırdığı ve kütlece %0,5 nanosilika ilavesinin, saf PLA'ya kıyasla kopma uzamasını ve Izod darbe mukavemetini sırasıyla -287 ve %163 oranında arttırdığı gözlemlenmiştir. Mekanik performans değerlendirmelerine göre, optimum karışım oranının PLA/PMMA/SiO₂ (90/10) ve PLA/PMMA/SiO₂ (80/20) arasında olabileceği

bildirilmiştir. PLA/PMMA/SiO₂ nanokompozitlerinin toplam ışık geçirgenliğinin %91'e kadar ulaşmasının PLA/PMMA karışımının homojenliğinin yüksek olduğunun göstergesi niteliğindedir. PLA/PMMA/SiO₂ kompozitlerinin bulanıklık değeri ise %35'ten azdır. Bu durumun kaynağının nanosilika parçacıklarının dahil edilmesinin, PLA/PMMA/SiO₂ kompozitlerinin kristalizasyon bölgelerini ve kristalliklerini, sferülit ölçülerdeki eşzamanlı bir azalma ile artırmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir [13].

Silva ve diğerleri (2020) ASTM D5338 ve ISO 14855 gibi mevcut standart testlerin yüksek maliyeti ve uzun süresi sorunlarını göz önünde bulundurarak, polimerlerin biyolojik olarak bozunabilirliğini değerlendirmede bu durumun önemli bir dezavantaj olduğunu belirtmektedirler. Çalışmalarında bu amaca yönelik olarak Bartha respirometre kullanımına ve maya özü ile biyostimülasyona dayalı yeni hızlandırılmış bir yöntem sunmaktadırlar. Yöntem içinde PLA'nın da bulunduğu farklı polimer türleri üzerine uygulanmıştır. Bu polimerlerle elde edilen sonuçlar, biyolojik olarak parçalanabilen ve biyolojik olarak parçalanamayan polimerlerin ayırt edilmesi ve biyolojik bozunma derecesinin nispi sırası açısından standart yöntemlerin sonuçlarıyla tutarlılık içerisinde bir davranış gösterdiği belirtilmektedir. Ayrıca, test süresinde önemli bir azalma elde edilmiştir (ASTM D5338 veya ISO 14855 ile 45 ila 110 günden 28 güne). Bu sonuçlar, polimerik malzemelerin biyolojik bozunmasının değerlendirilmesi için hızlı bir test olarak önerilen yöntemin potansiyelini desteklemektedir [14].

Fathima ve diğerleri (2018) yaptıkları çalışmada çapraz bağlama maddesi olarak polietilen glikol ve plastikleştirici olarak polivinil alkolün kullanıldığı bir polilaktik asit (PLA) matrisine nanokitosan (%0,5, %1 ve %2 oranlarında) gömülerek kompozit filmler oluşturmuşlardır. Karışım, çözücü döküm yoluyla filmlere dökülmüştür. Polilaktik asit/nanokitosan (PLA/NCS) ve polietilen glikol arasındaki etkileşim, çekme mukavemeti ve ısıyla yapıştırma özelliklerini önemli derecede etkilemektedir. PLA/NCS filmlerinin aerobik mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal etkileri tespit edilmiştir. PLA/NCS çözücü döküm filmleri, 18 gün boyunca soğutulmuş durumda saklanan karides etini (*Fenneropenaeus indicus*) paketlemek için kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, PLA/NCS filminde paketlenmiş karides örneklerinin mikrobiyal ve biyokimyasal kalite özelliklerinin korunduğu, çekme mukavemeti, uzama yüzdesi ve ısıl yapışma mukavemeti gibi mekanik özelliklerinin geliştiği belirlenmiştir ve PLA/NCS kompozit filmlerinin taze

karideslerin ambalajlanmasında raf ömrünü artırmak için yüksek mekanik ve antimikrobiyal bariyer özellikleri sayesinde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır [15].

Akçay (2006) çalışmasında, PMMA/Bentonit nanokompoziti, iki teknikle hazırlanmıştır. İlk teknikte MMA monomeri bentonit ile kütle polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenerek PMMA/Bentonit nanokompoziti sentezlenmiştir. İkinci yöntemde ise, önce MMA sentezlenerek PMMA elde edilmiş daha sonra PMMA ve bentonit çözeltide harmanlama yöntemi ile nanokompozit sentezi gerçekleştirilmiştir. Her iki yöntemle hazırlanmış olan nanokompozitin yapısal karakterizasyonu SEM, termal özellikleri DSC ve TGA kullanılarak incelenmiştir. Morfolojik incelemede her iki yöntemde de kilin polimerle etkileşiminin farklı olduğu gözlemlenmiş olup %5 bentonit içeren nanokompozit numunesinde daha düzgün yapıların mevcut olduğu tespit edilmiştir. Nanokompozitlere ait camsı geçiş sıcaklıklarının saf polimere göre artış (13-19°C) gösterdiği bunun yanında termal bozunma sıcaklığının da saf PMMA'dan daha yüksek olduğu (120°C) ve polimer/bentonit yüzde bileşim oranına göre belirgin bir değişiklik göstermediği belirtilmektedir [16].

Literatür araştırmasının özeti Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Literatür araştırmasının özeti

Araştırmacı	Sentezlenen Kompozit	Yöntem	İncelenen Parametre	İnceleme Yöntemi	Sonuç
Duong ve Chen, 2017 [3]	PMMA/PLA	Çözelti Pol.	Yapı, Yapışma Gücü, Yüzey Pürüzlülüğü	SEM, Basınç Patlama Testi	PMMA/PLA arasında güçlü ve hızlı bir şekilde bağ oluşturulduğu ve tavlama yöntemi ile yapışma kuvvetinin arttığı tespit edilmiştir.
Mangin ve diğerleri, 2018 [4]	PLA/PMMA	Eriyik Harmanla-ma Yöntemi	Fizikokimyasal Yüzey Morfolojisi, Dağılım, Alevlenebilirlik	TGA, DSC, XRD, SEM, GPC, ALEV TESTİ	PLA/PMMA kompozitinde PLA varlığının alev dayanıklılık özelliğini artırdığı tespit edilmiştir.
Shimpi ve diğerleri, 2017 [5]	PS/PLA, PS/PLA/OMMT	Ultrasonik Kavitasyon Tekniği, Eriyik Faz Yöntemi	Biyobozunur-luk, Dağılım, Yapı	FTIR, TEM, XRD	P.chrysosporium mantarı aracılığıyla OMMT varlığının nanokompozitlerin biyobozunma hızını artırdığı tespit edilmiştir.

Çizelge 2.1. (devam) Literatür araştırmasının özeti

Araştırmacı	Sentezlenen Kompozit	Yöntem	İncelenen Parametre	İnceleme Yöntemi	Sonuç
Nikolic ve diğerleri, 2014 [6]	Polistiren/Ni şasta	Emülsiyon Pol.	Biyobozunur-luk, Dağılım, Yapı, Yüzey Morfolojisi	FTIR, SEM	Farklı tür topraklardaki bozunma oranları incelendiğinde en yüksek bozunmanın kaktüs yetiştiriciliği toprağında olduğu ve kopolimerdeki polistirenin payı ile biyobozunma derecesi arasında negatif korelasyon olduğu tespit edilmiştir.
Nasti ve diğerleri, 2016 [7]	PS/PLA/ MWCNT	Eriyik Harmanlama Yöntemi	İletkenlik, Yüzey Morfolojisi	TEM, SEM	Elektrik sızmasının azaldığı ve iletkenlik performansının arttığı tespit edilmiştir.
Gong ve diğerleri, 2017 [8]	PSMA/ PLA/HIPS	Emülsiyon Pol.	Yüzey Morfolojisi, Mekanik Özellikler, Reolojik ve Kristalizasyon Davranışları	SEM, DSC, FTIR, Gerilme Testi	PSMA ile reolojik özelliklerin geliştiği, kristalizasyon derecesinde düşüş meydana geldiği, PLA/HIPS arayüz yapışkanlığını artırmaya bağlı uygunluğu geliştirdiği ve gerilme uzunluğunu artırdığı tespit edilmiştir.
Hao ve diğerleri, 2015 [9]	PLA/ PMMA/ Nanosilika	Eriyik Harmanlama Yöntemi	Termo-mekanik Özellikler, Reolojik Özellikler	SEM, DSC, FTIR, XRD, TGA	PLA moleküllerinin nanosilika yüzeyine seçilerek adsorbe olduğu ve bu durumun karışım yapısında krater bulunması ve matris yapısıyla değiştiği tespit edilmiştir. Faz ayırma sıcaklığının ve stabilitesinin nanosilika varlığında geliştiği sonucuna varılmıştır.
Kurt ve diğerleri, 2013 [10]	PMMA/ OMTAB	In-Situ (Yerinde)	Tabakalar Arası Uzaklık, Isıl Dayanım, Geçirgenlik	XRD, FTIR, TGA, UV-vis	PMMA ile kıyaslandığında termal davranışlar artış göstermiştir, artan dalga boyuyla nanokompozitlere ait geçirgenlik değerleri artış sergilemiş, kil miktarı arttıkça geçirgenlik değerlerinde ise azalma gözlemlenmiştir.
Buruga ve Kalathi, 2017 [11]	PS/HNT	Çözeltide Harmanlama	Dağılım, Yüzey Morfolojisi, Termal Kararlılık	DSC, SEM, XRD, FTIR	Çözeltide harmanlama için toluenin en uygun çözücü olduğu, HNT ilavesiyle camsı geçiş sıcaklığının arttığı ve homojen dağılımın nanokompozitte HNT miktarı artmasıyla arttığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 2.1. (devam) Literatür araştırmasının özeti

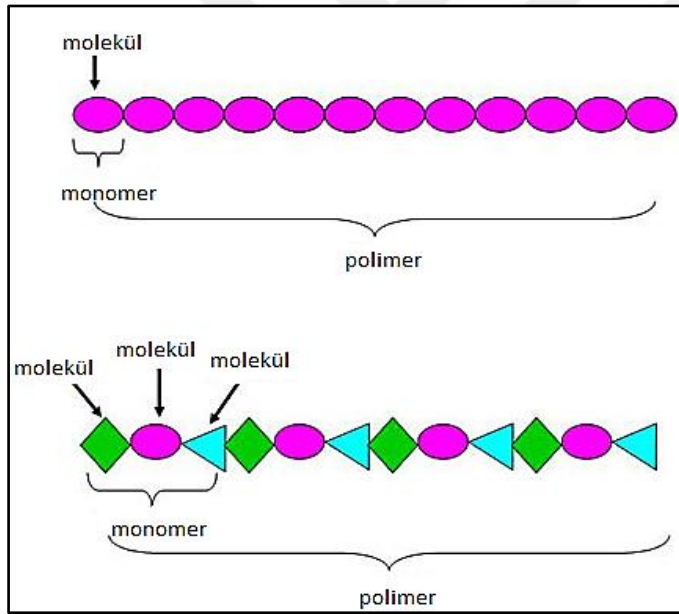
Araştırmacı	Sentezlenen Kompozit	Yöntem	İncelenen Parametre	İnceleme Yöntemi	Sonuç
Buruga ve Kalathi, 2018 [12]	PS/HNT, PMMA/HNT	Eriyik Harmanlama	Termal ve Mekanik Dayanım, Çizilme Direnci	TGA, SEM, DSC	Nanokompozit ile kaplanmış cam numunelerin kaplanmamış numunelere oranla daha fazla çizilme direncine ve yüzey hidrofobikliğine sahip olduğu ve malzemeye HNT ilavesinin yapılmasının ısıl dayanımı ve çizilme direncini arttırdığı bildirilmektedir.
Wu ve diğerleri, 2015 [13]	PLA/PMMA/SiO ₂	Eriyik Harmanlama	Mekanik Özellikler, Işık Geçirgenliği ve Bulanıklık Ölçümleri, Kristalleşme ve Termomekani-k Özellikler	DMA, DSC, POM	Nanosilika içeren nanokompozitlerin saf PLA'ya göre kopma uzamasının ve darbe mukavemetinin arttığı ayrıca ışık geçirgenliğini artırıp bulanıklığı azaltması sebebiyle LED sektöründe kullanılabilme potansiyelinin olduğu bildirilmektedir.
Silva ve diğerleri, 2020 [14]	MCC, LDPE, PLA, PVOH, PP, PET, PHB	—	Biyobozunurluk	Biyostimülasyon Testleri	Polimerlerin biyolojik olarak bozunabilirliğini değerlendirmede Bartha respirometre kullanımına ve maya özü ile biyostimülasyona dayalı yeni hızlandırılmış bir yöntem önermişlerdir. Önerilen yöntemle ASTM D5338 ve ISO14855 standart testlerinden çok daha kısa sürede sonuç elde edilmiştir.
Fathima ve diğerleri, 2018 [15]	PLA/NCS	Çözücü Döküm	Antimikrobiyal ve Mekanik Özellikler	Mikrobiyal Test, Dayanım Testleri	Malzemenin mekanik özelliklerini artırıp, antimikrobiyal bariyer görevi görerek ambalajlama sektöründe kullanılmasının ürünlerin raf ömrünü uzatabileceği sonucuna varılmıştır.
Akçay, 2006 [16]	PMMA/Bentonit	Kütle Pol. Ve Çözeltide Harmanlama	Yapısal ve Termal Özellikler	SEM, DSC, TGA	%5 Bentonit içeren nanokompozitte daha düzgün yüzey alanı ve bentonit içeren nanokompozitlerde camsı geçiş sıcaklığı ve termal bozunma sıcaklığında artış tespit edilmiştir.

Literatür incelemelerine göre, PMMA'nın kil katkısı ve PLA ile birlikte elde edildiği nanokompozit malzemelere yapılan çalışmalarda çok rastlanılmamaktadır. Ayrıca bu çalışmalarda genellikle PMMA'nın hazır olarak kullanıldığı, MMA'dan PMMA sentezleme işleminin yapılmadığı ve çoğunlukla eriyik harmanlama yönteminin tercih edildiği diğer nanokompozit malzeme üretim yöntemlerinin kıyaslanmadığı gözlemlenmektedir. Bu sebeple polimer sentezi esnasında ortamda kilin de bulunmasıyla gerçekleşen in-situ üretim yöntemi ile çalışmalarda çok sık rastlanılmayan çözeltide harmanlama üretim yöntemi çalışmamızda kıyaslanmaktadır. Bütün bu araştırmalar doğrultusunda, çalışmamızda kil katkıları ve üretim yöntemleri kıyaslanması, termal, mekanik ve biyobozunurluk özelliklerinin incelenmesi sonucunda en üstün özellikli ürünün tespiti amaçlanmıştır.

3. POLİMERLER VE POLİMERİK NANOKOMPOZİTLER

3.1. Polimerler

Kovalent bağlar ile birbirlerine bağlanarak daha büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütlesine sahip kimyasal maddelere “monomer” denilmektedir. Fazla sayıda monomerin birbirlerine düzenli bir şekilde kimyasal bağlar ile bağlanarak meydana getirdikleri yüksek molekül ağırlıklı bileşiklere ise “polimer” adı verilmektedir (Şekil 3.1). Polimerler; kolay şekillendirilebilmeleri, hafif olmaları (düşük yoğunluk), ucuz olmaları, kimyasal maddelere karşı dayanımlarının yüksek olması, korozyona uğramamaları, esnek olmaları gibi üstün özelliklerinden dolayı son yıllarda endüstride oldukça ilgi çeken bir malzeme türü haline gelmiştir [16].



Şekil 3.1. Polimer yapısının şematik gösterimi

3.1.1. Polimerlerin sınıflandırılması

Bileşiklerinin kaynağına göre polimerler

Bileşiklerinin kaynağına göre polimerler; doğal polimer ve sentetik polimer olarak ikiye ayrılmaktadır. Doğada kendiliğinden bulunan, tabiattaki canlı varlıkların yapılarında üretilen polimerlere “doğal polimerler” denilmektedir. Protein, DNA, RNA, doğal kauçuk ve selüloz doğal polimerlere örnek olarak gösterilmektedir. Doğal polimerler

biyoyumlulukları, biyolojik olarak bozunabilme özelliklerinden dolayı rejeneratif tıp alanında yara ve yanık pansumanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Kimyasal tepkimelerin yardımıyla, doğal polimerlerin kimyasal yapılarının değiştirilmesi ile sentezlenen yeni özelliklere sahip polimerlere “sentetik polimerler” denilmektedir. Çoğu sentetik polimerin oluşumunda, kaynak olarak petrol kullanılmaktadır. İlk sentezlenen sentetik polimer; fenol ve formaldehitten oluşturulan bakalittir. Teflon, polistiren, polietilen ve naylon sentetik polimerlere örnek olarak gösterilmektedir [17].

Kimyasal bileşimlerine göre polimerler

Kimyasal bileşimlerine göre polimerler, organik polimerler ve inorganik polimerler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Yapılarında C, H, O atomları bulundurabilen yani organik moleküllerden oluşmuş polimerlere “organik polimerler” denilmektedir. Selüloz, doğal kauçuk, polietilen, polipropilen, proteinler organik polimerlere örnek olarak verilmektedir.

Kimyasal yapılarında C atomu bulundurmayıp onun yerine periyodik cetveldeki IV-VI grup elementlerinden bulunduran polimerlere ise “*inorganik polimerler*” denilmektedir. Silikon inorganik polimere örnek olarak verilmektedir [18].

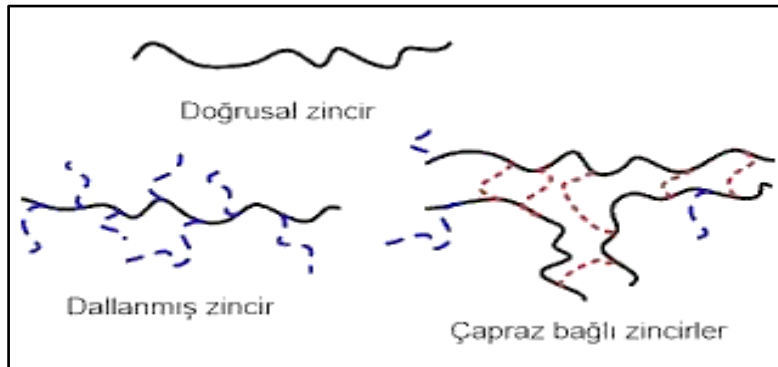
Zincir yapısına göre polimerler

Polimerler zincir yapılarına göre üç sınıfa ayrılmaktadırlar. Bunlar; düz zincirli polimerler, dallanmış polimerler ve çapraz bağlı polimerlerdir (Şekil 3.2). Polimerlerin düz bir zincir üzerinde sıralanmalarıyla oluşturdukları, en basit polimer zinciri olarak da tanımlayabileceğimiz polimerlere “düz zincirli polimerler” denilmektedir. Bu türdeki polimerlerin, uygun çözücülerde çözünebilmeleri ve eritilerek tekrar tekrar şekillendirilebilmeleri avantajları olarak öne çıkmaktadır. Bu tür polimerlere en güzel örnek teflon olarak verilmektedir.

Polimerlerin ana zincirlerine, kendi kimyasal yapılarına benzer bir çeşit dal görüntüsünde başka zincirlerin kovalent bağlarla bağlanması dallanmış polimerleri oluşturmaktadır . Dal görüntüsünde olan bu zincirler, yan zincirler olarak da adlandırılmaktadır. Dallanmış zincirlerin meydana gelme nedeni ise; polimerizasyon sırasında yan tepkime veya ikincil

tepkimelerin oluşmasından kaynaklanmaktadır. Bu yan dalların boyları aynı uzunlukta olmayabilir ve ayrıca bu yan dallar üzerinde çok uzun kendini tekrar eden başka gruplar da bulunabilmektedir. Dallanmış polimerler, uygun sıcaklık aralığında polimerleri daha güçlü hale getirmektedirler. Genellikle dallanmış ve düz zincirli polimerler birbirlerine yakın özellik göstermektedirler. Polietilen dallanmış polimerlere örnek olarak verilmektedir.

Çapraz bağlı polimerlerde ise; bağlarında birden fazla ana zincir bulunmaktadır ve bu zincirler birbirleri ile bağlı olduklarından dolayı ağ yapıda bir özellik göstermektedirler. Bu tür polimerler çözünmezler fakat uygun çözücülerde belli bir miktarda şişebilirler ve çapraz bağ miktarı ile şişme miktarı arasında ters orantı bulunmaktadır. Bu yüzden çapraz bağ miktarının artması ile polimerin çözücüdeki şişme miktarının azalması beklenmektedir. Çapraz bağlanma nedeniyle polimer zincirleri hareketliliklerini kaybetmektedirler. Bundan dolayı, eriyemeyecekleri ve akamayacakları için kalıpla da şekillendirilemezler. Çapraz bağlı polimerler, düz ve dallanmış zincirli polimerlere göre çok daha güçlü kovalent bağlar oluşturdukları için daha kararlı ve daha güçlü olmaktadır [19].



Şekil 3.2. Polimerlerin zincir yapılarının şematik gösterimi

Monomer şekillerine göre polimerler

Polimerler monomer şekillerine göre üç sınıfa ayrılmaktadırlar. Bunlar; homopolimer, kopolimer ve terpolimer olarak adlandırılmaktadır. Bunlardan homopolimer, tek bir cins monomerden elde edilerek sentezlenmektedir (Şekil 3.3). Saf haldeki polietilen ve polistiren homopolimer örnekleri olarak verilmektedir.

Zincirlerinde kimyasal yapıları farklı iki veya daha fazla monomerden oluşan polimerlere “kopolimer” adı verilmektedir (Şekil 3.3). Yapıyı oluşturan monomerlerin oranı kopolimerlerin özelliğini belirlemektedir. Kopolimerlerin özelliklerini belirlemedeki bir diğer önemli parametre ise, zincirler üzerindeki monomerlerin diziliş şeklidir. Zincir yapılarına göre kopolimerler dört sınıfa ayrılmaktadırlar. Bunlar; rastgele, blok, ardışık ve aşırı kopolimerlerdir (Şekil 3.4).

Rastgele kopolimerler

Rastgele kopolimerlerin zincirlerinde bulunan monomerlerin belli bir düzen olmadan sıralanması bu polimer çeşidini oluşturmaktadır. Sentezlenen kopolimerlerin özellikleri kendilerini oluşturan monomerlerin özelliklerinden farklı özellik göstermektedir.

Blok kopolimerler

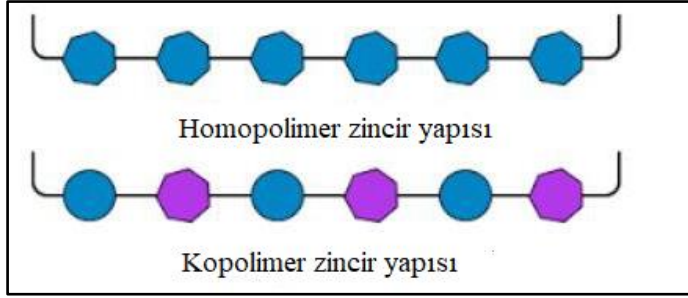
Kimyasal yapıları birbirinden farklı olan iki monomerin oluşturduğu zincirin uçlarının birbirlerine bağlanmasıyla oluşturulan polimer çeşididir. İkili, üçlü olarak da oluşabilmektedirler. Bu kopolimerlerin özellikleri kendilerini oluşturan monomerlerin özelliklerine benzer olmaktadır.

Ardışık kopolimerler

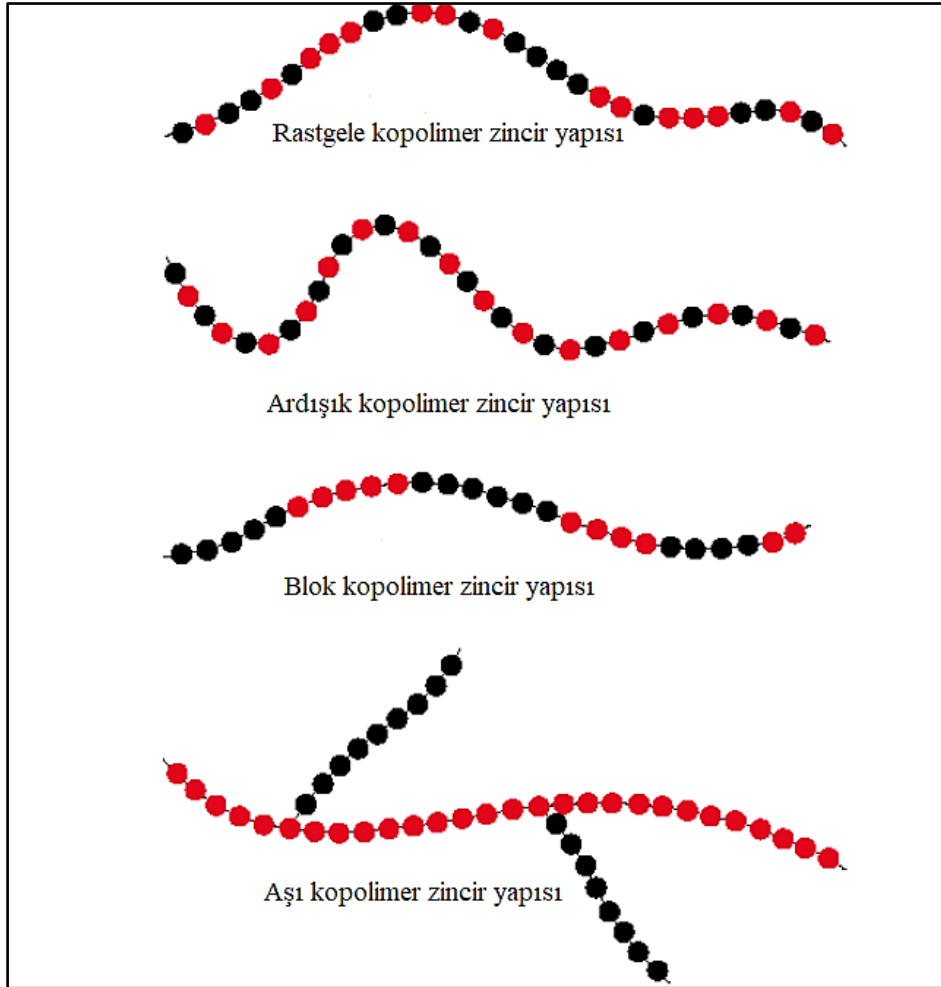
Kopolimer zincirindeki monomerlerin düzenli bir şekilde dizilerek oluşturdukları polimer çeşididir. Ardışık kopolimerler kendilerini oluşturan monomerlerin özelliklerinden farklı özellikler göstermektedirler .

Aşırı kopolimerler

Kimyasal yapıları birbirinden farklı iki polimer zincirinin, birbirlerine zincir sonları yerine farklı bir noktadan bağlanmalarıyla oluşturdukları polimer çeşididir. Aşırı kopolimerleri kendilerini oluşturan monomerlerin özelliklerine benzer özellik göstermektedirler.



Şekil 3.3. Homopolimer ve kopolimer zincir yapıları



Şekil 3.4. Kopolimer zincir yapısı çeşitlerinin şematik gösterimi

Kopolimer zincirinde kimyasal yapıları birbirinden farklı olan üç monomer kopolimer zincirinde bulunursa bu polimer çeşidine “terpolimer” adı verilir. Tersiyer kopolimere örnek olarak ABS olarak adlandırılmış ticari kopolimeri verebiliriz. Bu kopolimer akrilonitril, stiren ve bütadienden oluşmaktadır [20].

Isıya karşı gösterdikleri davranışlara göre polimerler

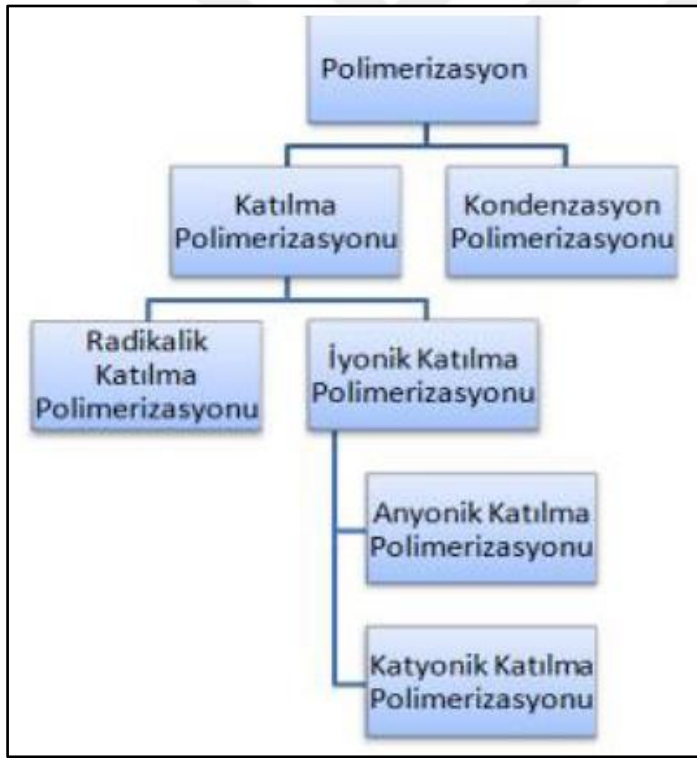
Polimerler ısıya karşı gösterdikleri davranışlara göre üç sınıfa ayrılmaktadırlar. Bunlar; termoplastikler, termosetler ve elastomerlerdir. Isıtılarak eritilebilen / yumuşatılabilen ayrıca sıvı hale de getirilebilen kısaca, ısı varlığında kolaylıkla şekillendirilebilen polimerlere termoplastik polimerler denilmektedir. Bu polimerler soğutulduktan sonra da ısı etkisiyle tekrardan şekillendirilebilmektedirler. Termoplastikler lineer veya dallanmış zincirlerden oluşan polimer sistemlerdir. Termoplastik polimerlerin zincirlerinin arasında çapraz bağların olmaması polimerlere eriyebilme özelliğini kazandırmaktadır. Polipropilen, polistiren, polietilen, poliamidler termoplastik polimerlere örnek olarak verilmektedir. Diğer taraftan ısıtıldığında yumuşayarak eriyebilen ve soğutulduğunda ise katılaşarak yeniden eski haline dönebilen geri dönüşümlü prosese sahip olması sebebiyle piyasada termoplastik polimerlere olan talep yüksektir. Bunun en önemli nedeni; proseslerinin geri dönüşümlü olmasından kaynaklanmaktadır.

Termoset polimerler, çok fazla sayıda çapraz bağ içermelerinden dolayı ısıyla geri dönüşümü olmayan değişimler göstermektedirler. Ayrıca yeniden şekillendirilebilmeleri de mümkün olmamaktadır. Artan ısı etkisiyle erime/yumuşama söz konusu değildir. Ancak termal bozunmaya uğramaktadırlar. Fazla sayıda çapraz bağ içermelerinden dolayı sert, kırılgan, kararlı ve ısıya dayanıklıdırlar. Bu polimerler çapraz bağlardan dolayı çözücüde çözünmezler. Epoksi, polikarbonat ve poliüretan termoset polimerlere örnek olarak verilmektedir.

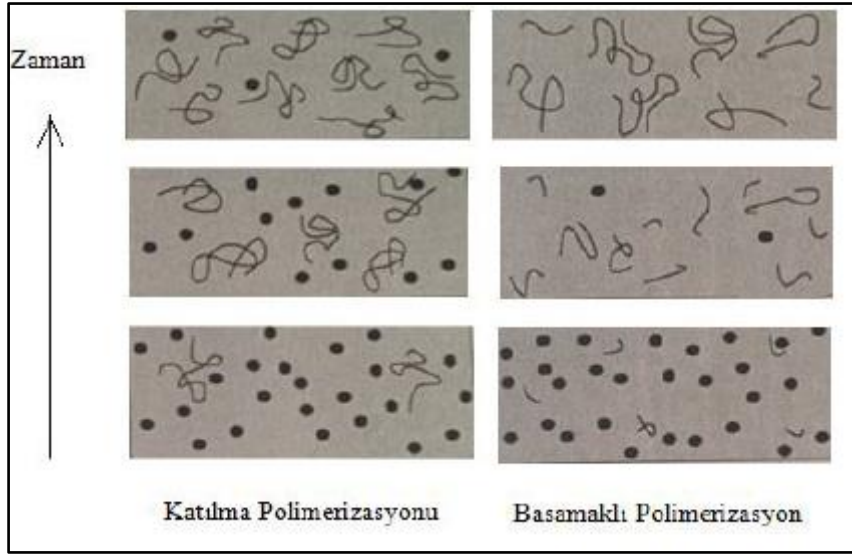
Elastomerler diğer bir adıyla sentetik kauçuklar esnek zincirlerden oluşmaktadırlar. Bu nedenle yumuşaklaşmış durumdadırlar. Elastomerlerin yapılarındaki zincirler arasında düşük oranda çapraz bağların bulunması şekil değiştirmeye karşı ekstra bir direnç oluşturmaktadır. Bundan dolayı deformasyona karşı direnç göstermektedirler. Çapraz bağlar içermelerinden dolayı genellikle termoset yapıda polimerlerdir. Elastomerlerin ısı ile yumuşamaları artar ve büzülürler. Elastomerlerin oda sıcaklığında düşük gerilim altında gerdirilmeleriyle boylarının en az iki katı kadar uzayabilme ve gerilimin kaldırılmasıyla tekrar ilk hallerindeki boyutlarına geri dönme özellikleri vardır. İlk üretilen elastomer stiren-bütadien kauçuğudur ve bu elastomer türü otomotiv sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır [21].

Sentezlenme yöntemlerine göre polimerler

Polimerler sentezlenme şekillerine göre basamaklı polimerizasyon ve katılma polimerizasyonu olmak üzere iki ana yöntemden oluşmaktadırlar (Şekil 3.5). Basamaklı polimerizasyon yönteminde polimerleşme ortamında bulunan her boyuttaki moleküller birbirleri ile reaksiyona girebilir. Bu yöntemde polimer zincirleri adım adım ve de yavaş şekilde büyümektedir fakat polimerizasyonun sonlarına gelindiğinde yüksek mol kütlelerine sahip polimerler elde edilebilmektedir. Katılma polimerizasyonu yönteminde ise monomerlerin aktif merkezlere sırayla katılmaları ile polimer zincirini büyütmeaktedirler. Şekil 3.6’da farklı zaman aralıklarında ortamda bulunan moleküllerin boyutları açısından kıyaslanması verilmektedir. Bu sistemde zincir büyüklüğünün polimerizasyon esnasında fazla değişmediği görülmektedir [22].



Şekil 3.5. Sentezlenme yöntemine göre polimerler



Şekil 3.6. Polimerizasyon yöntemlerindeki molekül boyutlarının karşılaştırılması

Basamaklı polimerizasyon

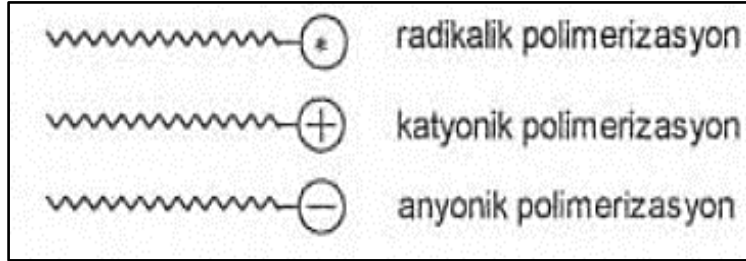
Basamaklı polimerizasyon genelde kondenzasyon, Michael katılması ve Friedel-Crafts katılması denilen organik tepkimeler ile gerçekleşmektedir. Ancak en uygun ve endüstride en yaygın kullanılan tepkime kondenzasyon tepkimeleridir. Bu yüzden bu polimerizasyon yöntemine kondenzasyon polimerizasyonu da denilmektedir. Kondenzasyon tepkimelerinde uygun fonksiyonel gruplara sahip iki monomer bir araya gelir ve yapılarında bulunan küçük bir molekülü kendilerinden ayırarak birleşmektedirler. Kondenzasyon tepkimeleri esnasında moleküllerde çoğunlukla $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$ gibi fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. Kondenzasyon esnasında ise H_2O , HCl , NH_3 gibi küçük moleküller ayrılmaktadırlar.

Basamaklı polimerizasyon yönteminde polimer zincirleri, monomer, dimer ve trimer şeklinde sırayla ve yavaş bir şekilde fonksiyonel grupların üzerinden gelişen tepkimelerle büyümektedirler. Bu sebeple yüksek molekül kütlesine sahip polimer, polimerizasyonun son aşamalarına doğru sentezlenmektedir [22].

Katılma polimerizasyonu

Başlama, büyüme ve sonlanma olarak üç aşamadan oluşan katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri aktif bir merkeze sırayla katılarak polimer zincirini meydana getirmektedirler. Zincir büyümesi ve zincir sonlanması olayları birlikte ilerlediğinden dolayı polimerizasyonun tüm basamaklarında ortamda yalnızca yüksek mol kütlesine

sahip polimer ve tepkimeye girmemiş olan monomerler bulunmaktadır. Katılma polimerizasyonu üç biçimde gerçekleşmekte olup bunlar; radikalik, anyonik ve katyonik olarak adlandırılmaktadır. Bu katılma polimerizasyonları çeşitleri arasındaki fark sadece polimerleşmede kullanılan aktif zincirlerin farkından kaynaklanmaktadır [23].



Şekil 3.7. Katılma polimerizasyonu aktif zincir çeşitleri

Radikalik katılma polimerizasyonu 3 aşamada gerçekleşmektedir. Bunlar; başlama, büyüme ve sonlanma aşamalarıdır.

Başlama aşaması

Radikalik katılma polimerizasyonu yönteminde serbest radikaller uygun kimyasal maddeler ve de ışın, ısı gibi fiziksel etmenler yardımıyla polimerizasyon ortamında oluşturulabilmektedirler (Eşitlik 3.1). Bu amaç doğrultusunda en sık kullanılan yöntem sisteme dışarıdan başlatıcı madde ilave edilmesidir. Başlatıcılar ısıнын etkisiyle kolay bir şekilde parçalanarak radikal oluşturabilen kararsız maddelerdir.

Başlatıcı olarak ise;

- Anorganik ve organik peroksitler
- Redoks başlatıcılar
- Diazo bileşikleri kullanılır.

Serbest bir radikal başlangıç aşamasında başlatıcıdan uzaklaştırılmaktadır. Birincil radikal denilen bu serbest radikal ise bir monomere bağlanmaktadır. Bu monomer ise hem aktif bir merkez görevindedir hem de diğer yandan serbest bir radikaldir (Eşitlik 3.2).





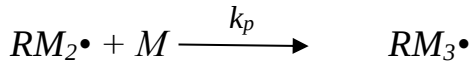
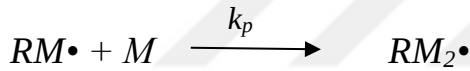
Tepkimelerdeki; I ve $R\bullet$: Başlatıcı ve radikal

M ve $RM\bullet$: Monomer ve radikal

k_d ve k_i : Hız sabitleri

Büyüme aşaması

Monomerler serbest radikallere çok hızlı katılmaktadırlar. Serbest radikal kendisine en yakındaki çift bağlı karbon atomuna sahip monomerden bir elektron koparmakta ve böylece radikal, monomer ile tek bağ kurması sayesinde yeni aktif merkez oluşturmaktadır. Yeni aktif merkez başka monomerle tepkimeye girmekte ve işlemlerin sürekli bu şekilde devam etmesi neticesinde polimerik uzun aktif zincirler oluşmaktadır. Radikallerin yok edilmesi sonucu polimer zincirinin büyümesi sonlanmaktadır.



⋮



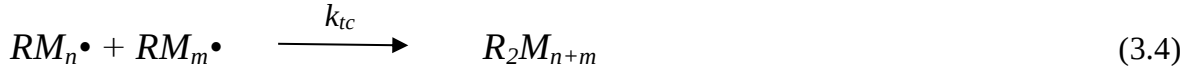
Yukarıdaki tepkimelerde hız sabiti olarak verilen “ k_p ” her bir tepkime için eşit sayılabilir.

Sonlanma

Aktif polimer zincirleri ortamda bulunan herhangi bir molekül ile birleşmektedir. Sonlanma tepkimeleri olarak da adlandırılan bu tepkimeler ile aktif zincirler aktif hallerini kaybetmektedirler. Sonlanma iki şekilde olmaktadır.

Birleşerek sonlanma

İki aktif zincir kendilerinden daha uzun polimer zinciri oluşturabilmek için birleşerek sonlanırlar.



Ayrı ayrı sonlanma

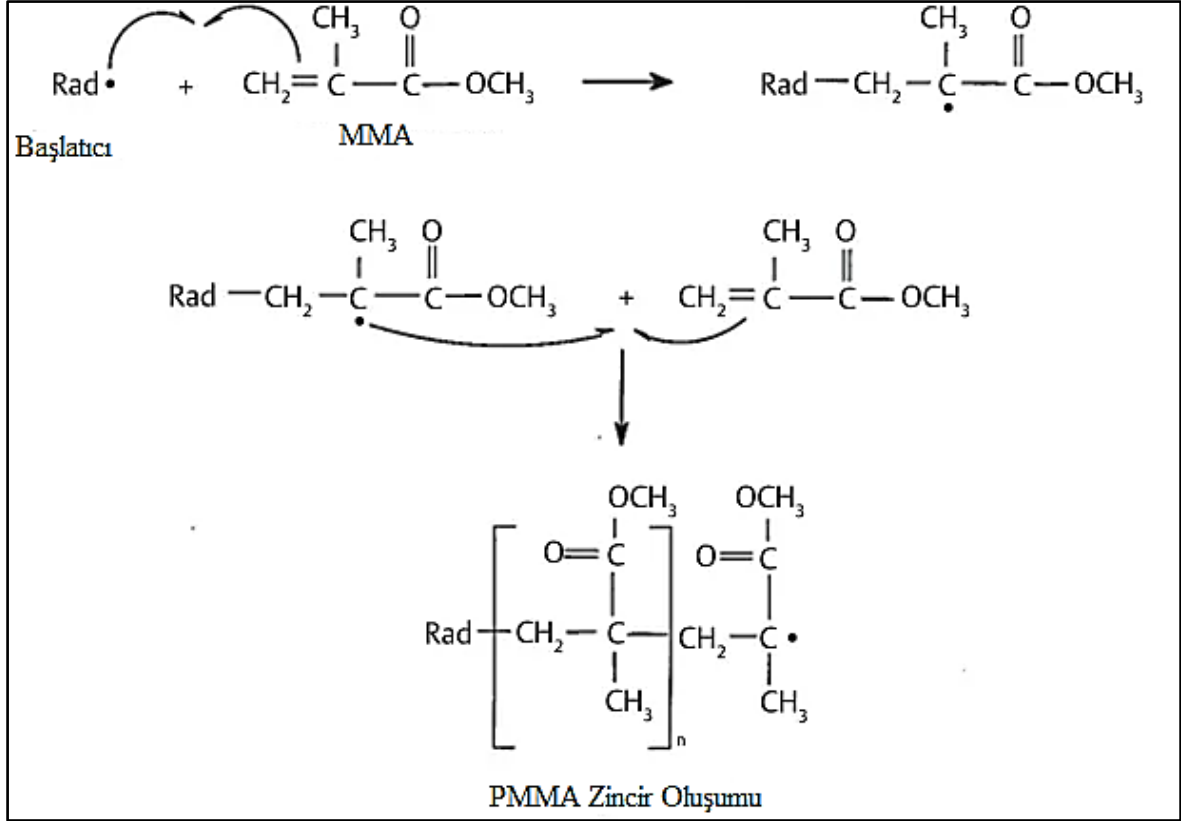
Bir zincirden diğerine atom aktarılan sonlanma türüdür.



İki sonlanma türünün birlikte sergilendiği örneklerde sonlanma tepkimesi aşağıdaki gibi belirtilir.



Şekil 3.8’de, radikalik katılma polimerizasyonu aşamaları şematik olarak verilmektedir.



Şekil 3.8. PMMA radikalik katılma polimerizasyonu

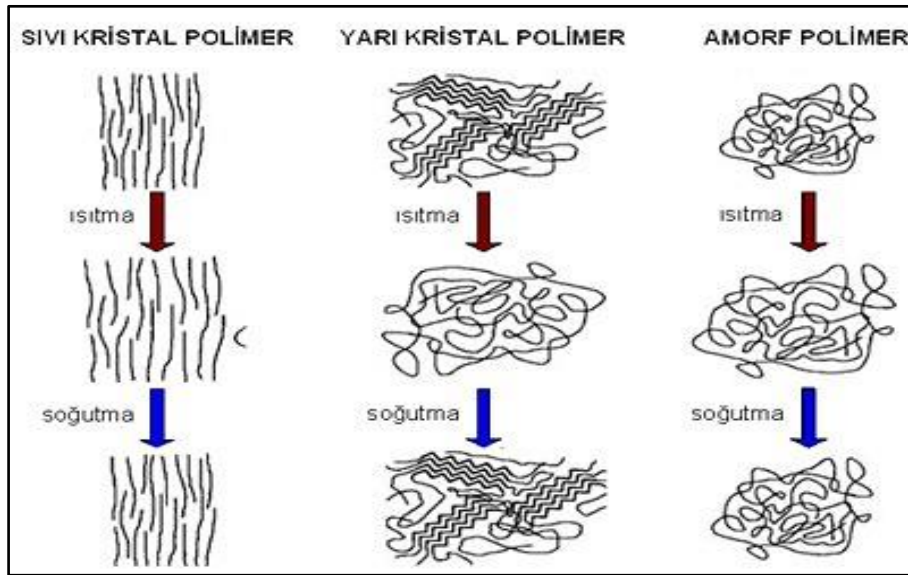
Katılma polimerizasyon yöntemi radikaller dışında iyonik özellikli aktif merkezler üzerinde de gerçekleşebilmektedir. İyonik katılma polimerizasyonu denilen bu polimerizasyon türü zincir büyümesi gelişirken aktif merkezin çeşidine göre katyonik veya anyonik katılma polimerizasyonu denilmektedir. Katyonik merkezler aracılığıyla zincir büyümesinin gerçekleştirildiği polimerizasyon çeşidi katyonik katılma polimerizasyonudur. Katyonik merkezler aracılığıyla zincir büyümesinin gerçekleştirildiği polimerizasyon çeşidi katyonik katılma polimerizasyonudur. [23].

3.2. Polimerlerin Özellikleri

Polimerlerin fiziksel özelliklerini kristallenme özellikleri, ısı özellikleri, çözünürlük özellikleri, mekanik özellikler ve optik özellikler olmak üzere sıralanmaktadır. Kristallenme özelliklerinde polimerlerin kristal, yarı kristal ya da amorf yapıları, ısı özelliklerinde ısıya karşı dayanıklılık, yanma oranı, ısı iletkenlik gibi davranışlar, mekanik özelliklerde polimerlerin yumuşak oluşları, sert oluşları ya da elastik oluşları gibi maddesel davranışları, optik özelliklerde ışığa karşı gösterilen matlık, saydamlık, parlaklık gibi davranışları incelenmektedir.

3.2.1. Polimerlerde kristalleşme

Polimerler morfolojilerine yani zincir yapılarına göre; amorf, yarı kristal ve kristal olarak bulunabilirler (Şekil 3.9). Genelde polimerlerin büyük çoğunluğu kristal katı ile viskozitesi yüksek olan sıvı amorf yapı karışımlarından oluşmaktadırlar. Genel olarak tekrarlanan birimleri küçük ve aynı olan zincirler bir kristal örgüsüne girebiliyorken, birbirinden farklı büyüklüklere sahip birimlerin gelişigüzel bağlanmalarıyla elde edilen zincirler kristalleşememektedirler. Kristal yapıdaki zincirler düzlemsel zigzag bir düzen içinde ya da bir heliks düzen içinde bulunmaktadır.



Şekil 3.9. Polimerlerin morfolojik yapıları

Polimerlerde kristallenme eğilimleri büyük önem taşımaktadır, çünkü polimerlerin kristallendirilme dereceleri; ısısal, mekanik ve diğer özellikleri önemli ölçüde etkilemektedirler. Bir polimerde kristallenme derecesi; polimer zincirlerinin arasındaki çekim kuvvetlerine, zincirlerin sertliğine ve molekülün yapı birimlerinin kristal düzenine kolaylıkla girebilmesine bağlıdır. Kristal yapı polimerlere sertlik, ısı ve mekanik dayanım sağlamaktadır. Kristallenmeyi güçleştiren ya da engelleyen nedenler; polimer ana zincirine bağlı gruplar, sert ve halkalı gruplar, esnek olmayan zincirler, çapraz bağlar olarak sıralandırılmaktadır [24].

3.2.2. Polimerlerde ısı davranış

Doğrusal polimerler yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında amorf yapısında kauçuğumsu bir sıvı halini almaktadırlar. Aynı polimerler ise yeterli miktardaki düşük sıcaklıklarda amorf yapısında sert bir katı olmaktadır. Sıvı haldeki polimerik malzemenin soğutulması durumunda amorf ya da kristalimsi katı meydana gelmektedir. Amorf yapısında malzemenin tamamı boyunca moleküller hareketli durumdadırlar. Kristalimsi yapıdaki malzemenin molekülleri ise hareketsiz durumdadırlar, sadece malzemenin amorf bölgelerinde hareketli durumdadırlar. İki durumda da katının soğutulma işlemi hareketleri yavaşlatmaktadır. Soğutma işlemi gerçekleşirken belli bir noktadan sonra termal enerji, bağların geriye dönüş durumu olmayacak kadar azalma meydana gelir ve malzemenin amorf bölgelerinde bulunan zincirler gelişigüzel konumlarda sabitleşmekte ya da donmaktadırlar. Bu olayın gerçekleştiği noktaya “camsı geçiş noktası (T_g)” adı verilmektedir [25].

Polimerler ısı karşısındaki davranışlarına göre amorf, yarı kristal ya da tam kristal özellik göstermektedirler. Amorf ve yarı kristal yapılar yaygın olarak görülmektedirler. Amorf veya yarı kristal yapıda olması polimerin ısı karşısındaki davranışını göstermektedir.

Amorf polimerler camsı, kauçuğumsu ya da eriyik hallerde bulunabilmektedirler. Sıcaklığın düşük olduğu durumlarda camsı özellik gösterirler ve cam gibi kırılğan ve sert yapıdadırlar. Amorflar ısıtılarak camsı geçiş sıcaklığı noktasına getirildiklerinde yumuşayarak kauçuk özellikleri gösteren bir hal almaktadırlar. Isıtma işlemi devam ederse yeterli yüksek sıcaklıkta sıvı hale geçiş yapabilmektedirler.

Yarı kristal yapıdaki polimerler aynı amorf polimerler gibi camsı geçiş sıcaklığına kadar kırılğan yapı özelliği taşımaktadırlar. Camsı geçiş sıcaklığını geçen ısıya maruz kalmaya devam ederlerse, yumuşayarak esnek bir hal alıp termoplastik davranış göstermektedirler. Erime sıcaklığına geldiklerinde (T_m) kristal yapıları tamamen yıkılarak viskoz özellik gösteren sıvı halinde erimektedirler.

Yarı kristal polimerlerde ve amorf polimerlerde camsı geçiş noktası gözlenmektedir fakat, tam kristal polimerler camsı geçiş özelliği göstermezler. Tam kristal polimerler belli bir sıcaklıkta erimektedirler [26].

3.2.3. Polimerlerde çözünürlük

Polimerlerin çözünürlüğü; zincirler arası çapraz bağlar, zincir dallanmaları, ana zincir ya da yan grupların polarlığı, kristallik ve kristalliğin derecesi, moleküler ağırlık gibi faktörlerden etkilenmektedir. Doğrusal ve dallanmış polimerler; doğru çözücü seçimi, karıştırma, bekletme, ısıtma gibi şartların sağlanmış olması durumunda çözünmektedirler. Dallanmış polimerler doğrusal polimerlere göre daha kolay şekilde çözünmektedirler. Kısa yan dallar sayesinde çözücü molekülleri birbirinden bir miktar ayrı duran polimer zincirlerinin arasına kolayca girer ve zincirlerin birbirinden ayrılmasını sağlayarak çözelti içerisine zorlanmadan çekmektedir. Çapraz bağlı moleküller ise çözünmezler ve belirli derecelerde şişerek jel haline geçmektedirler. Zincirleri arasında yoğun çapraz bağa sahip olan polimerler çözücülerden etkilenmemektedirler. Çözünürlüğü etkileyen bir diğer etmen ise kristal yapıdır. Erime noktası 135 °C civarında olan yüksek kristallığe sahip doğrusal polietilen bazı çözücülerde 100 °C civarında çözünmektedir. Kristallığı yüksek nylon 6-6 ise oda sıcaklığında, hidrojen bağlarını kırabilecek güce sahip çözücüler çözünmektedirler. Zincirler arası bağlanma kuvveti arttıkça polimerlerin çözünmesi zorlaşmaktadır. Zincirler arası yoğun hidrojen bağlarına sahip selüloz gibi maddelerin çözünmesi tamamen engellenmektedir. Polimerin moleküler ağırlığının artması, zincirin uzaması anlamına gelmektedir. Dolayısıyla zincir dolaşmaları ve etkileşimleri artmakta ve polimerin çözünürlüğü azalmaktadır [27].

3.2.4. Polimerlerde mekanik özellikler

Polimer malzemelerin çok farklı yapı ve özelliklerde bulunmaları, özellikle endüstri ve insan hayatında çok önemli bir yere sahip olmalarını sağlamaktadır. Polimer malzemeler çok değişik yapı ve özellik göstermektedirler. Bazı polimerler elektriksel yalıtkan ve ısı yalıtımı amacıyla kullanılmakta olup bazıları ise daha üstün nitelikleri sebebiyle uçak camları, güvenlik camlarının iç katmanlarında kullanılmaktadırlar. Bazı polimerler ise insan vücudunda yapay organ olarak kullanılmaktadırlar.

Mekanik özellikleri sebebiyle polimer malzemelerin önemli bir diğer yanı ise, bu malzemelerin doğal ürünler yerine kullanılabilmesidir. Bu malzemelerin mekanik nitelikleri gerilme ve gevşeme özellikleri bakımından incelenmektedir. Bir polimer malzemenin gerilme ve gevşeme özellikleri dört parametre ile incelenmektedir. Bunlar;

biçim değiştirmeye karşı kullanılan direnç, kopma kuvveti, kopma uzaması ve esnek uzama özellikler olarak sıralanmaktadır.

Kauçuğumsu özellik gösteren elastomerler, düşük camsı geçiş sıcaklığına sahiptirler. Şekilsiz olduklarından dolayı çok küçük bir gerilmeye esnek uzama göstermektedirler. Yapay lifler ise kristal oranları yüksek, zincirleri arasında çok yüksek çekim gücü bulunduran, polar grupta moleküllerden oluşmaktadırlar. Yapay plastiklerin mekanik davranışları elastomerler ve lifler arasında yer almaktadır. Plastiklerin camsı geçiş sıcaklıkları ile erime sıcaklıkları arasında çok geniş aralık bulunmaktadır. Sert plastiklerin sahip oldukları sert zincirler, şekil değiştirmeye karşı yüksek mukavemet göstermektedirler [24].

3.2.5. Polimerlerde optik ve görünüş özellikleri

Polimerlerin görünüşü, renkleri, saydamlıkları, parlak veya mat olması gibi nitelikleri plastiğin özelliklerini belirlemektedir. Parlaklık ve matlık malzeme yüzeyi ile ilgili optiksel özelliklerdir. Yüzeyi düzgün ve homojen yapılar mat görünüme sahiptirler ve üzerlerinde ayna tarzı bir yansıma mevcuttur. Yansıyan ışık malzemenin içerisinden geliyormuş gibi olduğu için yüzey görünmeyerek mat kalmaktadır. Tam tersi durumda malzeme yüzeyi homojen pürüzlü yapıya sahipse, ışık yansıma şeklinde kendini göstermektedir. Böylece yüzey görünerek parlak olmaktadır. Metallerde göre polimerlerde elektron hareketliliği daha düşük ve görünür bölgede ışık soğurması sadece elektron titreşimini meydana getirmektedir. Görünür ışık soğurmasının düşük derecede olması, ışığı geçirmesi ve de elektron akımının olmaması sebebiyle polimerlerin birçoğu saydamdır [24].

3.3. Polimerizasyon yöntemleri

Yüksek ticari değeri olan olan polimerler çoğunlukla radikal katılma polimerizasyonu ile üretilmektedirler. Genellikle çoğu ekzotermik olan radikal katılma polimerizasyonun gerçekleştiği ortamda ısınma meydana gelmektedir. Bunun yanında polimer çözeltilerinin viskozite değerleri çok yüksektir. İstenmeyen yüksek ısı aktarımı, yüksek viskozitenin ısı geçişini sınırlaması ve yoğunluğu sebebiyle karıştırmayı zorlaştırması gibi problemler, tepkime ortamının özelliklerinin değiştirilerek, farklı polimerizasyon yöntemlerine

yönelinmesi ile giderilmektedir. Bu yöntemler aşağıda belirtilen beş temel başlıktan oluşmaktadır [28].

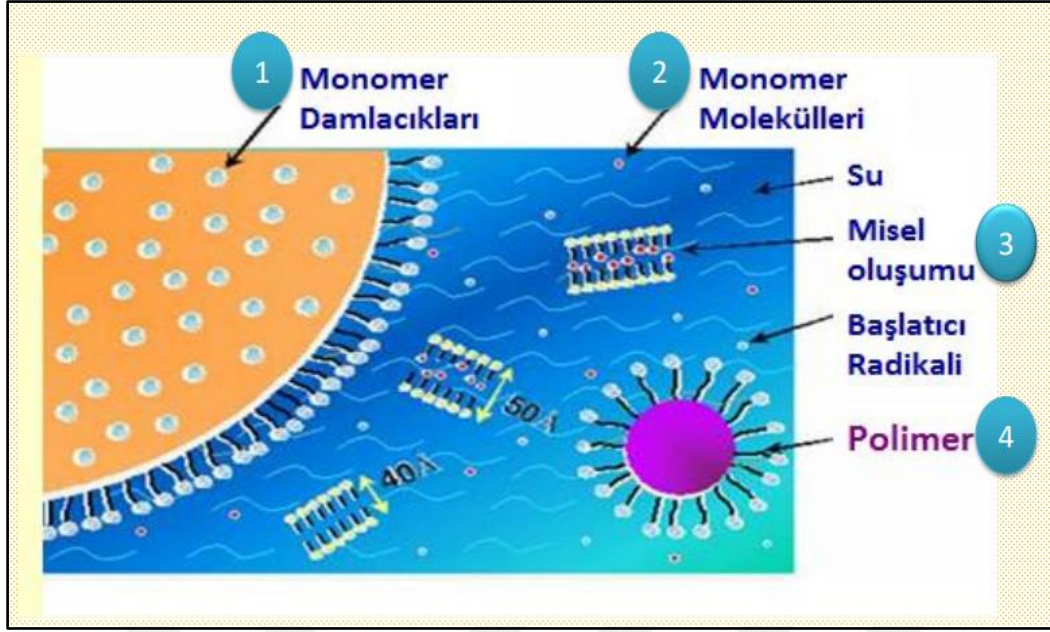
- Emülsiyon Polimerizasyonu
- Süspansiyon Polimerizasyonu
- Kütle Polimerizasyonu
- Çözelti Polimerizasyonu
- Ara Yüzey Polimerizasyonu

3.3.1. Emülsiyon polimerizasyonu

Uygun emülsiyon yapıcılar yardımı ile su içinde çok ince dağılmış monomerin polimerleştirilmesine emülsiyon polimerizasyonu denilmektedir. Dağıtıcı ortamın çoğunlukla su olduğu bu polimerizasyon yöntemi daha sağlıklı ve düşük maliyetli bir yöntemdir. Ortam sürekli karıştırılarak monomerin daha küçük parçacıklar halinde dağılarak elde edilmesi sağlanmaktadır. Emülsiyon polimerizasyonu, yüzey aktif maddeler sayesinde oluşturulan misellerin içinde gerçekleştirilmesiyle süspansiyon polimerizasyonundan ayrılmaktadır ve daha avantajlı olmaktadır [29].

Birbirine karışmayan iki fazdan oluşan emülsiyon polimerizasyonunda; monomer, misel yapıcı, su ve başlatıcılar kullanılmaktadır. Monomer yüzey aktif madde ile kararlı hale getirilir ve oluşan damlacıklara misel denilmektedir. Misellerin bir ucu hidrofobik ve diğer ucu ise hidrofiliktir. Çözünmüş türde başlatıcı içeren monomer fazı emülsiyon halinde su fazı içinde dağılmaktadır. Monomer fazı farklı misel yapıcı maddelerin sayesinde dağıtma fazı içerisinde düşük viskoziteli emülsiyon halinde tutulmaktadır. Emülsiyon sisteminde yer alan maddelerin miktarının fazlalığı, çeşitli türde fiziksel ve kimyasal tepkimelerin aynı sistem içinde oluşması gibi avantajları sebebiyle emülsiyon polimerizasyonu daha çok radikalik zincir polimerizasyonu için ideal bir yöntem olmaktadır [30].

Emülsiyon polimerizasyonu yöntemi Şekil 3.10'da aşamalı olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.10. Emülsiyon polimerizasyonunun aşamaları

Emülsiyon polimerizasyonunun avantajları;

- Yüksek polimerizasyon hızına sahiptir.
- Yüksek mol kütleli polimer elde edilebilmektedir.
- Sıcaklık kontrolü kolay yapılmaktadır.
- Viskozite değeri düşüktür.
- Kütle ve çözelti polimerizasyonuna kıyasla daha güvenlidir.
- Organik çözücü kullanılamamaktadır.

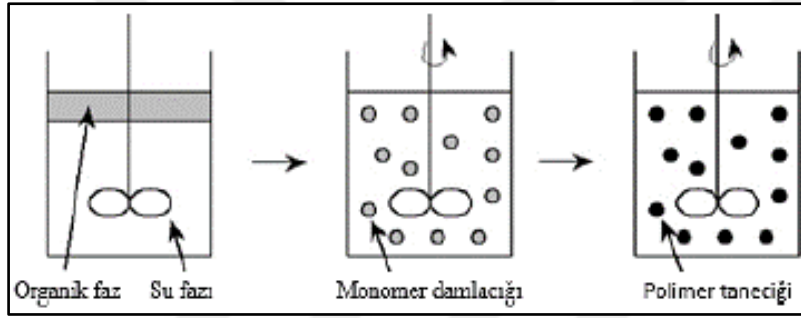
Emülsiyon polimerizasyonunun dezavantajı;

- Polimerden misel zor uzaklaştırılmaktadır.

3.3.2. Süspansiyon polimerizasyonu

Bu polimerizasyon yöntemi çoğunlukla polimer üretim sanayisinde kullanılmaktadır. Polimerizasyon koşullarına bağlı olarak bu polimerizasyon neticesinde 50- 1000 mikrometre çapında, gözeneksiz veya gözenekli partiküller elde edilmektedir. Süspansiyon polimerizasyonu monomer fazı ve dağıtıcı faz olmak üzere iki fazdan oluşmaktadır. Eğer polimer süspansiyon için kullanılacaksa monomerin dağıtma

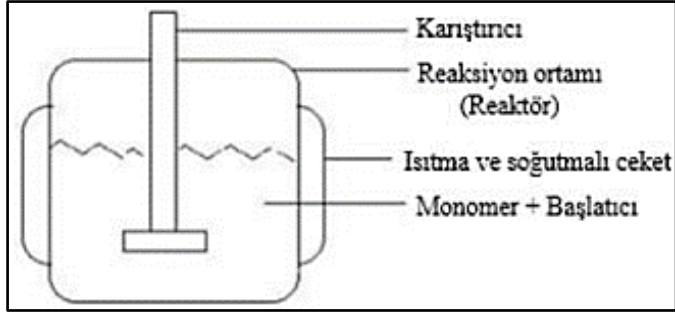
fazındaki çözünürlüğünün düşük olmasına dikkat etmek gerekmektedir. Bu sebeple yağ ve petrol eteri gibi hidrofobik sıvılar için hidrofilik monomerler kullanılmaktadır. Hidrofobik monomerler için de dağıtma fazı olarak su kullanılır. Monomer damlacıkları yapılarında çözünmüş olarak başlatıcıyı da içerirler. Isı vb. etkiler ile polimerizasyon reaksiyonu başlatılır. Reaksiyon sonucunda her monomer damlası bir polimer partikülüne dönüşür [31]. Süspansiyon ortamında ayrıca partiküllerin yapışarak birikmesini engellemek için partikülleri stabil olarak ortamda tutabilecek stabilizatör maddeler bulunur. Stabilizatörler, organik karakterdeki monomer damlaları ile polar su moleküllerinin temas yüzeylerini azaltan maddelerdir. Süspansiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi Şekil 3.19’da verilmiştir.



Şekil 3.11. Süspansiyon polimerizasyonu

3.3.3. Kütle polimerizasyonu

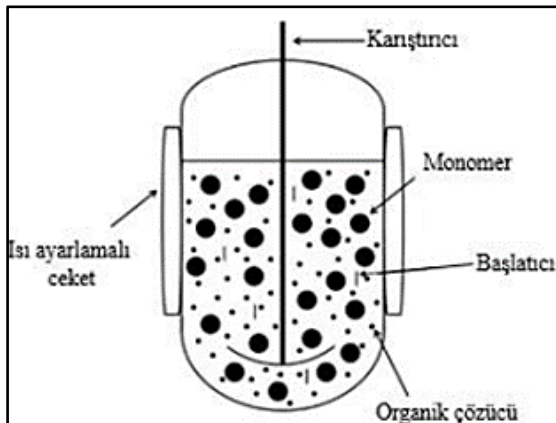
Kütle polimerizasyonu; monomerlerin yüksek saflıkta ve optimum karıştırma hızıyla, doğrudan polimerizasyon başlatıcı etkenler (başlatıcı, ısı, ışın vb.) yardımıyla, herhangi bir çözücü veya dağıtıcı ihtiyacı olmadan polimerleştirilmesidir (Şekil 3.12). Çözücü ve dağıtıcıya ihtiyaç duyulmaması sebebiyle polimerizasyon yöntemlerinden en basiti olarak kabul edilmektedir ve birçok tipteki zincir büyüme polimerleri için bu polimerizasyon yöntemi kullanılmaktadır. Ekzotermik olan polimer zincir büyüme tepkimeleri esnasında meydana gelen ısı, tepkime kabına etkin soğutma bobinleri takılmaması tepkimenin çok şiddetli ve zor olmasına neden olabilmektedir. Ayrıca kütle polimerizasyonunda yüksek molekül ağırlıklı polimer sentezine bağlı olarak artan viskozite, ısı geçişi ve karıştırma işlemini zorlaştırmaktadır. Diğer yandan tepkimeye girmeyen monomerlerin de temizlenmesi gerekir. Bu dezavantajlar büyük ölçeklerde üretim yapılmasını sınırlamaktadır [32].



Şekil 3.12. Kütlesel polimerizasyonu

3.3.4. Çözelti polimerizasyonu

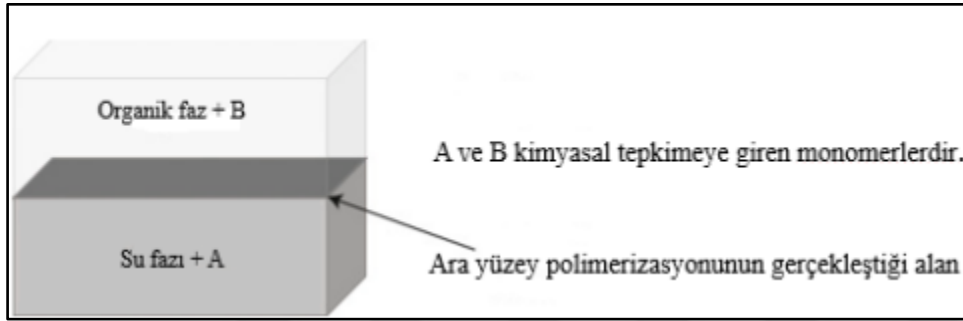
Çözelti polimerizasyonu işlemi başlatılırken polimerizasyon ortamında monomer, başlatıcı ve çözücü bulunması gerekmektedir. Polimerizasyon homojen ortamda başlayarak ilerler ve sonlanmaktadır. Bu tür polimerizasyonda monomer tepkimeye katılmayan çözücü içerisinde polimerleştirilmektedir. Çözücünün polimerizasyon ortamını seyreltmesi sebebiyle viskozite düşer ve böylece karıştırma işlemi kolaylaştırılarak daha etkili bir ısı transferi yapılabilir. Çözücü seçimi, çözelti polimerizasyonunda önemli bir kriterdir. Çözücüye ait erime ve kaynama noktası değerleri, polimerden uzaklaştırılabilir olması, düşük alevlenme noktası ve insan sağlığına zararlı olmaması gerekmektedir. Monomer olarak genellikle alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, eterler, alkoller ve esterler kullanılmaktadır. Çoğu organik yapıda olana monomerler için çözücü olarak su kullanmak mümkün değildir. Pahalı organik çözücülerin kullanılması ise çözelti polimerizasyonunun sanayideki kullanım alanlarını ciddi oranda kısıtlamaktadır [28]. Çözelti polimerizasyonunun şematik gösterimi Şekil 3.13'te gösterilmiştir.



Şekil 3.13. Çözelti polimerizasyonu

3.3.5. Ara yüzey polimerizasyonu

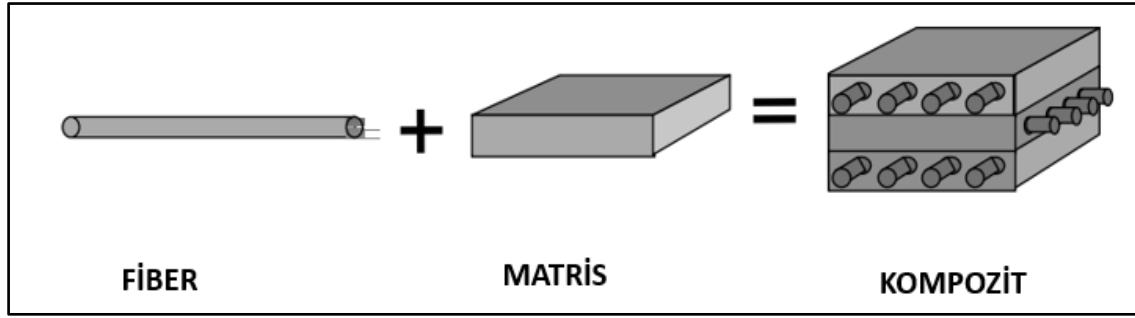
Birbirleri içerisinde çözünmeyen iki sıvının arasında gerçekleşen polimerizasyon türüne ara yüzey polimerizasyonu denilmektedir. Bir çözücü bir monomeri diğer çözücü ise diğer monomeri çözmemektedir (Şekil 3.14). Polimerleşme esnasında karıştırma işlemi yeterince iyi olmazsa çözücü yüzeyleri arasında katı polimer film oluşmaktadır. Bu film, yüzeyler arasından çekilerek uzaklaştırılabilmektedir. Katı film uzaklaştırıldıktan sonra tekrar sıvı-sıvı yüzey arası oluşacağı için ara yüzey polimerizasyonu kaldığı noktadan devam etmektedir [33].



Şekil 3.14. Ara yüzey polimerizasyonu

3.4. Kompozit Malzemeler

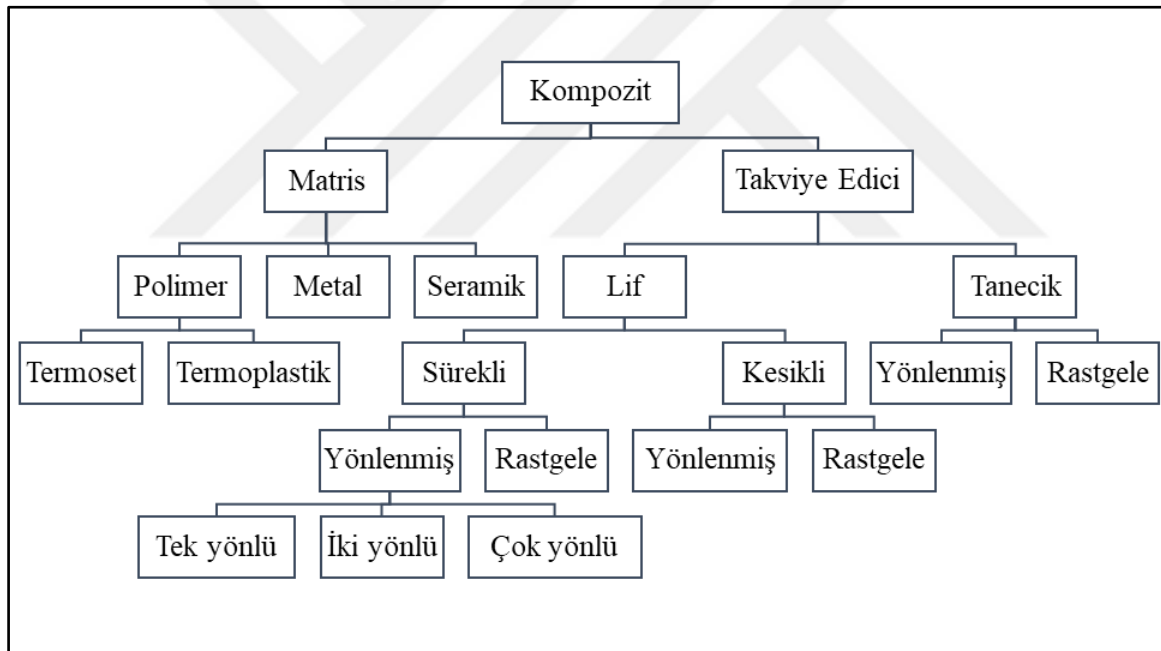
İki veya daha çok sayıda malzeme ile seçilen malzemelerle uyumlu bir matristen oluşturulan ve birleştirildiği malzemelerde bulunmayan daha özel ve üstün niteliklere sahip birleştirilmiş malzemelere kompozit malzeme denilmektedir. Malzemenin iç yapı bakımından farklı olan segmentlerine faz denilmektedir. Kompozitler çok fazlı malzemeler olarak nitelendirilmektedirler. Yapılarında matris denilen sürekli bir ana faz ile matrisin içine dağılmış takviye edici malzemenin oluşturduğu dağınık faz bulunmaktadır. Takviye edici malzeme, kompozitin mekanik dayanıklılığını sağlamaktadır. Matris bileşeni ise, takviye maddesini bir arada tutmaktadır ve takviye edici malzemeyi dış etkenlere karşı korumakta ve kompozitin şeklini belirlemektedir [28].



Şekil 3.15. Kompozit malzemenin yapısı

3.4.1. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması

Kompozit malzemelerin sınıflandırılmasında en sık kullanılan gruplandırma matris ve takviye malzemesine göre yapılmaktadır.



Şekil 3.16. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması

Takviye malzemesine göre kompozitler

Takviye malzemesine göre sınıflandırma takviye edicinin malzemenin geometrik şekline göre yapılmaktadır. Bu gruplandırmada kompozitler; tanecik takviyeli kompozit malzemeler ve lif takviyeli kompozit malzemeler olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır.

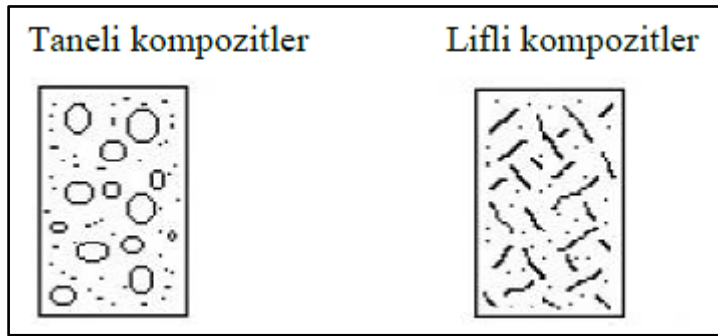
Tanecik takviyeli kompozit malzeme

Tek veya iki boyutlu makroskobik ya da mikroskobik partiküllerin matris ile oluşturdukları kompozit malzemelere tanecik takviyeli kompozit malzeme denilmektedir. Takviye amaçlı kullanılan bileşenin farklı yöndeki boyutları arasında dikkat çeken bir fark yoktur. Bu sınıftaki kompozitler ekonomiktirler fakat homojen dağılımlarındaki zorluk ve düşük viskoziteleri sebebiyle ıslatılamama gibi negatif özellikleri daha çok ön plana çıkmaktadır [34].

Lif takviyeli kompozit malzeme

Bu tür kompozitlerde lifler dışardan gelen yüklemeyi kaldırabilen temel bileşen görevini üstlenmektedirler. Polimer matris, lifleri istenilen geometrik şekilde bir arada tutan çevreyi sağlamaktadır. Bu yüzden takviye edici olarak kullanılan lif matrise göre daha fazla mekanik dayanıklılığı sahip olması beklenmektedir [28].

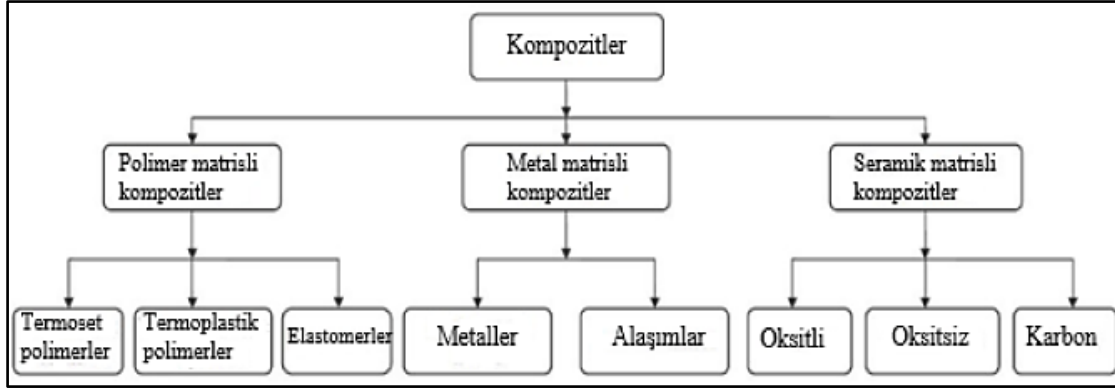
Takviye malzemesine göre kompozit malzemelerin yapısı Şekil 3.17’de gösterilmiştir.



Şekil 3.17. Takviye malzemesine göre kompozit malzeme yapısı

Matris türüne göre kompozitler

Matris türlerine göre kompozitler polimer, metal ve seramik matrisli kompozitler olmak üzere üç temel sınıfa ayrılmaktadırlar. Matris türüne göre kompozitlerin gruplandırılması Şekil 3.18’de gösterilmiştir.



Şekil 3.18. Matris türüne göre kompozitlerin gruplandırılması

Polimer matrisli kompozitler

Bu gruptaki kompozitler; dayanma ömrü uzun, işlenmesi kolay, hafif, korozyona karşı dirençli, işlenmesi kolay, yük taşıma kapasitesi yüksek olan malzemelerdir. Polimer matrisli kompozitler, metal matrisli ve seramik matrisli kompozitlere göre daha kolay üretilmektedirler. Bu durumun sebebi, polimer kompozitlerin üretimi için gerekli olan optimum sıcaklığın diğer kompozit malzemelere göre daha düşük olmasıdır.

Polimer matrisli kompozitler; termoset matrisli, termoplastik matrisli ve elastomer matrisli olarak üç gruba ayrılmaktadırlar. Termoset matrisler grubu termoplastik matrislere göre, daha yüksek germe modülü ve kopma dayanımı, düşük vizkozite, boyutsal kararlılık ve sıvılara karşı direnç gibi avantajlı özelliklere sahip oldukları için endüstride kompozitlerin elde edilmesinde daha çok tercih edilmektedirler [28].

Metal matrisli kompozitler

Yüksek sıcaklık koşullarına karşı metalik malzemeler için tasarlanmış ileri sınıf malzeme grubudur. Metallerin ve metal alaşımları genellikle yüksek sıcaklıkta kırılırlar. Bu duruma karşı geliştirilen metalik fiberler ile takviye edilmiş kompozitler yüksek sıcaklıkta her iki fazın da uyumlu çalışmasını sağlayarak yüksek mukavemet sergilemesini sağlamaktadır. Sünek metaller matris olarak tercih edilirken, takviye malzemesi olarak ise; oksitler, karbürler ve nitrürler gibi malzemeler rijitlik, aşınma dayanımı, sürtünme direnci ve boyutsal kararlılık özelliklerini ilerletmeleri sebebiyle tercih edilmektedirler. Metal matrisli kompozitle, metallere göre üstün mekanik özelliklere sahiptirler [35].

Seramik matrisli kompozitler

Seramik matrisli kompozitler, seramiklerin kırılma dayanıklılıklarını önlemek amacıyla takviye bir fazın seramiğe eklenmesiyle elde edilen kompozit malzeme türüdürler. Seramik bir matris ile bir takviye malzemesinin özellikleri bir araya getirilmektedir. Takviye edici malzeme olarak genellikle Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiC vb. malzemeler kullanılmaktadır. Yapılan araştırmalar neticesinde seramik matrisli kompozitlerin, mukavemet ve tokluk gibi özelliklerinin takviyesiz seramiklere göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir [36].

3.4.2. Kompozit malzemelerin kullanım alanları

Günlük hayat başta olmak üzere ticaretle, otomotivde, havacılık ve uzay sanayisinde kompozit malzemeler yaygın olarak kullanılmaktadır. Başta cam elyafı, cam, keçe, cam dokuma ile polyester reçineden yapılan çeşitli ürün grupları ilk sıralarda yer almaktadırlar. Kimyevi ürün depolarında, bina cephelerinde, otomobilin gövde ve tampon kısımlarında, teknelerde, tarım araçları, ev eşyalarında ve banyo parçalarında gibi birçok alanda kullanılmalarının yanı sıra havacılık sanayisinde kullanımının en büyük amacı ise, hafiflik ve sağlamlıktan faydalanarak daha az yakıt tüketimi ile daha yüksek hız ivmesini yakalamaktır. Maddi kazancın yanı sıra; titreşim, yorulma ve ısı direnci gibi stratejik performans kriterlerinden avantaj sağlamaktır. Bu sebeplerden dolayı uzay ve hava araçlarında gün geçtikçe kompozit malzemelerin kullanımı artmaktadır.

3.4.3. Kompozit malzemelerin avantajları

Düşük yoğunluklu kompozit malzemeler hafif yapılar için ideal özelliktedirler. Ayrıca korozyona dayanma güçleri, ısı, elektrik ve ses yalıtımına katkı sağlamaları da kullanım alanları için üstünlük sağlamaktadır. Kompozit malzemelerin diğer avantajları ise maddeler halinde aşağıda sıralanmaktadır.

- Yüksek mukavemet gücü; çekme, basma, darbe, yorulma dayanımlarının yüksek olması,
- Yüksek kimyasal direnç; kimyasal maddeler, asitler, alkaliler, çözücüler ile açık hava koşullarına karşı dirençlidirler,
- Kolay şekillendirilme,

- Kaliteli elektriksel niteliklere sahip olma,
- Ateşe ve ısıya karşı dayanıklılık,
- Korozyona ve kimyasal etkenlere karşı yüksek dayanıklılık,
- Üretim sürecinin kolay ve hızlı olması,
- Ekonomik ve düşük maliyetle üretilmeleridir [37].

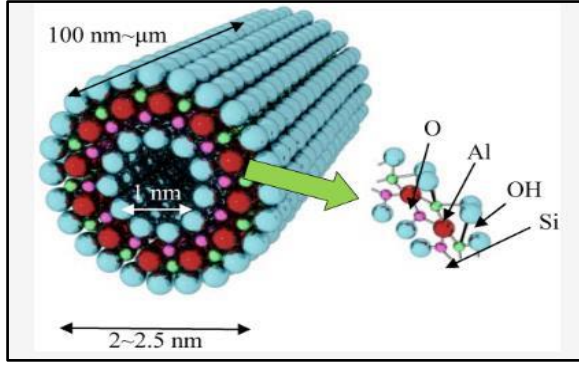
3.4.4. Kompozit malzemelerin dezavantajları

Avantajları ile dikkat çekmekte olan kompozit malzemelerin dezavantajları da bulunmaktadır.

- Lamine edilmiş olan kompozit malzemeler her zaman ideal özellikte değildirler, kalınlık bakımından düşük dayanıklılık ve katlar arası düşük kesme dayanımı,
- Kompozit malzemeler hassas malzeme oldukları için kolayca zarar görebilirler ve onarılmaları yeni sorunlar yaratabilir,
- Kompozit malzemeler onarılmadan önce iyi şekilde temizlenmeli ve kurutulmalıdır, sıcak kurutma gereklidir,
- Kompozit malzeme üretiminde içerisinde kalan hava kabarcıkları malzemenin yorulma niteliklerini negatif yönde etkilemektedir,
- Kompozit malzemeler sınırlı raf ömrüne sahiptirler [37].

3.5. Nanokompozit Malzemeler

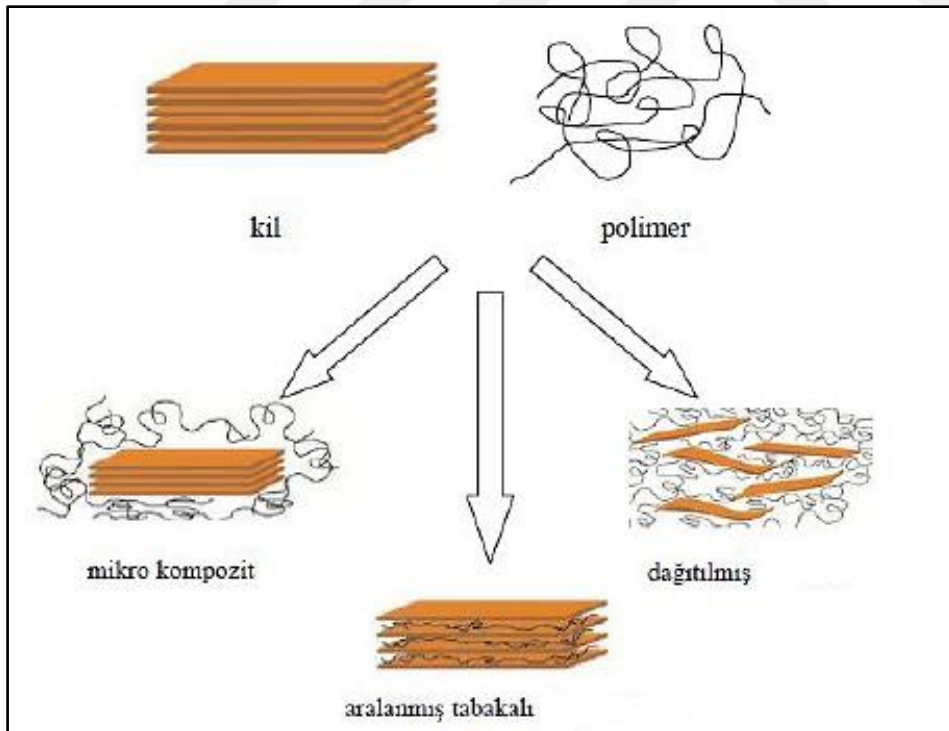
Bir matris içerisinde bulunan nanometre büyüklüğündeki parçacıkların dağılması ile meydana gelen malzemelere nanokompozit malzemeler denilmektedir (Şekil 3.19). Nanoteknolojinin temeli, moleküler boyutta çalışmalar yaparak, moleküler yapısı yenilenmiş daha büyük yapılar elde etmektir. Bir taneciğe nano diyebilmek için en az bir boyutunun nanometre düzeyinde olması gerekmektedir. Bu tür kompozitlerde, doğal killer ve sentetik tabakalı silikatlar dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır. Nanokompozitlerin malzemeye getirdiği olumlu özellikler; modülü güçlendirmesi, ısı direncini arttırması, malzemeye gaz sızma ihtimalini engellemesi ve malzemenin yanıcılığını azaltması olarak sıralanabilmektedir [38].



Şekil 3.19. Nanokompozit malzeme yapısı

3.5.1. Nanokompozit malzemelerin sınıflandırılması

Nanokompozitler polimer içerikli ve polimer içerikli olmayan nanokompozitler olarak temel iki gruba ayrılmaktadırlar (Şekil 3.20). Yapılan çalışmaların çoğunun polimerlerin matris olarak, killerin ise takviye malzemesi olarak kullanıldığı polimer/kil nanokompozitler üzerine yapıldığı görülmektedir [39].



Şekil 3.20. Nanokompozit türlerinin şematik gösterimi

Mikrokompozit yapı; tabakalı yapısını muhafaza ederek kilin polimer ile birlikte bulunduğu nanokompozit türüdür.

Aralanmış tabakalı (tabakalar arası) nanokompozit yapı; polimer zincirlerinin kil tabakalarının arasındaki mesafeyi az miktarda genişleterek arasına girdiği ve tabakaların kristal düzenlerinin halen kısmen bozulmadığı morfolojik yapıdaki nanokompozit türüdür.

Dağıtılmış (dağılmış) nanokompozit yapı; kil tabakalarının bir kısmı polimer içinde tamamen dağılmış halde bir kısmı ise polimer zincirlerinin tabakalarının aralarında bulunurlar ve tabaka araları genişlemiş fakat düzenli yapısı korunmaktadır [40].

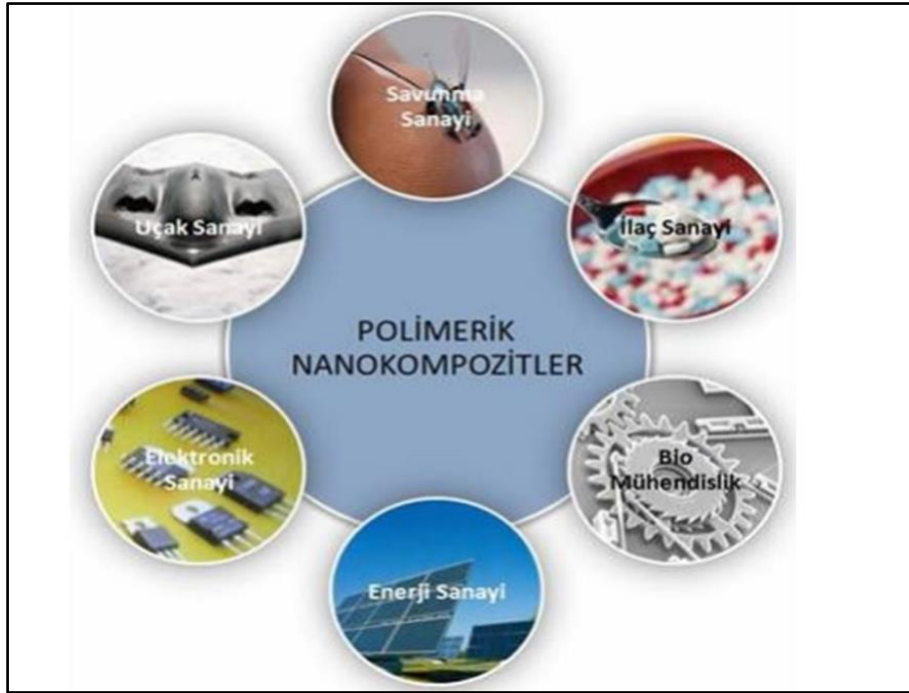
3.5.2. Polimerik nanokompozit malzemelerin özellikleri

Polimerik nanokompozitler, saf polimerler ile kıyaslandığında daha üstün şekilde geliştirilmiş mekanik, fizikokimyasal, termal ve optik özellikler sergilemektedirler. Bunların yanınd, kompozitlere oranla daha üstün ısı kararlılık, yanmazlık, mekanik ve elektriksel niteliklere sahiptirler. Polimerik nanokompozitlerin saf polimerlere göre gösterdiği olumlu özellikler;

- Yüksek mekanik özellikler
- Termal kararlılık,
- Yapısal kararlılık,
- Üstün elektriksel iletkenlik,
- Korozyona karşı daha üstün direnç,
- Yüksek optik özellik,
- Düşük yoğunluk,
- Geri kazanılabilirlik olarak sıralanmaktadır [41].

3.5.3. Polimerik nanokompozit malzemelerin kullanım alanları

Polimerik nanokompozit malzemeler çeşitli endüstri alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Şekil 3.21, Çizelge 3.1).



Şekil 3.21. Polimerik nanokompozitlerin bazı kullanım alanları

Çizelge 3.1. Polimerik nanokompozitlerin özelliklerine göre kullanım alanları

Endüstri Alanı	Özellik	Kullanım Alanı
Otomotiv	Mekanik dayanım	Yakıt tankları İç ve dış paneller Tamponlar
İnşaat	Mekanik ve termal dayanım	Dış cephede Panellerde Borularda
Elektronik ve elektrik	İletkenlik Termal ve ateşe dayanım	Devrelerde Elektrik bileşenlerde
Gıda	Düşük gaz geçirgenliği Termal ve mekanik dayanım	Kutu, şişe ve kaplarda Gıda paketlenme
Biyomedikal	Düşük gaz geçirgenliği	Yapay bağırsak
Boya	Mekanik ve termal dayanım	Dış cephe boya
Kozmetik	Düşük UV geçirgenliği	Bakım ürünleri Güneş ürünleri

Bunların dışında araştırmacılar, biyolojik parçalanma özelliğinde olan bir polimere montmorillonit katkısıyla elde ettikleri nanokompozitin termal ve mekanik özelliklerinin iyileşmesinden yararlanarak termomekanik biyopolimer üretmişlerdir. Polimer/kil nanokompozitlerinin kullanım alanları ile ilgili çalışmaların giderek çoğalması, bu malzemelerin yakın gelecekte çok daha ucuz ve yaygın şekilde kullanılacağına işaret etmektedir. Bununla birlikte polimere katılan kilin, polimerin molekül ağırlığını

arttırması sayesinde, yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin elde edilmesi için de polimer/kil nanokompozitleri tercih edilmektedir [42].

3.5.4. Polimerik nanokompozit malzemelerin sentez yöntemleri

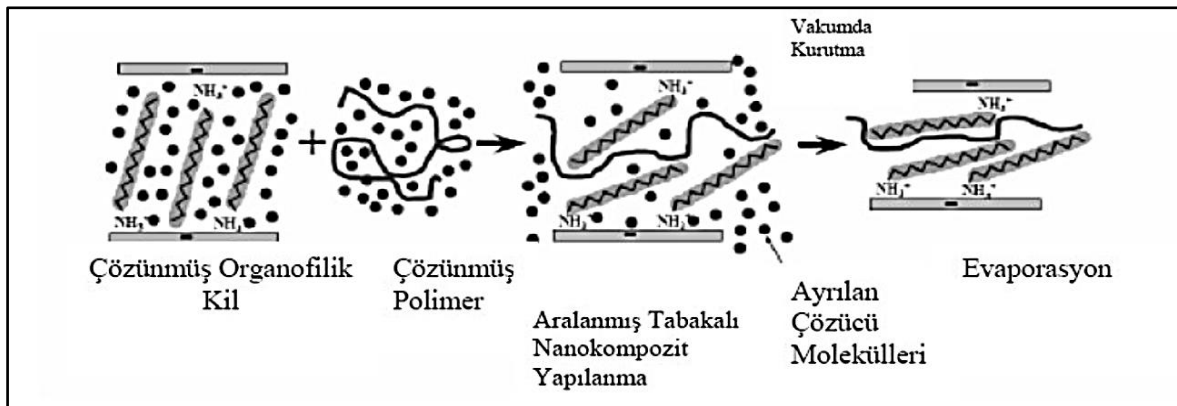
Polimerik nanokompozit sentezinde dört temel yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler aşağıdaki şekilde sıralanmaktadır.

- Çözeltide Harmanlama Yöntemi
- In-Situ (Yerinde) Yöntemi
- Eriyik Harmanlama Yöntemi
- Sol-jel Yöntemi

Çözeltide harmanlama yöntemi

Bu yöntemde ilk olarak şişebilen kil mineralleri eter, kloroform, aseton, toluen veya su gibi çözücüler ile karıştırılarak şişirilir. Sonraki aşamada kil çözeltisi ile çözücüde çözünmüş polimer çözeltisi karıştırılarak, kil tabakaları arasında bulunan çözücü ile polimerin yer değiştirmesi sağlanmaktadır. Daha sonra vakum altında buharlaştırılarak çözücünün ortadan uzaklaştırılmasıyla Şekil 3.22’de gösterildiği gibi aralanmış tabakalı polimer/kil nanokompozit malzeme elde edilmiş olmaktadır.

Bu sentez yöntemi polimer ve kil gibi takviye malzemesinin karışımında kolaylık sağlamasa da fazla miktarda çözücüye ihtiyaç duyması sebebiyle hem ekonomik hem de çevreci bir yöntem değildir [43].

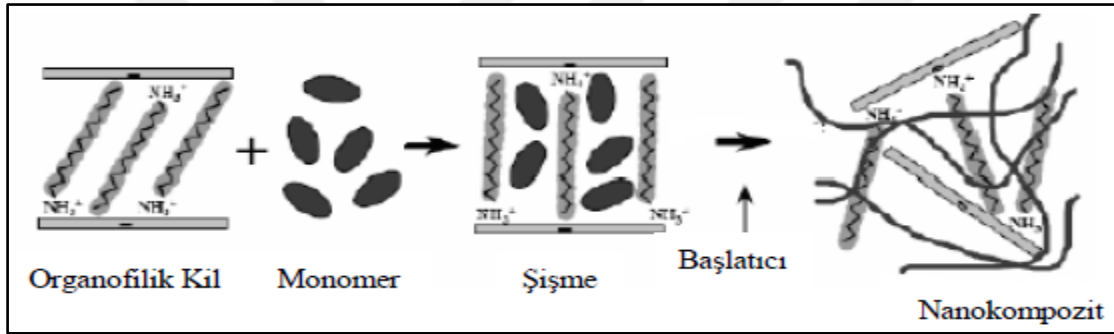


Şekil 3.22. Çözeltide harmanlama yöntemi

In-Situ (Yerinde) yöntemi

Bu yöntemin çalışma prensibi Şekil 3.23'te gösterildiği gibi ilk olarak modifiye edilmiş silikatın, monomer çözeltisi veya sıvı monomer içerisinde şişmesi ve monomerin silikat tabakasının boşluklarına girmesi ve daha sonra radyasyon, ısı ve uygun başlatıcı veya katalizör ile tabakalar arasında polimer oluşumunun gerçekleştirilmesidir.

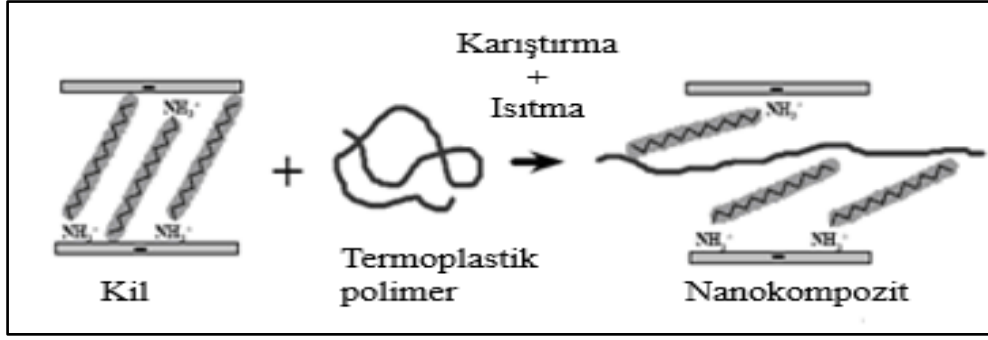
In-situ yönteminde, tabakaların arasındaki mesafenin açılması ve bu tabakaların oluşan matris içerisinde dağılması amaçlanmaktadır. Çoğunlukla içerisinde nano boyuttaki parçacıkların moleküler seviyede dağıldığı polimer nanokompozit malzemelerin hazırlanmasında kullanılmaktadır [43].



Şekil 3.23. In-Situ (Yerinde) yöntemi

Eriyik harmanlama yöntemi

Sıklıkla kullanılan bu yöntemde, polimer ile organofilik kil ısıtılması ve kilin polimer çözelti ile karışması prensibine dayanmaktadır (Şekil 3.24). Çözücüye ihtiyaç duymayan bu sistem hem çevreci hem de ekonomik olması sebebiyle dikkat çekmektedir. Bunun yanında çözücü kullanılan sistemlerde killerin çözücüyü fazla miktarda absorbe etmesi, polimerin kil tabakaları arasına girmesini zorlaştırması sebebiyle eriyik harmanlama yöntemi polimer/kil nanokompozitleri oluşturulurken sıklıkla tercih edilmektedir [43].

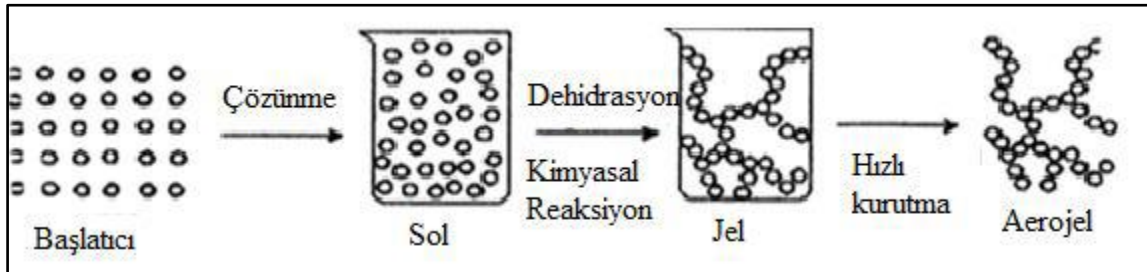


Şekil 3.24. Eriyik harmanlama yöntemi

Sol-jel yöntemi

Sol-jel şeklini koruyan jeldeki (sıvıdaki) süspansiyona denmektedir. Bu yöntem, kısmen düşük proses maliyeti ile tanımlanmış ve yeni niteliklere sahip farklı malzemelerin üretilmesini sağlamaktadır. Bir sıvının ilk başta bir jel durumuna ve sonraki basamaklar ile birlikte katı oksit bir malzemeye dönüştürülmesi sol-jel işlemidir (Şekil 3.25) [43]. Bu yöntemin avantajları, Düşük sıcaklık derecelerinde yüksek saflıkta ürün elde edilmesi ile birlikte ürettiği homojen nano yapı başlıca bu sistemin avantajıdır. Sol-jel dört basamaktan oluşmaktadır. Bunlar;

- Hidroliz aşaması,
- Kondenzasyon aşaması,
- Partiküllerin büyümesi aşaması,
- Partiküllerin aglomerasyonu (jel oluşumu) aşamasıdır [22].



Şekil 3.25. Sol-jel yöntemi

3.6. Kil Mineralleri

Su içerisinde kendiliğinden 2 μm 'den daha küçük parçacıklara dağılabilen minerallere kil mineral denilmektedir. Doğal bir kil içinde kaolinit, sepiolit, montmorillonit, illit gibi kil minerallerinden biri veya birden fazlası dışında; kuars, dolomit, kalsit, feldispat gibi kil dışı minerallerden biri veya birden fazlası bulunmaktadır. Bazı killerde az miktarda da olsa organik maddelere de rastlanmaktadır [44].

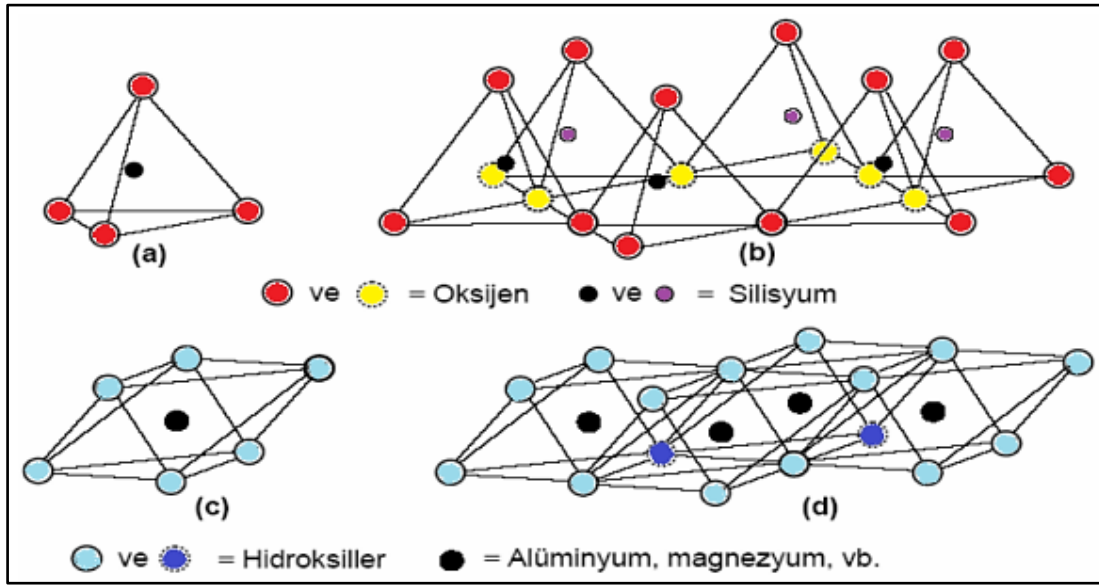
Doğada tabakalı veya lifli yapıda bulunan mineraller dışında bu yapıların her ikisinin de bir arada olduğu killer de bulunmaktadır. Kilin kalitesi, kil mineralinin türü ve kristallliği ile birlikte kil dışı minerallerin çeşidi ve kil içinde bulunma miktarına bakılarak belirlenmektedir.

Kimyasal analizler sonucunda, killerin su tutma kapasitesi ve iyon değiştirme gücü kuvvetli olan alüminyum silikat veya magnezyum silikat gibi hidratlaşmış bileşikler olduğu tespit edilmiştir. Sahip oldukları minerallerin bileşimine bağlı olarak kahverengi, yeşil, gri, pembe, beyaz ve mavi renklerde olan kil mineraller jeolojik oluşumlarına, tabaka yapılarına, mineral sınıfına, fiziksel özelliklerine ve kullanım alanlarına göre gruplandırılmaktadırlar [45].

Geniş yüzey alanlarına sahip olan killer kuvvetli adsorplama gücüne sahiptirler. Killer elektrolitler vasıtasıyla yüzdürülebilir ve çözeltideki iyonları adsorbe edebilirler ve adsorbe edilen iyonlar çözelti derişimindeki değişim sebebiyle diğer iyonlarla yer değiştirebilmektedirler. Fakat hidrofilik davranış gösteren killerin, suda çözünmüş polar ve katyonik organik maddelere oranla diğer organik maddelere karşı sergiledikleri adsorbe etme kapasiteleri bir hayli düşüktür. Tamamen ya da kısmen kolloidal boyutlar olan killer, su içerisinde belirli bir süre bu özellikleri sebebiyle süspansiyon şeklinde kalabilmektedirler. Bu özelliklerin yanında killer küçük boyutlarda olmaları dolayısıyla su ve organik maddeleri absorbe edebilirler, böylece plastiklik karakteri kazanarak şekillendirilmektedirler [22].

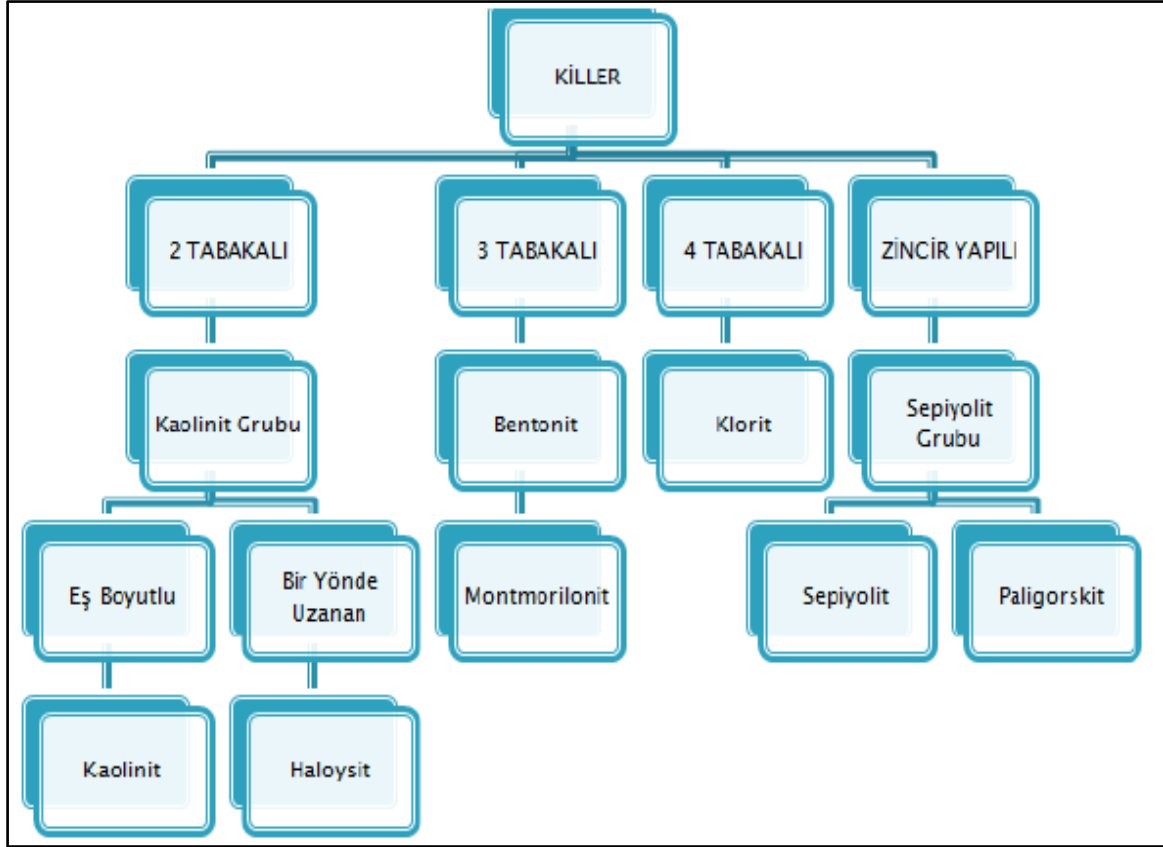
Killer endüstride plastiklik, adsorbe etme, katyonik yer değiştirme ve absorbe etme gibi özellikleri sayesinde yaygın olarak kullanılmakta olan mineral türüdür. Kil mineralleri, Tetrahedral ve oktahedral denilen tabakaların yan yana ya da üst üste bir araya gelmesi

ve ortamdaki oksijen iyonları desteğiyle birbirlerine bağlanarak oluşturdukları kafes şeklindeki yapılar kil mineralleridir. Tetrahedral yapının merkezinde silisyum atomu ve köşelerinde hidroksil iyonları ve oksijen bulunmaktadır. Kil mineralindeki tetrahedral tabakaları, dört oksijen atomunun her bir tanesi bir köşeyi oluşturacak biçimde düzgün 4 yüzlü geometrik yapıdadır, kil mineralin oktahedral tabakaları ise, alüminyum (Al), demir (Fe) ve magnezyum (Mg) gibi iyonların etrafında altı oksijen ve hidroksil iyonları olacak biçimde düzgün 8 yüzlü yapıyı oluşturmaktadırlar (Şekil 3.26) [46].



Şekil 3.26. Kil minerallerinin yapısı (a. Tetrahedron yapıtaşı, b. Tetrahedronların hekzagonal yapıda düzenlenmesi ile oluşturulan tetrahedron tabakası, c. Oktahedron yapıtaşı, d. Oktahedron yapıtaşlarının oluşturduğu oktahedron tabakası)

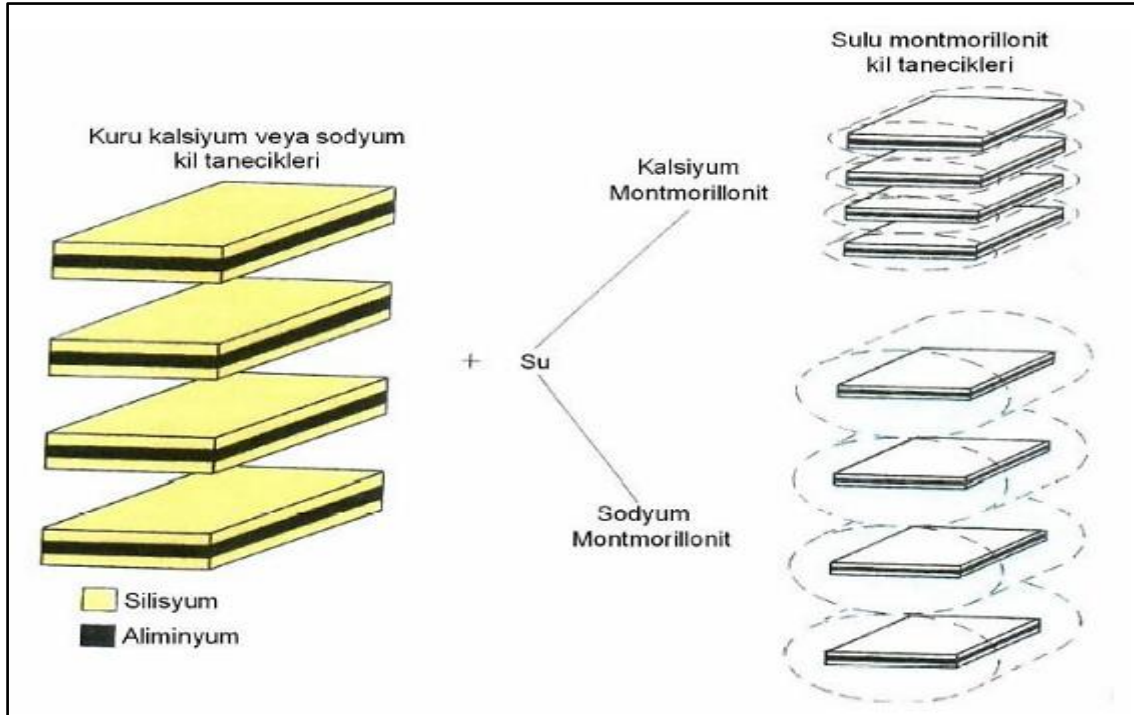
Dünyada üretilen kil minerallerinin %70-75'i seramik endüstrisinde kullanılmaktadır. Seramik endüstrisinde birçok farklı dal vardır ve bu dalda kullanılan killerin özellikleri farklıdır. Genellikle kaolinit esaslı killeri kullanılır. Kaolen mineral bakımından oldukça zengindir ve ayrıca dickite, nacrite, halloysit ve onların hidrat analoglarını içerir. Halloysit ile kaolinit iki tabakadan ve montmorillonit ise üç tabakadan meydana gelmektedir. Tabaka sayısındaki farklılıklar killere çeşitli özellikler kazandırarak killerin birbirinden farklı uygulama alanlarında kullanılmasını sağlamaktadır [47]. Tabaka yapılarına göre killerin sınıflandırılması Şekil 3.27'de gösterilmektedir.



Şekil 3.27. Tabaka yapılarına göre killerin sınıflandırılması

3.6.1. Bentonit

Alüminyum ve magnezyum açısından zengin volkanik lav, tuf ve küllerin kimyasal olarak ayrışması neticesinde oluşmuş, çoğunlukla montmorillonit içeren (en az %85) killere bentonit denilmektedir. Bentonit, sanayi, tarım, madencilik ve mühendislik jeolojisinde kullanılan çok yönlü bir kildir. Suyu karşı gösterdikleri davranışlar bu minerallerin sınıflandırılmasında temel faktörlerden biridir. Na-Ca, Na ve Ca montmorillonitlerden oluşma şekline göre bentonitin jeolojik özellikleri ve kullanım alanları değişmektedir. Yüksek şişme hacmine sahip Na bentonit su ile temas ettiğinde kendi hacminin 8-10 katı şişebilirken, Ca-bentonitlerde ise şişme oranı 2-3 katı kadar ancak olmaktadır [45].



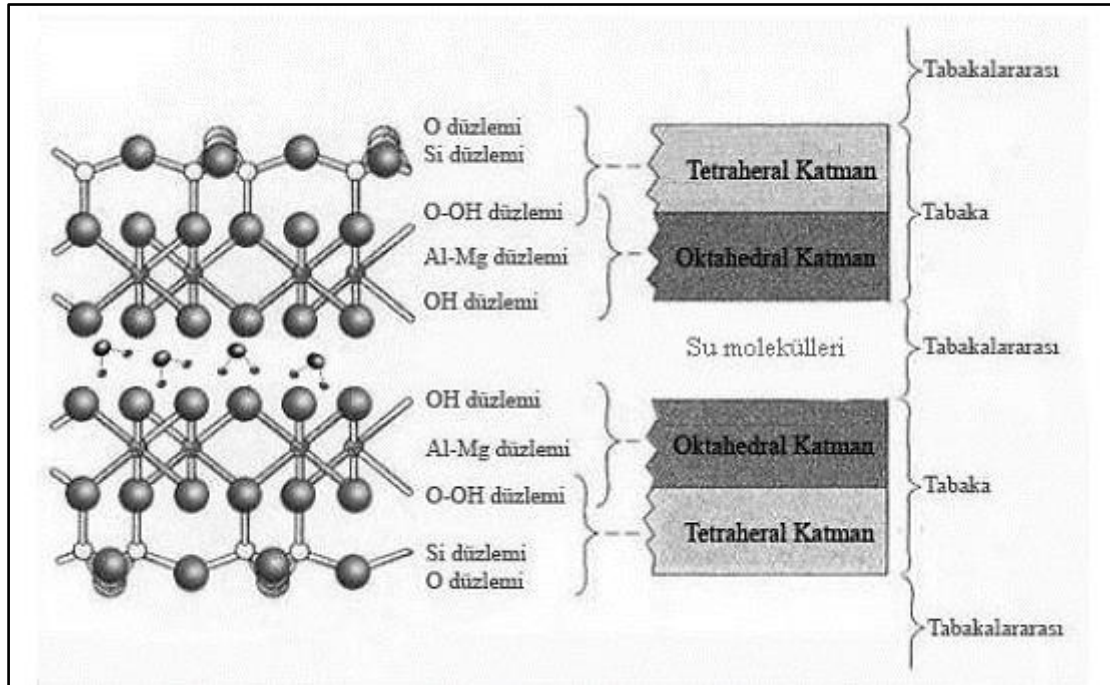
Şekil 3.28. Çeşitli bentonitlerin su ile temas ettiklerinde yapılarında oluşan değişim

Bentonit, ticari olarak suyla temasa geçince kolayca şişebilen, asitle aktifleşebilen, sondaj çamurlarını yoğunlaştıran ve geniş yüzey alanına sahip bir kil mineralidir. Bentonitin, çeşitli endüstriyel işlemlerde kullanımı, yapısı ve kimyasal bileşimine bağlı olarak değişmektedir. Tane boyu ve şekli, yüzey kimyası ve alanı, rengi, aşındırma gücü, viskozitesi, plastisitesi, absorpsiyon, adsorpsiyon vb. özellikleri farklı sanayi alanlarında kullanımını önemli derecede etkilemektedir. Endüstriyel kullanımlar için bentonitin değerlendirilmesinde, kimyasal bileşimden daha çok fiziksel özellikleri daha fazla önem arz etmektedirler. Sondaj, döküm, pelet, adsorban killer (kedi kumu), gübre ve hayvan yemi, kağıt, ağartma toprağı sanayileri başlıca kullanım alanlarını oluşturmaktadır. Kolloidal özelliği, yüksek plastisitesi sebebiyle bentonitin dökümde kalıp malzemesi amacıyla kullanılan kumları bağlayıcı özelliğe sahiptir. Sondaj çamurunun ağdalı bir hale gelmesini, kırıntıların yukarı taşınmasını ve su kaçaklarının önlenmesini sağlamaktadır [48].

3.6.2. Halloysit (HNT)

Halloysitler (HNT), doğal olarak toprağın ayrışması neticesinde oluşan iki katmanlı, içi boş alüminosilikat killer olarak tanımlanmaktadır. $Al_2[Si_2O_5(OH)_4].2H_2O$ formülü ile

gösterilmekte olup, kimyasal olarak da kaolin killeriyle benzerlerdir. Kaolin kili ile halloysit arasındaki tek farkı, kristallerin morfolojisi oluşturmaktadır. Halloysitlerin dış yüzeyi negatif yük ve pH 2-8 aralığında bulunan sulu çözeltilerinde iç yüzeyi pozitif yük içermektedir. Halloysitlerin diğer killere oranla büyük avantajları ise; mikrometre (μm) aralığında içi boş nanotüpler yapıda ve spesifik geniş bir yüzey alanlarının bulunması halloysitleri diğer kil çeşitlerine göre daha avantajlı hale getirmektedir. Halloysitin temel yapısının oluşumu esnasında, silis tabakalarının eğriler oluşturmalarına ve çok katmanlı tübüler halloysit yapıları meydana getiren izlerin oluşmasına, hidrasyon suyu varlığı neden olmaktadır [49].



Şekil 3.29. Halloysitin (HNT) yapısı

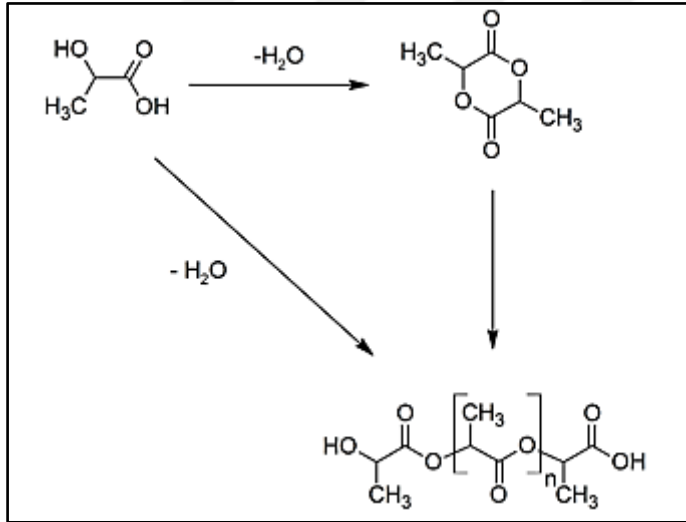
Doğada halloysitin nanotüp formunda bulunması sebebiyle son dönemlerde halloysit nanotüpleri (HNT) ile birlikte nanokompozit elde edilmesi önem kazanmaktadır. HNT'ler, Polimer kompozit oluşturulmasında kullanılan HNT'ler ideal malzemelerdir. Bu durumun nedeni ise, HNT'lerin sert yapıda olması, yüksek en ve boy oranlarında olmaları, ekonomik ve biyoyuma sahip olmalarıdır. HNT'ler yüksek kalitede bir kristal yapıya sahip oldukları gibi düşük maliyetli ve biyobozunur olmaları ve de toksik olmamaları nedeniyle daha çevreci ve ekonomik özelliklerinden dolayı, yakın yapıda oldukları lakin elde edilmesi yüksek maliyet gerektiren karbon nanotüp (CNT)'e karşı güzel bir alternatif olmaktadır. Polimerlerde dolgu maddesi göre üstlendiklerinde,

matrikse yapışma sorunu olmadığından daha iyi bir dağılım göstermekte ve malzemenin niteliklerini artırmaktadırlar. HNT'lere organik ya da inorganik bileşikler ile yapılan yüzey modifikasyonu, halloysit tabakalarının arasını açarak polimerler ile homojen bir karışım oluşturmada önemli bir rol oynamaktadır.

Düşük şişme kapasitesine sahip olması, rejenerasyon özelliğinin, adsorpsiyon yeteneğinin, kation değişim kapasitesinin yüksek olması, aynı anda birden çok aktif ajan yükleyebilme yeteneği ve çeşitli formlarda (toz, sprej, jel vb.) kullanılabilir olması sayesinde çeşitli sanayi dallarında kullanılabilecek pek çok avantaja sahiptir [50].

3.7. Polilaktik Asit (PLA)

Polilaktik asit (PLA) şeker pancarı veya şeker kamışı gibi bitkilerden üretilen tamamen yenilebilen, biyokütlü yarı kristalin veya amorf yapıda olan, rijit termoplastik ve alifatik polimerlerdir. Kimyasal formülü $(C_3H_4O_2)_n$ veya $[-C(CH_3)HC(=O)O-]_n$ ile gösterilmektedir.



Şekil 3.30. Polilaktik asidin (PLA) kimyasal yapısı

PLA hem polietilenteraftalat (PET) hem de polipropilen (PP) özelliklerini sergilemesi nedeniyle benzersiz bir karakter içermektedir. Biyobozunur dediğimiz doğada bozunan malzemeler; nişasta ve protein gibi doğal yapılardan üretilmektedirler. Doğada bozularak çevreyi daha az kirletmeleri ve devamında atık sorununu da azaltmaları sebebiyle tercih edilmektedirler. PLA'nın, çevre dostu ve biyo uyumluluk gibi özellikleri; plastik

uygulamalarında, paketleme sektöründe, otomotiv sanayisinde, zirai ürünlerde, tek kullanımlık malzemelerde ve medikal alanında potansiyel kullanım yelpazesinin geniş olmasını sağlamaktadır [51]. PLA'nın bazı özellikleri Çizelge 3.2 – Çizelge 3.4'te gösterilmektedir.

Çizelge 3.2. Polilaktik asidin fiziksel özellikleri [52]

PARAMETRE	METOD	DEĞER
Yoğunluk	Literatür değeri	1.24g/cm ³
Eriyik akış indeksi	ISO 1133-A (210°C/2.16kg)	8 g/10 dk.
Eriyik akış indeksi	ISO 1133-A (190°C/2.16kg)	3 g/10 dk.
Stereokimyasal saflık	Total Corbion PLA metodu	%96 (L-izomer)
Dış görünüş	Görsel	Kristal beyaz tanecikler
Rezidual monomer	Total Corbion PLA metodu	≤ %0,3
Su/Nem	Karl-Fischer kulometri	≤ 400 ppm
Erime sıcaklığı	DSC	155°C
Camsı geçiş sıcaklığı	DSC	55-60°C

Çizelge 3.3. Polilaktik asidin mekanik özellikleri [52]

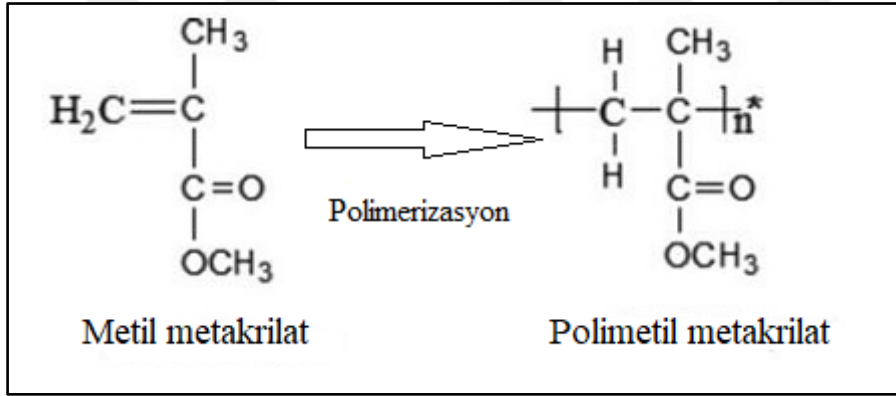
PARAMETRE	METOD	DEĞER
Elastik modülü	ISO 527-1	3500 MPa
Gerilme direnci	ISO 527-1	45 MPa
Eriyik akış indeksi	ISO 527-1	≤ %5
Stereokimyasal saflık	ISO 179-1eA	≤ 5kJ/m ²

Çizelge 3.4. Polilaktik asidin proses değerleri [52]

PARAMETRE	DEĞER
Ön kurutma	4-6 saat 85°C
Besleme alanı	20-40 °C
Erime alanı	170-190 °C
Karıştırma	190-210 °C
Kalıp kafası sıcaklığı	190-210 °C

3.8. Polietilmetakrilat (PMMA)

Polimetil metakrilat (PMMA) termoplastik bir polimer olup metilmetakrilat (MMA) monomerinin polimerizasyonu ile elde edilmektedir. Endüstriyel olarak PMMA kütles, süspansiyon, emülsiyon ve çözelti polimerizasyonu yöntemleriyle, serbest radikalik polimerizasyon sistemi kullanılarak elde edilmektedir. Yüksek mukavemeti, optik berraklığı, istenen boyutsal kararlılığı ve hava koşullarına dayanıklılığı nedeniyle ambalaj endüstrisi, optik ve biyomedikal uygulamalar için mükemmel özellikler gösteren camsı ve şeffaf bir polimerdir. PMMA, yüksek sertliği nedeniyle yüksek bir kırılma kırılganlık sergilemesi potansiyel uygulama alanlarını sınırlamaktadır [13].



Şekil 3.31. Metil metakrilattan (MMA) polimetil metakrilat (PMMA) oluşumu

Çizelge 3.5. PMMA'nın fiziksel özellikleri [53]

PARAMETRE	DEĞER
Yapı	Amorf
Yoğunluk	1.16 g/cm ³
Erime sıcaklığı	137°C
Camsı geçiş sıcaklığı	114°C
Doğrusal genleşme katsayısı	81.1 µm/m
Yük altında eğilme sıcaklığı	96.6°C / 0.46 mPa
Minimum servis sıcaklığı	89°C
Dielektrik dayanımı	17 kV/mm
Saydamlık	Saydam

Çizelge 3.6. PMMA'nın mekanik özellikleri [53]

PARAMETRE	DEĞER
Gerilme mukavemeti	48 MPa
Basma mukavemeti	79 MPa
Çekme modülü	2.1 GPa
Kopma esnemesi	%50
Darbe dayanımı	0.36 J/cm

Çizelge 3.7. PMMA'nın avantaj ve dezavantaj tablosu [16]

Avantajlar	Dezavantajlar
Şeffaftırlar, yarı saydamlıktan opaklığa doğru renklendirilebilirler.	Akış yetenekleri zayıf olduğu için ince ürünler elde edilmesi güçtür.
Hava dirençleri güçlüdür.	Zayıf sıcaklık dirençleri üretim metotlarını kısıtlamaktadır.
Güçlü optik özelliklere sahiplerdir. Parlaklıkları yüksektir.	Akış yetenekleri diğer ürünlere göre prosesi yavaşlatmaktadır.
Çizilme dirençleri iyidir lakin cam kadar iyi olmadığı için araba ön camları PMMA'dan yapılamaz.	Elastik deformasyon özellikleri yoktur direkt kırılmaktadırlar.



4. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

Polimerler ve polimerik nanokompozit malzemeler için çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Bu karakterizasyon yöntemlerinden tez çalışması aşamasında kullanılan karakterizasyon yöntemleri aşağıdaki başlıklar altında teorik olarak anlatılmaktadır.

4.1. Fourier Dönüümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi

Polimer ve polimerik nanokompozitlerin yapılarına katıldıkları zaman yapıların içerisindeki davranış durumlarının belirlenebilmesi için yapı karakterizasyon yöntemleri kullanılmaktadır. FTIR analizi polimerik malzemelerin yapı karakterizasyonunu belirlemede kullanılan en önemli analiz yöntemlerinden biridir. IR spektroskopisinin temeli, kızılötesi ışığın analiz edilen numune tarafından soğurulmasına dayanmaktadır. Kızılötesi ışık sadece farklı dipol moment içeren moleküller tarafından soğurulmaktadır. Bu yöntemde, moleküllerde bulunan kimyasal bağların hareketlerini (eğilme, titreşim, sallanma ve bükülme gibi) gerçekleştirebilmeleri için gereken bütün enerji infrared ışınlarının sağladığı elektro manyetik enerjiden absorplanmaktadır. Absorpsiyon sayesinde oluşturulan IR spektrumları ise molekülün içindeki fonksiyonel grupları göstermektedir. FTIR analizinde ölçülen absorpsiyon değerleri pikler ile ifade edilmektedir. Spektrumlar ise dalga sayısı ile gösterilmektedir. Pikler yapılarına göre üçe ayrılır. Bunlar; kuvvetli, orta ve zayıf olarak sıralandırılmaktadır. Şekillerine göre de üçe ayrılmaktadırlar. Bunlar; geniş, orta ve dar olarak sıralandırılmaktadır. Analiz edilen numunelerdeki malzemelerin türleri IR spektrumlarının, piklerin bulundukları yerlere, şekillerine ve yapılarına göre indirgenmesiyle tayin edilmektedir [54].

ODTÜ Merkezi Laboratuvarı'nda gerçekleştirilen FTIR analizlerinde kullanılan cihaz Resim 4.1'de gösterilmektedir.



Resim 4.1. FTIR analizi cihazı (ODTÜ-MERLAB)

4.2. X-Işını Difraksiyonu (XRD) Analizi

XRD, yapı karakterizasyon yöntemlerinden bir diğer önemli analiz yöntemidir. XRD yöntemi, analiz edilen malzemelerin yapılarının ve ışınların dalga boylarıyla ilişkili olan özelliklerinin incelendiği karakterizasyon yöntemi olarak tanımlanmaktadır. XRD yöntemi daha yaygın olarak mineral tiplerinin tanımlanması için kullanılmaktadır. Yöntem, elektromanyetik ışınların etkileşimleri aracılığıyla analiz edilen malzemelerden kırılan X-ışınlarının tespit edilmesi prensibine dayanmaktadır. Bu yöntemde kristal yapılarına göre ışınları farklı açılarda ve şiddetlerde kıran numuneler, çok hassas bir şekilde ve çok kısa bir zaman diliminde izlenebilmektedirler. Yöntem sayesinde atomların ya da moleküllerin dizilişleri ve de polimerlerin kristal yapılarıyla ilgili yorum yapılabilmektedir [21].

ODTÜ Merkezi Laboratuvarı'nda gerçekleştirilen XRD analizlerinde kullanılan cihaz Resim 4.2'de gösterilmektedir.



Resim 4.2. XRD analizi cihazı (ODTÜ-MERLAB)

4.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Malzemelere kontrollü şekilde sıcaklık uygulanması sonucu sıcaklığın bir işlevi olarak, malzemelerin fiziksel özelliklerinin tespit edildiği yöntemler termal analiz yöntemleridir. TGA termal analiz yöntemlerinden biridir. Termogravimetrik analiz yöntemlerinin en önemli uygulama alanları polimer malzemelerdir. Çeşitli polimerik malzemelerin bozunma mekanizmaları TGA yöntemi sonucunda oluşturulan eğrilerle açıklanabilmektedir. TGA yöntemi, analiz edilecek numunenin sıcaklığının çevre şartlarından başlayarak 1200°C'ye kadar ulaşacak sıcaklığa gelmesi aşamasında numune kütlesinin sürekli olarak izlenmesi prensibine dayanmaktadır. Analiz edilen numunenin kütlesinde meydana gelen azalmalar, sıcaklığın ya da zamanın bir fonksiyonu olarak incelenmektedir. Kütlenin ya da kütle yüzdesinin, zamana veya sıcaklığa karşı oluşturulan değişimleri “termogram” veya “termal bozunma eğrileri” olarak adlandırılmaktadır. Oluşturulan eğriler, polimer malzemelerin bozunma mekanizmaları hakkında bilgi vermektedir. Analiz edilen numunenin sıcaklığındaki değişim esnasında gerçekleşen kütle değişimleri nicel olarak verilmektedir. Kütle değişimleri yüksek sıcaklıklarda fiziksel ya da kimyasal bağların kopmaları veya oluşumları neticesinde gerçekleşmektedir [54].

ODTÜ Merkezi Laboratuvarı'nda gerçekleştirilen TGA analizlerinde kullanılan cihaz Resim 4.3'te gösterilmektedir.



Resim 4.3. TGA analizi cihazı (ODTÜ-MERLAB)

4.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi

DSC analizi, termal analiz yöntemlerinden biridir. DSC analizi, numune sabit bir sıcaklık altındayken, soğutulurken ya da ısıtılırken salıverilen veya soğurulan enerji miktarını ölçmektedir. Bu analiz yönteminde numune ve referans madde bulunmaktadır. DSC analizinde numunenin sıcaklığı ile referans maddenin sıcaklığı aynı tutulmaktadır. Eğer numune ile referans madde arasında sıcaklık farkı tespit edilirse, sıcaklığı aynı tutabilmek için numuneye verilmekte olan enerji miktarı değiştirilmektedir. Bu şekilde numunede meydana gelen faz değişimi sırasında gerçekleşen ısı transferi miktarı saptanabilmektedir. Analiz esnasında numune ve referans madde ısıtılmaktadır. İki birden ısıtılırken sıcaklık farkı şu şekilde ölçülmektedir. Sıcaklık ısınma esnasında belli bir noktaya kadar artar ve daha sonra belli bir noktada numune erimeye başlamaktadır. Erime esnasında numunenin sıcaklığı değişmeden sabit kalır, referans maddenin sıcaklığı ise artmaktadır. Böylece fark ölçülmüş olmaktadır. Bu analiz yönteminde, numune ve referans maddeden gelen ya da uzaklaşan ısı farkı zamana veya sıcaklığa bağlı olarak gösterilmektedir [54].

ODTÜ Merkezi Laboratuvarı'nda gerçekleştirilen DSC analizlerinde kullanılan cihaz Resim 4.4'te gösterilmektedir.

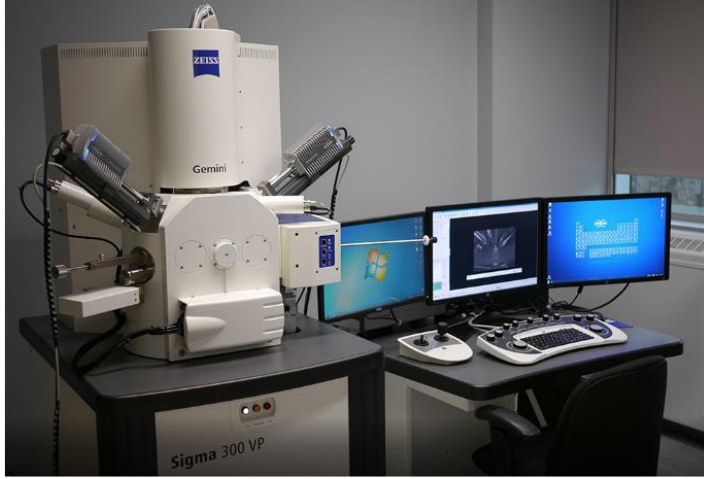


Resim 4.4. DSC analizi cihazı (ODTÜ-MERLAB)

4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Katı malzemelerin yüzey tabakalarındaki fiziksel ve kimyasal özelliklerin gözlemlenebilmeleri ve tanımlanabilmeleri amacı ile yüzey karakterizasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Yüzey karakterizasyon yöntemlerinde analiz edilen numune yaklaşık olarak bir milyon kat büyütülebilmektedir. Analiz sonucu elde edilen görüntülerin fotoğrafları incelenerek yüzey tabakasındaki moleküllerin durumları gözlemlenebilmektedir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi polimer çalışmalarında sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. SEM, malzemelerin katı yüzeyleri hakkında bilgi edinebilmek amacıyla kullanılan bir yöntemdir. Analiz edilecek numunede katı yüzey yüksek enerjiye sahip elektron demetleri ile taranır ve bu elektron demetlerindeki elektronların numune yüzeyinde bulunan atomlar ile gerçekleştirdikleri fiziksel etkileşimler sonucu elde edilen sinyallerin görüntülere dönüştürülmeleri bu karakterizasyon yöntemini tanımlamaktadır [55].

ODTÜ Merkezi Laboratuvarı'nda gerçekleştirilen SEM analizleri için kullanılan cihaz Resim 4.5'te gösterilmektedir.



Resim 4.5. SEM analiz cihazı (ODTÜ-MERLAB)

4.6. Shore-D Sertlik Analizi

Kendilerine uygulanan kalıcı kuvvete karşı katı malzemelerin sergiledikleri direncin ölçüsüne sertlik denilmektedir. Sertlik, polimerlerde önemli mekanik özelliklerden biridir. Bu sertlik değerinin ölçülmesi için bazı test yöntemleri kullanılmaktadır. En yaygın test yöntemleri Rockwell ve Shore testleridir. Deneysel çalışmada oluşturulan polimerlerin ve polimerik nanokompozitlerin sertlik ölçümleri Shore-D sertlik analiziyle belirlenmiştir. Shore-D sertlik analizinde polimer numune düz ve sert zemine yerleştirilmektedir. Daha sonra cihazdaki iğne uç polimeri tam ortalayacak şekilde polimerin üzerine getirilir ve cihaz kolu aracılığıyla yeterli şiddette kuvvet uygulanarak batma derinliği ölçülmektedir. Bu yöntem polimerlerin ve polimerik nanokompozit malzemelerin sertliklerinin belirlenmesinde kullanılan oldukça kolay bir yöntemdir [28].

Deneysel çalışma esnasında elde edilen polimerlerin ve polimerik nanokompozit malzemelerin sertlik değerlerinin belirlenmesinde kullanılan Shore-D cihazı Resim 4.6’da gösterilmektedir.



Resim 4.6. Shore-D sertlik analizi cihazı

4.7. Biyobozunurluk Analizi

Doğada bulunan bakteriler veya mantarlar gibi çeşitli mikroorganizmalar tarafından ya da enzimler yardımıyla biyolojik yollarla parçalanabilen ve doğal bileşenlerine ayrıldıktan sonra, yeniden doğadaki döngüye katılabilen malzemelere biyobozunur malzemeler adı verilmektedir. Özetle; mikroorganizmaların havanın bulunduğu ortamda, plastiği yemeleriyle yapılarında bulunan karbonun birazını biyokütleyle, birazını ise karbondioksit dönüştürmeleri olayıdır. Plastik malzemenin yapısında bulunan hidrojen ise suya dönüşmektedir. Ham maddesi plastik olan malzemeler ısı ile birleştikleri zaman kanserojen etkiler açığa çıkarabilmektedirler. Bu sebeple malzemelerin üretim proseslerinde biyobozunurluk özelliğinin malzemelere kazandırılması, daha sağlıklı ve çevre dostu ürünler elde edilmesine imkan sağlamaktadır [56].

Bu çalışmada biyobozunurluk analizleri; elde edilen polimerik nanokompozit numunelerin, farklı toprak türlerine gömülmeleri ve daha sonra toprak türlerinin haftada 1 kez sulanmalarını takiben 2 ayda 1 kez numunelerin topraktan çıkartılarak tartılmalarıyla hesaplanarak yapılmıştır [13].



5. MATERYAL VE METOT

Tez aşamasının deneysel çalışma sürecinde, emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenen polimerlerin ve polimerik nanokompozitlerin sentezlenebilmeleri için, kullanılan materyallerle ve uygulanan yöntemlerle ilgili bilgiler bu bölümde verilmektedir. Deneysel çalışma sürecine geçilmeden önce, geniş kapsamlı literatür araştırması yapılmıştır. Literatür araştırmasından sonra, deneylerin gerçekleştirilebilmeleri için optimum koşullar, deneysel çalışmalarda kullanılacak kimyasallar ve uygulanacak yöntemler belirlenmiştir. PMMA sentezi deneyleri gerçekleştirilirken; başlatıcı olarak KPS kullanılmış ve başlatıcı/monomer molar oranı 1/200 olarak alınmıştır. Daha sonra deneylerde kullanılacak olan kütlece yüzde kil miktarlarına karar verilmiş ve polimerik nanokompozitlerin sentezleri yapılmıştır. Biyobozunurluk ölçümleri farklı toprak türleri kullanılarak yapılmıştır. Son aşamada ise karakterizasyon analizleri yapılarak deneysel çalışmalar tamamlanmıştır.

5.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar

Deneysel çalışmalar esnasında kullanılan kimyasallar, markaları ve saflık oranları aşağıda listelenmektedir.

- Bentonit, *Sigma-Aldrich, nanopowder*
- Setiltrimetilamonyum bromür, *Merck, >%99*
- Halloysit, *Aldrich, nanopowder, 30-70 nm x 1-3 μ m*
- Dimetil sülfoksit, *Merck, %99*
- Metilmetakrilat, *Merck, >%99*
- Sodyum dodesilsülfat, *Merck, %99*
- Potasyum persülfat, *Merck %99*
- Tetrahidrofuran, *Merck, %99,5*
- N, N Dimetilformamid, *Merck, %99,8*
- Benzoil peroksit *Merck, %75*
- Metanol, *İsolab, >%99,8*
- Etanol, *Merck, >%99,9*
- Toluen, *Sigma-Aldrich, >%99,5*
- PLA, *Total-Corbion, Luminy LX175, %96*

- Kloroform, *Merck*, %99,4
- İzopropil alkol, *BestPro*, %99,9

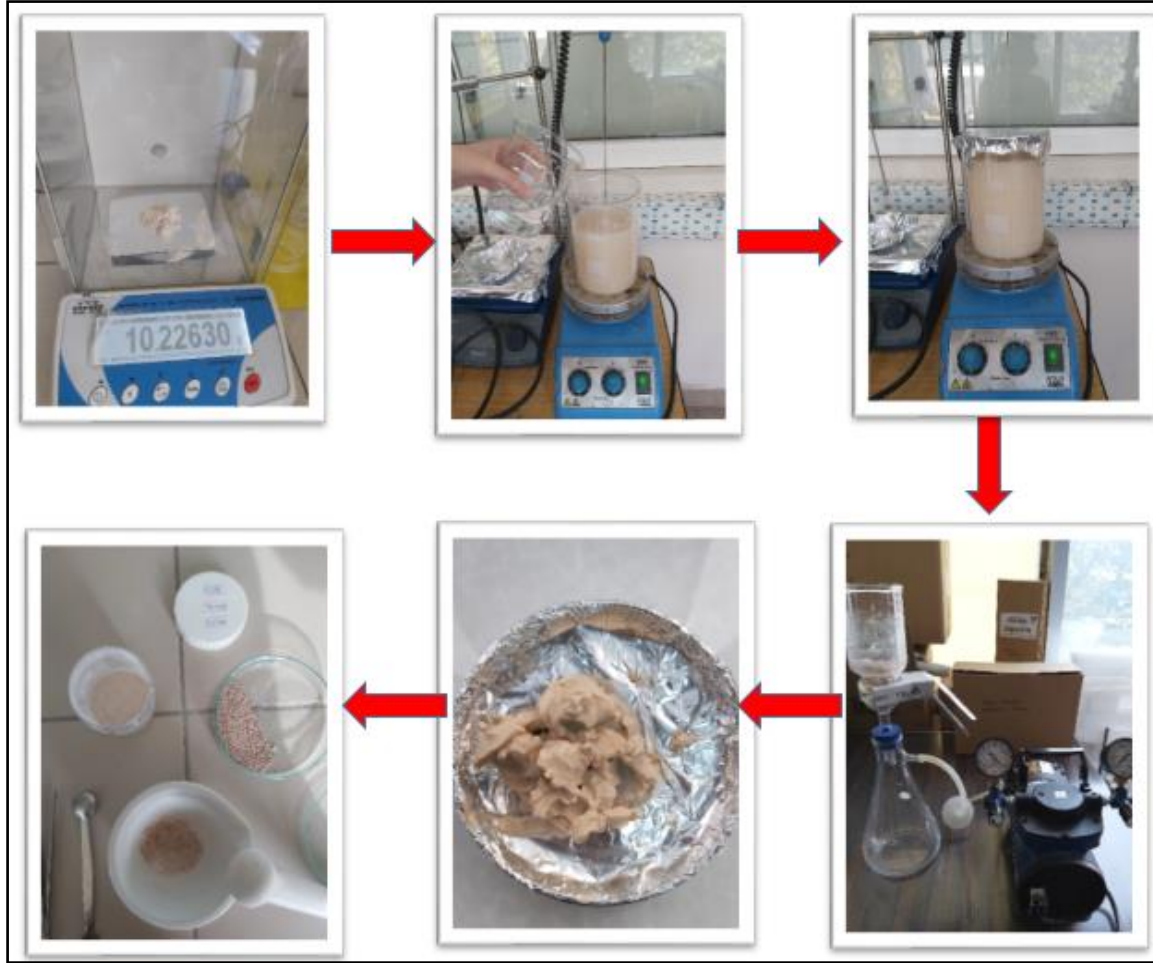
5.2. Metotlar

Deneysel çalışmalar esnasında kullanılan metotların ayrıntılı açıklamaları aşağıda verilmektedir.

5.2.1. Bentonit modifikasyonu

Nanokompozit malzeme sentezinde kullanılacak olan Bentonit'in katmanlarının arasını açıp organofilik hale getirmek için yapılan modifikasyon işleminde; 1 litrelik behere konulan 800 ml saf suyun üzerine 10 g saf nano boyutta bulunan kil eklenmiştir. Manyetik karıştırıcıda karıştırılarak homojen bir karışım elde edilmiştir. Başka bir beherde 200 ml saf su içerisinde kilin KDK (kasyon değişim kapasitesi) değeri ile hesaplanan CTAB yüzey aktif madde miktarının kütlece %2 fazlası çözündürülmüştür. Yüzey aktif madde hesaplanması EK-1'de verilmektedir. İlk aşamada elde edilmiş olan homojen kil karışımı ile yüzey aktif madde çözeltisi birleştirilerek manyetik karıştırıcıda homojen bir karışım haline gelene kadar karıştırılmıştır. Elde edilmiş olan organokil çözeltisi, vakum pompa yardımıyla süzdürülmüştür. Süzdürülmüş olan organokil deiyonize su kullanılarak yıkanmış ve tekrar süzdürülmüştür. Bu işlem 3 defa tekrarlanmıştır. Yıkama işlemlerinin sonunda organokil sudan tamamen ayrılmıştır. Organokil petri kaplarına koyulduktan sonra vakumlu etüvde 2 saat boyunca 110 °C de kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra elde edilen modifiye edilmiş kil numunesi porselen havanda dövülmüştür. Toz haline getirilen kil numunesi daha sonra kullanılmak üzere saklanmıştır.

Bentonit modifikasyon aşamaları Resim 5.1'de verilmektedir.

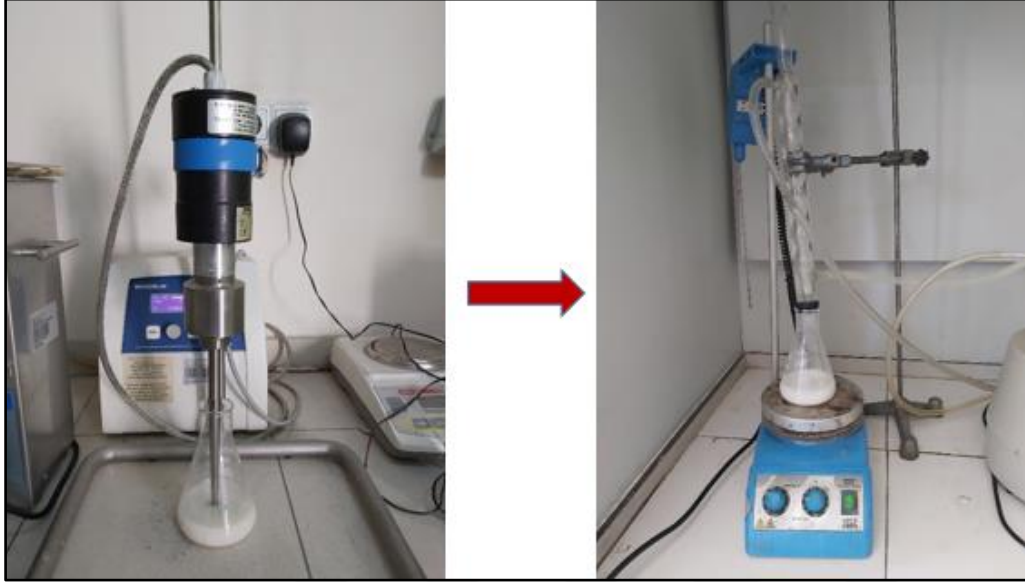


Resim 5.1. Bentonit modifikasyon aşamaları

5.2.2. Halloysit modifikasyonu

Nanokompozit malzeme sentezinde kullanılacak olan Halloysit'in (HNT) yapı özelliklerinden üst seviyede yararlanma sağlamak amacıyla ve organik ortamda dağılımının iyileştirilebilmesi için kullanım öncesinde HNT yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon işleminde DMSO kullanılmıştır. Yapılan modifikasyon işlemi için; 100 ml DMSO ile 10 g HNT, 250 ml'lik cam erlene koyulmuştur. Elde edilen çözelti önce 5 dk. ultrasonik homojenizatörde işleme tabi tutulmuştur. Daha sonra çözelti geri soğutuculu sistemde ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılarak 150°C sıcaklıkta 150 rpm hızında 8 saat boyunca karıştırılmıştır (Resim 5.2). İşlem sonunda elde edilen çözelti vakumlu süzme sisteminde süzölmüştür. Elde edilmiş olan süzöntü izopropil alkol kullanılarak yıkanmış ve tekrar süzdürülmüştür. Bu yıkama işlemi 2 kez tekrarlanmıştır. Yıkanmış olan kil vakum etüve koyularak 50°C sıcaklık altında 5 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutma işlemi kil ıslak ve yapışkan görüntüsünden

kurtulana kadar tekrarlanmıştır. Kurutulmuş olan kil numunesi porselen havanda dövülmüştür. Dövüldükten sonra toz haline getirilen kil numunesi daha sonra kullanılmak üzere saklanmıştır.



Resim 5.2. Halloysit modifikasyon aşamaları

5.2.3. PMMA sentezi

Polimetil metakrilat (PMMA) sentezinde monomer olarak metil metakrilat (MMA) monomeri kullanılmıştır. Polimer sentezi yöntemi olarak emülsiyon polimerizasyonu yöntemi kullanılmıştır.

Deneysel çalışmanın polimer sentezi aşamasında, dört boyunlu cam balon reaktör kullanılmıştır. Deney düzeneği Resim 5.3'te gösterilmektedir. Polimerleşme deneyleri; 75°C'de, metil metakrilata göre 1:200 molar oranlı KPS (1,268 g) başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 2,82 g emülsiyon yapıcı madde SDS (MMA'ya göre kütlece %3'lük) ve kullanılacak olan başlatıcı bir beher içerisine alınıp üzerine 250 ml deiyonize su eklenmiştir. Beherde oluşturulan çözelti manyetik karıştırıcıda 500 rpm'de 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra çözelti içerisine 100 ml MMA eklenip 5 dakika daha karıştırılmaya devam edilmiştir. Hazırlanan karışım 4 boyunlu cam balon reaktöre alınmıştır. Reaktör karıştırıcılı-mantolu ısıtıcıya yerleştirilmiştir (Resim 5.3). Reaktöre, azot gazı girişi, geri soğutucu ve termometre yerleştirilmiştir. Azot gazı sentezlenme esnasında inert ortam sağlaması amacıyla sistemden geçirilmektedir. Reaktörün içinde

bulunan karışım 75°C' a kadar ısıtılmıştır. Daha sonra karışım bu sıcaklığa ulaştığı andan itibaren, bu sıcaklıkta sabit tutularak 5 saat boyunca polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Molekül ağırlığı hesabında ve % monomer dönüşümü hesaplarında kullanılmak üzere, deneyin sentezlenme aşamasında düzenli olarak 1 saat aralıklar ile 5 ml numune çekilerek 50 ml metanolde çöktürülmüştür. Deney sonunda kalan numunenin tamamı bir beher içine koyulan 200 ml metanolde çöktürülmüştür. Metanolde çöktürülen numuneler birkaç gün oda sıcaklığında bekletilip, daha sonra vakum pompa süzme sisteminde süzölmüştür. Süzülen numuneler bir kaç kez deiyonize su ile yıkanmışlardır. Süzme işleminden sonra elde edilen numuneler ilk olarak bir kaç gün desikatörde bekletilip, daha sonrasında vakum etüvde 70°C'de yaklaşık 4 saat boyunca kurutulmuşlardır. Kurutulan numuneler hassas terazide tartıldıktan sonra, molekül ağırlıkları ve yüzde monomer dönüşüm oranları hesaplanmıştır.



Resim 5.3. Polimerizasyon deney düzeneği

5.2.4. PLA'nın çözünmesi için uygun koşulların belirlenmesi

Polilaktik asidin çözünmesi için farklı sıcaklık dereceleri denenerek çözünme için en uygun sıcaklık 60°C olarak tespit edilmiştir. Sıcaklık derecesi denemeleri esnasında PLA ve daha sonra

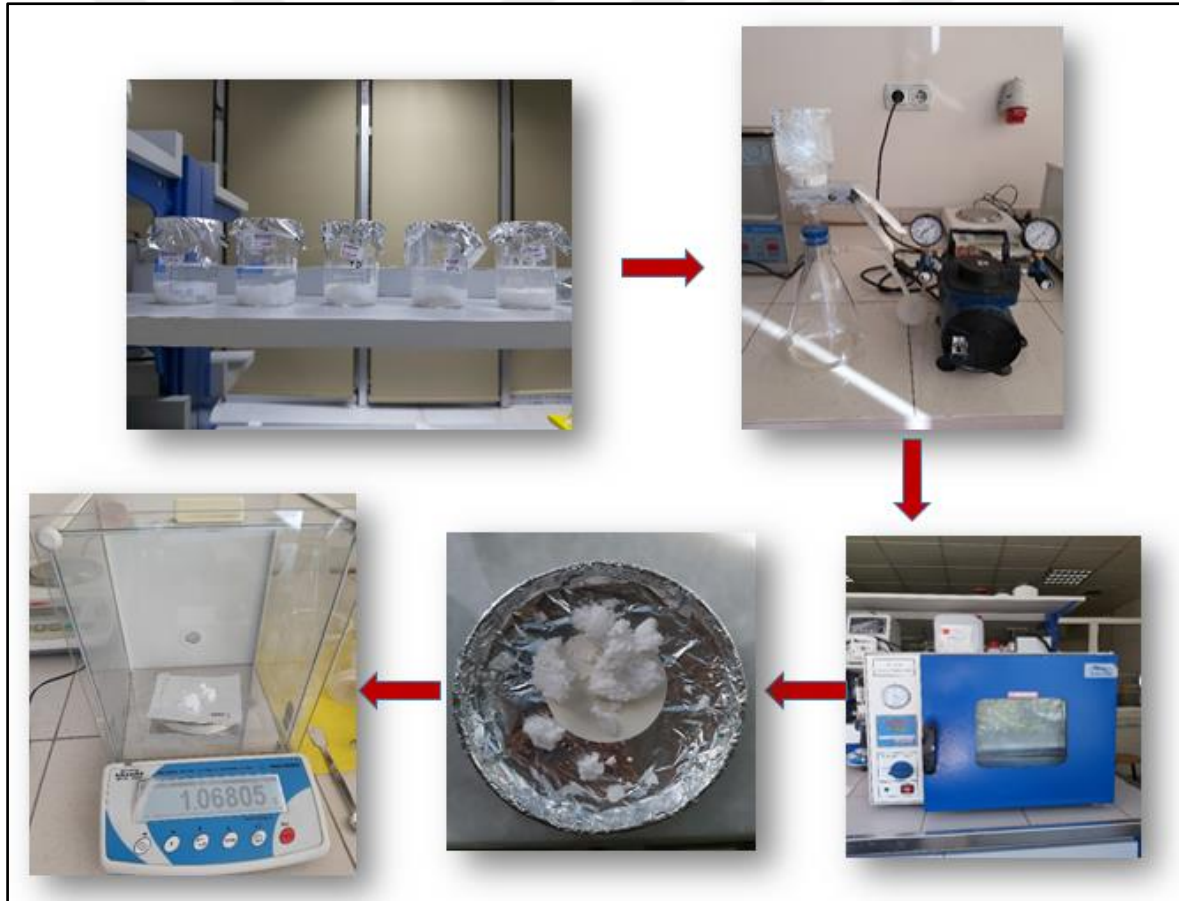
birleşeceği PMMA'nın camsı geçiş sıcaklıklarını geçmemesi göz önünde bulundurulmuştur. Tetrahidrofuran (THF) ve N,N-dimetilformamid (N,N-DMF) en uygun çözücüler olarak kullanılmıştır [57].

5.2.5. In-situ (yerinde) üretim yöntemiyle PMMA/PLA/bentonit nanokompozit sentezi

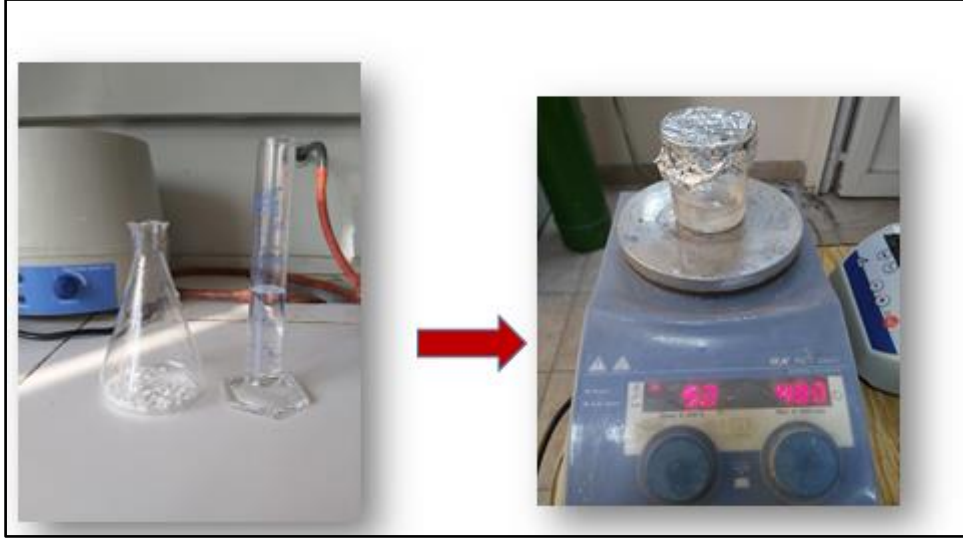
In-situ (yerinde) üretim yöntemiyle PMMA/bentonit nanokompozit sentezi emülsiyon polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. 2,82 g emülsiyon yapıcı madde SDS ve kütlece farklı yüzdelerde (%5 ve %10) modifiye edilmiş bentonit bir beher içerisine alınıp, üzerine 250 ml deiyonize su eklenmiştir. Oluşturulan çözelti önce manyetik karıştırıcıda 500 rpm'de 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Sonra çözelti 10 dakika ultrasonik homojenizatörde işleme tabi tutulmuştur. Daha sonra çözeltiye 1,268 g KPS başlatıcısı eklenip, 10 dakika daha çözelti manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karışıma 100 ml MMA eklenerek 5 dakika daha manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra ise PMMA sentezinde gerçekleşen basamaklar sırasıyla uygulanmıştır. Hazırlanan karışım 4 boyunlu cam balon reaktöre alınmıştır. Reaktör karıştırıcılı-mantolu ısıtıcıya yerleştirilmiştir. Reaktöre, azot gazı girişi, geri soğutucu ve termometre yerleştirilmiştir. Reaktörün içinde bulunan karışım 75°C' a kadar ısıtılmıştır. Karışım bu sıcaklığa ulaştığı andan itibaren, bu sıcaklıkta sabit tutularak 5 saat boyunca polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Molekül ağırlığı hesabında ve % monomer dönüşümü hesaplarında kullanılmak üzere, deneyin sentezlenme aşamasında düzenli olarak 1 saat aralıklar ile 5 ml numune çekilerek 50 ml metanolde çöktürülmüştür. Deney sonunda kalan numunenin tamamı bir beher içine koyulan 200 ml metanolde çöktürülmüştür. Metanolde çöktürülen numuneler birkaç gün oda sıcaklığında bekletilip, daha sonra vakum pompa süzme sisteminde süzölmüştür. Süzülen numuneler bir kaç kez deiyonize su ile yıkanmışlardır. Süzme işleminden sonra elde edilen numuneler ilk olarak bir kaç gün desikatörde bekletilip, daha sonrasında vakum etüvde 70°C'de yaklaşık 4 saat boyunca kurutulmuşlardır (Resim 5.4). Kurutulan numuneler hassas terazide tartıldıktan sonra, molekül ağırlıkları ve yüzde monomer dönüşüm oranları hesaplanmıştır.

Yerinde polimerizasyon (in-situ) yöntemiyle üretilen PMMA/bentonit nanokompozitleri (kütlece %5 ve %10 oranında modifiye edilmiş bentonit içeren) ağırlıkça 50:50 PMMA:PLA oranında PLA ile tetrahidrofuran (THF) ve N,N-dimetilformamid (N,N-

DMF) çözücülerinde birleştirilerek, biyobozunur polimerik nanokompozit plakaların üretimi gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmanın bu aşaması şu şekilde gerçekleştirilmiştir: 2 g PMMA/bentonit ve 15 ml THF bir beher içerisinde alınıp (Resim 5.5) oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda çözünene kadar karıştırılmıştır. Aynı zaman içerisinde; 2 g PLA, 14 ml THF ve 6 ml N,N-DMF bir erlen içerisinde alınıp (Resim 5.6), başka bir manyetik karıştırıcıda 60°C’de 350 rpm’de PLA çözünene kadar karıştırılmıştır. İki ayrı çözelti de homojen birer çözelti haline geldikten sonra, çözeltiler birleştirilip oluşturulan karışım manyetik karıştırıcıda 5 dakika daha karıştırılmıştır. Elde edilen karışım 50 mm çapında küçük petrilere dökülmüştür (Resim 5.7). Petriler oda sıcaklığında 1 gün bekletilerek plaka şeklinde nanokompozit numuneler elde edilmiştir.



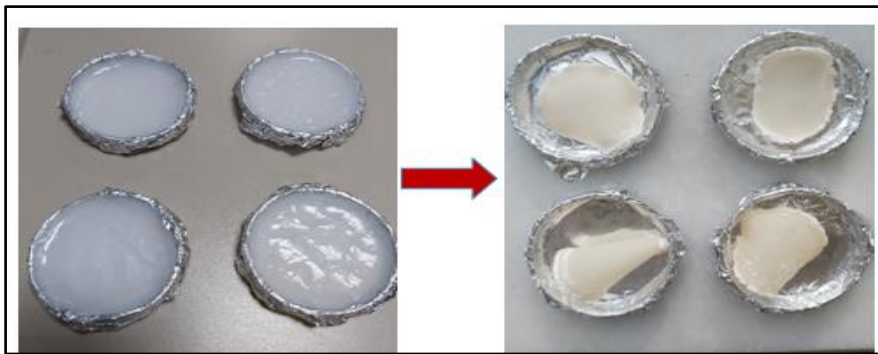
Resim 5.4. In-situ yöntemi polimerizasyon aşamaları



Resim 5.5. Polimer numunenin THF çözücüsünde çözünmesi



Resim 5.6. PLA'nın çözünmesi



Resim 5.7. Plaka oluşturulması

5.2.6. Çözeltide harmanlama üretim yöntemiyle PMMA/PLA/bentonit nanokompozit sentezi

Çözelti harmanlama yönteminde, KPS başlatıcısı kullanılarak emülsiyon polimerizasyonu ile üretilen PMMA polimeri kullanılmıştır. Bir erlen içerisinde 2 g PLA, 14 ml tetrahidrofuran (THF) ve 6 ml N,N-dimetilformamid (N,N-DMF) alınmıştır ve 60 °C’de 350 rpm’de PLA çözünene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Aynı zaman içerisinde; bir beherde 2 g PMMA ve 15 ml THF oda sıcaklığında PMMA çözünene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra içerisine;

- %5’lik bentonit içerikli PLA-PMMA oluşturmak için 0,1 gram modifiye bentonit eklenmiştir.
- %10’luk bentonit içerikli PLA-PMMA oluşturmak için 0,2 gram modifiye bentonit eklenmiştir.

Dibe çökmenin önüne geçmek için; kil eklenirken manyetik karıştırıcı durdurulmuş, içerisinden balık alınmış ve ultrasonik homojenizatörde 10 dk karıştırılmıştır. Daha sonra PMMA kil karışımı bulunan beher, PLA bulunan erlen içerisine boşaltılmıştır. Manyetik karıştırıcıda 5 dk süre ile karıştırılmıştır. Elde edilen karışımlar 50 mm çapında petrilere dökülmüştür. Petriler oda sıcaklığında bekletilerek plakaların oluşması sağlanmıştır.

5.2.7. In-situ (yerinde) üretim yöntemiyle PMMA/PLA/halloysit nanokompozit sentezi

In-situ (yerinde) üretim yöntemiyle PMMA/halloysit nanokompozit sentezi emülsiyon polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. 2,82 g emülsiyon yapıcı madde SDS ve kütlece farklı yüzdelerde (%5 ve %10) modifiye edilmiş halloysit bir beher içerisine alınıp, üzerine 250 ml deiyonize su eklenmiştir. Oluşturulan çözelti önce manyetik karıştırıcıda 500 rpm’de 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Sonra çözelti 10 dakika ultrasonik homojenizatörde işleme tabi tutulmuştur. Daha sonra çözeltiye 1,268 g KPS başlatıcısı eklenip, 10 dakika daha çözelti manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karışıma 100 ml MMA eklenerek 5 dakika daha manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra ise PMMA sentezinde gerçekleşen basamaklar sırasıyla uygulanmıştır. Hazırlanan karışım 4 boyunlu cam balon reaktöre alınmıştır. Reaktör karıştırıcılı-mantolu ısıtıcıya yerleştirilmiştir. Reaktöre, azot gazı girişi, geri soğutucu ve termometre yerleştirilmiştir.

Reaktörün içinde bulunan karışım 75°C' a kadar ısıtılmıştır. Karışım bu sıcaklığa ulaştığı andan itibaren, bu sıcaklıkta sabit tutularak 5 saat boyunca polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Molekül ağırlığı hesabında ve % monomer dönüşümü hesaplarında kullanılmak üzere, deneyin sentezlenme aşamasında düzenli olarak 1 saat aralıklar ile 5 ml numune çekilerek 50 ml metanolde çöktürülmüştür. Deney sonunda kalan numunenin tamamı bir beher içine koyulan 200 ml metanolde çöktürülmüştür. Metanolde çöktürülen numuneler birkaç gün oda sıcaklığında bekletilip, daha sonra vakum pompa süzme sisteminde süzölmüştür. Süzölen numuneler bir kaç kez deiyonize su ile yıkanmışlardır. Süzme işleminden sonra elde edilen numuneler ilk olarak bir kaç gün desikatörde bekletilip, daha sonrasında ise vakum etüvde 70°C'de yaklaşık 4 saat boyunca kurutulmuşlardır. Kurutulan numuneler hassas terazide tartıldıktan sonra, molekül ağırlıkları ve yüzde monomer dönüşüm oranları hesaplanmıştır.

Yerinde polimerizasyon (in-situ) yöntemiyle üretilen PMMA/halloysit nanokompozitleri (kütlece %5 ve %10 oranında modifiye edilmiş halloysit içeren) ağırlıkça 50:50 PMMA:PLA oranında PLA ile tetrahidrofuran (THF) ve N,N-dimetilformamid (N,N-DMF) çözücülerinde birleştirilerek, biyobozunur polimerik nanokompozit plakaların üretimi gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmanın bu aşaması şu şekilde gerçekleştirilmiştir: 2 g PMMA/halloysit ve 15 ml THF bir beher içerisine alınıp oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda çözünene kadar karıştırılmıştır. Aynı zaman içerisinde; 2 g PLA, 14 ml THF ve 6 ml N,N-DMF bir erlen içerisine alınıp, başka bir manyetik karıştırıcıda 60°C'de 350 rpm'de PLA çözünene kadar karıştırılmıştır. İki ayrı çözelti de homojen birer çözelti haline geldikten sonra, çözeltiler birleştirilip oluşturulan karışım manyetik karıştırıcıda 5 dakika daha karıştırılmıştır. Elde edilen karışım 50 mm çapında küçük petrilere dökülmüştür. Petrilere oda sıcaklığında 1 gün bekletilerek plaka şeklinde nanokompozit numuneleri elde edilmiştir.

5.2.8. Çözeltide harmanlama üretim yöntemiyle PMMA/PLA/halloysit nanokompozit sentezi

Çözelti harmanlama yönteminde, KPS başlatıcısı kullanılarak emülsiyon polimerizasyonu ile üretilen PMMA polimeri kullanılmıştır. Bir erlen içerisine 2 g PLA, 14 ml tetrahidrofuran (THF) ve 6 ml N,N-dimetilformamid (N,N-DMF) alınmıştır ve 60 °C'de 350 rpm'de PLA çözünene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Aynı zaman

içerisinde; bir beherde 2 g PMMA ve 15 ml THF oda sıcaklığında PMMA çözünene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra içerisine;

- %5'lik halloysit içerikli PLA-PMMA oluşturmak için 0,1 gram modifiye halloysit eklenmiştir.
- %10'luk halloysit içerikli PLA-PMMA oluşturmak için 0,2 gram modifiye halloysit eklenmiştir.

Dibe çökmenin önüne geçmek için; kil eklenirken manyetik karıştırıcı durdurulmuş, içerisinden balık alınmış ve ultrasonik homojenizatörde 10 dk karıştırılmıştır. Daha sonra PMMA kil karışımı bulunan beher, PLA bulunan erlen içerisine boşaltılmıştır. Manyetik karıştırıcıda 5 dk süre ile karıştırılmıştır. Elde edilen karışımlar 50 mm çapında petrilere dökülmüştür. Petriler oda sıcaklığında bekletilerek plakaların oluşması sağlanmıştır.

Deneysel çalışmada kullanılan kimyasallar ve miktarları Çizelge 5.1' ve Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. In- situ yönteminde kullanılan kimyasallar ve miktarları

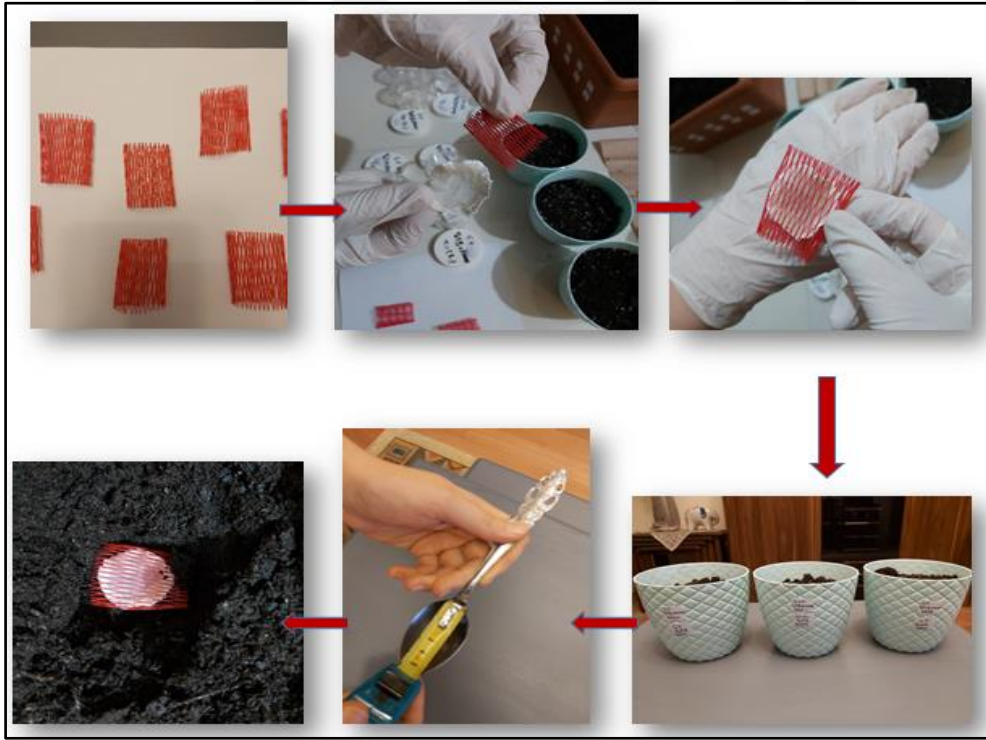
Kimyasal	Miktar
Metil metakrilat	100 ml
Potasyum persülfat	1,268 g
Sodyum dodesi sülfat	2,82 g
Metanol	250 ml + 200 ml
Deiyonize su	250 ml
Modifiye edilmiş halloysit	4,7 g (%5), 9,4 g (%10)
Modifiye edilmiş bentonit	4,7 g (%5), 9,4 g (%10)
PLA	2 g
N,N-DMF	6 ml
THF	14ml + 15 ml

Çizelge 5.2. Çözeltide harmanlama yönteminde kullanılan kimyasallar ve miktarları

Kimyasal	Miktar
PMMA/kil	2 g
PLA	2 g
N,N-DMF	6 ml
THF	14ml + 15 ml
Modifiye edilmiş halloysit	0,1 g (%5), 0,2 g (%10)
Modifiye edilmiş bentonit	0,1 g (%5), 0,2 g (%10)

5.2.9. Oluşturulan plakaların toprağa gömülmesi

Biyolojik bozunma kütle azalmasıyla izlenmiştir. Yaklaşık olarak 50 mm çapında ve 2 mm kalınlığında plakalar halinde hazırlanan nanokompozit numuneler; önce tartılmış daha sonra koruyucu filelere konularak 2 farklı toprak içerisine yaklaşık olarak 6 cm derinliğinde gömülmüşlerdir. Koruyucu fileler toprak altındaki bozunma süresince polimer kaybını minimum yapmak için kullanılmıştır. Farklı toprak numunelerindeki mikroorganizmaların farklı biyodegradasyon yeteneğine sahip olduğu bilindiği için deneyler kaktüs toprağı ve humuslu toprak içerisinde gerçekleştirilmiştir (Resim 5.8). Oda koşullarında yapılan çalışmada toprağın nemini korumak için düzenli aralıklarla (haftada bir kez) 100 ml su verilmiştir. Ayrıca saksılar eşit derecede güneş ışığına maruz kalacak şekilde konumlandırılmışlardır. Altı ay boyunca 60 günde bir numuneler topraktan çıkarılıp saf su ile yıkanıp, kurutulmuş ve tartılmıştır.



Resim 5.8. Plakaların toprağa gömülmesi

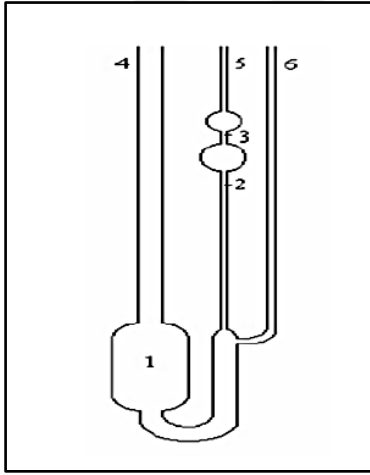
5.3. Deneysel Çalışma Esnasında Yapılan Hesaplamalar

PMMA polimeri ve polimerik nanokompozitlerin sentezleri sırasında her saat başı 5 ml çekilen numuneler metanolde çöktürülmüştür. Daha sonra bu çöktürülen numunelerin,

süzülüp kurutulmalarından sonra elde edilmiş olan ürünlerin yüzde monomer dönüşüm oranları ile viskozite ortalama molekül ağırlıkları tayin edilmiştir. Daha sonra biyobozunurluk analizleri ve karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

5.3.1. Viskozite ortalama molekül ağırlığı tayini

Polimerleşme reaksiyonu ile elde edilmiş olan polimerlerin ve polimerik nanokompozitlerin viskozite ortalama molekül ağırlığı tayinleri, Ubbelohde viskozimetresinin su banyosu içerisinde (Resim 5.9) kullanılması sonucu yapılan hesaplamalarla belirlenmiştir. Bu yöntem; seyreltilmiş polimer çözeltilerinin viskozitelerinin ölçülmesi esasına dayanmaktadır.



Şekil 5.1. Ubbelohde viskozimetresi

Viskozitesi ölçülecek olan çözelti, Şekil 5.1’de görülen Ubbelohde viskozimetresinin 1 numaralı haznesine 4 numaralı girişten doldurulur ve 6 numaralı borunun ucu parmak yardımıyla kapatılarak, 5 numaralı borunun ucuna havası alınmış olarak takılan bir balon puar yardımıyla çözelti kılcal boru içerisinde geçirilerek en üstteki balona kadar çekilir. 5 ve 6 numaralı boruların uçları açılarak çözeltinin 3 ile 2 noktaları arasında serbestçe akması sağlanır. Akış süresi kronometre ile ölçülerek, çözücü ve hazırlanan diğer çözeltiler için bu işlem basamakları aynı şekilde izlenir.

Viskozimetrede analizi yapılacak numune için uygun çözücü ve su banyosu ortamının olması gereken uygun sıcaklık değeri tespit edilmiştir [58]. Viskozimetre kullanılmadan önce su banyosu ısıtılarak belirlenen sıcaklık değerine getirilmiş ve o sıcaklık değerinde

sabit tutulmuştur. PMMA için uygun çözücü kloroform ve uygun sıcaklık 25°C olarak belirlenmiştir. İlk başta saf haldeki 20 ml kloroform Ubbelohde viskozimetresinden geçirilerek süre ölçümü yapılmıştır. Tespit edilen süre referans değer olarak kabul edilmiştir (t_0). Daha sonra aynı işlem 20 ml kloroform kullanılarak aşama aşama daha da seyreltilerek oluşturulan farklı yüzde değerlerindeki (%1, %0,8, %0,6, %0,5 ve %0,4) çözeltiler için tekrarlanmıştır. Hepsinin akış süreleri tespit edilerek not edilmiş ve tablolar oluşturulmuştur.



Resim 5.9. Viskozimetre banyosu

20 ml kloroform çözücüsü içerisinde tartılmış 0,2 g numune çözdürülünce %1 derişimde çözelti elde edilmiş olur ve bu çözelti viskozimetreye aktarılarak su banyosu içerisinde 25°C’de akış süresi belirlenmiştir. Diğer çözelti derişimlerinin elde edilmesi için eklenmesi gereken kloroform miktarları Çizelge 5.3’te verilmiştir.

Çizelge 5.3. Çözelti seyreltmesi için gerekli olan kloroform miktarları

Hazırlanan Çözeltinin Derişimi, %	Eklenmesi Gereken Çözücü Miktarı, ml
1	20
0,8	+5
0,6	+8,3
0,5	+6,7
0,4	+10

Ölçülen akış süreleri kullanılarak bütün numuneler için bağıl viskoziteler (η_r) hesaplanmıştır.

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (5.1)$$

Bağıl viskozite değerleri hesaplandıktan sonra spesifik viskozite değerleri hesaplanmıştır.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (5.2)$$

Her bir çözeltinin konsantrasyonuna karşılık gelen indirgenmiş viskozite değerleri (η_l) hesaplanmıştır.

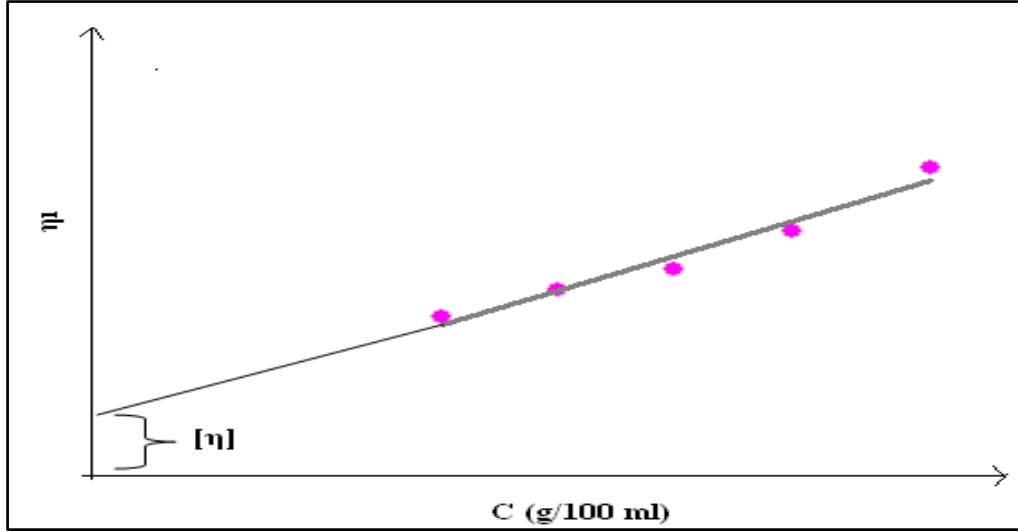
$$\eta_l = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (5.3)$$

Bulunan indirgenmiş viskoziteler konsantrasyona karşı geçirilerek eğri oluşturulur. Oluşturulan eğri mutlak viskozite ($[\eta]$) değerini verir (Şekil 5.2).

Eşitlik 5.4’de verilen Mark- Houwink eşitliğinde, tespit edilen mutlak viskozite değeri yerine koyularak numunenin viskozite ortalama molekül ağırlığı (M) tayini yapılır.

$$[\eta] = KM_v^\alpha \quad (5.4)$$

Bu eşitlikteki K ve α değerleri polimerin cinsine, molekül ağırlığına, çözücünün cinsine ve sıcaklığa bağlı olarak değişkenlik göstermektedirler. Polimetil metakrilat polimeri ve kloroform çözücüsü için ve 25°C sıcaklıkta; $K = 3,4 \times 10^{-5}$ ve $\alpha = 0,83$ ’tür [59].



Şekil 5.2. İndirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi

5.3.2. Yüzde monomer dönüşümü hesaplamaları

Emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle üretilen saf PMMA sentezi ve in-situ üretim yöntemiyle üretilen PMMA/Bentonit %5, PMMA/Bentonit %10, PMMA/HNT %5, PMMA/HNT %10 nanokompozit sentezleri esnasında her saat başı reaktörden 5 ml'lik numuneler alınıp 50 ml metanol içerisinde çöktürülmüştür. Çöktürülen bu numuneler süzdürülüp kurutulduktan sonra tartılmış ve yüzde monomer dönüşümleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Dönüşüm} = [P / (MMA + SDS + KPS + K)] * (V_T / V_N) * 100 \quad (5.5)$$

P: Polimer ağırlığı (g)

MMA: Reaksiyon başlangıcındaki MMA monomer miktarı (g)

SDS: Reaksiyon başlangıcındaki SDS miktarı (g)

KPS: Reaksiyon başlangıcındaki KPS miktarı (g)

K: Modifiye edilmiş kil miktarı (g)

V_T : Toplam reaksiyon hacmi (ml) (250 ml deiyonize su+100 ml MMA=350 ml)

V_N : Alınan numune hacmi (ml) (5 ml)

5.3.3. Karakterizasyon

In-situ ve çözeltide harmanlama yöntemleri ile üretilen polimerik nanokompozitlerinin termal, mekanik ve yapısal özellikleri ile modifiye edilmiş olan bentonit ve HNT'nin

termal ve yapısal özellikleri çeşitli cihazlar ve analizler vasıtasıyla incelenmiştir. Karakterizasyon işlemleri esnasında kullanılan cihazlar aşağıda sıralanmaktadır;

- Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)
- Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)
- X Işını Difraksiyonu (XRD)
- Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)
- Termogravimetrik Analiz (TGA)
- Shore-D Sertlik Analiz Cihazı

5.3.4. Biyobozunurluk ölçümü

Biyobozunurluk ölçümleri için toprağa gömülen numuneler 2 ayda 1 kez topraktan çıkarılıp, suda yıkanıp etüvde 50°C’de 1 saat tutulduktan sonra hassas terazide tartılmış ve % Kütle kaybı hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Kütle kaybı} = [(A_i - A_s)/A_i] * 100 \quad (5.6)$$

A_i : Numunenin ilk ağırlığı (g)

A_s : Numunenin son ağırlığı (g)



6. SONUÇLAR

6.1. Halloysit Modifikasyonu için XRD Sonuçları

Halloysit (HNT) modifikasyonunu incelemek için daha önce yapılmış olan benzer bir çalışmada [22] ODTÜ-MERLAB'da yaptırılan XRD analizleri incelenmiştir. ODTÜ-MERLAB'da yaptırılan analizde Rigaku Ultima-IV marka XRD cihazı kullanılmıştır. XRD analizine ait eğri ve tabakalar arası mesafeyi bulmak için faydalanılan Bragg yasası hesaplamaları EK 2'de verilmiştir. Bu çalışmada saf HNT ve DMSO ile modifiye edilmiş HNT'yi incelemek için yaptırılan XRD analizlerine göre; modifiye edilmemiş HNT'nin hidrat yapıya sahip olmasına rağmen dehidrat pik aralığında ($2\theta^\circ = 11,82^\circ$) pik yaptığı görülmüştür. Ayrıca katmanlar ve tabakalar arasında bulunan güçlü hidrojen bağları sebebiyle HNT'nin en üstündeki katmanında yüzeysel modifikasyonun olabilme ihtimali de düşünülmektedir. Modifiye edilen HNT'nin ise $2\theta^\circ = 7,888^\circ$ de pik verdiği görülmektedir. HNT'de tabakalar arası uzaklık 7,486 Å iken modifiye edilmiş HNT'de tabakalar arası uzaklığın 11,199 Å olduğu Bragg yasasından faydalanılarak hesaplanmış ve DMSO modifikasyonu ile HNT katmanlarının ortalama 1,5 kat açıldığı görülmektedir [22].

6.2. Bentonit Modifikasyonu için XRD Sonuçları

Bentonit ve modifiye edilmiş bentonitin yapısal özelliklerini görmek için daha önce yapılmış olan benzer bir çalışmada [58] ODTÜ-MERLAB'da yaptırılan XRD analizleri incelenmiştir. ODTÜ-MERLAB'da yaptırılan analizde Rigaku Ultima-IV marka XRD cihazı kullanılmıştır. XRD analizine ait eğri ve Bragg Yasası kullanılarak bentonitin tabakalar arası mesafe değerini bulmak için yapılan hesaplama EK-3'de verilmiştir. Yapılan hesaplamada bentonitin tabakalar arası mesafe değeri 16,51 Å, m-HNT için mesafe değeri ise 33,80 Å bulunmuştur. Bentonitin CTAB ile modifikasyonundan sonra saf bentonite göre tabakalar arası mesafesinin ortalama 2 kat açıldığı görülmektedir [58].

6.3. Deneysel Çalışma Programı

Çalışmaya ait deneysel çalışma programı Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Deneysel çalışma programı

Kullanılan Yöntem	Sentezlenen malzeme
<i>Emülsiyon Polimerizasyonu</i>	PMMA
<i>Emülsiyon Polimerizasyonu</i>	PMMA/PLA
<i>In-situ (Yerinde) Yöntemi</i>	PMMA/PLA/%5 Bentonit
	PMMA/PLA/%10 Bentonit
	PMMA/PLA/%5 HNT
	PMMA/PLA/%10 HNT
<i>Çözeltide Harmanlama Yöntemi</i>	PMMA/PLA/%5 Bentonit
	PMMA/PLA/%10 Bentonit
	PMMA/PLA/%5 HNT
	PMMA/PLA/%10 HNT

6.4. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı Sonuçları

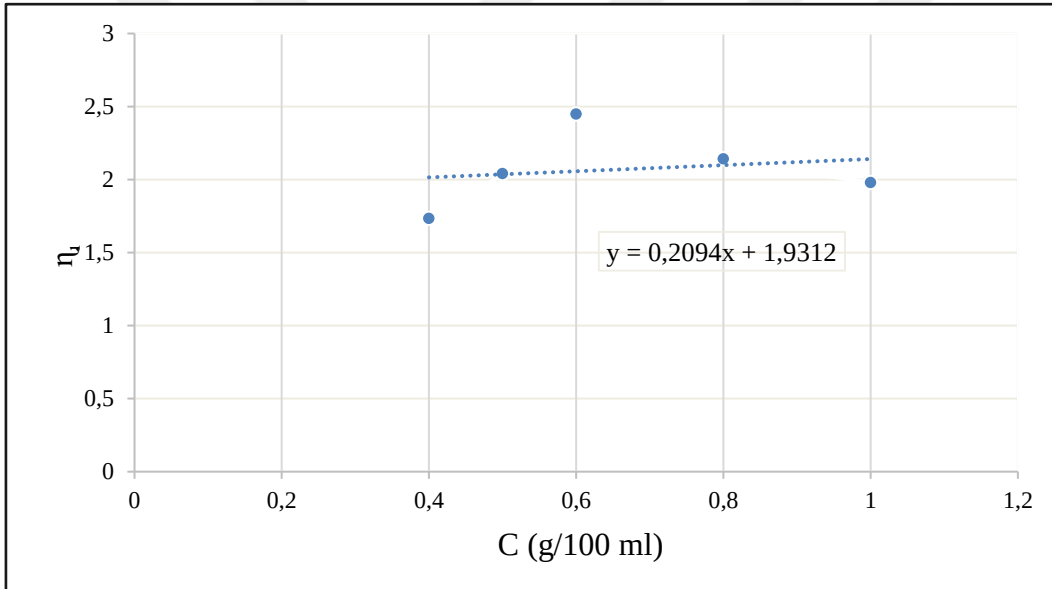
Viskozite ortalama molekül ağırlığı tayini için sentezlenen PMMA polimeri ve PMMA nanokompozitleri Çizelge 5.3'te verilen miktarlardaki kloroform içerisinde kademeli olarak seyreltilmiştir. Seyreltilen bu çözeltilerin 25°C'deki su banyosunda Ubbelohde viskozimetresiyle akış süreleri belirlenmiştir.

İlk olarak saf kloroformun akış süresi 49 sn olarak tespit edilmiş ve referans değer olarak kullanılmıştır. Sonrasında ise seyreltilmiş olan diğer çözeltilerin akış süreleri tayin edilmiş ve bağıl viskozite, indirgenmiş viskozite, mutlak viskozite ve ortalama molekül ağırlıklarının hesaplamaları yapılmıştır.

PMMA polimeri için Çizelge 6.2'de viskozite ortalama molekül ağırlığı tablosu, Şekil 6.1'de ise mutlak viskozite değerinin tespit edildiği eğri verilmiştir.

Çizelge 6.2. PMMA için ortalama molekül ağırlığı

C (%)	t ₀ (s)	t(s)	Bağıl Viskozite (η_r)	Spesifik Viskozite (η_{sp})	İndirgenmiş Viskozite (η_i)	Mutlak Viskozite	Molekül Ağırlığı (g/mol)
1	49	146	2,979	1,979	1,979	1,9312	534725,04
0,8	49	133	2,714	1,714	2,142		
0,6	49	121	2,469	1,469	2,448		
0,5	49	99	2,020	1,020	2,040		
0,4	49	83	1,693	0,693	1,734		



Şekil 6.1. PMMA polimerinin mutlak viskozite eğrisi

İndirgenmiş viskozite değerlerinin çözeltilerin derişim değerlerine karşı çizilmesiyle elde edile eğriden (Şekil 6.1) bulunan kayma değeri mutlak viskozite değerini verir. 1,9312 olarak tespit edilen bu değer, Mark Houwink eşitliğinde (Eşitlik 5.4) yerine koyularak viskozite ortalama molekül ağırlığı 534725,04 g/mol olarak hesaplanmıştır.

Sentezlenmiş olan tüm numuneler için hesaplanan viskozite ortalama molekül ağırlık değerleri Çizelge 6.3’de verilmiştir.

Çizelge 6.3. Saf PMMA ve in-situ yöntemiyle üretilen nanokompozitlerin viskozite ortalama molekül ağırlıkları

Numune	Yöntem	Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı (g/mol)
Saf PMMA	Emülsiyon Polimerizasyonu	534725,04
PMMA / %5 Bentonit	Yerinde (In-Situ) Polimerizasyon	335097,25
PMMA / %10 Bentonit	Yerinde (In-Situ) Polimerizasyon	315690,92
PMMA / %5 Halloysit	Yerinde (In-Situ) Polimerizasyon	366458,33
PMMA / %10 Halloysit	Yerinde (In-Situ) Polimerizasyon	417973,43

Uzun zincir yapısına sahip polimerler yüksek molekül ağırlığında yapılardır. Bu polimerlere kil gibi inorganik nano malzemelerin takviyesi polimerizasyon esnasında uzun zincir gelişimini önleyerek daha kararlı olan nanokompozit yapıları oluşturmaktadırlar. Böylece nanokompozit yapıların zincirleri polimerlere göre daha kısa olması sebebiyle nanokompozit yapıların molekül ağırlıkları da polimerlere oranla daha düşük olmaktadır. Numunelerin molekül ağırlıkları incelendiğinde; genel olarak nano katkı miktarının artmasıyla numunelerin molekül ağırlıkları azalmıştır.

Sentezlenen bütün polimerik nanokompozitlerin viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplamaları ve eğrileri EK 4’de verilmiştir.

6.5. Yüzde Monomer Dönüşümü Sonuçları

Emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenen PMMA polimerinin ve in-situ üretim yöntemiyle sentezlenen nanokompozit numunelerinin sentezlenmeleri esnasında saat başı 5 ml’lik numuneler reaktörden çekilip 50 ml metanol içerisinde çekilen numuneler çöktürülmüşlerdir. Çöktürülen numuneler önce süzölmüş daha sonra kurutulup tartılmışlardır (Çizelge 6.4). Sentezlenmiş polimer ve nanokompozit numunelerin yüzde monomer dönüşüm oranları Eşitlik 5.5 kullanılarak hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 6.5’de verilmiştir.

Çizelge 6.4. Sentezlenen polimer ve nanokompozitlerin tartım sonuçları

Reaksiyon süresi	Saf PMMA	PMMA / %5 Bentonit	PMMA / %10 Bentonit	PMMA / %5 Halloysit	PMMA / %10 Halloysit
1.saat	1,022	1,006	1,097	1,255	0,823
2.saat	1,051	1,110	1,113	1,283	0,947
3.saat	1,054	1,137	1,137	1,343	1,011
4.saat	1,059	1,168	1,167	1,359	1,098
5.saat	1,088	1,169	1,237	1,363	1,141

Çizelge 6.5. Yüzde monomer dönüşümü sonuçları

Reaksiyon süresi	Saf PMMA	PMMA / %5 Bentonit	PMMA / %10 Bentonit	PMMA / %5 Halloysit	PMMA / %10 Halloysit
1.saat	73,00	68,57	71,50	85,53	53,60
2.saat	75,07	75,64	72,54	87,44	61,70
3.saat	75,28	77,49	74,11	91,52	65,84
4.saat	75,64	79,61	76,06	92,61	71,56
5.saat	77,71	79,74	80,62	92,89	74,33

Yüzde monomer dönüşümü oranları incelendiğinde; in-situ üretim yöntemiyle üretilen bentonit kil katkılı numunelerin saf PMMA numunesine göre daha yüksek yüzde monomer dönüşümüne sahip olduğu tespit edilmiştir. Bentonit takviyesinin yüzde monomer dönüşümünü olumlu yönde etkilediği sonucu elde edilmiştir. In-situ üretim yöntemiyle üretilen %5 halloysit kil katkılı numunenin saf PMMA numunesine göre daha yüksek yüzde monomer dönüşümüne sahip olduğu tespit edilmiştir, fakat halloysit takviyesi miktarının arttıkça yüzde monomer dönüşümünü olumsuz yönde etkilediği görülmüştür.

6.6. FTIR Analizi Sonuçları

Modifiye edilmiş bentonit ve modifiye edilmiş halloysit katkılı nanokompozitlerin fonksiyonel gruplarını gözlemlemek için FTIR karakterizasyon analizleri ODTÜ-MERLAB'da Perkin Elmer 400 cihazı kullanılarak yaptırılmıştır (Şekil 6.2-6.3). Kompozitlerin yapılarında bulunan PMMA ve PLA için karakteristik pik olan ester grubuna ait C=O fonksiyonel grupları birbiri üzerine çakışmış şekilde oluşmuştur ve pikin

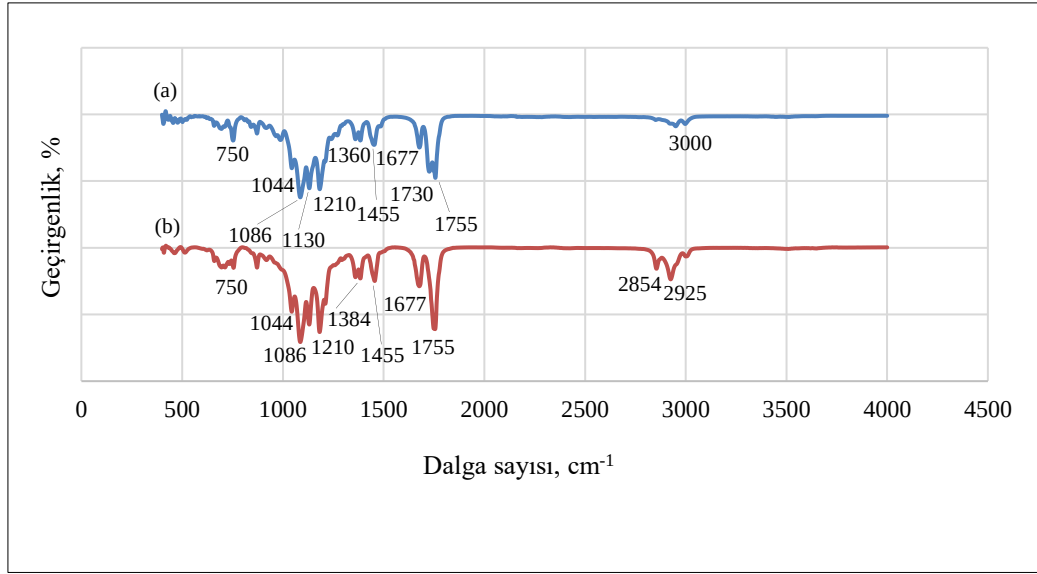
uç kısmında çatallaşma oluşmuştur. Bu nedenle polimerik yapılar için C=O karakteristik gerilme pikleri PMMA için yaklaşık 1730 cm^{-1} civarında ve PLA için 1755 cm^{-1} 'de şiddetli pikler olarak gözlenmiştir [60].

Kompozitlerin yapılarında, mevcut polimerlerin yapısında bulunan karakteristik $-\text{CH}_3$ grupları için yaklaşık 3000 cm^{-1} 'de gözlenen gerilme pikleri, 1384 ve 1360 cm^{-1} 'de gözlenen metil salınma spektrumları ve 1455 cm^{-1} 'de O- CH_3 simetrik eğilme pikleri elde edilmiştir. Elde edilen kompozitler için polimerik yapılarda mevcut C-O-C gruplarına ait gerilme pikleri $1130\text{-}1210\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlemlenirken C-H bağlarına ait gerilmeler ise 1086 ve 1044 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Ayrıca $-\text{CH}_2$ gruplarına ait C-H gerilme pikleri ise 2925 ve 2854 cm^{-1} 'de gözlenmiştir [61].

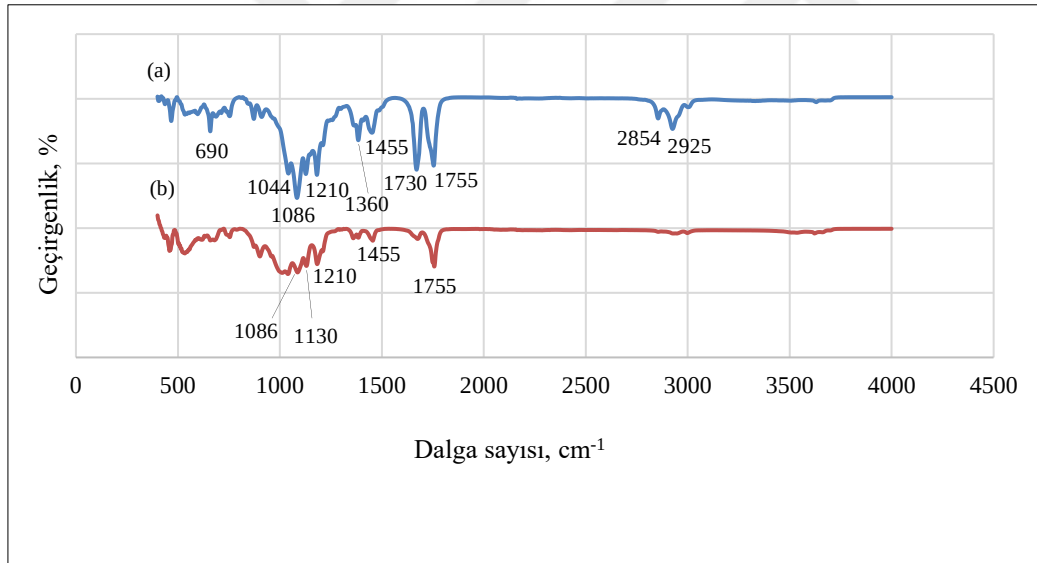
Kompozitlerin içerisinde (Şekil 6.2) bulunan modifiye killer için karakteristik olan 1650 cm^{-1} bölgesinde gözlenmesi gereken pik 1677 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. Modifiye kil yapısı için diğer karakteristik piklerin, kompozitlerin içerisinde daha fazla oranda bulunan PLA ve PMMA polimeri için belirlenmiş olan karakteristik pikler ile çakışmış olduğu düşünülmektedir.

750 cm^{-1} ve 690 cm^{-1} 'de görülen pikler modifiye edilmiş bentonite ve modifiye edilmiş halloysitin yapılara girmesiyle oluşan sırasıyla Al-O ve Si-O fonksiyonel gruplarını göstermektedir [62].

Fonksiyonel grupların literatürdeki ve deneysel çalışmadaki IR spektrum değerleri Çizelge 6.6'da verilmiştir.



Şekil 6.2. Bentonit katkılı nanokompozitlere ait FTIR eğrileri (a) PMMA/PLA/bentonit %10 (in-situ); (b) PMMA/PLA/%10 Bentonit (çözültide harmanlama)



Şekil 6.3. HNT katkılı nanokompozitlere ait FTIR eğrileri (a) PMMA/PLA/halloysit%10 (in-situ); (b) PMMA/PLA/%10 Halloysit (çözültide harmanlama)

Çizelge 6.6. Fonksiyonel grupların IR spektrumları [59, 63, 64]

Dalga Boyu (cm ⁻¹)		Grup
Literatür	DeneySEL	
3000-2800	3000	-CH ₃
3000-2800	2925, 2854	=CH-
1870-1650	1755, 1730	C=O
1550-1300	1455	O-CH ₃

Çizelge 6.6. (devam). Fonksiyonel grupların IR spektrumları [59, 63, 64]

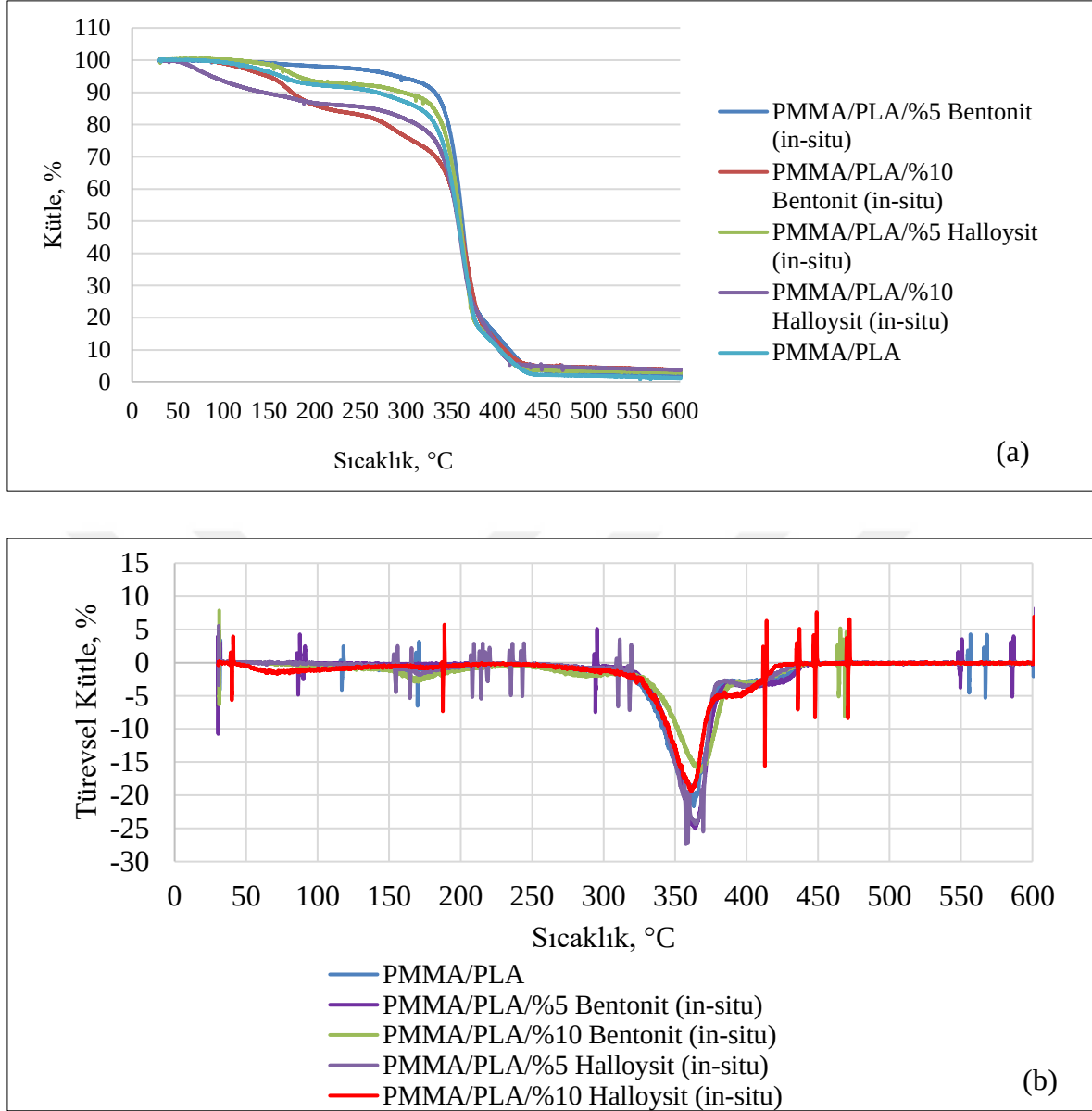
Dalga Boyu (cm ⁻¹)		Grup
Literatür	Deneyisel	
1550-1300	1384, 1360	CH ₃
1300-1000	1130, 1210	C–O–C
1100-650	1086, 1044	C-H
700-757	750	Al–O
775-600	690	Si–O

6.7. TGA Analizi Sonuçları

Elde edilen polimerin ve polimerik nanokompozitlerin TGA analizleri Perkin Elmer STA 6000 TGA-FTIR cihazında ODTÜ-MERLAB’da yaptırılmıştır. Analizler azot gazı ortamında, 25 °C - 600 °C aralığında ve 10°C/dakika ısıtma hızında yaptırılmıştır.

Şekil 6.4’te sentezlenen PMMA/PLA ve in-situ (yerinde) yöntemiyle sentezlenen nanokompozitlerinin sıcaklık değişimlerine karşı oluşan kütle kayıplarına ait eğrilerin çizilmesiyle TGA termogramları elde edilmiştir. Bu termogramlardan bozunmaya başladıkları sıcaklık, %50 kütle kaybının olduğu sıcaklık, bozunmanın bittiği noktadaki sıcaklık ve bozunmamış kütle miktarları okunmuş ve bu değerler Çizelge 6.7’de verilmiştir.

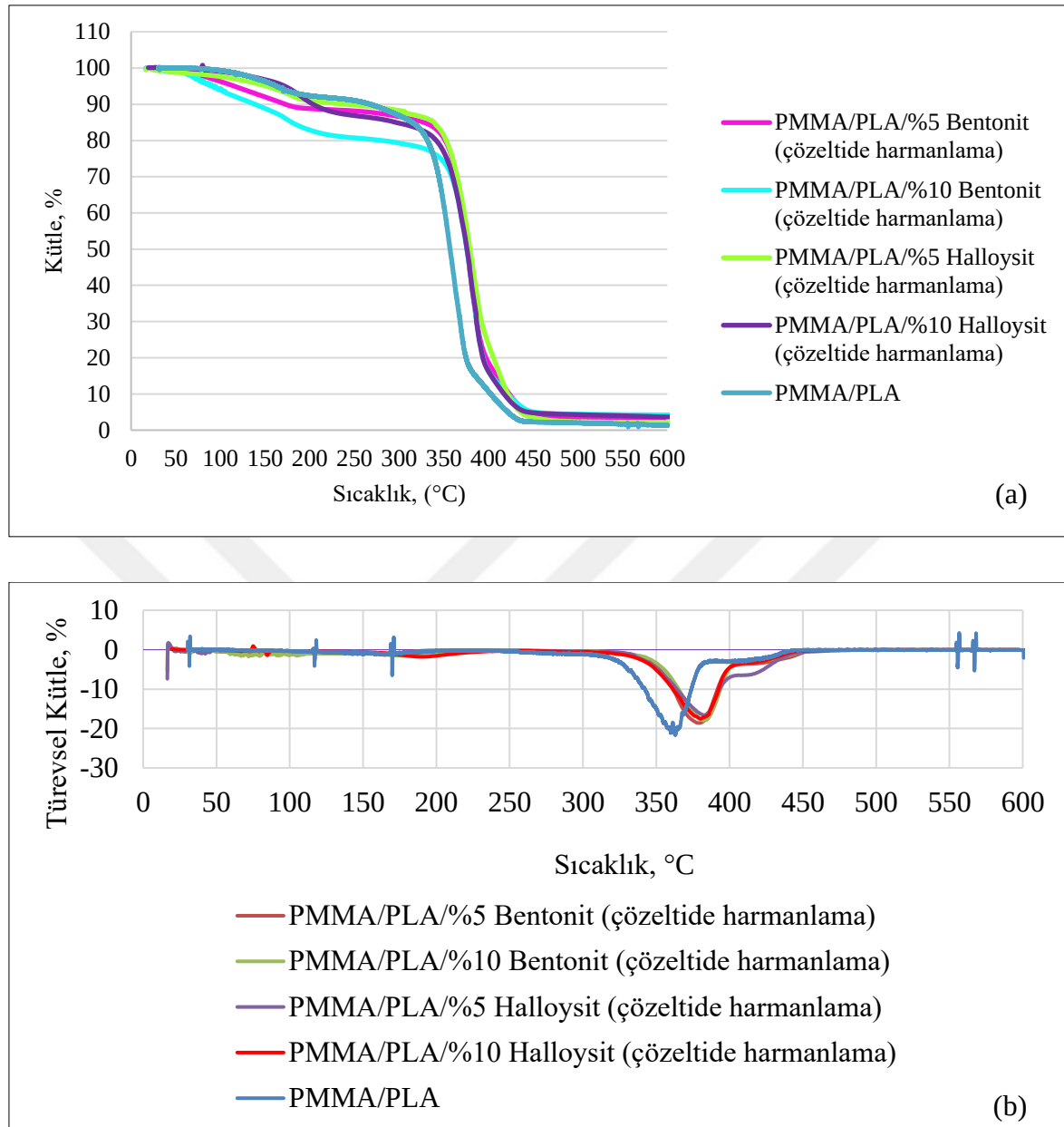
Çözeltide harmanlama yöntemiyle elde edilen nanokompozitlerin de TGA termogramları ve türevsel kütle/sıcaklık eğrisi Şekil 6.5’de ve bu termogramlardan elde edilen değerler Çizelge 6.8’de verilmiştir.



Şekil 6.4. In-situ yöntemiyle üretilen nanokompozitlerin (a) TGA termogramı (b) türevsel kütle/sıcaklık eğrisi

Çizelge 6.7. PMMA/PLA ve nanokompozitlere ait (in-situ yöntemi) TGA sonuçları

Numune	Başlangıç bozunma sıcaklığı (°C)	Bitiş bozunma sıcaklığı (°C)	Bozunmadan kalan kütle miktarı (%)	%50 kütle kaybı sıcaklığı (°C)
PMMA/PLA	310	435	1,309	357
PMMA/PLA/%5 Bentonit	315	436	1,099	358
PMMA/PLA/%10 Bentonit	334	442	3,645	361
PMMA/PLA/%5 Halloysit	333	438	2,967	360
PMMA/PLA/%10 Halloysit	312	417	3,855	356



Şekil 6.5. Çözültide harmanlama yöntemiyle üretilen nanokompozitlerin (a) TGA termogramı (b) türevsel kütle/sıcaklık eğrisi

Çizelge 6.8. PMMA/PLA ve nanokompozitlere ait (çözültide harmanlama yöntemi) TGA sonuçları

Numune	Başlangıç bozunma sıcaklığı (°C)	Bitiş bozunma sıcaklığı (°C)	Bozunmadan kalan kütle miktarı (%)	%50 kütle kaybı sıcaklığı (°C)
PMMA/PLA	310	435	1,309	357
PMMA/PLA/%5 Bentonit	345	448	4,374	375
PMMA/PLA/%10 Bentonit	355	452	3,243	383
PMMA/PLA/%5 Halloysit	339	445	2,621	380
PMMA/PLA/%10 Halloysit	344	449	3,504	384

PMMA/PLA ve in-situ yöntemiyle elde edilmiş nanokompozitlerin TGA termogramları ve türevsel kütle/sıcaklık eğrisi incelendiğinde (Şekil 6.4) devamlı bir kütle kaybının söz konusu olduğu görülmüştür. PMMA/PLA polimerinin ilk kütle kaybı 310°C civarında gerçekleşirken, bentonit ve HNT katkılı nanokompozitlerde ise ilk kütle kayıplarının polimere göre daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştikleri tespit edilmiştir. Fakat çözeltide harmanlama üretim yöntemi ile elde edilen nanokompozitlere ait TGA termogramları ve türevsel kütle/sıcaklık eğrisi incelendiğinde (Şekil 6.5) 150-200°C aralığında polimerik nanokompozitlerin ilk aşamada az bir miktar kütle kaybına uğradıkları tespit edilmiştir. Nanokompozit numuneler içerisinde kalan ve yeterince uzaklaştırılamamış olan uçucu bileşenlerin ilk olarak yapıdan ayrılması bu kütle kaybının nedeni olarak düşünülmektedir. In-situ ve çözeltide harmanlama yöntemleri ile üretilen polimerik nanokompozitlerde yapıya giren bentonit ve HNT miktarlarının artmasıyla, bozunmadan kalan madde miktarının da arttığı gözlemlenmiştir. Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen numunelerin başlangıç bozunma sıcaklıklarındaki daha yüksek orandaki artış bu yöntemle elde edilen nanokompozitlerin in-situ yöntemiyle elde edilen nanokompozitlere oranla daha yüksek termal dayanıma sahip olduklarını düşündürmektedir.

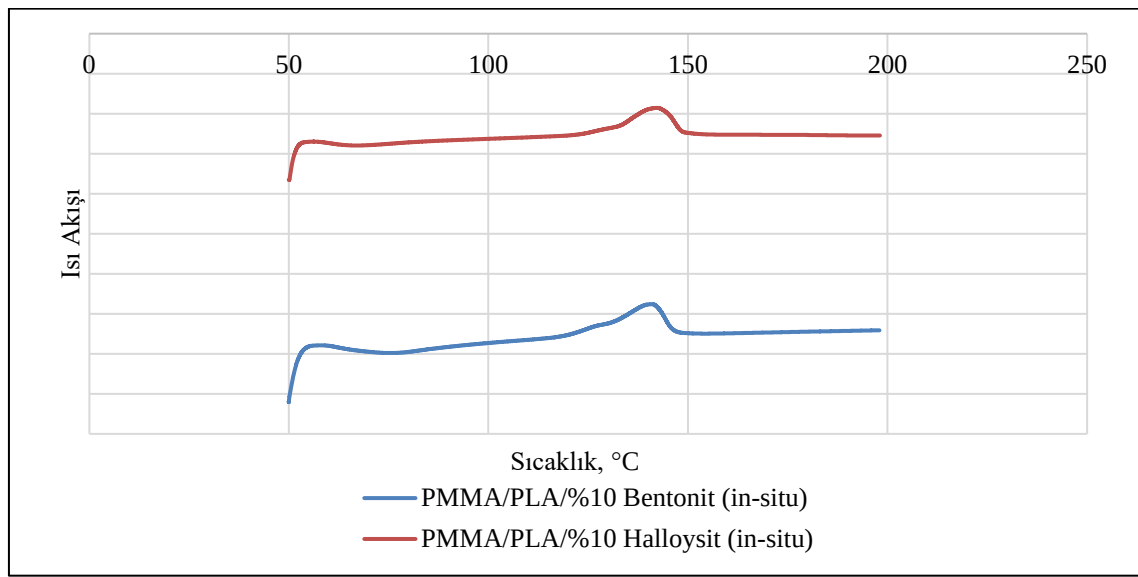
Polimerik nanokompozitlere ait TGA termogramları EK 5'te verilmiştir.

6.8. DSC Analizi Sonuçları

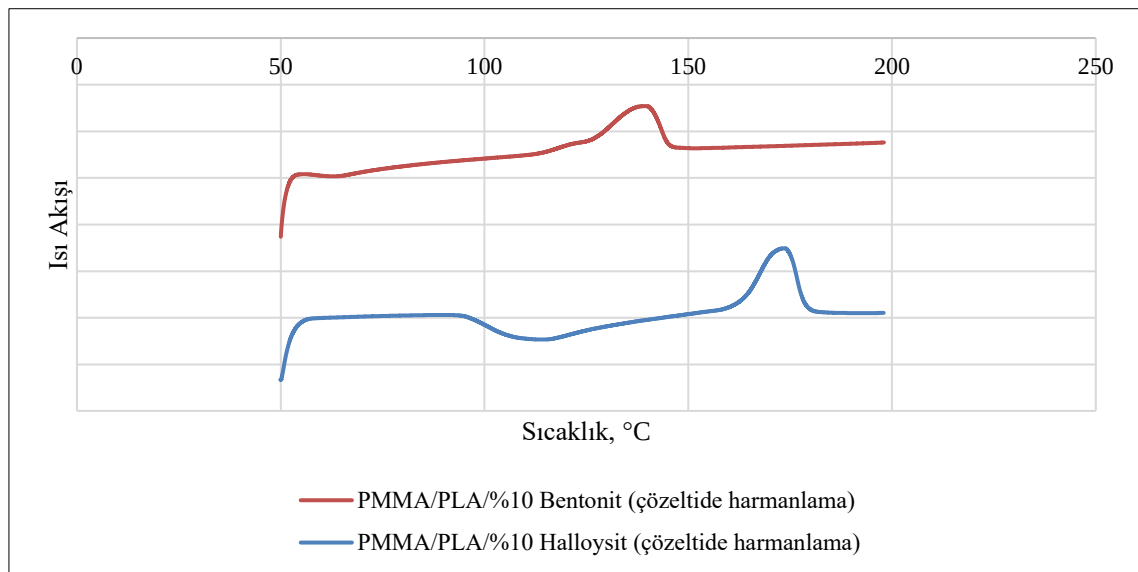
Sentezlenen polimerin ve polimerik nanokompozitlerin DSC analizleri TA Instruments DSC250 cihazında ODTÜ-MERLAB'da yaptırılmıştır. Analizler azot gazı ortamında, 50°C - 200 °C aralığında ve 10°C/dakika ısıtma hızında yaptırılmıştır.

Camsı geçiş sıcaklığı ve erime noktalarını tayin etmek amacıyla; in-situ ve çözeltide harmanlama yöntemleriyle üretilen %10 HNT ve %10 bentonit katkılı polimerik nanokompozitlere ait DSC eğrileri Şekil 6.6, Şekil 6.7 ve EK-6'da verilmiş olup, eğrilerden okunan erime sıcaklıkları Çizelge 6.9 da verilmiştir. PMMA'nın camsı geçiş sıcaklığı 114°C, PLA'nın camsı geçiş sıcaklığı ise 60°C'dir. Fakat camsı geçiş sıcaklığı (T_g) sadece çözeltide harmanlama üretim yöntemiyle üretilen PMMA/PLA/%10 Halloysit numunesinin analizinde 97°C olarak tespit edilmiş olup diğer numunelere ait eğrilerde gözlenmemiştir. Bu durum şu şekilde açıklanabilir; interkalasyon söz konusu olduğunda DSC eğrisinde T_g kaybolmuş gibi görünebilmektedir, çünkü moleküller iki boyutlu

galeriye hapsoldüklerinden geçişler mevcut oldukları halde T_g gözlenememektedir [63]. Yapılan değerlendirmelere göre polimerik nanokompozitlerin daha yüksek erime sıcaklıklarına sahip oldukları ve halloysit katkısının bentonit katkısına göre erime sıcaklığını daha fazla arttırdığı tespit edilmiştir. Özellikle çözeltide harmanlama yöntemi ile sentezlenen %10 HNT içeren nanokompozit 173,48 °C değerindeki erime sıcaklığı ile dikkat çekmektedir. Kil katkı maddesinin eklenmesiyle ısıl kararlılığın olumlu yönde etkilendiği ve numunenin daha dayanıklı hale geldiği yani termal kararlılığın arttığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 6.6. Nanokompozitlerin DSC eğrisi (in-situ)



Şekil 6.7. Nanokompozitlerin DSC eğrisi (çözeltide harmanlama)

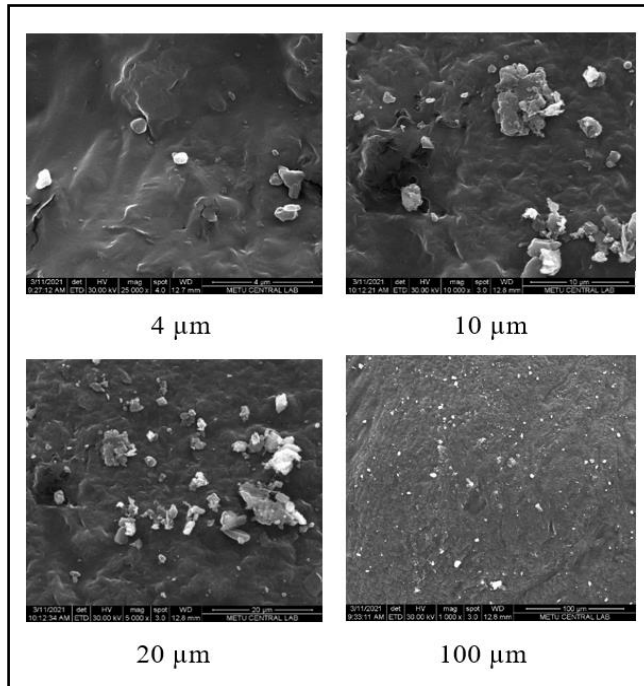
Çizelge 6.9. Polimerik nanokompozitlerin erime sıcaklıkları

Numune	Yöntem	Erime Sıcaklığı (°C)
PMMA/PLA/%10 Bentonit	Yerinde (In-Situ) Polimerizasyon	140,61
PMMA/PLA/%10 Halloysit	Yerinde (In-Situ) Polimerizasyon	142,20
PMMA/PLA/%10 Bentonit	Çözeltide Harmanlama	139,02
PMMA/PLA/%10 Halloysit	Çözeltide Harmanlama	173,48

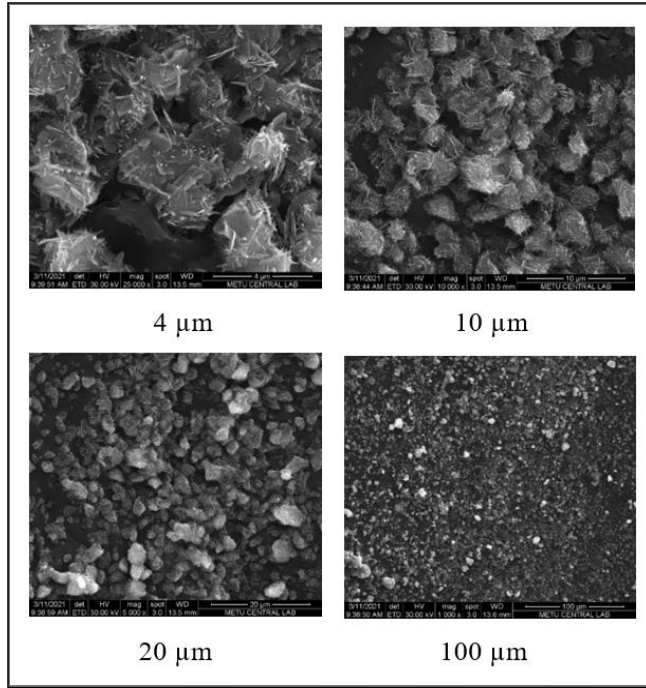
6.9. SEM Analizi Sonuçları

Matris yapısına takviye edici malzeme olarak modifiye edilmiş HNT ve bentonit eklenmesinin sonucunda yapıda gelişen fiziksel değişiklikleri ve polimerik nanokompozitlerin yüzeysel yapılarını incelemek amacıyla ODTÜ-MERLAB'da, QUANTA 400F Field Emission SEM cihazı ile SEM görüntüleri elde edilmiştir.

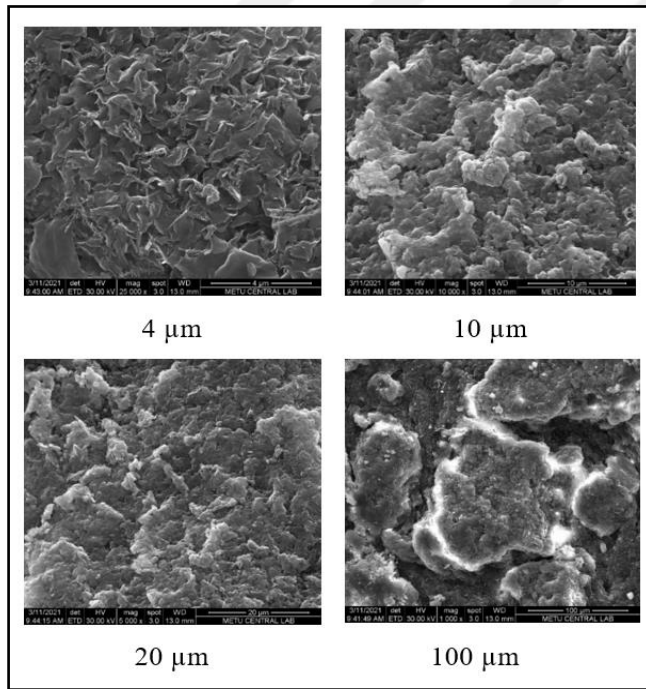
In-situ ve çözeltide harmanlama üretim yöntemleriyle sentezlenen polimerik nanokompozitlerin SEM görüntüleri Resim 6.1, Resim 6.2, Resim 6.3 ve Resim 6.4'te gösterilmiştir.



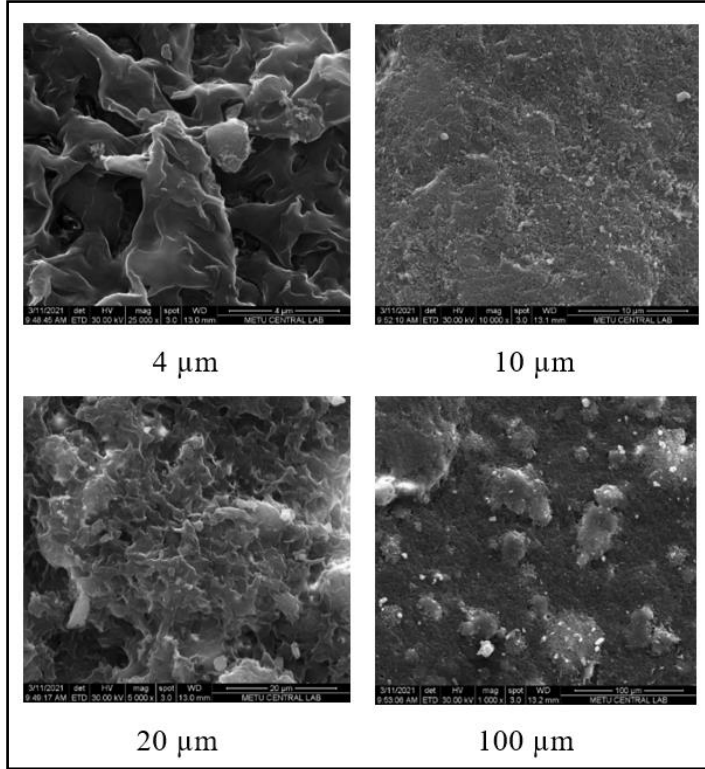
Resim 6.1. In-situ yöntemiyle sentezlenen PMMA/PLA/%10 Bentonit nanokompozitinin SEM görüntüleri



Resim 6.2. In-situ yöntemiyle sentezlenen PMMA/PLA/%10 Halloysit nanokompozitinin SEM görüntüleri



Resim 6.3. Çözeltide harmanlama yöntemiyle sentezlenen PMMA/PLA/%10 Bentonit nanokompozitinin SEM görüntüleri



Resim 6.4. Çözeltide harmanlama yöntemiyle sentezlenen PMMA/PLA/%10 Halloysit nanokompozitinin SEM görüntüleri

In-situ üretim yöntemiyle sentezlenen polimerik nanokompozit numunelerdeki dağılım, çözeltide harmanlama üretim yöntemiyle sentezlenen polimerik nanokompozit numunelere göre daha net şekilde görülmektedir. Ayrıca polimerik nanokompozitlerde dağılımının homojen olmadığı görülmüştür. Kil miktarı arttıkça kümeleşmenin (topaklanma) arttığı görülmektedir. %5 HNT ve %5 bentonit içeren numunelerin %10 HNT ve %10 bentonit içeren numunelere göre daha iyi dağılım gösterdiği tespit edilmiştir.

Diğer nanokompozitlere ait SEM görüntüleri EK-7’de verilmiştir.

6.10. Sertlik Analizi Sonuçları

PMMA polimeri, in-situ ve çözeltide harmanlama üretim yöntemleriyle sentezlenen kil katkılı polimerik nanokompozitlerin sertlik ölçüm analizleri Bareiss HPE II marka Shore-D sertlik analizi cihazı ile yapılmıştır. Analiz sonuçları Çizelge 6.10’da verilmiştir.

Çizelge incelendiğinde kil katkılı polimerik nanokompozitlerin mekanik dayanımlarının saf polimere oranla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Polimerik nanokompozit sentezleme yöntemleri kıyaslandığında in-situ üretim yöntemiyle sentezlenen nanokompozitlerin çözeltide harmanlama üretim yöntemiyle sentezlenen nanokompozitlere oranla daha yüksek mekanik dayanıma sahip oldukları görülmüştür. Halloysit kil katkılı polimerik nanokompozitlerin sertlik değerlerinin, bentonit kil katkılı polimerik nanokompozitlere göre daha fazla olduğu görülmüştür. Ayrıca bentonit kil katkılı nanokompozitler ve halloysit kil katkılı nanokompozitler kendi içlerinde kıyaslandığında; HNT katkısının bentonit katkısına göre sertlik değerini daha olumlu yönde etkilediği fakat %10 HNT (in-situ) yüklemesinin nanokompozit malzemenin mekanik dayanımını azalttığı sonucuna varılmıştır.

Çizelge 6.10. Nanokompozitlerin Shore D sertlik değerleri tablosu

Yöntem	Numune	Sertlik
Emülsiyon Polimerizasyonu	PMMA	14,8
Emülsiyon Polimerizasyonu	PMMA/PLA	17,4
Çözeltide Harmanlama	PMMA/PLA/%5 Bentonit	19,1
	PMMA/PLA/%10 Bentonit	20,3
In-Situ (Yerinde)	PMMA/PLA/%5 Bentonit	31,2
	PMMA/PLA/%10 Bentonit	35,1
Çözeltide Harmanlama	PMMA/PLA/%5 Halloysit	21,6
	PMMA/PLA/%10 Halloysit	23,9
In-Situ (Yerinde)	PMMA/PLA/%5 Halloysit	35,3
	PMMA/PLA/%10 Halloysit	31,2

6.11. Biyobozunurluk Ölçüm Sonuçları

Özellikleri Çizelge 6.11’de verilen kaktüs toprağına ve humuslu toprağı gömülen tüm numune çeşitleri, 6 ay boyunca 60 günde bir tartılmış olup tartım sonuçları Çizelge 6.12 ve Çizelge 6.13’de ve bu sonuçlara göre elde edilen biyobozunurluk eğrileri Şekil 6.8 ve Şekil 6.9’da verilmiştir. Kaktüs toprağının humuslu toprağı göre biyobozunurluk için daha iyi bozunma ortamı sağladığı ve kil katkısının saf polimere göre bozunma miktarını arttırdığı ve %10 kil katkı maddesi içeren nanokompozitlerin %5 kil katkılı

nanokompozitlere göre toprakta bozunma miktarının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. PLA parçalanması esnasında öncelikle PLA zincirleri hidroliz olur ve sıcaklık, nem ve asit/baz yardımıyla mikroorganizmalar parçalanmayı hızlandırır. Ayrıca parçalanma için PLA'da bulunan ester bağlarının hidrolizinin hızlanması da bir başka önemli noktadır [63]. Kil katkısı arttıkça, kütle kaybının artması killerin ester bağları üzerine olan etkisine bağlanmaktadır. Kullanılan killerin ester bağları kırma üzerine aynı oranda etki etmemesi sebebiyle ise bentonit ve halloysit katkılı nanokompozitlere ait kütle kayıpları incelendiğinde farklı sonuçlar elde edildiği gözlemlenmiştir. Yöntemler arasında kıyaslama yapıldığında ise çözeltide harmanlama yöntemiyle elde edilen polimerik nanokompozitlerin in-situ yöntemi ile sentezlenen diğer nanokompozitlere göre daha yüksek oranda bozunduğu ve modifiye bentonit içeren nanokompozitlerin modifiye HNT içerenlere göre daha hızlı bozunduğu sonucu elde edilmiştir.

Çizelge 6.11. Topraklara ait özellikler

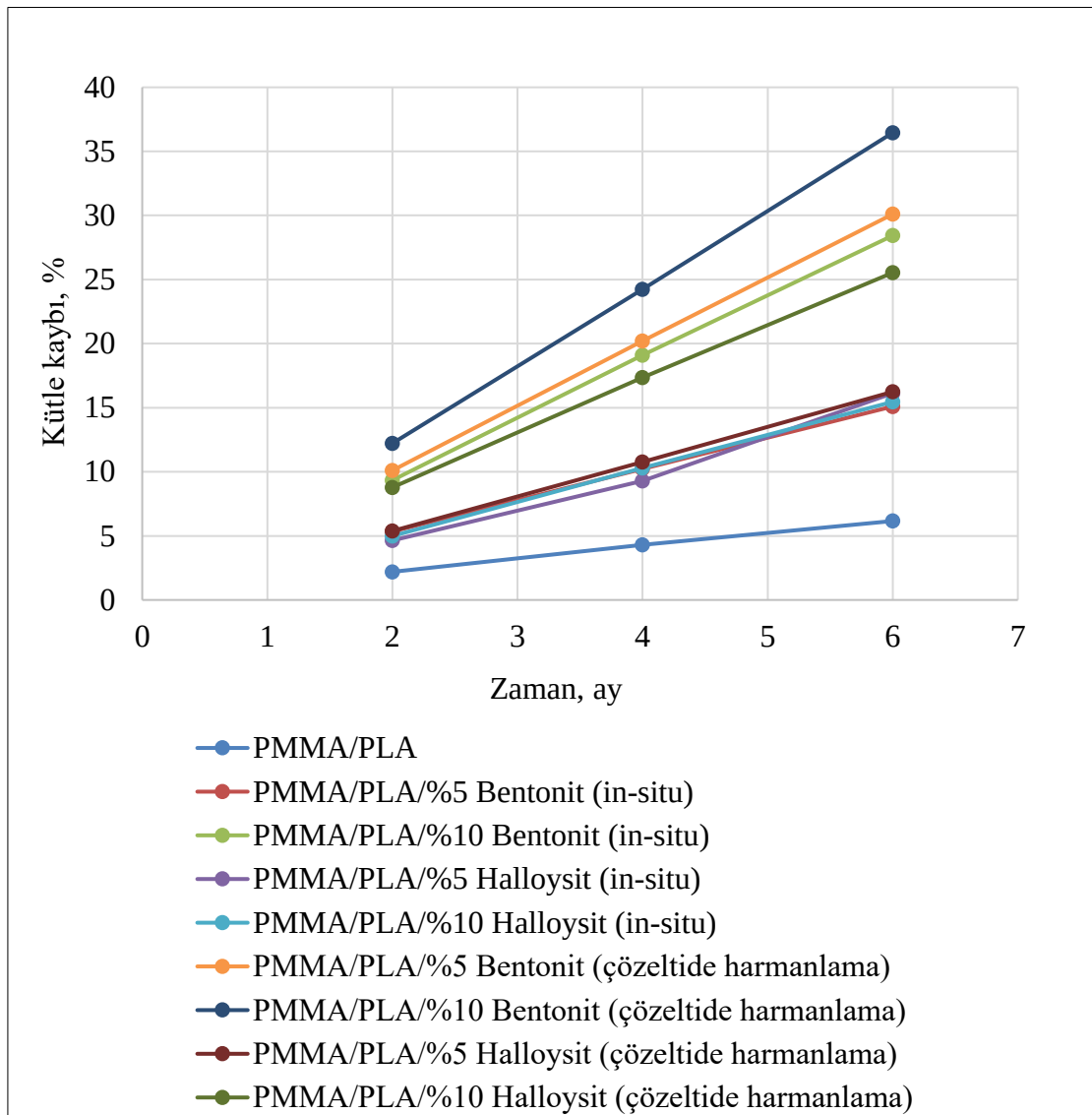
Toprak Çeşidi	Toprak Özelliği
Kaktüs Toprağı	pH = 5-7,5 dS/m; ec = %1; organik karbon=%16; hümkik + fülvik = %22; organik azot = %0,9; toplam azot = 100000 mg/kg; toplam fosfor penta oksit = 2000 mg/kg; suda çözünür potasyum oksit = 3200 mg/kg; suda çözünür kalsiyum oksit = 22000 mg/kg
Humuslu Toprak	pH = 5,5-6,0 dS/m; ec = 1-1,2 mm hos/cm; inorganik azot = 40-50 ppm; fosfor = 15-20 ppm; potasyum = 70-100 ppm; kalsiyum = 40-60 ppm; magnezyum = 20-25 ppm

Çizelge 6.12. Kaktüs toprağına gömülen numunelere ait tartım sonuçları

	Toprak çeşidi					
	Kaktüs					
Yöntem	Numune Çeşidi	İlk tartım (g)	2. ay tartım (g)	4. ay tartım (g)	6. ay tartım (g)	Kütle kaybı (%)
Emülsiyon polimerizasyonu	PMMA/PLA	1,185	1,159	1,134	1,112	6,16
In-situ (yerinde)	PMMA/PLA/%5 Bentonit	0,861	0,815	0,773	0,731	15,09
	PMMA/PLA/%10 Bentonit	1,231	1,116	0,996	0,881	28,43
	PMMA/PLA/%5 Halloysit	0,775	0,739	0,703	0,665	14,19
	PMMA/PLA/%10 Halloysit	1,242	1,180	1,114	1,050	15,45

Çizelge 6.12. (devam) Kaktüs toprağına gömülen numunelere ait tartım sonuçları

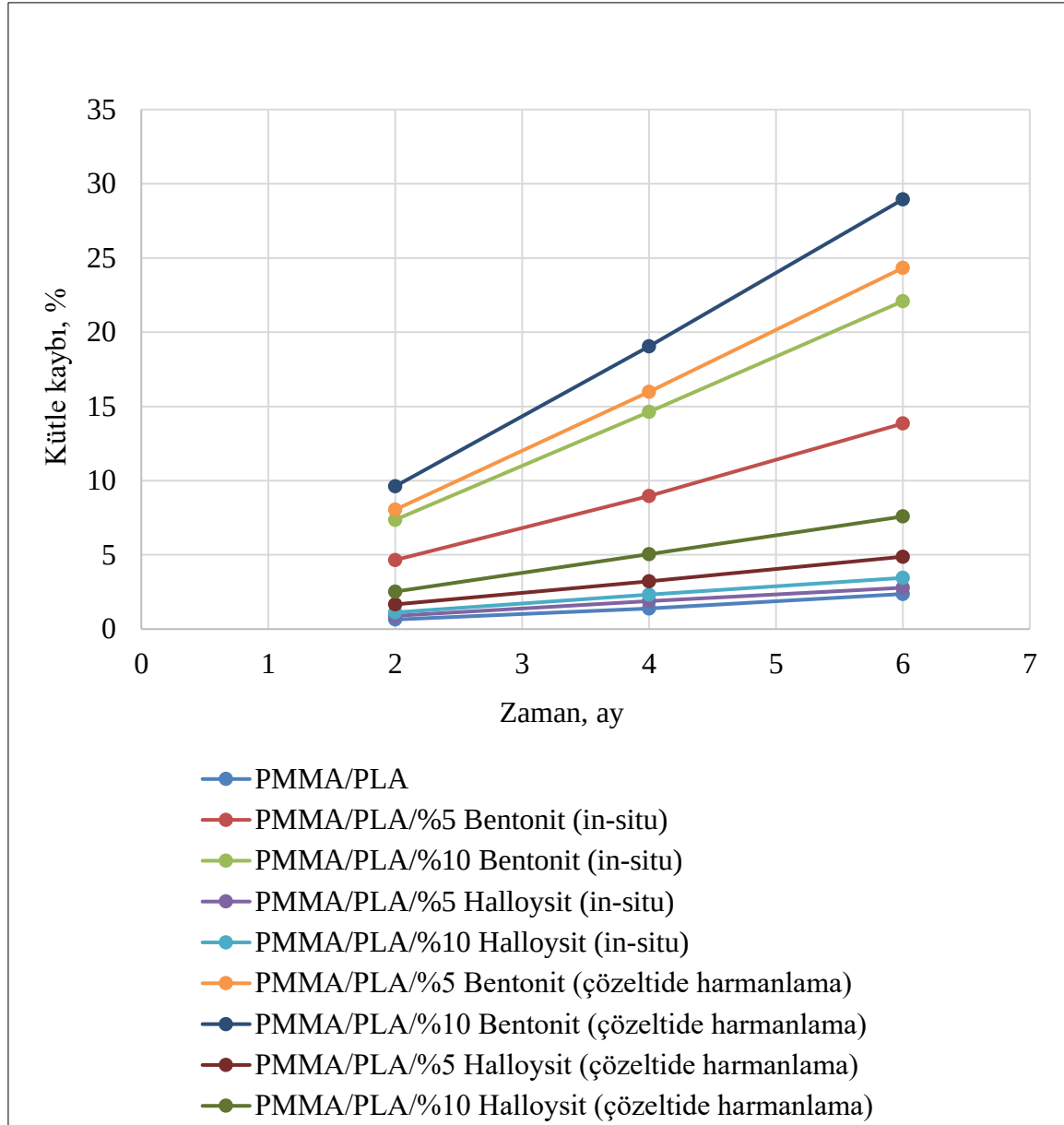
	Toprak çeşidi					
	Kaktüs					
Çözeltilde harmanlama	PMMA/PLA/%5 Bentonit	0,970	0,872	0,774	0,678	30,10
	PMMA/PLA/%10 Bentonit	0,982	0,862	0,744	0,624	36,45
	PMMA/PLA/%5 Halloysit	0,948	0,897	0,846	0,794	16,24
	PMMA/PLA/%10 Halloysit	0,979	0,893	0,809	0,729	25,53



Şekil 6.8. Nanokompozitlere ait zamana bağlı kütle kaybı eğrisi (kaktüs toprağında)

Çizelge 6.13. Humuslu toprağa gömülen numunelere ait tartım sonuçları

	Toprak çeşidi					
	Humus					
Yöntem	Numune Çeşidi	İlk tartım (g)	2. ay tartım (g)	4. ay tartım (g)	6. ay tartım (g)	Kütle kaybı (%)
Emülsiyon polimerizasyonu	PMMA/PLA	0,930	0,924	0,917	0,908	2,36
In-situ (yerinde)	PMMA/PLA/%5 Bentonit	0,881	0,840	0,802	0,759	13,84
	PMMA/PLA/%10 Bentonit	1,168	1,082	0,997	0,910	22,08
	PMMA/PLA/%5 Halloysit	0,897	0,889	0,880	0,872	2,78
	PMMA/PLA/%10 Halloysit	1,246	1,232	1,217	1,203	3,45
Çözeltide harmanlama	PMMA/PLA/%5 Bentonit	1,007	0,926	0,846	0,762	24,32
	PMMA/PLA/%10 Bentonit	1,102	0,996	0,892	0,783	28,94
	PMMA/PLA/%5 Halloysit	0,902	0,887	0,873	0,858	4,87
	PMMA/PLA/%10 Halloysit	0,870	0,848	0,826	0,804	7,58



Şekil 6.9. Nanokompozitlere ait zamana bağlı kütle kaybı eğrisi (humuslu toprakta)

7. TARTIŞMA

Yapılan çalışmalarda ilk olarak emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle MMA monomerinden PMMA polimeri sentezi gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar 75°C’de su dağıtıcı ortamında 5 saat reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir. Deneylerde başlatıcı olarak 1/200 başlatıcı/monomer molar oranında KPS ve emülsiyon yapıcı olarak SDS (monomere göre kütlece %3) kullanılmıştır.

Takviye malzemesi olarak HNT ve bentonit kullanılarak sentezlenen nanokompozitler in-situ ve çözeltide harmanlama üretim yöntemleri ile elde edilmişlerdir. HNT ve bentonit kullanılmadan önce modifikasyon işlemine tabi tutulmuşlardır. Bu işlemin amacı katkı maddelerinin tabakalar arası mesafelerinin açılması ve polimer içindeki dağılımlarının iyileşmesidir. DMSO ile HNT, CTAB ile bentonit yüzey modifikasyonları gerçekleştirilmiştir.

HNT ve bentonit modifikasyonlarında tabakalar arası uzaklığın ne oranda açıldığını incelemek amacıyla daha önce yapılmış olan benzer çalışmalara [22,58] ait XRD analizlerinin sonuçları değerlendirilmiştir. Bu çalışmalarda tabakalar arası mesafenin ne kadar açıldığını hesaplayabilmek için Bragg yasasından faydalanılmıştır. Katmanlar ve tabakalar arasındaki güçlü hidrojen bağları sebebiyle HNT’nin en üstündeki katmanında yüzeysel modifikasyonun olabilme ihtimali bildirilmektedir. Saf HNT’de tabakalar arası uzaklık 7,486 Å° iken modifiye edilmiş HNT’de tabakalar arası uzaklığın 11,282 Å° olduğu ve DMSO modifikasyonu ile HNT katmanlarının ortalama 1,5 kat açıldığı belirtilmektedir [22]. Bentonitin ise tabakalar arası mesafe değeri 14,86 Å°, modifiye edilmiş bentonit için mesafe değeri 30.43 Å° olarak verilmektedir. Bentonitin CTAB ile modifikasyonundan sonra saf bentonite göre tabakalar arası mesafesinin ortalama 2 kat açıldığı sonucu görülmektedir [58]. Bildirilen analiz sonuçlarına göre modifikasyon işlemi tabakalar arası uzaklığı artırmak için seçilecek başarılı bir yol olarak dikkat çekmektedir.

Modifikasyon işlemlerinden sonra polimere göre kütlece %5, %10 oranlarında HNT içeren ve kütlece %5, %10 oranlarında bentonit içeren polimerik nanokompozitler in-situ ve çözeltide harmanlama üretim yöntemleriyle sentezlenmişlerdir. Daha sonra sentezlenen yapılara çözücü ortamında PLA eklenmiştir. Elde edilen polimerik

nanokompozitlerin yüzeysel özellikleri, termal ve mekanik dayanımları için karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Ayrıca polimerik nanokompozitlerin biyobozunurluk özelliklerini incelemek için toprak testi yapılmıştır.

Polimer ve polimerik nanokompozitlerin sentezleri esnasında reaktörden 1 saat aralıklarla alınan numuneler ile yüzde monomer dönüşüm oranlarının incelenmeleri neticesinde, polimerleşme reaksiyonu başladıktan 1 saat sonra alınan numunede yüzde monomer dönüşümünün yüksek bir seviyeye ulaştığı ve daha sonraki saatlerde alınan numunelerde yüzde monomer dönüşümünün kademeli bir şekilde yavaşlayarak arttığı tespit edilmiştir. In-situ üretim yöntemiyle sentezlenen polimerik nanokompozitlerin yüzde monomer dönüşümlerinin saf polimere göre daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. %10 bentonit katkısı ile %5 bentonit katkısı içeren nanokompozitlerin yüzde monomer dönüşümleri arasında büyük bir fark tespit edilmemiştir. Fakat HNT miktarının belli bir değerden sonra artmasıyla yüzde monomer dönüşümü oranının doğru orantılı olarak artmadığı, aksine belli bir miktarın üstünde HNT'nin eklenmesi nanokompozitin yüzde monomer dönüşümü oranına negatif yönde etki yaptığı tespit edilmiştir. En yüksek yüzde monomer dönüşümü %92,89 ile %5 HNT içerikli polimerik nanokompozitte hesaplanırken %10 HNT içerikli nanokompozitte ise dönüşüm %74,33'e düşmüştür. Bu durum HNT'nin fazla miktarda takviye edici malzeme olarak eklenmesinin nanokompozit malzemenin oluşması için gereken matris/takviye oranını bozarak polimerik nanokompozit malzeme sentezini yavaşlatması olarak yorumlanmaktadır.

Sentezlenen saf PMMA ve in-situ yöntemiyle üretilen nanokompozitlerin viskozite ortalama molekül ağırlık hesaplamaları yapıldığında, nanokompozitlerin viskozite ortalama molekül ağırlıklarının polimere göre düşük olduğu verisi elde edilmiştir. Bu sonucun sebebi polimer yapılarının yüksek molekül ağırlığında uzun zincir yapılarına sahip olması fakat polimerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiği ortama kil gibi takviye edici malzemelerin ilavesinin uzun zincir oluşmasını engelleyerek daha kısa zincirli polimerik nanokompozit yapıları oluşturması ile açıklanmaktadır. Zincir boyu kısaldıkça yapının molekül ağırlığı azalmakla birlikte takviye edici malzemedan kaynaklı polimerik nanokompozit malzemenin mekanik dayanıklılığı artmaktadır. Çözeltide harmanlama yöntemi, PMMA polimerine çözücü içerisinde kil katkısının sonradan eklenmesiyle gerçekleştiği için bu metodla elde edilen polimerik nanokompozitlerin viskozite ortalama

molekül ağırlıkları emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilen saf PMMA'nın viskozite ortalama molekül ağırlığı ile aynıdır.

Elde edilen polimerik nanokompozitlerin ve saf polimerin termal dayanımlarını kıyaslamak için TGA analizleri yaptırılmış ve oluşturulmuş termogram eğrilerine bakılarak numuneye ait bozunma başlangıç sıcaklığı, bozunma bitiş sıcaklığı ve bozunmadan kalan madde miktarı tayin edilmiştir. Nanokompozitleri biyobozunur hale getirmek için eklediğimiz PLA'nın dezavantajı ise numunelerin dayanımlarını düşürmek olarak karşımıza çıkmaktadır. Saf polimer ve in-situ yöntemiyle elde edilmiş nanokompozitlerin TGA eğrileri incelendiğinde devamlı bir kütle kaybının söz konusu olduğu görülmüştür. PMMA/PLA polimerinin ilk kütle kaybı 310°C civarında gerçekleşirken, bentonit ve HNT katkılı nanokompozitlerde ise ilk kütle kayıplarının polimere göre daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştikleri tespit edilmiştir. Çözeltide harmanlama üretim yöntemi ile elde edilen nanokompozitlere ait TGA eğrileri incelendiğinde 150-200°C aralığında polimerik nanokompozitlerin ilk aşamada az bir miktar kütle kaybına uğradıkları görülmüştür. Polimerik nanokompozitlerde yapıya giren bentonit ve HNT miktarı arttıkça, bozunmadan kalan madde miktarının da arttığı tespit edilmiştir. Çözeltide harmanlama yöntemiyle elde edilen numunelerin başlangıç bozunma sıcaklıklarındaki daha yüksek orandaki artış bu yöntemle elde edilen nanokompozitlerin in-situ yöntemiyle elde edilen nanokompozitlere oranla daha yüksek termal dayanıma sahip olduklarını düşündürmektedir. Ayrıca çözeltide harmanlama yöntemiyle elde edilen halloysit katkılı polimerik nanokompozitlerde katkı miktarının %5'in üzerine çıkmasının, termal dayanıklılığı olumsuz yönde etkilediği görülmüştür. Elde ettiğimiz sonuçlar literatürdeki diğer çalışmalar ile örtüşmektedir. Akçay çalışmasında %5 bentonit içeren PMMA sentezlemiştir ve bentonitin PMMA'nın termal bozunma sıcaklığını artırdığını belirtmiştir [16].

DSC sonuçları incelendiğinde; HNT ve bentonit katkısının, saf polimere göre polimerik nanokompozitlerdeki termal dayanımı artırdığı ve erime sıcaklığını yükselttiği tespit edilmiştir. Camsı geçiş sıcaklığı sadece bir numunede tespit edilmiş olup, interkalasyon sebebiyle camsı geçiş sıcaklığı diğer numunelerde gözlemlenmemiştir. Kurt PMMA/OMTAB nanokompozitini incelediği çalışmasında, kil katkısı arttıkça malzemenin termal dayanıklılığının arttığı sonucunu elde etmiştir [10]. Başka bir

çalışmada ise DSC sonuçlarına göre HNT katkısının camsı geçiş sıcaklığını artırdığı bildirilmiştir [11].

Yapılan FTIR analizleri incelendiğinde; PMMA için yaklaşık 1730 cm^{-1} civarında polimerlerde net şekilde görülen keskin pikler polimer yapısında bulunan metilmetakrilat monomerlerinin varlığını gösteren C=O ve de C-O karakteristik pikleridir [62]. Kompozitin yapısında bulunan PMMA ve PLA yapılarında karakteristik pik olan ester grubuna ait C=O fonksiyonel grupları birbiri üzerine çakışmış şekildedir ve pikin uç kısmında çatallaşma oluşmuştur. Bu nedenle C=O karakteristik gerilme pikleri PLA için 1755 cm^{-1} dalga boyunda şiddetli pikler olarak gözlenmiştir. Ayrıca polimerlerde yaklaşık 3000 cm^{-1} 'lerde görülen pikler polimer yapısındaki C-H gerilmesini gösteren piklerdir. Nanokompozitlerde 1044 cm^{-1} dalga boyunda keskin bir şekilde görülen pikler ise silikat tabakasının gerilme titreşimini göstermektedir. 750 cm^{-1} ve 690 cm^{-1} 'de dalga boylarında görülen pikler modifiye edilmiş bentonitin ve modifiye edilmiş halloysitin yapılarla girmesiyle oluşan sırası ile Al-O ve Si-O fonksiyonel gruplarını göstermektedir. Özellikle polimerik nanokompozitin yapısında görülmekte olan bu pikler HNT'nin ve bentonitin başarılı şekilde polimer matrisine katıldığını sergilemektedir.

SEM analizleri incelendiğinde, in-situ üretim yöntemi ile elde edilen nanokompozitlerin çözeltide harmanlama üretim yöntemi ile elde edilen nanokompozitlere göre daha net görüntüler verdikleri görülmüştür. In-situ üretim yöntemiyle sentezlenen polimerik nanokompozitlerde HNT ve bentonit dağılımları kendi aralarında kıyaslandığında HNT'nin bentonite göre daha homojen bir dağılım gösterdiği fakat genel olarak ikisinin de homojen dağılıma sahip olmadıkları net şekilde görülmektedir. Farklı miktarlarda kil içeren nanokompozitlerde, killerin topaklanması SEM görüntülerinde parlak noktalar olarak görülmektedir. Bu topaklanma belirtisi olan parlak alanlara, çözeltide harmanlama üretim yöntemi ile elde edilen nanokompozitlere ait SEM görüntülerinde rastlanılmaktadır. Düşük kil oranlarında partiküller kümeleşme (aglomerasyon) yapmadan PMMA matriksinde dağılmıştır. %10 bentonit ve %10 HNT içeren nanokompozitlerde, %5 bentonit ve %5 HNT içeren nanokompozitlere göre aglomerasyon yapı yoğunlaşmaktadır. Kil konsantrasyonunun artmasıyla topaklanmanın daha fazla arttığı SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. Buna göre her iki nanokompozitin yüzey morfolojisi karşılaştırılırsa, %5 bentonit ve %5 HNT içeren nanokompozitlerde daha düzgün yapılar görülmektedir. Akçay çalışmasında %5 ve %10

bentonit katkılı polimerik nanokompozitleri kıyasladığında %5 bentonitin yüzeyde homojen şekilde dağılım gösterdiğini belirterek çalışmamızla örtüşen bir sonuç vermektedir [16]. In-situ (yerinde) üretim yöntemiyle sentezlenen numunelerin yüzey yapısındaki kil dağılımını çözeltide harmanlama üretim yöntemiyle elde edilen nanokompozitlere göre daha net gözlemlenebilir oldukları tespit edilmiştir.

Sentezlenen nanokompozitlerin mekanik özellikleri Shore-D sertlik analizi ile incelenmiştir. In-situ ve çözeltide harmanlama üretim yöntemleriyle sentezlenen kütlece %5 ve %10 halloysit içeren PMMA/PLA/HNT ile kütlece %5 ve %10 bentonit içeren PMMA/PLA/Bentonit nanokompozitlerinin sertlik ölçümleri neticesinde nanokompozitlerin mekanik dayanımlarının saf PMMA'ya oranla çok daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum takviye malzemesi olarak eklenen bentonit ve HNT'lerin matris içerisine iyi şekilde yerleşerek daha sağlam bir nanokompozit yapısı oluşturduğunu göstermektedir. Polimerik nanokompozit sentezleme yöntemleri kıyaslandığında in-situ yöntemiyle elde edilen nanokompozitlerin çözeltide harmanlama yöntemiyle elde edilen nanokompozitlere göre daha fazla mekanik dayanıklılığa sahip oldukları tespit edilmiştir. Çünkü in-situ (yerinde) yönteminde takviye edici malzemenin monomere en başta katılarak polimerizasyon işleminin gerçekleşmesi, polimerik nanokompozit malzemenin yapısını fiziksel olarak daha güçlendirirken, çözelti harmanlama üretim tekniğinde ise elde edilmiş polimere çözücü ortamında sonradan takviye malzemesi olarak eklenmesinin fiziksel olarak yeterince güçlendirememesine dayandırılmaktadır. HNT'nin bentonite göre mekanik dayanımı daha çok artırdığı fakat kütlece yüzde HNT miktarları kıyaslandığında ise in-situ üretim yönteminde %5 HNT içerikli polimerik nanokompozitlerin kütlece %10 HNT içeren polimerik nanokompozitlere göre daha iyi mekanik dayanım sergiledikleri görülmüştür. Bu durumla çözeltide harmanlama üretim yönteminde karşılaşılmamıştır. Silis'in çalışmasında %5'e kadar HNT takviyesinin mekanik dayanımı artırdığı fakat %7 HNT takviyesinin mekanik dayanımı olumsuz yönde etkilediği sonucu görülmektedir [22]. Buna göre in-situ üretim yöntemi ile kütlece %5'e kadar HNT eklenmesi nanokompozitin mekanik dayanıklılığını arttırmakta fakat daha fazla HNT eklenmesinin nanokompozit yapısına zarar verdiği ve mekanik dayanımı azalttığı tespit edilmiştir.

Yapılan çalışmada biyobozunurluk kütle azalmasıyla izlenmiştir. Farklı toprak numunelerindeki mikroorganizmaların farklı biyodegradasyon yeteneğine sahip olduğu

bilindiği için deneyler kaktüs toprağı ve humuslu toprak içerisinde yapılmıştır. Biyobozunurluk çalışmaları sonucunda, PLA içeren polimerik nanokompozitlerin toprakta bozunmasının daha hızlı ve kolay olduğu, çözeltide harmanlama ile elde edilen nanokompozitlerin in-situ (yerinde) üretim yöntemi ile elde edilen nanokompozitlere göre daha hızlı bozunduğu tespit edilmiştir. 6 aylık süre sonunda kaktüs toprağında %36,45 kütle kaybı ile çözeltide harmanlama yöntemi ile üretilen PMMA/PLA/%10 Bentonit numunesinde en yüksek oranda biyobozunma gerçekleştirmiştir. Kaktüs toprağının humuslu toprağa göre biyobozunurluk için daha iyi bozunma ortamı sağladığı ve %10 kil katkılı nanokompozit malzemelerin % 5 kil katkılılara kıyasla daha yüksek kütle kaybına uğradığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca, modifiye bentonit içeren nanokompozitlerin modifiye HNT içerenlere göre daha hızlı bozunduğu görülmüştür. Biyobozunmanın hızlanmasının, katkı maddesi olarak kullandığımız kilin yapıda su tutma kapasitesini artırmasına bağlı olduğu düşünülmektedir. Elde ettiğimiz sonuçlar ile örtüşen 6 ay süren başka bir çalışmada; humus bakımından zengin toprak, kaktüs ve orkide toprağı kullanılarak kütle kayıpları ölçülmüş ve biyobozunma incelenmiştir. Kullanılan toprak çeşitleri arasında en iyi biyobozunmanın kaktüs toprağında gerçekleştiği bildirilmiştir [6].

Sonuç olarak, hem in-situ yöntemi ile elde edilen polimerik nanokompozitlerin hem de çözeltide harmanlama yöntemiyle elde edilen nanokompozitlerin saf polimere göre daha iyi termal ve mekanik dayanıklılık sergilediği görülmüştür. Ayrıca bentonit miktarının artışında dayanıklılık üzerinde negatif etki gözlenmezken sadece HNT miktarının in-situ üretim yönteminde %5'in üzerine çıktığı numunelerde %5 ile elde edilen maksimum etkinin yavaş yavaş düştüğü görülmüştür. PLA'nın biyoçözünürlük üzerinde pozitif etki ettiği de tespit edilmiştir. PLA'nın biyobozunur, termoplastik ve yenilenebilir kaynaklardan olması, kolay işlenebilmesi, yüksek mekanik performansı, toksik özelliğinin çok düşük ya da hiç olmaması gibi özelliklerinden dolayı ticari alanda çokça tercih edilmektedir. PLA'nın dezavantajlarından olan düşük termal kararlılık özelliğini iyileştirmek için yapılan bu çalışmada HNT ve bentonit inorganik katkıları kullanılmıştır. Aynı zamanda PLA'nın kırılkan yapısı PLA'nın direkt kullanım alanını kısıtlamaktadır. Günümüz problemlerinden olan katı atık sorununa bağlı olarak çevredeki atık yükünün büyük kısmını oluşturan ambalaj endüstrisinde PLA'nın biyobozunur özelliğinden yararlanmak amacıyla PLA'ya daha geniş kullanım alanı açılırsa bu problemin önüne geçilmesinde fayda sağlayacağı düşünülmektedir. PMMA'nın da ambalaj sektöründe özellikle kozmetik ürün ambalajlanmasında çokça kullanıldığı göz önüne alındığında,

PLA katkısı hem petrol bazlı polimer kullanım miktarını azaltacak hem de biyobozunur özelliği kazandıracaktır.

Yapılan bu çalışmada PMMA/PLA yapısına katılan HNT ve bentonit nano katkılarıyla kullanım ömrü süresince malzemenin ısı ve mekanik dayanımının artırılması hedeflenmiştir. Aynı zamanda yapıda kilin bulunmasının toprağa gömme testinde nanomalzemenin su tutma özelliğini artırması sonucunda biyobozunmayı hızlandıracağı düşünülmüştür. Elde ettiğimiz veriler doğrultusunda inorganik kil katkısı hem mekanik ve ısı dayanıma olan etkisi hem de biyobozunmayı hızlandırıcı etkisi ile dikkat çekmektedir. Petrol bazlı polimer kullanım miktarını azaltarak ve biyobozunur hale getirdiğimiz ürünün doğada kısa sürede yok olmasını sağlayarak daha çevreci ürün oluşturulması amacına ulaşılmıştır.



8. ÖNERİLER

PMMA polimeri ve kil katkılı polimerik nanokompozitlerinin sentezlenme reaksiyonları 5 saat sürmüştür. Bu reaksiyonlar, radikalik katılma reaksiyonu olduklarından dolayı yüksek molekül ağırlıkları reaksiyon işleminin ilk saatlerinde alınmaktadır. Süre arttıkça sıcaklığa maruz kalma süresinin artması polimeri olumsuz etkilemektedir. Fakat ultrason destekli sistem kullanılması ile sentez süresinin kısaltılabileceği ve enerji verimliliği sağlanacağı düşünülmektedir.

Polimer sentezi esnasında sıcaklığın daha kolay kontrol edilebildiği bir proses kontrol sisteminin geliştirilmesinin daha etkin olacağı düşünülmektedir. Bunun için reaktör tipinin değiştirilerek, soğutma işleminde kolaylık sağlayan ceketli tip reaktör kullanılmasının daha faydalı olacağı söylenebilmektedir. Bu sayede birden yükselen sıcaklığın polimer yapıya ve polimerik nanokompozit yapıya zarar verme olasılığı azaltılabilir ve bunun sonucunda daha güvenilir veriler elde edilebilir.

Yapılacak çalışmaların yeterli miktarda havalandırmanın olduğu ortamda, çeker ocak altında ve kartuşlu maske kullanılarak yapılması önerilmektedir.

Biyobozunurluk çalışmalarının saksı yerine, dış ortamda bulunan farklı tip topraklara gömüldüğünde tüm iklimsel olaylardan faydalanarak daha farklı sonuçlar verebileceği düşünülmektedir.



KAYNAKLAR

1. İnternet: Polimerik Malzemelerin Bugünü ve Yarını. (2003). URL: https://web.itu.edu.tr/okay/Davetli_okay.pdf, Son Erişim Tarihi: 08.12.2021.
2. Hussain, C. M. and Mishra, A. K. (2018). *New polymer nanocomposites for environmental remediation*. London: Elsevier, xxi-xxv.
3. Duong, H. L. and Chen, P. C. (2017). A bonding between poly(lactic acid) (PLA) and poly(methyl methacrylate) (PMMA) for microfluidic chips. *Tranducers 2017*, 1273-1276.
4. Mangin, R., Vahabi, H., Sonnier, R., Chivas-Joly, C., Lopez-Cuesta, J. M. and Cochez, M. (2018). Improving the resistance to hydrothermal ageing of flame-retarded PLA by incorporating miscible PMMA. *Polymer Degradation and Stability*, 155, 52-66.
5. Shimpi, N., Borane, M., Kadam, M. and Mishra, S. (2017). Effect of organically modified montmorillonite (OMMT) on biodegradation of PS:PLA and PS:PLA:OMMT using phanerochaete chrysosporium. *Polymer Composites*, 38(7), 1292-1301.
6. Nikolic, V., Velickovic, S. and Popovic, A. (2014). Biodegradation of polystyrene-graft-starch copolymers in three different types of soil. *Environ Sci Pollut Res*, 21, 9877-9886.
7. Nasti, G., Gentile, G., Cerruti, P., Carfagna, C. and Ambroggi, V. (2016). Double percolation of multiwalled carbon nanotubes in polystyrene/polylactic acid blends. *Polymer*, 99, 193-203.
8. Gong, X., Gao, X., Tang, C. Y., Law, W. C., Chen, L., Hu, T., Wu, C., Tsui, C. P. and Rao, N. (2018). Compatibilization of poly (lactic acid)/high impact polystyrene interface using copolymer poly (styrene-ran-methyl acrylate). *Journal of Applied Polymer Science*, 135, 45799.
9. Hao, X., Kaschta, J., Pan, Y., Liu, X. and Schubert, D. W. (2016). Intermolecular cooperativity and entanglement network in a miscible PLA/PMMA blend in the presence of nanosilica. *Polymer*, 82, 57-65.
10. Kurt, A., Çağlayan, Z. ve Bektaş, S. H. (2013). Poli(metil metakrilat)/kil nanokompozitlerin hazırlanması ve bazı fiziksel özelliklerinin araştırılması. *Sigma* 32, 71-80.
11. Buruga, K. and Jagannathan, T. K. (2017). Effects of solvents on structure, morphology and thermal stability of polystyrene-HNT's nanocomposites by ultrasound assisted solution casting method. *Materials Today: Proceedings*, 4, 9434-9439.
12. Buruga, K. and Jagannathan, T. K. (2018). A facile synthesis of halloysite nanotubes based polymer nanocomposites for glass coating application. *Journal of Alloys and Compounds*, 735, 1807-1817.

13. Wu, J. H., Kuo, M. C. and Chen, C. W. (2015). Physical properties and crystallization behavior of poly(lactide)/poly(methyl methacrylate)/silica composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 132, 42378.
14. Silva, S. A., Hinkel, E. W., Lisboa, T.C., Selistre, V. V., da Silva, A. J., da Silva, L.O.F., Faccin, D.J.L. and Cardozo, N.S.M. (2020). A biostimulation-based accelerated method for evaluating the biodegradability of polymers. *Polymer Testing*, 91, 106732.
15. Fathima, P. E., Panda, S. K., Ashraf, P. M., Varghese, T. O. and Bindu, J. (2018). Polylactic acid/chitosan films for packaging of Indian white prawn (*Fenneropenaeus indicus*). *International Journal of Biological Macromolecules*, 117, 1002–1010.
16. Akçay, D. (2006). *Poli(Metil Metakrilat)/Bentonit Nanokompozitin Kütle Polimerizasyonu Yöntemiyle Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 64-65.
17. İnternet: Organik Kimya-Polimerler. (2013). URL: https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/1066/mod_resource/content/1/7.%20Polimerler.pdf, Son Erişim Tarihi: 05.11.2021.
18. Çamkerten, R. (2008). *Polimer Reaktörlerinde Sıcaklık Kontrolü ile Elde Edilen Polistirenin Nanosilika ile Oluşturduğu Kompozit Kalitesinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 18-19.
19. İnternet: Polimer Kavramları ve Özellikleri 2. (2008). URL: <https://docplayer.biz.tr/20660616-T-c-milli-egitim-bakanligi-megep-mesleki-egitim-ve-ogretim-sisteminin-guclendirilmesi-projesi-kimya-teknolojisi.html>, Son Erişim Tarihi: 22.11.2021.
20. Saçak, M. (1998). *Polimer Kimyasına Giriş* (Birinci Baskı). Ankara: A.Ü.F.F Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, 15-16.
21. Beşergil, B. (2008). *Polimer Kimyası* (İkinci Baskı). Ankara: Gazi Kitapevi, 18, 452-453.
22. Silis, H. T. (2019). *Yarı-Kesikli Bir Reaktörde Poli(Stiren-Ko-Metilmetakrilat)/Halloysit Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 18-22, 74.
23. Koç Arpacı, D. (2014). *Polistiren/Çinko Oksit Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 20-22.
24. Kocaokutgen, H. (2012). *Polimer Kimyası ve Endüstrisine Giriş*. Samsun: Ondokuz Mayıs Üniversitesi, 51-65.
25. Gürü, M. ve Yalçın, H. (2006). *Malzeme Bilgisi* (Birinci Baskı). Ankara: Palme Yayıncılık, 320-327

26. Karaçalı, İ. (2010). *Spin Kaplama Yöntemi ile Benzocyclobutene (Bcb 4022- 35) Polimer İnce Filmlerin Üretimi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 17-18
27. Çiftçioğlu, D. (2006). *UV Radyasyonu ile Polimer Zincirlerinin Kırılmasının Kinetiği ve Bilgisayar Programı ile Bu Degradasyonun Modellenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 3-4.
28. Saçak, M. (2014). *Polimer Teknolojisi* (Üçüncü Baskı). Ankara: Gazi Kitabevi, 30-33, 38, 141-142, 153-154, 278, 413.
29. Qiu, J., Charleux, B. and Matyjaszewski, K. (2001). Controlled/living radical polymerization in aqueous media: homogeneous and heterogeneous systems. *Progress in Polymer Science*, 26(10), 2083-2134.
30. Kim, N., Sudol, E. D., Dimonie, V.L. and El-Aasser, M. S. (2003). Poly(vinyl alcohol) stabilization of acrylic emulsion polymers using the miniemulsion approach. *Macromolecules*, 36(15), 5573-5579.
31. Ebnesajjad, S. and Morgan, R. A. (2012). *Fluoropolymer additives* (Second edition). Norwich: William Andrew Publishing, 53-65.
32. Cheremisinoff, N. P. (2001). *Condensed encyclopedia of polymer engineering terms*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 32-38.
33. Gürel, S. (2017). *Optimum Koşullarda Stiren/Metil Metakrilat Kopolimeri ile Nanokompozit Üretimi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 31-32, 38
34. Şahin, Y. (2006). *Kompozit Malzemelere Giriş* (İkinci Baskı). Ankara: Seçkin Yayıncılık, 100-106.
35. Öztürk, B. (2011). *Titanyum Matrisli Karbür Takviyeli Kompozitlerin Mikro Ark Oksidasyon ile Yüzey Modifikasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 39.
36. Çerezci, T. (2008). *Nikel Partikül Takviyeli Alümina Seramik Kompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 24.
37. Muzoğlu, M. (2018). *Farklı Ortam Koşullarında Bekletilen Doğal Lif Takviyeli Hibrit Kompozitlerin Burkulma Davranışlarının Deneysel Olarak İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 4-5.
38. Ouji, H. A. A. (2013). *Polistiren/Magnezyumhidroksit Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 30-31.
39. Almasi, A. (2014). *Stochastic analysis of interfacial effects on the polymeric nanocomposites*. Master Thesis, Bauhaus-Universität Weimar Institute of Structural Mechanics, Weimar, 4-5.

40. Durmuş, A. (2006). *Poliolefin Nanokompozitlerin Hazırlanması*. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 15.
41. Şen, F., Palancıoğlu, H. ve Aldaş, K. (2010). *Polimerik nanokompozitler ve kullanım alanları*. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7(1), 111-118.
42. İşçi, Y. (2015). *Kil Minerallerinin Nanokompozitlere Etkisi ve Vermiküler/Polimer Nanokompozitlerin Özellikleri*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 17-18.
43. Erol, Ö. (2008). *Poliindol-Montmorillonit Nanokompozit Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektoreolojik Özelliklerinin Araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 17-19.
44. Eser, N. (2010). *Bazı Halloysit-Polimer Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 8-12.
45. İnternet: Bentonit. (2021). URL: <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/bentonit>, Son Erişim Tarihi: 20.10.2021.
46. Mutlu, S. (2010). *Hallosit/Poli(Etilen Glikol)-Blok-Poli(Propilen Glikol)-Blok-Poli(Etilen Glikol) Nanokompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 10-14.
47. Elbokl, T. A. and Detellier, C. (2006). Aluminosilicatenanohybrids materials, intercalation of polystyrene in kaolinite. *Journal of Physics and Chemistry of Solid*, 67, 950-955.
48. İpekoğlu, B., Kurşun, İ., Bilge, Y. ve Barut, A. (1997, 16-17 Ekim). *Türkiye bentonit potansiyeline genel bir bakış*. 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumunda sunuldu, İzmir, 51-57.
49. Çakman, G. (2016). *PCL/Halloysit Film Hazırlanması ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 20-21.
50. Kambla, R., Ghag, M., Gaikawad, S. and Panda, B. K. (2012). Halloysite nanotubes and application: A review. *Journal of Advanced Scientific Research*, 3(2), 25-29.
51. Üner, İ. ve Koçak, E.D., (2012) *Poli(Laktik Asit)'in kullanım alanları ve nano lif üretimdeki uygulamaları*. *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 22, 79-88.
52. Total Corbion (2017), *Luminy LX175 Product Data Sheet*, 1-2.
53. Açıkalın, E. (2006), *PMMA Nanokompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 22-24.
54. Skoog, D. A. and West, D. M. (1980). *Principles of Instrumental Analysis* (Second Edition). Philadelphia: Saunders College, 210-222, 655-663.

55. Kazmiruk, V. (2012). *Scanning Electron Microscopy* (First Edition). Rijeka: InTech, 17-27.
56. Köksal, Ö., Aydın Er, B., Ardalı, Y. ve Sağlam, M. (2019). Biyoplastiklerin biyodegradasyonu. *Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 4(2), 151–167.
57. Bülbül, E.Y. (2019). *Kemik Doku Mühendisliğine Yönelik Çok Katmanlı Karbon Nanotüp Katkılı Poli (Laktik Asit)/Polivinilpirolidon Biyokompozit Nanofiberlerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 34-35.
58. Ghadiri, H. (2017). *Polimetil Metakrilat/Çinko Oksit Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 69-70.
59. Kister, G., Cassanas, G. and Vert, M. (1997). Effects of morphology, conformation and configuration on the IR and Raman spectra of various poly(lactic acid)s. *Polymer*, 39(2), 267-273.
60. Ramesh, S., Leen, K. H., Kumutha, K. and Arof, A. K. (2006). FTIR studies of PVC/PMMA blend based polymer electrolytes. *Spectrochimica Acta Part A*, 66(4-5), 1237-1242.
61. Abdelkrim, S., Mokhtar, A., Djelad, A., Bennabi, F., Souana, A., Bengueddach, A. and Sassi, M. (2019). Chitosan/Ag-bentonite nanocomposites: preparation, characterization, swelling and biological properties. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30, 831-840
62. Dusankova, M., Pummerova, M. and Sedlarik, V. (2019). Microspheres of essential oil in polylactic acid and poly(methyl methacrylate) matrices and their blends. *Journal of Microencapsulation*, 36(3), 305–316.
63. Şengül, B. (2013). *Poli (Laktik Asit)/Tabakalı Silikat Nanokompozitlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Gıda Ambalajı Olarak Uygulanabilirliğinin İncelenmesi*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 129-157-158.
64. Yuen, C. W. M., Ku, S. K. A., Choi, P. S. R., Kan, C. W. and Tsang, S. Y. (2005). Determining functional groups of commercially available ink-jet printing reactive dyes using infrared spectroscopy. *Research Journal of Textile and Apparel*, 9(2), 26-38.





EKLER

EK-1. Organokil sentezi için yüzey aktif madde miktarı belirlenmesi

KDK (katyon değişim kapasitesi) değerini kullanarak 1 g kilin yer değiştirme tepkimesine gireceği yüzey aktif madde miktarı bulunur.

$$\text{KDK} = 145 \text{ meq/100 g kil}$$

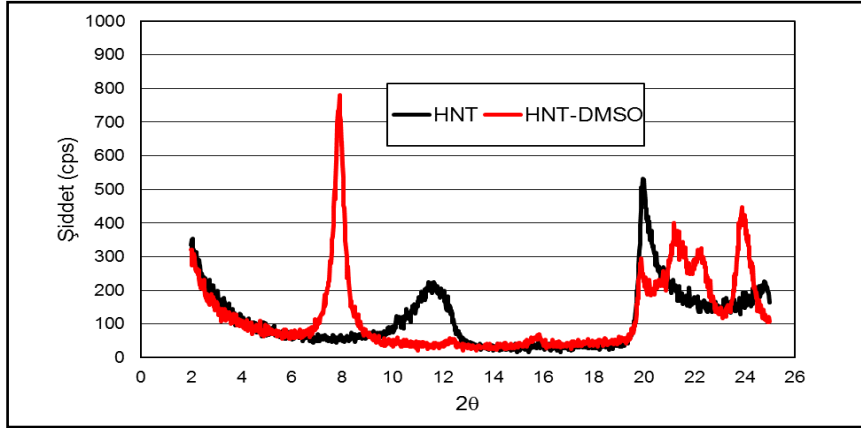
$$\text{CTAB } M_w = 364.46 \text{ g/mol}$$

$$\text{CTAB} = (145 \text{ meq/100 g}) \cdot (1 \text{ eq/1000 meq}) \cdot (364.46 \text{ g/mol CTAB/1 eq}) \cdot (1000 \text{ mg/1 g})$$

$$\text{CTAB} = 528.47 \text{ mg CTAB/1 g kil}$$



EK-2. HNT'ye ait XRD eğrisi ve Bragg yasası kullanılarak HNT için tabakalar arası mesafenin hesaplanması



Şekil 2.1. Halloysit ve modifiye halloysit için XRD spektrumu sonuçları [22]

$$d = (n \cdot \text{dalga boyu}) / (2 \cdot \sin \theta)$$

d: atomik boyutta tabakalar arası uzaklığı (Å)

dalga boyu: X-ışınlarının dalga boyun, (Bakır için dalga boyu 1,54 Å dur)

n: kırılım derecesi

θ: gelen ışın ve yansıyan ışın arasındaki açı

HNT

$$2\theta = 11,82$$

$$\theta = 5,91$$

$$d = (n \cdot \text{dalga boyu}) / (2 \cdot \sin \theta)$$

$$d = (1 \cdot 1,5406) / (2 \cdot \sin 5,91)$$

$$d = 7,486 \text{ Å}$$

HNT-DMSO (mHNT)

$$2\theta = 7,888$$

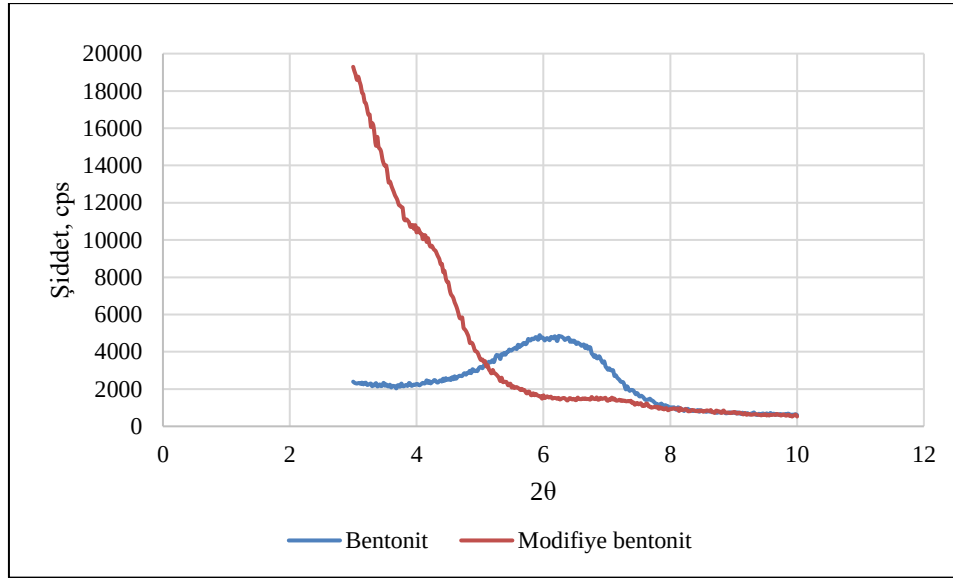
$$\theta = 3,944$$

$$d = (n \cdot \text{dalga boyu}) / (2 \cdot \sin \theta)$$

$$d = (1 \cdot 1,5406) / (2 \cdot \sin 3,944)$$

$$d = 11,199 \text{ Å}$$

EK-3. Bragg yasası kullanılarak bentonit için tabakalar arası mesafenin hesaplanması



Şekil 3.1. Bentonit ve modifiye bentonit için XRD spektrumu sonuçları [58]

Bragg yasası : $d = n \cdot \text{dalga boyu} / 2 \cdot \sin \Theta$

d : atomik boyutta tabakalar arası uzaklığı (Å)

dalga boyu: X-ışınlarının dalga boyu (bakır için dalga boyu 1,54 Å dur)

Θ : gelen ışın veya yansıyan ışın arasındaki açı

n : kırınım derecesi

saf kil : $2\Theta = 5,94 \rightarrow \Theta = 2,97$

$d = 1 \cdot 1,54 / 2 \cdot \sin (2,97)$

$d = 16,51 \text{ Å}$

organokil: $2\Theta = 2,9 \rightarrow \Theta = 1,45$

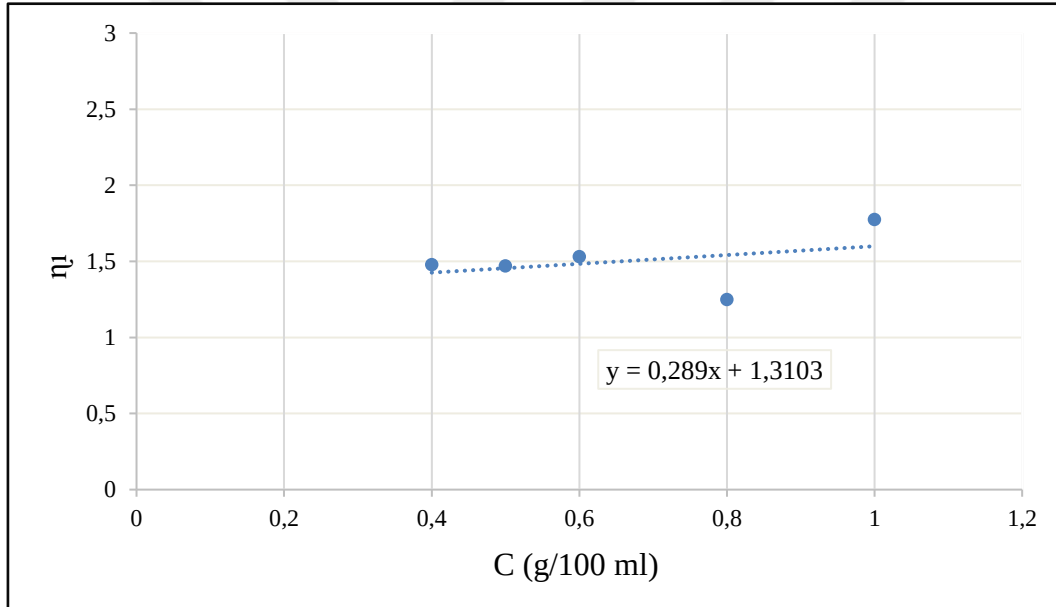
$d = 1 \cdot 1,54 / 2 \cdot \sin (1,45)$

$d = 33,80 \text{ Å}$

EK-4. Viskozite ortalama molekül ağırlık hesapları

Çizelge 4.1. PMMA/%5 Bentonit için viskozite ortalama molekül ağırlığı (t₀: kloroform)

C (%)	t ₀ (s)	t(s)	Bağıl Viskozite (η _r)	Spesifik Viskozite (η _{sp})	İndirgenmiş Viskozite (η _i)	Mutlak Viskozite	Molekül Ağırlığı (g/mol)
1	49	136	2,775	1,775	1,775	1,3103	335097,25
0,8	49	98	2	1	1,250		
0,6	49	94	1,918	0,918	1,530		
0,5	49	85	1,734	0,734	1,469		
0,4	49	78	1,591	0,591	1,479		



Şekil 4.1. PMMA/%5 Bentonit için viskozite ortalama molekül ağırlık eğrisi

Mark Houwink Eşitliği

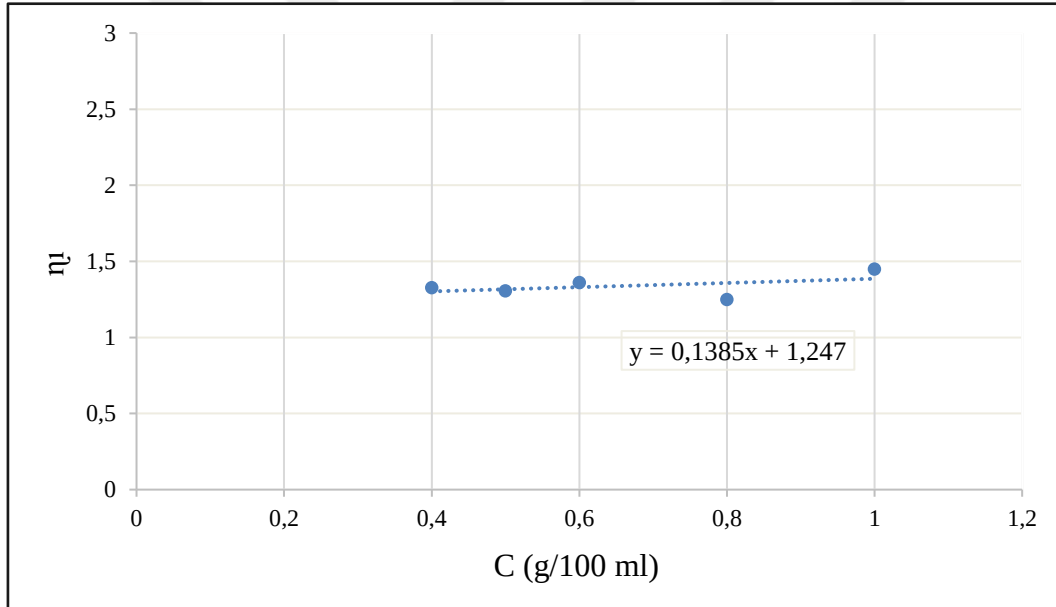
$$[\eta] = KM_v^a = 1,3103 = 3,4 \times 10^{-5} x M_v^{0,83}$$

$$\bar{M}_v = 335097,25 \text{ g/mol}$$

EK-4. (devam) Viskozite ortalama molekül ağırlık hesapları

Çizelge 4.2. PMMA/%10 Bentonit için viskozite ortalama molekül ağırlığı (t₀: kloroform)

C (%)	t ₀ (s)	t(s)	Bağıl Viskozite (η _r)	Spesifik Viskozite (η _{sp})	İndirgenmiş Viskozite (η _i)	Mutlak Viskozite	Molekül Ağırlığı (g/mol)
1	49	120	2,448	1,448	1,448	1,247	315690,92
0,8	49	98	2	1	1,250		
0,6	49	89	1,816	0,816	1,360		
0,5	49	81	1,653	0,653	1,306		
0,4	49	75	1,530	0,530	1,326		



Şekil 4.2. PMMA/%10 Bentonit için viskozite ortalama molekül ağırlık eğrisi

Mark Houwink Eşitliği

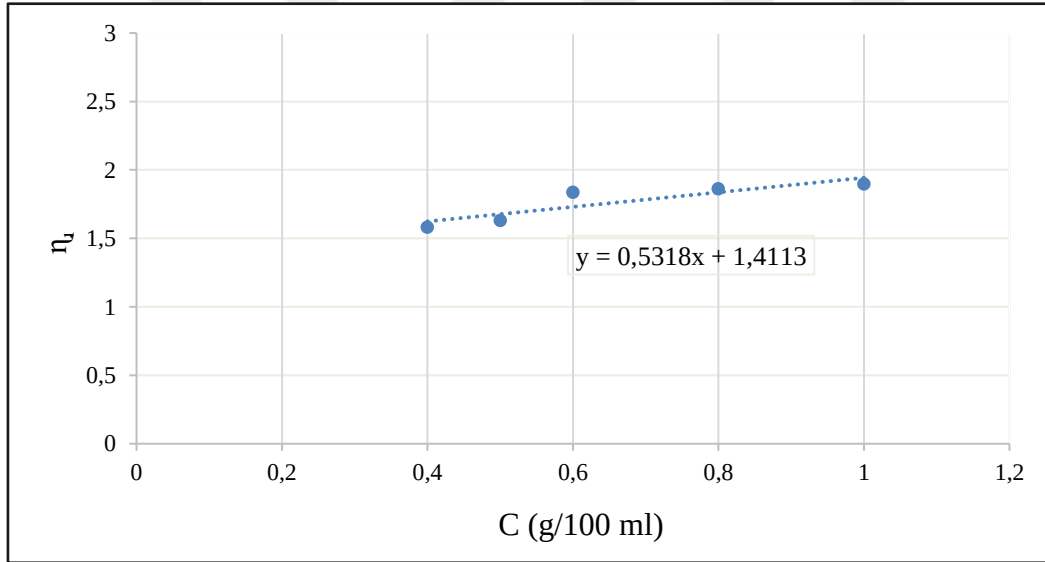
$$[\eta] = KM_v^a = 1,247 = 3,4 \times 10^{-5} x M_v^{0,83}$$

$$\bar{M}_v = 315690,92 \text{ g/mol}$$

EK-4. (devam) Viskozite ortalama molekül ağırlık hesapları

Çizelge 4.3. PMMA/%5 Halloysit için viskozite ortalama molekül ağırlığı (t₀: kloroform)

C (%)	t ₀ (s)	t(s)	Bağlı Viskozite (η _r)	Spesifik Viskozite (η _{sp})	İndirgenmiş Viskozite (η _i)	Mutlak Viskozite	Molekül Ağırlığı (g/mol)
1	49	142	2,897	1,897	1,897	1,4113	366458,33
0,8	49	122	2,489	1,489	1,862		
0,6	49	103	2,102	1,102	1,836		
0,5	49	89	1,816	0,816	1,632		
0,4	49	80	1,632	0,632	1,581		



Şekil 4.3. PMMA/%5 Halloysit için viskozite ortalama molekül ağırlık eğrisi

Mark Houwink Eşitliği

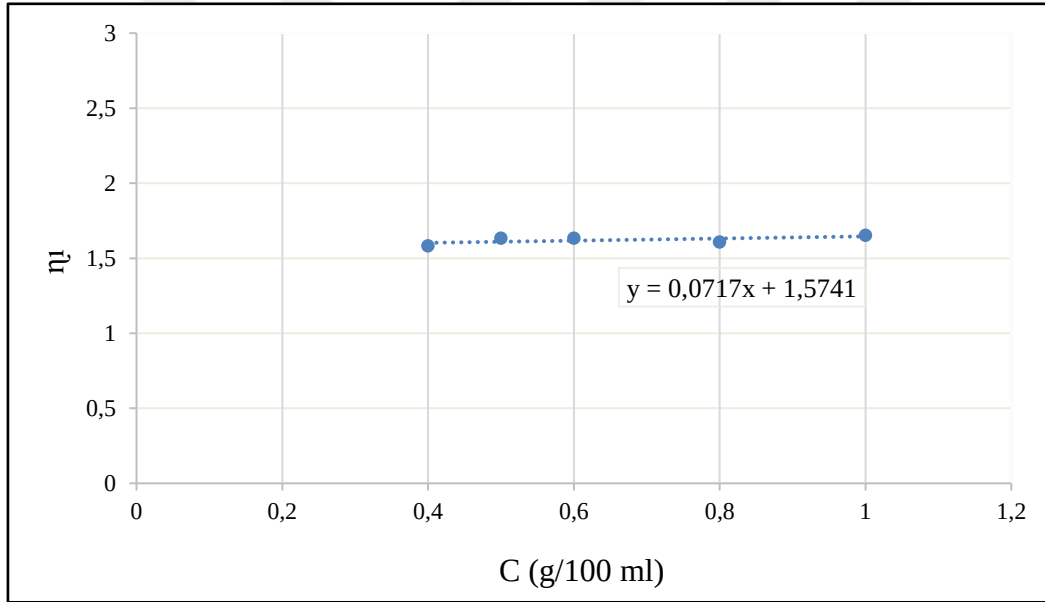
$$[\eta] = KM_v^a = 1,4113 = 3,4 \times 10^{-5} x M_v^{0,83}$$

$$\bar{M}_v = 366458,33 \text{ g/mol}$$

EK-4. (devam) Viskozite ortalama molekül ağırlık hesapları

Çizelge 4.4. PMMA/%10 Halloysit için viskozite ortalama molekül ağırlığı (t₀: kloroform)

C (%)	t ₀ (s)	t(s)	Bağıl Viskozite (η _r)	Spesifik Viskozite (η _{sp})	İndirgenmiş Viskozite (η _i)	Mutlak Viskozite	Molekül Ağırlığı (g/mol)
1	49	130	2,653	1,653	1,653	1,574	417973,43
0,8	49	112	2,285	1,285	1,607		
0,6	49	97	1,979	0,979	1,632		
0,5	49	89	1,816	0,816	1,632		
0,4	49	80	1,632	0,632	1,581		



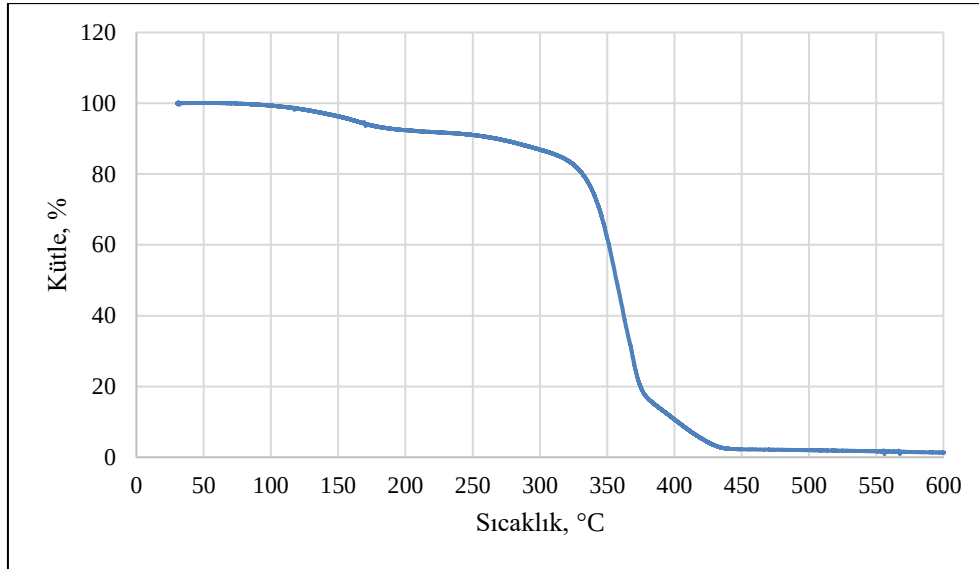
Şekil 4.4. PMMA/%10 Halloysit için viskozite ortalama molekül ağırlık eğrisi

Mark Houwink Eşitliği

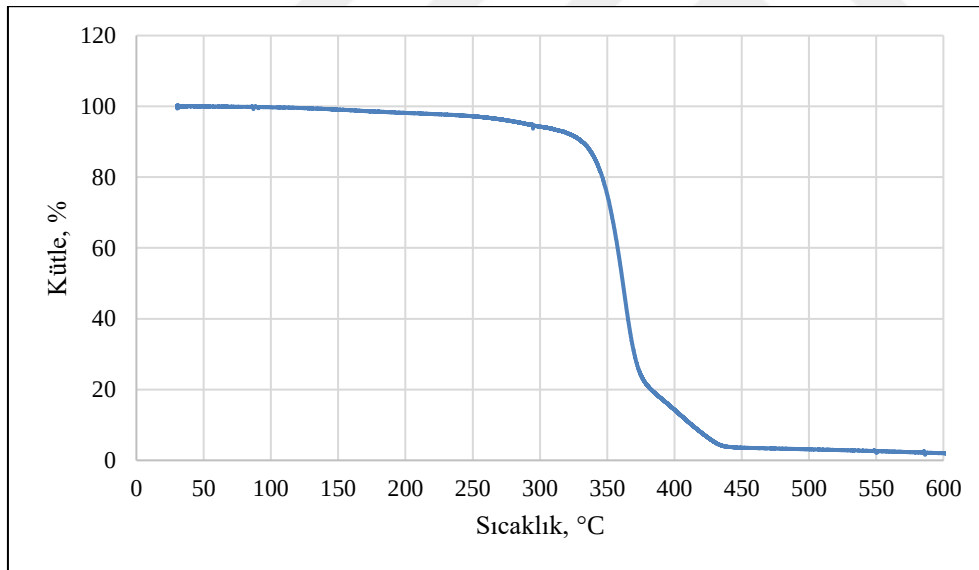
$$[\eta] = KM_v^a = 1,574 = 3,4 \times 10^{-5} x M_v^{0,83}$$

$$\bar{M}_v = 417973,43 \text{ g/mol}$$

EK-5. Polimerik nanokompozitlere ait TGA termogramları

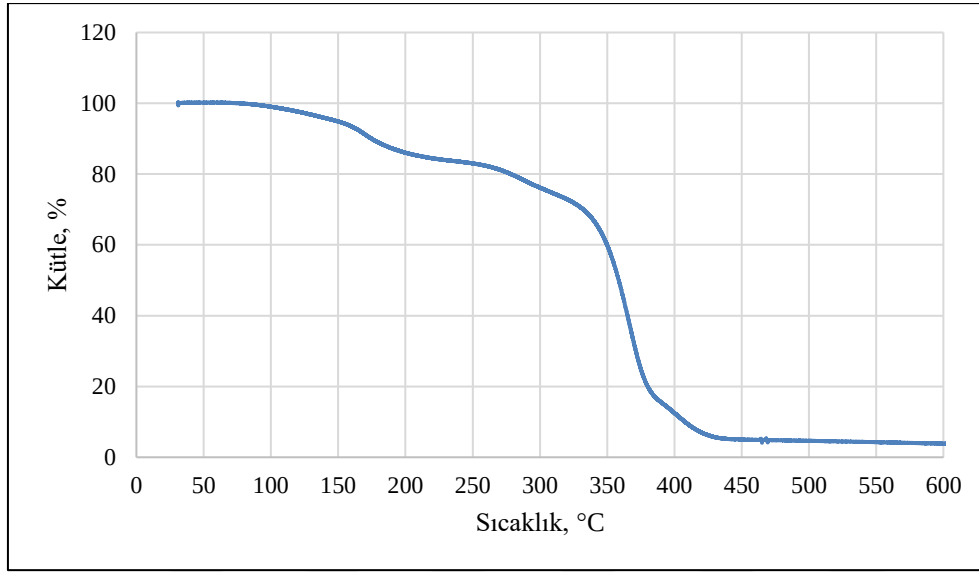


Şekil 5.1. PMMA/PLA TGA termogramı

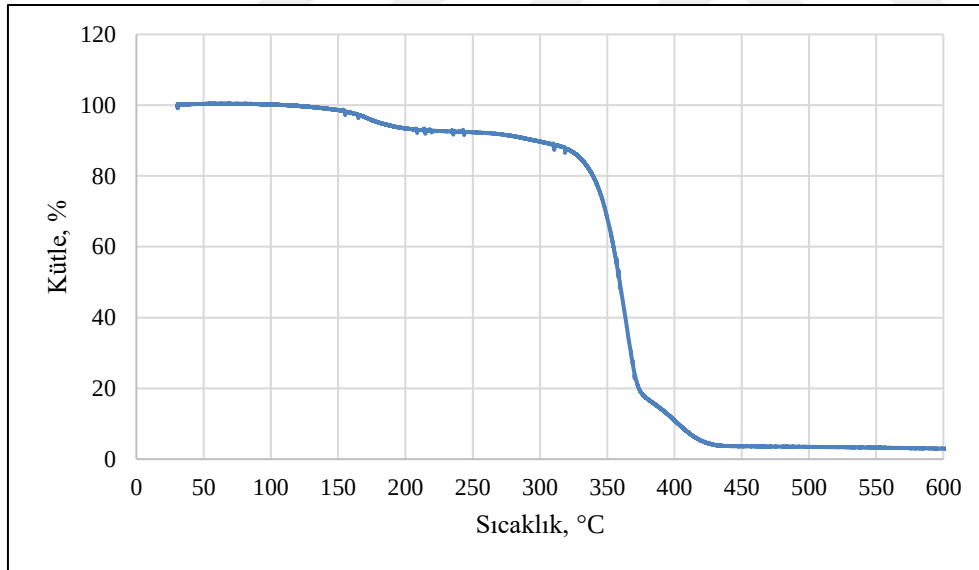


Şekil 5.2. In-situ üretim yöntemiyle üretilen PMMA/PLA/%5 Bentonit nanokompozitinin TGA termogramı

EK-5. (devam) Polimerik nanokompozitlere ait TGA termogramları

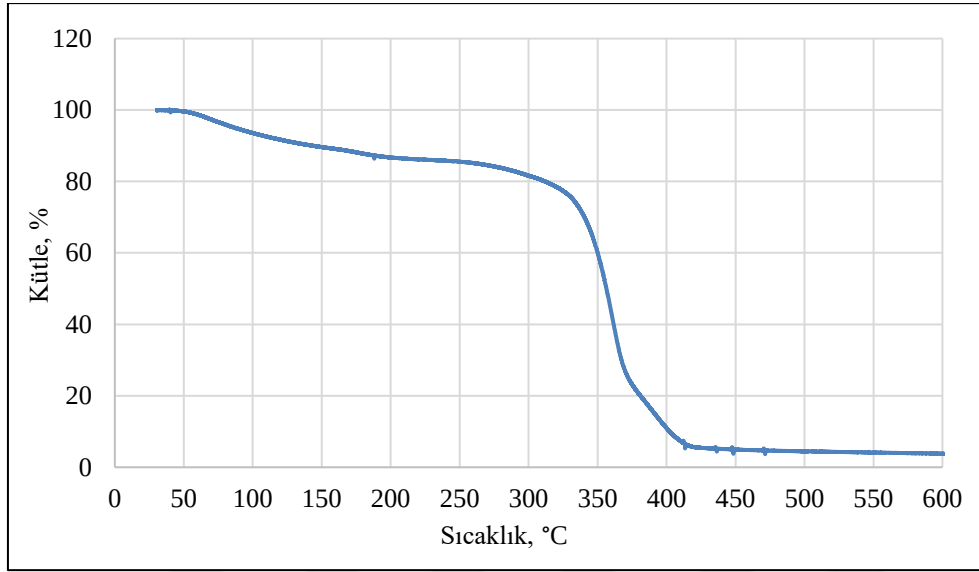


Şekil 5.3. In-situ üretim yöntemiyle üretilen PMMA/PLA/%10 Bentonit nanokompozitinin TGA termogramı

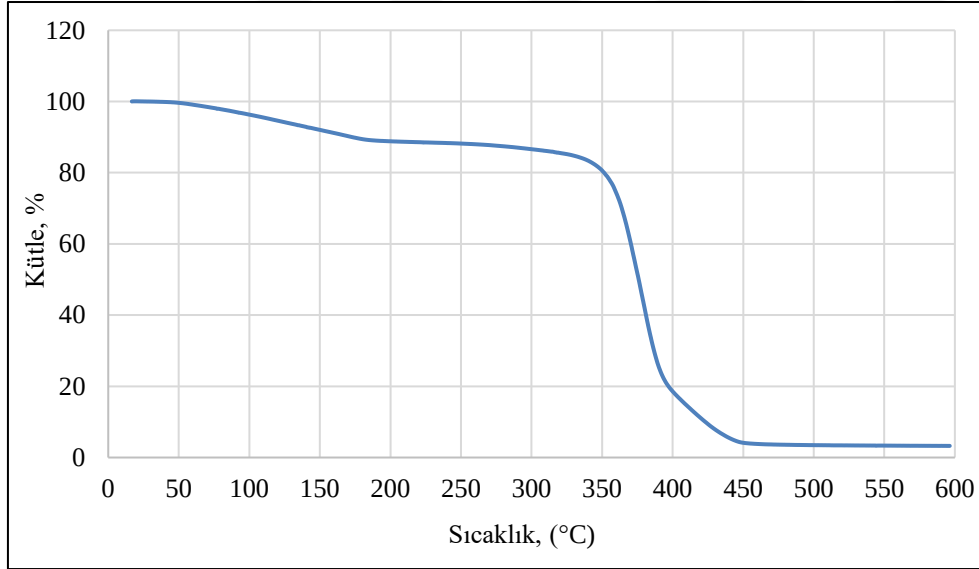


Şekil 5.4. In-situ üretim yöntemiyle üretilen PMMA/PLA/%5 Halloysit nanokompozitinin TGA termogramı

EK-5. (devam) Polimerik nanokompozitlere ait TGA termogramları

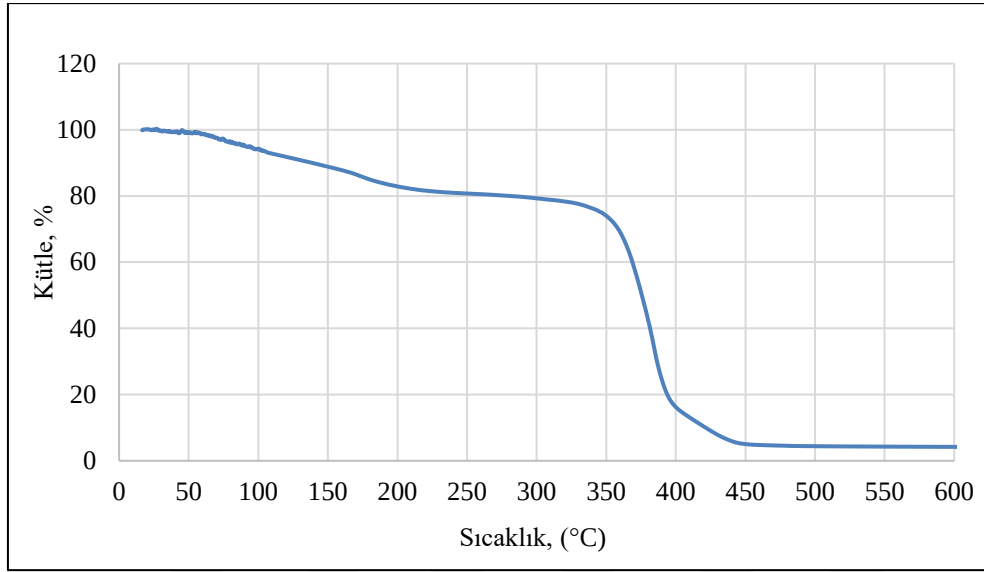


Şekil 5.5. In-situ üretim yöntemiyle üretilen PMMA/PLA/%10 Halloysit nanokompozitinin TGA termogramı

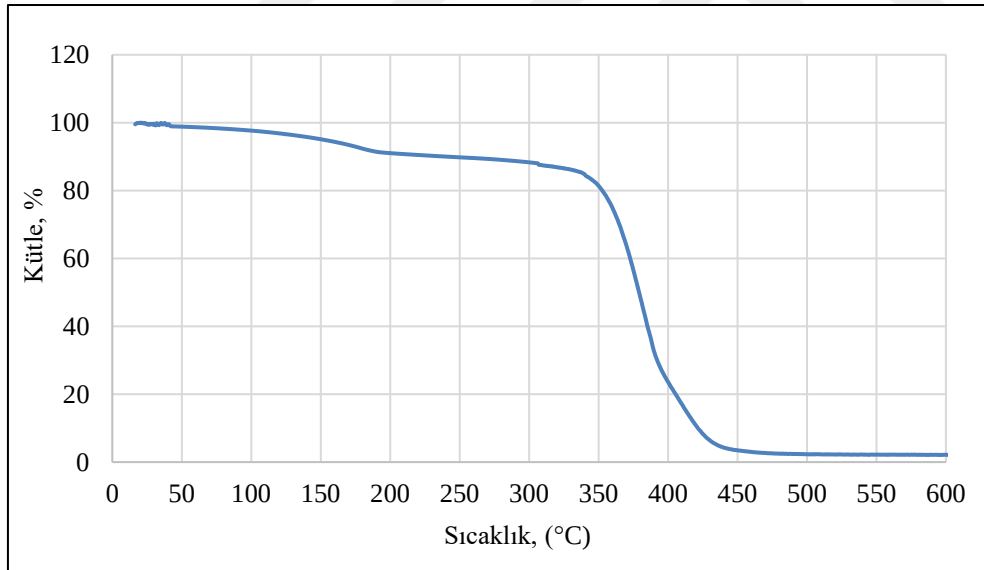


Şekil 5.6. Çözeltide harmanlama üretim yöntemiyle üretilen PMMA/PLA/%5 Bentonit nanokompozitinin TGA termogramı

EK-5. (devam) Polimerik nanokompozitlere ait TGA termogramları

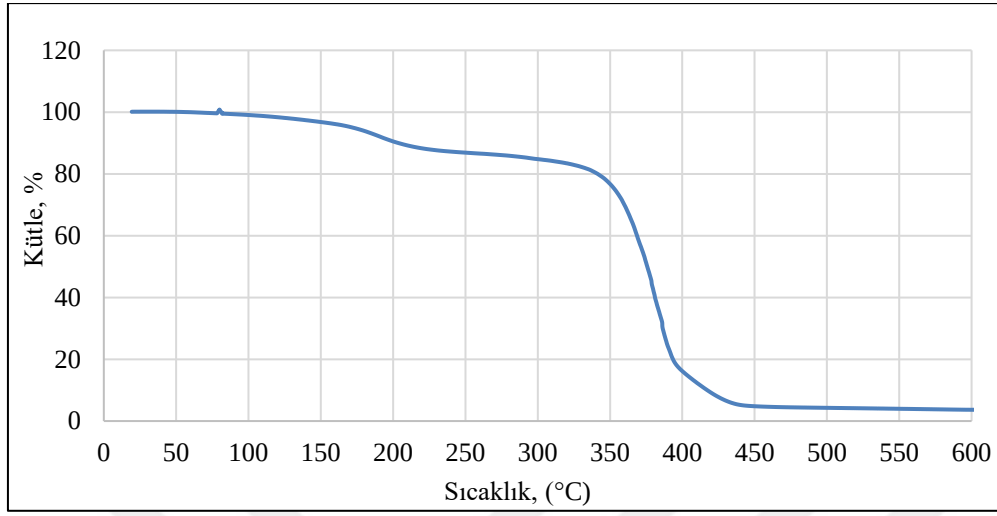


Şekil 5.7. Çözeltide harmanlama üretim yöntemiyle üretilen PMMA/PLA/%10 Bentonit nanokompozitinin TGA termogramı



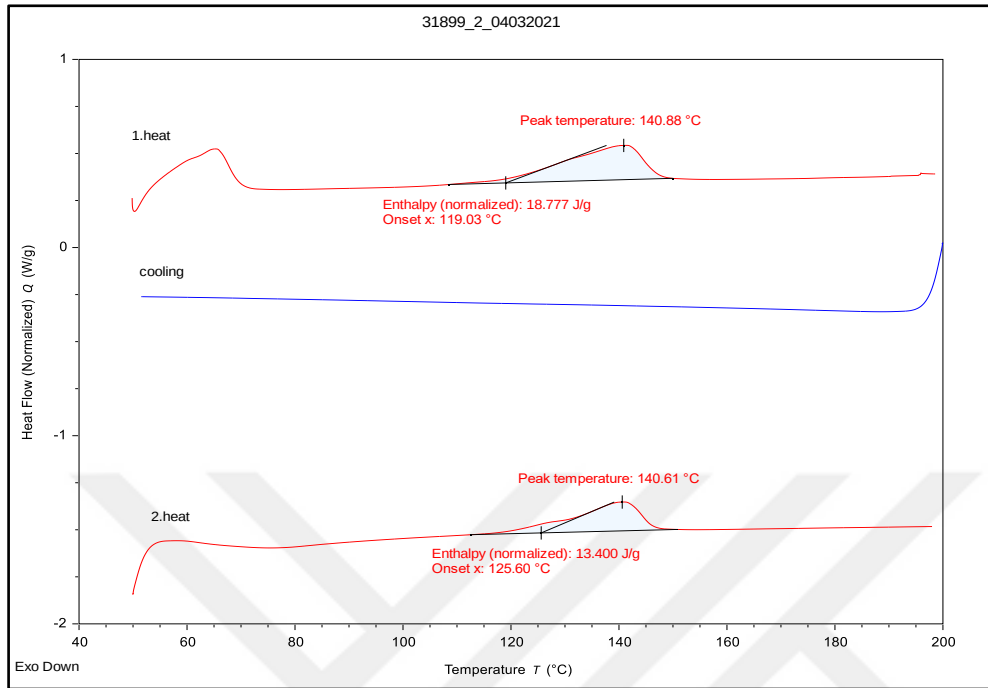
Şekil 5.8. Çözeltide harmanlama üretim yöntemiyle üretilen PMMA/PLA/%5 Halloysit nanokompozitinin TGA termogramı

EK-5. (devam) Polimerik nanokompozitlere ait TGA termogramları

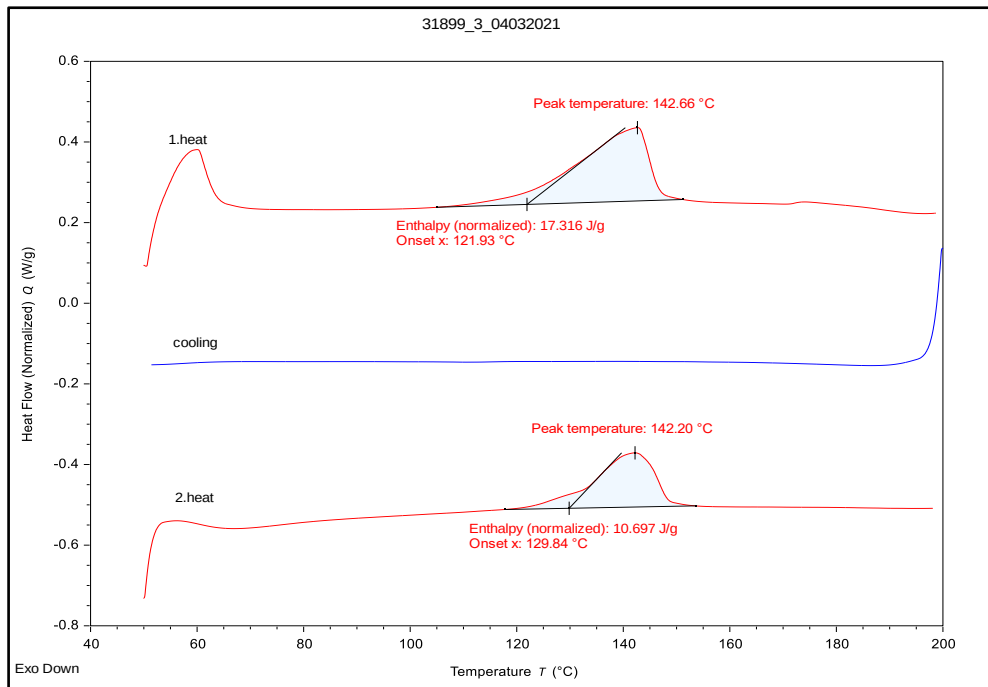


Şekil 5.9. Çözeltide harmanlama üretim yöntemiyle üretilen PMMA/PLA/%10 Halloysit nanokompozitinin TGA termogramı

EK-6. Polimerik nanokompozitlere ait DSC eğrileri

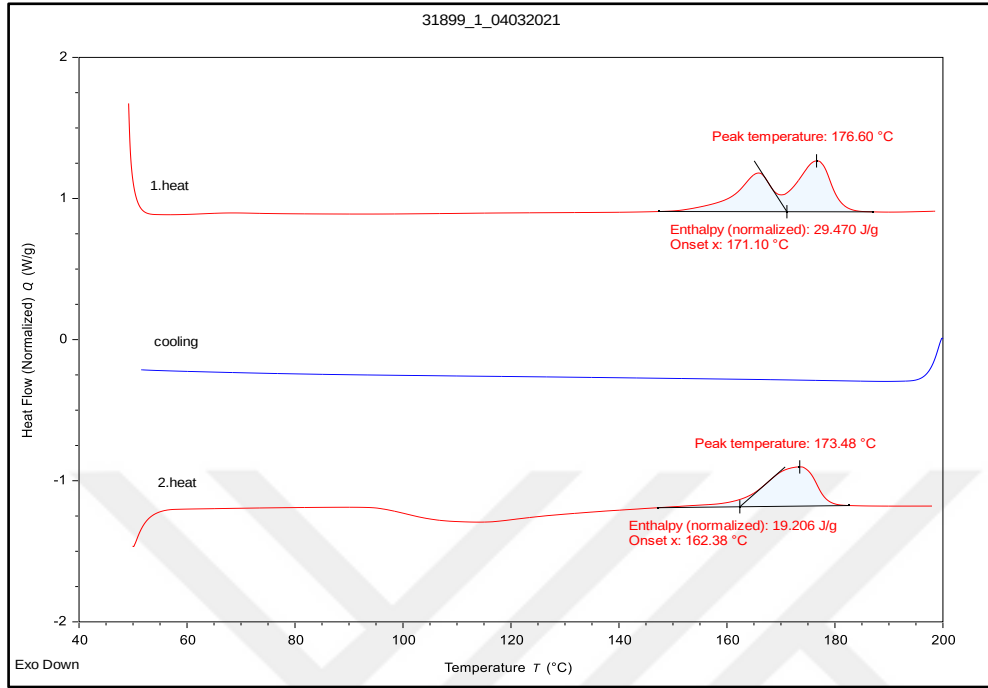


Şekil 6.1. In-situ üretim yöntemiyle üretilen PMMA/PLA/%10 Bentonit nanokompozitinin DSC eğrisi

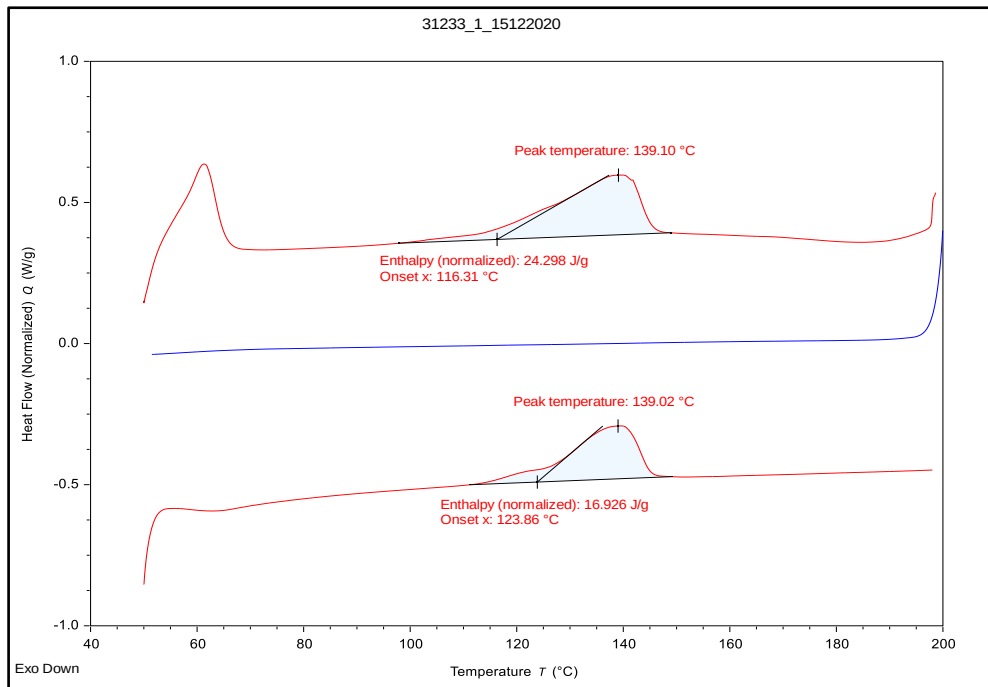


Şekil 6.2. In-situ üretim yöntemiyle üretilen PMMA/PLA/%10 Halloysit nanokompozitinin DSC eğrisi

EK-6. (devam) Polimerik nanokompozitlere ait DSC eğrileri

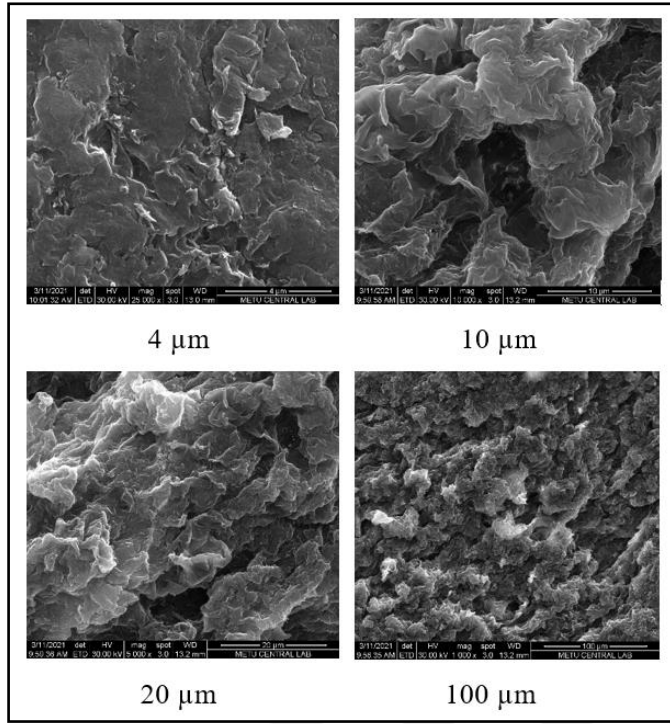


Şekil 6.3. Çözeltide harmanlama üretim yöntemiyle üretilen PMMA/PLA/%10 Halloysit nanokompozitinin DSC eğrisi

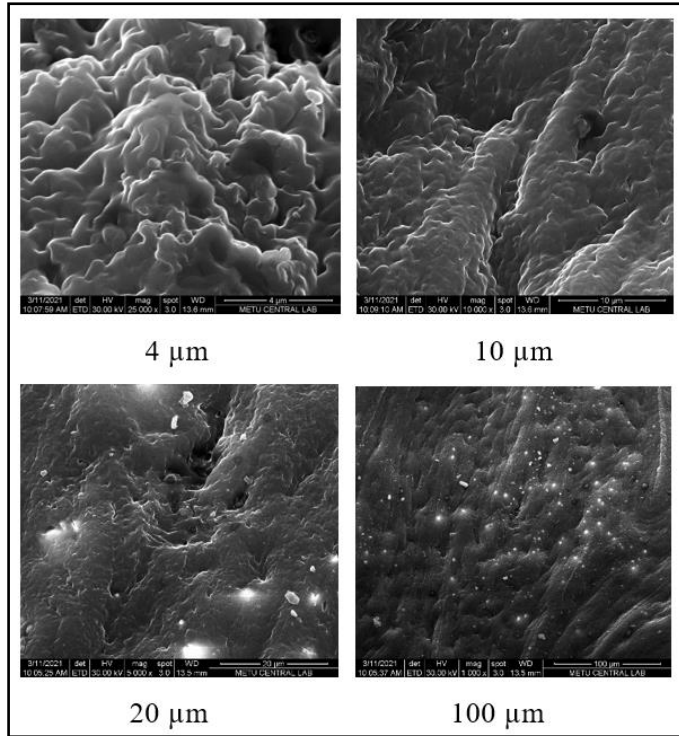


Şekil 6.4. Çözeltide harmanlama üretim yöntemiyle üretilen PMMA/PLA/%10 Bentonit nanokompozitinin DSC eğrisi

EK-7. Polimerik nanokompozitlere ait SEM görüntüleri



Resim 7.1. In-situ yöntemiyle sentezlenen PMMA/PLA/%5 Bentonit nanokompozitinin SEM görüntüleri



Resim 7.2. In-situ yöntemiyle sentezlenen PMMA/PLA/%5 Halloysit nanokompozitinin SEM görüntüleri



GAZİ GELECEKTİR..