



**PLA/PMMA/SiO₂ NANOKOMPOZİT SENTEZİ: ISIL, MEKANİK ve
BİYOBOZUNURLUK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Berrak Cansu ÇİLEK KOÇAK

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

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2024

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.

Berrak Cansu ÇİLEK KOÇAK

26/07/2024

PLA/PMMA/SiO₂ NANOKOMPOZİT SENTEZİ: ISIL, MEKANİK VE BİYOBOZUNURLUK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Berrak Cansu ÇİLEK KOÇAK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2024

ÖZET

Biyobozunur kompozitler, çevresel etkileri minimize eden ve doğada zararsız bir şekilde parçalanabilen önemli malzemelerdir, çağımızda ise sürdürülebilirlik açısından büyük bir potansiyele sahiptirler. Yapılan bu çalışmada da polimetil metakrilat (PMMA) polimerinin doğal eksikliklerini hafifletmek için biyobozunur polimer çeşidi olan polilaktik asit (PLA) ile karıştırılarak biyobozunur duruma gelmesi ve silika (SiO₂) nano katkısı ile termal dayanımın ve mekanik özelliklerin artırılması amaçlanmıştır. Deneyisel çalışmada öncelikle emülsiyon polimerizasyonu yönetimi ile metil metakrilat (MMA) monomerinden PMMA sentezi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra kütlece %0, 2, 5 ve 10 oranlarında SiO₂ nano parçacıkları ve kütlece 30:70, 50:50, 70:30 oranlarında PLA:PMMA kullanılarak in-situ ve çözelti harmanlama yöntemleri ile PLA/PMMA/SiO₂ nanokompozitleri sentezlenmiştir. SiO₂ kullanılmadan önce stearik asit (SA) ile modifiye edilmiştir. Emülsiyon polimerizasyonu sonrasında polimerlerin % monomer dönüşümleri ve viskozite ortalama molekül ağırlıkları belirlenmiştir. Hazırlanan nanokompozit malzemelerin; yüzey özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve ışık mikroskobu ile incelenmiştir. Termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile karakterize edilmiştir. SiO₂ katkılı nanokompozitlerin termal dayanıklılıklarının saf polimere kıyasla arttığı gözlenmiştir. Ayrıca sentezlenen nanokompozitlerin mekanik özellikleri Shore-D sertlik ve çekme testleri ile incelenmiştir. Shore-D analizine göre nanokompozitlerin sertlik değerlerinin PLA:PMMA oranından etkilendiği ve PLA oranı arttıkça sertlik değerinin azaldığı gözlenmiştir. Eklenen SiO₂ ise PLA'nın hidrolitik bozunmasına sebep olarak sertlik değerini düşürmüştür. Ancak PMMA miktarına bağlı olarak sertlik değerindeki düşüş miktarının azaltılabileceği görülmüştür. Çekme testi verilerine göre PMMA miktarı arttıkça malzemenin maksimum çekme mukavemeti ve kopma yükü artmaktadır. SiO₂'nin malzemenin tokluğunu arttırdığı ve malzemeye sünek davranış kazandırdığı görülmüştür. Biyobozunurluk özelliklerinin incelenmesi için biyolojik ve enzimatik bozunma analizleri gerçekleştirilmiştir. Biyolojik bozunma için kaktüs toprağı ve humuslu toprağı gömülen, kütle kaybı tayini ile biyobozunurluğu ölçülen numunelerin ayrıca gömme işlemi öncesinde ve bozunma sürecinde ışık mikroskobu görüntüleri ile yapısal incelemesi de gerçekleştirilmiştir. Kaktüs toprağının humuslu toprağı göre daha iyi bir bozunma ortamı oluşturduğu ve PLA oranı fazla olan numunelerin daha yüksek yüzde kütle kaybı oranlarına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Enzimatik bozunma çözeltisinde lipaz enziminin biyobozunurlu hızlandırdığı gözlenmiştir. Her iki bozunma içinde SiO₂ katkısının artmasıyla birlikte % kütle kaybı oranlarında da artış eğilimi belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 91218
Anahtar Kelimeler : Polimerik Nanokompozitler, Biyobozunur Polimer, SiO₂, PMMA, PLA
Sayfa Adedi : 172
Danışman : Prof. Dr. Ayla ALTINTEN

PLA/PMMA/SiO₂ NANOCOMPOSITE SYNTHESIS: THERMAL, MECHANICAL AND
BIODEGRADABILITY INVESTIGATIONS

(M. Sc. Thesis)

Berrak Cansu ÇİLEK KOÇAK

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2024

ABSTRACT

Biodegradable composites are important materials that can minimise environmental impacts by being harmlessly degradable in nature. These materials have significant potential for sustainability in our age. In this study, a type of biodegradable polymer called polylactic acid (PLA) was blended with polymethyl methacrylate (PMMA) to make it biodegradable and to increase its thermal stability and mechanical properties with the addition of silica (SiO₂) nanoparticles. In the experimental study, PMMA was synthesised from methyl methacrylate (MMA) monomer by emulsion polymerisation. Then, PLA/PMMA/SiO₂ nanocomposites were synthesised using SiO₂ nanoparticles at ratios of 0, 2, 5 and 10 wt% and PLA:PMMA at ratios of 30:70, 50:50 and 70:30 wt, by in-situ and solution blending methods. SiO₂ was modified with stearic acid (SA) before use. After emulsion polymerisation, the % monomer conversions and viscosity average molecular weights of the polymers were determined. The surface properties of the prepared nanocomposite materials were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and light microscopy. Thermal properties were characterised by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The study observed that the thermal durability of SiO₂-doped nanocomposites increased compared to pure polymer. In addition, the mechanical properties of the synthesised nanocomposites were investigated by Shore-D hardness and tensile tests. According to Shore-D analysis, it was observed that the hardness values of the nanocomposites were affected by the PLA:PMMA ratio. The hardness value decreased as the PLA ratio increased. The added SiO₂ caused the hydrolytic degradation of PLA, which reduced the hardness value. However, it was observed that the amount of decrease in hardness value can be reduced depending on the amount of PMMA added. According to tensile test data, as the amount of PMMA increases, the maximum tensile strength and breaking load of the material also increase. It was observed that SiO₂ increases the toughness of the material and gives it ductile behavior. The study also carried out biodegradation and enzymatic degradation analyses to examine the biodegradability properties. For biodegradation, the samples were buried in cactus soil and humus soil, and biodegradability was measured by mass loss determination. Structural examination was carried out with microscope images before and after the burial process. It was observed that cactus soil created a better degradation environment than humus soil. The samples with higher PLA content had higher percent mass loss rates. In the enzymatic degradation solution, it was observed that lipase enzyme increased biodegradability. In both degradations, an increasing trend was determined in the % mass loss rates with increasing SiO₂ contribution.

Science Code : 91218

Key Words : Polymeric nanocomposites, Biodegradable polymers, SiO₂, PMMA, PLA

Page Number : 172

Supervisor : Prof. Dr. Ayla ALTINTEN

TEŞEKKÜR

Değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ayla ALTINTEN'in rehberliği altında yürüttüğüm bu akademik yolculuk ve tez çalışması, benim için büyük bir onur ve öğrenme deneyimi oldu. Tez çalışmamı başarılı bir şekilde tamamlamamda sağladığı değerli rehberlik ve destek için içtenlikle teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca her kararında destekçim olan kıymetli babam İsmail ÇİLEK, çok değerli annem Münevver ÇİLEK, sevgili kardeşlerim Çağla Hatice ÇİLEK ve İkra Elçin ÇİLEK'e yanımda oldukları her an, hayatımın her aşamasında bana güç ve cesaret verdikleri, hayatım boyunca gösterdikleri sevgi, yardım ve yorulmak bilmeyen özverileri için sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Her zaman yanımda olan ve her adımda beni cesaretlendiren sevgili eşim Tarcan KOÇAK'a minnettarım, varlığıyla bu zorlu süreci daha da değerli kıldı. Motivasyonu sayesinde, başarıya ulaşmak daha anlamlı ve tatmin edici oldu.

Bu süreçte her konuda tüm içtenliğiyle bana destek olan manevi ailem; Olcay KOÇAK, Ferhat KOÇAK ve Yelda KOÇAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım esnasında Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölüm laboratuvarını ve ekipmanlarını kullanmam için sağladıkları kolaylıktan ötürü değerli hocalarım; Dr. Öğr. Üyesi Tayfun FINDIK, Arş. Gör. Uğur ÖZDEMİR ve Öğr. Gör. Ömer ŞAHİN'e teşekkürü borç bilirim.

Tez çalışmamın maddi desteğini sağlayan (GAZİ BAP Proje No: FYL-2023-8607) Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne ve karakterizasyon çalışmalarına ait analizleri gerçekleştirdiğim ODTÜ Merkez Laboratuvarı'na teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiv
RESİMLERİN LİSTESİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	5
3. POLİMERLER VE NANOKOMPOZİTLER.....	15
3.1. Polimer	15
3.2. Polimerlerin Sınıflandırılması	16
3.2.1. Kökenlerine göre sınıflandırma	16
3.2.2. Monomer sayısına göre sınıflandırma	17
3.2.3. Yapıya dayalı sınıflandırma	20
3.3. Polimerizasyon Yöntemleri.....	23
3.3.1. Yığın (kütle) polimerizasyonu	24
3.3.2. Çözelti polimerizasyonu	24
3.3.3. Süspansiyon polimerizasyonu.....	25
3.3.4. Çöktürme polimerizasyonu	25
3.3.5. Emülsiyon polimerizasyonu.....	26

	Sayfa
3.4. Polimerlerin Özellikleri.....	27
3.4.1. Polimerlerin mekanik özellikleri.....	27
3.4.2. Polimerlerin ısı özellikleri	30
3.5. Biyobozunur Polimerler	31
3.5.1. Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması.....	33
3.5.2. Biyobozunur polimerlerin kullanım alanları.....	36
3.6. Kompozit Malzemeler.....	38
3.6.1. Polimer matrisli kompozitler	40
3.6.2. Metal matrisli kompozitler.....	42
3.6.3. Seramik matrisli kompozitler.....	42
3.7. Nanokompozit Malzemeler	43
3.7.1. Nanokompozit malzemelerin sınıflandırılması.....	43
3.7.2. Polimerik nanokompozitler.....	44
3.7.3. Polimerik nanokompozitlerin sentez yöntemleri	46
3.8. Polilaktik Asit (PLA)	50
3.9. Polimetil Metakrilat (PMMA).....	50
3.10. Silika (SiO ₂)	51
4. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	53
4.1. Kızılötesi Spektroskopisi - Fourier Transform Infrared (FTIR)	53
4.2. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	53
4.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi	54
4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	55
4.5. Işık Mikroskobu Analizi	55
4.6. Shore-D Sertlik Analizi.....	56

	Sayfa
4.7. Çekme Testi	57
4.8. Biyobozunurluk Analizleri.....	58
4.8.1. Biyolojik bozunma.....	58
4.8.2. Enzimatik bozunma	59
5. MATERYAL VE METOT	61
5.1. Deneysel Çalışma.....	62
5.1.1. PMMA sentezi	62
5.1.2. SiO ₂ 'nin modifikasyonu.....	63
5.1.3. In-situ (yerinde) üretim yöntemiyle kütlece farklı yüzdelerde PMMA/SiO ₂ nanokompozit sentezi	65
5.1.4. In-situ (yerinde) üretim yöntemiyle PLA/PMMA/SiO ₂ nanokompozit sentezi	66
5.1.5. Çözelti harmanlama üretim yöntemiyle PLA/PMMA/SiO ₂ nanokompozit sentezi	68
5.1.6. Çekme testi için PLA/PMMA/SiO ₂ nanokompozit sentezi	70
5.1.7. Nanokompozitlerin yüzde su absorpsiyon deneyi	71
5.1.8. Nanokompozitlerin toprağa gömülmesi.....	71
5.1.9. Nanokompozitlerin enzimatik bozunma süreci	72
5.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Temel Ölçümler.....	73
5.2.1. Yüzde monomer dönüşümü hesaplamaları	73
5.2.2. Viskozite ortalama molekül ağırlığı tayini	74
5.2.3. Yüzde su absorpsiyonu hesaplanması.....	76
5.2.4. Biyobozunurluk analizleri.....	76
5.2.5. Tez çalışmasında kullanılan karakterizasyon yöntemleri	77
6. BULGULAR	79
6.1. Yüzde Monomer Dönüşümü	79

	Sayfa
6.2. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlık	80
6.3. FTIR Analizi	82
6.4. TGA Analizi Sonuçları	86
6.5. DSC Analizi Sonuçları	90
6.6. Shore-D Sertlik Analizi Sonuçları	92
6.7. Çekme Testi Sonuçları	94
6.8. Yüzde Su Absorpsiyonu Analizi Sonuçları.....	95
6.9. Biyolojik Bozunma Sonuçları	100
6.10. Enzimatik Bozunma Sonuçları.....	106
6.11. Işık Mikroskobu Görüntüleri.....	110
6.12. SEM Analizi Görüntüleri	113
7. TARTIŞMA VE YORUM	117
8. SONUÇ	127
9. ÖNERİLER.....	129
KAYNAKLAR	131
EKLER.....	139
EK-1. KPS ve SDS Miktarı Hesaplamaları	140
EK-2. Kütlece Yüzde SiO ₂ Miktarının Hesaplanması	141
EK-3. Yüzde Monomer Dönüşüm Hesaplamaları	142
EK-4. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı Hesaplamaları	145
EK-5. TGA Termogramları ve Türevsel Kütle/Sıcaklık Eğrileri	148
EK-6. DSC Eğrileri.....	154
EK-7. Çekme Testi Grafikleri.....	155
EK-8. Su Absorpsiyon Deneyi Tartım Sonuçları	157

	Sayfa
EK-9. Biyolojik Bozunma: Toprağa Gömme Analizleri Tartım Sonuçları	159
EK-10. Işık Mikroskobu Görüntüleri.....	162
EK-11. SEM Görüntüleri	170
ÖZGEÇMİŞ	172



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Literatür araştırmasının özeti	10
Çizelge 3.1. Kopolimer sınıflandırmalarına göre örnekler	20
Çizelge 3.2. Basamaklı polimerizasyon ve zincir polimerizasyonu mekanizmaları arasındaki farklar [14]	23
Çizelge 5.1. In-situ yöntemi ile sentezlenen numuneler	66
Çizelge 5.2. Çözelti harmanlama yöntemi ile sentezlenen numuneler	68
Çizelge 5.3. Çözelti derişimi ve çözücü miktarı	75
Çizelge 6.1. Yüzde monomer dönüşüm tartım sonuçları.....	79
Çizelge 6.2. Yüzde monomer dönüşüm değerleri.....	80
Çizelge 6.3. PMMA için viskozite ortalama molekül ağırlığı ve hesaplama değerleri ..	81
Çizelge 6.4. PMMA ve kütlece farklı oranlarda SiO ₂ içeren numunelerin viskozite ortalama molekül ağırlığı değerleri	82
Çizelge 6.5. Fonksiyonel grupların IR spektrumları ve deneysel veriler	85
Çizelge 6.6. TGA termogramlarından elde edilen veriler.....	89
Çizelge 6.7. DSC eğrilerinden elde edilen veriler ile PMMA ve PLA değerleri.....	92
Çizelge 6.8. Çözelti harmanlama ve in-situ yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin Shore-D sertlik ölçüm değerleri	93
Çizelge 6.9. Çekme testi sonuçları.....	95
Çizelge 6.10. PLA ve PMMA % su absorpsiyon sonuçları.....	96
Çizelge 6.11. Çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin % su absorpsiyon sonuçları	97
Çizelge 6.12. In-situ yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin % su absorpsiyon sonuçları	98
Çizelge 6.13. PLA ve PMMA için % kütle kaybı sonuçları.....	100
Çizelge 6.14. Humuslu toprağa gömülen polimer ve nanokompozitler için % kütle kaybı sonuçları	101

Çizelge	Sayfa
Çizelge 6.15. Kaktüs toprağına gömülen gömülen polimer ve nanokompozitler için % kütle kaybı sonuçları	102
Çizelge 6.16. Enzimatik bozunmada PLA ve PMMA için tartım değerleri ve % kütle kaybı sonuçları	106
Çizelge 6.17. Enzimatik bozunmada çözelti harmanlama ve in-situ yöntemi ile üretilen numuneler için tartım değerleri ve % kütle kaybı sonuçları	107



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Polimer yapılarının geleneksel gösterimi	15
Şekil 3.2. Polimer yapısındaki zincirlerin dizilimi	16
Şekil 3.3. Bir homopolimer örnek gösterimi	17
Şekil 3.4. Bir rastgele kopolimer örnek gösterimi	18
Şekil 3.5. Bir ardışık kopolimer örnek gösterimi	18
Şekil 3.6. Bir blok kopolimer örnek gösterimi	19
Şekil 3.7. Bir gradyan kopolimer örnek gösterimi	19
Şekil 3.8. Bir aşılı kopolimer örnek gösterimi	19
Şekil 3.9. Emülsiyon polimerizasyonunun temel mekanizmaları	27
Şekil 3.10. Gerilme-deformasyon davranışını gösteren şematik diyagramlar	30
Şekil 3.11. Biyolojik olarak parçalanabilir polimer	32
Şekil 3.12. Biyobozunabilir polimerlerin orijinlerine göre sınıflandırılması	34
Şekil 3.13. Biyoplastiklerin küresel üretim kapasiteleri 2028	38
Şekil 3.14. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması	39
Şekil 3.15. Partikül takviyeli polimer nanokompozitin tipik yapısı	45
Şekil 3.16: Çözelti harmanlama yönteminin şematik gösterimi	47
Şekil 3.17. In-Situ yönteminin şematik gösterimi	48
Şekil 3.18. Eriyik harmanlama yönteminin şematik gösterimi	49
Şekil 5.1. Stearik asit ile silikanın yüzey modifikasyonu	64
Şekil 6.1. PMMA için indirgenmiş viskozite – konsantrasyon grafiği.....	81
Şekil 6.2. Çözelti harmanlama yöntemiyle sentezlenen 50:50 PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) numunesinin FTIR spektrumu.....	83
Şekil 6.3. In-situ yöntemiyle sentezlenen 50:50 PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) numunesinin FTIR spektrumu.....	84

Şekil	Sayfa
Şekil 6.4. Çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin TGA termogramı	86
Şekil 6.5. Çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin türevsel kütle/sıcaklık eğrileri.....	87
Şekil 6.6. In-situ yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin TGA termogramı	88
Şekil 6.7. In-situ yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin türevsel kütle/sıcaklık eğrileri	88
Şekil 6.8. Çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin DSC eğrileri ...	91
Şekil 6.9. In-situ yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin DSC eğrileri	91
Şekil 6.10. PLA ve PMMA % su absorpsiyon eğrileri	96
Şekil 6.11. Çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin % su absorpsiyon eğrileri.....	98
Şekil 6.12. In-situ yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin % su absorpsiyon eğrileri...	99
Şekil 6.13. PLA ve PMMA için % kütle kaybı grafikleri; (a) kaktüs toprağı, (b) humuslu toprak.....	103
Şekil 6.14. Humuslu toprağı gömülen çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen numuneler için % kütle kaybı grafiğı.....	103
Şekil 6.15. Humuslu toprağı gömülen in-situ yöntemi ile üretilen numuneler için % kütle kaybı grafiğı.....	104
Şekil 6.16. Kaktüs toprağına gömülen çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen numuneler için % kütle kaybı grafiğı.....	104
Şekil 6.17. Kaktüs toprağına gömülen in-situ yöntemi ile üretilen numuneler için % kütle kaybı grafiğı.....	105
Şekil 6.18. PLA ve PMMA'nın enzimatik bozunmada % kütle kaybı grafiğı	108
Şekil 6.19. Çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen numunelerin enzimatik bozunmada % kütle kaybı grafiğı	108
Şekil 6.20. In-situ yöntemi ile üretilen numunelerin enzimatik bozunmada % kütle kaybı grafiğı	109

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. Leica marka ışık mikroskobu.....	56
Resim 4.2. Bareiss marka shore-d sertlik ölçüm cihazı	57
Resim 5.1. Emülsiyon polimerizasyonu ile MMA'dan PMMA sentezi deney aşamaları	63
Resim 5.2. Modifikasyon deney düzeneği.....	65
Resim 5.3. Sentezlenen nanokompozit plakalardan örnekler	67
Resim 5.4. Çekme testi numune örneği	70
Resim 5.5. Su absorpsiyon numuneleri.....	71
Resim 5.6. Plakaların gömülmesi	72
Resim 5.7. Enzimatik bozunma süreci.....	73
Resim 5.8. Ubbelohde viskozimetresi ve su banyosu.....	74
Resim 6.1. Kaktüs toprağına gömülen PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (70:30) nanokompozitine ait ışık mikroskobu görüntüleri; (a) çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen, (b) in-situ yöntemi ile üretilen	111
Resim 6.2. Humuslu toprağına gömülen PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (30:70) nanokompozitine ait ışık mikroskobu görüntüleri; (a) çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen, (b) in-situ yöntemi ile üretilen	112
Resim 6.3. In-situ yöntemi ile üretilen PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (70:30) nanokompozitine ait SEM görüntüleri.....	113
Resim 6.4. Çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (50:50) nanokompozitine ait SEM görüntüleri.....	114
Resim 6.5. Çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (50:50) nanokompozitine ait SEM görüntüleri.....	114
Resim 6.6. In-situ yöntemi ile üretilen PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (30:70) nanokompozitine ait SEM görüntüleri.....	115

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

C	Tüm moleküllerin ağırlık konsantrasyonu
K	Mark-Houwink sabiti
M_v	Viskozite ortalama molekül ağırlığı, (g/mol)
W_x	Numunenin suya maruz kalmadan önceki ağırlığı, (g)
W_0	Numunenin suya maruz kaldıktan sonraki ağırlığı, (g)
N_i	Numunenin ilk ağırlığı, (g)
N_x	Numunenin bozunmadan sonraki ağırlığı (g)
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)
W	Moleküllerin toplam ağırlıkları
w_i	Moleküllerin ağırlık kesri
X_i	Mol kesri
α	Mark-Houwink sabiti
$[\eta]$	İçsel viskozite
η_I	İndirgenmiş viskozite
η_r	Bağıl viskozite
η_{sp}	Spesifik viskozite
ε	Deformasyon
σ	Gerilim
E	Young modülü
G	Kayma modülü
K	Yığın modülü
L	Uzunluk

Kısaltmalar**Açıklamalar**

ABS	Akrilonitril-Bütadien-Stiren
ASTM	Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu
AES	Atomik Emisyon Spektrometresi
ATR	Azaltılmış Toplam Yansıma
ESEM	Çevresel Taramalı Elektron Mikroskobu
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
ACW	Hızlandırılmış Ayrışma
CRTG	Kontrollü Hız Termogravimetrisi
SAXS	Küçük açılı X-ışını saçılması
KPS	Potasyum persülfat
MMA	Metil Metakrilat
N,N-DMF	N,N-Dimetilformamid
CLSM	Ortak Odaklı Lazer Tarama Mikroskopisi
PHB	Polihidroksibütirat
PHB/HV	Polihidroksibütirat-Ko-Hidroksivalerat
PLGA	Polilaktik-Glikolik Asit
PAN	Poliakrilonitril
PA	Poliamitler
PBS	Polibütilen Süksinat
PBSA	Polibütilen Süksinat Adipat
PE	Polietilen
PHA	Polihidroksi Alkanoatlar
PCL	Polikaprolakton
PC	Polikarbonat
PLA	Polilaktik Asit
PMMA	Polimetil Metakrilat
PP	Polipropilen
PS	Polistiren

PTFE	Politetrafloroetilen
SDS	Sodyum Dodesil Sülfat
SA	Stearik Asit
Kısaltmalar	Açıklamalar
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
TGA	Termogravimetrik Analiz
THF	Tetrahidrofuran
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi



1. GİRİŞ

Günümüzün gelişen ve hızla ilerleyen teknolojilerindeki son ilerlemeler nedeniyle, istenen tüm özellikleri yerine getiren bir malzeme sınıfına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle, bu tür malzemelere duyulan ihtiyacı karşılamak için, araştırmacılar giderek geleneksel malzemelere kıyasla daha iyi performanslı ve çevreyi koruyan sürdürülebilir farklı malzemeler bulmaktadır. Polimerik malzemeler, yeşil fonksiyonel tekstil malzemeleri, biyomalzemeler, kompozitler ve nanomalzemeler gibi yeşil ileri malzemeler, mükemmel kimyasal, elektriksel, optik ve biyolojik özellikleri nedeniyle en hızlı büyüyen teknolojilerdir. Bu özellikler onları biyomedikal, su arıtma, ambalaj, kozmetik ve tekstil endüstrileri başta olmak üzere çeşitli bilim ve teknoloji alanları için uygun hale getirmektedir.

Biyobozunur nanokompozit polimerler, çevresel olarak sürdürülebilir malzemeler arayışında önemli bir yer temsil etmektedir. Bu malzemeler, biyobozunurluk gibi arzu edilen özellikleri, nanoteknoloji tarafından sağlanan gelişmiş mekanik ve bariyer özellikleri ile bütünleştirir. Biyobozunur nanokompozitler, malzeme kullanımında döngüsel bir ekonomiyi teşvik ederken kirliliği azaltmak için çevrede mikroorganizmalar aracılığıyla doğal olarak bozunacak şekilde tasarlanmıştır. Ambalajlama, tarım ve biyomedikal cihazlar gibi çeşitli sektörlerde, çevresel etkinin azaltılması hayati önem taşır. Son zamanlarda, çevre dostu ambalajlara olan talebin artması ve teknolojik ilerlemeler sayesinde, biyopolimerlerin petrol bazlı plastikler gibi işlenmesi mümkün hale gelmiştir. Petrokimya bazlı ve biyolojik olarak parçalanmayan plastik ambalaj malzemelerinin yol açtığı çevre kirliliği sorunları, her yıl yenilenen doğal biyopolimerler kullanılarak geliştirilebilecek biyobozunur ambalaj malzemelerine olan ihtiyacı artırmıştır.

Nanoparçacıkların PLA (polilaktik asit) gibi biyobozunur polimerlere dahil edilmesi, fiziksel özelliklerini önemli ölçüde artırır. Örneğin, mekanik dayanıklılık ve termal stabilite özelliklerini büyük ölçüde iyileştirilir. Bu, güç ve dayanıklılığa ihtiyaç duyulan ancak kullanım sonrası çevresel bozunma esas olan ambalaj uygulamaları için biyobozunur nanokompozitleri mükemmel bir seçenek yapar.

Son dönemlerde hem ambalaj hem de biyomedikal alanlarında kullanılmak üzere yoğun şekilde araştırılan biyobozunur polimerler arasında PLA, poli(laktik-glikolik asit) (PLGA),

poli(hidroksibütirat) (PHB) ve poli(kaprolaktam) (PCL) gibi alifatik polyesterler bulunmaktadır. Nanokompozitlerin oluşumunda polimerlere üstün nitelikler kazandıran nanopartiküller arasında ise titanyum dioksit (TiO_2), silikon dioksit (SiO_2), çeşitli kil türleri ve karbon nanotüpler öne çıkmaktadır.

PLA, mısır nişastası veya şeker kamışı gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyobozunurluğu, biyouyumluluğu, insan vücudu ve çevreye toksik olmaması nedeniyle büyük ilgi gören alifatik ve termoplastik bir polyesterdir [1]. Ancak bazen belirli uygulamalar için gerekli mekanik dayanıklılık ve bariyer özelliklerinden yoksun olabilir. Poli(metil metakrilat) (PMMA), yüksek mukavemeti, optik berraklığı, istenen boyutsal stabilitesi ve hava koşullarına dayanıklılığı nedeniyle ambalaj endüstrisi ve optik veya biyomedikal uygulamalar için mükemmel özellikler sergileyen camsı ve şeffaf bir polimerdir [2]. PMMA, yüksek sertliği nedeniyle yüksek bir kırılma kırılma sergilemektedir ve bu da potansiyel uygulama alanlarını sınırlamaktadır [3]. Diğer taraftan, PMMA biyolojik olarak parçalanamayan bir polimerdir. Çevre dostu olması göz önüne alındığında, PMMA'yı biyolojik olarak parçalanabilen PLA ile karıştırmak PMMA tüketimini azaltabilir [4]. PLA ile PMMA'nın birleştirilmesi sonucunda elde edilen nanokompozit, PMMA'nın mekanik dayanıklılığını ve şeffaflığını PLA'nın biyobozunurluğu ile birleştirir. Bu sinerji, fiziksel özellikleri artırırken çevresel sürdürülebilirlik hedeflerini destekleyerek biyobozunur bir bileşen oluşturmaktadır.

PMMA'daki ester gruplarının karbonil grupları ile SiO_2 yüzeyinin hidroksil grupları arasındaki etkileşim ile kullanım ömrü süresince malzemenin termal kararlılığını arttırması beklenmektedir. Aynı zamanda silikanın nem tutma özelliği sayesinde kullanım ömrü sonunda yapıdaki PLA nedeniyle gerçekleşecek olan biyobozunmanın hızlanması beklenmektedir.

Bu yenilikçi kombinasyon, performans ve çevresel sürdürülebilirlik gereksinimlerini karşılamak için biyobozunur nanokompozitlerin potansiyelini vurgular. Bu tür gelişmeler, biyomalzemeler ve sürdürülebilir malzeme bilimi alanlarında ilerlemeyi önemli ölçüde ileriye taşır, devam eden araştırma ve yeniliklerin önemini gösterir. Bu malzemelerin kullanımı, plastik atık miktarını azaltabilir.

Yapılan çalışmada termoplastik polimer çeşidi olan PMMA'nın doğal eksikliklerini hafifletmek için biyobozunur polimer çeşidi olan PLA ile karıştırılarak biyobozunur duruma gelmesi ve SiO₂ nano parçacıkları ile termal ve mekanik dayanımının artırılması amaçlanmıştır. Deneysel çalışma; ön hazırlık, nanokompozit sentezi ve karakterizasyon olmak üzere üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Ön hazırlık aşamasında nano boyutlu SiO₂ takviye malzemesi yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi için modifiye edilmiş ve PMMA polimeri sentezlenmiş sentezlenmiştir.

Metilmetakrilat (MMA) monomeri, emülsiyon yapıcı madde olarak sodyum dodesil sülfat (SDS) ve başlatıcı olarak potasyum persülfat (KPS) kullanılarak, emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle PMMA polimeri sentezlenmiştir. SiO₂ kullanılmadan önce stearik asit (SA) ile modifiye edilmiştir. Daha sonra kütlece yüzde 0, 2, 5 ve 10 oranlarında SiO₂ nano parçacıkları ve kütlece 30:70, 50:50, 70:30 oranlarında PLA/PMMA kullanılarak in-situ ve çözelti harmanlama yöntemleri ile PLA/PMMA/SiO₂ nanokompozitleri sentezlenmiştir. Emülsiyon polimerizasyonu sonrasında polimerlerin yüzde (%) monomer dönüşümleri ve viskozite ortalama molekül ağırlıkları belirlenmiştir. Hazırlanan nanokompozit malzemelerin; yüzey özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile karakterize edilmiştir. Ayrıca sentezlenen nanokompozitlerin mekanik özellikleri Shore-D sertlik ve çekme testleri ile incelenmiştir. Biyobozunurluk özelliklerinin incelenmesi için biyolojik ve enzimatik bozunma analizleri gerçekleştirilmiştir. Biyolojik bozunma için kaktüs toprağı ve humuslu toprağa gömülen, kütle kaybı tayini ile biyobozunurluğu ölçülen numunelerin ayrıca gömme işlemi öncesinde ve sonrasında mikroskop görüntüleri ile yapısal incelemesi de gerçekleştirilmiştir. Biyolojik bozunma için numuneler 6 ay süre ile izlenmiş, belirli aralıklarla mikroskobik görüntüleri alınmış ve kütle kaybı yüzdeleri hesaplanmıştır. Enzimatik degradasyon çözeltisi için pH=7,4 olan fosfat tampon çözeltisi ve domuz pankreasından üretilen lipaz enzimi kullanılmıştır. Enzimatik bozunma için numuneler hazırlanan çözeltide 15 gün süre ile izlenmiş ve kütle kaybı yüzdeleri hesaplanmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Kuo vd. (2015) yaptıkları çalışmada, PLA uygulamalarını PLA/PMMA/SiO₂ kompozitlerine genişletmeyi hedeflemişlerdir. Ayrıca çevre dostu olma stratejisine dayanarak, PLA/PMMA karışımlarının LED ışık maskelerinin uygulanmasında potansiyel olarak polikarbon polimerlerinin yerini alabileceğini belirtmişlerdir. PLA/PMMA/SiO₂ kompozitlerini çift vidalı ekstrüder kullanarak üretmişlerdir. Kırılgan PLA'nın tokluğunu artırmak için nanosilika partikülleri dahil etmiş ve üretim sırasında PLA'nın hidrolizini azaltmak için bir zincir uzatıcı reaktif (Joncryl ADR 4368S) kullanılmışlardır. SiO₂'ye stearik asit ve izopropil alkol ile yüzey modifikasyonu yapılmıştır. PLA/PMMA/SiO₂ kompozitlerinin performansını tahmin etmek için, çekme ve Izod darbe testleri, ışık geçirgenliği ve bulanıklık ölçümleri, termomekanik analizler ve izotermal kristalleşme davranışının belirlenmesi için ölçümler yapmışlardır. Bu ölçümler sonucunda zincir uzatıcının PLA/PMMA/SiO₂ kompozitlerinin nihai çekme mukavemetini yaklaşık olarak %43 oranında arttırdığını gözlemlemişlerdir. Aynı zamanda zincir uzatıcının elastite modülünü ve Izod darbe mukavemetini arttırdığını da belirtmişlerdir. Kütlece %0,5 nanosilika partiküllerinin dahil edilmesi, kopma uzamasını ve Izod darbe mukavemetini, saf PLA'ninkilere kıyasla sırasıyla %287 ve %163 oranında arttırdığını belirtmişlerdir. Mekanik performanslar dikkate alındığında, optimum karışım oranı PLA/PMMA/SiO₂ (90/10) ve PLA/PMMA/SiO₂ (80/20) arasında olabileceğini söylemişlerdir. PLA/PMMA/SiO₂ kompozitlerinin toplam ışık geçirgenliğinin %91 gibi yüksek bir değere ulaştığını ve bu sebeple PLA/PMMA karışımının yüksek oranda karışabilir olduğuna işaret etmişlerdir. Ayrıca pus değerinin %35'ten az olduğunu belirtmişlerdir [4].

Hao vd. (2016) yaptıkları çalışmada, 50/50 oranlı PLA/PMMA karışımlarına farklı silika konsantrasyonlarında nanosilika ekleyerek eriyik karışımlar hazırlanmışlardır. Silika konsantrasyonunun etkisi ve silika ile bileşen arasındaki tercihli adsorpsiyonun PLA/PMMA karışımlarının termo-mekanik ve reolojik özellikleri üzerindeki etkilerini sistematik olarak incelemişlerdir. Çalışmada parçacık boyutu 7nm olan silikayı kütlece %0, %2, %5 ve %10 oranlarında kullanmışlardır. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) sonuçlarına göre PLA/PMMA/silika nanokompozitlerinin katı durumda karışabilirliğini ve nanosilika eklenmesinin sadece camsı geçiş sıcaklığını arttırmakla kalmadığını, aynı zamanda camsı geçişin genişliğini de arttırdığını belirtmişlerdir. Karışımındaki lokal nano ölçüm

farklılıklarının bileşenlerin kendi konsantrasyonlarına ve nanosilika varlığının PLA/PMMA karışımının dinamik heterojenliği ve fluktasyon konsantrasyonunu artırmasına bağlı olduğunu belirtmişlerdir. SEM ve reolojik ölçümlerin sonuçlarına göre, PLA moleküllerinin nanosilika yüzeyinde seçici olarak adsorbe edildiği ve PLA'nın tercihi adsorpsiyonunun "krater" yapısında ve yığın matrisindeki karışım kompozisyonunu değiştirdiğini ileri sürmüşlerdir. Faz ayırma sıcaklığının ve stabilitesinin nanosilika varlığında geliştiği sonucuna varmışlardır [5].

Wang vd. (2009) yaptıkları çalışmada, sol-jel metodolojisi temelinde, yeni bir parçalanabilir hibrit elektrolit olan PLA/PMMA/SiO₂ hibrit elektroliti, PLA, metil metakrilat ve tetraetoksilisyumdan, bağlayıcı ajan olarak 3-metakriloksipropil trimetoksisilan ile hazırlamışlardır. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) spektrumlarından gözlemlendiği üzere, PLA, PMMA ve silika birimleri hibrit bir ağ içinde bağlayıcı madde aracılığıyla kovalent bağlarla bağlandığı gözlemlenmiştir. DSC sonuçlarına göre hibrit elektrolitin ısı direnci özellikleri artan SiO₂ içeriği ile geliştiğini belirtmişlerdir. Hibrit elektrolitin amorf olduğunu X-ışını kırınımı (XRD) sonuçlarıyla göstermişlerdir. Alternatif akım empedansı ile iyonik iletkenlik çalışmasından, PLA/PMMA/SiO₂ hibrit elektrolitin iyonik iletkenliği artan silika içeriği ile artmış, kütlece %2 SiO₂'de maksimum $2,42 \times 10^{-4}$ S/cm değerine ulaştığını ve daha sonra azaldığını belirtmişlerdir [6].

Palma-Ramírez vd. (2021) yaptıkları çalışmada, eriyik harmanlama yöntemi kullanılırken PLA-PP (polipropilen) polimer karışımlarının işlenebilirliğini ve uyumluluğunu artırmak için SiO₂'nin sinerjik etkisini değerlendirmişlerdir. PP₉₅(PLA-SiO₂)₅, PP₉₀(PLA-SiO₂)₁₀ ve PP₈₀(PLA-SiO₂)₂₀ nanokompozitlerinin işlenmesini gerçekleştirilerek sonuçlar termal, yapısal, morfolojik, mekanik ve bozunma özellikleri açısından analiz etmişlerdir. Analiz, morfolojik, reolojik ve mekanik özelliklerin yanı sıra ambalajlama için potansiyel uygulamaları açısından da gerçekleştirilmiştir. Bu amaca ulaşmak için, ilk olarak parçacık boyutu <20 nm olan SiO₂'lerin üretilmesi için sol-jel yönteminin parametrelerinin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, farklı miktarlarda SiO₂'ler (kütlece %1, 2, 3, 5) eriyik harmanlama yöntemiyle PLA matrisine dahil ederek peletler elde etmiş ve son olarak PP_{100-x}(PLA-SiO₂)_x nanokompozitleri (x PLA-SiO₂ peletlerinin kütlece %5, 10 ve 20'sidir) üretmek için polimer karışımı gerçekleştirmişlerdir. PLA matrisine SiO₂ eklenmesinin, SiO₂ miktarına bağlı olarak termal kararlılığın iyileşmesiyle beraber kristallik

yüzdesini de %10'dan %77'ye kadar artırdığı; ancak aynı zamanda PLA zincirlerinin hareketini kısıtlayarak viskoz bir davranışı desteklediğini bulmuşlardır. Kütlece %1 SiO₂ içeren kompozitlerde PLA-SiO₂ sistemlerinin PP matrisi içinde yüksek bir dağılımı elde etmişlerdir. İnorganik nanoyapıların varlığı, organik bileşenler arasındaki dipol-dipol etkileşimini değiştirerek mikro yapıyı ve termal kararlılığı (daha düşük T_d) etkilemiştir. Düşük miktarda SiO₂ (kütlece %1) ile gözlenen etkileşim ve yüksek dağılım, arayüzey karışabilirliğini geliştirmeye yol açmış, bu da PP₉₀(PLA-SiO₂)₁₀ nanokompozitlerinde PP ve PLA'ya kıyasla mekanik özellikleri geliştirmiştir. Bu deneysel koşullar altında, PP-PLA nanokompozitlerinin moleküler etkileşimlerinde iyileşme, farklı SiO₂ miktarları eklenerek elde edilmiştir. PP₉₀(PLA-SiO₂)₁₀ nanokompozitleri elde etmek için kütlece %1 SiO₂ nanopartikülleri kullanıldığında, fiziksel moleküler etkileşimleriyle ilişkili daha hızlı bir bozunma meydana geldiğini belirtmişlerdir [7].

Zou ve Yoshida (2010) yaptıkları çalışmada, SiO₂'nin PMMA termal bozunması üzerindeki boyut etkisini kontrollü hız termogravimetresi ile araştırmışlardır. PMMA-SiO₂ kompozitlerinin termal bozunma sıcaklığının SiO₂'nin hem dağılım durumuna hem de boyutuna bağlı olduğunu gözlemlemişlerdir. 23 nm (çap) SiO₂-PMMA'nın (kütlece %6,1) termal bozunma sıcaklığının PMMA'ninkinden 13,5°C daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. 17 nm SiO₂-PMMA'nın (kütlece %3,2) ve 13 nm SiO₂-PMMA'nın (kütlece %4,8) termal stabiliteleri, SiO₂ içermeyen PMMA'ya göre sırasıyla 21 ve 23°C daha yüksek olduğu da çalışmalarının sonuçları arasındadır. Bozunma iyileşmesinin derecesi SiO₂'nin yüzey alanı ile doğrusal olarak arttığını belirtmişlerdir. SiO₂ partikülünün birim hacmindeki yüzey hidroksil grubu sayısının, SiO₂'nin spesifik yüzey alanının artmasıyla arttığını ve SiO₂'nin hidroksil grubu ile PMMA'nın karbonil grubu arasındaki etkileşimin, PMMA'nın termal stabilitesini iyileştirmede önemli bir role sahip olduğunu belirtmişlerdir [8].

Boulerba ve Zoukel (2021) yaptıkları çalışmada, PMMA/silika nanokompozit membranları, üç farklı çözücü (aseton, asetonitril ve kloroform) kullanarak, çözelti harmanlama yöntemiyle hazırlamışlardır. Bu nanokompozitlerin yapısını ve termal özelliklerini FTIR, DSC, TGA ve çevresel taramalı elektron mikroskobu (ESEM) ile incelemişlerdir. Kızılötesi spektrumlar, PMMA ve silika arasındaki en güçlü H-bağı etkileşiminin kloroform çözücüsü kullanıldığında bulunduğunu doğrulamıştır. Termal özellikler söz konusu olduğunda, DSC ve TGA analizleri sonucuna göre termal kararlılık ve camsı geçiş sıcaklığında (T_g) önemli bir iyileşme olduğunu göstermişlerdir. Camsı geçiş sıcaklığında kayda değer artışlar

görülmüştür: Saf PMMA (112.13°C) < Nc/asetonitril (125.12°C) < Nc/aseton (138.42°C) < Nc/kloroform (158.34°C). Ayrıca, ESEM mikrografları sentezlenen bu nanokompozitlerin yapı kararlılığını kanıtlamaktadır. Sonuçlar, PMMA karbonil grupları ile silika silanol grupları arasında en güçlü H-bağı etkileşimini oluşturacak çözücünün (kloroform çözücüsü gibi) PMMA/SiO₂ nanokompozitlerinin sentezinde daha etkili olacağını belirtmişlerdir [9].

Duong ve Chen (2017) yaptıkları çalışmada, bir 3D baskı malzemesi olan PLA ve mikroakışkan uygulamalar için popüler bir substrat malzemesi olan PMMA'yı birleştirmek için yeni bir yöntem sunmuşlardır. Bu teknikle, boru konnektörlerinin 3D baskı ile imal edilmesini ve PMMA/PLA hibrit mikro akışkan çipin deneyler için kullanımının son derece kolay hale getirilmesini sağlamayı amaçlamaktadırlar. 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. Yapışmayı kolaylaştırmak için hibrit çipin etanol işleminden ve UV ışınlamasından sonra tavlama işlemi gerçekleştirmişlerdir. Yapışma kalitesini daha fazla analiz etmek için sızıntı testi, mikroskopla kesitsel görüntü ve basınç patlama testi dahil olmak üzere çeşitli incelemeler yapmışlardır. 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 oluştuğunu ve tavlama yöntemi ile yapışma kuvvetinin arttığını tespit etmişlerdir [10].

Mangin vd. (2018) yaptıkları çalışmada, PLA, PMMA ve PLA/PMMA karışımına dayalı üç alev geciktirici sistem ile hidrotermal yaşlandırmaya tabi tutmuşlardır. Alev geciktirici olarak amonyum polifosfat ve sepiyolit kullanmışlardır. Karışımın karışabilirliği ve PLA'nın kristalleşme davranışı DSC ile incelenmiştir. Yaşlandırmanın ağırlık değişimleri, eriyik viskozitesi, moleküler ağırlık dağılımı, morfoloji ve termal bozulma açısından etkisini araştırmışlardır. Sonuçlar, yaşlandırma sırasında PLA'nın kristalleşmesinin ve önemli hidroliz olayının meydana geldiğini göstermiştir. X-ışını analizi ve atomik emisyon spektrometresi (AES) analizleri sonucunda alev geciktiricinin PLA için yaşlanma sırasında fosfor kaybını (yaşlanmadan sonra kütlece %91 fosfor kaybı) ortaya çıkardığını belirtmişlerdir. Kütlece %50 PMMA'nın dahil edilmesi, gözlenen olumsuz etkileri hafifletmiştir. 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 artırdığını tespit etmişlerdir [11].

Literatür araştırmasının özeti Çizelge 2.1'de verilmiştir.



Çizelge 2.1. Literatür araştırmasının özeti

Araştırmacı	Sentezlenen Kompozit	Detaylar	Yöntem	İncelenen Parametre	İnceleme Yöntemi	Sonuç
Kuo vd., 2015 [4]	PLA/PMMA/ SiO ₂ Kütlece %0,5 SiO ₂ , parçacık boyutu 24nm	SiO ₂ stearik asit ve izopropil alkol ile yüzey modifikasyonu yapılmıştır. PLA'nın hidrolizini azaltmak için zincir uzatıcı (Joncryn ADR 4368S) kullanılmıştır.	Eriyik Harmanlama	Mekanik Özellikler, Işık Geçirgenliği ve Bulanıklık Ölçümleri, Kristalleşme ve Termomekanik Özellikler	Izod darbe testi DMA TA DSC SEM	Nanosilika içeren nanokompozitlerin saf PLA'ya göre kopma uzamasının ve darbe mukavemetinin arttığı ayrıca ışık geçirgenliğini korurken bulanıklığı arttırdığı gözlemlenmiştir. LED sektöründe kullanılabilme potansiyelinin olduğu bildirilmektedir.
Hao vd., 2016 [5]	PLA/PMMA/ Nanosilika Kütlece %0, %2, %5 ve %10 SiO ₂ , parçacık boyutu 7nm	Silika için yüzey modifikasyonu yapılmamıştır. Tüm materyaller, kullanımdan önce 12 saatten fazla bir süre 80°C'de bir vakumlu fırında kurutulmuştur.	Eriyik Harmanlama	Termo-mekanik Özellikler, Reolojik Özellikler,	SEM, DSC, Stress-controlled Rheometer (Gerilme Kontrollü Akışölçer)	Nanosilika eklenmesinin PLA/PMMA karışımlarında konsantrasyon dalgalanmasını ve dinamik heterojenliği arttırdığını ortaya çıkarmıştır. 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.

Çizelge 2.1. (devam) Literatür araştırmasının özeti

Wang vd., 2009 [6]	PLA/PMMA/SiO ₂ hibrit elektroliti Kütlece %0, %2, %4, %6 ve %8 SiO ₂	3-Metakriloksipropil trimetoksisilan ve Tetraetoksilsilikon ile SiO ₂ sentezlenmiştir, katalizör olarak HCl asit kullanılmıştır. MMA ve Tetrahidrofuran çözeltisi içinde çözülen PLA eklenmiştir, benzoil peroksit başlatıcı olarak kullanılmıştır. Son olarak LiClO ₄ eklenmiş ve vakumlu fırında ısıtılma işlemi tabi tutulmuştur.	Sol-Jel Yöntemi Halka Açma Polimerizasyonu Yoğuşma Polimerizasyonu	İyonik İletkenlik, Yapı İçindeki Fonksiyonel Gruplar, Kristal Yapı, Isıya Dayanıklılık ve Termomekanik Özellikler	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi FTIR XRD DSC XPS	Sentezlenen hibrit elektrolitlerde artan SiO ₂ miktarına bağlı olarak ısıya dayanıklılık ve iletkenlik artmıştır. Kovalent bağ oluşumu ve amorf yapı gözlenmiştir.
Palma-Ramírez vd., 2021 [7]	PLA-SiO ₂ /PP Kütlece %1, %2, %3 ve %5 SiO ₂ , parçacık boyutu 15nm	Önce sol-jel yöntemi ile SiO ₂ sentezlenir. Etanol ve TEOS ile beraber daha sonra katalizör olarak amonyum hidroksit kullanılmıştır.	Sol-Jel Yöntemi, Eriyik Harmanlama Yöntemi,	Termal Özellikler, Yüzey Morfolojisi, Yapısal ve Mekanik Özellikler, Biyolojik Bozunma	FTIR, XRD, TGA, CLSM, ACW Testi,	Sol-Jel işlemi sırasında eklenen farklı alkali çözeltilerin konsantrasyonları ve pH'ları ile ilgili sentez parametrelerinin, SiO ₂ boyutunu veya yapısını modüle etmek için değil, kontrol edilebilir kristal ve nanopartikül boyutları üretmek için anahtar parametreler olduğu bulunmuştur.

Çizelge 2.1. (devam) Literatür araştırmasının özeti

Zou ve Yoshi da, 2010 [8]	SiO ₂ /P MMA Kütlece %6 SiO ₂ , parçacık boyutu 13, 17 ve 23nm	SiO ₂ nano partikülleri tetrahidrofuran içerisinde dağıtılmıştır.	Katı Hal Radikal Polimerizasyon Çözelti Harmanlama Yöntemi	Yüzey Analizi, Yüzey Alan Ölçümü, Termal Kararlılık,	FTIR, N ₂ Absorpsiyonu, TG-DTA, CRTG, SAXS,	Çeşitli partikül boyutlarına sahip farklı boyutta SiO ₂ 'ye sahip, dağılmış SiO ₂ , PMMA'nın termal bozunmasını engellediği görülmüştür. Termal kararlılıktaki iyileştirme verimliliği, SiO ₂ nano parçacıklarının dağılım durumuna ve parçacıklarının boyutuna bağlıdır. SiO ₂ partikül yüzeyinde tutulmayan PMMA moleküllerindeki azalma nedeniyle SiO ₂ partiküllerinin spesifik yüzey alanının artmasıyla bozunma gelişimi artmıştır.
Boule rba ve Zouke l, 2021 [9]	PMMA /SiO ₂ (membran) Kütlece %1 ve %5 arası SiO ₂ , parçacık boyutu 7-15nm	Aseton, Asetonitril ve Kloroform çözelti olarak kullanılmıştır.	Çözelti Harmanlama Yöntemi	Termal Kararlılık, Camısı Geçiş Sıcaklığı, Yüzey Morfolojisi,	FTIR, DSC, TGA, ESEM,	PMMA karbonil grupları ile silika silanol grupları (kloroform çözücü olarak) arasında en güçlü H-bağ etkileşimini oluşturan çözücünün, PMMA/SiO ₂ nanokompozitlerinin sentezinde daha verimli olacağını göstermektedir. Gelişmiş termal stabilite ve T _g 'de artış gözlenmiştir.
Duon g ve Chen, 2017 [10]	PMM A/PL A 3D baskı malzemesi	Hibrit çipin etanol ile muamele edilmesi ve UV ışınlarına maruz bırakılmasından sonra, bağlanmayı kolaylaştırmak için bir tavlama uygulanmıştır. Kalıntıların uzaklaştırılması için 5 dakika boyunca %10 izopropil alkol (IPA) çözeltisi kullanılarak ultrasonik olarak temizlenmiştir	Çözelti Polimerizasyonu	Yapı, Yapışma Gücü, Yüzey Pürüzlülüğü	SEM, Sızıntı Testi, Basınç Patlama Testi,	PMMA/PLA arasında güçlü ve hızlı bir şekilde bağ oluşturulduğu ve tavlama yöntemi ile yapışma kuvvetinin arttığı tespit edilmiştir. Bu bağlama yöntemi, hızlı, toksik olmayan, düşük maliyetli, düşük sıcaklık ve en aza indirilmiş manuel işlem olup, potansiyel olarak karmaşık 3-D mikroakışkan çipler oluşturmak için kullanılabilir.

Çizelge 2.1. (devam) Literatür araştırmasının özeti

Mangin vd., 2018 [11]	PLA/PMMA Alev geciktirici malzemeler (Amonyum polifosfat ve sepiyolit)	Polimerler ve dolgu maddeleri, eriyik harmalamadan önce en az 4 saat boyunca vakum etüvde 80°C'de (PLA için 60°C) kurutulmuştur.	Eriyik Harmanlama Yöntemi	Fizikokimyasal Yüzey Morfolojisi, Dağılım, Alevlenebilirlik	TGA, DSC, XRD, SEM, GPC, Alev Testi,	PLA/PMMA kompozitinde PLA varlığının alev dayanıklılık özelliğini artırdığı tespit edilmiştir.
-----------------------	---	--	---------------------------	---	--------------------------------------	--

Bu tez çalışmasında, polimer sentezi için yapılan literatür araştırmalarına göre emülsiyon polimerizasyonu yöntemi tercih edilmiştir ve PMMA sentezi için metil metakrilat (MMA) monomeri kullanılmıştır. Emülsiyon polimerizasyonu, dağıtıcı ortamın çoğunlukla su olduğu düşük maliyetli ve çevreye karşı duyarlı bir polimerizasyon yöntemidir. Emülsiyon polimerizasyonu, yüzey aktif maddeler sayesinde oluşturulan misellerin içinde gerçekleştirilmesiyle süspansiyon polimerizasyonundan ayrılmaktadır ve daha avantajlı olmaktadır. Emülsiyon sisteminde yüksek monomer dönüşümü, çeşitli türde fiziksel ve kimyasal tepkimelerin aynı sistem içinde oluşması gibi avantajları sebebiyle emülsiyon polimerizasyonu daha çok radikal zincir polimerizasyonu için ideal bir yöntem olmaktadır.

Silikanın (SiO_2) yüzey modifikasyonu için florlanmış hidrokarbonlar ya da silanlar yerine daha ucuz, insan ve çevre sağlığı için daha zararsız olan stearik asit tercih edilmiştir. Modifikasyon sürecinde literatür araştırmaları göz önünde bulundurularak çözücü olarak izopropil alkol kullanılmasına karar verilmiştir. İzopropil alkol organik sentezde çözücü olarak, reaksiyonların katalizörü veya reaktif olarak yaygın bir şekilde kullanılır.

Literatürde daha çok eriyik harmanlama yöntemi ile nanokompozit eldesi çalışılmıştır. Yapılan bu çalışmada ise polimer sentezi esnasında ortamda nanosilikanın da bulunmasıyla gerçekleşen in-situ üretim yöntemi ve çözelti harmanlama üretim yöntemi ile nanokompozit sentezi gerçekleştirilmiş ve bu iki yöntem birbiri ile kıyaslanmıştır.

Biyobozonurluk deneyleri için literatür araştırmalarına göre farklı toprak türlerine gömülmesinin bilimsel araştırmanın başarısını arttıracak kanaatine varılmıştır. Literatürde fazlaca karşımıza çıkan toprak türü kompost toprak türüdür. Fakat bu toprak türü içerisine eklenen maddelere göre her çalışmada farklılık göstermektedir. Bu sebeple kompost toprak yerine içeriği belli olan kaktüs ve humuslu toprak kullanılması tercih edilmiştir. Yine biyobozonurluk deneyleri için literatürde yer alan fakat az sayıda çalışmanın olduğu toprak yerine enzim içeren bir çözeltiye gömülmesine karar verilmiştir. Enzim için literatür araştırmalarında yer alan ama yine az sayıda çalışmanın bulunduğu lipaz enzimi tercih edilmiştir. Çözelti için ise lipaz enziminin aktivitesini arttıracak uygun pH değerine sahip fosfat tampon çözeltisi hazırlanmasına karar verilmiştir.

Çalışmada, PMMA ile birlikte PLA kullanılarak petrol türevli PMMA polimerinin kullanım miktarının azaltılması ve nanosilika katkısıyla kullanım ömrü süresince malzemenin termal dayanımının ve mekanik özelliklerinin yüksek olması amaçlanmıştır. Bununla birlikte silikanın su tutma özelliği sayesinde malzemenin kullanım ömrü sonunda PLA varlığı ile gerçekleşecek olan biyobozurluğu hızlandıracağı beklenmektedir.

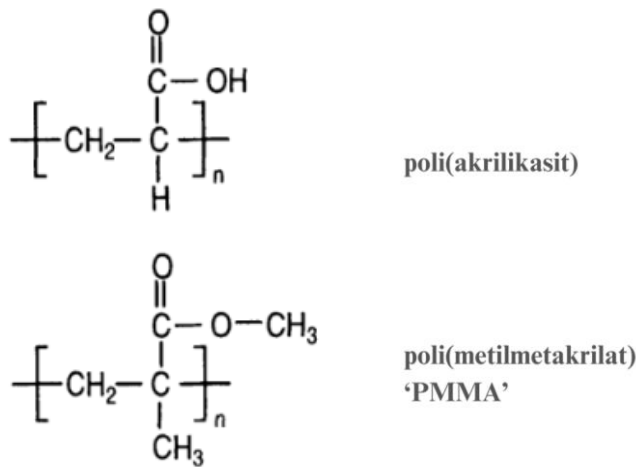
3. POLİMERLER VE NANOKOMPOZİTLER

Bu bölümde polimerler, biyozunur polimerler ve nanokompozitler hakkında genel bilgiler verilmiştir.

3.1. Polimer

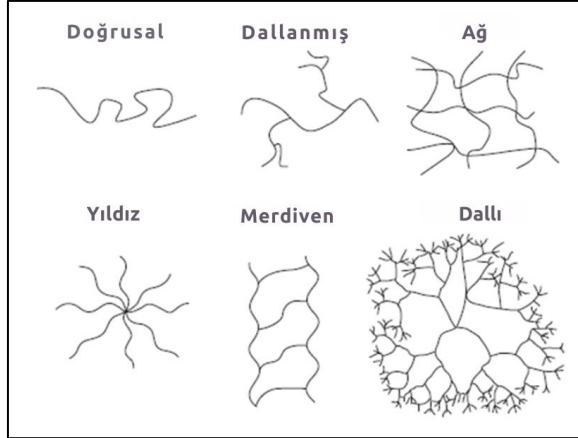
Polimerler, günlük hayatımızda her yerde bulunur. Hem sentetik hem de doğal polimerler, kimyasal, mekanik, elektriksel ve termal gibi çeşitli özelliklere sahiptir. Bu özellikler, onları çeşitli özel görevler için vazgeçilmez kılar. Polimer dünyasının en etkileyici yönü, günlük tüketim malları (ev eşyaları, oyuncaklar, şişeler, ambalajlar, tekstil ürünleri, mobilyalar), yoğun olarak kullanılan elektrikli ve elektronik eşyalar (bilgisayar, kablo yalıtımı, ev aletleri), inşaat (konut, borular, yapıştırıcılar, kaplamalar, yalıtım), ulaşım (lastikler) gibi alanları kapsayan muazzam uygulama çeşitliliğidir.

Kimyasal açıdan bakıldığında polimerler, monomer adı verilen basit tekrarlayan birimlerden oluşan yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Moleküler ağırlıkları binlerce ila milyonlarca atomik kütle birimi arasında değişir, bu da bu malzemeler için kesin bir moleküler yapı yazmayı neredeyse imkânsız hale getirir. Bu nedenle polimer yapıları, tekrar eden birim (monomer) parantez içine alınarak ve "n" alt simge olarak yerleştirilerek gösterilir (Şekil 3.1) [12].



Şekil 3.1. Polimer yapılarının geleneksel gösterimi [12]

Birden fazla tekrar eden birime sahip polimerler kopolimer olarak adlandırılır; birimler zincirlerde rastgele ya da sıralı bir şekilde ya da bloklar halinde dağılmış olabilir. Ayrıca, polimer yapının zincirleri doğrusal, dallanmış, ağ, yıldız, merdiven veya dendrimer şeklinde dizilebilir (Şekil 3.2) [12].



Şekil 3.2. Polimer yapısındaki zincirlerin dizilimi [12]

3.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler, yapılarına, kökenlerine, kullanılan monomerlerin türlerine, üretim yöntemlerine ve fiziksel özelliklerine göre çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir. Sınıflandırma türleri kullanım alanlarına, üretim yöntemlerine gibi alt başlıklar ile çoğaltılabilir.

3.2.1. Kökenlerine göre sınıflandırma

Doğal polimerler

Doğal polimerler, doğada bulunan ve genellikle bitki veya hayvanlar gibi doğal kaynaklardan elde edilen polimerlerdir. Doğal polimerler, çevreyle uyumlu ve genellikle biyolojik olarak parçalanabilir özelliklere sahiptir. Doğal polimerler arasında karbonhidratlar, proteinler ve nükleik asitler bulunur. Karbonhidratlar, canlı organizmalar için enerji kaynağı sağlar ve yapısal işlevler görürken, proteinler çeşitli biyokimyasal işlevleri yerine getirir ve nükleik asitler genetik bilgiyi saklar ve aktarır. Bu polimerler, hayat için zorunlu olan ve dünyada en yaygın bulunan polimerlerdir [13].

Sentetik polimerler

Sentetik polimerler, insanların laboratuvarında yapay olarak oluşturabileceği/sentezleyebildiği polimerlerdir. Bunlar ticari olarak endüstriler tarafından insan ihtiyaçları için üretilmektedir. Plastikler en yaygın sentetik polimerlerdir. Petrol ürünlerinden yapılırlar ve şişeler, oyuncaklar ve ambalajlar dahil çeşitli nesnelerin yapımında kullanılırlar. Günlük olarak kullandığımız yaygın olarak üretilen bazı polimerler, polietilen (paketlemede kullanılan seri üretilen bir plastik) veya naylon elyaflardır (genellikle kıyafetlerde, balık ağlarında vb. kullanılır).

Sentetik polimerlerin doğal polimerlere göre birçok avantajı vardır. Güçlü veya esnek olma gibi belirli özelliklere sahip olacak şekilde tasarlanabilirler. Ayrıca nispeten düşük bir maliyetle büyük miktarlarda da yapılabilirler. Ancak sentetik polimerlerin bazı dezavantajları da olabilir. Bunların parçalanması ve geri dönüştürülmesi zor olabilir ve uygun şekilde bertaraf edilmediği takdirde çevreyi kirletebilirler.

Yarı sentetik polimerler, doğal polimerlerin laboratuvar ortamında yapay olarak modifikasyonu yapılarak elde edilen polimerlerdir. Bu polimerler kimyasal reaksiyonla (kontrollü bir ortamda) oluşur ve ticari öneme sahiptir. Yarı sentetik polimerler, plastik malzemeler söz konusu olduğunda her iki dünyanın da en iyisini sunar. Sentetik polimerler gibi güçlü ve dayanıklıdırlar, fakat aynı zamanda doğal polimerler gibi biyouyumludurlar. Bu, onları birçok farklı tıbbi uygulama türünde kullanım için ideal kılar [13].

3.2.2. Monomer sayısına göre sınıflandırma

Homopolimerler

Eğer makromolekül sadece bir tür monomer veya tekrar eden birim oluşturuyorsa (zincir uçları dikkate alınmadan), polimerik madde homopolimer olarak adlandırılır (Şekil 3.3) [14].



Şekil 3.3. Bir homopolimer örnek gösterimi [15]

Kopolimerler

Makromolekülde birden fazla tipte tekrarlayan birim mevcutsa, polimerik madde bir kopolimerdir. Üç farklı monomer veya monomer birimi içeren bir reaksiyon karışımının özel durumunda üretilen makromolekül terpolimer olarak adlandırılır [14].

İki monomerden oluşan kopolimerler, zincir boyunca iki tip monomer biriminin göreceli düzenine göre veya başka bir deyişle monomer dağılımına göre sınıflandırılabilir [15].

Rastgele kopolimerler

Rastgele kopolimerler, monomer dizisinin belirli bir istatistiksel yasayı takip ettiği kopolimerlerdir. Rastgele kopolimerler, bir monomerik birimin yapısının bitişik birimin yapısından bağımsız olduğu kopolimerlerin özel bir durumudur. Şekil 3.4'de gösterilen yapıyı sergilerler [15].



Şekil 3.4. Bir rastgele kopolimer örnek gösterimi [15]

Ardışık kopolimerler

Ardışık kopolimerler, iki monomeri düzenli olarak değişen bir modeli takip eden kopolimerlerdir. Şekil 3.5'de gösterilen yapıyı sergilerler [15]. Bu tip polimerlerin en önemli özelliği, polimer zincirinin yapısında monomer birimlerinin düzenliliğidir [17].



Şekil 3.5. Bir ardışık kopolimer örnek gösterimi [15]

Blok kopolimerler

Blok kopolimerler, monomer türlerinin her birinin uzun dizilerini içerir [18, 19]. Monomerlerin her birinin en az bir uzun dizisi mevcut olmalıdır, ancak multiblok

kopolimerlerde [20, 21], birkaç uzun alternatif dizi mevcut olabilir. Şekil 3.6'da çok bloklu kopolimerin bir örneği gösterilmektedir.



Şekil 3.6. Bir blok kopolimer örnek gösterimi [15]

Gradyan kopolimerler

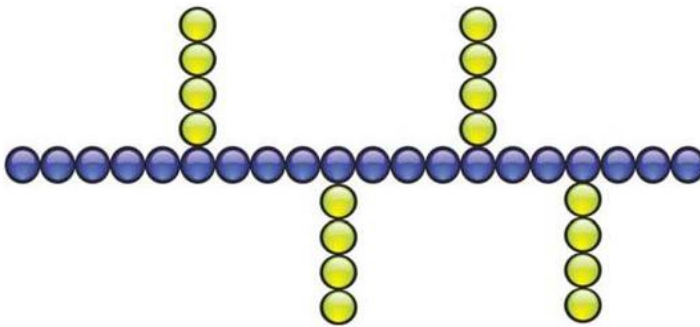
Gradyan kopolimerler, Şekil 3.7'de gösterildiği gibi, zincirin başlangıç kısmının bir monomer açısından zengin ve diğer monomer açısından fakir olduğu ve bu monomerin konsantrasyonunun zincir uzunluğu boyunca kademeli olarak azaldığı, ikinci monomerin konsantrasyonunun ise kademeli olarak arttığı kopolimerlerdir [15].



Şekil 3.7. Bir gradyan kopolimer örnek gösterimi [15]

Aşı kopolimer

Bir monomer tipindeki homopolimerin ana zinciri ile ikinci bir monomer tipindeki homopolimerin bir veya birkaç dalından oluşan dallanmış zincirlere aşı kopolimerler denir; Şekil 3.8'de gösterilmiştir [15].



Şekil 3.8. Bir aşı kopolimer örnek gösterimi [15]

Kopolimer sınıflandırmalarına göre örnekler Çizelge 3.1’de verilmiştir [16].

Çizelge 3.1. Kopolimer sınıflandırmalarına göre örnekler

Kopolimer Türleri	Örnekler
Ardışık kopolimerler	Vinilasetat-maleik anhidrit kopolimerleri
	Diaminer ve dikarboksilik asitlerin kondensasyon polimerleri
Rastgele kopolimerler	Stiren-bütadien kauçuğu
	Stiren-akrilonitril kauçuğu
	Etilen-vinil asetat kopolimeri
Aşı kopolimerler	Kauçuk-stiren dallanmış kopolimerler
	Akrilonitril-bütadien-stiren dallanmış kopolimeri (ABS)
Blok kopolimerler	Stiren-bütadien diblok kopolimerleri
	Stiren-bütadien-stiren triblok kopolimerleri
	Poliüretan çok bloklu kopolimerleri (elastomerik iplikler)

3.2.3. Yapıya dayalı sınıflandırma

Polimerlerin ikinci büyük sınıflandırması 1953 yılında Flory tarafından önerilmiştir [22]. Bu, polimerizasyon reaksiyonunun kinetik mekanizmasına dayanmaktadır. Flory polimerizasyonları iki kategoride sınıflandırır:

1. Basamaklı Polimerizasyon
2. Zincir Polimerizasyonu

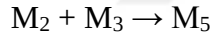
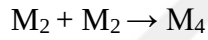
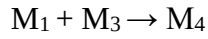
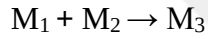
Basamaklı polimerizasyon

Basamaklı polimerizasyon, reaktif fonksiyonel grupların ardışık kondensasyon reaksiyonlarıyla gerçekleşir, başlangıç maddelerindeki moleküllerin büyüklüğünü giderek artırarak polimer zinciri boyutlarına ulaşır [22]. Bu polimerizasyonun en basit şeması,

molekülde hem A hem de B fonksiyonel gruplarını içeren iki fonksiyonlu bir monomer AB'nin reaksiyonunu içerir. Örneğin, A bir amin ve B bir karboksilik asit grubu olabilir. Başka bir şema AA ve BB tipi iki farklı fonksiyonlu monomer arasındaki reaksiyonu içerir. Her durumda, her polimer bağlantısı iki molekülden (monomer veya zincir) gelen A ve B fonksiyonel gruplarının reaksiyonunu içerecektir. Bu mekanizma ile sentezlenen polimerlerin bazı örnekleri poliüretan, poliamid ve polyesterdir [14].

Özellikleri ve adımları:

1. *Adım Adım Zincir Büyümesi:* Zincir büyümesi basamaklar halinde gerçekleşir; her basamakta iki monomer veya zincirin fonksiyonel grupları arasında reaksiyon olur. Örneğin, M_1 monomeri, M_2 dimeri, M_3 trimeri vb. olarak temsil edilebilir.

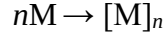


...

2. *Zincir Boyutunun Artışı:* Zincirlerin boyutu kademeli ve nispeten yavaş bir şekilde artar.
3. *Herhangi İki Tür Reaksiyonu:* Sistemdeki herhangi iki tür, reaksiyona girmemiş farklı fonksiyonel gruplara sahip olduğu sürece reaksiyona girebilir.
4. *Monomerin Düşük Dönüşümde Yok Olması:* Monomer, düşük dönüşümlerde bile ortadan kaybolur. Fonksiyonel grupların reaksiyon oranı ile dönüşüm ölçülür.
5. *Başlatıcı Gerektirmez:* Fonksiyonel gruplar reaksiyon koşulları altında birbirleriyle reaksiyona girdiğinden, polimerizasyon sürecini başlatmak için başlatıcı eklenmesi gerekmez.
6. *Düşük Moleküler Ağırlıklı Yan Ürünler:* Küçük moleküller (örneğin H_2O , HCl , NH_3) yan ürün olarak açığa çıkar. Bu küçük moleküller, daha büyük ve ağır yeni oluşan gruplardan daha yüksek hareketliliğe sahip olduğundan reaksiyon daha hızlı gerçekleşir.
7. *Moleküler Ağırlığın Zamanla Artışı:* Reaksiyon süresiyle moleküler ağırlık artar çünkü küçük gruplar diğer gruplarla reaksiyona girerek daha büyük moleküller oluşturur ve bu büyük moleküller zamanla daha da büyüyerek polimer zinciri oluşur.

Zincir plimerizasyonu

Zincir polimerizasyonu, bir monomerin kararlı olmayan karbon-karbon C=C çift bağıı bozarak, diğeri monomerlerin çift bağıları ile ardışık olarak reaksiyona girmesi ile oluşan bir süreçtir. Monomer M ile temsil edilerek zincir polimerizasyonunun genel denklemi şu şekildedir:



Zincir polimerizasyonu sırasında, bir çift bağı açılarak iki tek bağı oluşur. Zincir polimerizasyonunun gerçekleşebilmesi için molekülde en az bir reaktif doymamışlık olması gereklidir. Bu reaksiyon, monomerde bir veya iki karbon-karbon C=C çift bağıları olduğunda karbon zinciri polimerleri oluşturabilir. Çift bağı bir karbon atomu ve başka bir atom (örneğin, C=O, C=N) arasında olduğunda, heterojen zincirli bir polimer oluşacaktır [22].

Özellikleri ve adımları:

1. *Aktif Merkezlerin Üretimi:* Genellikle serbest radikaller, anyonlar veya katyonlar için bir başlatıcı gerektirir.
2. *Zincir Büyümesi Aktif Merkezin İlerlemesi ile Gerçekleşir:* Aktif merkezin monomer ile reaksiyonu sonucu zincir büyümesi meydana gelir.
3. *Monomer Sadece Aktif Merkezler ile Reaksiyona Girer:* Monomer, diğeri monomerlerle değil sadece aktif merkezlerle reaksiyona girer.
4. *Monomer Tüm Reaksiyon Boyunca Mevcuttur:* Polimerizasyon süresince monomer her zaman bulunur.
5. *Herhangi Bir Anda Yüksek Moleküler Ağırlıklı Polimer Mevcuttur:* Polimerizasyon sırasında her zaman yüksek moleküler ağırlıklı polimer bulunur. Reaksiyon sırasında önemli miktarda ara büyüklükte türler (dimer, trimer vb.) bulunmaz.
6. *Monomer ve Polimer Arasında Net Bir Ayrım Bulunur:* Dönüşüm, bir polimer zincirine dahil edilen monomer miktarı ile ölçülür.

Serbest radikal polimerizasyonu reaksiyon mekanizması örneğı

Başlama: $I \rightarrow 2R$

$R + M \rightarrow P_1$

Çoğalma: $P_n + M \rightarrow P_{n+1}$

Sonlanma: $P_n + P_M \rightarrow D_n + D_m$ ya da D_{n+m}

Başlama adımlarında, başlatıcı I iki aktif merkez (primer radikaller) R oluşturmak üzere ayrışır. Bu aktif merkezler, bir monomer M ile reaksiyona girerek aktif merkezli uzunluk 1 olan bir aktif polimer P_1 üretir. Aktif polimer, her çoğalma reaksiyonunda bir monomer birimi ekleyerek aktif merkez ile ilerler. Son olarak, iki aktif merkez reaksiyona girerek uzunluk n olan ölü polimeri D_n oluşturur [14].

Çizelge 3.2, basamaklı polimerizasyon ve zincir polimerizasyonu mekanizmaları arasındaki farkları özetler. Zincir polimerizasyonları, iki moleküllü sonlandırma reaksiyonlarını (serbest radikal mekanizmasında olduğu gibi) içerebilir veya içermeyebilir (canlı anyonik veya katyonik polimerizasyonlarda olduğu gibi). Bazen kondensasyon ve basamaklı büyüme polimerleri ile katılma ve zincir büyüme polimerlerinin sınıflandırmaları birbirinin yerine kullanılabilse de yalnızca yapı veya yalnızca mekanizma ile polimerin sınıflandırılması belirsizliklere yol açabilir [14].

Çizelge 3.2. Basamaklı polimerizasyon ve zincir polimerizasyonu mekanizmaları arasındaki farklar [14]

Özellik	Basamaklı Polimerizasyon Mekanizması	Zincir Polimerizasyon Mekanizması
Reaksiyonların Sayısı ve Sınıfı	Sadece bir tane, farklı gruplar (A ve B) arasında	Üç reaksiyon: başlama, çoğalma ve sonlanma
Reaktif Türler	Herhangi bir boyutta iki tür, farklı gruplara sahip	Monomer veya kendi aralarında herhangi bir boyutta aktif türler
Monomer Tüketimi	Monomer, reaksiyonun başında kaybolur	Monomer yüksek dönüşüme kadar mevcuttur
Dönüşüm	Reaksiyona giren fonksiyonel gruplar temelinde	Polimerize olmuş monomer temelinde

3.3. Polimerizasyon Yöntemleri

Bir laboratuvarında veya endüstriyel ölçekte polimer üretildiğinde, birçok polimer zinciri sentezlenir. Bu polimerizasyon süreci sırasında, moleküler ağırlığın ve dağılımının kontrol edilmesi ve oluşan polimer kütlesinin nasıl işleneceğinin bilinmesi gerekir.

Farklı hazırlık yöntemlerine dayanarak, polimerizasyon teknikleri geniş anlamda homojen ve heterojen olarak sınıflandırılabilir. Homojen süreçlerde, seyreltilmiş veya saf monomerler doğrudan birbirine eklenir ve reaksiyon, reaktör ortamında gerçekleşir [23]. Heterojen süreçlerde ise, bir faz sınırı bulunur ve reaksiyon bu ara yüzeyde gerçekleşir. Polimerin ya doğrudan nihai şekline polimerize olması ya da tercihen sıvı halde bir ara ürünün hazırlanması gerekir, böylece reaktörden kolayca çekilebilir. Nihai ürünün istenen şekline bağlı olarak, çeşitli fiziksel düzenlemeler uygulanır.

3.3.1. Yığın (kütle) polimerizasyonu

Yığın polimerizasyonu, monomerin kendi içinde gerçekleşir. Reaksiyon ısıtma ile başlar ve sıvı viskozitesindeki artış ölçülerek izlenir . Reaksiyon, başlatıcı ve transfer ajanları gibi katkı maddeleri tarafından ısı veya ışık etkisi altında katalize edilir. Bu düzenlemenin büyük avantajı, safsızlıklardan arınmış yüksek kaliteli nihai üründür. Ancak, polimerizasyon reaksiyonu ekzotermik olduğu için sıcaklığı kontrol etmek zordur ve bu büyük bir dezavantajdır. Bu etki, reaktör içinde sıcak noktalar oluşturarak zincir büyümesini dengesiz hale getirebilir ve sonlandırma hızını artırabilir. Zincirin erken sonlandırılması, moleküler ağırlık dağılımının genişlemesine yol açar. Bununla birlikte, zincir transfer ajanı kullanılarak moleküler ağırlık dağılımı kolayca değiştirilebilir. Nihai polimerin özelliklerini kontrol etmek için sıcaklık ve basınç da değiştirilebilir. Eğer polimer monomerinde çözünmezse, toz veya gözenekli bir katı olarak elde edilir. Yöntem esas olarak monomerleri içerdiği için, oluşan polimer genellikle saf olur. Bu yöntem, sürekli modda taşınabilen sıvı (veya sıvılaştırılabilir) monomerler için uygundur. Elde edilen ürün, özellikle şeffaf ürünler için (örneğin PMMA filmleri) döküm için uygun olan yüksek optik netliğe sahiptir. Akrilik levhalar, yapıştırıcılar, plastikleştiriciler ve yağlayıcılar için düşük moleküler ağırlıklı polimerler de bu polimerizasyon yöntemi ile ticari olarak elde edilir [22, 23].

3.3.2. Çözelti polimerizasyonu

Bu, bir monomerin bir katalizör içeren reaktif olmayan bir çözücü içinde çözüldüğü endüstriyel bir polimerizasyon tekniğidir [23]. Başlangıçta, tüm bileşenler (monomer, başlatıcı ve çözücü) birbiriyle çözünür olmalıdır. Reaksiyon ilerledikçe, oluşan polimer ortamda çözünür olabilir veya olmayabilir. Eğer çözünürse, nihai ürün çözücüde çözünmüş polimer olur ve genellikle bu şekilde kullanılır. Polimer çözücüde çözünmezse,

polimerizasyon çamur veya çökelti halinde gerçekleşir. Bu durumda polimer ayrılır, kurutulur, granül haline getirilir ve kullanılır [22]. Reaksiyon sırasında açığa çıkan ısı, çözücü tarafından emilerek reaksiyon hızını azaltır. Maksimum veya istenen dönüşüme ulaşıldığında, saf polimer elde etmek için fazla çözücünün uzaklaştırılması gerekir. Bu yöntemle elde edilen ürünler, zincir transferi olasılığı nedeniyle nispeten düşük moleküler ağırlıklara sahiptir. Bu süreç, çözücü fazlalığının uzaklaştırılmasının zor olması ve çözücünün polimeri sıkıca tutması nedeniyle ıslak polimerlerin üretimi için uygundur. Bu nedenle, bu polimerizasyon tekniği, yapıştırıcılar ve yüzey kaplamaları gibi teknik uygulamalar için polimer çözeltilerinin gerekli olduğu durumlarda uygulanır. Bu yöntem, sodyum poliakrilat (süper emici bir polimer) ve neopren üretiminde kullanılır. Bu yöntemle üretilen polimerlere poliakrilonitril (PAN), poliakrilik asit ve politetrafloroetilen örnek olarak verilebilir [23].

3.3.3. Süspansiyon polimerizasyonu

Çözücü kullanımının ekolojik olarak uygun olmaması nedeniyle, suyun sıvı ısı transfer ortamı olarak kullanıldığı başka bir polimerizasyon tekniği geliştirilmiştir. Başlatıcı, önceden monomer içinde çözülür (bu amaçla, monomer içinde çözünür olmalıdır) ve bu karışım suya eklenir. Ayrıca bir süspansiyon ajanı eklenir ve kuvvetli karıştırma başlatılır. Bu, monomeri su içinde küçük damlacıklar halinde dağıtarak, her bir damlacığın etrafında süspansiyon ajanı etkisiyle stabilize eder ve birleşmelerini önler. Sıcaklık arttıkça, polimerizasyon her bir damlacıkta bireysel olarak başlar. Açığa çıkan ısı su tarafından kolayca emilerek sistemin kontrol edilen bir sıcaklıkta tutulmasını sağlar. Isı transferinin çok verimli olması ve bu nedenle reaksiyonun kolayca kontrol edilebilmesi büyük bir avantajdır. Nihai ürünler, boyutları 0.05 ila 0.25 μm (50 ila 250 mikron) olan gözenekli boncuklardır ve bunlar ayrılır, yıkanır, kurutulur ve kullanılır. PS, PVC, PMMA vb. çeşitli polimerler bu yöntemle endüstriyel olarak elde edilir [22].

3.3.4. Çöktürme polimerizasyonu

Bu, başlangıçta sürekli fazda homojen bir sistem olarak başlayan bir heterojen polimerizasyon sürecidir; monomer ve başlatıcı tamamen çözünür, ancak başlatma sırasında oluşan polimer çözünmez ve bu nedenle çöker. Çöken polimer, santrifüj veya basit filtrasyon ile jel veya toz formunda ayrılabilir. Isı yayılımı sorunu olmadığından polimerizasyon

derecesi yüksektir. Polivinil esterler ve poliakrilik esterler, çözücü olarak hidrokarbonlar kullanılarak ticari olarak elde edilir [23].

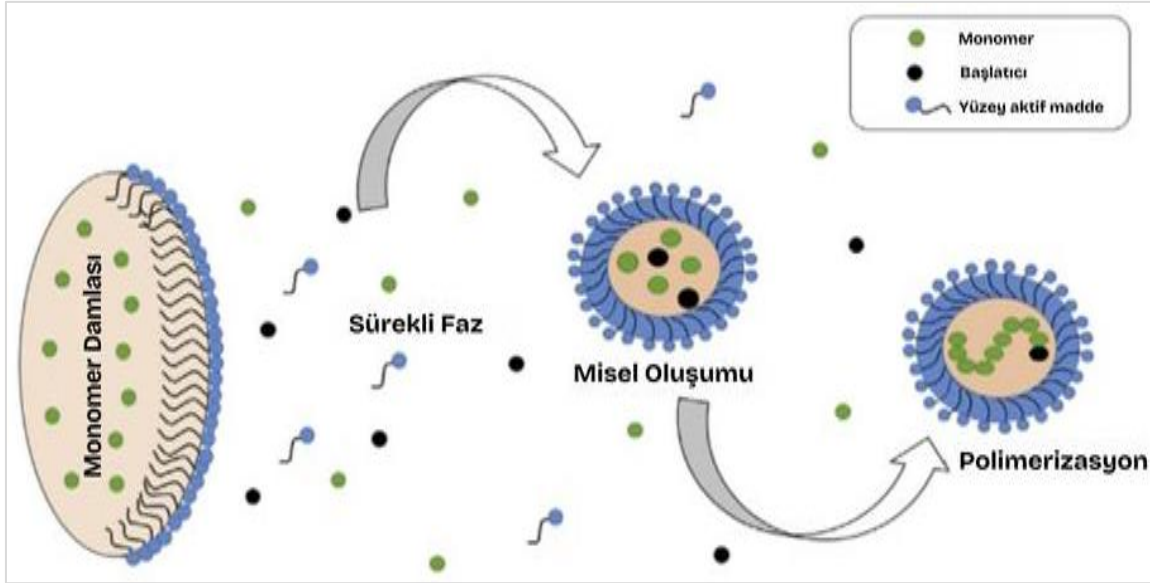
3.3.5. Emülsiyon polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu, sıvı monomerin çözünmeyen bir sıvı içinde dağıldığı yüksek performanslı polimerlerin sentezinde kullanılan umut verici radikal polimerizasyon tekniklerinden biridir [23, 24]. İki türü vardır: su içinde yağ emülsiyonu (sürekli su fazında dağılmış küçük yağ damlacıkları) ve yağ içinde su emülsiyonu (sürekli yağ fazında dağılmış küçük su damlacıkları). Yaygın olarak kullanılan emülsiyon polimerizasyonu türü yağ içinde su emülsiyonudur. Suyu yüzey aktif madde eklenir ve kuvvetli karıştırılır. Yüzey aktif maddeleri, hidrofobik uçları içe ve hidrofilik uçları dışa bakan miseller oluşturur. Monomer eklendiğinde, bir kısmı damlacıklar oluşturur ancak bir kısmı hidrofobik bir bölge olan misellere nüfuz eder. Suda çözünür bir başlatıcı eklenerek damlacıklarda polimerizasyon önlenir ve misellerde gerçekleşmesi sağlanır. Miseller içinde polimer oluşumu ve monomer konsantrasyonunun azalması ile ozmotik basınç ortaya çıkar, daha fazla monomerin damlacıklardan çıkarak misellere göç etmesine neden olur ve polimerizasyon sürecini besler [22]. Şekil 3.9, bir emülsiyon polimerizasyonunun reaksiyon ortamının tüm bileşenlerini gösteren bir şematik diyagramı gösterir [24].

Polimer molekülleri parçacıklar içinde bulunduğundan, reaksiyon ortamının viskozitesi suya yakın kalır ve moleküler ağırlığa bağlı değildir. Emülsiyon polimerizasyonları, yüksek monomer dönüşümünde çalışacak şekilde tasarlanmıştır. Bu durum, polimerde önemli ölçüde zincir transferine neden olabilir [23].

Emülsiyon polimerizasyon tekniği, ticari olarak önemli birçok polimerin üretiminde kullanılır. Bu polimerlerin birçoğu katı malzeme olarak kullanılır ve polimerizasyon sonrasında sulu dispersiyondan ayrılması gerekir [23].

Emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile üretilenlere tekstil, boya, kağıt, yapıştırıcılar, zemin bakım ve deri eşya kaplamaları, sentetik kauçuklar ve plastikler örnek verilebilir [25].



Şekil 3.9. Emülsiyon polimerizasyonunun temel mekanizmaları [24]

Süspansiyon ve çözelti polimerizasyonlarında önemli bir ayrım vardır. Bu ayrım polimerizasyonun monomer fazda ilerleyip, ilerlemediğidir. Süspansiyon polimerizasyonlarında kullanılan başlatıcı madde monomer damlacıklarında çözünmesinden dolayı polimerizasyon monomer fazda ilerlemektedir. Çözelti polimerizasyonunda ise başlatıcı monomer damlacıklarında çözünmediğinden polimerizasyon monomer fazda ilerleyememektedir. Emülsiyon polimerizasyonunda ise polimerizasyon misellerin içinde gerçekleşir. Miseller içerisinde monomer damlacıkları ve suda çözünebilen başlatıcı bulunur. Bazen misellerin içerisinde yer alan monomer sayısı fazla iken bazen de misellerin sayısı monomerlerden fazla olabilir. Misellerin sayıca fazla olduğu durumda büyük yüzey alanlarına sahip olurlar [26].

3.4. Polimerlerin Özellikleri

3.4.1. Polimerlerin mekanik özellikleri

Polimerlerin birçok özelliği, belirli bir uygulamada kullanılabilirliğini belirler; bunlar arasında çözücü direnci, kimyasal direnci, elektriksel direnç ve gaz geçirgenliği gibi özellikler bulunur [27]. Polimer ürünleri, basınç, gerilim, titreşim veya çekme gibi çeşitli dış kuvvetlere maruz kaldığında bu özellikler ön plana çıkar. Mevcut çok sayıda polimer, çok yumuşak sıvı benzeri, elastik veya sert malzemeler gibi geniş bir mekanik özellik yelpazesi

sunar [28]. Ancak, bir polimerin genel kullanışlılığını belirlemede en önemli faktör, onun mekanik davranışdır; yani stres altındaki deformasyon ve akış özellikleridir [27].

Mekanik özellikler, polimerlerin yapısına ve fonksiyonel gruplarına bağlı olarak sınıflandırılabilir ve mekanik davranış gerilme-deformasyon özellikleri ile karakterize edilir [27, 28].

Mekanik özellikleri etkileyen faktörler

Polimerlerin mekanik davranışı, kristallenme derecesi, çapraz bağlanma derecesi ve T_g (cam geçiş sıcaklığı) ve T_m (erime sıcaklığı) değerlerine bağlı olarak büyük ölçüde değişir. Farklı polimerler, uygun kristallenme, çapraz bağlanma, T_g ve T_m kombinasyonlarıyla çeşitli mekanik davranışlar sergilemek üzere sentezlenir. Yüksek mukavemet ve düşük uzama, genellikle yüksek kristallenme veya çapraz bağlanma dereceleri ile elde edilir. Yaygın örnekler arasında giysi ve halatlar (fiber), ambalaj filmleri ve koltuk kılıfları (esnek plastik), gözlük camları ve cihaz muhafazaları (sert plastik) ve lastik bantlar ve lastikler (elastomer) bulunur. Yüksek uzama ve düşük mukavemet ise düşük kristallenme ve çapraz bağlanma dereceleri ve düşük T_g değerleri ile elde edilir [28].

1. Kimyasal kompozisyon: Polimer omurgasında ve ana zincirden çıkan yan gruplarda bulunan fonksiyonel gruplar mekanik özellikleri belirler.
2. Moleküler ağırlık ve dağılımı: Yüksek moleküler ağırlık, genellikle daha yüksek mekanik dayanım sağlar. Moleküler ağırlık dağılımı da bu özellikleri etkiler.
3. Zincir dallanması ve çapraz bağlanma: Dallanma derecesi ve çapraz bağlanma derecesi, termoplastik polimerlerde ve termoset polimerlerde önemli rol oynar.
4. Kristallenme yeteneği ve morfoloji: Polimerlerin kristallenme yeteneği ve kristallerin boyutu ile dağılımı, polimerlerin mekanik özelliklerini büyük ölçüde etkiler. Moleküler yönelme de bu özelliklerde etkilidir.
5. Kopolimerizasyon ve katkı maddeleri: Kopolimerizasyon ile polimer zincirine farklı monomerler eklenerek mekanik özellikler değiştirilebilir. Ekonomik nedenlerle veya mekanik özellikleri artırmak için polimere odun unu veya diğer katkı maddeleri eklenir.
6. Çevresel faktörler: Sıcaklık, basınç, nem, güneş ışığı ve diğer radyasyon türleri gibi dış faktörler mekanik özellikleri etkiler.

7. Test yöntemleri ve değişkenler: Polimerin mekanik özelliklerini belirlemek için kullanılan test yöntemleri ve değişkenler, örneğin gerilme deformasyonu ve gerilme hızının ölçülmesi önemlidir.

Modüller ve mekanik testler

Üç tür modül vardır: elastiklik veya Young modülü (E), kayma modülü (G) ve yığın modülü (K). Eğer bir malzeme amorf polimerlerde olduğu gibi izotropik ise, malzemenin elastik davranışını tanımlamak için sadece iki modülün bilinmesi gerekir. Bu modüller, Poisson oranı (ν) kullanılarak da hesaplanabilir [27].

Genel olarak, bir malzemenin karakteristik bir özelliği olan elastiklik veya Young modülü (E), bir dış kuvvet F altında bir malzemenin gerilmeye karşı direncinin bir ölçüsüdür. Yani malzemenin dış bir kuvvet altında deformasyona karşı direncinin bir ölçüsüdür.

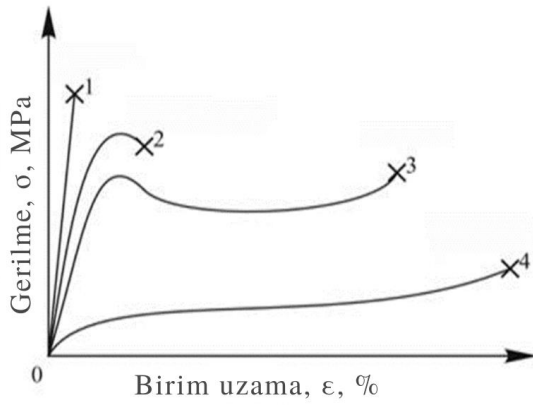
$$E = \sigma / \epsilon \quad (3.1)$$

ifadesiyle tanımlanır, burada σ gerilim (birim alan başına kuvvet) ve ϵ ise deformasyondur [27].

Kayma modülü (G) malzemenin kayma deformasyonuna karşı direncini ölçer. Yığın modülü (K) malzemenin hacimsel deformasyona karşı direncini ölçer [27].

Gerilme-Deformasyon özellikleri

Gerilme-deformasyon testi genellikle bir polimere gerilim uygulayarak, onu kopma noktasına kadar (uzama) zorlamak suretiyle gerçekleştirilir. Sonuçlar genellikle gerilme vs. uzama (deformasyon) grafiği olarak gösterilir. Gerilme, genellikle santimetrekare başına newton (N/cm²) veya megapaskal (MPa) cinsinden ifade edilir. Uzama, polimer örneğinin uzunluğundaki oransal artış olarak tanımlanır (yani $\Delta L/L$, burada L orijinal, gerilmemiş örnek uzunluğudur). Uzama ayrıca yüzde olarak da ifade edilebilir [28]. Gerilme-deformasyon davranışını gösteren şematik diyagramlar, farklı katı polimer türleri için karakteristiktir, (Şekil 3.10) [29].



Şekil 3.10. Gerilme-deformasyon davranışını gösteren şematik diyagramlar [29]

Eğri 1: Epoksi, polistiren gibi lineer elastik ve kırılğan malzemeleri temsil eder.

Eğri 2: PMMA gibi yarı-düktıl malzemeleri temsil eder.

Eğri 3: Polietilen Tereftalat (PET) veya polikarbonat gibi düktıl malzemeleri temsil eder.

Eğri 4: Esnek üretan gibi tipik elastomerleri temsil eder.

Gerilme-Deformasyon grafiğı ile karakterize edilen dört önemli ölçü:

1. Modül (Modulus): Deformasyona karşı direnç, başlangıç geriliminin $\Delta L/L$ 'ye bölünmesiyle ölçülür.
2. Maksimum Mukavemet (Ultimate Strength) veya Çekme Mukavemeti (Tensile Strength): Örneğı koparmak için gereken gerilim.
3. Maksimum Uzama (Ultimate Elongation): Örneğın koptuğı noktadaki uzama miktarı.
4. Elastik Uzama (Elastic Elongation): Geri dönüşümlü uzama miktarı.

3.4.2. Polimerlerin ısı özellikleri

Doğrusal polimerler yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında amorf bir yapıda kauçuğumsu bir sıvıya dönüşürler. Aynı polimerler düşük sıcaklıklarda amorf bir yapıda sert bir katıya dönüşür. Sıvı halindeki polimer soğutulduğunda, amorf ya da yarı kristalimsi bir katı oluşur. Amorf yapıdaki malzemenin tamamında moleküller hareket halindedir. Ancak, kristalimsi yapıdaki malzemede moleküller hareketsizdir ve sadece amorf bölgelerde hareketlidir. Her iki durumda da soğutma işlemi moleküllerin hareketini yavaşlatır. Soğutma sırasında belli bir noktadan sonra termal enerji azalır ve bağlar geriye dönemez hale gelir, amorf

bölgelerdeki zincirler rastgele konumlarda sabitlenir veya donar. Bu noktaya “camsı geçiş sıcaklığı (T_g)” denir [30].

Polimerler, ısıya verdikleri tepkilere göre amorf, yarı kristal veya tam kristal özellikler gösterir. Amorf ve yarı kristal yapılar yaygındır ve polimerin ısı karşısındaki davranışını belirler. Amorf polimerler camsı, kauçuğumsu veya eriyik hallerde olabilir. Düşük sıcaklıklarda, T_g 'nin altında, camsı özellik gösterirler ve cam gibi kırılğan ve sert olurlar. Isıtıldıklarında T_g 'ye ulaştıklarında yumuşar ve kauçuk benzeri özellikler sergilerler. Isıtmaya devam edilirse yüksek sıcaklıklarda sıvı hale geçerler. Yarı kristal yapı polimerler, amorf polimerler gibi T_g 'ye kadar kırılğan olurlar. T_g 'yi geçtiklerinde yumuşar ve esnek hale gelerek termoplastik davranış sergilerler. Erime sıcaklığına (T_m) ulaştıklarında kristal yapıları tamamen bozulur ve viskoz bir sıvı haline gelirler. Yarı kristal ve amorf polimerlerde T_g gözlenirken, tam kristal polimerler T_g göstermez ve belirli bir sıcaklıkta erirler [31].

Düşük molekül ağırlıklı kristal yapı maddelerin aksine, polimerlerde keskin bir ergime sıcaklığı yerine bir ergime sıcaklığı aralığı gözlenir. Bunun nedeni, kristal yapıdaki bölgelerin tam ve mükemmel bir biçimde aynı olmamasıdır. Bu sıcaklığa kristal ergime noktası (T_m) denir. Polimerlerde kristallenme oranı arttıkça, T_m yükselir ve ergime sıcaklık aralığı daralır [32].

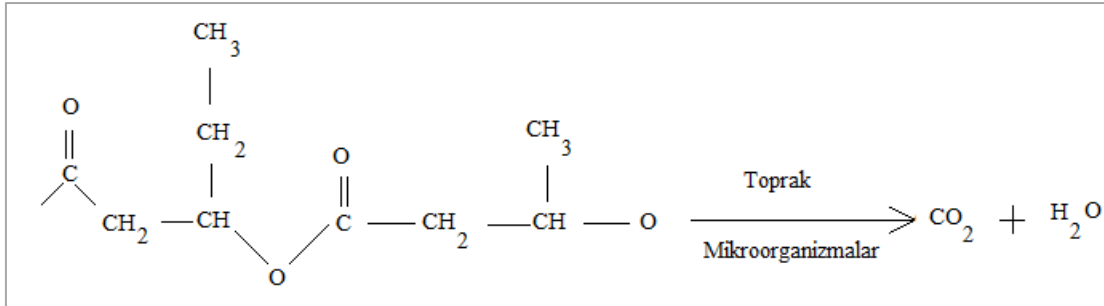
3.5. Biyobozunur Polimerler

Biyobozunur polimerler büyüyen bir alanı temsil etmektedir. Biyolojik olarak parçalanabilen polimer tanımı bilim insanları, üreticiler ve tüketiciler arasında büyük farklılıklar göstermektedir. Amerikan Test ve Malzeme Topluluğu'nun (ASTM) biyolojik olarak parçalanabilir plastik tanımı, “belirli çevresel koşullar altında kimyasal yapısında önemli bir değişikliğe uğrayarak bazı özelliklerin kaybına yol açacak şekilde tasarlanan ve parçalanmanın bakteri, mantar ve yosun gibi doğal olarak oluşan mikro organizmaların etkisiyle gerçekleştiği plastik” şeklindedir [33]. Biyobozunur polimerler, yaşayan mikroorganizmaların etkisiyle parçalanır. Aynı zamanda biyobozunur terimi, mikroorganizmaların (çoğunlukla mantar ve bakterilerin) etkisiyle oksijen varlığında (aerobik) veya yokluğunda (anaerobik) biyokütle ve gazlara (CO_2 ve CH_4 gibi) parçalanabilen malzemeleri tanımlar. Biyobozunur plastikler, yenilenebilir hammadde

kaynaklarından üretildikleri için çevre dostudur ve sera gazı emisyonlarını azaltır. Fosil yakıt ve gaz, kısmen yeşil tarım kaynakları ile değiştirilebilir ve bu da karbondioksit (CO₂) emisyonlarını azaltmaya katkıda bulunur [34].

Farklı çevresel koşullarda, biyobozunur polimerler önemli değişiklikler gösterir. Tüm biyobozunur polimerler için, belirli uygulamalarda kullanıldıklarında stabil ve dayanıklı olmaları, ancak bertaraf edildiklerinde kolayca parçalanabilmeleri gerekmektedir. Biyobozunur polimerler, parçalanması zor olan son derece güçlü karbon omurgalarına sahiptir, bu nedenle polimerlerin bozunması genellikle uç gruplardan başlar [35]. Bir polimer hem hidrofobik hem de hidrofilik kısımlar içerdiğinde, yalnızca hidrofobik veya hidrofilik yapılar içeren polimerlere göre daha yüksek bir biyobozunurluğa sahip olduğu görülmektedir. Biyobozunurluğun değerlendirilmesini belirlemek için bazı genel kurallar vardır. Örneğin, makromoleküllerin moleküler ağırlıklarının, hidrofobikliğin ve kristal bölgelerin boyutlarının artması, biyobozunurluğu azaltır. Enzimlerin etkisi ve canlı mikroorganizmalarla ilişkili kimyasal bozulma yoluyla biyobozunma gerçekleşir [34].

Biyopolimerler Şekil 3.11’de görüldüğü gibi biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerdir. Bu tür polimerler toprakta bulunan bakterilerce hızla tüketilerek basit kimyasal maddelere dönüştürülürler [32].



Şekil 3.11. Biyolojik olarak parçalanabilir polimer [32]

Biyobozunmanın gerçekleşmesi için üç ana koşul gereklidir. Bu koşul çevre, organizma ve substrat ile sağlanır [36]. Biyokaynaklı ve biyoesaslı polimerler vardır. Biyokaynaklı polimer yenilenebilir doğal kaynaklardan elde edilir. Biyoesaslı polimerler ise fotosentez yolu ile karbondioksit kullanan bitki atıklarını içermektedir. Biyobozunur polimerler her zaman biyoesaslı veya biyokaynaklı değildir. Örneğin, polietilen veya poliamid polimerleri biyoesaslı olmalarına rağmen biyobozunur polimer grubuna girmez. Ayrıca,

poli(kaprolakton) veya poli (glikolik asit) biyobozunur polimerler olmalarına rağmen biyokaynaklı değildirler [37].

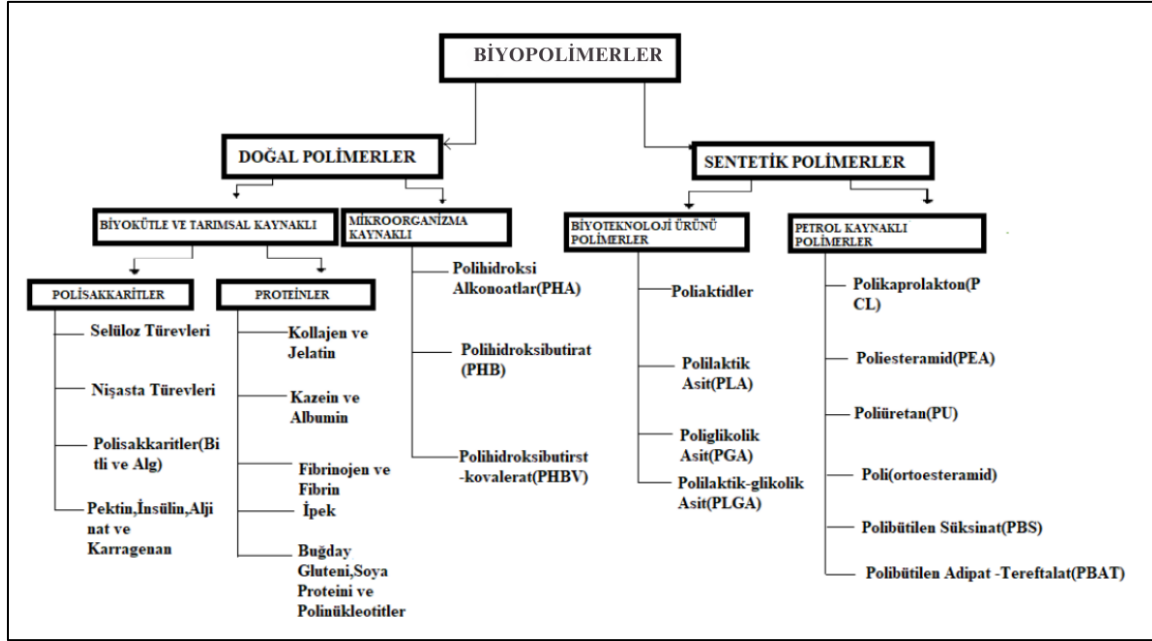
Poli(kaprolaktam), poli(laktik asit) ve polianhidritler, biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerin ticari örnekleridir. Poli(laktik asit)'ten hazırlanan filmlerin mekanik özellikleri oldukça iyi olmakta ise de neme ve suya dayanım istenen düzeyde değildir. Bu seride yer alan ve gelecek vadeden diğer biyolojik olarak parçalanabilen polimerler arasında laktik asit ile glikolik asitin kopolimerleri ve laktik asitin bütadien, stiren ve etilen blok kopolimerleri sayılabilir [32].

Bozunma kinetiğini etkileyen çeşitli faktörler:

- Kimyasal kompozisyon ve konfigürasyonel yapı,
- Üretim yöntemi,
- Molar kütle,
- Çevresel etkiler,
- Kristallik,
- Morfoloji (örneğin: gözeneklilik) ve zincir oryantasyonu,
- Matris içinde kimyasal bileşenlerin dağılımı,
- Toplam hidrofiliklik ve orijinal monomerlerin varlığı.

3.5.1. Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması

Biyobozunur polimerler kimyasal bileşimlerine, kökenlerine ve sentez yöntemlerine, işleme yöntemlerine, ekonomik önemlerine, uygulamalarına vb. göre sınıflandırılabilirler. Bu bölümde biyolojik olarak bozunabilir polimerler kökenlerine göre iki grupta sınıflandırılmıştır: doğal kaynaklardan elde edilen doğal polimerler ve petrolden üretilen sentetik polimerler [38]. Bu kategorilere genel bir bakış Şekil 3.12'de verilmektedir [39].



Şekil 3.12. Biyobozunabilir polimerlerin orijinlerine göre sınıflandırılması [39]

Doğal polimerler, yenilenebilir kaynaklardan büyük miktarlarda temin edilebilirken, sentetik polimerler yenilenemez petrol kaynaklarından üretilmektedir [40,41]. Biyobozunurluk, sadece polimerin kökenine değil, aynı zamanda kimyasal yapısına ve çevresel bozunma koşullarına da bağlıdır. Biyobozunur malzemelerin mekanik özellikleri, kimyasal bileşimlerine, üretim ve işleme özelliklerine, yaşlanma sürecine ve uygulama koşullarına bağlıdır [34].

Doğal biyobozunur polimerler

Biyopolimerler, tüm organizmaların büyüme döngüleri sırasında doğada oluşan polimerlerdir; dolayısıyla doğal polimerler olarak da anılırlar. Biyokütle, tarımsal ve mikroorganizma kaynaklı polimerlerdir. Bunların sentezi genellikle, tipik olarak hücreler içinde karmaşık metabolik süreçlerle oluşturulan aktive edilmiş monomerlerin enzim katalizli, zincir büyüme polimerizasyon reaksiyonlarını içerir [38].

1. Doğrudan biyokütleden elde edilen polimerler

- Polisakkaritler

Malzeme uygulamaları için ilgi duyulan başlıca polisakkaritler selüloz ve nişastadır.

- Polipeptitler (Proteinler)

Proteinler, esas olarak kovalent olmayan etkileşimlerle stabilize edilen amorf üç boyutlu yapılar oluşturabilen doğal polimerler olarak tanımlanabilir. Biyolojik olarak parçalanabilen polimerler olarak çok sayıda bitkisel ve hayvansal protein yaygın olarak kullanılmaktadır. Kolojen ve soya proteini örnekleridir.

- Lipidler
- 2. Doğal veya genetik olarak modifiye edilmiş organizmalar tarafından üretilen polimerler
- Mikrobiyal poliestерler

Mikrobiyal polyesterler bir mikroorganizmanın biyosentetik fonksiyonuyla üretilir ve mikroorganizmalar tarafından ve insanlar da dahil olmak üzere yüksek hayvanların vücudunda kolaylıkla biyolojik olarak parçalanır. Polihidroksialkanoatlar (PHA'lar) Poli-3-hidroksibütirat (PHB), Poli(hidroksibütirat-ko-hidroksivalerat) (PHB/HV) ve Poli-ε-kaprolakton (PCL) örnekleridir.

- Bakteriyel selüloz
- Bio-monomerlerden elde edilen polimerler

Biyopolimerlerin bu kategorisi biyolojik olarak parçalanabilen polyesterlere aittir ve biyolojik olarak türetilmiş monomerlerin polikondensasyonu veya halka açılması polimerizasyonu ile üretilir. PLA ve Poliglirlikolik asit (PGA) yaygın örnekleridir.

Sentetik biyobozunur polimerler

Sentetik biyopolimerler kontrollü ortamlarda üretilir ve bu sebeple bu polimerlerin davranışları tahmin edilebilir. Sentetik kökenli polimerler, geniş bir uygulama yelpazesi ile çok yönlü olmaları, mekanik özellikleri uyarlama ve bozunma hızını ihtiyaca göre değiştirme kabiliyetine sahip olmaları nedeniyle doğal polimerlere göre avantajlar sunmaktadır [42]. Polyester, ana zincirlerinde ester fonksiyonel grubunu içeren bir polimer kategorisidir. Alifatik polyesterler biyolojik olarak parçalanabilir ancak çoğu zaman iyi termal ve mekanik özelliklerden yoksundur. Poli (vinil alkol) (PVOH), vinil polimerlerin biyolojik olarak en kolay parçalanabilenidir [38].

1. Biyoloji ürünü polimerler

- Poliglirlikolik asit (PGA), Polilaktik asit ve kopolimerleri (PLA)

- Polibütilen süksinat adipat (PBSA)
- Poliaktidler

2. Petrol kaynaklı polimerler

- Polikaprolakton (PCL)
- Polibütilen süksinat (PBS)

3.5.2. Biyobozunur polimerlerin kullanım alanları

Plastikler, gıda maddeleri ve içecekler için ambalaj malzemesi olarak kullanılmalarının bir sonucu olarak günlük yaşamda büyük katkıya sahiptir. Ayrıca, bu malzemelerin yüksek mukavemet/ağırlık oranı nakliye maliyetini düşürmektedir, örneğin, polietilen tereftalat şişelerin cam kaplara göre kullanımı nakliye sırasında düşük enerji tüketimi açısından daha önemlidir. Yaşam kalitesindeki bu iyileşme ve küresel ekonomik büyüme, fosil bazlı plastiklerin küresel üretimini ve kullanımını artırmıştır, ancak aynı zamanda dayanıklılıkları, çoğu ürünün tek kullanımlık olması, inatçı yapıları ve biyolojik olarak parçalanamamaları, çevredeki katı atık maddelerin artmasına neden olmaktadır.

Biyobozunur plastikler, tıp, ambalaj, 3D baskı, tarım, otomotiv ve elektronik gibi birçok alanda sınırsız uygulamalara sahiptir. Tüketicilerin çevre dostu ürünlere olan tercihi ve hükümet politikaları nedeniyle biyobozunur plastiklerin talebi artmaktadır [43,44]. Biyopolimerler, sentezleri sırasında karbon dioksit emisyonlarını azaltır. Sentetik plastik atıklarının birikimini önlemek ve çevreyi korumak için biyobozunur plastiklerin atık yönetimi seçenekleri hakkında bilgi sahibi olmak gereklidir [42].

Biyobozunurluk ve biyoyumluluk gibi vazgeçilmez özelliklere sahip biyobozunur polimerlerin, biyomedikal alanda muazzam potansiyele sahip çok yönlü malzemeler olduğu kanıtlanmıştır. Biyomalzemelerin pazardaki trendi, bu polimerlerin geliştirilmesi için harcanan yoğun çabayı yansıtmaktadır. Cerrahi dikişler ve yara sargılarından doku rejenerasyonu, enzim immobilizasyonu, kemik plakaları, kontrollü ilaç dağıtımı, gen dağıtımı, doku mühendisliği ve tedavi edici cihazların geliştirilmesi kadar çeşitli alanlardaki uygulamalar, bu şaşırtıcı malzemelerin önemini kanıtlamaktadır. Biyolojik olarak parçalanabilen polimerlere dayalı biyomalzemelerin dezavantajlarının üstesinden gelinerek ortaya çıkması, çeşitli tedaviler için yeni stratejilerin geliştirilmesine yol açmaktadır [42,45].

Geleneksel plastikler gibi, biyobozunur plastikler de çeşitli ambalaj uygulamalarında hayati bir rol oynamaktadır. Kompost torbaları, fidanlık ürünleri, laminasyon filmleri, oyuncaklar, tek kullanımlık kaplar, tarımsal folyolar, bahçecilik ve tekstil ürünleri, biyobozunur plastiklerin kullanıldığı birkaç ambalaj seçeneğidir. Biyoplastik malzemelerle gıdaların ambalajlanması, gıda kalitesinin iyileştirilmesinin yanı sıra gıdaların çevreden korunmasına da katkı sağlamaktadır [46,47]. Hem polivinil alkol hem de nişasta molekülünün -OH grupları arasındaki etkileşim, iki polimer arasındaki uyumluluğu artırmaktadır. Her iki polimerin 1:1 oranındaki bir karışımı, iyi esneklik ve gerilme mukavemeti sağlayarak ambalaj malzemesi olarak kullanılmaktadır. Menzel ve araştırma grubu, yenilenebilir gıda ambalaj malzemeleri üretmek amacıyla nişasta filmlerine eklenen ayçiçeğinden ekstrakte edilen antioksidanları kullanmıştır [48]. Polilaktik asit (PLA), meyve ve sebzelerin paketlenmesi ve kompostlanabilir alışveriş torbalarının oluşturulması gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. PLA, çok sert ve sıcaklık değişimlerine duyarlı olup düşük gaz bariyeri özelliklerine sahiptir, ancak ince bir polietilen oksit veya poli-kaprolakton tabakası ile kaplandığında, gelişmiş gaz ve nem bariyeri özelliklerine sahip olmaktadır [49, 50].

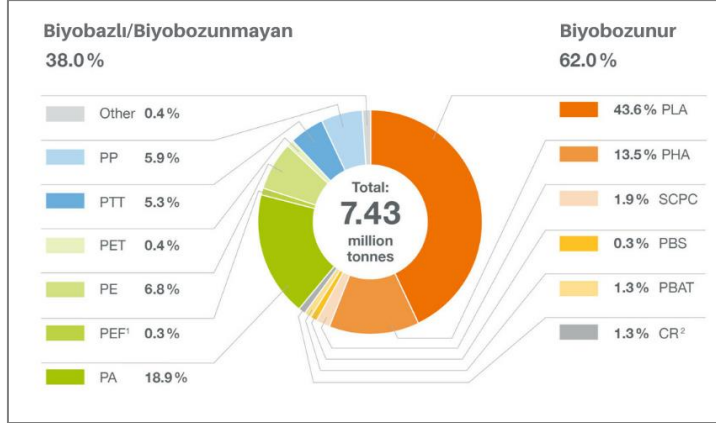
Ambalaj uygulamalarının yanı sıra ABS, PLGA ve PLA gibi biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerin bir başka ilginç uygulaması da 3D baskıdır. Biyobozunur polimerler ile biyomatrisin üç boyutlu baskısı için, malzeme ekstrüzyonu ve bağlayıcı püskürtme yaygın olarak kullanılan tekniklerdir [51].

Biyoplastikler otomotiv endüstrisinde bir dizi uygulamaya sahiptir. Kısmen veya tamamen biyobozunur plastiklerden yapılan otomotivlerde kullanılan ürünler yüksek performans sunabilir, olumsuz çevresel etkileri azaltabilir ve güvenlik sağlayabilir. Koltuk kılıfları, hava yastıkları, direksiyonlar biyoplastiklerin kullanılabileceği birkaç örnektir. Bir Japon otomobil üretim şirketi olan TOYOTA, otomobillerde kullanılan plastik eşyaların üretiminde PLA karışımları ve biyobazlı polyesterler gibi biyobazlı plastiklerin kullanımında ön sıralarda yer almaktadır [45].

Biyolojik olarak parçalanabilen plastikler tarımsal malçların ve fide bantlarının sentezinde de kullanılmaktadır. Fide bantları tohum çimlendikçe ayrışır ve plastik malçlar toprağın nemini depolayabildiği ve toprak sıcaklığını koruduğu için yeni fideleri korumak için

kullanılır. Mantar yetiştiriciliğinde, biyolojik olarak parçalanabilen malzemelerden yapılmış ağlar ve folyolar kullanılmaktadır [45].

Küresel biyoplastik üretim kapasitesinin 2023'teki yaklaşık 2,18 milyon tondan 2028'de yaklaşık 7,43 milyon tona önemli ölçüde artması bekleniyor (Şekil 3.13) [52].

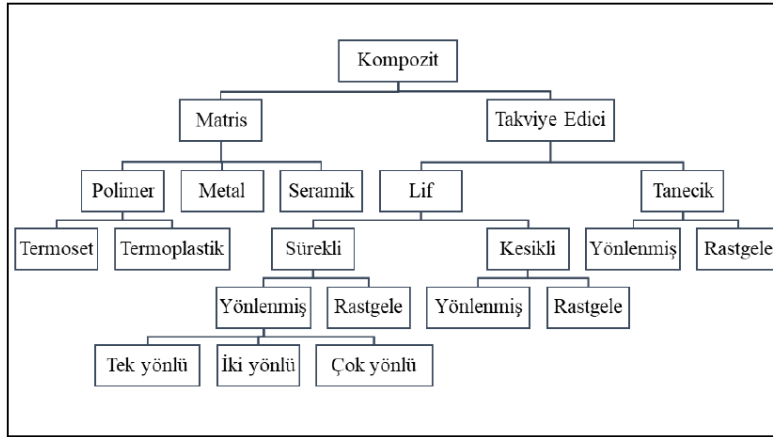


Şekil 3.13. Biyoplastiklerin küresel üretim kapasiteleri 2028 [52]

3.6. Kompozit Malzemeler

Kompozit malzemeler, iki veya daha fazla farklı malzemenin makro düzeyde birleşiminden oluşan ve orijinal malzemelerin özelliklerini koruyan ancak yeni ve üstün özelliklere sahip olan malzemelerdir [53]. Bu malzemeler, matris fazı ve takviye fazı olarak adlandırılan iki ana bileşenden oluşur. Matris fazı genellikle daha yumuşak ve sürekli bir faz iken, takviye fazı ise genellikle daha sert ve kesikli bir fazdır. Kompozit malzemeler ayrıca katkı maddeleri de içerebilir. Katkı maddeleri matris elemanının özelliklerini geliştirerek kompozit malzemenin performansını iyileştirir [54]. Takviye elemanı, malzemenin dayanıklılığını ve yük taşıma kapasitesini artırırken, matris malzemesi kompozitin formunu sağlar ve hafiflik, korozyona karşı direnç, kırılma tokluğu gibi özellikler sunar. Matris malzemelerine göre kompozitler, metal, seramik ve plastik matrisli olmak üzere üç kategoriye ayrılır [55].

Kompozitlerin takviye elemanı açısından gruplandırılması, takviye elemanının geometrik şekline göre yapılır. Bu yaklaşım doğrultusunda kompozitler, tanecik takviyeli kompozitler ve lif takviyeli kompozitler olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması Şekil 3.14'de verilmiştir.



Şekil 3.14. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması

Tanecik takviyeli kompozitlerde, takviye malzemesinin üç yöndeki boyutları arasında belirgin bir fark bulunmaz. Bu grupta pul, pelet, granül, küre, disk gibi geometrik şekillerdeki veya düzensiz küçük kırıntılar yer alır [56].

Lif takviyeli kompozitlerde, dış yüklemelere karşı direnci sağlayan ana bileşen liftir ve polimer matris, lifleri istenen geometrilerde bir arada tutan çevreyi oluşturur. Bu nedenle, takviye için kullanılan lifin mekanik dayanımı, matrise göre belirgin şekilde yüksek olmalıdır. Kompozitlerde liflerin yanı sıra düz, çapraz dokumalar, sürekli fitiller ve keçeler de takviye amacıyla kullanılır. Liflerin en önemli özelliklerinden biri, kompozit yapı içerisindeki yönelimlerinin kontrol edilebilmesidir [57].

Kompozit malzemelerde; genellikle kendi başlarına elde edilemeyen, bileşenlerinin en iyi özelliklerinin bir malzemede toplanması önemli avantaj meydana getirir. Kompozit malzeme üretilmesi ile aşağıdaki bazı özellikler sağlanabilmektedir:

- Yüksek dayanım,
- Yüksek rijitlik,
- Mükemmel aşınma direnci,
- Yüksek sıcaklık kapasitesi,
- İyi korozyon direnci,
- İyi termal ve ısı iletkenliği,
- Düşük ağırlık,
- Estetik görünüm

Belirtilen bu özellikler için gerekli şartlar; uygun matris ve takviye elemanı çifti, üretim tekniği, optimizasyonu, bileşenlerin mukavemet özellikleri ve diğer faktörler göz önüne alınarak üretim yapılırsa istenilen özelliği elde etmek mümkündür. Uygun matris/takviye elemanı seçiminin, sistemin mekanik ve fiziksel özellikleri üzerine etkisi büyüktür. Çünkü kompozit içerisinde matris tarafından yükün takviye elemanına iletilmesinde matris ile takviye elemanı arasındaki ara-yüzey bağının kuvvetli olması gerekmektedir [58].

Kompozit malzemeler, üretim amaçlarına sahip oldukları üstün özellikleri ile savunma sanayisinde, otomotiv sektöründe, haberleşme cihazlarında, denizcilik malzemelerinde, uzay-havacılık sanayisinde ve diğer birçok sektörde geniş kullanım alanına sahiptir [55].

3.6.1. Polimer matrisli kompozitler

Bu kompozitler, petrokimya bazlı malzemelerden oluşur ve diğer kompozitlere kıyasla en geniş kullanım alanına sahip malzemelerdir. Polimer matrisli kompozitlerin üretimi sırasında, diğer kompozitlere göre daha düşük sıcaklık gerektiği için üretimleri daha kolaydır. Bu tür kompozitlerde matris olarak polimer, takviye malzemesi olarak ise genellikle lifler kullanılır. Bu kompozitler, birim kütle başına yüksek yük taşıma kapasitesi, yüksek korozyon direnci, kolay işlenebilirlik ve şekillendirilebilirlik ile uzun ömür gibi özelliklere sahiptir. Ayrıca, polimer matrisli kompozitler termoset, termoplastik ve elastomer matrisli olarak üç gruba ayrılır [59].

Termoplastikler

Termoplastikler, ısı ile kolayca şekillendirilebilen ve soğuduktan sonra tekrar ısıtıldığında yeniden şekillendirilebilen polimerlerdir. Genellikle doğrusal veya az dallanmış yapıda olup, bu yapı polimere eriyebilme özelliği kazandırır [56]. Termoplastikler, belirli sıcaklıklara kadar şekillerini koruyarak camsı geçiş sıcaklığına yaklaştıklarında yumuşamaya başlarlar. Bu polimerler, zincirler arasında çapraz bağlar bulunmamakla birlikte Van der Waals bağları ile bağlanırlar [57, 58]. Termoplastiklerin üretim süreci geri dönüştürülebilirdir; ısıtıldıklarında yumuşar veya erirler ve basınç uygulandığında akarlar, soğutulduklarında ise tekrar katılaşarak eski hallerine dönerler [56]. Termoplastikler, kristalin veya amorf yapıda olabilirler [57, 58]. Termoplastiklerin kolay şekillendirilebilmesi ve geniş kullanım alanlarına sahip olmaları, ısıya ve basınca dayanıklı olmaları gibi özellikleri nedeniyle

yaygın olarak tercih edilmektedir [56]. Yaygın olarak kullanılan termoplastik türleri arasında Acetal, Akrilonitril-bütadien-Stiren (ABS), Selüloz, Politetrafloroetilen (PTFE), Poliamitler (PA), Polikarbonat (PC), Polietilen (PE), Polyester (PET), Polivinil klorür (PVC), Nylon 6.6, Polistiren (PS) ve Polipropilen (PP) bulunmaktadır [58].

Termosetler

Termoset matrisler, küçük monomer moleküllerinin kimyasal reaksiyonlar sonucu uzun polimer moleküllerine dönüşmesiyle oluşur [58,60]. Termosetler, çok sayıda çapraz bağ içerir ve bu bağlar malzemeye uzun ömür ve ısıya karşı dayanıklılık kazandırır [61]. Termosetler sıvı halde bulunurlar ve ısıtıldıklarında ve kimyasal tepkimelerle sertleşirler. Bu polimerlerin polimerizasyon süreci geri dönüşümsüzdür; yüksek sıcaklıklarda dahi yumuşamazlar. Termal stabilite, kimyasal direnç ve düşük yoğunluk termoset reçinelerin avantajlarıdır. Ancak, oda sıcaklığında sınırlı çalışma süresi, katılaşma için uzun fabrikasyon süresi ve kopma esnasındaki düşük uzama termosetlerin dezavantajları arasında yer alır. Termoset matrisli kompozitlerin üretiminde epoksitler, doymamış poliesterler, fenolikler, vinil esterler, termoset poliimitler ve polibenzimidazoller kullanılabilir [58,60]. Epoksi ve poliesterler, elyaf takviyeli kompozitlerde yaygın olarak kullanılan matris malzemeleridir [61]. Bu malzemelerin fiziksel ve mekanik özellikleri, moleküllerin büyüklüğüne, yoğunluğuna ve çapraz bağın uzunluğuna bağlıdır [58,60].

Elastomerler

Elastomerler, termoset polimerler gibi çapraz bağlı uzun zincir moleküllerinden oluşur. Bu polimerler, düşük gerilmelere maruz kaldıklarında büyük elastik deformasyon yapma yeteneğine sahiptirler [58]. Elastomerler veya sentetik kauçuklar, çapraz bağlı polimer zincirlerinden oluşur ve oda sıcaklığında düşük gerilim uygulandığında kendi boylarının en az iki katı kadar uzayabilir ve gerilim kaldırıldığında hızla eski hallerine dönebilirler. Stiren bütadien kauçuğu (SBR), vinil, polivinilklorür (PVC), akrilik ve poliakrilatlar elastomere örnek olarak verilebilir [61].

3.6.2. Metal matrisli kompozitler

Metal matrisli kompozitler, bazı metallerin lifler veya taneciklerle takviye edilerek üretilen malzemelerdir. Bu kompozitler, polimerik kompozitlere göre çeşitli avantajlara sahiptir. Örneğin, dış etkilere ve yüksek sıcaklıklara karşı polimerlerden daha uzun süre dayanırlar ve çoğu metalin modülü ile akma dayanımı polimerlerden yüksektir. Ayrıca, bu kompozitlerin dayanıklılıkları çeşitli kimyasal ve mekanik yöntemlerle daha da artırılabilir. Bu özelliklerinden dolayı, metal matrisli kompozitler uzay mekikleri, uçaklar, elektronik cihazlar ve otomobillerin bazı parçalarının yapımında kullanılır [53]. Metal matrisli kompozitlerin temel malzemesi metal ve metal alaşımlarından oluşur. Bu kompozitler, metalik malzemelerin özelliklerini iyileştirmek için takviye elemanları ve katkı maddeleri ile kullanılır. Metal matrisli kompozitlerde, metal yapının içine farklı geometriye sahip takviye malzemeleri yerleştirilir. Matrislerde genellikle sünek metaller kullanılırken, takviye malzemelerinde sürtünme dayanımı ve aşınma direnci gibi özellikleri geliştirecek malzemeler tercih edilir. Metal matrisli kompozitler, metallere kıyasla daha yüksek mukavemet ve korozyon direnci gibi üstün mekanik özelliklere sahiptir [54]. Bununla birlikte, bu kompozitlerin yoğunluklarının yüksek olması, yüksek işleme sıcaklığı gerektirmeleri ve lif-metal arayüzeylerinde korozyona eğilim gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Genellikle Alüminyum (Al), Titanyum (Ti), Magnezyum (Mg), Nikel (Ni), Bakır (Cu) ve Çinko (Zn) matris malzemesi olarak kullanılır [53]. Alüminyum ve alaşımları, Titanyum ve Magnezyum en yaygın kullanılanlardır. Saf alüminyum, korozyona karşı direnç gerektiren uygulamalarda tercih edilirken, alüminyum alaşımları yüksek dayanım gereken alanlarda kullanılır. En hafif metal olan berilyum ise oldukça kırılıgandır [57, 58].

3.6.3. Seramik matrisli kompozitler

Seramik matrisli kompozitler, seramik matrislerin yüksek mukavemetli fiberler veya partiküller ile güçlendirilmesiyle elde edilen yenilikçi malzemelerdir. Bu malzemeler, yüksek sıcaklık dayanımı, kimyasal direnç ve üstün mekanik özellikleri ile bilinir. En dikkat çekici özelliklerinden biri yüksek sıcaklık dayanımıdır. Aynı zamanda yüksek mukavemet ve sertlik özellikleri sunar. Bu malzemeler, yüksek sıcaklıklarda mekanik özelliklerini koruyabilir ve oksidasyona karşı dirençlidir. Bu özellik, gaz türbinleri ve roket motorları gibi uygulamalarda büyük bir avantaj sağlar [62]. Seramik matris ve takviye elemanlarının birleşimi, malzemenin aşınma ve yıpranmaya karşı dayanıklı olmasını sağlar [63].

3.7. Nanokompozit Malzemeler

Nanokompozitler, düşük oranda nanoboyutlu mineral dolgu içeren yeni nesil kompozit malzemelerdir. Nanoboyutlu parçacıkların yüksek boy-en oranı ve geniş yüzey alanı nedeniyle, polimerlerin mekanik, yanmazlık, ısı ve bariyer özelliklerinde önemli iyileşmeler sağlanır [58,64]. Başka bir ifadeyle, nanokompozitler bir matris içinde nanometre boyutundaki parçacıkların dağılmasıyla oluşur [65]. Bu matrisler seramik, metalik veya organik malzemeler olabilir. Matrisler, yapısal kararlılık, dayanıklılık ve takviye malzemesine destek sağlama görevini üstlenir [66]. Ayrıca, matris malzemesinin türü nanokompozitin nihai özelliklerini belirleyen en kritik faktörlerden biridir, bu nedenle matris seçimi dikkatlice yapılmalıdır.

Nanoteknolojinin temeli, moleküler boyutta çalışmalar yaparak, daha büyük yapılar oluşturmak için moleküler yapıyı yeniden düzenlemekten geçer. Bir yapıya nano diyebilmek için en az bir boyutunun nanometre düzeyinde olması gerekmektedir. Bu tür kompozitlerde, doğal killer ve sentetik tabakalı silikatlar dolgu malzemesi olarak kullanılır [65]. Nanokompozitlerin özellikleri aşağıda maddeler halinde ifade edilmiştir.

- Isı dayanımının artması: Yüksek sıcaklık direnci
- Yanmazlık: Alev geciktiricilik
- Mekanik dayanım: Yapısal sağlamlık
- Elastiklik: Esneklik
- Şeffaflık: Saydamlık
- Tokluk: Dayanıklılık

Bu avantajlar, nanokompozit malzemeler için endüstride daha fazla uygulama alanı oluşturmaktadır.

3.7.1. Nanokompozit malzemelerin sınıflandırılması

Sınıflandırma kriterleri, nanokompozitlerin farklı uygulama alanlarında nasıl kullanılabileceğini ve hangi özelliklerin ön plana çıkarıldığını anlamada kritik öneme sahiptir. Nanokompozit malzemelerin sınıflandırılması, bu malzemelerin geliştirilmesi ve uygulanmasında önemli bir temel oluşturur. Nanokompozit malzemelerin sınıflandırılması

bu çalışmada mikrokompazit yapı, aralanmış tabakalı nanokompazit, dağılmış nanokompazit yapılar ve takviye elemanlarının boyutuna göre ele alınmıştır. Mikrokompazit yapı, tabakalı formunu koruyarak kilin polimer ile birleştiği bir nanokompazit türüdür [67].

Aralanmış tabakalı nanokompazit yapılar, polimer zincirlerinin kil tabakaları arasındaki boşluğu hafifçe genişleterek yerleştiği ve tabakaların kristal düzenlerinin büyük ölçüde korunmuş olduğu nanokompazit türleridir [67].

Dağılmış nanokompazit yapılar, kil tabakalarının bir kısmının polimer matrisinde tamamen çözündüğü ve diğer kısmının polimer zincirleri arasında yer aldığı, düzenli yapının korunduğu nanokompazit türleridir [67].

Takviye elemanlarının boyutuna göre sınıflandırma

Tek Boyutlu Nanomateryaller: Tek boyutlu nanomateryaller, yalnızca bir boyutu nanometre ölçeğinde olan materyalleri içerir. Örneğin, nanotabakalar (nanoyapraklar) bu sınıfa girer ve tabakalı silikatlar buna örnektir [68].

İki Boyutlu Nanomateryaller: İki boyutlu nanomateryaller, iki boyutu nanometre ölçeğinde olan ve üçüncü boyutu oldukça uzun olan materyalleri içerir. Nanotüpler ve nanolifler bu sınıfa örnek olarak verilebilir. Karbon nanotüpler, bu tür nanomateryallere örnektir [69].

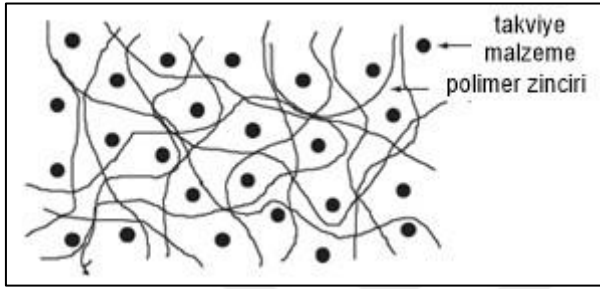
Üç Boyutlu Nanomateryaller: Üç boyutlu nanomateryaller, üç boyutu da nanometre ölçeğinde olan materyalleri içerir. Nanopartiküller, nanogranüller ve nanokristaller bu sınıfa girer. Örneğin, silika nanopartikülleri bu türde yaygın olarak kullanılır [70].

3.7.2. Polimerik nanokompozitler

Polimerik nanokompozitler, birçok potansiyel uygulamaya sahip nispeten yeni bir malzeme sınıfıdır. Ticari uygulamalara sahip ürünler son yirmi yıl içinde ortaya çıkmıştır ve bu durum hem endüstriyel hem de akademik alanda büyük ilgi uyandırmıştır. Nanokompozitlerin üretimine dair çalışmalar, PMMA, PS ve PS kopolimerler, poliamid, poliolefin, etilen vinil alkol, akrilikler, polyesterler, polikarbonat, sıvı kristal polimerler, floropolimerler, termoset

reçineler, poliüretanlar, etilen-propilen oksit, vinil karbazol, polidiaketilen ve poliimidler gibi birçok farklı polimerle yapılan nanokompozitleri içermektedir [71].

Partikül takviyeli polimer nanokompozitin tipik yapısı Şekil 3.15’de örnek olarak gösterilmiştir [72]. Bu tip nanokompozitlerde takviye malzemesi polimer matris içerisinde dağıtılır. 5-15 nm boyutundaki SiO_2 nanopartiküllerinin PMMA içerisinde dağıtılmasıyla PMMA/ SiO_2 nanokompozitin oluşturulması örnek verilebilir.



Şekil 3.15. Partikül takviyeli polimer nanokompozitin tipik yapısı [72]

Mekanik özellikleri

Polimerik nanokompozitlerin mekanik özellikleri, takviye malzemelerinin tipi, boyutu ve dağılımı ile doğrudan ilişkilidir. Nano partiküllerin yüksek yüzey alanı ve boy-en oranı, polimer matrisinin mukavemetini ve sertliğini artırır. Örneğin, montmorillonit nanokil partikülleri ile güçlendirilmiş polimerler, düşük yüklemelerde bile yüksek mukavemet ve sertlik gösterirler [73]. Bu iyileşmelerin temel nedeni, nano partiküllerin polimer zincirleri arasında güçlü bir bağ oluşturarak matrisin deformasyonunu sınırlamasıdır.

Termal özellikleri

Nanokompozitler, termal dayanım ve stabilite açısından da önemli avantajlar sunar. Nano partiküllerin varlığı, polimer matrisinin termal genişleme katsayısını düşürür ve ısıl dayanımını artırır. Bu durum, özellikle yüksek sıcaklık uygulamalarında nanokompozitlerin tercih edilmesini sağlar. Örneğin, karbon nanotüpler ile güçlendirilmiş polimerler, yüksek termal iletkenlik ve düşük termal genişleme katsayısı gösterirler [69]. Ayrıca, nanokompozitlerin cam geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime noktası da nano partiküllerin varlığı ile iyileştirilebilir.

Bariyer özellikleri

Polimerik nanokompozitlerin bir diğer önemli özelliği, gaz ve sıvı bariyer özellikleridir. Nano partiküller, polimer matrisinin mikroyapısını değiştirerek gaz ve sıvıların difüzyonunu engeller. Bu özellik, gıda ambalajları ve koruyucu kaplamalar gibi uygulamalarda nanokompozitlerin kullanımını artırır. Örneğin, nanokil partikülleri ile güçlendirilmiş polimerler, oksijen ve su buharı geçirgenliğini önemli ölçüde azaltır [70]. Bu iyileşmeler, nano partiküllerin polimer matrisinde homojen dağılımı ve iyi bir ara yüzey etkileşimi ile sağlanır.

3.7.3. Polimerik nanokompozitlerin sentez yöntemleri

Yüksek performanslı bir polimer nanokompozit oluşturmak, dikkatli bir tasarım, doğru formülasyon tekniği, uygun malzeme seçimi ve uygun üretim yöntemi gerektirir. Bu sürecin en önemli adımı, dolgu malzemesi ile doğru polimer matrisi seçmektir. Ayrıca, üretim sürecinin en iyi yöntemi, nanokompozitin son kullanım amacına göre belirlenmelidir. İstenen bir polimer nanokompoziti üretmek etmek için aşağıdaki faktörler dikkate alınmalıdır:

- Son uygulaması,
- İşlevsellik,
- Gerekli özellikler,
- Çevresel gereksinimler,
- Ekonomik ve son olarak işleme parametreleri.

Tüm bu adımlar tamamlandıktan sonra, nanokompozit üretilir [74].

Üretilen polimer nanokompozitin gelişmiş özellikleri, nanodolguların polimer matrisi içinde homojen dağılımının bir sonucudur. Ancak, Van der Waals kuvvetleri nedeniyle nanopartiküller polimer matrisi içinde toplandığında, üretilen polimer nanokompozitin etkili ve istenen özellikleri düşebilir. Bu sorun, yüzeyleri modifiye edilmiş/fonksiyonelleştirilmiş nanomalzemeler kullanılarak çözülebilir; bu, nanodolguların polimer matrisi içinde daha iyi dağılmasını sağlar ve nanodolgular ile polimer matrisi arasındaki reaksiyon ve uyumluluğu artırır. Nanodolguların yüzey fonksiyonelleştirilmesi, fiziksel veya kimyasal bir reaksiyon

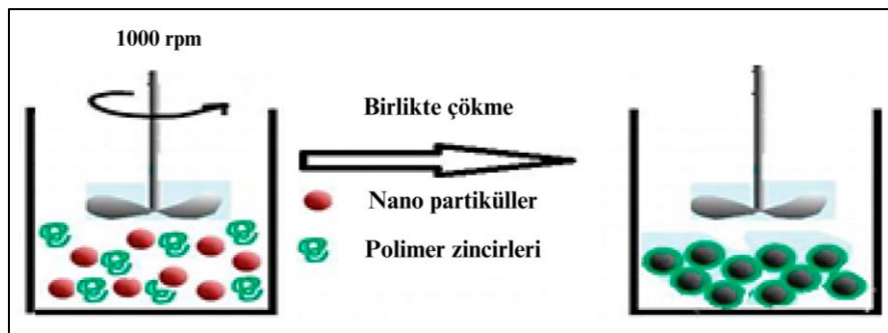
yoluyla organik bir kaplama oluşturularak elde edilebilir, bu da ileri uygulamalar için bir polimer nanokompozit üretir [75].

Nanokompozit üretim süreçlerinden bazıları şunlardır:

- Çözelti harmanlama
- In-Situ (Yerinde) polimerizasyon
- Eriyik harmanlama

Çözelti harmanlama

Çözelti harmanlama, mekanik karıştırma ve ultrasonik homojenizatör işlemiyle mükemmel bir şekilde dağılmış nanomalzeme ile homojen olarak karıştırılmış bir polimer çözeltisinin tasarlandığı bir tekniktir [74]. Bu teknik Şekil 3.16'da gösterilmiştir [75]. Bu yöntemde, nanomalzeme şişmeye tabi tutulur ve uygun homojenizasyon süreci ile uygun çözelti içinde dağılır [74]. İlk olarak, polimer uçucu bir çözücünde çözülür, ardından nanomalzemeler mekanik karıştırıcı ve ultrasonik homojenizatör kullanılarak polimer çözeltisine dağıtılır. Daha sonra, hızlı çözücü buharlaştırma işlemi gerçekleştirilerek polimer nanokompozitler üretilir [75]. Homojen ortam karışımından istenmeyen sıvı veya çözücünün uzaklaştırılması, polimer matrisi içinde dağılmış nanomalzemenin çöktürülmesi veya buharlaştırılması ile yapılır [74].



Şekil 3.16: Çözelti harmanlama yönteminin şematik gösterimi [75]

Nanomalzemeler ile polimer zincirleri arasındaki karışım süreci genellikle harmanlama termodinamiğine ve sonraki nanokompozitin bileşenleri arasındaki etkileşimlere dayanır. Nanomalzemeler ile polimer zincirleri arasındaki etkileşimler, nanomalzemeler ile çözücü arasındaki etkileşimlerden daha büyük olduğunda, polimer matrisi içinde nanomalzemelerin

homojen yayılımı sağlanır. Güçlü polimer-nanomalzeme etkileşimleri, polimer zincirlerinin nanomalzemelerin yapısına girmesine yardımcı olurken, zincir molekülleri nanomalzemelerin yüzeyinde adsorbe edilerek beklenen nanokompoziti oluşturur [74].

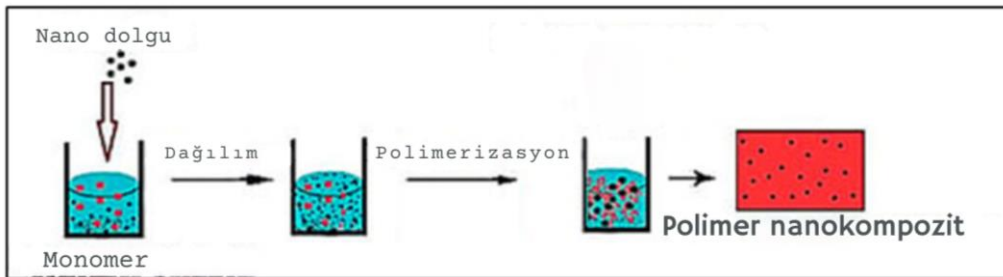
Çözelti harmanlama yöntemi, karmaşık bir tasarım veya çok sayıda kimyasal gerektirmeyen basit ve ekonomik bir yaklaşımdır. Ayrıca, ek enerji gereksinimleri yoktur ve kısa sürede yüksek miktarlarda polimer nanokompozit üretilir [75].

In-Situ (Yerinde) polimerizasyon

In-situ polimerizasyonu, nanokompozit üretmek için çok yaygın bir polimer sentezleme tekniğidir. Monomerler nanopartiküllerle interkale edilir, ardından uyumlu bir reaktif veya serbest radikal başlatıcı ile polimerizasyon yapılarak polimerik nanokompozit üretilir [74]. Polimerik nanokompozitlerin in-situ sentez yöntemi Şekil 3.17’de gösterilmiştir. In-situ sentezinin ana avantajı, nanodolguların polimer matrisi boyunca yüksek derecede homojen dağılımını sağlamasıdır, bu da uyumluluğu artırır ve ara yüzeyde yüksek etkileşim sağlar [75].

In-situ yöntemi kullanılarak farklı özelliklere sahip çeşitli polimerik nanokompozit türleri üretilebilir. Üretilen malzemenin özellikleri, kullanılan nanopartikülün ve polimerin doğasına bağlıdır [75].

In-situ polimerizasyonu, uniform ve iyi tanımlanmış yapılar elde etmek için umut verici bir yöntem olmasına rağmen, nihai üründen sadece küçük miktarlar üretir ve bu nedenle büyük ölçekli üretim için uygun değildir. In-situ yöntemi, nanodolguların fonksiyonelleştirilmiş olduğu durumlarda daha iyi bir potansiyele sahiptir [75].



Şekil 3.17. In-Situ yönteminin şematik gösterimi [75]

Bununla birlikte, süreçte kullanılan yüksek sıcaklıklar, dolgu maddesinin yüzey modifikasyonuna zarar verebilir [76].

3.8. Polilaktik Asit (PLA)

PLA, biyolojik olarak parçalanabilen ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyobozunur bir termoplastik polimerdir. Genellikle mısır nişastası veya şeker kamışından üretilir. Çevre dostu doğası ve geleneksel petrol bazlı plastiklerin yerine geçme potansiyeli nedeniyle büyük ilgi görmektedir [77].

PLA, laktid adı verilen bir ara ürünün halka açılım polimerizasyonu ile üretilir. İki ana formda bulunur: PLLA (Poli-L-laktik asit) ve PDLA (Poli-D-laktik asit). PLLA ve PDLA'nın karışımı, stereokompleks PLA olarak adlandırılır ve daha yüksek ısı dayanımına sahiptir [78].

PLA, endüstriyel kompostlama koşullarında birkaç ay içinde laktik aside parçalanabilmesi ile bilinir. Bu özellik, çevredeki plastik atıkları azaltmada çekici bir seçenek haline getirir. Biyobozunabilirliği ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilmesi, sürdürülebilir ambalaj çözümleri için artan talebe uyum sağlar [77].

PLA'nın cam geçiş sıcaklığı (T_g) yaklaşık 60-65°C ve erime noktası (T_m) 170-180°C'dir. Bu termal özellikler, birçok ambalaj uygulaması için yeterli olmakla birlikte, yüksek sıcaklık kullanımları için sınırlayıcı olabilir [77].

PLA'nın mekanik özellikleri, yüksek mukavemet ve sertlik içerir. Çekme mukavemeti yaklaşık 50-70 MPa, elastik modülü ise yaklaşık 2.7-16 GPa arasında değişir. Bu özellikler, PLA'yı birçok mühendislik uygulaması için uygun hale getirir [77].

3.9. Polimetil Metakrilat (PMMA)

Polimetil Metakrilat (PMMA), şeffaflığı, dayanıklılığı ve UV direnci ile bilinen sentetik bir polimerdir. PMMA biyobozunur değildir, bu da biyobozunur polimerlere kıyasla çevresel faydalarını sınırlar. Ancak, geri dönüştürülebilir ve uygun geri dönüşüm uygulamaları takip edilirse çevresel kaygıları hafifletebilir [79].

PMMA'nın mükemmel optik netliği ve hava koşullarına dayanıklılığı, koruyucu bariyerler, sergi pencereleri ve aydınlatma armatürleri için uygun hale getirir. Ambalajda, dayanıklı ve şeffaf kaplar ve örtüler oluşturmak için kullanılır [80].

PMMA'nın cam geçiş sıcaklığı yaklaşık 105°C'dir ve 70-80°C'ye kadar olan sıcaklıklarda özelliklerini korur. Bu, çeşitli dış mekan ve yüksek sıcaklık uygulamaları için uygun olmasını sağlar [79].

PMMA'nın çekme mukavemeti yaklaşık 50-77 MPa, elastik modülü ise yaklaşık 2.4-3.3 GPa'dır [79]. Bu mekanik özellikler, PMMA'nın cam gibi sert ve dayanıklı olmasını sağlar ve şeffaf yapısı ile de birleştiğinde cam yerine alternatif olarak kullanılmaktadır [80].

3.10. Silika (SiO₂)

SiO₂, yaygın olarak kuvars olarak bilinen, doğada bulunan çok yönlü bir malzemedir. Kimyasal kararlılığı, sertliği ve şeffaflığı nedeniyle çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılır. SiO₂'nin kendisi biyobozunur değildir; ancak, toksik olmayan ve inert olması nedeniyle çevresel riskleri minimaldir. Biyobozunur matrisle kombine edildiğinde genel özellikleri artırabilir [81].

SiO₂, olağanüstü termal stabiliteye sahiptir ve yüksek sıcaklıklara dayanabilir. Polimer kompozitlerinin termal direncini artırmak için kullanılır, bu da onları yüksek sıcaklık uygulamaları için daha uygun hale getirir [81].

SiO₂'nin mekanik özellikleri, yüksek sertlik ve aşınma direnci içerir. Çekme mukavemeti genellikle 200-300 MPa arasında değişir, elastik modülü ise yaklaşık 70 GPa'dır. Bu özellikler, SiO₂'yi yüksek mukavemet ve dayanıklılık gerektiren uygulamalar için ideal kılar [81].



4. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

4.1. Kızılötesi Spektroskopisi - Fourier Transform Infrared (FTIR)

Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir; IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. FTIR spektroskopisi, bir optik interferogramın Fourier dönüşümü ile elde edilen absorpsiyon, yansıma, emisyon veya fotoakustik spektrumu içerir. Bu yöntem ile, moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığı belirlenebilir [82].

FTIR spektrometresinde $4000-1500\text{ cm}^{-1}$ fonksiyonlu grup bölgesi, $1500-400\text{ cm}^{-1}$ parmak izi bölgesi olarak nitelendirilir. İnfrared bölgesinin parmak izi bölgesinde gözlenen bandların tümü incelenen moleküle özgüdür. Karakteristik gerilme titreşimlerini içerir [82].

FTIR spektrometresi, interferometreyi temel bileşen olarak içerir. Bir FTIR spektrometresinin hızı, spektrumda çözülebilen öğelerin sayısı ile orantılıdır. Çeşitli ışın ayırıcılar ve dedektörler kullanarak, FTIR spektrometresi farklı frekans aralıkları için kullanışlı hale getirilebilir ve ultraviyole, görünür, yakın-, orta- ve uzak-IR bölgelerini kapsayabilir [83].

Bu spektroskopik teknik, boyama, işaretleme gibi ek maddelerin kullanımını içeren uzun örnek hazırlama prosedürlerine gerek duyulmadan, örneğe zarar vermeden hızlı, hassas ve etkin sonuçların göreceli olarak daha ucuz bir biçimde elde edilmesi sağlaması bakımından diğer tekniklerle karşılaştırıldığında daha avantajlıdır [82].

4.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Bir polimer karışımının hem termal hem de mekanik özelliklerine dair bilgi, malzemenin en yüksek potansiyeline ulaşabilmesi için önemlidir. Termomekanik analiz, bir polimer karışımındaki yapısal değişikliklerle ilişkili sıcaklık ve enerji değişikliklerini ortaya çıkarır ve dolayısıyla karışımın birçok uygulama için uygunluğunu belirler. Aslında, sıcaklığa karşı

modül gibi termomekanik özelliklerin değerlendirilmesi, polimer karışımının hedeflenen uygulama için kalitesini izlemek amacıyla kullanılır [84].

TGA tekniği, termomekanik analiz için kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Bu yöntemin yaygın kullanımının sebepleri arasında hızlı çalışması ve diğer geleneksel analizlere kıyasla daha az numune manipülasyonu gerektirmesi bulunmaktadır. TGA, kütle değişiminin sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülmesi sürecini sürekli olarak gerçekleştiren bir yöntem olarak tanımlanır; bu ölçüm sabit sıcaklık ve/veya ısınma hızında yapılır [84].

TGA, bir malzemenin termal stabilitesini, nem ve çözücü varlığını, polimerlerdeki dolgu maddelerinin varlığını ve numune malzemenin bileşime dayalı ayrıntılarını miktar olarak belirleyebilir. Termal stabilite analizi sağlayan numunenin yüksek sıcaklığı, numunenin ağırlığının sürekli olarak fırının dışında bulunan analitik terazi kullanılarak tahmin edilmesiyle fırın içinde korunur. TGA, erime, yanma, bozunma ve termal stabilite incelemesi sırasında kütle kaybı gibi çeşitli fizikokimyasal fenomenleri analiz eder. Genellikle, TGA grafiklerinde numune ağırlığı, belirli bir termal geçişi (örneğin, polimerik malzemelerde su, çözücü, plastikleştirici kaybı, erime ve nihayetinde numunenin 1000°C'ye kadar bozunması) göstermek için zaman veya sıcaklığa karşı çizilir [83].

Nanokonjugasyon miktarını belirlemek için kullanışlı bir tekniktir, çünkü nanomalzeme bileşimindeki değişiklikler, sıcaklıkta ağırlık kaybı değişikliklerine yol açar [85]. TGA'lar polimerler, seramikler, camlar, metaller, alaşımlar, kompozitler, lifler ve kumaşlar gibi çeşitli malzemeleri analiz edebilir.

4.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), polimerik malzemelerin çeşitli fiziksel özelliklerinin ve termal geçişlerinin belirlenmesinde güçlü bir analitik tekniktir. Bu yöntem, ergime ve mezomorfik geçişlerin yanı sıra bunların entropi ve entalpilerini tahmin etmek için kullanılır. Cam geçiş sıcaklığı (T_g) ve ısı kapasitesindeki (C_p) değişiklikler veya polimerik malzemelerin gizli ısını gösteren diğer etkilerin karakterizasyonu, DSC kullanılarak yapılabilir. Bu analitik araç, kalorimetri yoluyla termal geçişleri, C_p 'yi ve entalpiyi ölçer. 1960'larda icat edilmesinden bu yana, DSC geniş bir ısınma kinetik

aralığında, farklı ısınma oranları ve izotermal koşullarda ısıtma ve soğutma ile ilgili olarak popüler bir termal analiz aracı haline gelmiştir. Mevcut DSC'ler, 1 $\mu\text{K/s}$ 'den 10 K/s'ye kadar geniş bir ısınma oranı aralığını kapsayabilir. DSC'nin uygulanması, yarı kristal polimerik malzemelerin faz geçişlerinin ısınma/soğuma oranına bağlı olması nedeniyle önemlidir. DSC cihazı temel olarak bir termal tarama odası ve bir bilgisayardan oluşur. Termal tarama fırın odasında ısıtma ve soğutma için iki kap kullanılır. İlk kap, örneği tutmak için kullanılırken, ikinci kap boş bırakılır ve referans olarak kullanılır [83].

4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

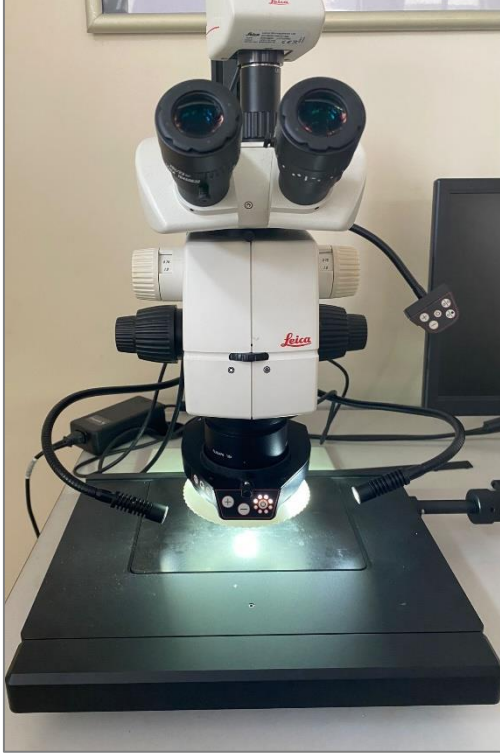
SEM, polimer yapılarının incelenmesinde oldukça değerli bir araçtır. SEM, elektron ışınları kullanarak bir numunenin yüzeyini tarar ve bu sayede yüksek çözünürlüklü görüntüler elde eder. Polimer yüzeylerinin hazırlanması nispeten kolay olduğundan, SEM, hem büyük hem de küçük polimer yapılarını incelemek için yaygın olarak kullanılır. Örneğin, polimerlerin kırılma yüzeyleri, büyük yapısal detaylar ve polimerik malzemelerin hasar ve kırılma kaynakları hakkında bilgi sağlayabilir. Ayrıca, düzgün bir yüzeyin seçici olarak aşındırılmasıyla, SEM'de birçok yapı ortaya çıkabilir. Örneğin, sferülitler, merkezde paralel paketlenmiş lameller ve etrafında bükülmüş lameller ile karakterize edilir. Yarı kristal polimerlerin detaylı yapısı, SEM kullanılarak belirlenebilir. Bu, polimerlerin mikroyapısını anlamada ve malzeme biliminde önemli bir rol oynar [86].

4.5. Işık Mikroskobu Analizi

Her ışık mikroskobu bir girişim mikroskobu olarak düşünülebilir. Hartley, girişim yapan ışınlar arasındaki faz farkının kontrol edilebilmesine bağlı olarak "geleneksel" ve girişim mikroskopları arasında bir ayrım yapar. Girişim mikroskopları, bu faz farkı üzerinde kontrol sağlayarak kantitatif analiz yapabilir. Bu kantitatif yön, polimerlerin ve polimer ürünlerinin mikro yapısı hakkında önemli bilgiler sunar ve bu bilgi, görüntü kontrastı oluşturmaktan daha değerlidir [87].

Sentetik polimerler ışık mikroskobu için mükemmel örnekler oluşturur. Yansıtılmış ışıkla yapılan analizlerde, polimerlerin yüzey yapıları mikroiinterferometri için uygundur. Geçirilmiş ışıkla yapılan analizlerde ise çoğu polimerin ince kesitlerde şeffaf olması, kırılma indisi, çift kırılma veya mevcut fazların geometrik kalınlığının kolayca ölçülmesini sağlar.

Bu sayede, polimerlerin mikroyapısındaki detaylar daha net ve doğru bir şekilde incelenebilir [87]. Bu çalışmada kullanılan Leica M205 C marka ışık mikroskobu Resim 4.1’de verilmiştir.



Resim 4.1. Leica marka ışık mikroskobu

4.6. Shore-D Sertlik Analizi

Shore-D sertlik analizi, belirli koşullar altında yay yüklü sertleştirilmiş dalma ucunun malzeme üzerinde oluşturduğu derinliğe dayanır. Sertlik değeri, dalma ucunun malzemeye ne kadar derine nüfuz ettiğine bağlıdır ve bu sertlik, malzemenin elastik özellikleri ve viskoelastik davranışı ile ilişkilidir. Shore sertliği, 0 ile 100 arasında bir ölçekte ölçülür. 0 Shore değeri, batıcının malzemeye 2,5 milimetre derinliğinde nüfuz etmesini ifade ederken, 100 Shore değeri, batıcının hiç nüfuz etmediği (0 milimetre) anlamına gelir. Dalma ucu, malzeme yüzeyinde ne kadar derinlik oluşturur ise malzeme o kadar serttir. Shore-D sertlik analizi ASTM D2240 standartlarına uygun gerçekleştirilir, sert elastomerler, plastikler ve katı termoplastikler gibi rijit malzemeler için kullanılır [88,89].

Dalma ucunun şekli ve uygulanan kuvvet, ölçümleri etkiler ve bu nedenle bir tür shoremetre ile elde edilen sonuçlar, başka bir tür shoremetre veya diğer sertlik ölçüm cihazları ile elde

edilen sonuçlarla doğrudan karşılaştırılmaz. Bu test yöntemi, esas olarak kalite kontrol amacıyla kullanılan ampirik bir testtir. Bu yöntemle belirlenen girinti sertliği ile malzemenin temel özellikleri arasında doğrudan bir ilişki bulunmamaktadır [90]. Bu çalışmada kullanılan Bareiss marka shore-d sertlik ölçüm cihazı Resim 4.2’de verilmiştir.



Resim 4.2. Bareiss marka shore-d sertlik ölçüm cihazı

4.7. Çekme Testi

Çekme testleri ile karakterize edilebilecek temel özellikler; çekme dayanımı, elastik modülü, akma mukavemeti ve kopma uzamasıdır. Çekme testi, basitliği, düşük maliyeti ve çekme özelliklerinin tasarımda hala yaygın olarak kullanılması nedeniyle farklı malzemeler üzerinde gerçekleştirilen en yaygın mekanik testtir. Ek olarak, çekme özellikleri yarı deneysel modellerde sürünme ve/veya yorulma analizi için kullanılabilir [91]. Testin ana amacı, bir malzemenin çekme kuvveti altında nasıl davrandığını gözlemlemektir. Polimer kompozitlerinin mekanik özelliklerini, kalitesini, dayanıklılığını değerlendirmede ve optimize etmede çekme testinin rolü kritiktir.

Çekme mukavemeti, bir malzemenin gerildiğinde kırılmadan taşıyabileceği maksimum yükün, malzemenin orijinal kesit alanına bölünmesiyle elde edilir. Çekme mukavemetleri, birim alan başına kuvvet boyutlarına sahiptir. Çekme mukavemetinden daha düşük gerilimler kaldırıldığında, bir malzeme ya tamamen ya da kısmen orijinal şekline ve boyutuna geri döner [92].

Çekme testleri genellikle ASTM standartlarına göre gerçekleştirilir. ASTM D638, ve ASTM D3039/D3039M plastiklerin çekme özelliklerini test etmek için yaygın standartlardır. Standart çekme testinin yanısıra yüksek sıcaklık, düşük sıcaklık ve hızlı çekme testleri de vardır.

4.8. Biyobozunurluk Analizleri

Bir malzemenin nasıl oluştuğu kadar önemli olan bir diğer husus da nasıl bozunduğudur. Biyobozunur polimerler ve nanokompozitler, bozunma derecelerini ölçmek veya izlemek amacıyla çeşitli doğal, simüle edilmiş veya yapay ortamlara maruz bırakılır. Bu ortamlar yalnızca nanokompozitlere özgü olmayıp, biyobozunur polimerler içeren çoğu malzemenin biyobozunurluğunu değerlendirmek için kullanılır. Bu ortamlar tipik olarak toprak, kompost, deniz substratları (çamur, su) ve kanalizasyon gibi ortamlardır. Her ortam, farklı mikroorganizmalar (tür çeşitliliği ve popülasyon açısından), farklı fiziksel ve kimyasal parametreler (sıcaklık, nem, pH, havalandırma ve besinler açısından) içerir ve bunlar mikrobiyal aktivite hızlarını etkiler, bu da nanokompozitlerde görülen bozunma hızını etkiler. Sonuç olarak, nanokompozitlerin biyobozunurluğu her zaman planlanan "son kullanım" ortamlarında değerlendirilmelidir, çünkü farklı ortamlar her zaman karşılaştırılabilir değildir [93].

Biyobozunurluk analizleri analitik teknikler, oksijen ihtiyacı, mikrobiyolojik teknikler, enzimatik teknikler ve moleküler teknikler ile değerlendirilir. Bu çalışmada hem biyolojik bozunma hem de enzimatik bozunma incelenmiştir. Bozunma oranını belirlemek için ise gravimetrik analiz kullanılmıştır. Gravimetrik analizde numuneler biyolojik bozunmadan önce ve sonra tartılır ve ağırlık kaybı yüzdesi hesaplanır.

4.8.1. Biyolojik bozunma

Polimer malzemelerin parçalanmasına ilişkin genel bir ifade, bunun mikrobiyal etki, foto bozunma veya kimyasal bozunma yoluyla gerçekleşebileceğidir. Son ürünler kararlı olduğundan ve doğada bulunduğu için, her üç yöntem de biyolojik bozunma altında sınıflandırılır. Birçok biyopolimer çöp sahalarına, kompostlara veya toprağa atılmak üzere tasarlanmıştır. Gerekli mikroorganizmaların mevcut olması koşuluyla malzemeler

parçalanacaktır. Normal toprak bakterileri ve su genellikle gerekli olan tek şeydir, bu da mikrobiyal olarak indirgenmiş plastiklerin cazibesini arttırmaktadır [94].

İdeal bir biyolojik bozunma test yöntemi, nanokompozitlerin uygulama süresi boyunca beklenen koşulları ve yaşam döngüsünün sonunda bertaraf ortamını içermelidir. Nanokompozitler de dahil olmak üzere bir dizi polimerin biyolojik bozunabilirliğini ölçmek için şu anda bir dizi standart saha ve laboratuvar tabanlı test yöntemi mevcuttur [93].

Biyolojik bozunma için yaygın olarak kullanılan yöntem numuneleri çeşitli toprak türlerine gömüp ve bozunma için gerekli parametreleri (su miktarı, sıcaklık vb.) belirleyerek belirli süre ile analiz edilmesidir. Analiz sonunda çeşitli karakterizasyon yöntemleri ile bozunma miktarı hesaplanır ya da bozunma miktarı gözlemlenir.

4.8.2. Enzimatik bozunma

Enzimler, polimerlerdeki belirli bağların yıkılmasını katalize ederek monomer ve oligomerlerin oluşumunu sağlar, bu da gravimetrik ve moleküler ağırlık kaybına yol açar. Polimer nanokompozitlerinin enzimatik bozunması, tanımlanmış bir dizi laboratuvar koşulu altında gerçekleştirilir. Yöntem, sterilize edilmiş film örneklerinin bir veya daha fazla ilgili enzimi içeren bir tampon çözeltisi veya sıvı besiyerinde inkübe edilmesini içerir [94].

Belirli bir zaman diliminde enzimatik aktivite sonundaki bozunma yüzde ağırlık kaybı ile hesaplanır. SEM analizi gibi farklı karakterizasyon yöntemleri ile de analizler gerçekleştirilebilir.



5. MATERYAL VE METOT

Tez aşamasının deneysel çalışma süreci emülsiyon polimerizasyonu ile MMA'dan PMMA sentezi ile başlamıştır. PMMA polimerinin sentez süreci tamamlandıktan sonra takviye malzemesi olan ve PMMA/SiO₂ sentezinde kullanılacak SiO₂'nin yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. PMMA ve modifiye silika sentezinin ardından in-situ ve çözelti harmanlama yöntemi ile nanokompozit sentezi süreci başlatılmıştır. İlk olarak in-situ (yerinde) üretim yöntemiyle PMMA/SiO₂ nanokompozit sentezi, emülsiyon polimerizasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çözelti harmanlama yönteminde, emülsiyon polimerizasyonu ile üretilen PMMA polimeri ve yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiş silika kullanılmıştır. Tüm deneysel çalışma aşamalarında hazır olarak temin edilen PLA granülleri kullanılmıştır. Tüm sentez süreci tamamlandıktan sonra PLA/PMMA/SiO₂ plakaları oluşturulmuş ısı, mekanik ve biyobozunurluk analizleri gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışma sürecinde kullanılan kimyasalların marka bilgileri ve saflık dereceleri, tampon çözeltisi için marka bilgisi ve potansiyel Hidrojen iyonu (pH) değeri, enzim için marka bilgisi ve ürün kodu aşağıda listelenmiştir.

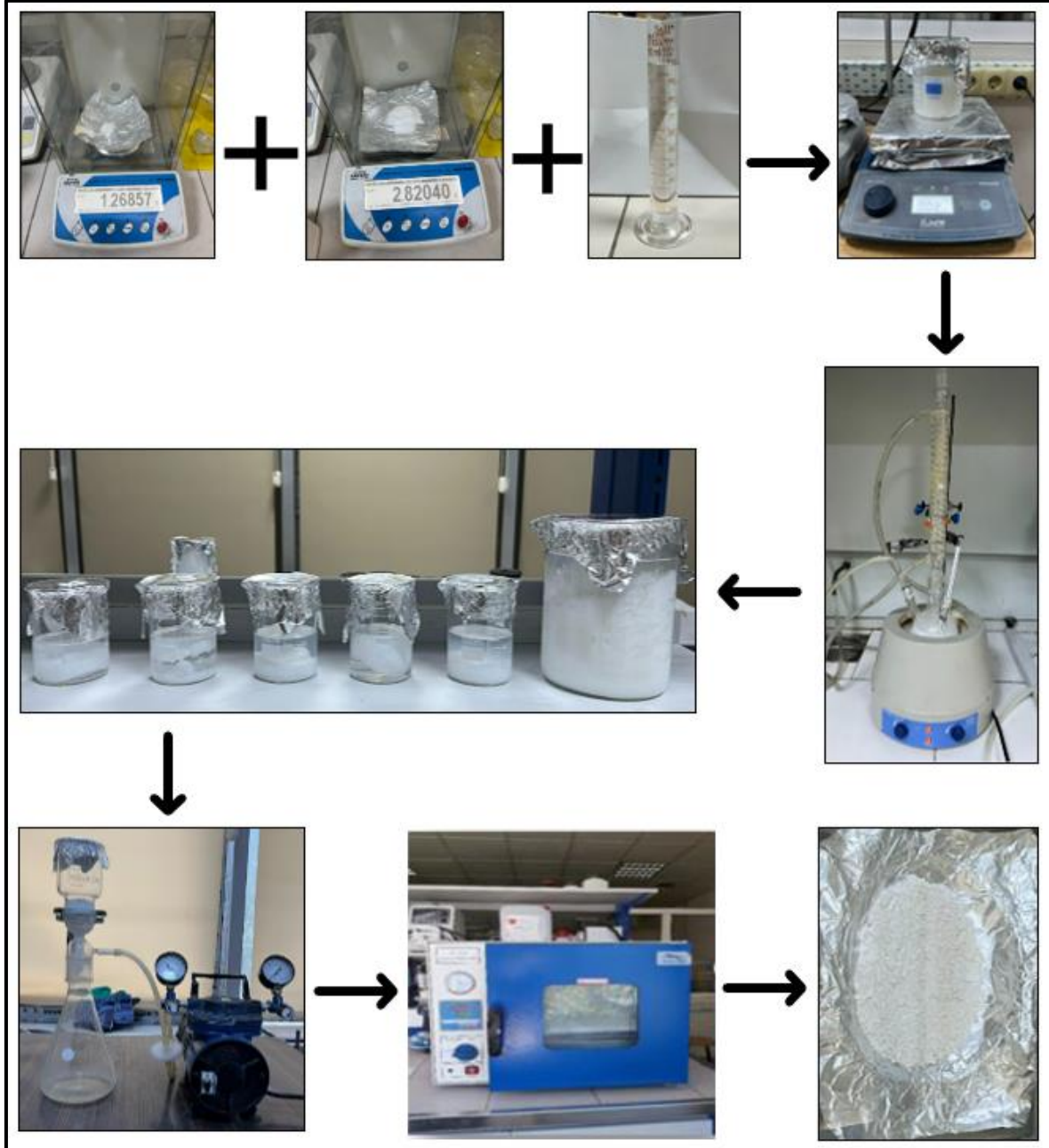
- Metilmetakrilat, Merck, >%99
- Potasyum persülfat, Merck %99
- Sodyum dodesilsülfat, Merck, %99
- Metanol, İsolab, >%99,8
- Silika, Sigma-Aldrich, nanopowder, 5 – 15 nm, %99,5
- Stearik asit, Merck, %99,5
- İzopropil alkol, İsolab, >%99,5
- Etanol, Merck, >%99,9
- PLA, Total-Corbion, Luminy LX175, %96
- Tetrahidrofuran, Merck, %99,5
- N, N Dimetilformamid, Merck, %99,8
- Kloroform, Merck, %99,4
- Toluen, Sigma-Aldrich, >%99,5
- Fosfat tampon çözeltisi, Pluriselect, pH=7,4
- Lipaz enzimi, Sigma-Aldrich, L3126

5.1. Deneysel Çalışma

Deneysel çalışma PMMA'nın sentezi, silikanın modifikasyonu, in-situ ve çözelti harmanlama yöntemleri ile PLA/PMMA/SiO₂'nin sentezi şeklinde gerçekleşmiştir. Daha sonrasında ısı, mekanik ve biyobozunurluk özelliklerinin incelenmesi için çeşitli analiz ve karakterizasyon yöntemleri ile devam etmiştir. Tüm süreçlerde kullanılan yöntem ve metotlar bu bölümde detaylı olarak anlatılmıştır.

5.1.1. PMMA sentezi

Deneysel çalışma emülsiyon polimerizasyonu ile MMA'dan PMMA sentezi ile başlamıştır. PMMA sentezi için öncelikle başlatıcı ve emülsiyon yapıcı maddeler belirlenmiştir. Başlatıcı olarak MMA'ya göre 1:200 molar oranlı olarak 1,268 gram KPS kullanılmıştır. Emülsiyon yapıcı madde olarak ise MMA'ya göre kütlece %3 oranında yani 2,82 g SDS kullanılmıştır. KPS ve SDS miktarlarının hesaplaması Ek-1'de verilmiştir. Gerekli hesaplamalar ve tartımlar gerçekleştirildikten sonra KPS ve SDS bir beher içerisinde eklenmiş ve ardından üzerine 250 ml saf su eklenmiştir. Beherde oluşturulan çözelti manyetik karıştırıcıda 500 rpm hızında 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra çözelti içerisine 100 ml MMA eklenip 5 dakika daha karıştırılmıştır. Hazırlanan karışım 4 boyunlu cam balon reaktöre alınmış ve reaktör karıştırıcılı-mantolu ısıtıcıya yerleştirilmiştir. Reaktöre, azot gazı girişi, geri soğutucu ve termometre yerleştirilmiştir. Azot gazı, sentezlenme sırasında inert bir ortam sağlamak amacıyla sistemden geçirilmiştir. Reaktör içindeki karışım 75°C'ye kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta sabit tutularak 5 saat boyunca polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Molekül ağırlığı hesapları ve % monomer dönüşümü hesapları için, deneyin sentezlenme aşamasında düzenli olarak 1 saat aralıklarla 5 ml numune alınarak 50 ml metanolde çöktürülmüştür. Deney sonunda kalan numunenin tamamı bir beher içine konulmuş ve 200 ml metanolde çöktürülmüştür. Çöktürülen numuneler birkaç gün oda sıcaklığında bekletilmiş, daha sonra vakum pompa süzme sisteminde süzülmüş, süzülen numuneler birkaç kez saf su ile yıkanmıştır. Süzme işleminden sonra elde edilen numuneler ilk olarak birkaç gün desikatörde bekletilmiş ve daha sonra vakum etüvde 70°C'de 4 saat boyunca kurutulmuştur. Emülsiyon polimerizasyonu ile MMA'dan PMMA sentezi deney aşamaları Resim 5.1'de verilmiştir.

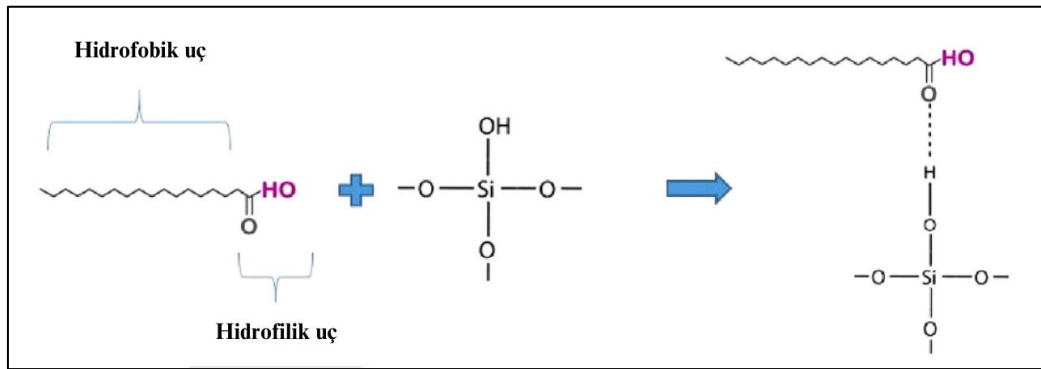


Resim 5.1. Emülsiyon polimerizasyonu ile MMA'dan PMMA sentezi deney aşamaları

5.1.2. SiO₂'nin modifikasyonu

PMMA'nın sentezinden sonra deneysel çalışma PMMA/SiO₂ sentezi için silikanın modifikasyonu süreci ile devam etmiştir. Silika nanopartiküllerinin doğal hidrofililiği nedeniyle, polimer matrisi içinde homojen bir şekilde dağılması için yüzey modifikasyonu gerektirir. SiO₂'nin yüzey modifikasyonu silika partiküllerinin yüzeyine hidrofobik karakter özelliği kazandırmak için yapılır. Yüzey modifikasyonu olmadan, nanopartiküller arasındaki van der Waals moleküller arası çekim kuvveti o kadar yüksektir ki partiküller aglomere olma

eğilimindedir, bu da polimer içinde homojen olmayan bir dağılıma yol açar ve polimer özelliklerini zayıflatır. Florlanmış hidrokarbonlar ya da silanlar yüzey modifikasyonu için pahalıdır. Aynı zamanda insan ve çevre sağlığı için tehlikelidir. Stearik asit, toksik olmayan, hidrofobik, etkileşmeyen, ucuz ve çevre dostu bir yüzey modifikasyon ajanı olan bir tür yağ asididir. Stearik asit molekülünün bir ucu hidrofilik, diğer ucu hidrofobiktir. Hidrofobik başı silikaya ve hidrofobik kuyruğu polimere adsorbe olur. Böylece kimyasal bir reaksiyon olmaksızın nanoparçacık ile polimer arasında bağlanma sağlar [95]. Stearik asit ile silikanın yüzey modifikasyonu Şekil 5.1’de verilmiştir [96].



Şekil 5.1. Stearik asit ile silikanın yüzey modifikasyonu [96]

Nanokompozit malzeme sentezinde kullanılacak olan nanosilikanın stearik asit ile modifikasyon işleminde: 100 ml’lik cam bir erlene 3 g SiO_2 , 0,06 g stearik asit ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) ve 20 ml izopropil alkol eklenmiştir, veriler literatür çalışmaları referans alınarak kullanılmıştır. Elde edilen çözelti homojenik bir karışım elde etmek için önce 15 dakika ultrasonik homojenizatörde işleme tabi tutulmuştur. Ultrasonik homojenizatörde karıştırmadan önce nano silikanın uçmaması için normal karıştırma yapılmış ve nano boyuttaki silikanın uçmaması için beherin üstü kapatılmıştır. Ardından ultrasonik homojenizatörün girebileceği kadar bir alan açılmıştır. Daha sonra çözelti geri soğutuculu sistemde ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılarak 75°C sıcaklıkta 350 rpm hızında 6 saat boyunca karıştırılmıştır. İşlem sonunda elde edilen çözelti 1-2 gün oda koşullarında çökmeye bırakılmıştır. Çökme gerçekleşikten sonra elde edilmiş olan süzüntü etanol kullanılarak yıkanmış ve tekrar süzölmüştür. Yıkanmış ve tekrar süzölmüş olan silika vakum etüve koyularak 75°C sıcaklık altında 2 saat boyunca kurutulmuştur. Modifikasyon deney düzeneği Resim 5.2’de verilmiştir.



Resim 5.2. Modifikasyon deney düzeneği

5.1.3. In-situ (yerinde) üretim yöntemiyle kütlece farklı yüzdelerde PMMA/SiO₂ nanokompozit sentezi

PMMA ve modifiye silika sentezinin ardından in-situ (yerinde) üretim yöntemiyle PMMA/SiO₂ nanokompozit sentezi gerçekleştirilmiştir. 2,82 g emülsiyon yapıcı madde SDS ve kütlece farklı yüzdelerde (%2, %5, %10) modifiye edilmiş SiO₂ bir beher içerisine alınıp, üzerine 250 ml saf su eklenmiştir. (Kütlece silika miktarlarının hesaplaması Ek-2’de verilmiştir.) 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. Ardından, PMMA sentezinde gerçekleşen basamaklar sırasıyla uygulanmıştır.

Hazırlanan karışım, 4 boyunlu cam balon reaktöre alınmış ve reaktör karıştırıcılı-mantolu ısıtıcıya yerleştirilmiştir. Reaktöre, azot gazı girişi, geri soğutucu ve termometre

yerleştirilmiştir. Reaktör içindeki karışım 75°C'ye kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta sabit tutularak 5 saat boyunca polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Molekül ağırlığı hesapları ve % monomer dönüşümü hesapları için, 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 konulmuş ve 200 ml metanolde çöktürülmüştür. Çöktürülen numuneler birkaç gün oda sıcaklığında bekletilmiş, daha sonra vakum pompa süzme sisteminde süzülüş, süzülen numuneler birkaç kez saf su ile yıkanmıştır. Süzme işleminden sonra elde edilen numuneler ilk olarak birkaç gün desikatörde bekletilmiş ve daha sonrasında vakum etüvde 70°C'de 4 saat boyunca kurutulmuştur. Tüm süreç kütlece yüzde silika miktarına göre tekrarlanmıştır.

5.1.4. In-situ (yerinde) üretim yöntemiyle PLA/PMMA/SiO₂ nanokompozit sentezi

Yerinde polimerizasyon (in-situ) yöntemiyle üretilen ve kütlece %2, %5, %10 oranında modifiye edilmiş SiO₂ içeren PMMA/SiO₂ nanokompozitleri kütlece 50:50, 70:30 ve 30:70 PLA:PMMA oranında olacak şekilde sentezlenerek, PLA/PMMA/SiO₂ nanokompozit plakaların üretimi gerçekleştirilmiştir. In-situ yöntemi ile sentezlenen numuneler Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. In-situ yöntemi ile sentezlenen numuneler

Kütlece PLA:PMMA Oranı	PLA Miktarı (g)	PMMA/SiO ₂ Miktarı (g)	Numune
30:70	1,2	2,8	PLA/PMMA/SiO ₂ (%2)
			PLA/PMMA/SiO ₂ (%5)
			PLA/PMMA/SiO ₂ (%10)
50:50	2	2	PLA/PMMA/SiO ₂ (%2)
			PLA/PMMA/SiO ₂ (%5)
			PLA/PMMA/SiO ₂ (%10)
70:30	2,8	1,2	PLA/PMMA/SiO ₂ (%2)
			PLA/PMMA/SiO ₂ (%5)
			PLA/PMMA/SiO ₂ (%10)

30:70 PLA:PMMA oranında kütlece %2, %5 ve %10 SiO₂ içeren PLA/PMMA/SiO₂ nanokompozit sentezi

Deneysel çalışmanın bu aşaması kütlece 30:70 oranında PLA:PMMA için 1,2 g PLA, 8,4 ml THF ve 3,6 ml N,N-dimetilformamid (N,N-DMF) bir erlen içerisine alınıp, manyetik bir karıştırıcıda 60°C’de 350 rpm’de PLA çözünene kadar karıştırılmıştır. Aynı zamanda; daha önce sentezlenen kütlece %2, %5 ve %10 SiO₂ içeren 2,8 g PMMA/SiO₂ ve 21 ml tetrahidrofuran (THF) bir beher içerisine alınıp oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 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 4 adet petri kabına dökülmüştür. Petri kaplarındaki numuneler oda sıcaklığında birkaç gün bekletilerek plaka şeklinde nanokompozit numuneler elde edilmiştir. Sentezlenen nanokompozit plakaların bazıları Resim 5.3’de verilmiştir.



Resim 5.3. Sentezlenen nanokompozit plakalardan örnekler

50:50 PLA:PMMA oranında kütlece %2, %5 ve %10 SiO₂ içeren PLA/PMMA/SiO₂ nanokompozit sentezi

Deneysel çalışmanın bu aşaması kütlece 50:50 oranında PLA:PMMA için 2 g PLA, 14 ml THF ve 6 ml N,N-DMF bir erlen içerisine alınıp, manyetik bir karıştırıcıda 60°C’de 350 rpm’de PLA çözünene kadar karıştırılmıştır. Aynı zamanda; daha önce sentezlenen kütlece %2, %5 ve %10 SiO₂ içeren 2 g PMMA/SiO₂ ve 15 ml THF bir beher içerisine alınıp oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 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 4 adet petri kabına dökülmüştür. Petri kaplarındaki numuneler oda sıcaklığında birkaç gün bekletilerek plaka şeklinde nanokompozit numuneler elde edilmiştir.

70:30 PLA:PMMA oranında kütlece %2, %5 ve %10 SiO₂ içeren PLA/PMMA/SiO₂ nanokompozit sentezi

Deneysel çalışmanın bu aşaması kütlece 70:30 oranında PLA:PMMA için 2,8 g PLA, 19,6 ml THF ve 8,4 ml N,N-DMF bir erlen içerisinde alınıp, manyetik bir karıştırıcıda 60°C’de 350 rpm’de PLA çözünene kadar karıştırılmıştır. Aynı zamanda; daha önce sentezlenen kütlece %2, %5 ve %10 SiO₂ içeren 1,2 g PMMA/SiO₂ ve 9 ml THF bir beher içerisinde alınıp oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 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 4 adet petri kabına dökülmüştür. Petri kaplarındaki numuneler oda sıcaklığında birkaç gün bekletilerek plaka şeklinde nanokompozit numuneler elde edilmiştir.

5.1.5. Çözelti harmanlama üretim yöntemiyle PLA/PMMA/SiO₂ nanokompozit sentezi

Çözelti harmanlama yönteminde, emülsiyon polimerizasyonu ile üretilen PMMA polimeri, modifiye edilmiş SiO₂ ve granül olarak temin edilen PLA kullanılmıştır. Çözelti harmanlama yöntemi ile kütlece 30:70, 50:50 ve 70:30 PLA:PMMA oranında olacak şekilde kütlece %2, %5, %10 oranında modifiye edilmiş SiO₂ içeren PLA/PMMA/SiO₂ nanokompozit plakaların üretimi gerçekleştirilmiştir. Çözelti harmanlama yöntemi ile sentezlenen numuneler Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Çözelti harmanlama yöntemi ile sentezlenen numuneler

Kütlece PLA:PMMA Oranı	PLA Miktarı (g)	PMMA Miktarı (g)	SiO ₂ Miktarı (g)	Numune
30:70	1,2	2,8	0,056	PLA/PMMA/SiO ₂ (%2)
			0,14	PLA/PMMA/SiO ₂ (%5)
			0,28	PLA/PMMA/SiO ₂ (%10)
50:50	2	2	0,04	PLA/PMMA/SiO ₂ (%2)
			0,1	PLA/PMMA/SiO ₂ (%5)
			0,2	PLA/PMMA/SiO ₂ (%10)
70:30	2,8	1,2	0,024	PLA/PMMA/SiO ₂ (%2)
			0,06	PLA/PMMA/SiO ₂ (%5)
			0,12	PLA/PMMA/SiO ₂ (%10)

30:70 PLA:PMMA oranında kütlece %2, %5 ve %10 SiO₂ içeren PLA/PMMA/SiO₂ nanokompozit sentezi

Deneysel çalışmanın bu aşaması kütlece 30:70 oranında PLA:PMMA için 1,2 g PLA, 8,4 ml THF ve 3,6 ml N,N-DMF bir erlen içerisine alınıp, manyetik bir karıştırıcıda 60°C'de 350 rpm'de PLA çözünene kadar karıştırılmıştır. Aynı zamanda; 2,8 g PMMA ve 21 ml THF içeren bir beher, PMMA tamamen çözünene kadar oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra, PMMA/SiO₂ karışımı hazırlanmak üzere kütlece farklı oranlarda SiO₂ ilavesi yapılmıştır (%0, %2, %5 ve %10). SiO₂ ilavesi yapılırken kütlece %0, %2, %5, %10 oranlarının miktarı PMMA'nın miktarına göre ayarlanmıştır. 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. Petri kaplarındaki numuneler oda sıcaklığında birkaç gün bekletilerek plaka şeklinde nanokompozit numuneler elde edilmiştir.

50:50 PLA:PMMA oranında kütlece %2, %5 ve %10 SiO₂ içeren PLA/PMMA/SiO₂ nanokompozit sentezi

Deneysel çalışmanın bu aşaması kütlece 30:70 oranında PLA:PMMA için 2 g PLA, 14 ml THF ve 6 ml N,N-DMF bir erlen içerisine alınıp, manyetik bir karıştırıcıda 60°C'de 350 rpm'de PLA çözünene kadar karıştırılmıştır. Aynı zamanda; 2 g PMMA ve 15 ml THF içeren bir beher, PMMA tamamen çözünene kadar oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra, PMMA/SiO₂ karışımı hazırlanmak üzere kütlece farklı oranlarda SiO₂ ilavesi yapılmıştır (%0, %2, %5 ve %10). SiO₂ ilavesi yapılırken kütlece %0, %2, %5, %10 oranlarının miktarı PMMA'nın miktarına göre ayarlanmıştır. 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. Petri kaplarındaki numuneler oda sıcaklığında birkaç gün bekletilerek plaka şeklinde nanokompozit numuneler elde edilmiştir.

70:30 PLA:PMMA oranında kütlece %2, %5 ve %10 SiO₂ içeren PLA/PMMA/SiO₂ nanokompozit sentezi

Deneysel çalışmanın bu aşaması kütlece 30:70 oranında PLA:PMMA için 2,8 g PLA, 19,6 ml THF ve 8,4 ml N,N-DMF bir erlen içerisine alınıp, manyetik bir karıştırıcıda 60°C'de 350 rpm'de PLA çözünene kadar karıştırılmıştır. Aynı zamanda; 1,2 g PMMA ve 9 ml THF

içeren bir beher, PMMA tamamen çözünene kadar oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra, PMMA/SiO₂ karışımı hazırlanmak üzere kütlece farklı oranlarda SiO₂ ilavesi yapılmıştır (%0, %2, %5 ve %10). SiO₂ ilavesi yapılırken kütlece %0, %2, %5, %10 oranlarının miktarı PMMA'nın miktarına göre ayarlanmıştır. 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. Petri kaplarındaki numuneler oda sıcaklığında birkaç gün bekletilerek plaka şeklinde nanokompozit numuneler elde edilmiştir.

5.1.6. Çekme testi için PLA/PMMA/SiO₂ nanokompozit sentezi

Çekme testi için öncelikle standartlara uygun özel numune kalıbı oluşturulmuştur. Ardından üretim yönteminin, PLA:PMMA oranının ve silikanın etkisini değerlendirmek için çeşitli numuneler hazırlanmıştır. İlk olarak çözelti harmanlama yöntemi ile 30:70 PLA:PMMA oranında kütlece %10 modifiye edilmiş SiO₂ içeren PLA/PMMA/SiO₂ biyobozunur polimerik nanokompozit üretimi gerçekleştirilmiştir, bu konunun detaylı incelemesi için Bölüm 5.1.5'e bakınız. Sentez tamamlandıktan sonra çözelti petri kapları yerine çekme testi için hazırlanan numune kalıbına kontrollü olarak belirli aralıklarla dökülmüş ve malzeme oda sıcaklığında kürleşip pürüzsüz bir yüzey oluşana kadar kontrol edilmiştir. Daha sonra in-situ yöntemi ile 50:50 PLA:PMMA oranında kütlece %10 ve %2 modifiye edilmiş SiO₂ içeren PLA/PMMA/SiO₂ biyobozunur polimerik nanokompozit üretimi gerçekleştirilmiştir, bu konunun detaylı incelemesi için Bölüm 5.1.4'e bakınız. Sentez tamamlandıktan sonra çözelti çekme testi numune kalıbına aktarılırken çözelti harmanla yöntemi ile aynı teknik kullanılmıştır. Sentezlenen çekme testi numunesi örneği Resim 5.4'de verilmiştir.



Resim 5.4. Çekme testi numune örneği

5.1.7. Nanokompozitlerin yüzde su absorpsiyon deneyi

Çözelti harmanlama ve in-situ yöntemleriyle sentezlenen numunelerin sentez sürecinin tamamlanmasının ardından, plakaların su absorpsiyon yüzdeleri belirlenmiştir. Yüzde su absorpsiyon değerini belirlemek için 60 mm çapındaki petri kaplarına 25 ml saf su eklenmiş ve numuneler tartıldıktan sonra saf su dolu petri kaplarına yerleştirilmiştir. Petri kapları, düz bir zeminde oda sıcaklığında bekletilmiştir, Resim 5.5’de verilmiştir. Daha sonra numuneler, her iki günde bir olmak üzere 14 gün boyunca petri kaplarından çıkarılmış ve bir peçete yardımı ile kurulanmıştır. Kurulanan numuneler tartılmış ve değerler kaydedilmiştir. Her ölçüm değerinden sonra petri kaplarındaki saf su değiştirilmiş daha sonra numuneler yeniden petri kaplarına yerleştirilmiştir.



Resim 5.5. Su absorpsiyon numuneleri

5.1.8. Nanokompozitlerin toprağa gömülmesi

Çözelti harmanlama ve in-situ yöntemi ile sentezlenen 30:70, 50:50, 70:30 PLA:PMMA oranında kütlece farklı yüzdelerde (%0, %2, %5 ve %10) silika içeren nanokompozit numuneler biyobozunurluk analizleri için humuslu toprak ve kaktüs toprağı olmak üzere iki farklı toprak türüne gömülmüştür. Nanokompozit numuneler toprağa gömülmeden önce biyobozunurluk analizleri için tartılmış ve ışık mikroskobu ile görüntülenmiştir. Analizler için gerekli ölçümler tamamlandıktan sonra plakalar malzeme kaybını önlemek için koruyucu filelere geçirilerek gömme işlemi gerçekleştirilmiştir, Resim 5.6’da verilmiştir.

Nanokompozit plakaları gömerken tüm numunelerin eşit derinlikte olmasına ve toprakla temas eden yüzey alanının maksimum olmasına özen gösterilmiştir. Numunelerin gömme işlemi tamamlandıktan sonra her iki toprak türü eşit miktarda güneş ışığına maruz bırakılmış ve toprakların nemini kaybetmemesi için haftada üç kez eşit miktarda sulanmıştır. Numuneler altı ay gözlemlenmiş ve 2 ay aralıklarla topraktan çıkarılarak kütle kayıpları ölçülmüştür. Kütle kaybı analizlerinden önce numuneler bir fırça yardımı ile temizlenmiş ardından saf su ile yıkanmış ve vakum etüvde 70°C'de 4 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutma işleminin ardından numuneler tartılıp mikroskopik görüntüleri alındıktan sonra tekrar gömme işlemi uygulanmıştır. Humuslu toprak için pH değeri 6-7,5 olan içerisinde kokopit, perlit, leonardit, torf ve solucan gübresi içeren, kaktüs toprağı için pH değeri 5-7,5 olan solucan gübresi, leonardit, perlit ve torf içeren verimi yüksek toprak türleri seçilmiştir.



Resim 5.6. Plakaların gömülmesi

5.1.9. Nanokompozitlerin enzimatik bozunma süreci

Çözelti harmanlama ve in-situ yöntemi ile sentezlenen 30:70, 50:50, 70:30 PLA:PMMA oranında kütlece farklı yüzdelerde (%0, %2, %5 ve %10) silika içeren nanokompozit numunelerin biyobozunurluk analizleri için enzimatik bozunma çözeltisi hazırlanmış ve inkübasyona bırakılmıştır. Enzimatik bozunma çözeltisi için pH değeri 7,4 olan fosfat tampon çözeltisi ve domuz pankreasından üretilen L3126 kodlu lipaz enzimi kullanılmıştır. Öncelikle numuneler tartılmış ve ardından 1mg/ml lipazlı fosfat tampon çözeltisi

hazırlanmıştır. Her bir numune, petri kaplarında 20 mL’lik degradasyon çözeltisi içerisinde yerleştirilerek oda sıcaklığında inkübasyona bırakılmıştır, Resim 5.7’de verilmiştir. Numuneler 15 gün uygun koşullarda bekletildikten sonra kütle kaybı analizleri gerçekleştirilmiştir. Kütle kaybı analizlerinden önce numuneler saf su ile yıkanmış ve vakum etüvde 70°C’de 4 saat boyunca kurutulmuştur.



Resim 5.7. Enzimatik bozunma süreci

5.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Temel Ölçümler

5.2.1. Yüzde monomer dönüşümü hesaplamaları

PMMA polimeri ve in-sitü yöntemi ile kütlece farklı oranlarda (%2, %5 ve %10) SiO₂ içeren PMMA/SiO₂ nanokompozit sentezinde yüzde monomer dönüşümü hesaplamaları için, deneyin sentez aşamasında düzenli olarak 1 saat aralıklarla 5 ml numune alınarak 50 ml metanolde çöktürülmüştür. Çöktürülen numuneler birkaç gün oda sıcaklığında bekletilmiş, daha sonra vakum pompa süzme sisteminde süzölmüş, süzülen numuneler birkaç kez saf su ile yıkanmıştır. Süzme işleminden sonra elde edilen numuneler ilk olarak birkaç gün desikatörde bekletilmiş ve daha sonra vakum etüvde 70°C’de 4 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra numuneler tartılarak Eşitlik 5.1 kullanılarak yüzde monomer dönüşümleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Dönüşüm} = (P / (MMA + SDS + KPS + SiO_2)) * (V_T / V_N) * 100 \quad (5.1)$$

P: Polimer ağırlığı (g)

MMA: Reaksiyon başlangıcındaki MMA monomer miktarı (g)

SDS: Reaksiyon başlangıcındaki SDS miktarı (g)

KPS: Reaksiyon başlangıcındaki KPS miktarı (g)

SiO₂: Modifiye edilmiş silika miktarı (g)

V_T: Toplam reaksiyon hacmi (ml) (350 ml)

V_N: Alınan numune hacmi (ml) (5 ml)

5.2.2. Viskozite ortalama molekül ağırlığı tayini

PMMA polimeri ve in-sitü yöntemi ile kütlece farklı oranlarda (%2, %5 ve %10) SiO₂ içeren PMMA/SiO₂ nanokompozit sentezinde viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplamaları için, sentez sonunda alınan son numuneler kullanılmıştır. Numunelerin kurutma işleminden sonra viskozite ortalama molekül ağırlıkları Ubbelohde viskozimetresinin su banyosu içerisinde kullanılması sonucu yapılan hesaplamalarla belirlenmiştir. Ubbelohde viskozimetresi ve su banyosu Resim 5.8’de verilmiştir.



Resim 5.8. Ubbelohde viskozimetresi ve su banyosu

Ubbelohde viskozimetresi ve su banyosu kullanılarak hesaplanan viskozite ortalama molekül ağırlıkları için öncelikle numuneler için uygun çözücü ve su banyosu ortamının olması gereken uygun sıcaklık değeri tespit edilmiştir [97]. Uygun çözücü olarak kloform ve 25°C uygun sıcaklık olarak belirlenmiştir. Su banyosu 25°C'ye kadar ısıtılmış ve bu sıcaklık değerinde sabit tutulmuştur. Ortalama molekül ağırlığı tayini için deneysel süreç ilk olarak referans değerin belirlenmesi ile başlamıştır. Saf haldeki 20 ml kloroform Ubbelohde viskozimetresinden geçirilerek süre ölçümü yapılmıştır. Tespit edilen süre referans değer olarak kabul edilmiştir (t_0). Daha sonra ölçüm yapılacak numuneden 0,2 g alınarak 20 ml çözücü içinde çözülmüş ve %1'lik çözelti elde edilmiştir. Bu çözelti viskozimetreye aktarılacak su banyosu içerisinde 25°C'de akış süresi belirlenmiştir. Hazırlanan %1'lik çözeltiden sonra yine kloroform kullanılarak %0,8, %0,6, %0,5 ve %0,4'lük derişimlerde çözeltiler hazırlanmıştır. Farklı derişimler çözelti hazırlamak için gereken çözücü miktarları Çizelge 5.3'de verilmiştir. Tüm numuneler için %1, %0,8, %0,6, %0,5 ve %0,4'lük derişimlerinde akış süreleri (t) tespit edilerek değerler kaydedilmiştir.

Çizelge 5.3. Çözelti derişimi ve çözücü miktarı

Çözelti Derişimi (%)	Çözücü Miktarı (ml)
1	20
0,8	25
0,6	33,3
0,5	40
0,4	50

Viskozite ortalama molekül ağırlığı değerleri hesaplanırken aşağıdaki adımlar izlenmiştir. Öncelikle akış süreleri kullanılarak bütün numuneler için bağıl viskoziteler (η_r) hesaplanmıştır, Eşitlik 5.2'de verilmiştir.

$$\eta_r = t / t_0 \quad (5.2)$$

Bağıl viskozite değerlerinin ardından spesifik viskozite (η_{sp}) değerleri hesaplanmıştır. Eşitlik 5.3'de verilmiştir.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (5.3)$$

Daha sonra her bir çözeltinin konsantrasyonuna (C) karşılık gelen indirgenmiş viskozite değerleri (η_l) hesaplanmıştır. Eşitlik 5.4’de verilmiştir.

$$\eta_l = \eta_{sp} / C \quad (5.4)$$

Konsatrasyona karşı hesaplanan indirgenmiş viskozite değerleri grafiği oluşturulur ve doğrusal eğri çizilir. Çizilen doğrusal eğrinin kayma değeri içsel viskozite ($[\eta]$)’yi vermektedir. Mark - Houwink eşitliğinde, tespit edilen mutlak viskozite değeri yerine koyularak numunenin viskozite ortalama molekül ağırlığı (M_v) tayini yapılır. Eşitlik 5.5’de verilmiştir.

$$[\eta] = KM_v^\alpha \quad (5.5)$$

K ve α değerleri polimerin cinsine, molekül ağırlığına, çözücünün cinsine ve sıcaklığa bağlı olarak değişkenlik göstermektedirler. PMMA ve kloroform çözücüsü için 25°C sıcaklıkta; $K=3,4 \times 10^{-5}$ ve $\alpha = 0,83$ değerine sahiptir [98].

5.2.3. Yüzde su absorpsiyonu hesaplanması

Su absorpsiyonu deneyinde yüzde su absorpsiyonu Eşitlik 5.6 kullanılarak tayin edilmiştir. Yüzde su absorpsiyonu tayininde su içerisinden alınan numuneler oda sıcaklığında bir peçete yardımıyla kurulanmış ve ardından tartılmıştır.

$$\% \text{ Su Absorpsiyonu} = [(W_x - W_0) / W_0] * 100 \quad (5.6)$$

W_0 numunenin suya maruz kalmadan önceki ilk tartım değerini, W_x numunenin suya maruz kaldıktan sonraki tartım değerini ifade etmektedir. Her iki değerde gram olarak ölçülmüştür.

5.2.4. Biyobozunurluk analizleri

Biyolojik ve enzimatik bozunma deneylerinde bozunma miktarı yüzde kütle kaybı tayini ile belirlenmiştir. Kütle kaybı tayininden önce numuneler bir fırça yardımı ile temizlenmiş ardından saf su ile yıkanmış ve vakum etüvde 70°C’de 4 saat boyunca kurutulmuştur.

Kurutulan numuneler tartılmış ve değerler kaydedilmiştir. Yüzde kütle kaybı tayini Eşitlik 5.7’de verilmiştir.

$$\% \text{ Kütle Kaybı} = [(N_i - N_x) / N_i] * 100 \quad (5.7)$$

N_i numunenin bozunmadan önceki ilk tartım değerini, N_x ise bozunmadan sonraki tartım değerini ifade etmektedir. Her iki değerde gram olarak ölçülmüştür.

5.2.5. Tez çalışmasında kullanılan karakterizasyon yöntemleri

Çözelti harmanlama ve in-situ yöntemi ile sentezlenen 30:70, 50:50, 70:30 PLA:PMMA oranında kütlece farklı yüzdelerde (%0, %2, %5 ve %10) silika içeren nanokompozitlerin sentez aşamasından sonra ısı, mekanik ve biyobozunurluk özelliklerinin incelenmesi için çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan karakterizasyon çalışmaları aşağıda verilmiştir.

- Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)
- Termogravimetrik Analiz (TGA)
- Shore-D Sertlik Analizi
- Çekme Testi
- Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)
- Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)



6. BULGULAR

Bu bölümde PLA/PMMA/SiO₂ nanokompozit sentezi sırasında ısıl, mekanik ve biyobozunurluk özelliklerinin incelenmesi için gerçekleştirilen tüm deneysel çalışmaların, analizlerin, testlerin ve karakterizasyon yöntemlerinin sonuçları verilmiştir.

6.1. Yüzde Monomer Dönüşümü

PMMA polimeri ve in-sitü yöntemi ile kütlece farklı oranlarda (%2, %5 ve %10) SiO₂ içeren PMMA/SiO₂ nanokompozit sentezinde yüzde monomer dönüşümü hesaplamaları için, deneyin sentezlenme aşamasında düzenli olarak 1 saat aralıklarla 5 ml numune alınarak 50 ml metanolde çöktürülmüştür. Çöktürülen numuneler birkaç gün oda sıcaklığında bekletilmiş, daha sonra vakum pompa süzme sisteminde süzölmüş, süzülen numuneler birkaç kez saf su ile yıkanmıştır. Süzme işleminden sonra elde edilen numuneler ilk olarak birkaç gün desikatörde bekletilmiş ve daha sonra vakum etüvde 70°C'de 4 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra numuneler tartılarak sonuçlar Çizelge 6.1'de verilmiştir. Eşitlik 5.1 kullanılarak hesaplanan yüzde monomer dönüşüm değerleri Çizelge 6.2'de verilmiştir. Yüzde monomer dönüşüm hesaplamaları Ek-3'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Yüzde monomer dönüşüm tartım sonuçları

Numune	1. Saat Tartım (g)	2. Saat Tartım (g)	3. Saat Tartım (g)	4. Saat Tartım (g)	5. Saat Tartım (g)
PMMA	0,2480	0,3688	0,4267	0,5418	0,7301
PMMA/SiO ₂ (%2)	0,3125	0,3953	0,4392	0,5568	0,7891
PMMA/SiO ₂ (%5)	0,4534	0,5598	0,6877	0,7311	0,8477
PMMA/SiO ₂ (%10)	0,4688	0,5722	0,6598	0,7408	0,8642

Çizelge 6.2. Yüzde monomer dönüşüm değerleri

Numune	1. Saat Dönüşüm (%)	2. Saat Dönüşüm (%)	3. Saat Dönüşüm (%)	4. Saat Dönüşüm (%)	5. Saat Dönüşüm (%)
PMMA	17,70	26,32	30,45	38,67	52,10
PMMA/SiO ₂ (%2)	21,88	27,68	30,75	38,99	55,25
PMMA/SiO ₂ (%5)	30,88	38,12	46,83	49,79	57,73
PMMA/SiO ₂ (%10)	30,53	37,26	42,97	48,24	56,28

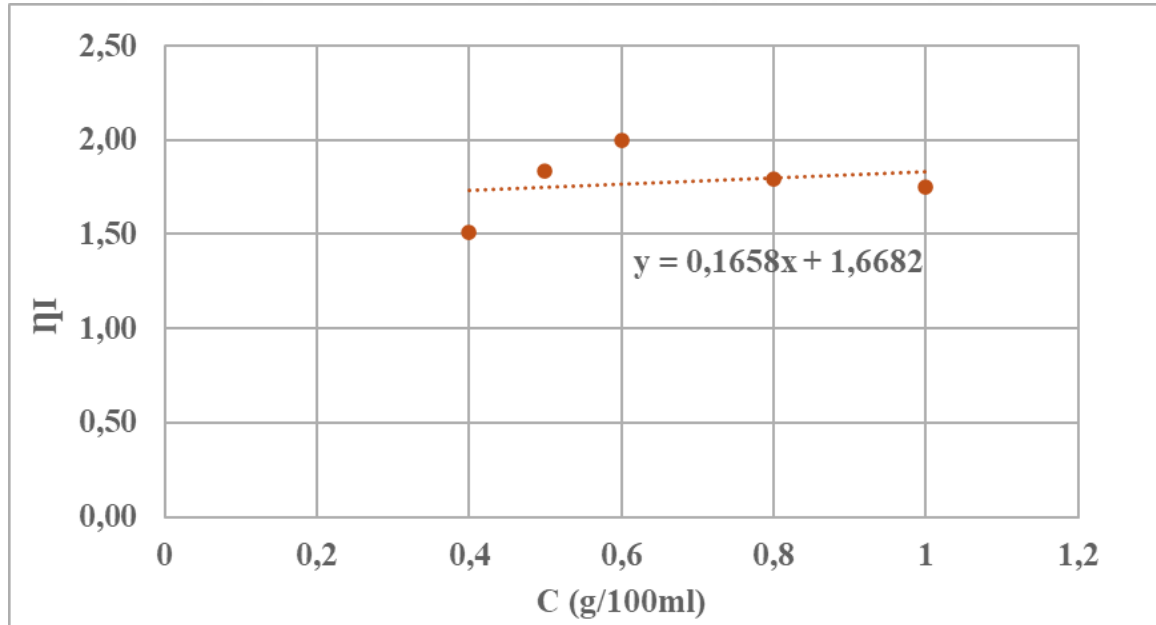
Yüzde monomer dönüşümü oranları incelendiğinde; in-situ üretim yöntemiyle üretilen SiO₂ katkılı numunelerin saf PMMA numunesine göre daha yüksek yüzde monomer dönüşümüne sahip olduğu tespit edilmiştir. SiO₂ takviyesinin %5 oranına kadar yüzde monomer dönüşümünü olumlu yönde etkilediği gözlemlenmiştir.

6.2. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlık

PMMA polimeri ve in-situ yöntemi ile kütlece farklı oranlarda (%2, %5 ve %10) SiO₂ içeren PMMA/SiO₂ nanokompozit sentezinde ortalama molekül ağırlığı hesaplamaları için öncelikle 25°C su banyosunda saf haldeki 20 ml kloroform Ubbelohde viskozimetresinden geçirilerek referans değer (t_0) 15,77 s olarak belirlenmiştir. Referans değer belirlenmesinin ardından yine 25°C su banyosunda Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak tüm numuneler için akış süreleri (t) belirlenmiştir. Referans değer ve akış süreleri kullanılarak bağıl viskozite, spesifik viskozite ve her bir çözeltinin konsantrasyonuna (C) karşılık gelen indirgenmiş viskozite değerleri hesaplanmıştır. Konsantrasyona karşı hesaplanan indirgenmiş viskozite değerleri grafiği oluşturulmuş ve çizilen doğrusal eğri ile içsel (intrinsik) viskozite değeri bulunmuştur. Mark - Houwink eşitliğinde, tespit edilen içsel viskozite değeri yerine koyularak numunenin viskozite ortalama molekül ağırlığı (M_v) tayini yapılmıştır. PMMA viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplamalarına ait tüm sonuçlar ve akış süreleri Çizelge 6.3’de, indirgenmiş viskozite – konsantrasyon grafiği ise Şekil 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.3. PMMA için viskozite ortalama molekül ağırlığı ve hesaplama değerleri

C (g/100ml)	t ₀ (s)	t (s)	Bağıl Viskozite (η_r)	Spesifik Viskozite (η_{sp})	İndirgenmiş Viskozite (η_i)	İçsel Viskozite ($[\eta]$)	Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı (g/mol)
1	15,77	43,38	2,75	1,75	1,75	1,6682	448259,14
0,8		38,37	2,43	1,43	1,79		
0,6		34,67	2,20	1,20	2,00		
0,5		30,26	1,92	0,92	1,84		
0,4		25,32	1,61	0,61	1,51		



Şekil 6.1. PMMA için indirgenmiş viskozite – konsantrasyon grafiği

Şekil 6.1’de görüldüğü gibi içsel viskozite değeri 1,6682 olarak tespit edilmiştir. İçsel viskozite değeri Mark- Houwink eşitliğinde yerine konularak viskozite ortalama molekül ağırlığı 448259,14 g/mol olarak hesaplanmıştır. Diğer numuneler için viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplamaları ve mutlak viskozite grafikleri Ek-4’de verilmiştir. Ayrıca PMMA ve kütlece farklı oranlarda SiO₂ içeren numuneler için hesaplanan viskozite ortalama molekül ağırlık değerleri Çizelge 6.4’de verilmiştir.

Çizelge 6.4. PMMA ve kütlece farklı oranlarda SiO₂ içeren numunelerin viskozite ortalama molekül ağırlığı değerleri

Numune	Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı (g/mol)
PMMA	448259,14
PMMA/SiO ₂ (%2)	196489,67
PMMA/SiO ₂ (%5)	173955,27
PMMA/SiO ₂ (%10)	169417,63

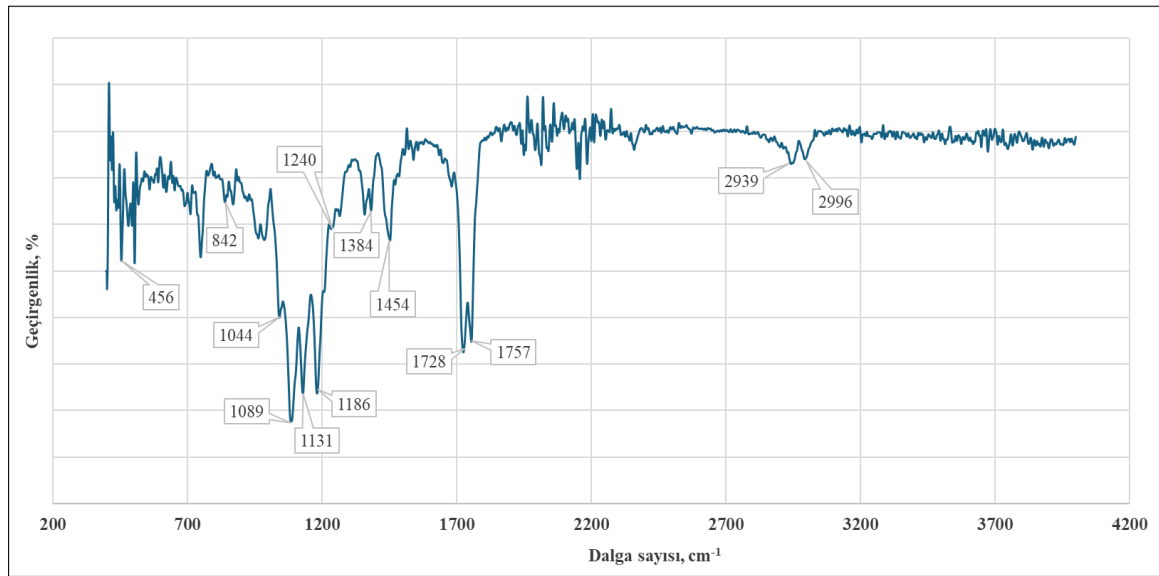
Polimerin molekül ağırlıkları zincir yapıları ile doğru orantılıdır. Uzun zincir yapısına sahip polimerler moleküler olarak daha ağırdır. Takviye malzemesi, polimer sentezinde molekül ağırlığını doğrudan veya dolaylı olarak etkileyebilir. Bu etki, takviye malzemesinin kimyasal yapısına, polimer matrisi ile olan etkileşimine ve polimerizasyon koşullarına bağlıdır. Takviye malzemesi, kimyasal reaksiyonlara katılıyorsa molekül ağırlığını artırabilir; fiziksel olarak polimer zincirlerinin hareketliliğini kısıtlayabilir. Bu kısıtlama, zincir büyümesini sınırlayabilir ve polimer zincirlerinin daha kısa olmasına neden olabilir. Çizelge 6.4'e göre takviye malzemesi miktarı arttıkça molekül ağırlığının azaldığı gözlenmektedir. Bu da silikanın PMMA polimer zincirlerinin hareketliliğini kısıtladığını ve daha kısa zincir yapılarına sahip olduğunu göstermektedir.

6.3. FTIR Analizi

PLA/PMMA/SiO₂ nanokompozitlerinin sentezlenmesinin ardından, nanokompozitin kimyasal yapısının ve fonksiyonel gruplarının incelenmesi amacıyla FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen nanokompozitlerin FTIR analizleri Jasco ATR-FT/IR-4700 cihazı kullanılarak yapılmıştır. FTIR analizi ile yapıda PLA, PMMA ve SiO₂'nin varlığını ve etkileşimlerini doğrulamak amaçlanmıştır. FTIR analizi için iki farklı üretim tekniğinden birer adet numune seçilmiştir, bu seçim üretim tekniklerinin nanokompozitin kimyasal yapısına ve fonksiyonel gruplarına etkilerini değerlendirmek amacıyla yapılmıştır. Ayrıca her iki polimerin özelliklerini eşit derecede yansıtması açısından her iki üretim tekniğine ait PLA:PMMA oranı 50:50 olan ve takviye malzemesinin karakteristik zirvelerinin daha net gözlemlenmesi amacıyla %10 silika içeren PLA/PMMA/SiO₂ nanokompoziti FTIR analizi için seçilmiştir.

PLA/PMMA/SiO₂ nanokompozitlerinin FTIR analiz sonuçları, literatürde belirtilen karakteristik piklerle karşılaştırılmıştır. Çözelti harmanlama ve in-situ sentez yöntemleriyle üretilen numuneler için elde edilen FTIR spektrumları, her iki yöntemin de kimyasal yapı üzerindeki etkilerini ortaya koymaktadır.

Çözelti harmanlama yöntemiyle sentezlenen kütlece 50:50 oranında PLA:PMMA içeren PLA/PMMA/SiO₂ (%10) numunesinin FTIR spektrumu Şekil 6.2’de verilmiştir.

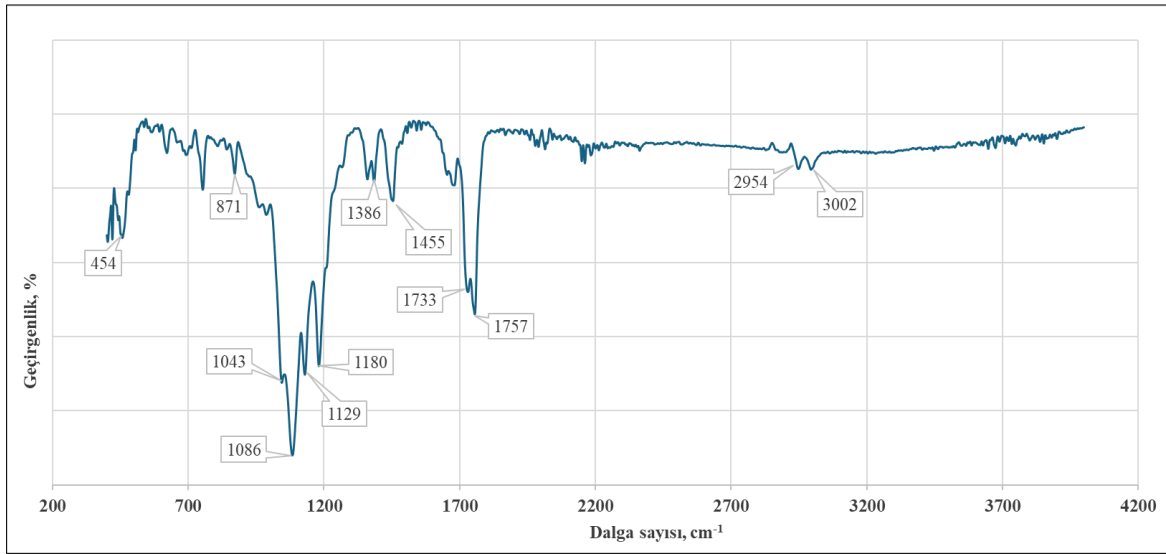


Şekil 6.2. Çözelti harmanlama yöntemiyle sentezlenen 50:50 PLA/PMMA/SiO₂ (%10) numunesinin FTIR spektrumu

FTIR grafiği incelendiğinde literatürde belirtilen karakteristik piklerle uyumlu olduğu görülmektedir. 2939 ve 2996 cm⁻¹’deki pikler PLA ve PMMA polimerleri için CH₃ ve CH₂’ye ait C – H bağlarının gerilmelerini temsil etmektedir. 1757 ve 1728 cm⁻¹’deki zirve PLA ve PMMA polimerlerine ait C=O gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 1454 cm⁻¹’deki pik, her iki polimerde de mevcut olan –CH₃ asimetric gerilme titreşimini göstermektedir. PMMA için O – CH₃ gerilme titreşimine karşılık 1384 cm⁻¹ piki görülmüştür. 456 cm⁻¹ ve 842 cm⁻¹ de görülen pikler, SiO₂’nin karakteristik Si-O-Si asimetric bükülme ve simetric gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. PMMA ve PLA için C – O bağlarına ait 1270 – 1080 cm⁻¹ dalga sayıları arasında yer alan karakteristik pikler ve SiO₂ için 1200 – 1000 cm⁻¹ dalga sayıları arasında yer alan Si – O – Si asimetric gerilmesine ait karakteristik pikler çakışmaktadır. 1240 cm⁻¹, 1186 cm⁻¹, 1131 cm⁻¹, 1089 cm⁻¹ ve 1044 cm⁻¹’de dalga sayılarında görülen piklerin C – O bağlarına ve Si – O – Si asimetric

gerilmesine ait karakteristik pikler olduğu düşünülmektedir. Bu sonuçlar, literatürdeki verilerle tutarlı olup, çözelti harmanlama yöntemiyle elde edilen numunenin beklenen kimyasal yapıya sahip olduğunu doğrulamaktadır.

In-situ yöntemiyle sentezlenen kütlece 50:50 oranında PLA:PMMA içeren PLA/PMMA/SiO₂ (%10) numunesinin FTIR spektrumu Şekil 6.3’de verilmiştir.



Şekil 6.3. In-situ yöntemiyle sentezlenen 50:50 PLA/PMMA/SiO₂ (%10) numunesinin FTIR spektrumu

FTIR grafiği incelendiğinde literatürde belirtilen karakteristik piklerle uyumlu olduğu görülmektedir. 2954 ve 3002 cm⁻¹'deki pikler PLA ve PMMA polimerleri için CH₃ ve CH₂'ye ait C – H bağlarının gerilmelerini temsil etmektedir. 1757 ve 1733 cm⁻¹'deki zirve PLA ve PMMA polimerlerine ait C=O gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 1455 cm⁻¹'deki pik, her iki polimerde de mevcut olan –CH₃ asimetric gerilme titreşimini göstermektedir. PMMA için O – CH₃ gerilme titreşimine karşılık 1386 cm⁻¹ piki görülmüştür. 454 cm⁻¹ ve 871 cm⁻¹ de görülen pikler, SiO₂'nin karakteristik Si-O-Si asimetric bükülme ve simetric gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. PMMA ve PLA için C – O bağlarına ait 1270 – 1080 cm⁻¹ dalga sayıları arasında yer alan karakteristik pikler ve SiO₂ için 1200 – 1000 cm⁻¹ dalga sayıları arasında yer alan Si – O – Si asimetric gerilmesine ait karakteristik pikler çakışmaktadır. 1180 cm⁻¹, 1129 cm⁻¹, 1086 cm⁻¹ ve 1043 cm⁻¹'de dalga sayılarında görülen piklerin C – O bağlarına ve Si – O – Si asimetric gerilmesine ait karakteristik pikler olduğu düşünülmektedir. In-situ yöntemiyle elde edilen bu numunenin

spektrumu da literatürdeki karakteristik piklerle uyumlu olup, nanokompozitin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.

PLA, PMMA ve SiO₂ için fonksiyonel gruplarına ait literatürde yer alan IR spektrumları ve deneysel veriler Çizelge 6.5’de verilmiştir [99-102]. Ayrıca 2300 – 1800 cm⁻¹ dalga sayıları arasındaki pikler ATR kristaline ait piklerdir.

Çizelge 6.5. Fonksiyonel grupların IR spektrumları ve deneysel veriler

Bileşen	Fonksiyonel Grup	Dalga Boyu, cm ⁻¹		
		Literatür	Deneysel	
			Çözelti Harmanlama Yöntemi	In-Situ Yöntemi
PLA PMMA	C – H (CH ₃ ve CH ₂ ’ye ait)	3000 – 2800 [99, 100]	2939, 2996	2954, 3002
PLA PMMA	C = O (gerilmesi)	1750 – 1720 [100, 101]	1757, 1728	1757, 1733
PMMA	O – CH ₃	1387 – 1147 [100]	1384	1386
PLA PMMA	– CH ₃ (gerilmesi)	1480 – 1452 [99, 101]	1454	1455
PLA PMMA	C – O	1270 – 1080 [100, 101]	1044, 1089, 1131, 1186, 1240	1043, 1086, 1129, 1180,
SiO ₂	Si – O – Si (simetrik gerilmesi)	800 [102]	842	871
SiO ₂	Si – O – Si (asimetrik bükülmesi)	450 [102]	456	454

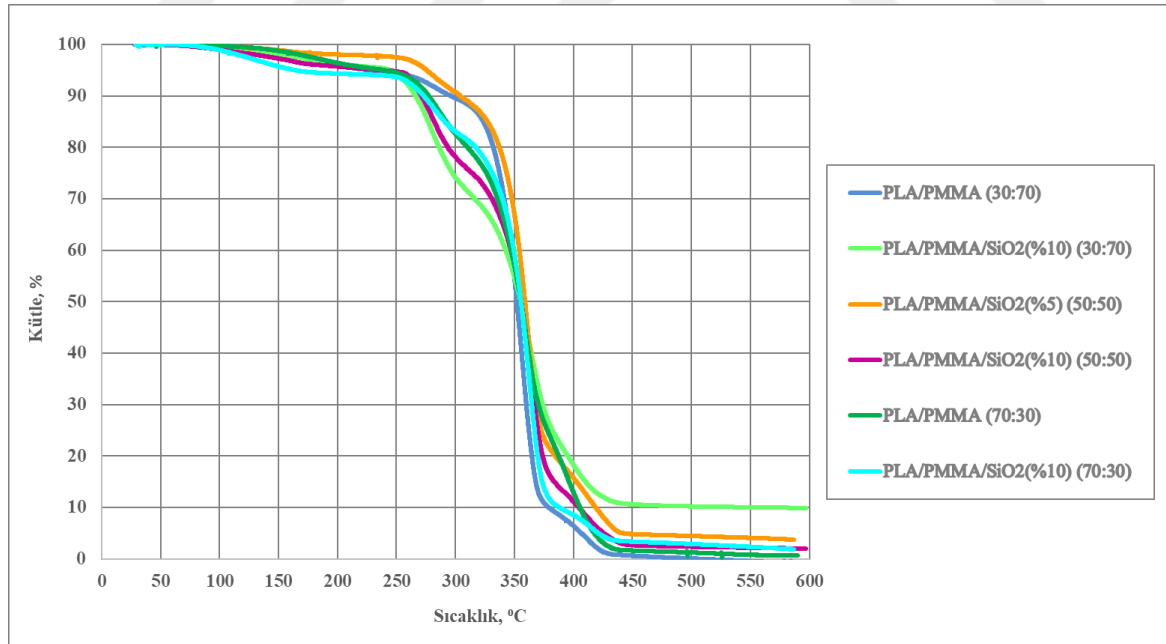
Her iki üretim yönteminin FTIR analizi sonuçları, PLA, PMMA ve SiO₂’nin karakteristik piklerini göstermektedir. Çözelti harmanlama ve in-situ yöntemleriyle elde edilen numuneler, literatürde belirtilen kimyasal yapı ve fonksiyonel grupların varlığını doğrulamaktadır. Bu sonuçlar, kullanılan sentez yöntemlerinin, nanokompozitin beklenen

kimyasal yapısını oluşturduğunu ve bu yapıların FTIR spektrumunda net bir şekilde gözlemlenebildiğini ortaya koymaktadır.

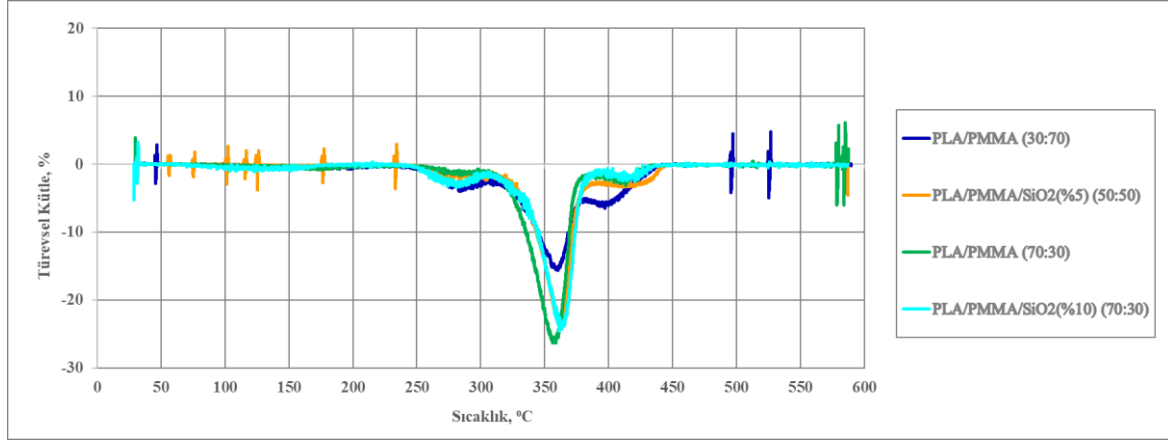
6.4. TGA Analizi Sonuçları

Sentezlenen PLA/PMMA/SiO₂ numunelerinin ısı özelliklerinin belirlenmesi için TGA analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Termogravimetrik analizler Perkin Elmer Pyris 1 TGA ve SDT650 marka TGA-DSC cihazında azot gazı ortamında, 25°C – 600°C sıcaklık aralığında, 10°C/dakika ısıtma hızında yapılmıştır.

Çözelti harmanlama ve in-situ yöntemi ile elde edilen kütlece farklı oranlarda PLA:PMMA ve farklı oranlarda (%0, %2, %5 ve %10) SiO₂ içeren PLA/PMMA/SiO₂ nanokompozitlerinin termal özellikleri, TGA kullanılarak incelenmiştir. Çözelti harmanlama yöntemi ile elde edilen nanokompozit numunelerinin TGA termogramı Şekil 6.4’da ve türevsel kütle/sıcaklık eğrileri Şekil 6.5’de verilmiştir. Nanokompozitlere ait ayrı ayrı TGA termogramları ve türevsel kütle/sıcaklık eğrileri ise Ek-5’te verilmiştir.



Şekil 6.4. Çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin TGA termogramı

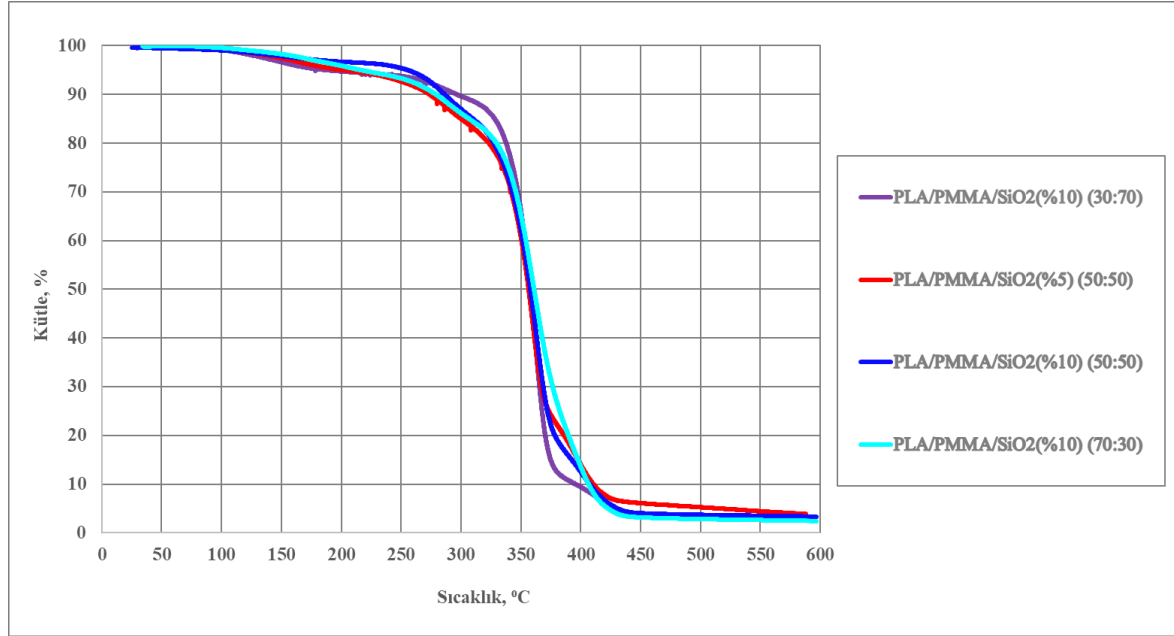


Şekil 6.5. Çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin türevsel kütle/sıcaklık eğrileri

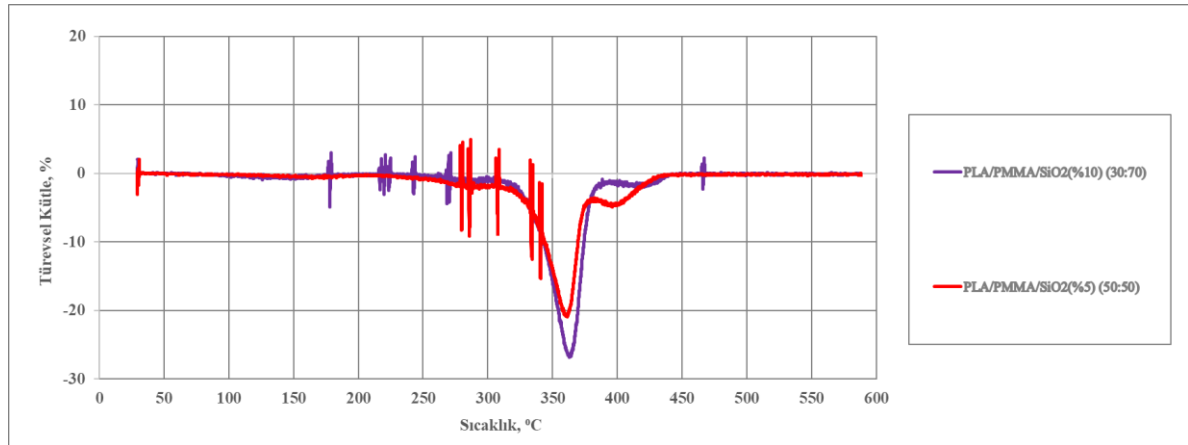
Literatür verilerine göre saf PLA için bozunma yaklaşık olarak 320°C’de başlamakta ve 380°C’ye kadar devam etmektedir, PMMA için ise yaklaşık olarak 340°C’de başlamakta ve 420°C’ye kadar devam etmektedir [103, 104].

Çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen PLA/PMMA (30:70) kompozitinde, PLA/PMMA/SiO₂ (%5) (50:50) ve PLA/PMMA/SiO₂ (%10) (50:50) nanokompozitlerinde başlangıç bozunma sıcaklığının iki basamakta gerçekleştiği gözlenmiştir. PLA/PMMA (30:70) için birinci bozunma sıcaklığı 325,9°C iken ikinci bozunma sıcaklığı 380,5°C’de gözlenmiştir. PLA/PMMA/SiO₂ (%5) (50:50) nanokompoziti için sırasıyla 321,2°C ve 380,0°C, PLA/PMMA/SiO₂ (%10) (50:50) nanokompoziti için ise sırasıyla 323,6°C ve 381,8°C olarak gözlenmiştir. Bu durum, PLA ve PMMA’nın ayrı ayrı bozunma süreçlerinin varlığını göstermektedir. Birinci bozunma sıcaklığı PLA’ya ikinci bozunma sıcaklığı ise PMMA’ya aittir. En yüksek başlangıç ve bitiş bozunma sıcaklığı kütlece 30:70 oranında %10 SiO₂ içeren PLA/PMMA/SiO₂ nanokompozitine aittir. Aynı zamanda bozunmadan kalan kütle miktarıda %9,874 ile en yüksek numunedir. Bu durum diğer kompozit ve nanokompozitlerle karşılaştırıldığında hem kütlece fazla oranda PMMA içermesi hem de SiO₂ miktarının fazlalığı ile açıklanabilir. Ayrıca kütlece aynı oranda PLA:PMMA içeren PLA/PMMA/SiO₂ nanokompozitlerinin artan SiO₂ miktarı ile orantılı olarak termal stabilitesinin arttığı gözlenmiştir. SiO₂ ilevesi sadece termal stabiliteyi değil bozunmadan kalan % kütle miktarında etkilemektedir. Bunun sebebi ise SiO₂’nin yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı olmasıdır. Özellikle %10 SiO₂ içeren PLA/PMMA/SiO₂ nanokompozitleri, 450°C’ye kadar dayanım göstermektedir.

In-situ yöntemi ile hazırlanan PLA/PMMA/SiO₂ nanokompozitlerinin termal özellikleri, TGA ile kapsamlı bir şekilde değerlendirilmiş ve TGA termogramı Şekil 6.6'da ve türevsel kütle/sıcaklık eğrileri Şekil 6.7'de verilmiştir.



Şekil 6.6. In-situ yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin TGA termogramı



Şekil 6.7. In-situ yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin türevsel kütle/sıcaklık eğrileri

In-situ yöntemi ile üretilen PLA/PMMA/SiO₂ (%10) (30:70) ve PLA/PMMA/SiO₂ (%5) (50:50) nanokompozitlerine ait başlangıç bozunma sıcaklığının iki basamakta gerçekleştiği gözlenmiştir. Bu durum, PLA ve PMMA'nın ayrı ayrı bozunma süreçlerinin varlığını göstermektedir. PLA/PMMA/SiO₂ (%10) (30:70) nanokompoziti için birinci bozunma sıcaklığı 328,7°C ve ikinci bozunma sıcaklığı 377,2°C'de gözlenmiştir. PLA/PMMA/SiO₂

(%5) (50:50) nanokompoziti için ise birinci bozunma sıcaklığı 325,1°C ve ikinci bozunma sıcaklığı 382,5°C’de gözlenmiştir. PLA/PMMA/SiO₂ (%10) (30:70) nanokompoziti için bitiş bozunma sıcaklığı 454,8°C ve PLA/PMMA/SiO₂ (%5) (50:50) nanokompoziti için 440,4°C olarak gözlenmiştir. Aynı zamanda bitiş bozunma sıcaklığı için 454,8°C her iki üretim yönteminde de en yüksek değerdir. Bu durum çözelti harmanla yöntemi ile karşılaştırıldığında kütlece aynı oranda PLA:PMMA ve SiO₂ miktarına rağmen in-situ yönteminin nispeten daha yüksek termal stabiliteye sahip olduğunu göstermektedir.

TGA termogramlarından elde edilen veriler Çizelge 6.6’da verilmiştir.

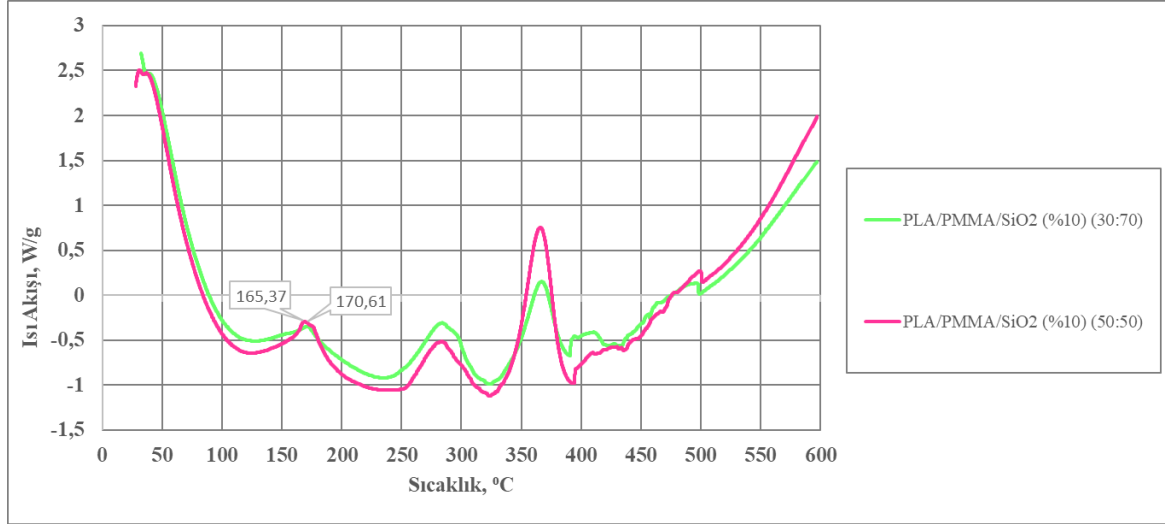
Çizelge 6.6. TGA termogramlarından elde edilen veriler

Yöntem	Numune	Başlangıç Bozunma Sıcaklığı (°C)		Bitiş Bozunma Sıcaklığı (°C)	Bozunmadan Kalan Madde Miktarı (%)
		1.	2.		
Çözelti Harmanlama	PLA/PMMA (30:70)	325,9	380,5	434,5	0,853
	PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (30:70)	332,4	-	449,0	9,874
	PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (50:50)	321,2	380,0	438,6	3,761
	PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (50:50)	323,6	381,8	447,1	1,863
	PLA/PMMA (70:30)	314,6	-	418,1	0,616
	PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (70:30)	316,3	-	440,1	1,979
In-Situ	PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (30:70)	328,7	377,2	454,8	2,481
	PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (50:50)	325,1	382,5	438,1	3,320
	PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (50:50)	328,8	-	450,0	3,841
	PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (70:30)	322,46	-	435,26	2,420

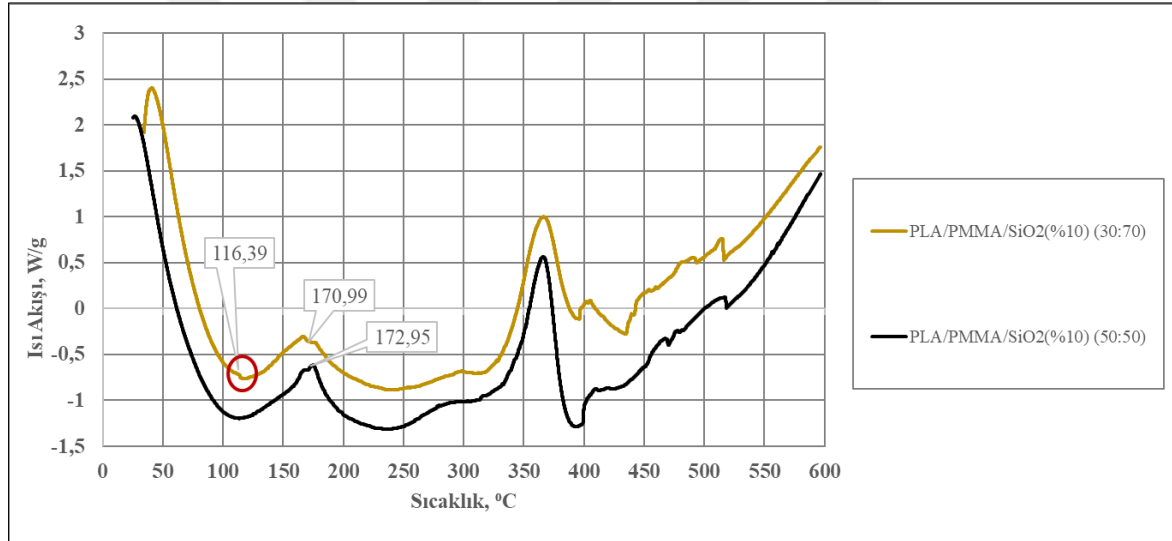
Grafiklerden elde edilen veriler, SiO₂ katkısının polimer matrisinin termal bozunma sıcaklığını artırarak termal kararlılığı iyileştirdiğini göstermektedir. Bu sonuçlar, SiO₂'nin polimer matrisinde dağılımının ve oranının termal dayanımı önemli ölçüde etkilediğini ortaya koymaktadır. Sonuç olarak, PLA/PMMA/SiO₂ kompozitlerinin termal özellikleri, katkı maddesinin yüzdesine bağlı olarak optimize edilebilmektedir. Bu bulgular, SiO₂ katkısının polimer kompozitlerin yüksek sıcaklık uygulamalarındaki performansını artırmada etkili bir strateji olduğunu göstermektedir. Ayrıca her iki yöntemle de SiO₂ katkısının kompozitlerin termal stabilitesini artırdığı ve bu etkinin in-situ yöntemi ile daha belirgin olduğu görülmüştür. Bu üstünlük, SiO₂'nin polimer matrisinde daha homojen dağılımı ve in-situ yöntemiyle daha güçlü bir matris oluşturulmasından kaynaklanmaktadır.

6.5. DSC Analizi Sonuçları

Sentezlenen PLA/PMMA/SiO₂ numunelerinin ısı özelliklerinin belirlenmesi için DSC analizleri, TA Instruments SDT 650 Simultane marka TGA-DSC cihazında ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. DSC analizleri azot gazı ortamında, 25°C – 600°C aralığında ve 10°C/dakika ısıtma hızında yapılmıştır. Çözelti harmanlama yöntemiyle sentezlenen kütlece 30:70 ve 50:50 oranlarında PLA:PMMA ve %10 SiO₂ içeren PLA/PMMA/SiO₂ numuneleri camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime noktalarını (T_m) belirlemek amacıyla çizilen DSC eğrileri Şekil 6.8'da aynı oranlarda in-situ yöntemi ile sentezlenen numuneler için Şekil 6.9'da verilmiştir. T_g , DSC eğrisinde küçük bir basamak değişimi olarak görülür. Genellikle ısı akışındaki ani küçük değişimlerle kendini gösterir. T_m , DSC eğrisinde bir endotermik pik olarak görülür. Sentezlenen ve kullanılan polimerlerin termal özelliklerini daha iyi anlamak ve karşılaştırma yapmak amacıyla, Uzunoğlu ve Altınten tarafından gerçekleştirilen bir çalışmaya ait emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile üretilen PMMA ve aynı marka ticari PLA'nın DSC eğrileri Ek-6'da verilmiştir [105]. Bu literatür çalışmasında PMMA amorf olduğu için sadece T_g değeri vardır. Bu değer PMMA için 110,10°C ve saf PLA için ise 59,53°C olarak belirlenmiştir. Saf PLA için T_m değeri ise 174,71°C olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.8. Çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin DSC eğrileri



Şekil 6.9. In-situ yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin DSC eğrileri

Literatür verilerine göre saf PMMA için T_g değeri 100 – 110°C arasındadır, PLA için ise bu değer 55 – 60°C arasındadır. PMMA'nın içsel olarak PLA'ya göre daha yüksek viskoziteye sahip olması nedeniyle PLA zincirlerinin hareketini kısıtlamaktadır [106]. In-situ yöntemi ile sentezlenen 30:70 oranında %10 SiO_2 içeren PLA/PMMA/ SiO_2 için T_g değeri 116,39°C olarak gözlemlenmiştir. PMMA'nın T_g değerine yakın bir değer olmasının sebebi kütlece fazla miktarda PMMA içermesi ve PLA'nın zincir hareketlerinin kısıtlaması sebebiyle açıklanabilir. Ayrıca T_g değerinin saf PMMA değerinden daha yüksek olması termal dayanımı arttırması hedeflenerek eklenen yüksek sıcaklık dayanımına sahip SiO_2 takviye malzemesinin etkisi ile olduğu düşünülmektedir. Diğer numunelerde T_g değeri

gözlemlenmiştir ve bunun sebebi interkalasyon durumunda moleküllerin iki boyutlu galerilere hapsolmesiyle ilgilidir. Bu hapsolme, moleküler hareketliliğin azalmasına ve cam geçişi sırasında gerekli olan segmental hareketlerin engellenmesine neden olur. Bu da, T_g değerinin belirgin bir şekilde gözlemlenmesini zorlaştırır [107].

Çözelti harmanlama ve in-situ yöntemi ile sentezlenen 30:70 oranında PLA:PMMA içeren PLA/PMMA/SiO₂ (%10) nanokompozitlerine ait T_m değerleri arasında yüksek oranda benzerlik görülmektedir. Bunun sebebi PMMA miktarının yüksek olmasıdır. Ancak PMMA oranı azaldığında ise in-situ yöntemi ile sentezlenen kütlece 50:50 oranında PLA:PMMA içeren PLA/PMMA/SiO₂ (%10) numunesinin T_m değeri çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen numuneye göre daha yüksektir. Bu da, yüksek termal dayanıma sahip PLA/PMMA ve PLA/PMMA/SiO₂ sentezlemek için in-situ yönteminin tercih edilebileceğini göstermektedir.

DSC eğrilerinden elde edilen veriler ile Uzunoğlu ve Altınten'in yaptığı çalışmadan alınan PMMA ve PLA'ya ait değerler Çizelge 6.7'de verilmiştir.

Çizelge 6.7. DSC eğrilerinden elde edilen veriler ile PMMA ve PLA değerleri

Yöntem	Numune	T_g (°C)	T_m (°C)
Çözelti Harmanlama	PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (30:70)	-	170,61
	PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (50:50)	-	165,37
In-Situ	PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (30:70)	116,39	170,99
	PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (50:50)	-	172,95
Emülsiyon Polimerizasyonu	PMMA	110,10 [105]	-
Saf	PLA	59,53 [105]	174,71 [105]

6.6. Shore-D Sertlik Analizi Sonuçları

Sentezlenen PLA/PMMA/SiO₂ nanokompozitlerinin, PLA'nın, PMMA'nın ve kütlece farklı oranlarda (%2, %5 ve %10) SiO₂ içeren PMMA/SiO₂ nanokompozitlerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi için Bareiss HPE II marka Shore-D sertlik cihazı ile sertlik

ölçümleri yapılmıştır. Çözelti harmanlama ve in-situ yöntemi numuneleri Shore-D sertlik ölçüm sonuçları Çizelge 6.8’de verilmiştir.

Çizelge 6.8. Çözelti harmanlama ve in-situ yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin Shore-D sertlik ölçüm değerleri

Numune	Shore-D Sertlik Ölçüm Değerleri	
	Çözelti Harmanlama Yöntemi	In-Situ Yöntemi
PLA/PMMA (30:70)	32,2	-
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (30:70)	25,5	31,4
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (30:70)	23,2	27,3
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (30:70)	21,0	29,9
PLA/PMMA (50:50)	23,7	-
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (50:50)	22,7	24,7
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (50:50)	25,5	26,9
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (50:50)	27,3	30,9
PLA/PMMA (70:30)	17,2	-
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (70:30)	15,7	16,0
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (70:30)	14,6	15,9
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (70:30)	12,3	14,9
PMMA/SiO ₂ (%2)	32,3	32,7
PMMA/SiO ₂ (%5)	31,8	32,1
PMMA/SiO ₂ (%10)	31,5	32,1

PLA'nın Shore-D sertlik değeri 22,2 olarak belirlenmiştir. Öte yandan, PMMA'nın Shore-D sertlik değeri 32,7 olarak bulunmuştur, bu da PMMA'nın PLA'dan daha sert ve dayanıklı bir malzeme olduğunu ortaya koymaktadır. Sertlik ölçüm sonuçlarına göre numunelerin sertlik değeri eklenen silika miktarına ve üretim yöntemine göre değişiklik göstermektedir.

PLA ve PMMA'nın farklı oranlarda karıştırılmasıyla elde edilen karışımların sertlik değerleri, karışımın bileşimine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. PMMA oranının yüksek karışımlarda, sertlik değerlerinin de yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Hem çözelti harmanlama hem de in-situ yöntemleri ile PMMA'ya kütlece farklı oranlarda SiO₂ takviye malzemesinin eklenmesiyle sertlik değerlerinde belirgin bir değişiklik gözlemlenmemiştir ve saf PMMA'nın sertliğine yakın değerler elde edilmiştir. PLA/PMMA/SiO₂ nanokompozitlerinde ise PLA miktarı arttıkça sertlik değerinde belirgin bir düşüş gözlemlenmektedir. Farklı oranlarda PLA:PMMA içeren polimerlere SiO₂'nin eklenmesi genel olarak sertliği düşürmüştür. Kütlece 50:50 oranında PLA:PMMA içeren nanokompozitlerde her iki yöntemde de eklenen SiO₂ miktarının artması ile Shore-D sertlik değerinde artış gözlenmiştir. Kütlece 30:70 ve 70:30 oranında PLA:PMMA içeren nanokompozitlerde ise her iki yöntemde de eklenen SiO₂ miktarının artması ile Shore-D sertlik değerinde düşüş gözlenmiştir. Nanokompozit üretim yöntemleri kıyaslandığında ise in-situ yöntemi, genellikle çözelti harmanlama yöntemine kıyasla daha yüksek sertlik değerleri elde edilmesini sağlamıştır. In-situ yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin daha yüksek sertlik değerlerine sahip olmasının daha homojen bir dağılım ile malzeme bütünlüğü sağlamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

6.7. Çekme Testi Sonuçları

Sentezlenen PLA/PMMA/SiO₂ nanokompozitlerinin, mekanik özelliklerinin incelenmesi için çekme testi uygulanmıştır. Çekme testi 0,5 mm/dk hızında INSTRON 4411 cihazında Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölüm laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

In-situ yöntemi ile sentezlenen PLA/PMMA/SiO₂ (%2) (50:50), PLA/PMMA/SiO₂ (%10) (50:50) ve çözelti harmanlama yöntemi ile sentezlenen PLA/PMMA/SiO₂ (%10) (30:70) nanokompozitlerine ait çekme testi sonuçları Çizelge 6.9'da verilmiştir. Numunelere ait çekme testi grafikleri Ek-7'de verilmiştir.

Çözelti harmanlama yöntemi ile sentezlenen PLA/PMMA/SiO₂ (%10) (30:70) yaklaşık 79,374 N kopma yükü ile 1,648 MPa'lık en yüksek maksimum çekme mukavemetine sahip nanokompozittir. Bu değerler malzemenin esnekliğinin ve dayanıklılığının iyi olduğunu göstermektedir.

In-situ yöntemi ile sentezlenen PLA/PMMA/SiO₂ (%2) (50:50) yaklaşık 34,093 N kopma yükü ile 0,903 MPa'lık en düşük maksimum çekme mukavemetine sahip nanokompozittir.

Yine in-situ yöntemi ile sentezlenen PLA/PMMA/SiO₂ (%10) (50:50) nanokompoziti ise 43,702 N kopma yükü ile 1,055 MPa'lık maksimum çekme mukavemetine sahiptir.

Çekme testi verilerine göre PMMA miktarı arttıkça malzemenin maksimum çekme mukavemeti ve kopma yükü artmaktadır. 50:50 oranla PLA:PMMA içeren numunelerin 30:70 oranla PLA:PMMA içeren numunelere göre daha düşük çekme mukavemetine sahip olması, nanosilika eklenmesiyle ortaya çıkan gerilme yoğunlaştırıcı etkisine ve PLA'nın hidrolitik bozunmaya karşı duyarlı olmasına bağlı olduğu düşünülmektedir. PMMA genellikle hidrolitik bozunmaya karşı daha dirençli olduğu için bu durumdan etkilenmemektedir. PLA'nın PMMA ile karıştırılması, saf PLA'nın düşük kopma uzama değeri nedeniyle PLA/PMMA/SiO₂ kompozitlerinin kopma uzaması değerini azaltabilir. Ancak SiO₂ eklenmesi bu düşüş miktarını telafi etmektedir.

Kütlece 50:50 oranında PLA:PMMA içeren nanokompozitlerin kopma sınırındaki gerilme direnci ve kopma uzaması değerleri karşılaştırıldığında %10 SiO₂ içeren nanokompozitin %2 SiO₂ içerene kıyasla daha yüksek değerlere sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum PLA/PMMA polimerine nanosilika parçacıklarının dahil edilmesinin nanokompozite sünek davranış özelliği kazandırdığını göstermektedir.

Çizelge 6.9. Çekme testi sonuçları

Yöntem	Numune	Maksimum Çekme Mukavemeti (MPa)	Kopma Yükü (N)	Kopma sınırındaki gerilme direnci (%)	Kopma Uzaması (mm)
Çözelti Harmanlama	PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (30:70)	1,648	79,374	2,084	1,251
In-situ	PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (50:50)	0,903	34,093	2,155	1,293
	PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (50:50)	1,055	43,702	3,460	2,076

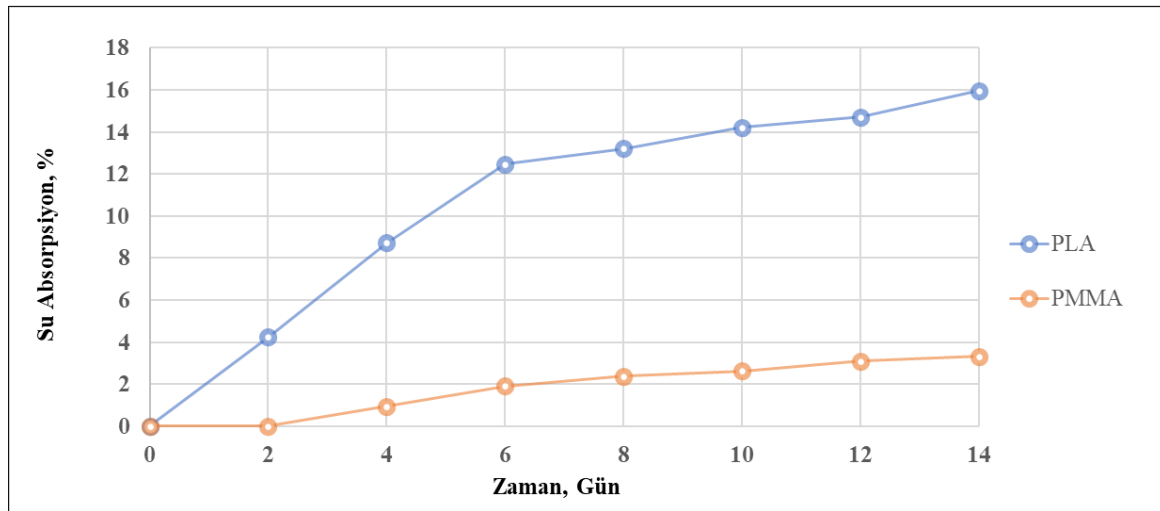
6.8. Yüzde Su Absorpsiyonu Analizi Sonuçları

Çözelti harmanlama ve in-situ yöntemleriyle sentezlenen nanokompozitlerin sentez sürecinin tamamlanmasının ardından, plakaların su absorpsiyon yüzdeleri belirlenmiştir. 14 gün boyunca 60 mm çapındaki petri kaplarında 25 ml saf su içerisinde bekletilen numuneler her iki günde bir olmak üzere petri kaplarından çıkarılmış ve bir peçete yardımı ile

kurulanmış ve tartılmıştır. Tartım değerleri kaydedilmiş ve Eşitlik 5.6 kullanılarak % su absorpsiyonları hesaplanmıştır, PLA ve PMMA için hesaplama sonuçları Çizelge 6.10'da, çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozitler için hesaplama sonuçları Çizelge 6.11'de ve in-situ yöntemi ile üretilen nanokompozitler için hesaplama sonuçları Çizelge 6.12'de verilmiştir. Tüm tartım değerleri Ek-8'de verilmiştir. PLA ve PMMA için % su absorpsiyon değerlerine ait grafikler Şekil 6.10'da, çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen numunelerin % su absorpsiyon değerlerine ait grafikler Şekil 6.11'de ve in-situ yöntemi ile üretilen numunelerin % su absorpsiyon değerlerine ait grafikler Şekil 6.12'de verilmiştir.

Çizelge 6.10. PLA ve PMMA % su absorpsiyon sonuçları

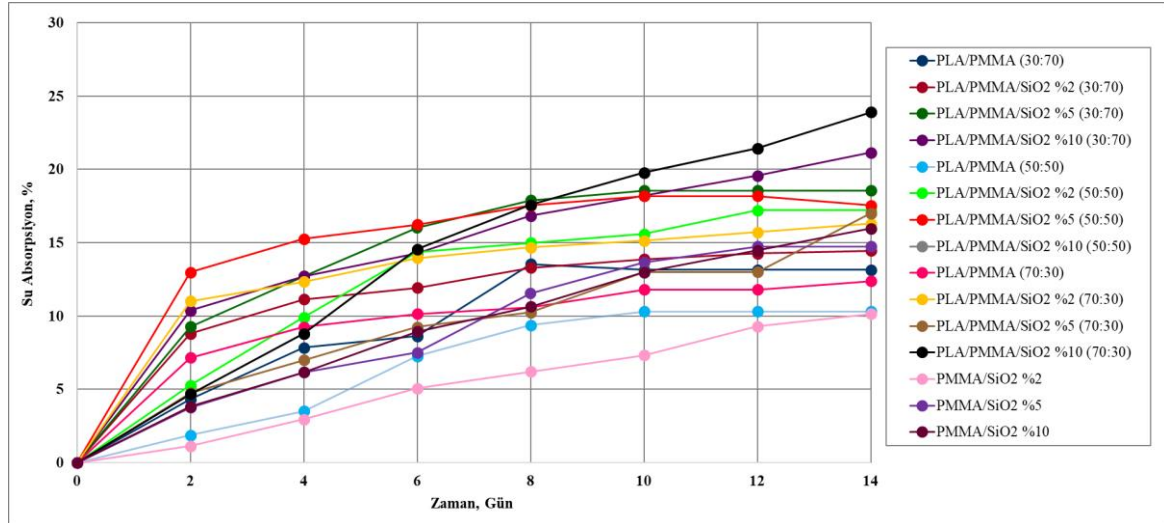
Numune	% Su Absorpsiyon Değerleri						
	2. Gün	4. Gün	6. Gün	8. Gün	10. Gün	12. Gün	14. Gün
PLA	4,24	8,73	12,47	13,22	14,21	14,71	15,96
PMMA	0,00	0,95	1,90	2,38	2,62	3,10	3,33



Şekil 6.10. PLA ve PMMA % su absorpsiyon eğrileri

Çizelge 6.11. Çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin % su absorpsiyon sonuçları

Numune	Çözelti Harmanlama Yöntemi % Su Absorpsiyon Değerleri						
	2. Gün	4. Gün	6. Gün	8. Gün	10. Gün	12. Gün	14. Gün
PLA/PMMA (30:70)	4,31	7,84	8,63	13,53	13,14	13,14	13,14
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (30:70)	8,79	11,13	11,91	13,28	13,87	14,26	14,45
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (30:70)	9,27	12,72	16,03	17,88	18,54	18,54	18,54
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (30:70)	10,37	12,72	14,29	16,83	18,20	19,57	21,14
PLA/PMMA (50:50)	1,87	3,51	7,26	9,37	10,30	10,30	10,30
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (50:50)	5,26	9,92	14,37	14,98	15,59	17,21	17,21
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (50:50)	12,99	15,26	16,23	17,53	18,18	18,18	17,53
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (50:50)	7,82	10,62	11,82	12,22	15,03	16,63	18,04
PLA/PMMA (70:30)	7,16	9,25	10,15	10,60	11,79	11,79	12,39
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (70:30)	11,01	12,33	13,95	14,68	15,12	15,71	16,30
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (70:30)	4,75	7,00	9,25	10,25	13,00	13,00	17,00
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (70:30)	4,67	8,79	14,56	17,58	19,78	21,43	23,90
PMMA/SiO ₂ (%2)	1,13	2,96	5,07	6,20	7,32	9,30	10,14
PMMA/SiO ₂ (%5)	3,75	6,17	7,51	11,53	13,67	14,75	14,75
PMMA/SiO ₂ (%10)	3,83	6,17	8,94	10,64	12,98	14,47	15,96



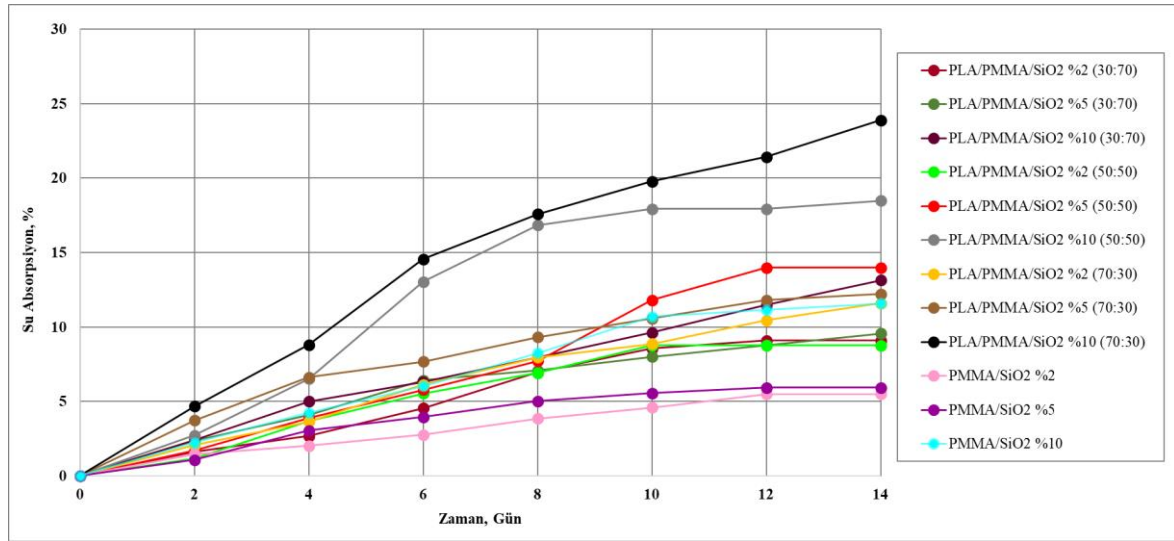
Şekil 6.11. Çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin % su absorpsiyon eğrileri

Çizelge 6.12. In-situ yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin % su absorpsiyon sonuçları

Numune	In-Situ Yöntemi % Su Absorpsiyon Değerleri						
	2. Gün	4. Gün	6. Gün	8. Gün	10. Gün	12. Gün	14. Gün
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (30:70)	1,60	2,67	4,55	6,95	8,56	9,09	9,09
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (30:70)	2,36	4,06	6,42	7,08	7,99	8,78	9,57
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (30:70)	2,41	5,00	6,30	7,96	9,63	11,48	13,15
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (50:50)	1,15	3,69	5,53	6,91	8,76	8,76	8,76
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (50:50)	1,69	3,86	5,78	7,71	11,81	13,98	13,98
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (50:50)	2,72	6,52	13,04	16,85	17,93	17,93	18,48
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (70:30)	2,05	3,64	6,14	7,95	8,86	10,45	11,59
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (70:30)	3,73	6,63	7,66	9,32	10,56	11,80	12,22
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (70:30)	2,07	6,04	8,29	9,67	11,74	13,64	14,51

Çizelge 6.12. (devam) In-situ yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin % su absorpsiyon sonuçları

PMMA/SiO ₂ (%2)	1,47	2,01	2,75	3,85	4,58	5,49	5,49
PMMA/SiO ₂ (%5)	1,08	3,05	3,94	5,02	5,56	5,91	5,91
PMMA/SiO ₂ (%10)	2,23	4,23	6,01	8,24	10,69	11,14	11,58



Şekil 6.12. In-situ yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin % su absorpsiyon eğrileri

Su absorpsiyonuna direnç, özellikle ambalaj gibi belirli uygulamalarda kullanılan biyokompozit malzemelerde önemli özelliklerden biridir. Ayrıca, su absorpsiyonu, PLA'nın bozunabilirliğini belirlemede kritik bir rol oynar çünkü PLA'nın bozunması hidroliz süreci ile gerçekleşir [108]. Şekil 6.12'de görüldüğü gibi, PLA'nın % su absorpsiyonu değerlerinin zamanla artması biyobozunur olduğunu göstermektedir. PMMA için tam tersi bir durum söz konusudur, burada ise zamana bağlı olarak düşük % su absorpsiyonu değerleri bozunmaya karşı dirençli olduğunu göstermektedir.

Su absorpsiyon yüzdeleri bulgularına göre PLA:PMMA oranlarının ve SiO₂ katkılarının su absorpsiyon yüzdeleri üzerinde belirgin etkiler gösterdiğini ortaya koymaktadır. Hem çözelti harmanlama hem de in-situ yöntemi ile üretilen numunelerde farklı oranlarda PLA:PMMA içeren numuneler için PLA içeriğinin artmasıyla su absorpsiyon yüzdelерinin arttığı, farklı oranlarda SiO₂ içeren numunelerde de SiO₂ miktarının artmasıyla su absorpsiyon yüzdesinin arttığı gözlenmiştir. İki nanokompozit üretim yöntemi birbiri ile karşılaştırıldığında ise

çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin su absorpsiyon yüzdeleri in-situ ile elde edilen verilere kıyasla daha yüksektir. Çözelti harmanlama yöntemi ile sentezlenen numunelerde PLA/PMMA/SiO₂ (%10) (70:30) nanokompozitin %23,90 ile en yüksek su emilimi oranına sahip olduğu görülmektedir. In-situ yönteminde ise %18,48 ile en yüksek su emilimi gösteren numunenin PLA/PMMA/SiO₂ (%10) (50:50) nanokompozitin olduğu görülmektedir.

Su biyolojik bozunmayı hızlandıran mikroorganizmaların faaliyetlerini arttırabilir. Ancak aşırı su absorpsiyonu kompozitin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilir. Bu sebeple su absorpsiyonu yüzdesinin orta seviyede olması tercih edilir.

6.9. Biyolojik Bozunma Sonuçları

Çözelti harmanlama ve in-situ yöntemi ile sentezlenen 30:70, 50:50, 70:30 PLA:PMMA oranında kütlece farklı yüzdelerde (%0, %2, %5 ve %10) silika içeren nanokompozit numuneler biyobozunurluk analizleri için iki farklı toprak türüne gömülmüştür. Farklı toprak türlerindeki mikroorganizmaların farklı biyobozunma yeteneklerine sahip olduğu bilgisi göz önüne alınarak, numuneler kaktüs toprağı ve humuslu toprak içine gömülmüştür. Toprağına gömülen numunelerin biyolojik bozunma süreci 6 ay boyunca takip edilmiştir. Numuneler düzenli olarak her iki ayda bir topraktan çıkarılarak kütle kaybı analizi yapılmıştır. Kütle kaybı analizi için numuneler bir fırça yardımı ile temizlenmiş ardından saf su ile yıkanmış ve vakum etüvde kurutulduktan sonra hassas tartı yardımı ile kütle kayıpları belirlenmiştir. Numunelerin kütle kaybı değerleri kaydedilmiş ve Eşitlik 5.7 kullanılarak % kütle kayıpları hesaplanmıştır, kaktüs toprağına ve humuslu toprağına gömülen PLA ve PMMA için hesaplama sonuçları Çizelge 6.13’de verilmiştir. Humuslu toprağına gömülen çözelti harmanlama ve in-situ yöntemi ile üretilen numuneler için hesaplama sonuçları Çizelge 6.14’de verilmiştir.

Çizelge 6.13. PLA ve PMMA için % kütle kaybı sonuçları

Numune	Kaktüs Toprağı % Kütle Kaybı			Humuslu Toprak % Kütle Kaybı		
	60. Gün	120. Gün	180. Gün	60. Gün	120. Gün	180. Gün
PLA	7,04	14,91	20,27	6,81	14,61	19,43
PMMA	4,67	6,06	8,13	1,32	3,16	4,47

Çizelge 6.14. Humuslu toprağa gömülen polimer ve nanokompozitler için % kütle kaybı sonuçları

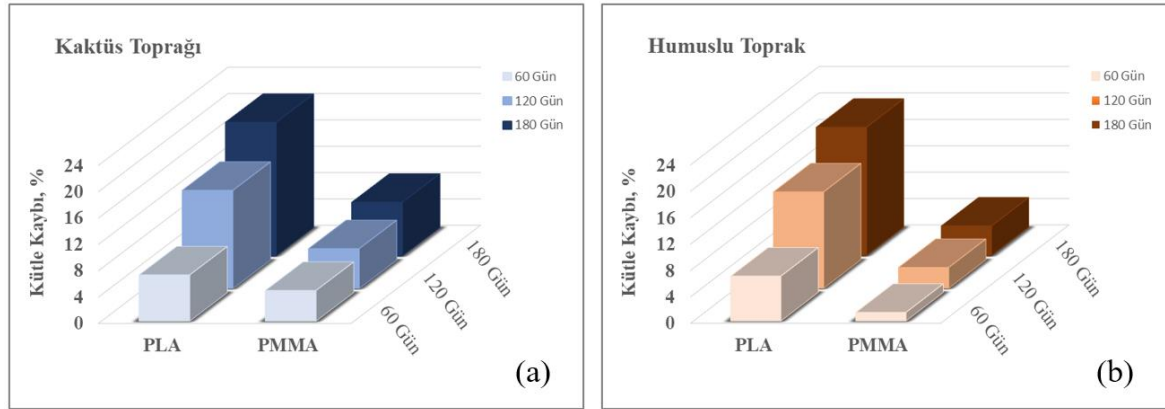
Humuslu Toprak						
Numune	Sentez Yöntemi					
	Çözelti Harmanlama % Kütle Kaybı			In-Situ % Kütle Kaybı		
	60. Gün	120. Gün	180. Gün	60. Gün	120. Gün	180. Gün
PLA/PMMA (30:70)	3,82	5,16	5,72	-	-	-
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (30:70)	4,04	5,83	6,58	4,67	7,50	9,57
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (30:70)	4,24	6,71	7,13	7,13	10,21	12,24
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (30:70)	6,56	8,04	9,00	8,84	12,60	14,03
PLA/PMMA (50:50)	4,84	8,94	10,31	-	-	-
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (50:50)	7,39	11,17	14,78	9,70	11,60	15,15
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (50:50)	8,29	12,39	14,83	9,32	12,80	16,29
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (50:50)	8,78	12,87	15,22	10,04	13,24	18,31
PLA/PMMA (70:30)	11,83	22,32	26,09	-	-	-
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (70:30)	10,85	11,79	19,53	12,45	16,51	23,29
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (70:30)	12,52	15,41	20,81	13,72	19,12	25,11
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (70:30)	15,84	18,80	23,57	15,31	19,34	28,93
PMMA/SiO ₂ (%2)	2,49	3,35	3,74	1,56	1,80	4,09
PMMA/SiO ₂ (%5)	3,31	4,53	4,72	3,17	4,62	5,94
PMMA/SiO ₂ (%10)	4,18	5,34	5,65	4,32	5,51	8,48

Çizelge 6.15. Kaktüs toprağına gömülen gömülen polimer ve nanokompozitler için % kütle kaybı sonuçları

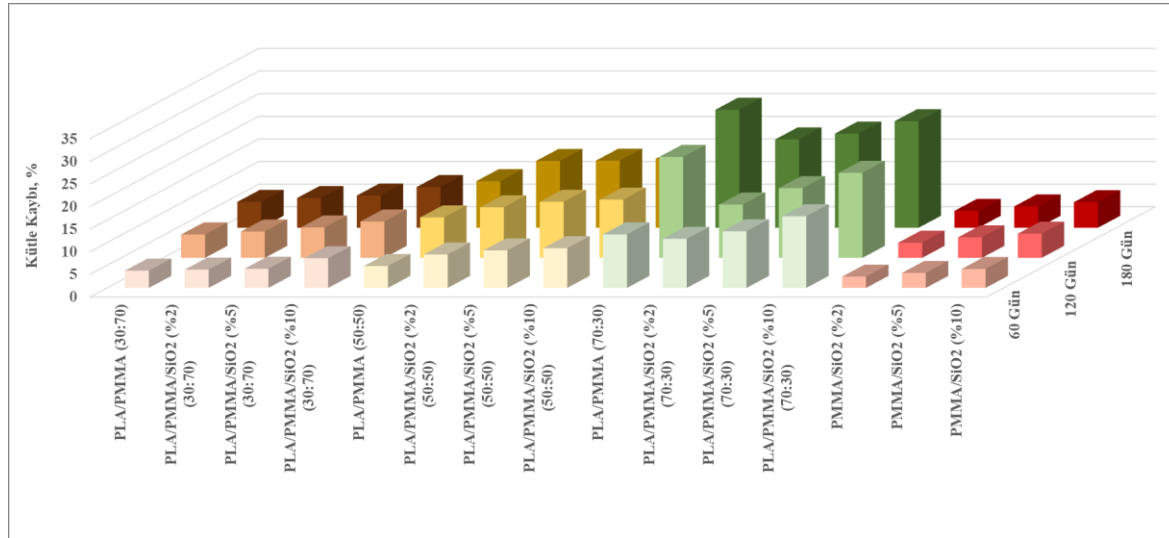
Kaktüs Toprağı						
Numune	Sentez Yöntemi					
	Çözelti Harmanlama % Kütle Kaybı			In-Situ % Kütle Kaybı		
	60. Gün	120. Gün	180. Gün	60. Gün	120. Gün	180. Gün
PLA/PMMA (30:70)	3,26	4,23	5,20	-	-	-
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (30:70)	3,52	6,35	7,81	7,97	9,04	10,98
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (30:70)	4,92	7,59	8,98	9,04	12,91	14,97
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (30:70)	5,86	8,11	9,46	12,75	16,89	17,62
PLA/PMMA (50:50)	4,48	7,46	9,12	-	-	-
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (50:50)	5,95	8,89	11,05	10,03	13,74	14,58
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (50:50)	6,52	12,01	14,25	10,77	16,02	20,98
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (50:50)	9,38	12,68	14,55	11,40	17,14	23,14
PLA/PMMA (70:30)	9,73	15,10	19,69	-	-	-
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (70:30)	10,14	16,65	20,60	12,78	25,07	28,00
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (70:30)	13,12	20,66	23,76	17,25	26,41	31,30
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (70:30)	13,51	21,93	25,99	18,07	31,02	34,37
PMMA/SiO ₂ (%2)	3,43	4,90	5,29	3,93	6,24	7,75
PMMA/SiO ₂ (%5)	4,77	6,03	6,44	4,59	6,65	8,03
PMMA/SiO ₂ (%10)	5,66	6,41	7,05	5,64	7,92	8,88

Kaktüs toprağına gömülen çözelti harmanlama ve in-situ yöntemi ile üretilen numuneler için hesaplama sonuçları Çizelge 6.15’de verilmiştir. Ayrıca tüm kütle kaybı tartım değerleri Ek-9’da verilmiştir.

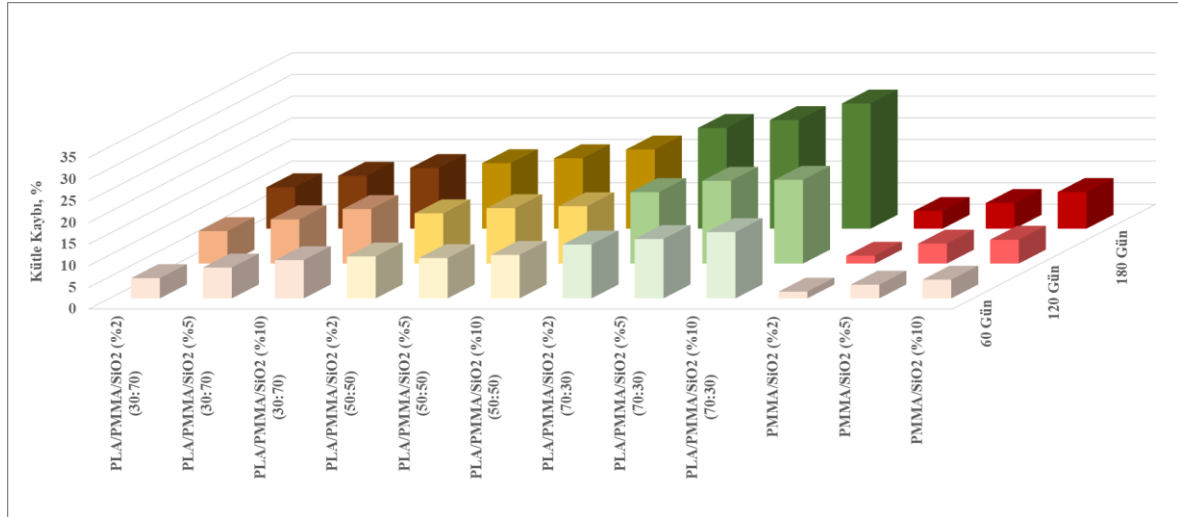
Kütle kaybı % değerlerine ait grafikler PLA ve PMMA için Şekil 6.13’de, humuslu toprağına gömülen çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen numuneler için Şekil 6.14’de, in-situ yöntemi ile üretilen numuneler için Şekil 6.15’de ve kaktüs toprağına gömülen çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen numuneler için Şekil 6.16’da, in-situ yöntemi ile üretilen numuneler için Şekil 6.17’de verilmiştir.



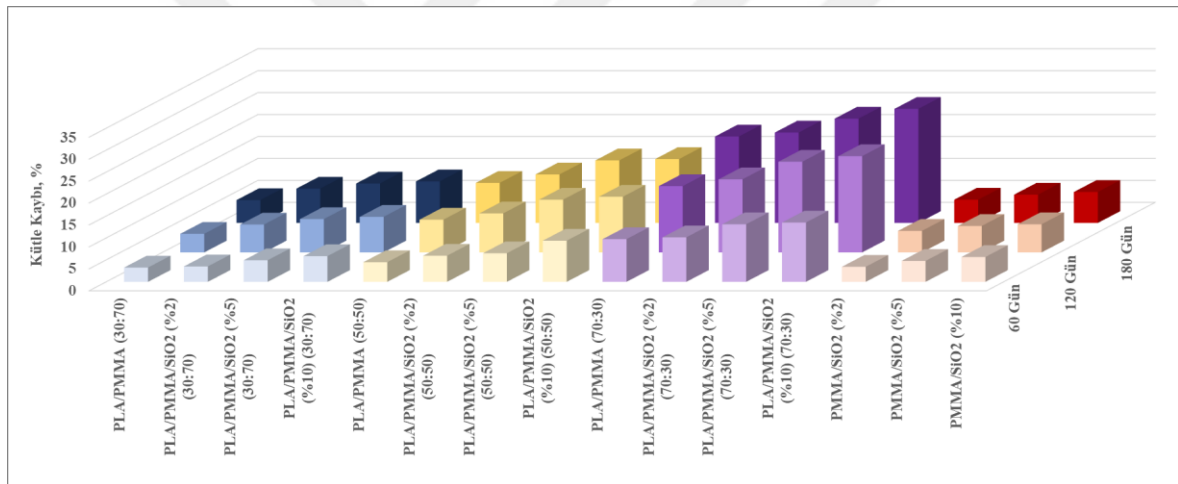
Şekil 6.13. PLA ve PMMA için % kütle kaybı grafikleri; (a) kaktüs toprağı, (b) humuslu toprak



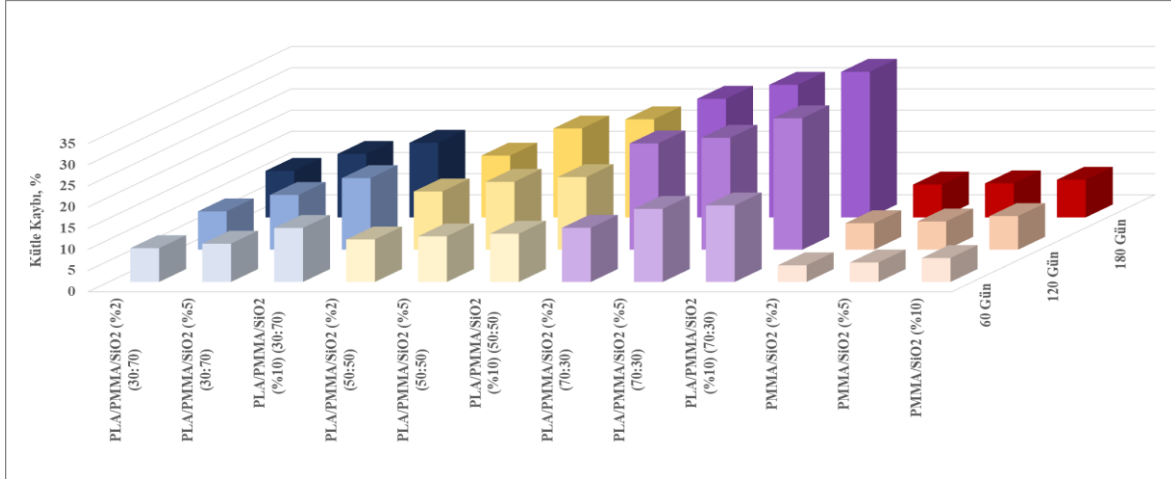
Şekil 6.14. Humuslu toprağına gömülen çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen numuneler için % kütle kaybı grafiğı



Şekil 6.15. Humuslu toprağa gömülen in-situ yöntemi ile üretilen numuneler için % kütle kaybı grafiği



Şekil 6.16. Kaktüs toprağına gömülen çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen numuneler için % kütle kaybı grafiği



Şekil 6.17. Kaktüs toprağına gömülen in-situ yöntemi ile üretilen numuneler için % kütle kaybı grafiğı

PLA, PMMA ve PLA/PMMA/SiO₂ nanokompozit numunelerinin biyobozunma özellikleri üzerine yapılan analizler, biyobozunma hızlarının toprak türüne ve numune bileşimine bağı olarak değıştığını göstermektedir.

Genel olarak, kaktüs toprağına gömülen numuneler, humuslu toprağı göre daha yüksek biyobozunma oranları sergilemiştir. Bu, kaktüs toprağıının nem tutma kapasitesinin daha yüksek olmasından kaynaklanabilir. Kaktüs toprağıında, in-situ yöntemi ile sentezlenen %10 SiO₂ içeren PLA/PMMA (70:30) nanokompoziti, 180 gün sonunda yaklaşık %34.37 kütle kaybı göstererek en yüksek biyobozunma oranını sergilemiştir. Benzer şekilde, humuslu toprakta da en yüksek biyobozunma oranı %28.93 ile aynı numunede gözlemlenmiştir. Silika içermeyen PLA/PMMA (70:30) numunesi humuslu toprakta %26,09 ve kaktüs toprağıında %19,69 kütle kaybı göstermiştir. Buradan nanokompozit içerisinde SiO₂ varlığının PLA'nın biyobozunurluğunu hızlandırdığı/arttırdığı söylenebilir. Bu özellikle daha düşük PLA içeren numunelerde daha belirgindir.

Nanokompozitlerde silika içeriğinin artmasıyla kütle kayıplarının da arttığı tespit edilmiştir. Benzer şekilde PLA oranının artmasıyla birlikte kütle kayıplarında artış gözlenmiştir. Çözelti harmanlama ve in-situ yöntemi ile sentezlenen numunelerin biyobozunurlukları karşılaştırıldığında, in-situ yöntemi ile sentezlenen numunelerin daha yüksek kütle kaybı yaşadığı görülmüştür. Bu bulgular, PLA içeriğinin, silika içeriğinin ve kullanılan sentez yönteminin nanokompozitlerin biyobozunurluk özellikleri üzerinde önemli bir etkisi olduğunu göstermektedir.

6.10. Enzimatik Bozunma Sonuçları

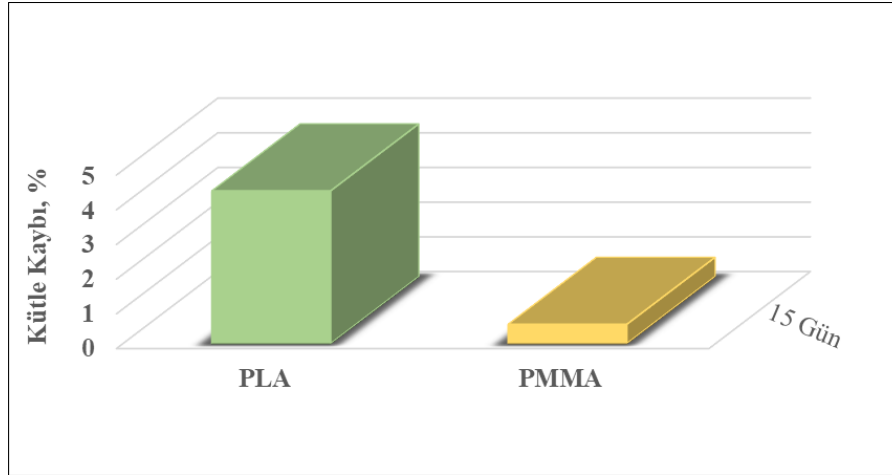
Çözelti harmanlama ve in-situ yöntemi ile sentezlenen 30:70, 50:50, 70:30 PLA:PMMA oranında kütlece farklı yüzdelerde (%0, %2, %5 ve %10) silika içeren nanokompozit numuneler biyobozunurluk analizleri için enzimatik bozunma çözeltisi hazırlanmış ve inkübasyona bırakılmıştır. Enzimatik bozunma çözeltisi için pH değeri 7,4 olan fosfat tampon çözeltisi ve domuz pankreasından üretilen L3126 kodlu lipaz enzimi kullanılmıştır. Numuneler 15 gün uygun koşullarda bekletildikten sonra kütle kaybı analizleri gerçekleştirilmiştir. Numunelerin kütle kaybı değerleri kaydedilmiş ve Eşitlik 5.7 kullanılarak % kütle kayıpları hesaplanmıştır. PLA ve PMMA için tartım değerleri ve % kütle kaybı sonuçları Çizelge 6.16’da verilmiştir. Çözelti harmanlama ve in-situ yöntemi ile üretilen numuneler için tartım değerleri ve % kütle kaybı sonuçları Çizelge 6.17’de verilmiştir. % kütle kaybı grafikleri PLA ve PMMA için Şekil 6.18’de, çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen numuneler için Şekil 6.19’da ve in-situ yöntemi ile üretilen numuneler için Şekil 6.20’de verilmiştir.

Çizelge 6.16. Enzimatik bozunmada PLA ve PMMA için tartım değerleri ve % kütle kaybı sonuçları

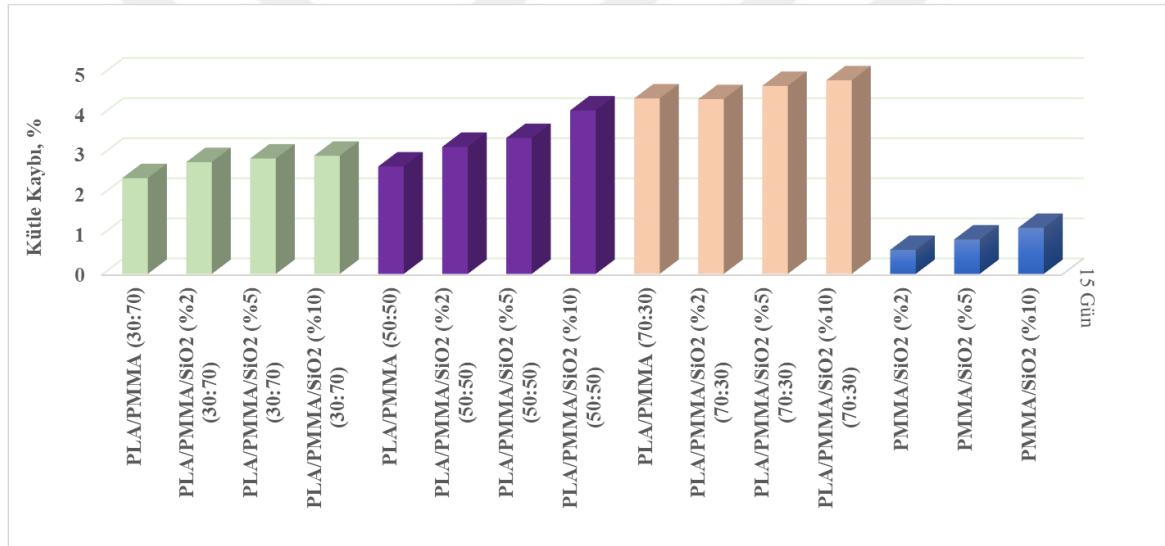
Numune	0. Gün Tartım Değeri (g)	15. Gün Tartım Değeri (g)	% Kütle Kaybı
PLA	0,705	0,674	4,40
PMMA	0,181	0,180	0,55

Çizelge 6.17. Enzimatik bozunmada çözelti harmanlama ve in-situ yöntemi ile üretilen numuneler için tartım değerleri ve % kütle kaybı sonuçları

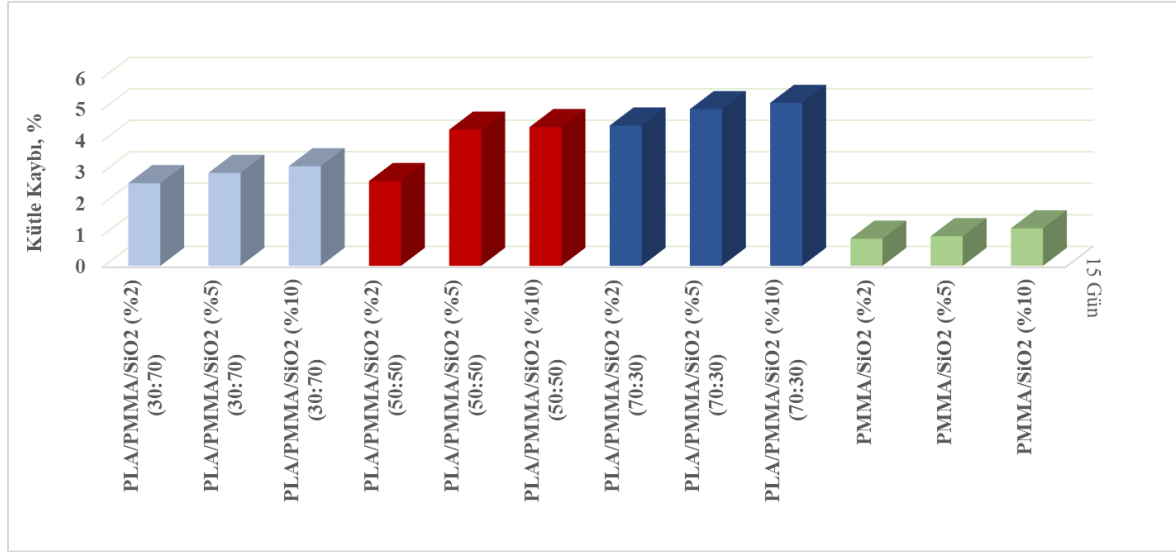
Numune	Sentez Yöntemi					
	Çözelti Harmanlama			In-Situ		
	0. Gün Tartım Değeri (g)	15. Gün Tartım Değeri (g)	% Kütle Kaybı	0. Gün Tartım Değeri (g)	15. Gün Tartım Değeri (g)	% Kütle Kaybı
PLA/PMMA (30:70)	0,920	0,898	2,39	-	-	-
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (30:70)	0,717	0,697	2,79	0,991	0,965	2,62
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (30:70)	0,556	0,540	2,88	0,643	0,624	2,95
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (30:70)	1,118	1,085	2,95	0,253	0,245	3,16
PLA/PMMA (50:50)	0,785	0,764	2,68	-	-	-
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (50:50)	0,504	0,488	3,17	1,300	1,265	2,69
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (50:50)	0,502	0,485	3,39	0,370	0,354	4,32
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (50:50)	0,245	0,235	4,08	0,568	0,543	4,40
PLA/PMMA (70:30)	0,731	0,699	4,38	-	-	-
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (70:30)	0,665	0,636	4,36	0,764	0,730	4,45
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (70:30)	0,640	0,610	4,69	0,825	0,784	4,97
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (70:30)	0,580	0,552	4,83	0,600	0,569	5,17
PMMA/SiO ₂ (%2)	0,665	0,661	0,60	1,051	1,042	0,86
PMMA/SiO ₂ (%5)	1,164	1,154	0,86	0,851	0,843	0,94
PMMA/SiO ₂ (%10)	0,785	0,776	1,15	1,091	1,078	1,19



Şekil 6.18. PLA ve PMMA'nın enzimatik bozunmada % kütle kaybı grafiği



Şekil 6.19. Çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen numunelerin enzimatik bozunmada % kütle kaybı grafiği



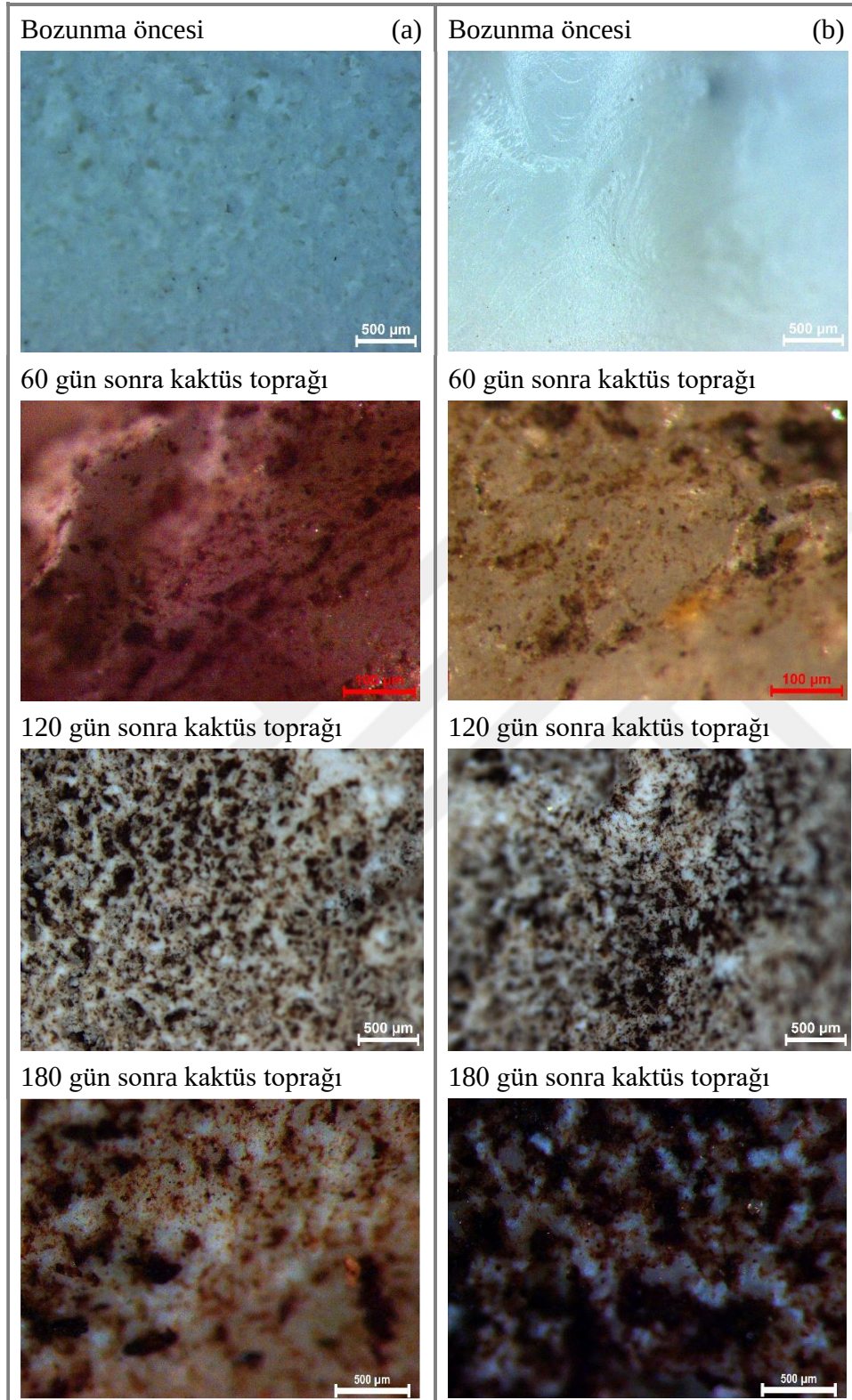
Şekil 6.20. In-situ yöntemi ile üretilen numunelerin enzimatik bozunmada % kütle kaybı grafiği

Fosfat tampon varlığında, karışımlar başlangıçta hidrolize olur ve ardından enzimatik bozunma gerçekleşir. Enzimatik bozunma sürecinde PLA numunelerinin biyobozunurluk özelliği açıkça görülmektedir. Biyobozur özelliğe sahip olmayan PMMA ise PLA ile karıştırılarak biyobozunurluk özelliği kazandırılmaya çalışılmış ve sonuçlara göre başarılı olduğu söylenebilir. Numunedeki PLA miktarı arttıkça enzimatik bozunmanın arttığı gözlenmiştir. SiO₂ içermeyen farklı oranlardaki (30:70, 50:50 ve 70:30) PLA:PMMA numunelerine SiO₂ takviyesi enzimatik bozunmayı arttırmıştır. Ayrıca nanokompozitlerde SiO₂ takviyesinin artmasıyla kütle kayıplarının da arttığı tespit edilmiştir. Saf PLA'nın 15. gün sonunda kütle kaybı %4,4 iken, %10 SiO₂ içeren PLA/PMMA (70:30) nanokompozit numuneleri, çözelti harmanlama yönteminde %4,83, in-situ yönteminde ise %5,17 kütle kaybı ile en yüksek bozunma oranını göstermiştir. Benzer şekilde numune içerisinde PLA oranının artmasıyla birlikte kütle kayıplarında artış gözlenmiştir. SiO₂ takviyesi PLA'nın biyobozunurluk özelliğini hızlandırmış ve PMMA'nın yavaşlattığı bozunma oranını telafi etmiştir. Ayrıca saf PMMA'nın 15 gün sonunda kütle kaybı %0,55 iken içerisine eklenen SiO₂ miktarıyla orantılı olarak % kütle kaybı değerlerinde artış gözlenmiştir. Çözelti harmanlama ve in-situ yöntemi ile sentezlenen numunelerin biyobozunurlukları karşılaştırıldığında, in-situ yöntemi ile sentezlenen numunelerin daha yüksek kütle kaybı yaşadığı görülmüştür.

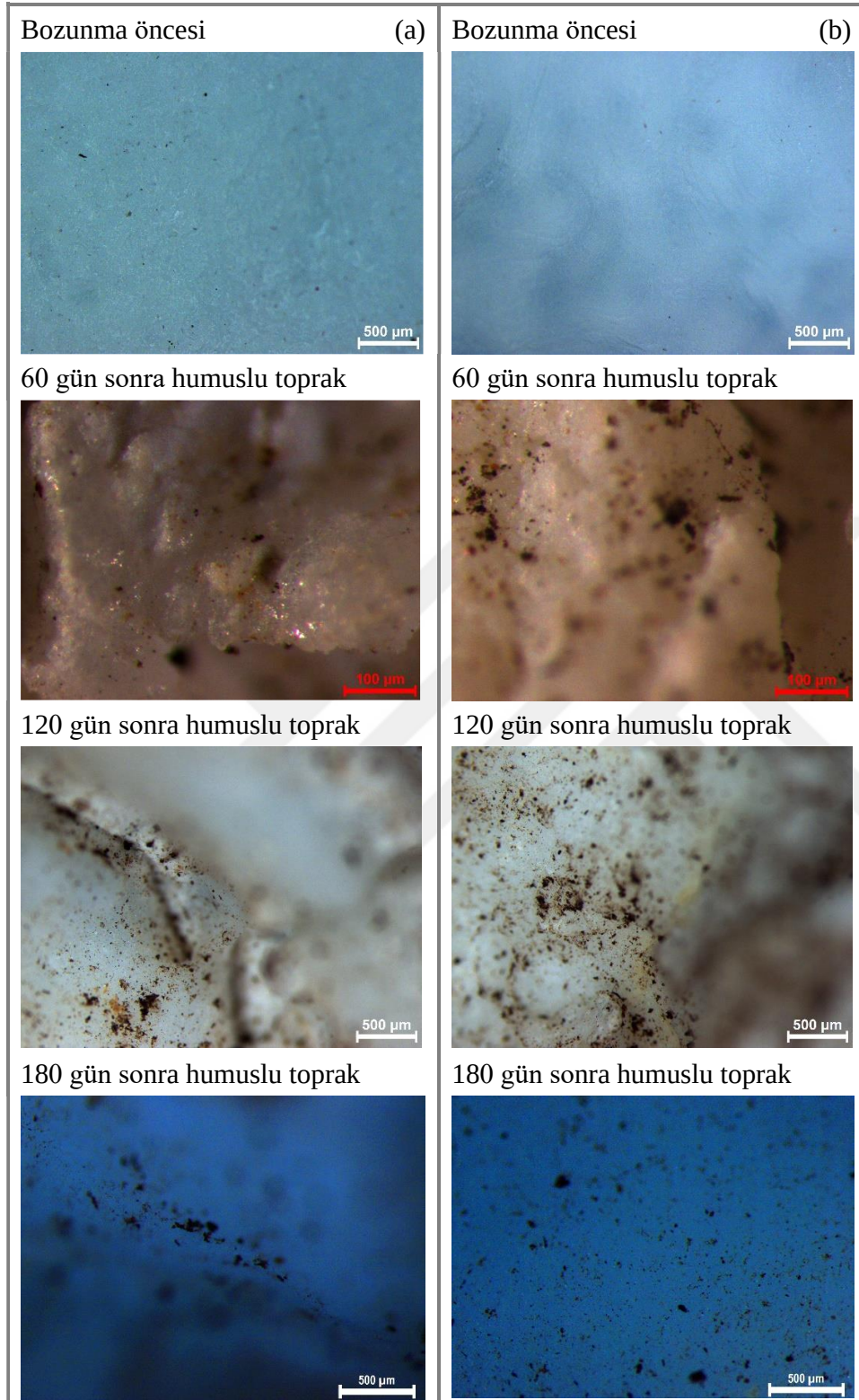
6.11. Işık Mikroskobu Görüntüleri

Işık mikroskobu görüntüleri Leica M205 C marka ışık mikroskobu ile Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölüm laboratuvarında çekilmiştir. Çözelti harmanlama ve in-situ yöntemi ile sentezlenen 30:70, 50:50, 70:30 PLA:PMMA oranında kütlece farklı yüzdelerde (%0, %2, %5 ve %10) silika içeren PLA/PMMA/SiO₂ nanokompozit numunelerin bozunma öncesinde ve biyobozunurluk sürecinde ışık mikroskobu ile görüntüleri çekilmiştir. Işık mikroskobu bozunmadan önce ve bozunma sırasındaki fazları tanımlamak, bozunma derecesini ve şeklini belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Biyolojik ve enzimatik bozunma analizleri sonuçları referans alınarak en yüksek kütle kaybına sahip çözelti harmanlama ve in-situ yöntemi ile üretilen PLA/PMMA/SiO₂ (%10) (70:30) nanokompozitlerine ait ışık mikroskobu görüntüleri Resim 6.1’de verilmiştir. Aynı zamanda en az kütle kaybına sahip çözelti harmanlama ve in-situ yöntemi ile üretilen PLA/PMMA/SiO₂ (%2) (30:70) nanokompozitlerine ait ışık mikroskobu görüntüleri Resim 6.2’de verilmiştir. Tüm numunelere ait ışık mikroskobu görüntüleri Ek-10’da verilmiştir.

Işık mikrosbu görüntülerinde artan bozunma miktarı ile numune üzerindeki deformasyonun arttığı ve deformasyondan kaynaklanan boşlukların toprak parçaları ile dolduğu bu sebeple siyah noktaların oluştuğu görülmektedir. Kaktüs toprağına gömülen en yüksek % kütle kaybına sahip numunelerdeki toprak miktarı ile humuslu toprağına gömülen en düşük % kütle kaybına sahip numunelerdeki toprak miktarı karşılaştırıldığında fark açıkça görülmektedir.



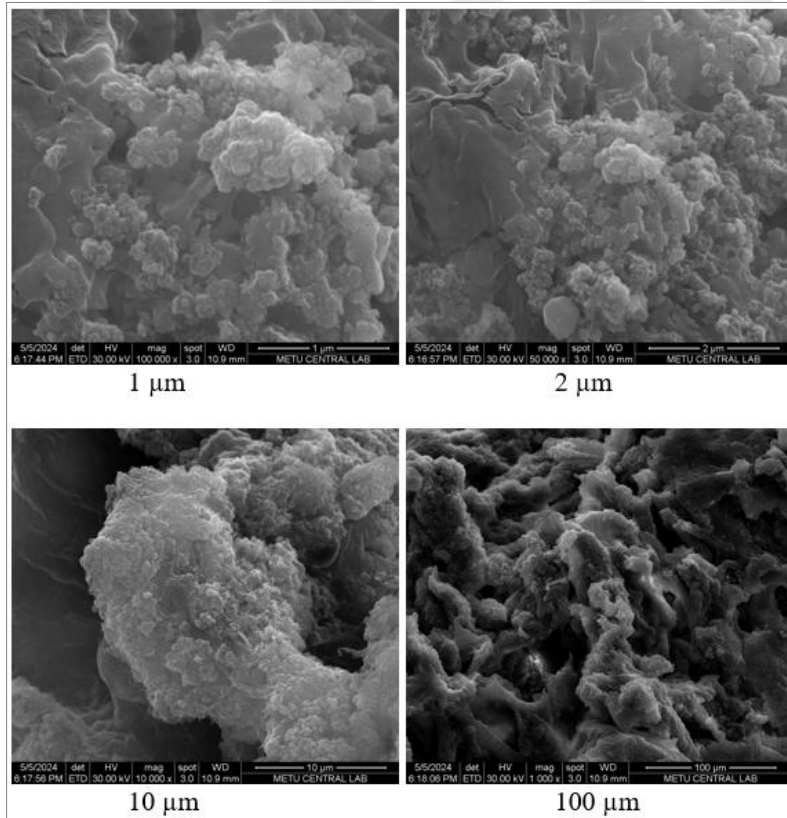
Resim 6.1. Kaktüs toprağına gömülen PLA/PMMA/SiO₂ (%10) (70:30) nanokompozitine ait ışık mikroskobu görüntüleri; (a) çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen, (b) in-situ yöntemi ile üretilen



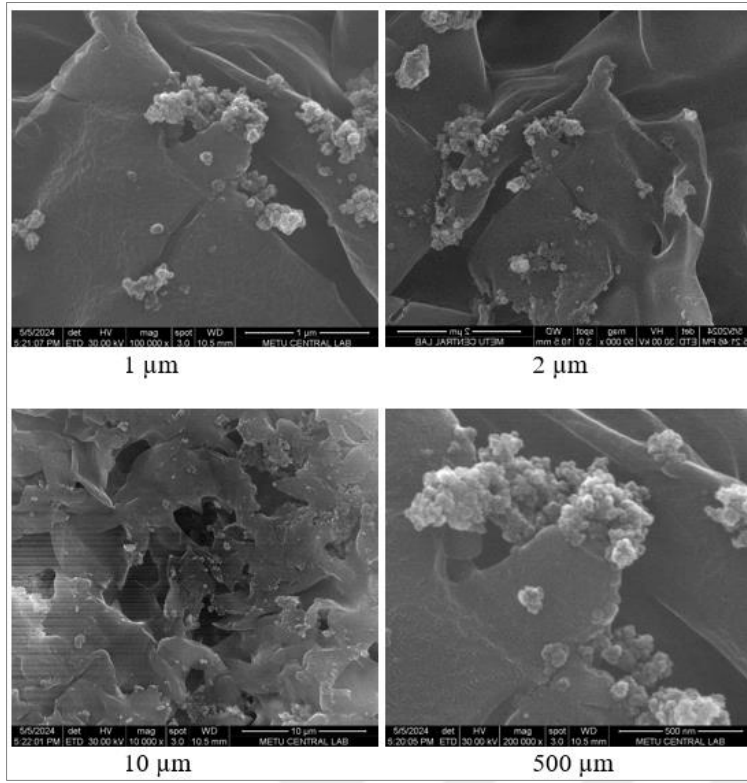
Resim 6.2. Humuslu toprağa gömülen PLA/PMMA/SiO₂ (%2) (30:70) nanokompozitine ait ışık mikroskobu görüntüleri; (a) çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen, (b) in-situ yöntemi ile üretilen

6.12. SEM Analizi Görüntüleri

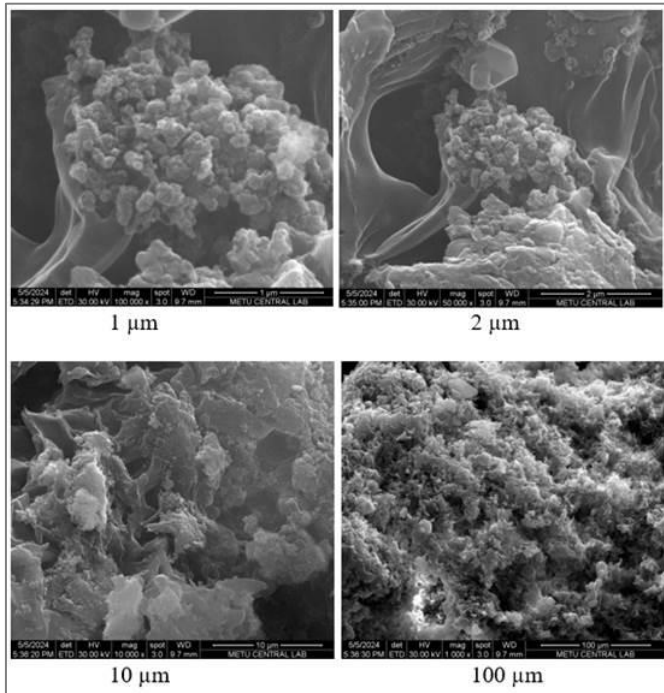
Çözelti harmanlama ve in-situ yöntemi ile sentezlenen 30:70, 50:50, 70:30 PLA:PMMA oranında kütlece farklı yüzdelerde (%0, %2, %5 ve %10) silika içeren PLA/PMMA/SiO₂ nanokompozit numunelerin yüzey özelliklerinin incelenmesi için SEM analizleri QUANTA 400F Field Emission SEM cihazında ODTÜ Merkez Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. In-situ yöntemi ile sentezlenen PLA/PMMA/SiO₂ (%10) (70:30) nanokompozitine ait SEM görüntüleri Resim 6.3’de, çözelti harmanlama yöntemi ile sentezlenen PLA/PMMA/SiO₂ (%5) (50:50) nanokompozitine ait SEM görüntüleri Resim 6.4’de, çözelti harmanlama yöntemi ile sentezlenen PLA/PMMA/SiO₂ (%10) (50:50) nanokompozitine ait SEM görüntüleri Resim 6.5’de ve in-situ yöntemi ile sentezlenen PLA/PMMA/SiO₂ (%10) (30:70) nanokompozitine ait SEM görüntüleri Resim 6.6’da verilmiştir. Diğer numunelere ait SEM analizi görüntüleri Ek-11’de verilmiştir.



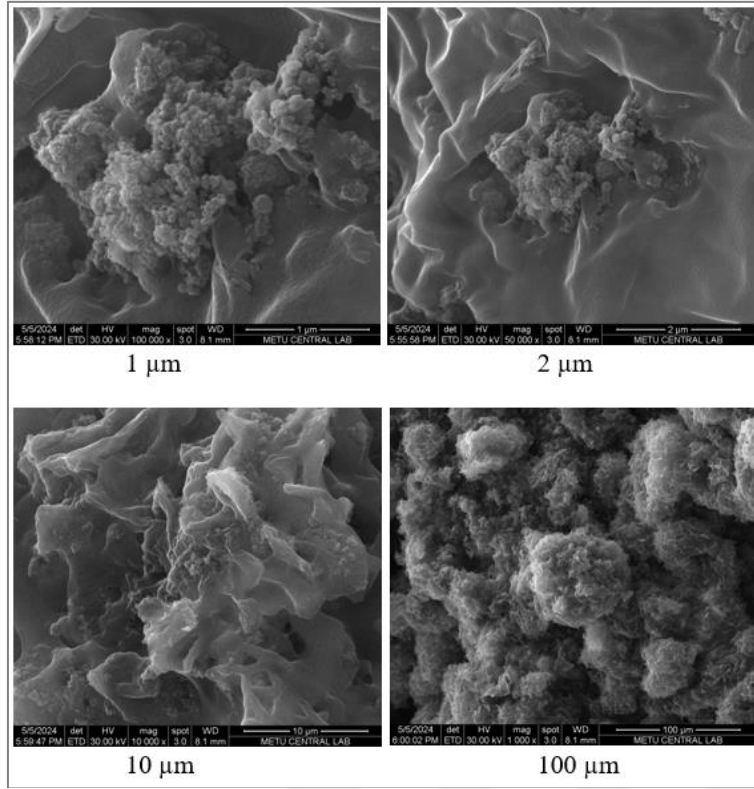
Resim 6.3. In-situ yöntemi ile üretilen PLA/PMMA/SiO₂ (%10) (70:30) nanokompozitine ait SEM görüntüleri



Resim 6.4. Çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen PLA/PMMA/SiO₂ (%5) (50:50) nanokompozitine ait SEM görüntüleri



Resim 6.5. Çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen PLA/PMMA/SiO₂ (%10) (50:50) nanokompozitine ait SEM görüntüleri



Resim 6.6. In-situ yöntemi ile üretilen PLA/PMMA/SiO₂ (%10) (30:70) nanokompozitine ait SEM görüntüleri

SEM görüntüleri incelendiğinde PLA/PMMA karışımı tipik bir tek faz morfolojisi göstermekte olup, PLA ve PMMA arasında iyi bir karışabilirlik olduğunu göstermektedir. Ayrıca Resim 6.4 ve 6.6 karşılaştırıldığında in-situ yöntemi ile sentezlenen nanokompozitin tek faz morfolojisine daha yakın olduğu ve daha homojen bir karışım elde edildiği görülmektedir. SiO₂ nano parçacıklarının Resim 6.3 ve 6.6'da in-situ üretim yöntemi ile sentezlenen numunelerde daha iyi dağılım gösterdiği açıkça görülmektedir. Resim 6.4 ve 6.5'de çözelti harmanlama yöntemi ile sentezlenen numunelerde ise SiO₂ partikülleri daha heterojen bir dağılım sergilemiştir. Bu durum aynı zamanda silika parçacıklarının miktarının arttıkça sürekli fazın daha az belirgin hale gelmesi ve nodüler yapının artması ile açıklanabilir.



7. TARTIŞMA VE YORUM

Yapılan bu çalışmada PMMA polimerinin doğal eksikliklerini hafifletmek için biyobozunur polimer çeşidi olan PLA ile karıştırılarak biyobozunur duruma gelmesi ve SiO₂ nano katkısı ile termal dayanımın arttırılması ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesi amaçlanmıştır.

Deneysel çalışmada öncelikle emülsiyon polimerizasyonu yönetimi ile MMA monomerinden PMMA sentezi gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmada nanokompozit sentezi sürecinde çözelti harmanlama ve in-situ yöntemleri kullanılmıştır. In-situ yöntemi ile sentezlenen nanokompozitlerde öncelikle kütlece %2, %5 ve %10 oranlarında SiO₂ nano parçacıkları kullanılarak PMMA/SiO₂ nanokompoziti emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile üretilmiştir, ardından kütlece 30:70, 50:50, 70:30 oranlarında PLA:PMMA içeren PLA/PMMA/SiO₂ nanokompozitleri sentezlenmiştir. Çözelti harmanlama yönteminde ise emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile üretilen PMMA kullanılarak kütlece %0, %2, %5 ve %10 SiO₂ ve 30:70, 50:50, 70:30 oranlarında PLA:PMMA içeren PLA/PMMA/SiO₂ nanokompozitleri sentezlenmiştir. SiO₂ kullanılmadan önce polimer içindeki dağılımını iyileştirmek amacıyla SA ile modifiye edilmiştir. SA, toksik olmayan, hidrofobik, etkileşmeyen, ucuz ve çevre dostu bir yüzey modifikasyon ajanı olan bir tür yağ asididir. Bu nedenle, florlanmış hidrokarbonlar ya da silanlar ile yüzey modifikasyonu yerine daha ucuz, insan ve çevre sağlığı için daha zararsız olan SA tercih edilmiştir. SA molekülünün bir ucu hidrofilik, diğer ucu hidrofobiktir. Hidrofobik başı silikaya ve hidrofobik kuyruğu polimere adsorbe olur. Böylece kimyasal bir reaksiyon olmaksızın nanoparçacık ile polimer arasında bağlanma sağlar [95]. Bir polimer hem hidrofobik hem de hidrofilik kısımlar içerdiğinde, yalnızca hidrofobik veya hidrofilik yapılar içeren polimerlere göre daha yüksek bir biyobozunurluğa sahip olduğu literatürde belirtilmektedir [34].

Emülsiyon polimerizasyonu sonrasında polimerlerin % monomer dönüşümleri ve viskozite ortalama molekül ağırlıkları belirlenmiştir. Hazırlanan nanokompozit malzemelerin; yüzey özellikleri SEM ve ışık mikroskobu ile incelenmiştir. Termal özellikleri diferansiyel DSC ve TGA ile karakterize edilmiştir. Nanokompozitin kimyasal yapısının ve fonksiyonel gruplarının incelenmesi amacıyla FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sentezlenen nanokompozitlerin mekanik özellikleri çekme ve Shore-D sertlik testleri ile incelenmiştir. Malzemenin suya dayanıklılık özelliklerini belirlemek ve biyobozunabilirliğini değerlendirmek amacıyla % su absorpsiyon analizi gerçekleştirilmiştir. Biyobozunurluk

özelliklerinin incelenmesi için biyolojik ve enzimatik bozunma analizleri gerçekleştirilmiştir. Biyolojik bozunma için kaktüs toprağı ve humuslu toprağı gömülen, kütle kaybı tayini ile biyobozunurluğı ölçülen numunelerin ayrıca bozunma sürecinde ışık mikroskobu görüntüleri ile yapısal incelemesi de gerçekleştirilmiştir. Enzimatik degradasyon çözeltisinde pH=7,4 olan fosfat tampon çözeltisi ve domuz pankreasında elden edilen L3126 lipaz enzimi kullanılmıştır. Enzimatik bozunma sonucunda biyobozunurluk kütle kaybı tayini ile yapılmıştır.

Emülsiyon polimerizasyonunun etkinliğini belirlemek için sentez sürecinde reaktör 75°C'ye ulaştıktan sonra 5 saat süresince saat başı alınan numuneler ile % monomer dönüşümleri hesaplanmıştır. Kütlece %0, %2, %5 ve %10 SiO₂ içeren PMMA numunelerinde % monomer dönüşüm miktarı artan polimerizasyon süresi ile kademeli olarak artmaktadır. Aynı zamanda kullanılan SiO₂ miktarı arttıkça da % monomer dönüşümlerinde artış gözlenmiştir. Barari ve Sharifi-Sanjani [109] yaptığı çalışmada dimetilaminoetil metakrilat kullanarak emülsiyon polimerizasyonu yoluyla poli(metil metakrilat)/silika nanokompoziti sentezlemişlerdir ve polimerizasyonunun silika yüzeyinde de gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Bu durum yapılan çalışmada da SiO₂ katkısının, polimerizasyon sürecinde monomer dönüşüm oranlarını genel olarak artırdığını destekler niteliktedir. %5 SiO₂ katkılı numune %57,73 monomer dönüşümü ile en yüksek dönüşüm yüzdesine sahip numunedir. Deneysel hata yüzdesinin ± 1 ila ± 3 arasında değişebileceğı görüşü ile %10 SiO₂ katkılı numunedeki %1,45'lik düşüş oranının da deneysel ölçüm hatası olduğu kabul edilebilir.

Polimerlerin molekül ağırlıkları zincir yapıları ile doğru orantılıdır. Uzun zincir yapısına sahip polimerler moleküler olarak daha ağırdır. Sentezlenen PMMA polimeri ve kütlece %2, %5 ve %10 SiO₂ içeren numunelerin viskozite ortalama molekül ağırlıkları hesaplanmıştır. Sentezlenen PMMA'nın molekül ağırlığı 448259,14 g/mol olarak hesaplanmıştır. Bu da sentezlenen PMMA'nın yüksek molekül ağırlıklı olduğu göstermektedir. Ancak kütlece farklı oranlarda SiO₂ içeren PMMA/SiO₂ numunelerinin molekül ağırlıklarının sentezlenen PMMA'ya oranla nispeten daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum Bikiaris vd.'nin [110] silika takviyesi ile nanokompozitlerin hazırlanması için yaptıkları çalışma ile benzer bir durum gösterdiğini ve silika miktarının arttıkça, içsel viskozite artış hızının, daha yüksek dallanma derecesi nedeniyle yavaşladığı düşünülmektedir. Düşük içsel viskozite hızı daha kısa zincir yapılarına sebep olmuştur. Ayrıca Barari ve Sharifi-Sanjani'nin [109]

polimerizasyonunun silika yüzeyinde de gerçekleştiğini belirtmeleri malzemede nispeten daha kısa zincir yapıların oluştuğunu düşündürmektedir.

Çözelti harmanlama ve in-situ yöntemi ile sentezlenen PLA/PMMA/SiO₂ nanokompozitlerinin kimyasal yapısının ve fonksiyonel gruplarının incelenmesi FTIR analizi ile gerçekleştirilmiştir. FTIR analizlerinde PLA ve PMMA için karakteristik C = O pikleri 1750 – 1720 cm⁻¹ dalga sayıları arasında gözlenmektedir. Çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen PLA/PMMA/SiO₂ (%10) (50:50) nanokompozitinde 1728 cm⁻¹ ve 1757 cm⁻¹ dalga sayılarındaki zirveler C=O gerilme titreşimine ait piklerdir. 1454 cm⁻¹ dalga boyundaki pik, her iki polimerde de mevcut olan –CH₃ gerilme titreşimini göstermektedir. 2939 cm⁻¹ ve 2996 cm⁻¹ dalga sayısında gözlemlenen pikler PLA ve PMMA için CH₃ ve CH₂'ye ait C – H gerilme titreşimlerini göstermektedir. SiO₂ için karakteristik Si – O – Si asimetrik gerilme pikleri 1000 – 1200 cm⁻¹ dalga sayısı arasında, simetrik gerilme 800 cm⁻¹ dalga sayısında ve asimetrik bükülme 450 cm⁻¹ dalga sayısında görülmektedir. Analiz sonucuna göre de 456 cm⁻¹ ve 842 cm⁻¹ dalga sayısında görülen pikler, SiO₂'nin karakteristik asimetrik bükülme ve simetrik gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. Ayrıca PMMA ve PLA için C – O bağlarına ait 1270 – 1080 cm⁻¹ dalga sayıları arasında yer alan karakteristik pikler ve SiO₂ için 1200 – 1000 cm⁻¹ dalga sayıları arasında yer alan Si – O – Si asimetrik gerilmesine ait karakteristik pikler çakışmaktadır. Bu çakışmalarda görülen 1240 cm⁻¹, 1186 cm⁻¹, 1131 cm⁻¹, 1089 cm⁻¹ ve 1044 cm⁻¹'de dalga sayılarındaki piklerin C – O bağlarına ve Si – O – Si asimetrik gerilmesine ait karakteristik pikler olduğu düşünülmektedir. In-situ yöntemine ait numunede de aynı şekilde PLA, PMMA ve SiO₂'ye ait tüm karakteristik pikler açıkça görülmektedir. Çözelti harmanlama yöntemi ile karşılaştırıldığında ise değerlerin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Bu da her iki üretim yöntemi için de nanokompozitin beklenen kimyasal yapısını oluşturduğunu ve bu yapıların FTIR spektrumunda net bir şekilde gözlemlenebildiğini ortaya koymaktadır.

Çözelti harmanlama yöntemi ile sentezlenen kütlece %0, %5 ve %10 SiO₂ içeren ve in-situ yöntemi ile sentezlenen %5 ve %10 SiO₂ içeren kütlece 30:70, 50:50 ve 70:30 oranlarında PLA:PMMA içeren PLA/PMMA/SiO₂ nanokompozitlerin termal dayanımları TGA ile incelenmiştir. TGA termogramlarından elde veriler ile numunelerin başlangıç bozunma sıcaklığı, bitiş bozunma sıcaklığı ve bozunmadan kalan % kütle miktarları analiz edilmiştir.

Numunelere ait TGA termogramları ve türevsel kütle/sıcaklık eğrileri incelendiğinde 150-200°C aralığında bir miktar kütle kaybı olduğu görülmektedir. Bu kütle kaybının, nanokompozit numuneler içinde kalan ve tam olarak uzaklaştırılamayan uçucu bileşenlerin ilk olarak yapıdan ayrılması nedeniyle meydana geldiği düşünülmektedir. In-situ ve çözeltide harmanlama yöntemleri ile üretilen polimerik nanokompozitlerde takviye malzemesi olarak kullanılan silikanın miktarının artmasıyla, bozunmadan kalan madde miktarının da arttığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi ise SiO_2 'nin yüksek sıcaklıklara kadar dayanıklı olmasıdır. TGA termogramları ve türevsel kütle/sıcaklık eğrisi analizleri, bazı kompozit ve nanokompozitlerin başlangıç bozunma sıcaklıklarının iki aşamada gerçekleştiğini göstermektedir. Bu durum, Teoh vd.'nin [103] alev geciktirici içeren poli(laktik asit)/poli(metil metakrilat) karışımlarının termal dayanımları üzerine yaptığı çalışmada da PLA ve PMMA karışımlarına ait iki adet başlangıç bozunma sıcaklığı olduğunu belirtmişlerdir. Çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen PLA/PMMA/ SiO_2 (%10) (50:50) nanokompoziti için birinci başlangıç bozunma sıcaklığı 323,6°C ve ikinci başlangıç bozunma sıcaklığı ise 381,8°C olarak gözlenmiştir. Bu değerler Teoh vd.'nin [103] yaptığı çalışmada belirttikleri PLA ve PMMA'nın bozunma sıcaklıkları ile uyumludur. In-situ yöntemi ile çözelti harmanlama yöntemi termal dayanım özelliklerine etkileri bakımından karşılaştırıldığında nispeten in-situ yöntemi ile sentezlenen numunelerin daha yüksek termal dayanıma sahip olduğu görülmektedir. In-situ polimerizasyonu sırasında katkı maddelerinin polimer matrisine daha iyi dağılması ve daha homojen bir yapı sağlaması ile güçlü bağlanmalar oluşturması ile açıklanabilir. Bu durum Ahmad vd.'nin [111] Polyimide/Montmorillonite nanokompozitler üzerine yaptığı çalışmada da belirtilmiştir. PMMA'ya biyobozunurluk özelliği kazandırmak için eklenen PLA'nın termal dayanım üzerinde olumsuz etkisi vardır. Numune içindeki PLA miktarı arttıkça termal dayanım düşmüştür. 70:30 oranında PLA:PMMA içeren PLA/PMMA numunesi ile aynı oranda PLA içeren PLA/PMMA/ SiO_2 (%10) nanokompozitini kıyaslandığında SiO_2 etkisi ile termal dayanımın bir miktar arttığı görülmektedir. Aynı zamanda PMMA'daki karbonil grupları ile SiO_2 yüzeyinin hidroksil grupları arasındaki etkileşim ile termal kararlılığın arttığı düşünülmektedir. Zou ve Yoshida'nın [8] silika nanopartikül boyutunun PMMA'nın termal ayrışması üzerindeki etkisi hakkında yaptığı çalışma da bu durumu desteklemektedir.

Sentezlenen PLA/PMMA/ SiO_2 numunelerinin ısı özelliklerinin belirlenmesi için DSC analizleri yapılmıştır. DSC analizleri sonucunda sadece in-situ yöntemi ile üretilen 30:70 oranında %10 SiO_2 içeren PLA/PMMA/ SiO_2 için T_g değeri için belirlenebilmiştir,

PLA/PMMA/SiO₂ (%10) (30:70) numunesi için T_g değeri 116,39°C olarak gözlemlenmiştir. Bu değerin PMMA'nın T_g değerine yakın bir değer olmasının sebebi kütlece fazla miktarda PMMA içermesi ve PLA'nın zincir hareketlerini kısıtlaması sebebiyle açıklanabilir. Ayrıca T_g değerinin saf PMMA değerinden daha yüksek olması termal dayanımı arttırması hedeflenerek eklenen yüksek sıcaklık dayanımına sahip SiO₂ takviye malzemesinin etkisi ile olduğu düşünülmektedir. Diğer numunelerde T_g değerinin gözlemlenememesinin sebebi, interkalasyon durumunda moleküllerin iki boyutlu galerilere hapsolmesiyle ilgilidir. Bu hapsolme, moleküler hareketliliğin azalmasına ve cam geçişi sırasında gerekli olan segmental hareketlerin engellenmesine neden olur. Bu da, T_g değerinin belirgin bir şekilde gözlemlenmesini zorlaştırır [107]. Hao vd. [5] yaptığı çalışmada PLA/PMMA/silika nanokompozitlerinin katı durumda karışabilirliğini ve nanosilika eklenmesinin sadece camsı geçiş sıcaklığını arttırmakla kalmadığını, aynı zamanda camsı geçiş genişliğini de artırdığı belirtmişlerdir. Ancak yapılan çalışmada bu durum gözlemlenememiştir. Çözelti harmanlama ve in-situ yöntemi ile sentezlenen 30:70 oranında PLA:PMMA içeren PLA/PMMA/SiO₂ (%10) nanokompozitlerine ait T_m değerleri arasında yüksek oranda benzerlik görülmektedir. Bunun sebebi PMMA miktarının yüksek olmasıdır. Ancak PMMA oranı azaldığında ise in-situ yöntemi ile sentezlenen kütlece 50:50 oranında PLA:PMMA içeren PLA/PMMA/SiO₂ (%10) numunesinin T_m değeri çözelti harmanlama yöntemine göre daha yüksektir. Bu da, yüksek termal dayanıma sahip PLA/PMMA ve PLA/PMMA/SiO₂ sentezlemek için in-situ yönteminin tercih edilebileceğini göstermektedir.

Çözelti harmanlama ve in-situ yöntemi ile sentezlenen PLA/PMMA/SiO₂ nanokompozitlerini, PLA'nın ve PMMA'nın mekanik dayanımının incelenmesi Shore-D analizi ve çekme testi ile gerçekleştirilmiştir. Kuo vd. [4] poli(laktit)/poli(metil metakrilat)/silika kompozitlerinin fiziksel özellikleri ve kristalleşme davranışı üzerine yaptıkları çalışmada PLA'nın PMMA ile karıştırılmasının PLA/PMMA/SiO₂ kompozitlerinin çekme mukavemetini arttırdığını ve elde edilen kompozitlerin maksimum çekme mukavemetinin PMMA miktarıyla birlikte arttığını belirtmişlerdir. Aynı zamanda PLA/SiO₂ kompozitinin maksimum çekme mukavemeti değerinin saf PLA'ya göre yaklaşık 6.9 MPa daha düşük olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu düşüşün PLA'nın hidrolitik bozunmaya duyarlı olmasına ve nanosilika eklenmesinin neden olduğu stres yoğunlaştırıcı etkisine bağlamışlardır. Yapılan çalışmada da Shore-D analizine göre nanokompozitlerin sertlik değerlerinin PMMA:PLA oranından etkilendiği ve PLA oranı arttıkça sertlik değerinin azaldığı gözlenmiştir. Ancak PMMA ve SiO₂ miktarına bağlı olarak sertlik

değerindeki düşüş miktarının azaltılabileceği görülmüştür. In-situ yöntemi, genellikle çözelti harmanlama yöntemine kıyasla daha yüksek sertlik değerleri elde edilmesini sağlamıştır. Bu durum ise in-situ yönteminin daha homojen bir dağılım ile malzeme bütünlüğü sağlamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. In-situ yöntemi ile sentezlenen PLA/PMMA/SiO₂ (%2) (50:50), PLA/PMMA/SiO₂ (%10) (50:50) ve çözelti harmanlama yöntemi ile sentezlenen PLA/PMMA/SiO₂ (%10) (30:70) nanokompozitlerine ait çekme testi sonuçları Shore-D analizi sonuçlarını desteklemektedir. Çözelti harmanlama yöntemi ile sentezlenen PLA/PMMA/SiO₂ (%10) (30:70) yaklaşık 79 N kopma yükü ile 1,648 MPa'lık en yüksek maksimum çekme mukavemetine sahip nanokompozittir. Yapılan çalışmada PMMA miktarı arttıkça malzemenin maksimum çekme mukavemetinin ve kopma yükünün arttığı gözlemlenmiştir. Eşit miktarda SiO₂ içeren 50:50 oranlı PLA:PMMA içeren numunelerin 30:70 oranlı PLA:PMMA içeren numunelere göre daha düşük çekme mukavemetine sahip olması Kuo vd.'nin de [4] belirttiği gibi nanosilika eklenmesiyle ortaya çıkan gerilme yoğunlaştırıcı etkisinden ve PLA'nın hidrolitik bozunmaya karşı duyarlı olmasından kaynaklanabilir. PLA'nın PMMA ile karıştırılması, saf PLA'nın düşük kopma uzama değeri nedeniyle PLA/PMMA/SiO₂ kompozitlerinin kopma uzaması değerini azaltabilir. Ancak SiO₂ eklenmesi bu düşüş miktarını telafi etmektedir. Yine Kuo vd.'nin [4] yaptığı çalışmada SiO₂'nin küresel şekilleri ve pürüzsüz gözeneksiz yüzeyleri nedeniyle polimerlerde bir yağlayıcı gibi davranabileceğini, bunun da sürtünme katsayısını düşürebileceğini belirtmişlerdir. SiO₂'nin bu yağlama etkisi kayma ve sünek davranış temelinde, PLA/PMMA karışımlarına nanosilika parçacıkları dahil edilmesi, PLA/PMMA/SiO₂ kompozitlerinin tokluğunu artırabilir ve malzemeye sünek davranış kazandırabilir.

Belirli bir polimerin hidrolize duyarlılığını etkileyen faktörler arasında, polimerin kimyasal yapısından ve fiziksel durumundan etkilenen su geçirgenliği ve çözünürlüğü yer alır [112]. Su emme testi, polimerlerin hidrolitik bozunmaya uğrama eğilimini belirtmek için sıklıkla kullanılır. Polimerler suyu emebilir, şişebilir, hidrolize uğrayabilir ve daha sonra çevrede bozulabilir. Suyu emme eğiliminin yüksek olması, hidrolitik bozunma davranışının yüksek olduğunu gösterebilir [112]. Su absorpsiyon yüzdeleri bulgularına göre PLA:PMMA oranlarının ve SiO₂ katkılarının su absorpsiyon yüzdeleri üzerinde belirgin etkiler gösterdiğini ortaya koymaktadır. PLA miktarının ve SiO₂ katkısının artmasıyla birlikte su absorpsiyon oranlarında da artış eğilimi belirlenmiştir. PMMA'nın düşük % su absorpsiyonu değerleri bozunmaya karşı dirençli olduğunu göstermektedir. Ancak SiO₂ katkısı ile % su

emilimi artmıştır. Bu durum silikanın biyobozunurluğu olumlu yönde etkilediği göstermektedir.

Sentezlenen nanokompozitlerin biyobozunurluğu biyolojik ve enzimatik bozunma olarak incelenmiştir. Biyobozunurluk analizleri kütle kaybı tayini ile gerçekleştirilmiştir. Biyolojik bozunma için iki farklı toprak türü (humuslu toprak ve kaktüs toprağı), enzimatik bozunma için pH=7,4 olan fosfat tampon çözeltisi ve domuz pankreasından üretilen lipaz enzimi kullanılmıştır. 180 günlük biyolojik bozunma sonunda kaktüs toprağının humuslu toprağa göre daha iyi bir bozunma ortamı oluşturduğu gözlemlenmiştir. Nikolic vd. [113] yaptığı polistiren-aşı-nişasta kopolimerlerinin üç farklı toprak tipinde biyobozunması çalışmasında farklı topraklarda biyolojik parçalanmadan sorumlu mikroorganizmaların, aynı koşullar altında farklı aktivite ve biyolojik parçalanma verimliliği gösterdiğini ve en yüksek ağırlık kaybının kaktüs toprağından elde edildiğini belirtmişlerdir. PLA'nın bozunması iki aşamada gerçekleşir. İlk aşama bozunmada hidroliz gerçekleşir ve yüksek molekül ağırlığına sahip PLA zincirleri daha düşük molekül ağırlıklı oligomerlere hidrolize olur. Bu reaksiyon sıcaklık ile nemden etkilenir, asit veya bazlar tarafından hızlandırılabilir. İkinci aşamada ise toprakta bulunan mikroorganizmalar bu düşük molekül ağırlıklı bileşenleri CO₂, su ve humusa dönüştürerek bozunma sürecini tamamlar. Bu süreçte, toprak içindeki mikroorganizmalar ve PLA plakalarının gömüldüğü saksıların haftada bir sulanması ve eşit derecede güneş ışığına maruz bırakılması, PLA'nın bozunmasını hızlandırır [114]. In-situ yöntemine ait numuneler sergiledikleri homojen yapı ve malzeme bütünlüğü ile nispeten heterojen yapıli çözelti harmanlama numunelerine göre daha fazla kütle kaybı göstermişlerdir. En yüksek % 34,37 kütle kaybı in-situ yöntemi ile sentezlenen ve kaktüs toprağına gömülen PLA/PMMA/SiO₂ (10) (70:30) nanokompozitinde gözlemlenmiştir. SiO₂ katkısının bozunmaya olumlu etkisi biyobozunur özelliğe sahip olmayan PMMA'nın % kütle kayıp miktarlarının kütlece farklı oranlarda silika içeren PMMA'lara ait değerler ile karşılaştırılmasıyla görülmektedir. PMMA, biyobozunur olmamakla birlikte, diğer biyobozunur polimerlerle karıştırıldığında biyobozunurluğu artar. Nanokompozitlerde SiO₂ ve PLA oranının artmasıyla birlikte kütle kayıplarında artış görülmüştür. Ayrıca nanokompozit içerisinde SiO₂ varlığının PLA'nın biyobozunurluğunu arttırdığı/hızlandığı söylenebilir.

Enzimatik bozunma sürecinde lipaz enzimi ile birlikte kullanılan fosfat tampon çözeltisinin biyobozunmayı hızlandığı görülmektedir. PLA'nın hidrolitik bozunmaya karşı hassas

olması fosfat tampon çözeltisinde hidrolize uğramasına neden olmaktadır. Wang vd [115] yaptığı lipazın poli(laktik asit) lifleri üzerindeki etkileri çalışmasında L3126 ve Lipex 100L olmak üzere iki tip lipaz kullanmışlardır. Lipaz L3126 enziminin, lipaz Lipex 100L'ye göre poli(laktik asit) fibere karşı daha yüksek biyolojik parçalanma yeteneği gösterdiğini, optimum sıcaklığın 45°C ve pH'nın 8,5 olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca SEM analizi görüntüleri ile PLA yüzeyindeki bozunmaların gözlemlenebileceğini belirtmişlerdir. Yapılan bu tez çalışmasında da Lipaz L3126 enzimi kullanılmıştır ve enzimatik denagrasyon çözeltileri oda sıcaklığında (30°C ve üzeri) inkübasyona bırakılmıştır. Fosfat tampon varlığında, karışımlar başlangıçta hidrolize olur ve ardından enzimatik bozunma gerçekleşir. Enzimatik bozunma sürecinde PLA numunelerinin biyobozunurluk özelliği açıkça görülmektedir. Biyobozur özelliğe sahip olmayan PMMA ise PLA ile karıştırılarak biyobozunurluk özelliği kazandırılmaya çalışılmış ve sonuçlara göre başarılı olduğu söylenebilir. Numunedeki PLA miktarı arttıkça enzimatik bozunmanın arttığı gözlenmiştir. SiO₂ içermeyen farklı oranlardaki (30:70, 50:50 ve 70:30) PLA:PMMA numunelerine SiO₂ takviyesi enzimatik bozunmayı arttırmıştır. Ayrıca nanokompozitlerde SiO₂ takviyesinin artmasıyla kütle kayıplarının da arttığı tespit edilmiştir. Saf PLA'nın 15. gün sonunda kütle kaybı %4,4 iken, %10 SiO₂ içeren PLA/PMMA (70:30) nanokompozit numuneleri, çözelti harmanlama yönteminde %4,83, in-situ yönteminde ise %5,17 kütle kaybı ile en yüksek bozunma oranını göstermiştir. Benzer şekilde numune içerisindeki PLA oranının artmasıyla birlikte kütle kayıplarında artış gözlenmiştir. SiO₂ takviyesi PLA'nın biyobozunurluk özelliğini hızlandırmış ve PMMA'nın yavaşlattığı bozunma oranını telafi etmiştir. Ayrıca saf PMMA'nın 15 gün sonunda kütle kaybı %0,55 iken içerisine eklenen SiO₂ miktarıyla orantılı olarak % kütle kaybı değerlerinde artış gözlenmiştir. Çözelti harmanlama ve in-situ yöntemi ile sentezlenen numunelerin biyobozunurlukları karşılaştırıldığında, in-situ yöntemi ile sentezlenen numunelerin daha yüksek kütle kaybı yaşadığı görülmüştür. 15 gün sonunda en yüksek kütle kaybının olduğu in-situ yöntemiyle sentezlenen PLA/PMMA/SiO₂ (10) (70:30) nanokompozitinin biyolojik bozunma ve enzimatik bozunma değerlerinin karşılaştırılmasıyla enzimatik bozunmanın biyolojik bozunmadan yaklaşık 2 kat daha hızlı olduğu söylenebilir.

Sentezlenen numunelerin biyobozunma öncesinde ve bozunma süresince ışık mikrosbu ile görüntüleri çekilmiştir. Bozunma öncesi ışık mikroskobu görüntüleri, in-situ yöntemi ile sentezlenen numunelerin yüzeylerinin daha pürüzsüz olduğunu göstermektedir. Bu da in-situ yöntemiyle sentezlenen numunelerin daha homojen bir yapıya sahip olduğunu kanıtlar

niteliktedir. 60, 120 ve 180 gün sonundaki bozunma görüntülerinde görülen siyahlıklar ise zamanla artan bozunma ile yüzeyde oluşan boşluklara yerleşen toprağı göstermektedir. Gün sayısına paralel olarak artan toprak miktarı, biyobozunurluk analizlerinde günlere göre artan % kütle kaybını desteklemektedir.

Nanodolguların polimer matrisindeki dispersiyonunun, polimerin fiziksel özelliklerini etkilediğı iyi bilinmektedir. Nanodolguların homojen bir şekilde dağılması ve nanodolgular ile polimer matrisi arasındaki optimum etkileşimler, polimer matrisinin termal, mekanik ve reolojik özelliklerini etkili bir şekilde iyileştirebilir. Yapılan bu çalışmada SEM görüntüleri incelendiğinde PLA/PMMA karışımı tipik bir tek faz morfolojisi göstermekte olup, PLA ve PMMA arasında iyi bir karışabilirlik olduğunu göstermektedir. Ayrıca çözelti harmanlama yöntemi ve in-situ yöntemi ile üretilen nanokompozitler ile karşılaştırıldığında, in-situ yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin tek faz morfolojisine daha yakın olduğu ve daha homojen bir karışım oluşturduğu görülmektedir. Çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen numunelerde ise SiO₂ partikülleri daha heterojen bir dağılım sergilemiştir. Bu durum aynı zamanda silika parçacıklarının miktarının arttıkça sürekli fazın daha az belirgin hale gelmesi ve nodüler yapının artması ile açıklanabilir. Bulgular Hao vd.'nin [5] yaptığı çalışmadaki SEM görüntüleri ile benzerlik göstermektedir.



8. SONUÇ

Bu çalışmada, nano boyutlarda olup PLA/PMMA yapısına katılan SiO₂ ile malzemenin kullanım ömrü boyunca mekanik ve termal dayanımının artırılması, oluşturulan plakaların toprağa gömülmesi işlemi sırasında SiO₂'nin su tutma özelliği sayesinde malzemenin su absorpsiyon kapasitesinin artması ve biyobozunmayı hızlandırması, PLA kullanılarak doğada kısa sürede bozunabilen ve çevreyi daha az kirleten biyobozunur malzeme üretilmesi amaçlanmıştır.

Bu çalışma kapsamında, PLA katkılı PMMA/SiO₂ nanokompozitlerinin mekanik, termal ve yüzey özelliklerinin artan SiO₂ katkısıyla önemli ölçüde iyileştirildiği, PLA/PMMA kompozitine kıyasla belirgin gelişmeler sağlandığı gözlemlenmiştir. Bu iyileştirmede, modifiye edilmiş SiO₂ nano parçacıklarının polimer matris içerisinde düzgün bir dağılım sergilemesi ve polimer yapısına entegrasyonu önemli bir rol oynamaktadır. Ayrıca, PLA miktarının artışı mekanik ve termal dayanımı olumsuz yönde etkilerken, biyobozunurluk üzerinde pozitif bir etkisi olduğu belirlenmiştir.

Nanokompozit sentezinde kullanılan in-situ ve çözelti harmanlama yöntemlerinin karşılaştırılmasında, in-situ yöntemi ile sentezlenen nanokompozitlerin mekanik dayanımının ve % kütle kaybı oranının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Takviye malzemesi olarak kullanılan SiO₂'nin hem biyobozunurluk özelliklerini iyileştirdiği hem de termal özellikler üzerinde olumlu etki gösterdiği görülmüştür ve mekanik dayanım üzerinde de etkisi olduğu tespit edilmiştir.

Çalışma esnasında gerçekleştirilen Shore-D sertlik testleri, SiO₂ miktarının artmasıyla malzemenin sertliğini düşürdüğü gözlemlenmiştir. TGA analizlerinde, SiO₂ miktarının artışıyla termal dayanımın arttığı gözlemlenmiştir. Toprağa gömülen plakaların incelenmesi sonucunda, SiO₂ katkısının artmasıyla PLA/PMMA kopolimerine kıyasla daha fazla bozunma meydana geldiği ve bozunmanın artan PLA miktarıyla doğru orantılı olarak arttığı tespit edilmiştir. Bu bulgular, SiO₂'nin PLA/PMMA nanokompozitlerinin özelliklerini iyileştirmede etkili bir katkı maddesi olduğunu ve biyobozunur özelliklerini artırdığını göstermiştir.

Sonuç olarak, bu çalışma, PLA ve SiO₂ katkısının PMMA polimerinin doğal eksikliklerini gidermede ve çevre dostu biyobozunur nanokompozit malzemelerin geliştirilmesinde önemli katkılar sunduğunu ortaya koymaktadır. Bu bulgular, gelecekteki araştırmalar ve uygulamalar için umut verici sonuçlar sunmaktadır.

Ambalaj sektöründe fazlaca kullanılan PMMA'yı biyolojik olarak parçalanabilen PLA ile karıştırarak petrol bazlı polimer kullanım miktarını azaltarak, biyobozunur hale getirdiğimiz ürünün SiO₂ takviyesi ile malzeme performansını koruyarak doğada kısa sürede yok olacak çevreci bir ürün oluşturulması amacına ulaşılmıştır.



9. ÖNERİLER

Bu çalışmada, polimer ve nanokompozit sentez süreçlerinde reaksiyon sırasında ortaya çıkan ekzotermik etkiler nedeniyle reaktör içi sıcaklığın kontrol edilmesi büyük önem taşımaktadır. Sıcaklığın ani dalgalanmalar göstermesi, sentezlenen malzemenin kalitesini olumsuz etkileyebilir. Bu sebeple, sıcaklık kontrolünün daha güvenilir bir şekilde sağlanabilmesi için ceketli reaktörlerin kullanılması önerilmektedir. Ceketli reaktörler, sıcaklık dalgalanmalarını minimize ederek polimer yapısının zarar görme riskini azaltmakta ve daha güvenilir veriler elde edilmesine olanak tanımaktadır. Bu şekilde, manuel kontrol yerine otomatik sıcaklık kontrol sistemleriyle donatılmış reaktörlerin kullanımı, sentezlenen malzemelerin kalitesini artırmak için kritik bir adım olarak değerlendirilmektedir.

Biyolojik bozunma analizlerinde kütle kaybının doğru bir şekilde belirlenmesi amacıyla, topraktan çıkarılan numunelerin temizlenmesi sırasında ince uçlu ve ekstra yumuşak bir fırçanın kullanılması önerilmektedir. Numune yüzeyindeki toprak kalıntılarının uzaklaştırılması esnasında, malzeme kaybını minimum düzeyde tutmak ve malzemeye zarar vermemek, elde edilecek analiz sonuçlarının doğruluğu açısından kritik öneme sahiptir.

Enzimatik bozunma analizlerinde, fosfat tampon çözeltisinin pH değeri ile enzimin optimum çalışma pH değerinin uyumlu olmasına özen gösterilmelidir. Ayrıca, ortam sıcaklığının kontrol edilmesi gerekmektedir; zira yüksek sıcaklıklar, bozunma miktarını artırabilir. Bu koşulların uygun şekilde sağlanması, elde edilecek analiz sonuçlarının güvenilirliğini artıracaktır.

Biyobozunurluk analizlerinde, saf su ile temizlenen numunelerin yeterli süre boyunca vakum etüvde kurutulması, analiz sonuçlarının doğruluğu açısından önemlidir. Aksi takdirde, malzemeden tamamen uzaklaştırılamayan su, analiz sonuçlarında yanıltıcı etkilere yol açabilir.



KAYNAKLAR

1. Jonoobi, M., Harun, C., Mathew, A. P., Oksman, K. (2010). Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. *Composites Science and Technology*, 70(12), 1742-1747.
2. Vega-Gonzalez, A., Subra-Paternault, P., Lopez-Periago, A. M., Garcia-Gonzalez, C. A., Domingo, C. (2008). Supercritical CO₂ antisolvent precipitation of polymer networks Of L-PLA, PMMA and PMMA/PCL blends for biomedical applications. *European Polymer Journal*, 44(4), 1081-1094.
3. Fischer, B., Ziadeh, M., Pfaff, A., Breu, J., Altstadt, V. (2012). Impact of large aspect ratio, shear-stiff, mica-like clay on mechanical behaviour of PMMA/clay nanocomposites. *Polymer*, 53(15), 3230-3237.
4. Kuo, M. C., Wu, J., Chen, C. (2015). Physical properties and crystallization behavior of poly(lactide)/poly(methyl methacrylate)/silica composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(32), 42378(1-9).
5. 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(15), 57-65.
6. Wang, H., Shu, L., and Jiang, S. (2009). Preparation of Poly(lactic acid)/Poly(methyl methacrylate)/Silicon Dioxide Degradable Hybrid Electrolytes. *Journal of Applied Polymer Science*, 117(5), 2790–2794.
7. Palma-Ramirez, D., Torres-Huerta, A. M., Dominguez-Crespo, M.A., Ponce-Hernandez, J. S., Brachetti-Sibaja, S. B., Rodri'guez-Salazar, A.E., Urdapilleta-Inchaurregui, V. (2021). An assembly strategy of polylactic acid (PLA)-SiO₂ nanocomposite embedded in polypropylene (PP) matrix. *Journal of Materials Research And Technology*, 14, 2150-2164.
8. Zou, D. Q. ve Yoshida, H. (2010). Size effect of silica nanoparticles on thermal decomposition of PMMA. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 99(1), 21–26.
9. Boulterba, D. and Zoukel, A. (2021). Poly(methyl methacrylate)/SiO₂ nanocomposites: Effects of the molecular interaction strength on thermal properties. *Polymers and Polymer Composites*, 29(9), 49–56.
10. Duong, H. L., and Chen, P. C. (2017). A bonding method between poly(lactic acid) (pla) and poly(methyl methacrylate) (pmma) for microfluidic chips. *Transducers*, 18(22), 1273-1276.
11. Mangin, R., Vahabi, H., Sonnier, R., Chivas-Joly, C., 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
12. Cometa, S., Sabbatini, L. (Editörler). (2022). *Polymer Surface Characterization* (İkinci Baskı). Berlin: De Gruyter, 1-7.

13. Bhatia, S. (2016). *Natural Polymer Drug Delivery Systems*. İsviçre: Springer Nature, 95-115.
14. Saldívar-Guerra, E. ve Vivaldo-Lima, E. (2013). *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*. Amerika Birleşik Devletleri: John Wiley & Sons, Inc., 1–14.
15. Dubé, M. A., Saldívar-Guerra, E. ve Zapata-González, I. (2013). *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*. Amerika Birleşik Devletleri: John Wiley & Sons, Inc., 105–125.
16. Van Krevelen, D. W. ve Te Nijenhuis, K. (2009). *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions* (Dördüncü Baskı). Hollanda: Elsevier Science, 16.
17. Saçak, M. (2014). *Polimer Teknolojisi* (Üçüncü Baskı). Ankara: Gazi Kitabevi, 568.
18. Hadjichristidis, N., Pispas, S. ve Floudas G. (2003). *Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications*. Amerika Birleşik Devletleri: Wiley.
19. Müller, H. E. ve Matyjaszewski, K. (Editörler). (2010). *Controlled and Living Polymerizations: Methods and Materials*. Almanya: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 445–492.
20. Bae, B., Miyatake, K. ve Watanabe, M. (2010). Sulfonated Poly(arylene ether sulfone ketone) Multiblock Copolymers with Highly Sulfonated Block. Synthesis and Properties. *Macromolecules*, 43(6), 2684–2691.
21. Yamada, T. ve Suginome, M. (2010). Synthesis of Helical Rod–Coil Multiblock Copolymers by Living Block Copolymerization of Isocyanide and 1,2-Diisocyanobenzene Using Arylnickel Initiators. *Macromolecules*, 43(9), 3999–4002.
22. Canevarolo, Jr. V. S. (2019). *Polymer Science A Textbook for Engineers and Technologists*. Almanya: Hanser, 121-138.
23. Kumbar, S. G., Laurencin C. ve Deng M. (Editörler). (2014). *Natural and Synthetic Biomedical Polymers* (Birinci Baskı). Amerika Birleşik Devletleri: Elsevier Science, 3-6.
24. Iqbal, S. ve Ahmad, S. (2018). Recent development in hybrid conducting polymers: Synthesis, applications and future prospects. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 60, 53-84.
25. Mark, H. F. (2004). *Encyclopedia of Polymer Science And Technology* (Üçüncü Baskı). Amerika Birleşik Devletleri: Wiley-Interscience, 3580.
26. Baysal, B. (1981). *Polimer Kimyası* (Birinci Baskı). Türkiye: Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 100.
27. Odian, G. (2004). *Principles of Polymerization*, (Dördüncü Baskı). Amerika Birleşik Devletleri: Wiley-Interscience, 1-38.

28. Vivaldo-Lima, E. ve Saldívar-Guerra, E. (Editörler). (2013). *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 426-434.
29. Gürü, M. ve Yalçın, H. (2006). *Malzeme Bilgisi (Birinci Baskı)*. Türkiye: Palme Yayıncılık, 320-327.
30. 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.
31. Savaşçı, Ö.T., Uyanık, N. ve Akovalı, G. (1998). *Plastikler ve Plastik Teknolojisi*. Türkiye: Çantay Kitabevi, 7-13, 17-20, 365-366.
32. Andrady, A. L. (Editör). (2003). *Plastics and the Environment*. Amerika Birleşik Devletleri: John Wiley & Sons, Inc, 359.
33. Kumar, A. A., Karthick, K. ve Arumugam, K. P. (2011). Properties of biodegradable polymers and degradation for sustainable development. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 2(3), 164-167.
34. Uzunlar, A. (2019). *Poli(2-Metil Propiyolakton) Sentezi, Karakterizasyonu ve Biyobozunurluğunun İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ordu.
35. Köksal, Ö., Aydın Er, B., Ardalı, Y. ve Sağlam, M. (2019). Biyoplastiklerin biyodegradasyonu. *Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 4(2), 151-167.
36. Chamy, R. ve Rosenkranz, F. (Editörler). (2013). *Biodegradation - Life of Science*. Hırvatistan: Intech, 3-9.
37. Yoruç A. B. H. ve Uğraşkan V. (2017). Yeşil Polimerler ve Uygulamaları., *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri ve Mühendislik Dergisi*, 17(1), 318-337.
38. Van de Velde, K. ve Kiekens, P. (2002). Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications. *Polymer Testing*, 21(4), 433-442.
39. Rouilly, A. ve Rigal, L. (2002). Agro-materials: a bibliographic review. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 42(4), 441-479.
40. Doppalapudi, S., Jain, A., Khan, W. ve Domb, A. J. (2014). Biodegradable polymers—an overview. *Polymers for Advanced Technologies*, 25(5), 427-435.
41. Li, Z., Yang, J. ve Loh, X. J. (2016). Polyhydroxyalkanoates: opening doors for a sustainable future. *NPG Asia Materials*, 8(4), 265.
42. Hu, J., Sun, X., Ma, H., Xie, C., Chen, Y. E. ve Ma, P. X. (2010). Porous nanofibrous PLLA scaffolds for vascular tissue engineering. *Biomaterials*, 31(31), 7971.
43. Altalhi, T. (Editör). (2022). *Biodegradable Materials and Their Applications*. Amerika Birleşik Devletleri: John Wiley & Sons, Inc, 674-682.

44. Levy, G. M. (1993). *Packaging in the Environment*. Birleşik Krallık: Blackie Academic & Professional, 34-52.
45. Menzel, C., González-Martínez, C., Chiralt, A. ve Vilaplana, F. (2019). Antioxidant starch films containing sunflower hull extracts. *Carbohydrate Polymers*, 214, 142-151.
46. Duan, Z., Thomas, N. L. ve Huang, W. (2013). Water vapour permeability of poly (lactic acid) nanocomposites. *Journal of Membrane Science*, 445, 112-118.
47. Iotti, M., Fabbri, P., Messori, M., Pilati, F. ve Fava, P. (2009). Organic–inorganic hybrid coatings for the modification of barrier properties of poly (lactic acid) films for food packaging applications. *Journal of Polymers and the Environment*, 17, 10-19.
48. Lanzotti, A., Martorelli, M., Maietta, S., Gerbino, S., Penta, F. ve Gloria, A. (2019). A comparison between mechanical properties of specimens 3D printed with virgin and recycled PLA. *Procedia Cirp*, 79, 143-146.
49. İnternet: Bioplastics market development update 2023 URL: <https://www.european-bioplastics.org/market/#> Son Erişim Tarihi: 30.05.2024
50. Şahin, Y. (2000). *Kompozit malzemelere giriş*. Ankara: Gazi Kitabevi, 1, 65-67.
51. Lakshmikanthan, A., Angadi, S., Malik, V., Saxena, K. K., Prakash, C., Dixit, S. ve Mohammed, K. A. (2022). Mechanical and tribological properties of aluminum-based metal-matrix composites. *Materials*, 15(17), 6111.
52. Kulak Taştemürlü, A. D. (2010). *İletken Polimer Sentezi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1-147.
53. Akarsu, U. (2011). *Biyobozunur Polimer Nanokompozit Geliştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1-103.
54. Saçak, M. (2005). *Polimer Teknolojisi*. Gazi Kitabevi: Ankara, 276-292.
55. Şahin, Y. (2006). *Kompozit Malzemelere Giriş*. (İkinci Baskı). Seçkin Yayıncılık: Ankara, 27-29, 99-106, 330-332.
56. Kaya, A. İ. (2015). *Atık Kağıtların Geri Kazanılmış Liflerden Kompozit Malzeme Üretim Olanaklarının Araştırılması*. Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi, Isparta, 225.
57. Demirel, A. (2007). *Karbon Elyaf Takviyeli Epoksi Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 18-21.
58. Beşergil, B. (2008). *Polimer Kimyası*. (İkinci Baskı). Ankara: Gazi Kitapevi, 490.
59. Krenkel, W., Naslain, R. ve Schneider, H. (Editörler). (2001). *High Temperature Ceramic Matrix Composites*. Münih: WILEY- VCH Verlag GmbH., 257-262.
60. Fantozzi, G., Orange, G. ve Rouby, D. (1988). Mechanical behaviour of ceramic matrix composites. *Phase Transitions*, 13(1-4), 165–198.

61. Kumar, A.P., Depan, D., Tomer, N.S. ve Singh, R.P. (2009). Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization—Trends and future perspectives. *Progress in Polymer Science*, 34(6), 479–515.
62. Ouji, H. A. A. (2013). *Polistiren/Magnesyumhidroksit Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 30-31.
63. Wang, Z.L., Liu, Y. ve Zhang, Z. (2003). *Handbook of nanophase and nanostructured materials, materials systems and applications (II)*. (Dördüncü Baskı). New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 76-91.
64. Uzunoğlu, T. (2022). *PMMA/PLA Esaslı Biyobozunur Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 39-40.
65. Ajayan, P. M., Schadler, L. S. ve Braun, P. V. (2006). *Nanocomposite Science And Technology*. Mörlenbach: John Wiley & Sons., 95-102.
66. Harris, P. J. (2009). *Carbon Nanotube Science: Synthesis, Properties And Applications*. (Birinci Baskı). New York: Cambridge Üniversitesi Yayınları, 110-117.
67. Schmid, G. (Editör). (2004). *Nanoparticles: From Theory to Application*. (Birinci Baskı). Mörlenbach: John Wiley & Sons., 132-140.
68. Vivaldo-Lima, E. ve Saldívar-Guerra, E. (Editörler). (2013). *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 585.
69. İnternet: Partikül takviyeli polimer nanokompozitlerin tipik yapısı 2023 URL: http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/blog-page_71.html Son Erişim Tarihi: 10.06.2024
70. Alexandre, M. ve Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials science and engineering: R: Reports*, 28(1-2), 1-63.
71. Verma, R. K., Kesarwani, S., Xu, J. ve Davim, J. P. (Editörler). (2024). *Polymer Nanocomposites: Fabrication to Applications*. (Birinci Baskı). Florida: CRC Press, 10-12.
72. Darwish, M. S., Mostafa, M. H. ve Al-Harbi, L. M. (2022). Polymeric nanocomposites for environmental and industrial applications. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(3), 1023.
73. Fischer, H. (2003). Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. *Materials Science and Engineering: C*, 23(6-8), 763-772.
74. Belgacem, M. N. ve Gandini, A. (Editörler). (2008). *Monomers, Polymers and Composites From Renewable Resources*. (Birinci Baskı) Amsterdam: Elsevier, 433-450.
75. Lim, L. T., Auras, R. ve Rubino, M. (2008). Processing Technologies For Poly (lactic acid). *Progress in Polymer Science*, 33(8), 820-852.

76. Biron, M. (2018). *Thermoplastics And Thermoplastic Composites*. (Üçüncü Baskı). Massachusetts: William Andrew, 432-448.
77. Ali, U., Karim, K. J. B. A. ve Buang, N. A. (2015). A review of the properties and applications of poly (methyl methacrylate)(PMMA). *Polymer Reviews*, 55(4), 678-705.
78. Iler, R. K. (1979). *The chemistry of Silica, Solubility, Polymerization. Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, New York: John Wiley and Sons Ltd., 866.
79. Leite F.H.G., Almeida T.F., Faria Jr R.T. ve Holanda J.N.F. (2014). Synthesis and characterization of calcium silicate insulating material using avian eggshell waste. *Ceramics International*, 43(5), 4674–4679.
80. Singh, M. K. ve Singh, A. (2021). *Characterization of Polymers and Fibers*. Cambridge: Woodhead Publishing, 201,223,295.
81. Thomas, S., Grohens, Y. ve Jyotishkumar, P. (Editörler). (2014). *Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 395,399.
82. Sapsford, K. E., Tyner, K. M., Dair, B. J., Deschamps, J. R. ve Medintz, I. L. (2011). Analyzing nanomaterial bioconjugates: a review of current and emerging purification and characterization techniques. *Analytical Chemistry*, 83(12), 4453-4488.
83. Thangadurai, T. D., Nandhakumar, M., Thomas, S. ve Nzihou, A. (2022). *Polymer Nanocomposites for Energy Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 65.
84. Hemsley, D. A. (Editör). (1989). *Applied Polymer Light Microscopy*. (Birinci Baskı). New York: Elsevier Applied Science, 185-186.
85. İnternet: Shore Hardness Test ASTM D2240 URL: <https://www.zwickroell.com/industries/plastics/thermoplastics-and-thermosetting-molding-materials/hardness-testing/shore-hardness-test/> Son Erişim Tarihi: 12.06.2024
86. İnternet: Shore-D sertliği nedir? URL: <https://www.teknikurunler.com/shore-sertligi-nedir/> Son Erişim Tarihi: 12.06.2024
87. ASTM D2240-15: Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness. Pennsylvania: ASTM International.
88. Joban, T. O. (2018). *Structural Characterization, Tensile Strength, Thermal and Electrical Conductivities of Al-0.25Zr And Al-0.25Zr-0.1Nb Alloys*. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 12.
89. Amjadi, M. ve Fatemi, A. (2020). Tensile behavior of high-density polyethylene including the effects of processing technique, thickness, temperature, and strain rate. *Polymers*, 12(9), 1857.
90. Mittal, V. (Editör). (2012). *Characterization Techniques for Polymer Nanocomposites*. Weinheim: Wiley-VCH, 323-336.

91. Kumar, A. A., Karthick, K. ve Arumugam, K. P. (2011). Properties of biodegradable polymers and degradation for sustainable development. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 2(3), 164-167.
92. Sohrabi-Kashani, L., Zolriasatein, A. ve Yekta, B. E. (2023). Effect of silica nanoparticles modified with different concentrations of stearic acid on microstructure, mechanical and electrical properties of RTV-2 silicone rubber nanocomposite. *Asian J. Nanoscience and Materials*, 6, 16-32.
93. Sohrabi-Kashani, L., Zolriasatein, A. ve Yekta, B. E. (2022). Synthesis of silica nanoparticles from water glass for preparing hydrophobic RTV1 silicone rubber-SiO₂ nanocomposite. *Bulletin of Materials Science*, 45(3), 163.
94. Ghadiri, H. (2017). *Polimetil Metakrilat/Çinko Oksit Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 69-70.
95. Herman L. Wagner (1987), The Mark-Houwink-Sakurada Relation for Poly(Methyl Methacrylate), *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 16(2), 165.
96. Kister, G., Cassanas, G. ve Vert, M. (1998). Effects of morphology, conformation and configuration on the IR and Raman spectra of various poly(lactic acid)s. *Polymer*, 39(2), 267-273.
97. Abu Hassan Shaari, H., Ramli, M. M., Abdullah, M. M. A. B., Mohtar, M. N., Abdul Rahman, N., Ahmad, A. ve Rusydi, F. (2022). Effects of polymerization time towards conductivity and properties of poly (methyl methacrylate)/polyaniline (PMMA/PANi) copolymer. *Sustainability*, 14(14), 8940.
98. Dusankova, M., Pummerova, M. ve 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.
99. Haastrup, S., Bødker, M. S., Hansen, S. R., Yu, D. ve Yue, Y. (2018). Impact of amorphous micro silica on the CSH phase formation in porous calcium silicates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 481, 556-561.
100. Teoh, E. L., Mariatti, M. ve Chow, W. S. (2016). Thermal and flame resistant properties of poly (lactic acid)/poly (methyl methacrylate) blends containing halogen-free flame retardant. *Procedia Chemistry*, 19, 795-802.
101. Behera, K., Chang, Y. H., Liu, C. Y. ve Chiu, F. C. (2022). PMMA-driven morphology modification and dramatic improvement in ductility for PVDF/PLA blends. *Polymer*, 252, 124930.
102. Uzunoğlu, T. ve Altınten, A. (2024). PMMA/PLA/Kil biyobozunur nanokompozit sentezi ve karakterizasyonu. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 39(4), 2163-2176.
103. Gonzalez-Garzon, M., Shahbikian, S. ve Huneault, M. A. (2018). Properties and phase structure of melt-processed PLA/PMMA blends. *Journal of Polymer Research*, 25, 1-13.

104. 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.
105. Rosli, N. A., Ahmad, I., Anuar, F. H. ve Abdullah, I. (2019). Application of polymethylmethacrylate-grafted cellulose as reinforcement for compatibilised polylactic acid/natural rubber blends. *Carbohydrate Polymers*, 213, 50-58.
106. Barari, M. ve Sharifi-Sanjani, N. (2008). Synthesis of poly (methyl methacrylate)/silica nanocomposite through emulsion polymerization using dimethylaminoethyl methacrylate. *Journal of Applied Polymer Science*, 110(2), 929-937.
107. Bikiaris, D., Karavelidis, V. ve Karayannidis, G. (2006). A new approach to prepare poly (ethylene terephthalate)/silica nanocomposites with increased molecular weight and fully adjustable branching or crosslinking by SSP. *Macromolecular Rapid Communications*, 27(15), 1199-1205.
108. Ahmad, M. B., Gharayebi, Y., Salit, M. S., Hussein, M. Z. ve Shameli, K. (2011). Comparison of in situ polymerization and solution-dispersion techniques in the preparation of polyimide/montmorillonite (MMT) nanocomposites. *International Journal of Molecular Sciences*, 12(9), 6040-6050.
109. Bhat, D. K. ve Kumar, M.S. (2006). Biodegradability of PMMA blends with some cellulose derivatives. *J Polym Environ*, 14, 385–392.
110. Nikolic, V., Velickovic, S. ve Popovic, A. (2014). Biodegradation of polystyrene-graft-starch copolymers in three different types of soil. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 9877-9886.
111. İskender, D. (2023). *Polilaktik Asit/Poli(Stiren-Ko-Metil Metakrilat)/Kil Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 87-88.
112. Wang, Q., Su, L., Fan, X., Yuan, J., Cui, L. ve Wang, P. (2009). Effects of lipase on poly (lactic acid) fibers. *Fibers and Polymers*, 10, 333-337.



EK-1. KPS ve SDS Miktarı Hesaplamaları

MMA: 100 ml

MMA yoğunluğu: 0,940 g/ml

MMA moleküler ağırlığı: 100,121 g/mol

MMA'ya göre 1:200 molar oranı

KPS moleküler ağırlığı: 270,32 g/mol

$$100 \text{ ml} \times 0,940 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \times \frac{1}{100,121} \frac{\text{mol}}{\text{g}} \times = 0,9389 \text{ mol MMA}$$

$$\frac{x}{0,9389 \text{ mol MMA}} \frac{\text{mol KPS}}{\text{mol MMA}} = \frac{1}{200} \quad x = 0,00469 \text{ mol KPS}$$

$$0,00469 \text{ mol} \times 270,32 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = \mathbf{1,268 \text{ g KPS}}$$

MMA'ya göre kütlece %3 SDS

$$100 \text{ ml} \times 0,940 \frac{\text{g}}{\text{ml}} = 94 \text{ g MMA}$$

$$\frac{x}{94 \text{ g MMA}} \frac{\text{g SDS}}{\text{g MMA}} = \frac{3}{100} \quad x = \mathbf{2,82 \text{ g SDS}}$$

EK-2. Kütlece Yüzde SiO₂ Miktarının Hesaplanması

MMA'ya göre kütlece %2 SiO₂

$$100 \text{ ml} \times 0,940 \frac{\text{g}}{\text{ml}} = 94 \text{ g MMA}$$

$$\frac{x \text{ g SiO}_2}{94 \text{ g MMA}} = \frac{2}{100} \quad x = \mathbf{1,88 \text{ g SiO}_2}$$

MMA'ya göre kütlece %5 SiO₂

$$\frac{x \text{ g SiO}_2}{94 \text{ g MMA}} = \frac{5}{100} \quad x = \mathbf{4,7 \text{ g SiO}_2}$$

MMA'ya göre kütlece %10 SiO₂

$$\frac{x \text{ g SiO}_2}{94 \text{ g MMA}} = \frac{10}{100} \quad x = \mathbf{9,40 \text{ g SiO}_2}$$

EK-3. Yüzde Monomer Dönüşüm Hesaplamaları

SDS miktarı: 2,82 g

KPS miktarı: 1,268 g

MMA miktarı: 94 g

V_T (Toplam Hacim): 350 ml

V_N (Alınan Numune Hacmi): 5 ml

SiO₂ miktarı %0 : 0

SiO₂ miktarı %2 : 1,88 g

SiO₂ miktarı %5 : 4,7 g

SiO₂ miktarı %10 : 9,4 g

% Dönüşüm = $(P / (MMA + SDS + KPS + SiO_2)) * (V_T / V_N) * 100$

P: Polimer ağırlığı (g)

MMA: Reaksiyon başlangıcındaki MMA monomer miktarı (g)

SDS: Reaksiyon başlangıcındaki SDS miktarı (g)

KPS: Reaksiyon başlangıcındaki KPS miktarı (g)

SiO₂: Modifiye edilmiş silika miktarı (g)

V_T : Toplam reaksiyon hacmi (ml) (350 ml)

V_N : Alınan numune hacmi (ml) (5 ml)

PMMA yüzde monomer dönüşüm hesabı:

1. Saat

$$(0,2480/(94+2,82+1,268+0))*(350/5)*100 = \% 17,70$$

2. Saat

$$(0,3688/(94+2,82+1,268+0))*(350/5)*100 = \% 26,32$$

3. Saat

$$(0,4267/(94+2,82+1,268+0))*(350/5)*100 = \% 30,45$$

4. Saat

$$(0,5418/(94+2,82+1,268+0))*(350/5)*100 = \% 38,67$$

5. Saat

$$(0,7301/(94+2,82+1,268+0))*(350/5)*100 = \% 52,10$$

EK-3. (devam) Yüzde Monomer Dönüşüm Hesaplamaları

PMMA/SiO₂ (%2) yüzde monomer dönüşüm hesabı:

1. Saat

$$(0,3125/(94+2,82+1,268+1,88))*(350/5)*100 = \% 21,88$$

2. Saat

$$(0,3953/(94+2,82+1,268+1,88))*(350/5)*100 = \% 27,68$$

3. Saat

$$(0,4392/(94+2,82+1,268+1,88))*(350/5)*100 = \% 30,75$$

4. Saat

$$(0,5568/(94+2,82+1,268+1,88))*(350/5)*100 = \% 38,99$$

5. Saat

$$(0,7891/(94+2,82+1,268+1,88))*(350/5)*100 = \% 55,25$$

PMMA/SiO₂ (%5) yüzde monomer dönüşüm hesabı:

1. Saat

$$(0,4534/(94+2,82+1,268+4,7))*(350/5)*100 = \% 30,88$$

2. Saat

$$(0,5598/(94+2,82+1,268+4,7))*(350/5)*100 = \% 38,12$$

3. Saat

$$(0,6877/(94+2,82+1,268+4,7))*(350/5)*100 = \% 46,83$$

4. Saat

$$(0,7311/(94+2,82+1,268+4,7))*(350/5)*100 = \% 49,79$$

5. Saat

$$(0,8477/(94+2,82+1,268+4,7))*(350/5)*100 = \% 57,73$$

PMMA/SiO₂ (%10) yüzde monomer dönüşüm hesabı:

1. Saat

$$(0,4688/(94+2,82+1,268+9,4))*(350/5)*100 = \% 30,53$$

2. Saat

$$(0,5722/(94+2,82+1,268+9,4))*(350/5)*100 = \% 37,26$$

EK-3. (devam) Yüzde Monomer Dönüşüm Hesaplamaları

3. Saat

$$(0,6598/(94+2,82+1,268+9,4))*(350/5)*100 = \% 42,97$$

4. Saat

$$(0,7408/(94+2,82+1,268+9,4))*(350/5)*100 = \% 48,24$$

5. Saat

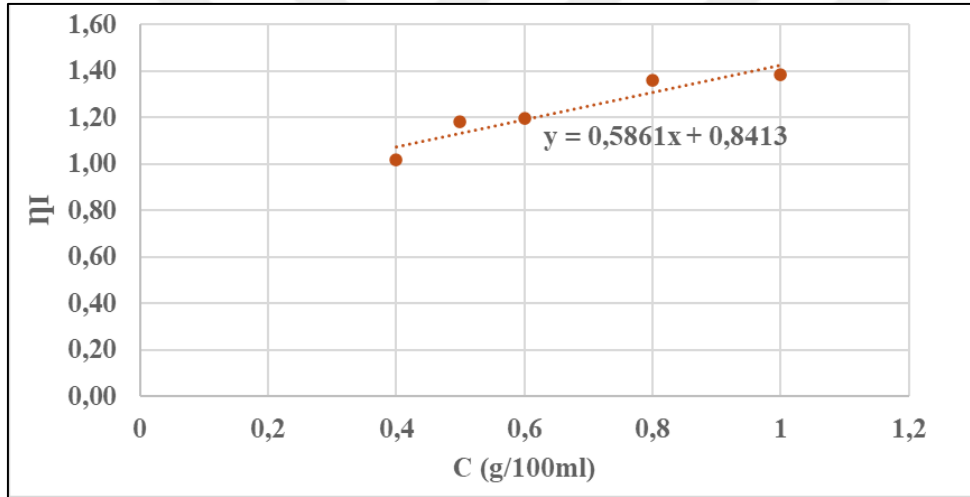
$$(0,8642/(94+2,82+1,268+9,4))*(350/5)*100 = \% 56,28$$



EK-4. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı Hesaplamaları

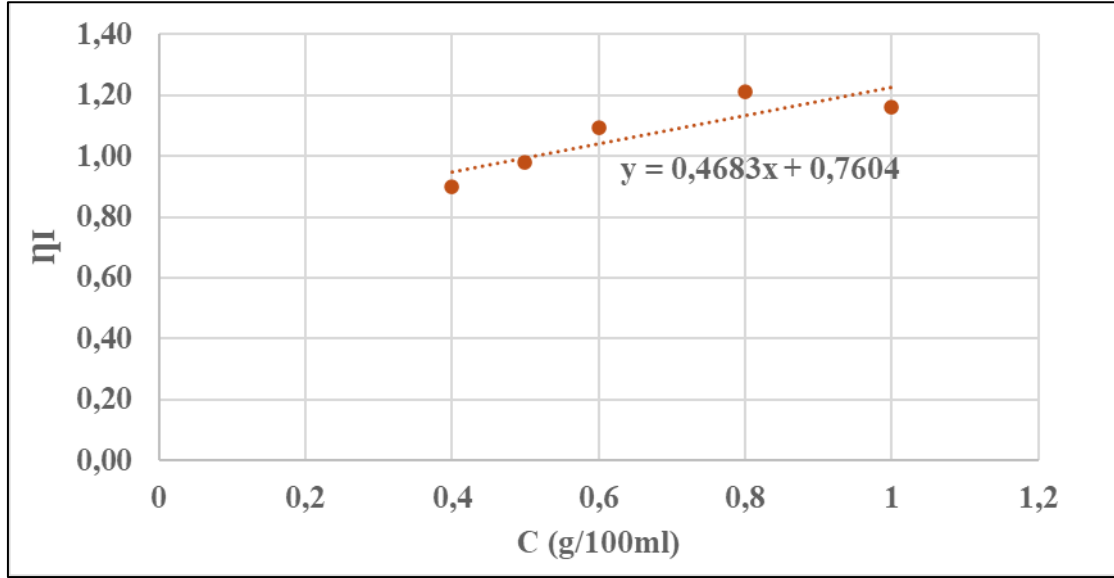
Çizelge 4.1. PMMA/SiO₂ (%2) için viskozite ortalama molekül ağırlığı ve hesaplama değerleri

C (g/100ml)	t ₀ (s)	t (s)	Bağlı Viskozite (η_r)	Spesifik Viskozite (η_{sp})	İndirgenmiş Viskozite (η_i)	İçsel Viskozite (η)	Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı (g/mol)
1	15,77	37,61	2,38	1,38	1,38	0,8413	196489,67
0,8		32,95	2,09	1,09	1,36		
0,6		27,09	1,72	0,72	1,20		
0,5		25,09	1,59	0,59	1,18		
0,4		22,19	1,41	0,41	1,02		

Şekil 4.1. PMMA/SiO₂ (%2) için indirgenmiş viskozite – konsantrasyon grafiğiÇizelge 4.2. PMMA/SiO₂ (%5) için viskozite ortalama molekül ağırlığı ve hesaplama değerleri

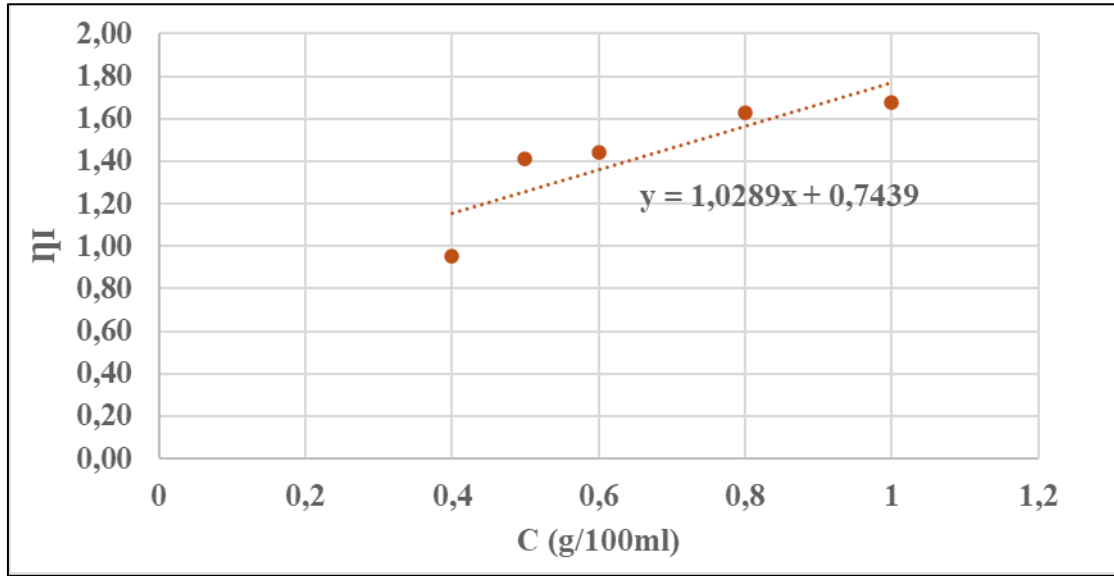
C (g/100ml)	t ₀ (s)	t (s)	Bağlı Viskozite (η_r)	Spesifik Viskozite (η_{sp})	İndirgenmiş Viskozite (η_i)	İçsel Viskozite (η)	Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı (g/mol)
1	15,77	35,13	2,16	1,16	1,16	0,7604	173955,27
0,8		31,00	1,97	0,97	1,21		
0,6		26,08	1,66	0,66	1,10		
0,5		23,57	1,49	0,49	0,98		
0,4		21,63	1,36	0,36	0,90		

EK-4. (devam) Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı Hesaplamaları

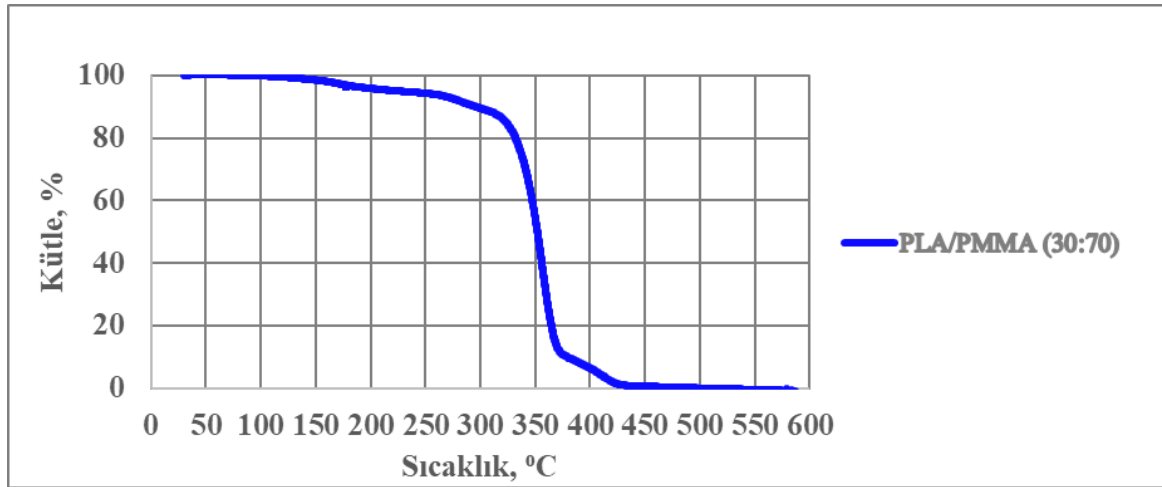
Şekil 4.2. PMMA/SiO₂ (%5) için indirgenmiş viskozite - konsantrasyon grafiğiÇizelge 4.3. PMMA/SiO₂ (%10) için viskozite ortalama molekül ağırlığı ve hesaplama değerleri

C (g/100ml)	t ₀ (s)	t (s)	Bağıl Viskozite (n _r)	Spesifik Viskozite (n _{sp})	İndirgenmiş Viskozite (n _i)	İçsel Viskozite (η)	Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı (g/mol)
1	15,77	42,42	2,68	1,68	1,68	0,7439	169417,63
0,8		36,29	2,30	1,30	1,63		
0,6		29,50	1,87	0,87	1,44		
0,5		26,68	1,71	0,71	1,41		
0,4		21,86	1,38	0,38	0,95		

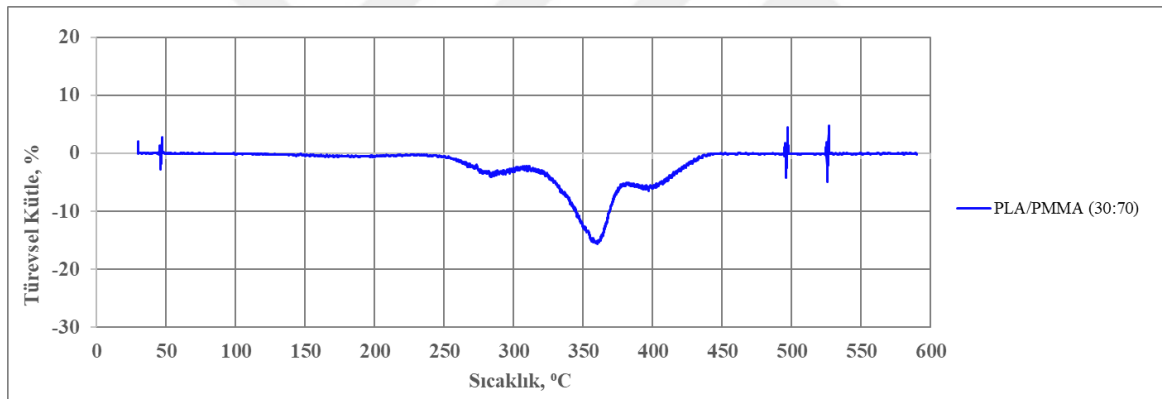
EK-4. (devam) Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı Hesaplamaları

Şekil 5.4. PMMA/SiO₂ (%10) için indirgenmiş viskozite – konsantrasyon grafiği

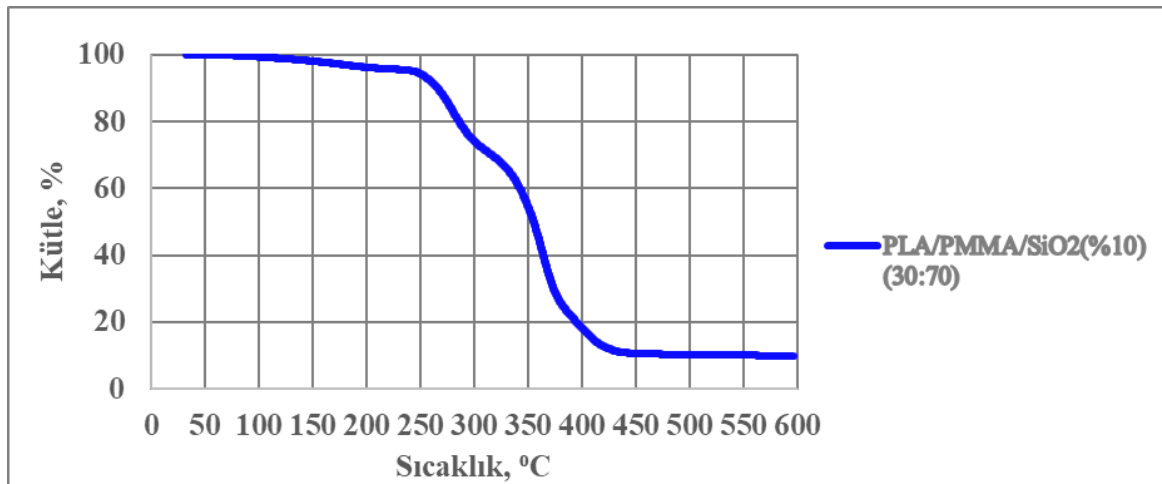
EK-5. TGA Termogramları ve Türevsel Kütle/Sıcaklık Eğrileri



Şekil 5.1. Çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen PLA/PMMA (30:70) TGA termogramı

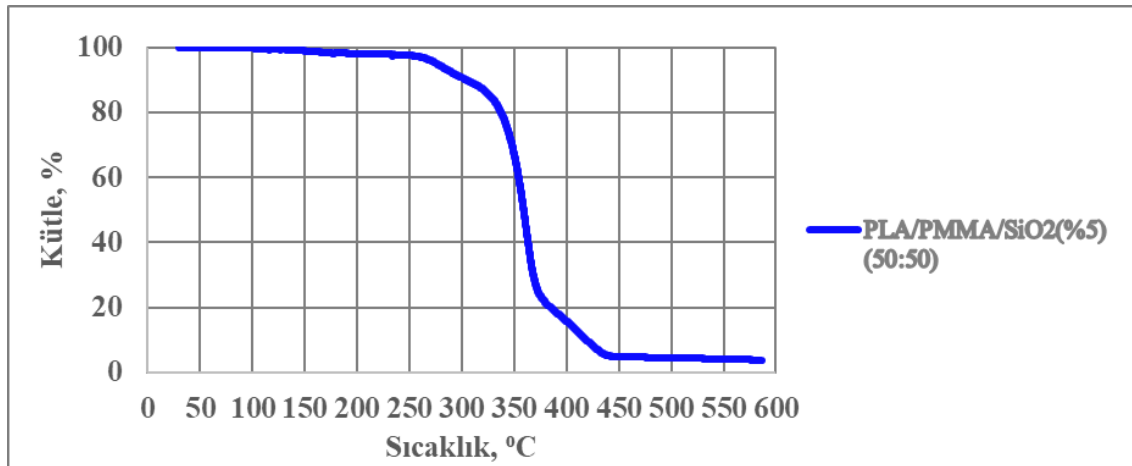


Şekil 5.2. Çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen PLA/PMMA (30:70) kütle/sıcaklık eğrisi

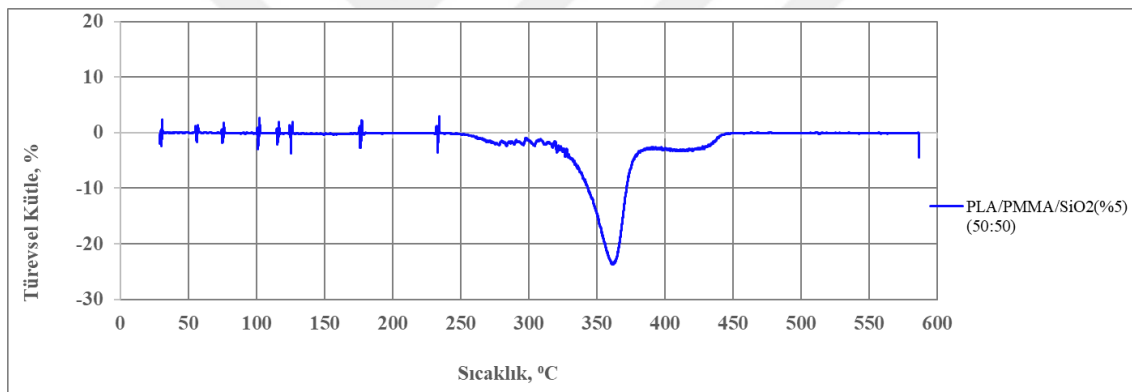


Şekil 5.3. Çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen PLA/PMMA/SiO₂ (%10) (30:70) TGA termogramı

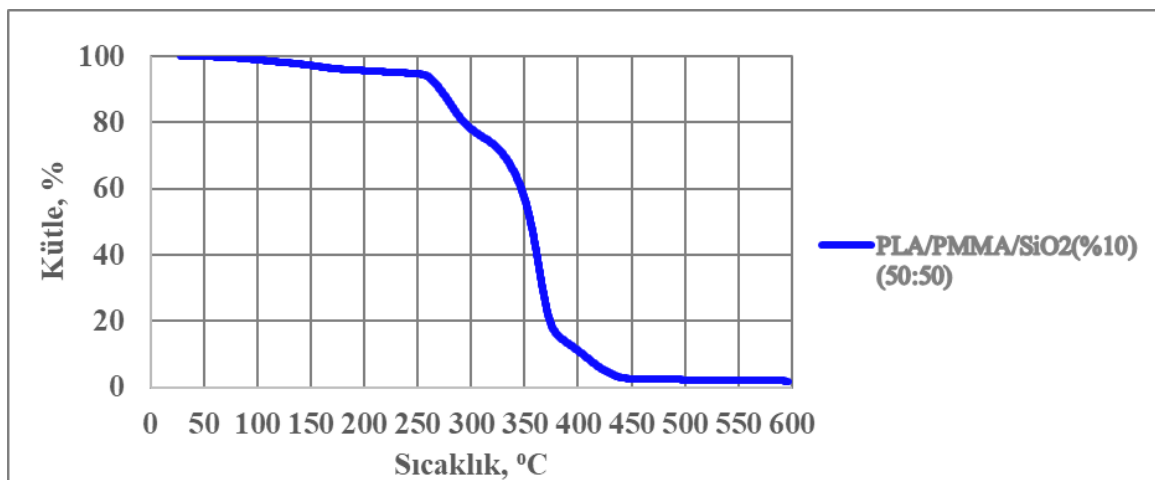
EK-5. (devam) TGA Termogramları ve Türevsel Kütle/Sıcaklık Eğrileri



Şekil 5.4. Çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen PLA/PMMA/SiO₂ (%5) (50:50) TGA termogramı

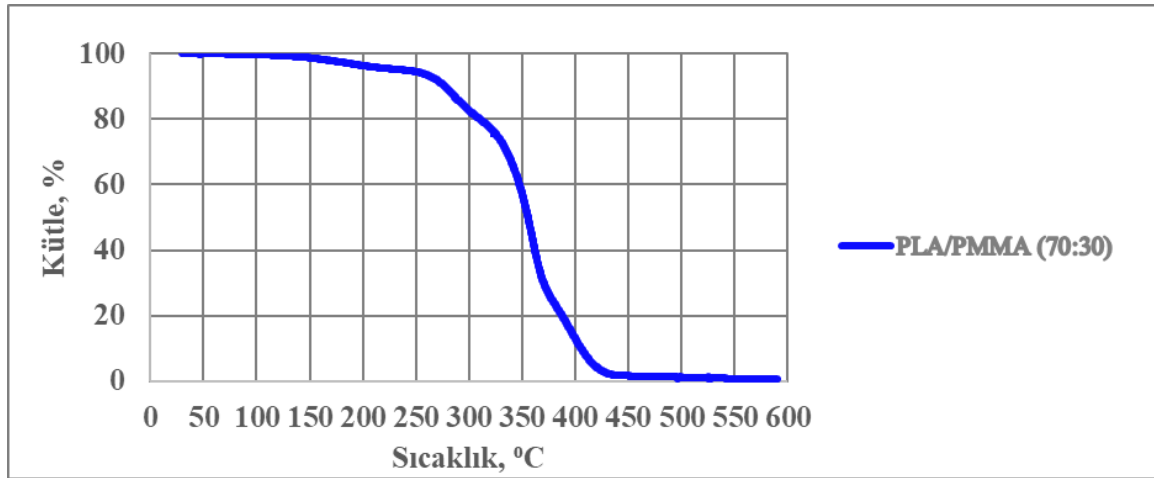


Şekil 5.5. Çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen PLA/PMMA/SiO₂ (%5) (50:50) kütle/sıcaklık eğrisi

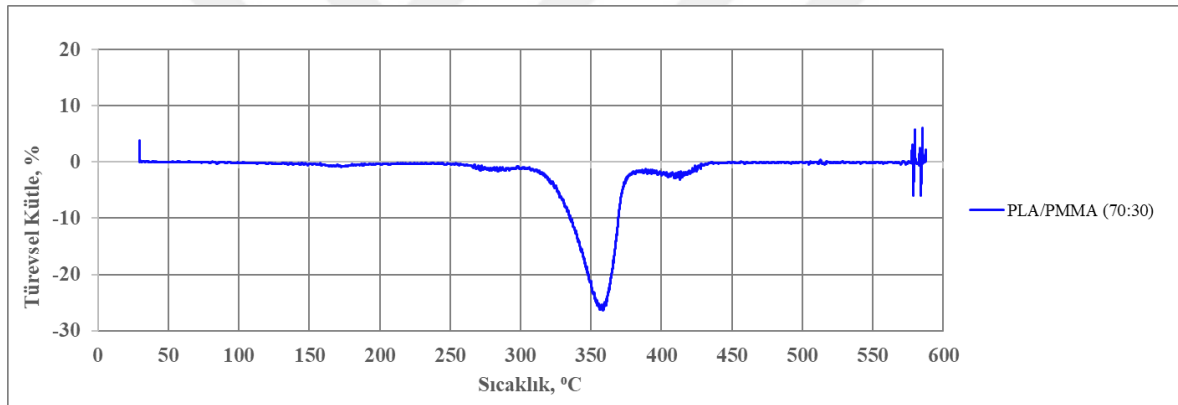


Şekil 5.6. Çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen PLA/PMMA/SiO₂ (%10) (50:50) TGA termogramı

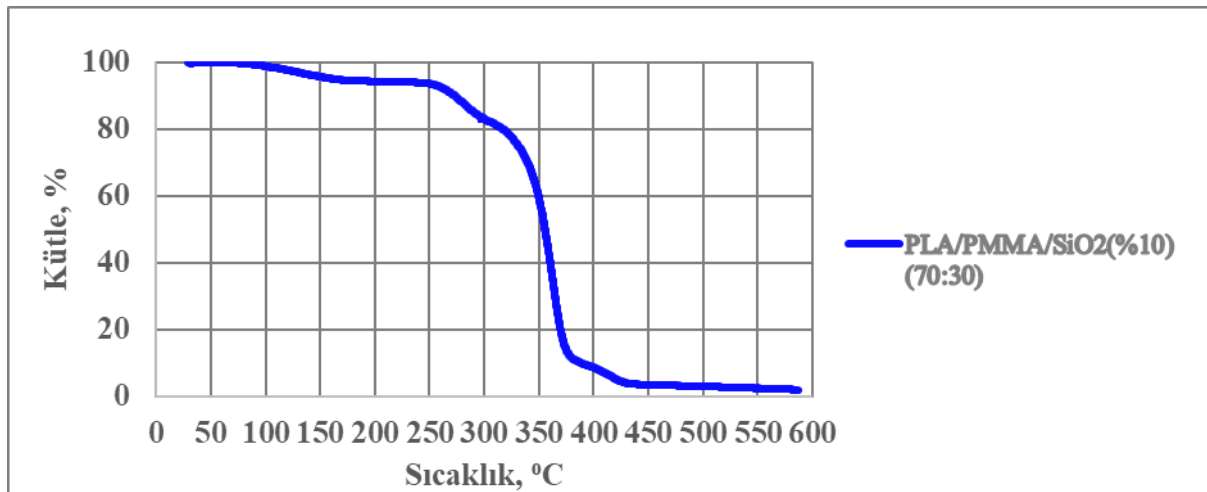
EK-5. (devam) TGA Termogramları ve Türevsel Kütle/Sıcaklık Eğrileri



Şekil 5.7. Çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen PLA/PMMA (70:30) TGA termogramı

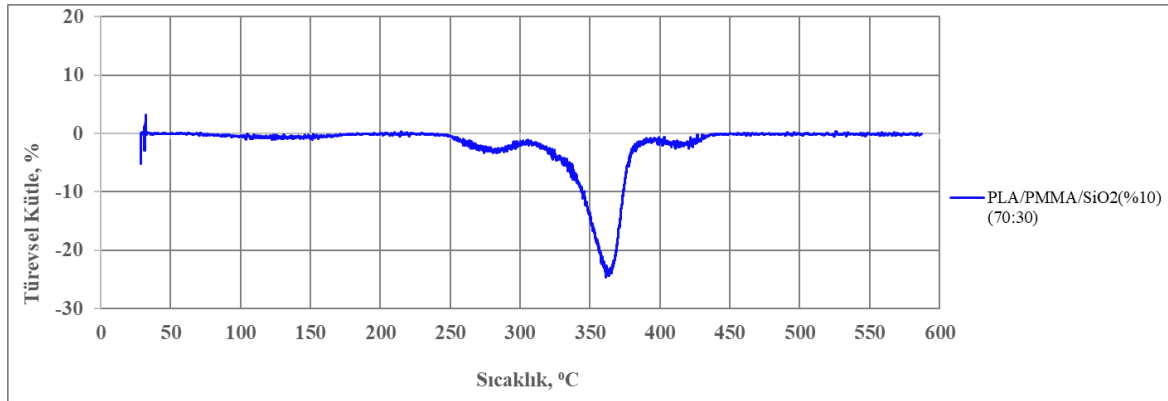


Şekil 5.8. Çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen PLA/PMMA (70:30) kütle/sıcaklık eğrisi

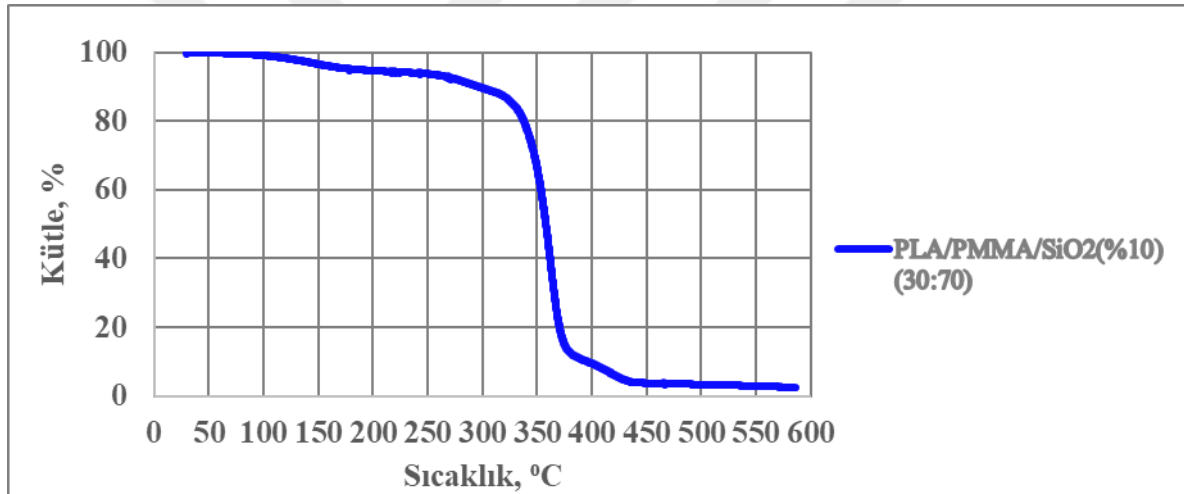


Şekil 5.9. Çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen PLA/PMMA/SiO₂ (%10) (70:30) TGA termogramı

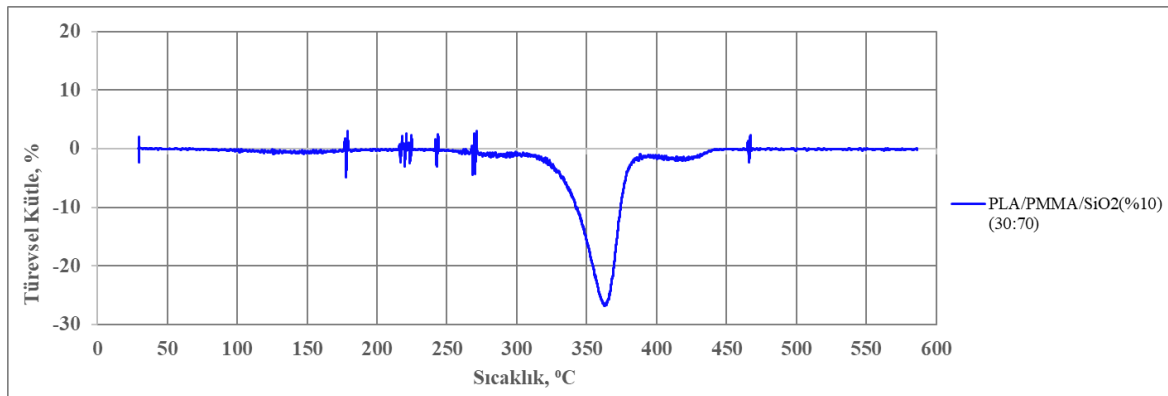
EK-5. (devam) TGA Termogramları ve Türevsel Kütle/Sıcaklık Eğrileri



Şekil 5.10. Çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen PLA/PMMA/SiO₂ (%10) (70:30) kütle/sıcaklık eğrisi

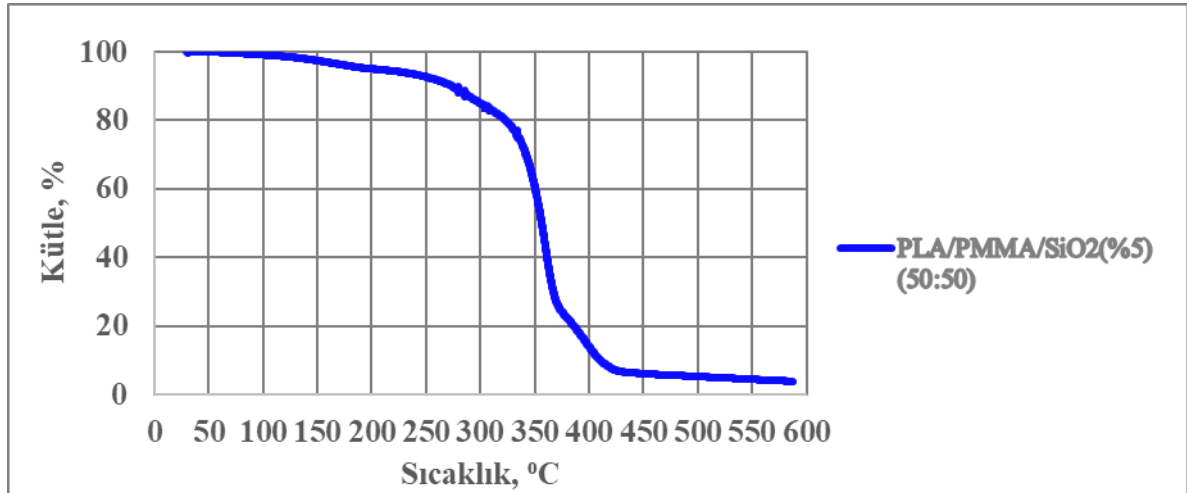


Şekil 5.11. In-situ yöntemi ile üretilen PLA/PMMA/SiO₂ (%10) (30:70) TGA termogramı

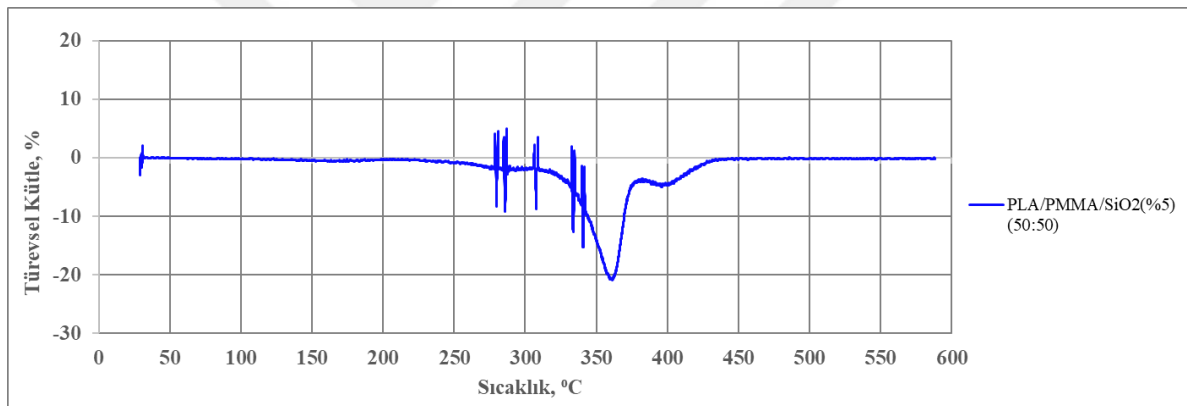


Şekil 5.12. In-situ yöntemi ile üretilen PLA/PMMA/SiO₂ (%10) (30:70) kütle/sıcaklık eğrisi

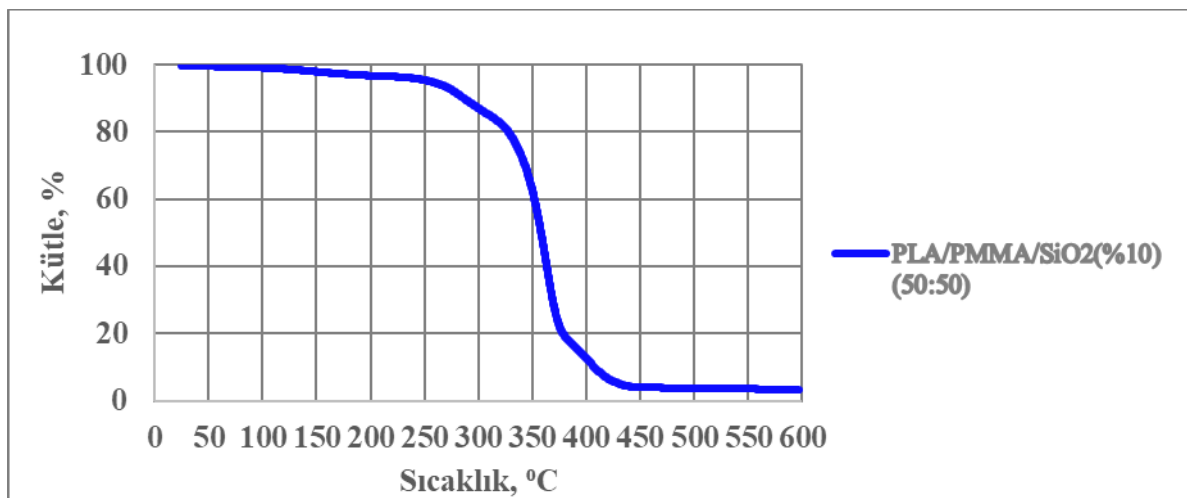
EK-5. (devam) TGA Termogramları ve Türevsel Kütle/Sıcaklık Eğrileri



Şekil 5.13. In-situ yöntemi ile üretilen PLA/PMMA/SiO₂ (%5) (50:50) TGA termogramı

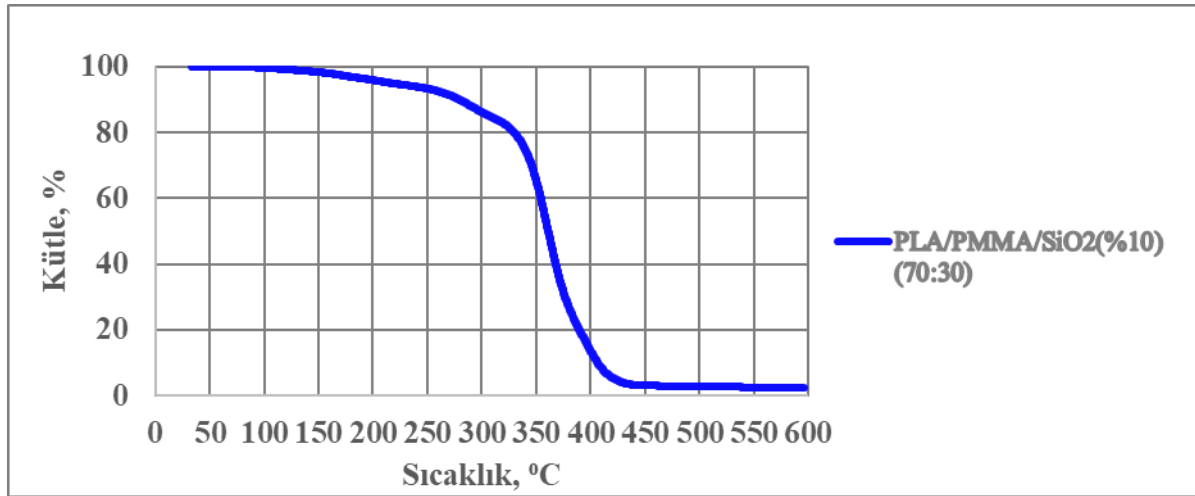


Şekil 5.14. In-situ yöntemi ile üretilen PLA/PMMA/SiO₂ (%5) (50:50) kütle/sıcaklık eğrisi



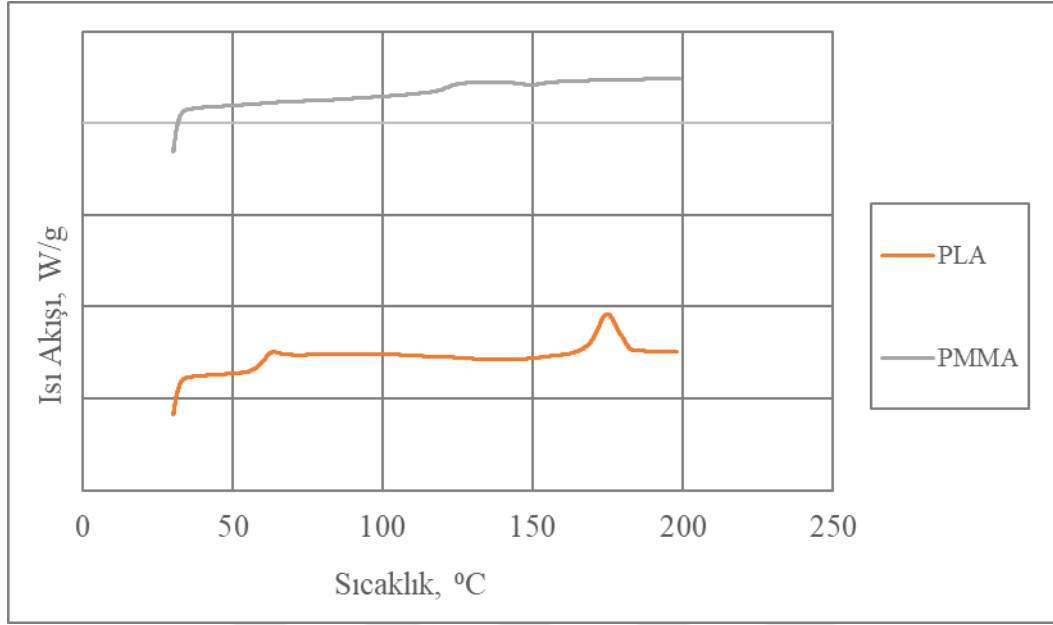
Şekil 5.15. In-situ yöntemi ile üretilen PLA/PMMA/SiO₂ (%10) (50:50) TGA termogramı

EK-5. (devam) TGA Termogramları ve Türevsel Kütle/Sıcaklık Eğrileri



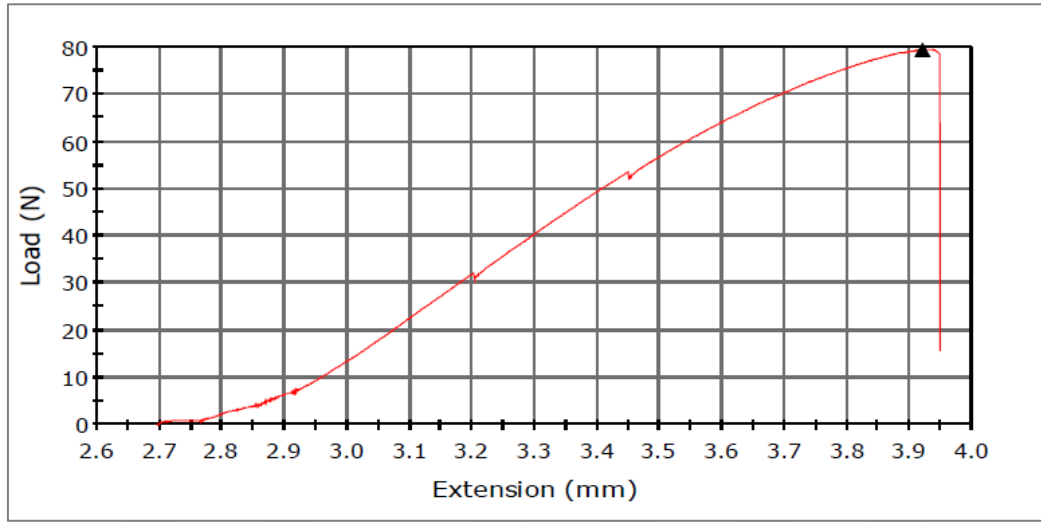
Şekil 5.16. In-situ yöntemi ile üretilen PLA/PMMA/SiO₂ (%10) (70:30) TGA termogramı

EK-6. DSC Eğrileri

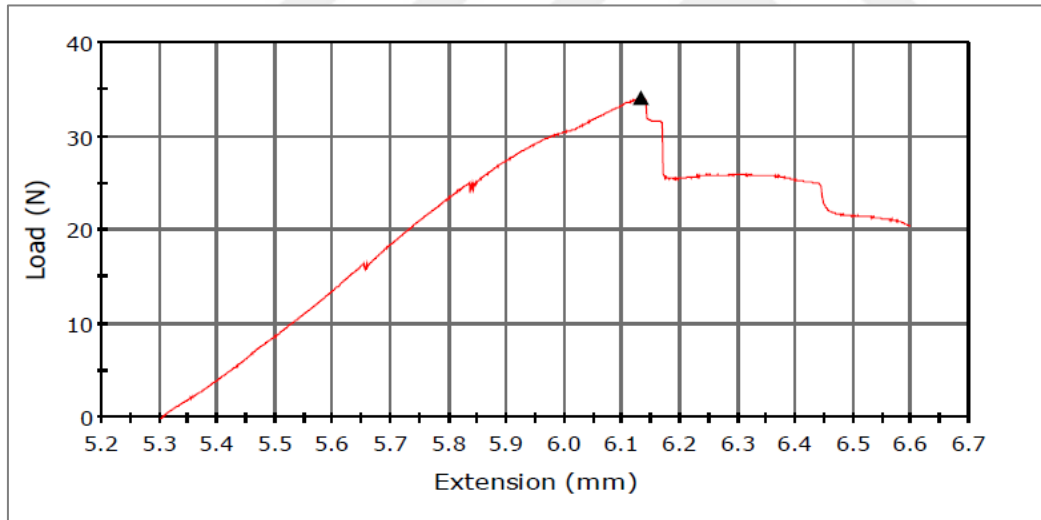


Şekil 6.1. PLA ve PMMA için DSC eğrileri [105]

EK-7. Çekme Testi Grafikleri

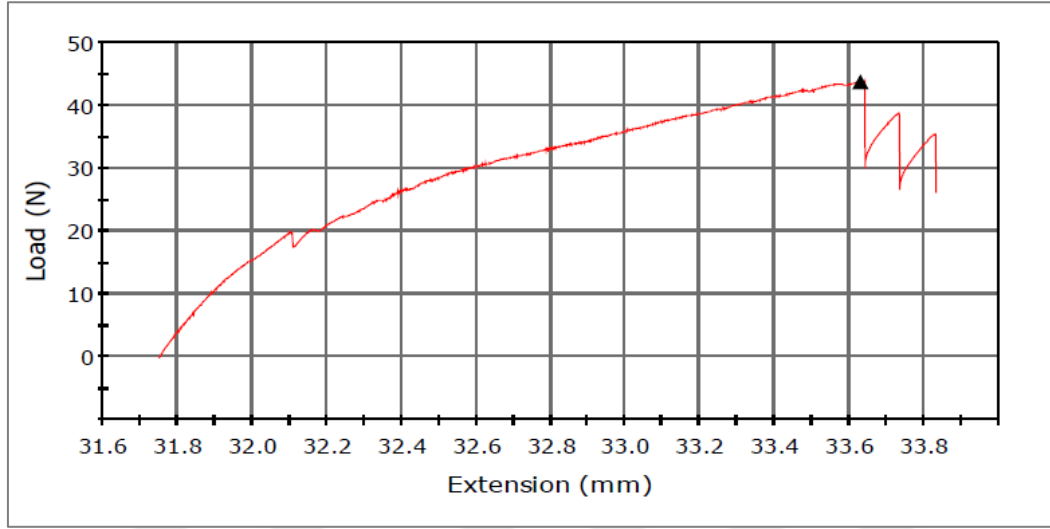


Şekil 7.1. Çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen PLA/PMMA/SiO₂ (%10) (30:70) nanokompozitinin çekme testi eğrisi



Şekil 7.2. In-situ yöntemi ile üretilen PLA/PMMA/SiO₂ (%2) (50:50) nanokompozitinin çekme testi eğrisi

EK-7. (devam) Çekme Testi Grafikleri



Şekil 7.3. In-situ yöntemi ile üretilen PLA/PMMA/SiO₂ (%10) (50:50) nanokompozitinin çekme testi eğrisi

EK-8. Su Absorpsiyon Deneyi Tartım Sonuçları

Çizelge 8.1. PLA ve PMMA için su absorpsiyon deneyi tartım sonuçları

Numune	Su Absorpsiyon Deneyi Tartım Değerleri (g)							
	0. Gün	2. Gün	4. Gün	6. Gün	8. Gün	10. Gün	12. Gün	14. Gün
PLA	0,401	0,418	0,436	0,451	0,454	0,458	0,460	0,465
PMMA	0,420	0,420	0,424	0,428	0,430	0,431	0,433	0,434

Çizelge 8.2. Çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen nanaokompozitler için su absorpsiyon deneyi tartım sonuçları

Numune	Çözelti Harmanlama Yöntemi Su Absorpsiyon Deneyi Tartım Değerleri (g)							
	0. Gün	2. Gün	4. Gün	6. Gün	8. Gün	10. Gün	12. Gün	14. Gün
PLA/PMMA (30:70)	0,67	0,532	0,550	0,554	0,579	0,577	0,577	0,577
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (30:70)	0,681	0,557	0,569	0,573	0,580	0,583	0,585	0,586
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (30:70)	0,400	0,825	0,851	0,876	0,890	0,895	0,895	0,895
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (30:70)	0,364	0,564	0,576	0,584	0,597	0,604	0,611	0,619
PLA/PMMA (50:50)	0,427	0,435	0,442	0,458	0,467	0,471	0,471	0,471
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (50:50)	0,494	0,520	0,543	0,565	0,568	0,571	0,579	0,579
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (50:50)	0,308	0,348	0,355	0,358	0,362	0,364	0,364	0,362
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (50:50)	0,499	0,538	0,552	0,558	0,560	0,574	0,582	0,589
PLA/PMMA (70:30)	0,510	0,718	0,732	0,738	0,741	0,749	0,749	0,753
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (70:30)	0,512	0,756	0,765	0,776	0,781	0,784	0,788	0,792
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (70:30)	0,755	0,419	0,428	0,437	0,441	0,452	0,452	0,468
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (70:30)	0,511	0,381	0,396	0,417	0,428	0,436	0,442	0,451
PMMA/SiO ₂ (%2)	0,706	0,718	0,731	0,746	0,754	0,762	0,776	0,782
PMMA/SiO ₂ (%5)	0,373	0,387	0,396	0,401	0,416	0,424	0,428	0,428
PMMA/SiO ₂ (%10)	0,470	0,488	0,499	0,512	0,520	0,531	0,538	0,545

EK-8. (devam) Su Absorpsiyon Deneyi Tartım Sonuçları

Çizelge 8.3. In-situ yöntemi yöntemi ile üretilen nanaokompozitler için su absorpsiyon deneyi tartım sonuçları

Numune	In-Situ Yöntemi							
	Su Absorpsiyon Deneyi Tartım Değerleri (g)							
	0. Gün	2. Gün	4. Gün	6. Gün	8. Gün	10. Gün	12. Gün	14. Gün
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (30:70)	0,374	0,380	0,384	0,391	0,400	0,406	0,408	0,408
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (30:70)	0,763	0,781	0,794	0,812	0,817	0,824	0,830	0,836
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (30:70)	0,540	0,553	0,567	0,574	0,583	0,592	0,602	0,611
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (50:50)	0,434	0,439	0,450	0,458	0,464	0,472	0,472	0,472
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (50:50)	0,415	0,422	0,431	0,439	0,447	0,464	0,473	0,473
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (50:50)	0,184	0,189	0,196	0,208	0,215	0,217	0,217	0,218
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (70:30)	0,440	0,449	0,456	0,467	0,475	0,479	0,486	0,491
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (70:30)	0,483	0,501	0,515	0,520	0,528	0,534	0,540	0,542
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (70:30)	0,579	0,591	0,614	0,627	0,635	0,647	0,658	0,663
PMMA/SiO ₂ (%2)	0,546	0,554	0,557	0,561	0,567	0,571	0,576	0,576
PMMA/SiO ₂ (%5)	0,558	0,564	0,575	0,580	0,586	0,589	0,591	0,591
PMMA/SiO ₂ (%10)	0,449	0,459	0,468	0,476	0,486	0,497	0,499	0,501

EK-9. Biyolojik Bozunma: Toprağa Gömme Analizleri Tartım Sonuçları

Çizelge 9.1. Humuslu toprağa gömülen polimer ve nanokompozitler için tartım sonuçları

Humuslu Toprak								
Numune	Sentez Yöntemi							
	Çözeltili Harmanlama Kütle (g)				In-Situ Kütle (g)			
	0. Gün	60. Gün	120. Gün	180. Gün	0. Gün	60. Gün	120. Gün	180. Gün
PLA/PMMA (30:70)	0,891	0,857	0,845	0,840	-	-	-	-
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (30:70)	1,064	1,021	1,002	0,994	0,920	0,877	0,851	0,832
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (30:70)	0,968	0,927	0,903	0,899	1,038	0,964	0,932	0,911
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (30:70)	1,144	1,069	1,052	1,041	0,905	0,825	0,791	0,778
PLA/PMMA (50:50)	1,096	1,043	0,998	0,983	-	-	-	-
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (50:50)	1,218	1,128	1,082	1,038	1,155	1,043	1,021	0,980
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (50:50)	1,146	1,051	1,004	0,976	1,406	1,275	1,226	1,177
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (50:50)	1,150	1,049	1,002	0,975	1,125	1,012	0,976	0,919
PLA/PMMA (70:30)	1,192	1,051	0,926	0,881	-	-	-	-
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (70:30)	1,025	0,894	0,768	0,738	1,060	0,945	0,935	0,853
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (70:30)	0,655	0,542	0,482	0,450	1,038	0,908	0,878	0,822
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (70:30)	1,251	1,025	0,863	0,821	1,048	0,882	0,851	0,801
PMMA/SiO ₂ (%2)	1,044	1,018	1,009	1,005	0,832	0,819	0,817	0,798
PMMA/SiO ₂ (%5)	1,059	1,024	1,011	1,009	0,758	0,734	0,723	0,713
PMMA/SiO ₂ (%10)	1,291	1,237	1,222	1,218	0,672	0,643	0,635	0,615

EK-9. (devam) Biyolojik Bozunma: Toprağa Gömme Analizleri Tartım Sonuçları

Çizelge 9.2. Kaktüs toprağına gömülen polimer ve nanokompozitler için tartım sonuçları

Kaktüs Toprağı								
Numune	Sentez Yöntemi							
	Çözeltili Harmanlama Kütle (g)				In-Situ Kütle (g)			
	0. Gün	60. Gün	120. Gün	180. Gün	0. Gün	60. Gün	120. Gün	180. Gün
PLA/PMMA (30:70)	1,134	1,097	1,086	1,075	-	-	-	-
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (30:70)	1,024	0,988	0,959	0,944	1,029	0,947	0,936	0,916
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (30:70)	0,935	0,889	0,864	0,851	1,162	1,057	1,012	0,988
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (30:70)	0,666	0,627	0,612	0,603	0,965	0,842	0,802	0,795
PLA/PMMA (50:50)	1,206	1,152	1,116	1,096	-	-	-	-
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (50:50)	1,294	1,217	1,179	1,151	1,077	0,969	0,929	0,92
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (50:50)	1,074	1,004	0,945	0,921	1,411	1,259	1,185	1,115
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (50:50)	1,12	1,015	0,978	0,957	1,132	1,003	0,938	0,87
PLA/PMMA (70:30)	0,894	0,807	0,759	0,718	-	-	-	-
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (70:30)	0,937	0,842	0,781	0,744	1,025	0,894	0,768	0,738
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (70:30)	0,968	0,841	0,768	0,738	0,655	0,542	0,482	0,450
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (70:30)	0,962	0,832	0,751	0,712	1,251	1,025	0,863	0,821
PMMA/SiO ₂ (%2)	1,02	0,985	0,97	0,966	0,865	0,831	0,811	0,798
PMMA/SiO ₂ (%5)	1,195	1,138	1,123	1,118	0,872	0,832	0,814	0,802
PMMA/SiO ₂ (%10)	0,936	0,883	0,876	0,87	0,833	0,786	0,767	0,759

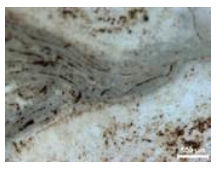
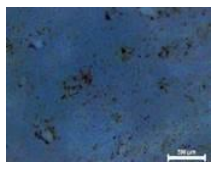
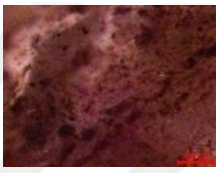
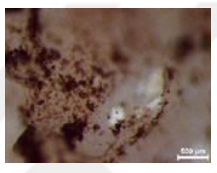
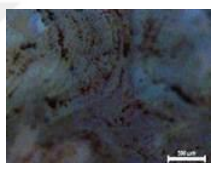
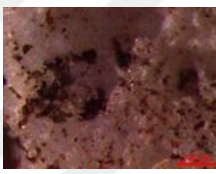
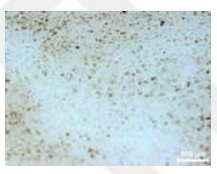
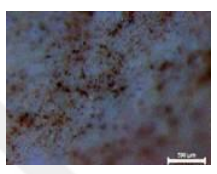
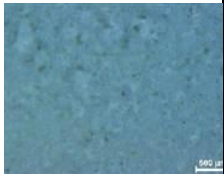
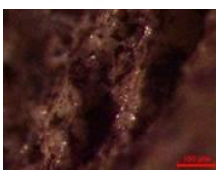
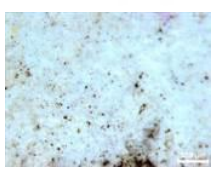
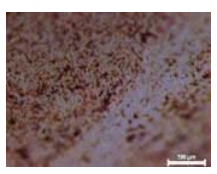
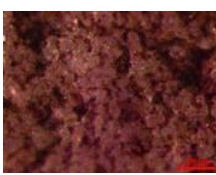
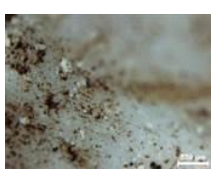
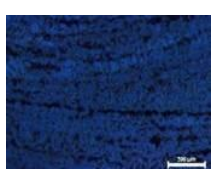
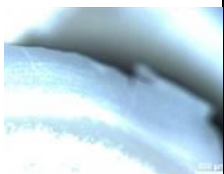
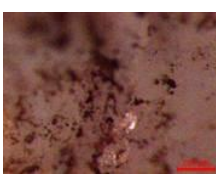
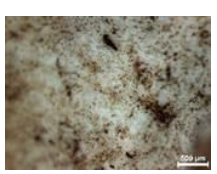
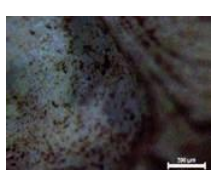
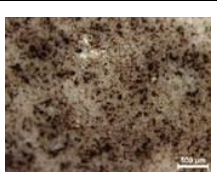
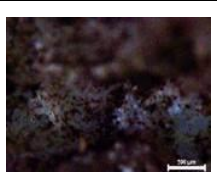
EK-9. (devam) Biyolojik Bozunma: Toprağa Gömme Analizleri Tartım Sonuçları

Çizelge 9.3. PLA ve PMMA numuneleri için tartım sonuçları

Numune	Kaktüs Toprağı Kütle (g)				Humuslu Toprak Kütle (g)			
	0. Gün	60. Gün	120. Gün	180. Gün	0. Gün	60. Gün	120. Gün	180. Gün
PLA	0,597	0,597	0,555	0,508	0,705	0,705	0,657	0,602
PMMA	0,578	0,578	0,551	0,543	0,760	0,760	0,750	0,736

EK-10. Işık Mikroskobu Görüntüleri

Çizelge 10.1. Kaktüs toprağına gömülen çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen polimer ve nanokompozitlerin ışık mikroskobu görüntüleri

Numune	Çözelti Harmanlama Yöntemi Işık Mikroskobu Görüntüleri			
	Bozunma Öncesi	Kaktüs Toprağı		
		60 Gün Sonra Bozunma	120 Gün Sonra Bozunma	180 Gün Sonra Bozunma
PLA/PMMA (30:70)				
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (30:70)				
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (30:70)				
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (30:70)				
PLA/PMMA (50:50)				
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (50:50)				
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (50:50)				

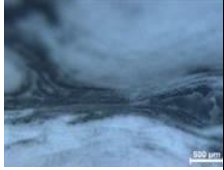
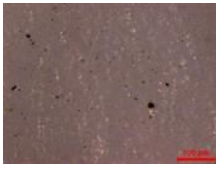
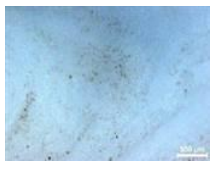
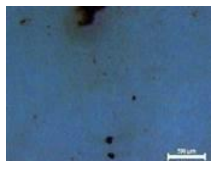
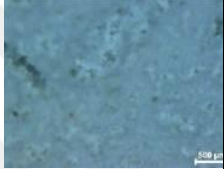
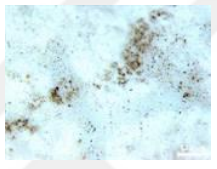
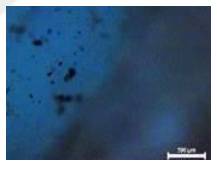
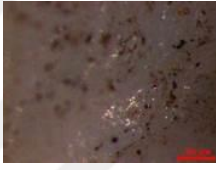
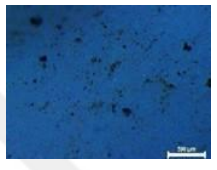
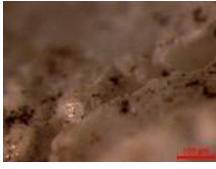
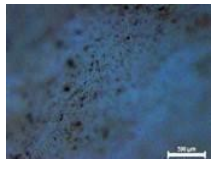
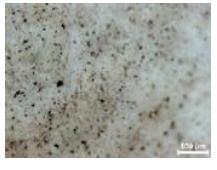
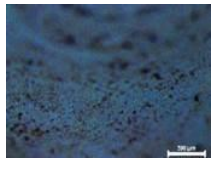
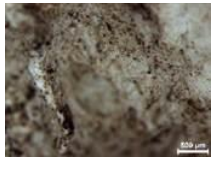
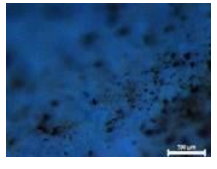
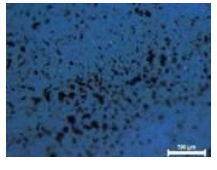
EK-10. (devam) Işık Mikroskobu Görüntüleri

Çizelge 10.1. (devam) Kaktüs toprağına gömülen çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen polimer ve nanokompozitlerin ışık mikroskobu görüntüleri

PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (50:50)				
PLA/PMMA (70:30)				
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (70:30)				
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (70:30)				
PMMA/SiO ₂ (%2)				
PMMA/SiO ₂ (%5)				
PMMA/SiO ₂ (%10)				

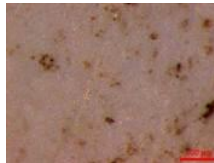
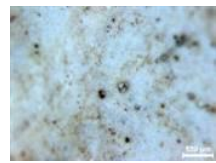
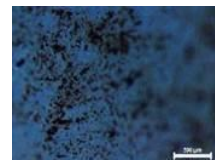
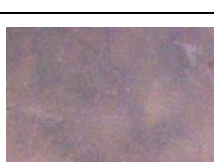
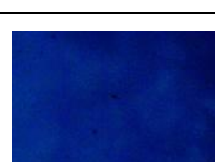
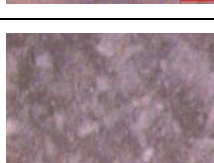
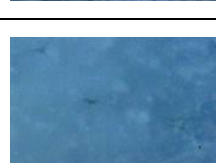
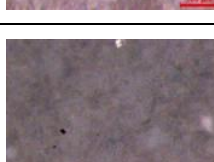
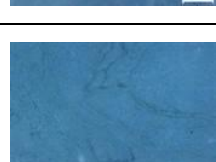
EK-10. (devam) Işık Mikroskobu Görüntüleri

Çizelge 10.2. Humuslu toprağa gömülen çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen polimer ve nanokompozitlerin ışık mikroskobu görüntüleri

Numune	Çözelti Harmanlama Yöntemi Işık Mikroskobu Görüntüleri			
	Bozunma Öncesi	Humuslu Toprak		
		60 Gün Sonra Bozunma	120 Gün Sonra Bozunma	180 Gün Sonra Bozunma
PLA/PMMA (30:70)				
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (30:70)				
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (30:70)				
PLA/PMMA (50:50)				
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (50:50)				
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (50:50)				
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (50:50)				

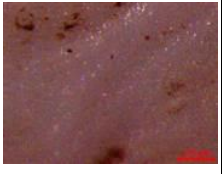
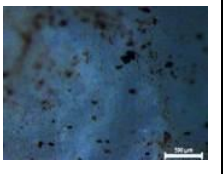
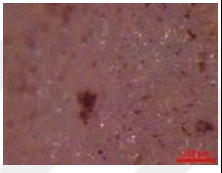
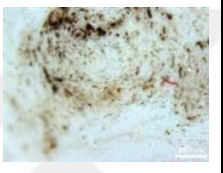
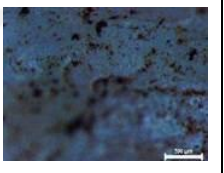
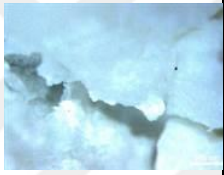
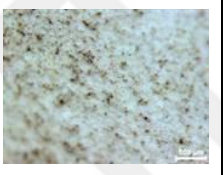
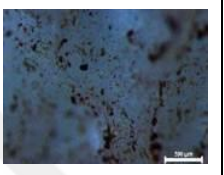
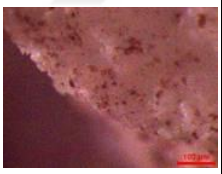
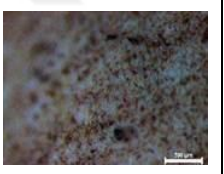
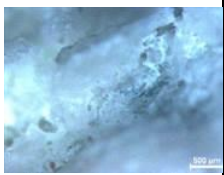
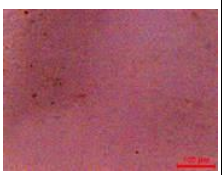
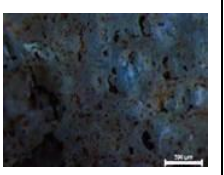
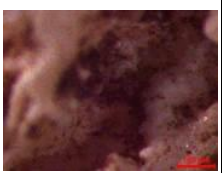
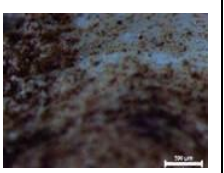
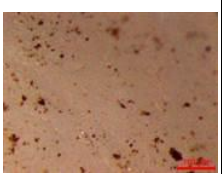
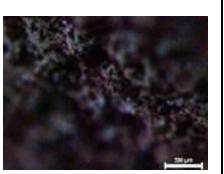
EK-10. (devam) Işık Mikroskobu Görüntüleri

Çizelge 10.2. (devam) Humuslu toprağa gömülen çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen polimer ve nanokompozitlerin ışık mikroskobu görüntüleri

PLA/PMMA (70:30)				
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (70:30)				
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (70:30)				
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (70:30)				
PMMA/SiO ₂ (%2)				
PMMA/SiO ₂ (%5)				
PMMA/SiO ₂ (%10)				

EK-10. (devam) Işık Mikroskobu Görüntüleri

Çizelge 10.3. Kaktüs toprağına gömülen in-situ yöntemi yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin ışık mikroskobu görüntüleri

Numune	In-Situ Yöntemi Işık Mikroskobu Görüntüleri			
	Bozunma Öncesi	Kaktüs Toprağı		
		60 Gün Sonra Bozunma	120 Gün Sonra Bozunma	180 Gün Sonra Bozunma
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (30:70)				
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (30:70)				
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (30:70)				
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (50:50)				
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (50:50)				
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (50:50)				
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (70:30)				

EK-10. (devam) Işık Mikroskobu Görüntüleri

Çizelge 10.3. (devam) Kaktüs toprağına gömülen in-situ yöntemi yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin ışık mikroskobu görüntüleri

PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (70:30)				
PMMA/SiO ₂ (%2)				
PMMA/SiO ₂ (%5)				
PMMA/SiO ₂ (%10)				

Çizelge 10.4. Humuslu toprağına gömülen in-situ yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin ışık mikroskobu görüntüleri

Numune	In-Situ Yöntemi Işık Mikroskobu Görüntüleri			
	Bozunma Öncesi	Humuslu Toprak		
		60 Gün Sonra Bozunma	120 Gün Sonra Bozunma	180 Gün Sonra Bozunma
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (30:70)				
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (30:70)				

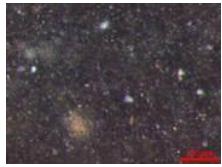
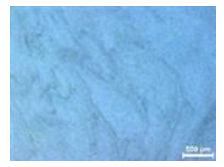
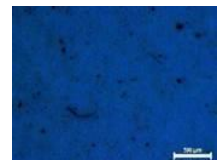
EK-10. (devam) Işık Mikroskobu Görüntüleri

Çizelge 10.4. (devam) Humuslu toprağa gömülen in-situ yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin ışık mikroskobu görüntüleri

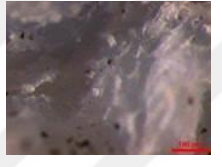
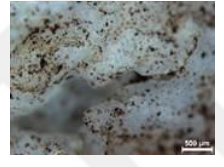
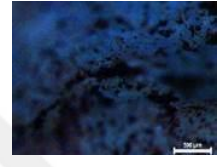
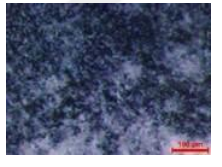
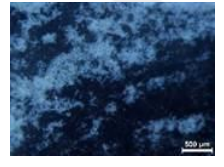
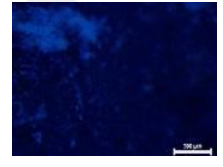
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (50:50)				
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (50:50)				
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (50:50)				
PLA/PMMA/SiO ₂ (%2) (70:30)				
PLA/PMMA/SiO ₂ (%5) (70:30)				
PLA/PMMA/SiO ₂ (%10) (70:30)				
PMMA/SiO ₂ (%2)				
PMMA/SiO ₂ (%5)				

EK-10. (devam) Işık Mikroskobu Görüntüleri

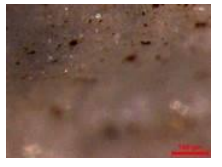
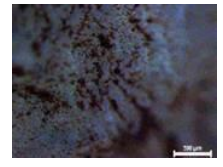
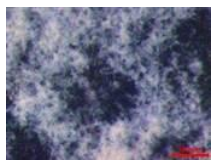
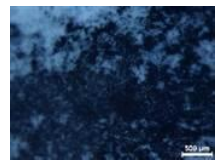
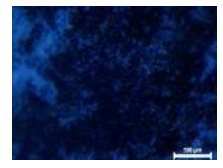
Çizelge 10.4. (devam) Humuslu toprağa gömülen in-situ yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin ışık mikroskobu görüntüleri

PMMA/SiO ₂ (%10)				
--------------------------------	---	---	--	---

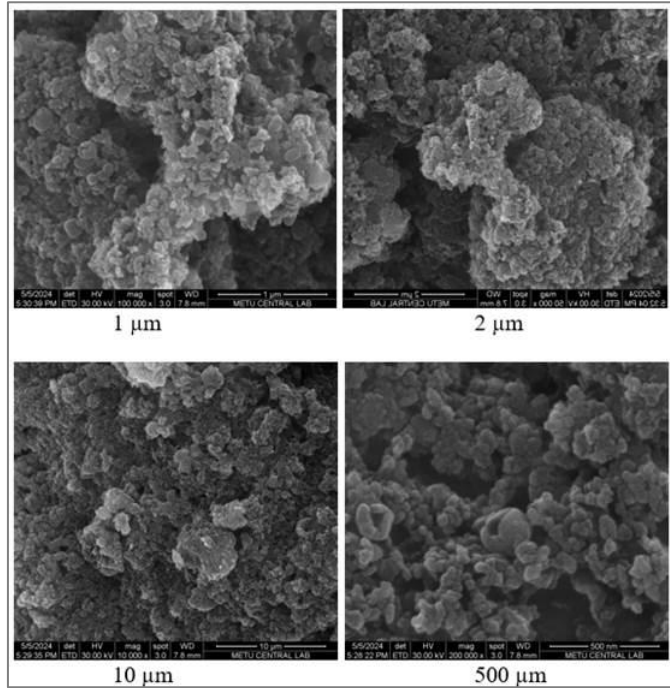
Çizelge 10.5. Kaktüs toprağına gömülen PLA ve PMMA için ışık mikroskobu görüntüleri

Numune	Işık Mikroskobu Görüntüleri			
	Bozunma Öncesi	Kaktüs Toprağı		
		60 Gün Sonra Bozunma	120 Gün Sonra Bozunma	180 Gün Sonra Bozunma
PLA				
PMMA				

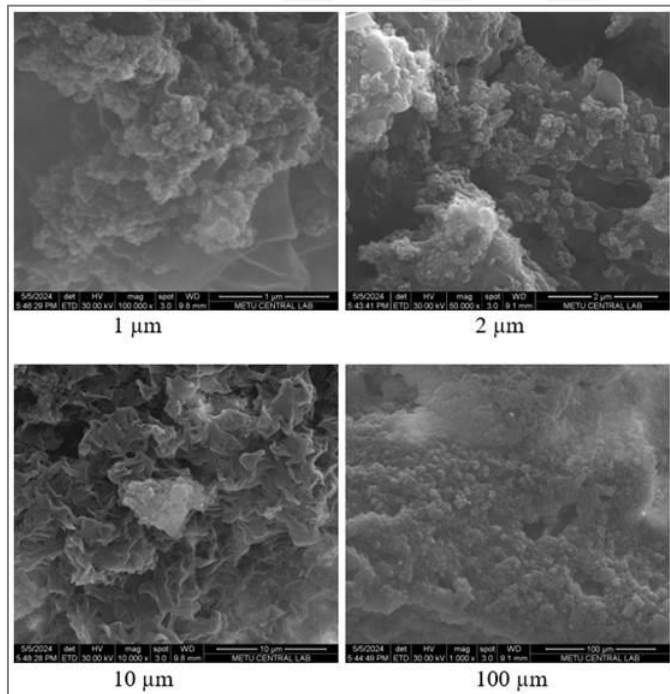
Çizelge 10.6. Humuslu toprağına gömülen PLA ve PMMA için ışık mikroskobu görüntüleri

Numune	Işık Mikroskobu Görüntüleri			
	Bozunma Öncesi	Humuslu Toprak		
		60 Gün Sonra Bozunma	120 Gün Sonra Bozunma	180 Gün Sonra Bozunma
PLA				
PMMA				

EK-11. SEM Görüntüleri

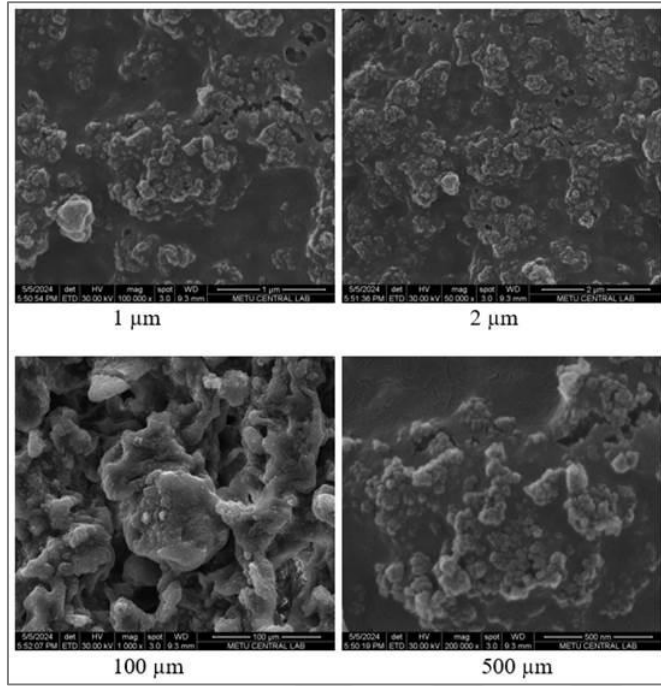


Resim 11.1. In-situ yöntemi ile üretilen PLA/PMMA/SiO₂ (%5) (50:50) nanokompozitine ait SEM görüntüleri

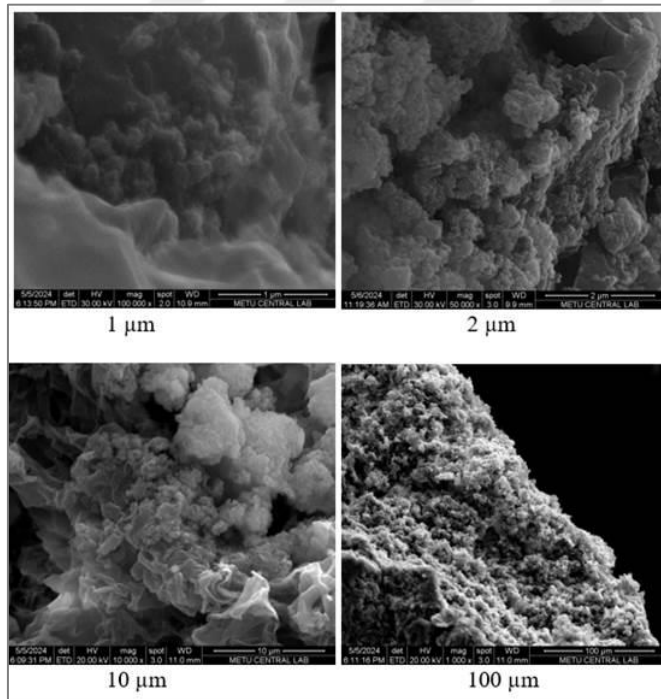


Resim 11.2. In-situ yöntemi ile üretilen PLA/PMMA/SiO₂ (%10) (50:50) nanokompozitine ait SEM görüntüleri

EK-11. (devam) SEM Görüntüleri



Resim 11.3. Çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen PLA/PMMA/SiO₂ (%10) (30:70) nanokompozitine ait SEM görüntüleri



Resim 11.4. Çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen PLA/PMMA/SiO₂ (%10) (70:30) nanokompozitine ait SEM görüntüleri





Gazili olmak ayrıcalıktır