



**POLİLAKTİK ASİT/POLİ(STİREN-KO-METİL METAKRİLAT)/KİL
NANOKOMPOZİT SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Dilan İSKENDER

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

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2023

ETİK BEYAN

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

- 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 çalışmasında 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.

Dilan İSKENDER

19/01/2023

POLİLAKTİK ASİT/POLİ(STİREN-KO-METİL METAKRİLAT)/KİL NANOKOMPOZİT SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

(Yüksek Lisans Tezi)

Dilan İSKENDER

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2023

ÖZET

Son yıllarda çevre kirliliğinin hızlı artış göstermesiyle biyobozunur polimerlerin önemi; doğa dostu olması, yenilenebilir kaynaklardan elde edilmesi ve enerji verimliliği gibi birçok avantaja sahip olması sebebiyle artmıştır. Yapılan bu çalışmada Poli(stiren-ko-metil metakrilat) (P(St-ko-MMA))'ya biyobozunur özellik katmak için Polilaktik asit (PLA), nano takviye malzemesi olarak halloysit nanotüp (HNT) ve bentonit kullanılmıştır. Deneysel çalışma; ön hazırlık, nanokompozit sentezi ve karakterizasyon olmak üzere üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Ön hazırlık aşamasında takviye malzemesi olarak kullanılan HNT ve bentonit tabakalar arasını açmak ve organik çözücü içerisindeki dağılımın iyileştirilmesi için HNT dimetil sülfoksit (DMSO) ile bentonit ise setil trimetil amonyum bromür (CTAB) ile modifiye edilmiştir. İkinci aşamada stiren ve metil metakrilat monomerleri, başlatıcı olarak potasyum persülfat (KPS), emülsiyon yapıcı olarak sodyum dodesil sülfat (SDS) kullanılarak emülsiyon polimerizasyonu ile P(St-ko-MMA) kopolimeri, PLA/P(St-ko-MMA)/HNT ve PLA/P(St-ko-MMA)/Bentonit nanokompozitleri ise in-situ ve çözelti harmanlama yöntemleri ile kütlece 30:70 ve 50:50 oranlarında PLA/P(St-ko-MMA) ve kütlece %5 ve %10 oranlarında takviye edici malzeme kullanılarak sentezlenmiştir. Son olarak üçüncü aşamada ise üretilen kopolimer ve nanokompozitlerin yapı analizi Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), yapısal özellikleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), termal özellikleri Termogravimetrik Analiz (TGA) ve mekanik özellikleri Shore D ile gözlemlenmiştir. Ayrıca sentezlenen kopolimer ve in situ yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin % monomer dönüşümü ve viskozite ortalama molekül ağırlıkları belirlenmiştir. PLA'nın nanokompozitler üzerindeki biyobozunurluk etkisini görebilmek için ise oluşturulan plakalar humuslu ve kaktüs toprağına gömülmüş ve belirli sürelerde ölçüm alınarak kütle kaybı takip edilmiştir. Karakterizasyon sonuçlarından HNT ve bentonit katkılı nanokompozitlerde katkı malzemesinin artışı nanokompozitin termal ve mekanik dayanımı arttırdığı ancak nanokompozitlere katılan PLA'nın termal ve mekanik dayanımı negatif yönde etkilediği gözlemlenmiştir. Ayrıca PLA'nın nanokompozitlere biyobozunur özellik katarak doğada bozunmaya yardımcı olduğu ve yapıya katılan HNT ve bentonitin su tutma özelliğinden dolayı malzemenin su tutma özelliğini artırarak biyobozunmayı hızlandırdığı sonucuna ulaşılmıştır. In-situ yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin mekanik dayanım konusunda çözelti harmanlama ile elde edilenlere kıyasla daha iyi özellikler sergilediği fakat termal dayanım konusunda kullanılan nanokompozit sentez yöntemlerinin birbirine üstünlüğü olmadığı görülmüştür.

Bilim Kodu : 91218
Anahtar Kelimeler : P(St-ko-MMA), PLA, bentonit, halloysit, polimerik nanokompozitler, kopolimerizasyon, biyobozunur polimer
Sayfa Adedi : 112
Danışman : Prof. Dr. Ayla ALTINTEN

POLYLACTIC ACID/POLY(STYRENE-CO-METHYL METHACRYLATE)/CLAY
NANOCOMPOSITE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

(M. Sc. Thesis)

Dilan İSKENDER

GAZI UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2023

ABSTRACT

With the rapid increase in environmental pollution in recent years, the importance of biodegradable polymers; It has increased due to the fact that it is environmentally friendly, obtained from renewable sources and has many advantages such as energy efficiency. In this study, Polylactic acid (PLA) was used to add biodegradable properties to Poly(styrene-co-methyl methacrylate) (P(St-co-MMA)), halloysite nanotube (HNT) and bentonite were used as nano reinforcement materials. Experimental study; It was carried out in three stages as preliminary preparation, nanocomposite synthesis and characterization. HNT and bentonite were used as reinforcement material in the preliminary preparation stage. Dimethyl sulfoxide (DMSO) and HNT, cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) and bentonite were modified to open the layers and improve the dispersion in the organic solvent. In the second stage nanocomposite synthesis, P(St-co-MMA) copolymer was synthesized by emulsion polymerization using styrene and methyl methacrylate monomers, potassium persulfate (KPS) as initiator and sodium dodecyl sulfate (SDS) as emulsifier. Also PLA/P(St-co-MMA)/HNT and PLA/P(St-co-MMA)/Bentonite nanocomposites by in-situ and solution blending methods, using PLA/P(St-co-MMA) at 30:70 and 50:50 ratios by mass and reinforcing materials at 5% and 10% ratios by mass were synthesized. In the third stage, the structural analysis of the copolymers and nanocomposites was observed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), their structural properties were observed by Scanning Electron Microscopy (SEM), thermal properties were observed by Thermogravimetric Analysis (TGA) and mechanical properties were observed by Shore D. Also, the % monomer conversion and viscosity average molecular weights of the synthesized copolymer and nanocomposites were determined. In order to see the biodegradability effect of PLA on nanocomposites, the formed plates were buried in humus and cactus soil and mass loss was followed. PLA has a negative effect on thermal and mechanical strength and a positive effect on degradation. From the characterization results, it was observed that the increase of the additive material in HNT and bentonite added nanocomposites increased the thermal and mechanical strength of the nanocomposite, but the PLA added to the nanocomposites negatively affected the thermal and mechanical strength. Also PLA added biodegradable properties to nanocomposites, helping them to decompose in nature, and the water retention feature of HNT and bentonite added to the structure accelerated biodegradation. It has been observed that nanocomposites produced by in-situ method exhibit better properties in terms of mechanical strength than those obtained by solution blending but nanocomposite synthesis methods used in thermal resistance are not superior to each other.

Science Code : 91218

Key Word : P(St-co-MMA), PLA, bentonite, halloysite, polymeric nanocomposites,
copolymerization, biodegradable polymer

Page Number : 112

Supervisor : Prof. Dr. Ayla ALTINTEN

TEŞEKKÜR

Yapmış olduğum çalışma boyunca beni yönlendiren, desteği ve yardımları ile yanımda olan, bilgi ve tecrübeleriyle beni aydınlatan saygıdeğer Hocam Prof. Dr. Ayla ALTINTEN'e, sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Ayrıca çalışmam boyunca aynı laboratuvarı paylaştığım değerli arkadaşım Hande ZİNCİRKAYA ve çalışmalarda yardımını ve bilgilerini esirgemeyen değerli arkadaşım Tuğba UZUNOĞLU'na teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca yanımda olan bana inanıp beni her zaman destekleyip güç veren canım anneme, babama ve kardeşime sonsuz sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım. İyi ki ailemsiniz.

Yüksek lisans eğitimime başlamamda büyük katkısı olup, bu süreçte ihtiyacım olan her konuda yanımda olan, stresimi, sıkıntımı paylaşan ve içtenlikle destekçi olan sevgili eşim İlhan İSKENDER'e çok teşekkür ederim.

Karakterizasyon çalışmalarımı gerçekleştirdiğim ODTÜ Merkez Laboratuvarı'na teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
RESİMLERİN LİSTESİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
3. POLİMERLER VE POLİMERİK NANOKOMPOZİTLER	9
3.1. Monomer ve Polimer Kavramları	9
3.2. Polimerlerin Molekül Kütlelerinin Büyüklüğü	9
3.2.1. Oligomer	9
3.2.2. Makromoleküller.....	9
3.3. Polimerlerin Oluşumu	9
3.3.1. Doğal polimerler	10
3.3.2. Yarı sentetik veya yapay polimerler	10
3.3.3. Sentetik polimerler	10
3.4. Polimerlerin Zincir Yapılarına Göre Sınıflandırılması	11
3.4.1. Homopolimerler	11
3.4.2. Kopolimerler	11
3.5. Polimer Zincirinin Fiziksel Yapısı	12
3.5.1. Zincir konformasyonu.....	13
3.6. Polimerlerin Isıya Karşı Davranışı.....	15
3.6.1. Termoplastik	15
3.6.2. Termoset.....	15
3.6.3. Elastomerler	15
3.7. Polimerlerde Molekül Ağırlığı.....	16
3.8. Polimerleşme Tepkimesi	17
3.8.1. Kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyonu	17

	Sayfa
3.8.2. Zincir (katılma) polimerizasyonu	18
3.9. Kopolimerizasyon	20
3.10. Polimerizasyon Sistemleri.....	21
3.10.1. Blok (kütle) polimerizasyonu	21
3.10.2. Çözelti polimerizasyonu.....	22
3.10.3. Süspansiyon polimerizasyonu	22
3.10.4. Emülsiyon polimerizasyonu	22
3.11. P(St-ko-MMA) Kopolimeri	25
3.12. Bentonit	27
3.12.1. Bentonitin kullanım alanları	27
3.13. Halloysit	28
3.13.1. Halloysitin kullanım alanları	29
3.14. Kompozit.....	29
3.14.1. Metal matrisli kompozitler	30
3.14.2. Seramik matrisli kompozitler	30
3.14.3. Polimer matrisli kompozitler.....	30
3.15. Nanokompozitler.....	31
3.16. Polimer/Kil Nanokompozit	31
3.17. Polimerik Nanokompozit Sentezi	32
3.17.1. Eriyikten harmanlama	33
3.17.2. Yerinde (in-situ) polimerizasyon	33
3.17.3. Çözelti harmanlama.....	34
3.18. Biyobozunur Polimerler	34
3.18.1. Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması	36
3.18.2. Biyobozunur polimerlerin uygulamaları	36
3.19. Poli(Laktik Asit)(PLA)	38
4. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	41
4.1. Shore D Sertlik Testi.....	41
4.2. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	41
4.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR)	42
4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	43
5. MATERYAL VE METOT	45

	Sayfa
5.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler	45
5.2. Deneysel Çalışma Basamakları.....	45
5.2.1. DMSO ile HNT'nin modifikasyonu	45
5.2.2. CTAB ile bentonitin modifikasyonu.....	47
5.2.3. Kopolimer sentezi	47
5.2.4. In-situ yöntemi ile P(St-ko-MMA)/Bentonit ve P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozit sentezi	49
5.2.5. Çözelti harmanlama yöntemi ile PLA/P(St-ko-MMA)/Bentonit ve PLAP(St-ko-MMA)/HNT nanokompozit sentezi.....	50
5.2.6. In-situ yöntemi ile PLA/P(St-ko-MMA)/Bentonit ve PLA/P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozit sentezi	52
5.2.7. Oluşturulan plakaların toprağa gömülmesi	54
5.3. Deneysel Yöntemlerde Yapılan Temel Ölçümler	56
5.3.1. Viskozite ortalama molekül ağırlığı tayini.....	56
5.3.2. Monomer dönüşümü hesaplamaları	59
5.3.3. Biyobozunurluk ölçümü.....	59
5.3.4. Yapılan karakterizasyon çalışmaları	60
6. DENEY SONUÇLARI	61
6.1. Halloisit ve Bentonit için XRD Sonuçları.....	61
6.2. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlık Sonuçları	61
6.3. Yüzde Monomer Dönüşüm Sonuçları.....	63
6.4. Sertlik Analizi Sonucu	64
6.5. TGA Sonucu.....	66
6.6. FTIR Sonucu	70
6.7. SEM Sonucu.....	71
6.8. Toprakta Bozunma Sonucu	75
7. TARTIŞMA VE SONUÇ	83
8. ÖNERİLER	89
KAYNAKLAR.....	91
EKLER	99
EK-1. Organokil Sentezi İçin Yüzey Aktif Madde Miktarı Belirlenmesi	100
EK-2. Viskozite ortalama molekül ağırlık hesapları.....	101
EK-3. Bazı polimerik nanokompozitlere ait monomer dönüşüm hesapları.....	105

Sayfa

EK-4. Polimerik nanokompozitlerin TGA analizine ait termogramlar	107
ÖZGEÇMİŞ	112



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Literatür araştırmasının özeti	7
Çizelge 3.1. P(St-ko-MMA) kopolimerinin genel özellikleri	25
Çizelge 3.2. P(St-ko-MMA) kopolimerinin sentez özellikleri	26
Çizelge 3.3. P(St-ko-MMA) kopolimerinin fiziksel özellikleri	26
Çizelge 3.4. P(St-ko-MMA) kopolimerinin mekanik özellikleri	26
Çizelge 5.1. Çözelti harmanlama yöntemi ile sentezlenen numuneler	52
Çizelge 5.2. In-situ yöntemi ile sentezlenen numuneler	54
Çizelge 5.3. Humus katkılı toprak	55
Çizelge 5.4. Kaktüs toprağı	56
Çizelge 5.5. Çözeltiyi seyreltmek için eklenmesi gereken toluen miktarları	57
Çizelge 6.1. Emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenen P(St-ko-MMA) kopolimerinin viskozite ortalama molekül ağırlığı hesabı	61
Çizelge 6.2. P(St-ko-MMA) kopolimeri, P(St-ko-MMA)/HNT ve P(St-ko-MMA)/Bentonit nanokompozitlerinin viskozite ortalama molekül ağırlıkları	62
Çizelge 6.3. Sentezlenen kopolimer ve nanokompozitlerin tartım sonuçları	63
Çizelge 6.4. Sentezlenen kopolimer ve nanokompozitlerin yüzde monomer dönüşümü	63
Çizelge 6.5. 50:50 PLA/P(St-ko-MMA) nanokompozitlerinin Shore D sertlik değerleri	65
Çizelge 6.6. 30:70 PLA/P(St-ko-MMA) nanokompozitlerinin Shore D sertlik değerleri	65
Çizelge 6.7. In-situ yöntemiyle üretilen nanokompozitlerin TGA sonuçları	67
Çizelge 6.8. Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen nanokompozitlerin TGA sonuçları	69
Çizelge 6.9. Fonksiyonel grupların IR spektrumları	71
Çizelge 6.10. Kaktüs toprağına gömülen plakaların tartım sonuçları	75
Çizelge 6.11. Humuslu toprağına gömülen plakaların tartım sonuçları	77
Çizelge 6.12. Numunelerin 6.ayın sonundaki biyobozunurluk ölçüm sonuçları	82

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Kaynağına göre polimerler	10
Şekil 3.2. Homopolimer.....	11
Şekil 3.3. Rastgele kopolimer	11
Şekil 3.4. Ardışık kopolimer	12
Şekil 3.5. Blok kopolimer	12
Şekil 3.6. Aşı kopolimer	12
Şekil 3.7. Zincir konformasyonları	13
Şekil 3.8. Doğrusal polimerler görünüşü	14
Şekil 3.9. Dallanmış polimerler görünüşü	14
Şekil 3.10. Çapraz bağlı polimerler görünüşü	15
Şekil 3.11. Kondenzasyon (basamaklı) tepkime.....	17
Şekil 3.12. Misel oluşumu	23
Şekil 3.13. Emülsiyon polimerizasyonunun aşamaları. (a) başlamadan önce; (b) polimerizasyonun başlaması; (c) polimerizasyonun sürdürülmesi, tüm miseller tükenmiş; (d) monomer damlaları tükenmiş; (e) polimerizasyonun sonlanması. (o- emülsiyon yapıcı, M monomer, P polimer, R serbest radikal).	24
Şekil 3.14. P(St-ko-MMA) kopolimerinin molekül yapısı	25
Şekil 3.15. Ekstrüzyon makinası.....	33
Şekil 3.16. Biyobozunur polimerler.....	35
Şekil 6.1. P(St-ko-MMA) kopolimerine ait indirgenmiş viskozite-konsantrasyon grafiği.....	62
Şekil 6.2. In-situ yöntemiyle üretilen nanokompozitlerin TGA termogramı.....	66
Şekil 6.3. In-situ yöntemiyle üretilen nanokompozitlere ait türevsel kütle/sıcaklık eğrisi.....	67
Şekil 6.4. Çözelti harmanlama yöntemiyle üretilen nanokompozitlerin TGA termogramı.....	68
Şekil 6.5. Çözelti harmanlama yöntemiyle üretilen nanokompozitlerin türevsel kütle/sıcaklık eğrisi	69
Şekil 6.6. In-situ yöntemi ile sentezlenen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit nanokompozitinin FTIR grafiği	70
Şekil 6.7. Nanokompozitlere ait zamana bağlı kütle kaybı eğrisi (30:70 PLA/P(St-ko-MMA)- Kaktüs Toprağı)	78

Şekil	Sayfa
Şekil 6.8. Nanokompozitlere ait zamana bağlı kütle kaybı eğrisi (50:50 PLA/P(St-ko-MMA)- Kaktüs Toprağı)	79
Şekil 6.9. Nanokompozitlere ait zamana bağlı kütle kaybı eğrisi (30:70 PLA/P(St-ko-MMA)- Humuslu Toprak)	80
Şekil 6.10. Nanokompozitlere ait zamana bağlı kütle kaybı eğrisi (50:50 PLA/P(St-ko-MMA)- Humuslu Toprak)	81



RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. Shore D sertlik ölçme cihazı.....	41
Resim 4.2. TGA analiz cihazı	42
Resim 4.3. FTIR analiz cihazı.....	42
Resim 4.4. SEM analiz cihazı	43
Resim 5.1. HNT'nin modifikasyonu.....	46
Resim 5.2. Bentonit'in modifikasyonu	47
Resim 5.3. Vakum altında süzme	47
Resim 5.4. Polimerizasyon deney düzeneği	48
Resim 5.5. Saat başı alınan numuneler	49
Resim 5.6. Deney sonunda kalan numune	49
Resim 5.7. Petri kaplarına dökülen numunler.....	53
Resim 5.8. Kuruyan numunelerden örnek	53
Resim 5.9. Fileye sarılı plaka.....	55
Resim 5.10. Toprağa gömülen plakalar	55
Resim 5.11. Ubbelohde viskozimetresi	57
Resim 5.12. Su banyosu.....	57
Resim 6.1. Çözelti harmanlama yöntemi ile sentezlenen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT nanokompozitine ait SEM görüntüleri.....	72
Resim 6.2. In-situ yöntemi ile sentezlenen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT nanokompozitine ait SEM görüntüleri.....	73
Resim 6.3. In-situ yöntemi ile sentezlenen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit nanokompozitine ait SEM görüntüleri.....	74

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
c	Tüm moleküllerin ağırlık konsantrasyonu
c_i	Ağırlık konsantrasyonu
$^{\circ}\text{C}$	Derece celsius
H	Entalpi, (J/g)
K	Mark-Houwink sabiti
M_v	Viskozite ortalama molekül ağırlığı, (g/mol)
N_i	Numunenin ilk ağırlığı, (g)
N_s	Numunenin son ağırlığı (g)
t_0	Saf kloroformun akma süresi, (s)
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı, ($^{\circ}\text{C}$)
T_m	Erime sıcaklığı, ($^{\circ}\text{C}$)
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
$[\eta]$	Mutlak viskozite
η_I	İndirgenmiş viskozite
η_r	Bağıl viskozite
η_{sp}	Spesifik viskozite

Kısaltmalar	Açıklamalar
ABS	Akrilonitril-bütadien-stiren
AMPS	2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit
CTAB	Setiltrimetilamonyum bromür

Kısaltmalar**Açıklamalar**

DLS	Dinamik Işık Saçılımı
DMSO	Dimetil sülfoksit
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DTG	Diferansiyel Termogravimetri
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
H-NMR	Proton nükleer manyetik rezonans
HNT	Halloysit nanotüp
KPS	Potasyum persülfat
LDPE	Düşük yoğunluklu polietilen
m-HNT	Modifiye halloysit
MMA	Metil metakrilat
Na-MMT	Sodyum Montmorillonit
O-MMT	Organo montmorillonit
P(St-ko-MMA)	Poli(Stiren-ko-Metil metakrilat)
PBAT	Polibütilen adipat-tereftalat
PBS	Polibütilen süksinat
PCL	Polikaprolakton
PDI	Polidispersite indeksi
PEA	Poliesteramid
PGA	Poliglikolik asit
PHA	Polihidroksi alkanoatlar
PHB	Polihidroksibutirat
PHBV	Polihidroksibutirat-kovalerat
PLA	Polilaktik asit
PLGA	Polilaktik-glikolik asit
PMMA	Polimetil metakrilat
POEA	Poli(ortoesteramid)
PP	Polipropilen
PS	Polistiren

Kısaltmalar**Açıklamalar****PU**

Poliüretan

RATRP

Ters atom transfer radikal polimerizasyonu

SBR

Stiren-bütadien kauçuğu

SDS

Sodyum dodesil sülfat

SEC

Boyut Dışlama Kromatografisi

SEM

Taramalı Elektron Mikroskopisi

TEM

Geçirimli Elektron Mikroskopisi

TGA

Termogravimetrik Analiz

THF

Tetrahidrofuran

XRD

X-ışını Difraksiyonu

1. GİRİŞ

Polimer kelimesi, Yunanca "poly" ve "mer" kelimelerinin birleşiminden oluşur. "Poly" kelimesi "çok" anlamına gelirken, "mer" kelimesi tekrarlayan birim anlamına gelmektedir. Günlük yaşamımızda birçok yere sahip olan polimerler, çok sayıda tekrarlayan monomerin kovalent olarak bağlı birbirine bağlanarak oluştuğu makromoleküllerdir [1]. Polimerler, hem canlı hem de cansız doğada çok fazla bulunmaktadır. Yer kabuğunun büyük bir kısmı polimer şeklinde bulunan silisyum-4-oksit ve alüminyum oksitten oluşmuştur [2]. Teknoloji ilerledikçe var olan polimerlerden daha iyi özelliklere sahip farklı tiplerde polimerler geliştirilmektedir. Bu gelişimin en yaygın olan yollarından biri ise polimer kompozit malzemelerdir. Polimerler ve polimer esaslı kompozit malzemeler tıp, ilaç sanayisi, inşaat sanayi, uzay uçak sanayi, moleküler biyoloji gibi birçok alanda önemli yere sahiptir [3]. Günümüzde kompozit malzemeye talep ve ilgiler her geçen gün artış göstermektedir. Bu artışın sonucu olarak gerek endüstride gerekse gündelik hayatta alışagelmış birçok alışımın yerini kompozit malzemeler almaya başlamıştır ve önemi giderek artmaktadır. Kompozit malzeme birden fazla malzemenin bir araya gelmesiyle bu malzemelerin en iyi özelliklerinin tek bir malzemedeki toplanması ile oluşur. Kompozit malzemeler birçok avantaj sağlayan özelliklere sahiptir. Bu nedenle, günümüzde farklı matrisler ve takviye elemanlarına sahip kompozitler geliştirilerek, istenen özellikler kazandırılmaktadır. Kompozit malzemelerin özellikleri, kullandıkları malzemelerin özelliklerine göre değişebilir. Kompozit malzemeler türüne göre üç sınıfa ayrılır. Bunlar polimer, seramik ve metal matrisli kompozitlerdir [4]. Son yıllarda sanayide büyük ilgi uyandırdan kompozitlerin bir sınıfı olan nanokompozitler nanoboyutta iki farklı materyalin birleşmesiyle oluşmaktadır ve günümüzde nanokompozitler bilim, teknoloji ve sanayinin neredeyse her yönüne yayılmış durumdadır. Biyobozunur polimerler, yüksek elastik modül, mukavemet ve düşük gaz geçirgenliği gibi olumlu özelliklere sahip olduğu için, bu polimerlerin kullanımı artmıştır. Bu sayede, polimer esaslı nanokompozitler daha dayanıklı ve biyobozunur hale gelmiştir [5, 6].

Her geçen gün çevre kirliliği giderek artmaktadır. Plastikten kaynaklanan çevre kirliliği önemli oranlara sahiptir. Plastik atıkları ortadan kaldırmak için biyolojik bozunma ve biyolojik geri dönüşüm çekici çözümler olarak görünmektedir. Biyolojik olarak bozunabilir polimerlerin atık sorununun çözümünde kullanılabileceği yaygın olarak kabul edilen bir görüş haline gelmiştir [7]. Biyobozunur polimerler, son zamanlarda bilim camiasında büyük

ilgi görmektedir ve günümüzde en bilinen biyobozunur polimer poli(laktik asit) (PLA)'dır. Biyolojik olarak parçalanabilen sentetik polimerler ailesinde PLA, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen, iyi geliştirilmiş, ticari olarak temin edilebilen biyo-bazlı ve biyolojik olarak parçalanabilen alifatik termoplastik bir polyesterdir. Kolay bulunabilir ve biyolojik olarak parçalanabilir olması nedeniyle tarımdaki film uygulamaları, paketlenme ve ambalaj malzemelerinde, tekstil uygulamalarında, medikal alanında etkin bir şekilde kullanılmaktadır [8].

Yapılan bu deneysel çalışmada değişik oranlarda bentonit ve halloysit nanotüp (HNT) takviye edicisi kullanarak in-situ ve çözelti harmanlama yöntemleriyle Poli(Stiren-ko-Metil metakrilat)/Bentonit ve Poli(Stiren-ko-Metil metakrilat)/HNT nanokompozitleri sentezlenmiştir. 70 °C sıcaklıkta karıştırıcılı mantolu ısıtıcıda Poli(Stiren-ko-Metil metakrilat) kopolimeri ve in-situ yöntemi ile Poli(Stiren-ko-Metil metakrilat)/Bentonit ve Poli(Stiren-ko-Metil metakrilat)/HNT nanokompozitlerinin sentezi emülsiyon polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Çözelti harmanlama yönteminde in-situ yöntemiyle sentezlenen P(St-ko-MMA) kopolimerine modifiye edilmiş bentonit ve HNT takviye edicileri katılarak Poli(Stiren-ko-Metil metakrilat)/Bentonit ve Poli(Stiren-ko-Metil metakrilat)/HNT nanokompozitleri elde edilmiştir. Ayrıca in-situ ve çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozitlere deneysel çalışmada malzemeye biyobozunur özellik katmak için farklı oranlarda PLA ilave edilmiştir. Üretilen kopolimer ve nanokompozitler için yapı analizi Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), termal özellikleri Termogravimetrik Analiz (TGA), yapısal özellikleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve sertliği Shore D cihazları ile karakterizasyon çalışmaları yapılarak bu malzemelerin yüzey, termal ve mekanik özellikleri gözlemlenmiştir. Ayrıca sentezlenen kopolimer ve nanokompozitlerin % monomer dönüşümü, viskozite ortalama molekül ağırlıkları belirlenmiştir. PLA'nın nanokompozitler üzerindeki biyobozunurluk etkisini görebilmek için ise oluşturulan plakalar toprağa gömülmüş ve belirli sürelerde ölçüm alınarak % kütle kaybı hesaplanmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Bu bölümde polimerik nanokompozitlerin sentezi ve karakterizasyonu çalışması için literatür araştırmasına yer verilmiştir.

Khezri ve diğerleri (2012), bu çalışmada, miniemülsiyonda ters atom transfer radikal polimerizasyonu (RATRP) yöntemini kullanarak kil içinde dağılmış Poli(Stiren-ko-Metil metakrilat) nanokompoziti sentezlemişlerdir. Nanokompozitin ve saf kopolimerlerin dağılmış kil tabakaların dağılımını görebilmek için transmisyon elektron mikroskobu (TEM), termal kararlılığını karşılaştırabilmek için termogravimetrik analiz (TGA) ve X-ışınımı kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), boyut dışlama kromatografisi (SEC), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), diferansiyel termogravimetri (DTG), dinamik ışık saçılımı (DLS) analizleri yapılmıştır. Bu analizler sonucunda monodispers damlacıklar ve 200 nm aralığında boyutlara sahip parçacıklar DLS ile açığa çıkarılmıştır. Kil içeriğindeki artış ile nanokompozitlerin dönüşüm ve moleküler ağırlığında azalma fakat polidispersite indeksi (PDI) değerinde artış gözlemlenmiştir. Nanokompozitlerin termal kararlılığının saf kopolimerlerden daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir [9].

Bhanvase ve diğerleri (2012), bu çalışmada, yarı kesikli bir reaktörde ultrason destekli emülsiyon kopolimerizasyonu kullanarak Poli(Stiren-ko-Metil metakrilat)/Montmorillonit (P(St-ko-MMA)/O-MMT) nanokompoziti sentezlemişlerdir. MMT kilinin polimerde tam dağılmış tabakalı yapıda olduğunu ortaya koymak için XRD analizi yapılmış ve TEM ile doğrulanmıştır. Termal kararlılık için de TGA analizi yapılmıştır. Bu analizler sonucunda in-situ emülsiyon polimerizasyon sisteminde O-MMT kilin artışı ile hem polimerizasyon hızının hem de fraksiyonel dönüşümün azaldığı gözlemlenmiştir. Ultrasonik ışımların dağılmış tabakalı yapının sentezi için etkin bir şekilde kullanılacağına karar verilmiştir. Ayrıca dağılmış tabakalı yapıdaki P(St-ko-MMA)/O-MMT nanokompozitinin sentezi için ultrason destekli emülsiyon polimerizasyonun, geliştirilmiş polimerizasyon oranı ve MMT'nin polimer latekste dispersiyonu ile karşılaştırıldığında daha düşük zaman gerektiği tespit edilmiştir. P(St-ko-MMA)/O-MMT nanokompozitinin yüksek bir camsı geçiş sıcaklığı ($T_g=152.7$ °C) ve düşük reaksiyon ısısı ($H=-265$ J/g) sergilediği gözlemlenmiştir. Mevcut yöntem ile sentezlenen nanokompozitin, O-MMT plakalarının çapraz bağlanmayı güçlendiren polimer ile etkileşimine kıyasla iyi termal kararlılık gösterdiği görülmüştür [10].

Xu ve diğerleri (2003), bu çalışmada, monomer olarak stiren ve metil metakrilat (MMA), reaktif yüzey madde olarak 2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit (AMPS) ve kil olarak yüksek derecede saflaştırılmış sodyum montmorillonit (Na-MMT) kullanarak emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile eksfoliye Poli(Stiren-ko-Metil metakrilat)/kil nanokompoziti sentezlemişlerdir. AMPS kil katmanları arasındaki boşluğu genişletmiş ve komonomerlerin kile nüfuz etmesini kolaylaştırmıştır. Ekstrakte edilen nanokompozitin dağılmış tabakalı yapısını incelemek için XRD ve TEM, termal kararlılığı için de TGA analizi yapılmıştır. Bu analizlerin sonucunda artış gösteren kil miktarı ile nanokompozitlerin dinamik modülü artmıştır. Kütlece %3 kil içeren nanokompozit saf kopolimere göre depolama modülünde %30'a kadar artış göstermiştir. Artan kil miktarı ile viskozite ve dinamik depolama modülü artmıştır. Viskozite, kil içeriği arttıkça kayma gerilimi davranışı göstermiştir. Nanokompozitlerin saf kopolimerlerine göre termal ayrışma sıcaklığının daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, nanokompozitlerin daha dayanıklı ve stabil bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir [11].

Bruga ve Kalathi (2019), bu çalışmada monomer olarak stiren ve metil metakrilat, stabilizatör olarak halloysit nanotüp (HNT) kullanarak ultrason destekli Pickering nanoemülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle Poli(Stiren-ko-Metil metakrilat) nanoküreleri sentezlemişlerdir. Çalışmada esas olarak ultrasonun kopolimer nanokürelerinin boyutu ve morfolojisi üzerindeki etkileri incelemişlerdir. Nanoküreler parçacıkların şekli için TEM, termal özellikleri için TGA ve DSC, molekül ağırlıkları için jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ayrıca XRD, SEM, DTG, diferansiyel termal analiz (DTA), H-NMR analizleri yapılmıştır. Ultrason tek biçimli ve nano boyutlu parçacıkların üretilmesine katkıda bulunarak kopolimerin boyutu üzerinde dikkate değer bir etki göstermiştir. Ultrason olmadan gerçekleştirilen emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilene ($\approx$ %97) göre kısa sürede (60 dakika) yüksek bir dönüşüm ($\approx$ %99) elde edilmiştir. Sentezlenen kopolimer nanoküre parçacıkların mükemmel bir küresel şekil, iyi stabilite, yüksek molekül ağırlığı ve mükemmel termal özellikler sergilediği tespit edilmiştir [12].

Matusinovic ve diğerleri (2009), bu çalışmada, daha önce benzoat anyonlarının eklenmesiyle modifiye edilmiş Ca-Al katmanlı çift hidroksit varlığında stiren ve metil metakrilatın in-situ polimerizasyonu yöntemiyle interkalasyonlu P(St-ko-MMA)/LDH-B nanokompozitleri sentezlenmiştir. Nanokompozitler XRD, FTIR, DSC, TGA ve TEM ile karakterize edilmiştir. XRD ve TGA sonuçları LDH-B'nin kopolimer matrisine başarılı bir şekilde dahil

edildiğini göstermiştir. P(St-ko-MMA)/LDH-B nanokompozitleri saf P(St-ko-MMA) kopolimeri ile kıyaslanınca gelişmiş termal özellikler sergilemiştir fakat nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklığında azalma gözlenmiştir [13].

Soloria ve diğerleri (2019), bu çalışmada, eriyik harmanlama yöntemi ile P(St-ko-MMA) kopolimerine değişik oranlarda (kütlece %50, %75 ve %90) amorf PLA katarak PLA/P(St-ko-MMA) harmanı elde etmişlerdir. 195 °C'de tek vidalı bir ekstrüder aracılığı ile PLAx/P(St-ko-MMA)y harman peletleri kullanılarak filamentler üretilmiştir. Aynı sıcaklıkta 40 nm/sn'lik bir besleme hızında erimiş birikim modelleme ile 3D baskı yapılmıştır. Bu çalışmada TGA, DSC ve DTG analizleri yapılmıştır. Bu analizler sonucunda PLAx/P(St-ko-MMA)y harmanlarının termal ayrışmasının amorf PLA ve P(St-ko-MMA) kopolimeri ile karşılaştırıldığında daha düşük olduğu gözlenmiştir ve PLAx/P(St-ko-MMA)y harmanları amorf PLA ve P(St-ko-MMA)'ya kıyasla daha yüksek bir young modülüne sahiptir. Özellikle de PLA90/P(St-ko-MMA)10 harmanı. Ayrıca harmanın mekanik ve reolojik karakterizasyonları PLA'dan daha gelişmiş özelliklere sahip olduğunu göstermiştir. 195 °C ila 210 °C arasında 3D baskı uygulanmış ve 195 °C'de daha iyi sonuçlar elde edilmiştir [14].

Buruga ve Kalathi (2018), bu çalışmada, ultrason destekli çözelti harmanlama yöntemi ile halloysit nanotüp (HNT) esaslı polimerik nanokompozit (PS/HNT ve PMMA/HNT) kaplamalar sentezlemişlerdir. Kaplanacak malzemeler dört farklı soda-kireç türüne daldırılarak kaplanmıştır. Sentezlenen nanokompozitler, SEM, TGA, DSC, DTG ve DTA ile karakterize edilmiş ve kaplanmış cam numunelerinin doğal spektral özelliklerini değiştirmeden, kaplama işlemi yapılmamış numunelere göre yüksek çizilme direnci sergilediği gözlenmiştir. Ayrıca, nanokompozitlerin mekanik özelliklerinin saf polimere kıyasla artmış olduğu tespit edilmiştir ve bu iyileşme, HNT'nin polimer matrisine dahil edilmesine bağlanmıştır [15].

Bhanvase ve diğerleri (2014), bu çalışmada, emülsiyonlaştırıcı sodyumdodesilsülfat ve başlatıcı potasyum persülfat varlığında ultrason destekli yarı kesikli emülsiyon kopolimerizasyonu yöntemi ile metil metakrilat ve stirenin kopolimerizasyonun kinetik çalışmaları incelenmiştir. Sıcaklığın, akustik yoğunluğun, başlatıcı yüklemesinin, yüzey aktif madde ve monomer dönüşüm konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Polimerizasyon derecesi sıcaklık, başlatıcı, monomer ve yüzey aktif madde konsantrasyonlarının artışı ile

arttığını gözlemlemişlerdir. Oluşan P(St-ko-MMA) nanopartiküllerinin boyutları TEM analizi ile incelenmiştir. Ayrıca FTIR, H NMR, XRD analizleri yapılmıştır. Bu analizler sonucunda akustik yoğunluğun 11,2 W/cm²'den 23,1 W/cm²'ye artmasıyla başlangıçtaki polimerizasyon oranı artmış fakat daha sonra akustik yoğunluğun 33,80 W/cm²'ye artışıyla polimerizasyon oranının azaldığı görülmüştür. Oluşan P(St-ko-MMA) nanopartiküllerinin 40 nm nanoboyutta ve küresel yapıda olduğu gözlenmiştir [16].

Buruga ve Kalathi (2019), bu çalışmada, soda-kireç camının korunması için kaplama olarak ultrason destekli çözelti harmanlama yöntemi ile sentezlenmiş Poli(Stiren-ko-Metil metakrilat)/ Halloysit nanokompozitlerinin potansiyel kullanımını ve termal-mekanik, yüzey ıslanabilirliği, morfolojisi ve camın spektral özelliklerine HNT içeriğinin ve kaplama kalınlığının etkisini incelemişlerdir. TGA, AFM, FTIR VE SEM analizleri yapılmıştır. Bu analizler sonucunda P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitlerin ağırlıkça %5'e kadar artan HNT içeriği ile gelişmiş gerilme mukavemeti ve çizilme direnci sergilemiştir. Nanokompozit kaplamaların iyi termal kararlılığa mekanik mukavemete ve hidrofobikliğe sahip olduğunu gözlenmiştir [17].

Hao ve diğerleri (2016), bu çalışmada, 50:50 PLA/PMMA karışımları hazırlamış ve bu karışıma farklı oranlarda silika içeren nanosilika ekleyerek PLA/PMMA/nanosilika nanokompozitleri sentezlemiş ve nanosilikanın kompozit üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Sentezlenen nanokompozitlere SEM, DSC, FTIR, XRD ve TGA analizleri yapılmıştır. DSC analizinin sonucunda PLA/PMMA/nanosilika nanokompozitlerinin eklenen nanosilika miktarı ile camsı geçiş sıcaklığının arttığı görülmüştür. SEM ve reolojik ölçümlerin sonuçlarına göre, nanosilika yüzeylerinde eklenen PLA'nın adsorbe edildiği görülmüştür. Nanosilikanın PLA/PMMA/nanosilika nanokompozitinin faz ayırma sıcaklığını iyileştirdiği gözlenmiş ve bu iyileşme nanosilikaya bağlanmıştır [18].

Literatür araştırmasının özeti Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Literatür araştırmasının özeti

Araştırmacı	Sentezlenen Kompozit	Yöntem	İncelenen Parametre	İnceleme Yöntemi	Sonuç
Khezri ve diğerleri, 2012 [9]	P(St-ko-MMA)/Kil	Ters Atom Transfer Radikal Pol.	Termal kararlılık, Boyut, Tabaka yapısı	TGA, SEM, TEM, XRD, DSC, SEC, DLS,	Artan kil içeriği ile nanokompozitlerin dönüşüm ve moleküler ağırlığında azalma fakat polidispersite indeksi (PDI) değerinde artış gözlemlenmiştir. Nanokompozitlerin termal kararlılığının saf kopolimerlerden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.
Bhanvase ve diğerleri, 2012 [10]	P(St-ko-MMA)/MMT	Ultrason Destekli In-situ Emülsiyon Pol.	Termal kararlılık, Tabaka yapısı	TEM, XRD, TGA, FTIR	Ultrason desteği ile in-situ emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile nanokompozit sentezlemek için düşük zaman gerektiği tespit edilmiştir. Kil artışı ile hem polimerizasyon hızı hem de fraksiyonel dönüşüm azalmıştır.
Xu ve diğerleri, 2003 [11]	P(St-ko-MMA)/Kil	Emülsiyon Pol.	Termal özellik, Tabaka yapısı	TEM, XRD, TGA	Artan kil içeriği ile viskozite ile dinamik depolama modülü artmıştır. Viskozite kil içeriği arttıkça kayma gerilimi göstermiştir. Termal ayrışmanın nanokompozitler için başlangıç sıcaklığı saf kopolimere göre yüksek çıktığı tespit edilmiştir.
Bruga ve Kalathi, 2019 [12]	P(St-ko-MMA) Nanoküre	Ultrason Destekli Pickering Nanoemülsiyon Pol.	Termal kararlılık, Boyut, Morfoloj, Molekül ağırlık	XRD, TEM, DSC, TGA, SEM, GPC, DTA	Ultrason kopolimerlerin boyutu üzerinde dikkate değer bir etki göstermiştir. Ultrason olmadan gerçekleştirilen emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilene göre kısa bir sürede yüksek bir dönüşüm elde edilmiştir.
Matusinovic ve diğerleri, 2009 [13]	P(St-ko-MMA)/LDH-B	In-situ Pol.	Termal özellik, Tabaka yapısı	XRD, FTIR, DSC, TEM, TGA	LDH-B, kopolimer matrisine başarılı bir şekilde dahil edilmiştir. P(St-ko-MMA)/LDH-B nanokompoziti saf P(St-ko-MMA) kopolimerine göre gelişmiş termal özellik göstermiştir.

Çizelge 2.1. (devam) Literatür araştırmasının özeti

Araştırmacı	Sentezlenen Kompozit	Yöntem	İncelenen Parametre	İnceleme Yöntemi	Sonuç
Saloria ve diğerleri, 2019 [14]	PLA/ P(St-ko-MMA)	Eriyik Harmanlama Filament Ekstrüzyonu	Termal kararlılık, Young modülü, Mekanik özellik	DSC, TGA, DTG	PLA miktarının artışıyla young modülü ve mekanik özellikleri artmıştır. PLA _x / P(St-ko-MMA) _y karışımlarının termal özelliği PLA ve P(St-ko-MMA) karşılaştırıldığında daha düşük bir ilk ayrışma sıcaklığı göstermiştir.
Bruga ve Kalathi, 2018 [15]	PS/HNT PMMA/HNT	Ultrason Destekli Çözelti Harmanlama	Spektral özellik, Mekanik özellik	SEM, DSC, TGA, DTG, DTA	Kaplanmış cam numuneleri kaplanmamış cam numunelerine kıyasla daha yüksek çizilme direnci ve yüzey hidrofiliği sergilemiştir. Kaplamaların çizilme, mekanik ve termal direnci artmıştır.
Bhanvase ve diğerleri, 2014 [16]	P(St-ko-MMA)	Yarı Kesikli Emülsiyon Pol.	Monomer dönüşümü, Yüzey morfolojisi	TEM, FTIR, XRD, H-NMR	Polimerizasyon derecesinin sıcaklık başlatıcı, monomer ve yüzey aktif madde konstrasyonlarının artışı ile arttığı görülmüştür.
Bruga ve Kalathi, 2019 [17]	P(St-ko-MMA)/HNT	Ultrason Destekli Çözelti Harmanlama	Yüzey morfolojisi, Termal özellik, Mekanik özellik	TGA, FTIR, SEM, AFM	Camın kaplamalarla performansının arttığı görülmüştür. P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitlerin ağırlıkça %5'e kadar artan HNT içeriği ile iyileşmiş gerilme mukavemeti ve çizilme direnci gözlenmiştir.
Hao ve diğerleri, 2016 [18]	PLA/ PMMA/ Nanosilika	Eriyik Harmanlama Yöntemi	Termo-mekanik Özellikler, Reolojik Özellikler	SEM, DSC, FTIR, XRD, TGA	PLA moleküllerinin nanosilika yüzeyine seçilerek adsorbe olduğu ve bu durumun karışım yapısında krater bulunması ve matris yapısıyla değiştiği tespit edilmiştir. Faz ayırma sıcaklığının ve stabilitesinin nanosilika varlığında geliştiği sonucuna varılmıştır.

3. POLİMERLER VE POLİMERİK NANOKOMPOZİTLER

3.1. Monomer ve Polimer Kavramları

Monomer, mikro moleküller sınıfına aittir. Monomer kelimesi, bir anlamına gelen “mono” ve tek parça anlamına gelen “mer” Yunanca kelimelerinden gelen küçük moleküllerdir. Polimer, çok anlamına gelen “poly”, tanecik, tek parça, tekrarlayan birim gibi anlamlara gelen “mer” Yunanca kelimelerinden türemiştir. Polimerler, çok sayıda küçük moleküllerin bir araya gelerek kovalent bağlarla birbirlerine bağlanması ile oluşan iri molekül olarak adlandırılan makromoleküllerdir. Monomer olarak adlandırılan küçük moleküller kimyasal bağlarla birbirine bağlanılarak ve polimer moleküllerini oluştururlar [19].

3.2. Polimerlerin Molekül Kütlelerinin Büyüklüğü

3.2.1. Oligomer

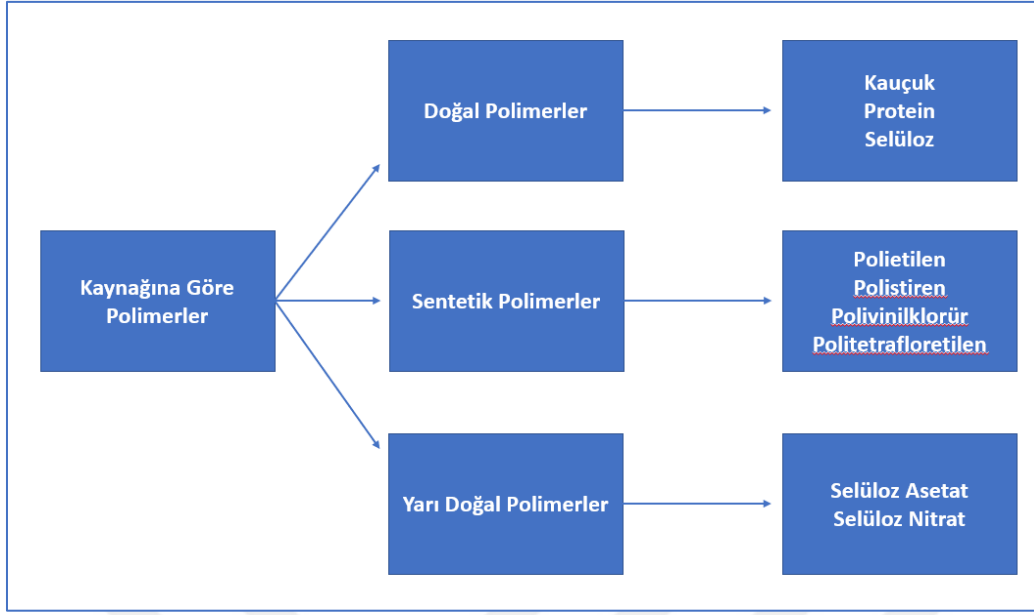
En az iki monomer içeren düşük molekül ağırlıklı polimerlere oligomer denir. İki monomerin bir araya gelmesi ile dimer, dimer bir başka monomer molekülünü katarak trimer, trimer bir monomer daha katarak tetramer oluşturur [20, 21].

3.2.2. Makromoleküller

Makromoleküller, monomer adı verilen temel bir kimyasal yapının uzun tekrarlayan dizileridir. Ayrıca polimerik yapıları ve büyük boyutları nedeniyle, daha küçük alt birimlerin kovalent bağlarla zincir halinde birbirine bağlanmasıyla oluşan büyük (makro-) moleküller olarak sınıflandırılırlar [22].

3.3. Polimerlerin Oluşumu

Polimerler kaynağına göre Şekil 3.1’de de görüldüğü gibi üç gruba ayrılır.



Şekil 3.1. Kaynağına göre polimerler

3.3.1. Doğal polimerler

Doğal polimerler çevremizde doğal olarak bulunabilen su bağlayıcı küçük molekül olan monomerlerin doğal bir yan ürünüdür. DNA, selüloz, protein, kauçuk ve ipek doğal polimerlere örnek olarak gösterilebilir [23].

3.3.2. Yarı sentetik veya yapay polimerler

Yapay polimerler, kimyasal tepkimeler sonucunda elde edilen polimerlerdir. Örneğin, selüloz nitrolanarak nitroselüloz, asetilleştirilerek asetil selüloz, doğal kauçuk vulkanize edilerek vulkanize kauçuk ve selüloz asetat gibi yapay polimerler elde edilebilir. Bu polimerler, doğal polimerlerden farklı özelliklere sahip olabilir ve çeşitli uygulamalar için kullanılabilir [2].

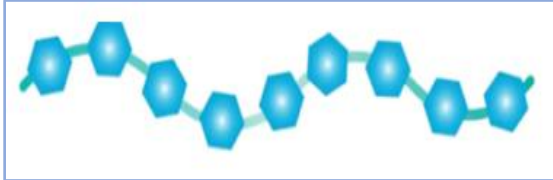
3.3.3. Sentetik polimerler

Sentetik polimerler petrol yağlarından, bilim adamları ve mühendisler tarafından elde edilir. Sentetik polimerlerin örnekleri arasında naylon, polietilen, polyester, teflon ve epoksi yer alır [23].

3.4. Polimerlerin Zincir Yapılarına Göre Sınıflandırılması

3.4.1. Homopolimerler

Bir homopolimer, polimer zinciri boyunca tek bir tekrar eden monomerdan oluşan polimerlere denir (Şekil 3.2) [24].



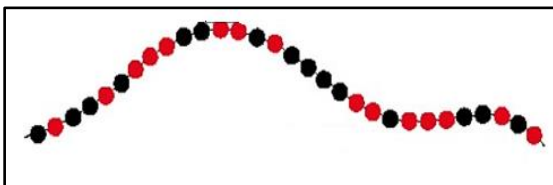
Şekil 3.2. Homopolimer

3.4.2. Kopolimerler

Kopolimerler, polimer zinciri boyunca iki veya daha fazla monomer tipine sahip polimerik malzemelerdir. İki monomer türünden oluşan bir kopolimer bipolimer, üç farklı monomer grubundan oluşan bir kopolimer ise terpolimer olarak adlandırılır. Dört çeşit kopolimer vardır. Bunlar; rastgele, artarda, blok ve aşırı kopolimerleridir [25].

Rastgele kopolimer

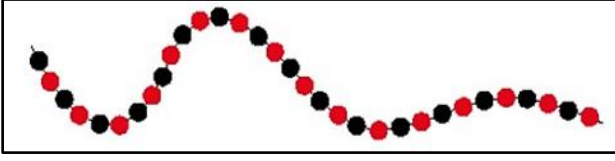
Rastgele kopolimerler, farklı monomer birimlerinin birbirlerine rastgele bağlanarak oluşturulan polimerlerdir. Bu polimerlerde, monomer birimleri zincir boyunca gelişigüzel dizilmiştir. Bu durum, polimerin düzensiz ve karışık bir yapıya sahip olmasına neden olur (Şekil3.3).



Şekil 3.3. Rastgele kopolimer

Ardışık kopolimer

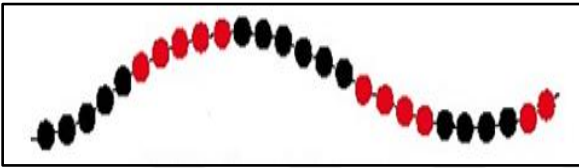
Ardışık kopolimerler, birden fazla farklı monomer biriminin polimer zinciri boyunca ardışık olarak düzenlenmiş hali olarak tanımlanır. Bu tip polimerlerin en önemli özelliği, polimer zincirinin yapısında monomer birimlerinin düzenliliğidir (Şekil 3.4) [19].



Şekil 3.4. Ardışık kopolimer

Blok kopolimer

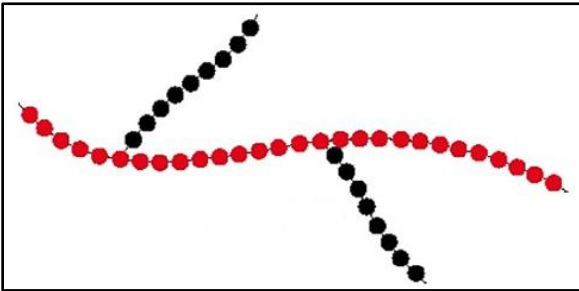
Blok kopolimerizasyonda bir monomer polimerize edilir, ardından başka bir monomerle bir araya gelerek tekrar eden birimlerin “bloklarını” oluşturur (Şekil 3.5) [26].



Şekil 3.5. Blok kopolimer

Aşı kopolimer

Aşı polimerizasyonunda ilk olarak bir homopolimer hazırlanır ve ikinci aşamada bu polimer üzerine bir veya iki monomer aşılır; nihai ürün, yan dalları olan bir polimerik omurgadan oluşur (Şekil 3.6) [26].



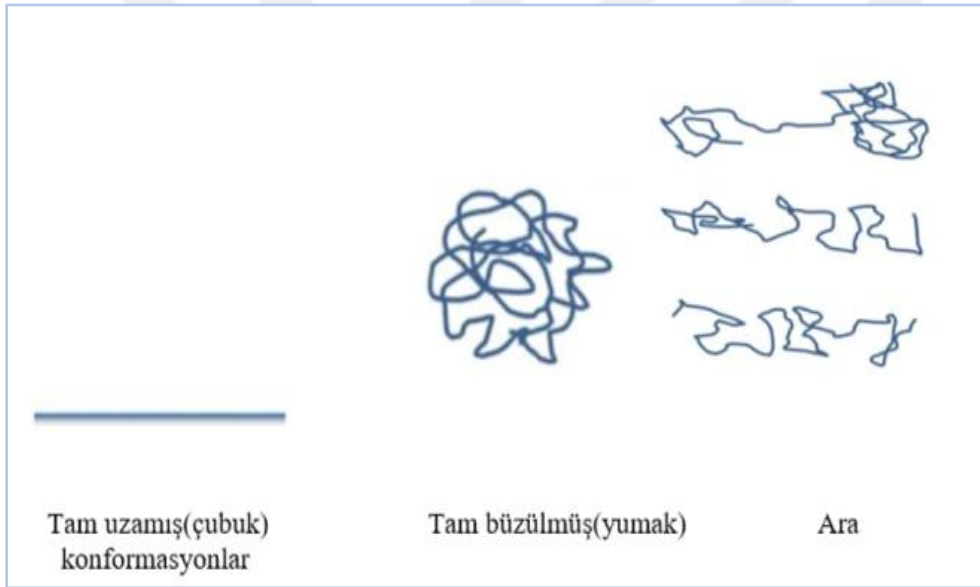
Şekil 3.6. Aşı kopolimer

3.5. Polimer Zincirinin Fiziksel Yapısı

Çok sayıda monomerin bir araya gelerek kimyasal bağlarla birbirine bağlanması sonucu polimer molekülleri oluşur. Polimer moleküllerinde yer alan monomerler birer zincir halkası gibi düşünülebilir. Bu zincir halkaları yan yana gelip birbirine bağlanarak uzun bir zincir meydana getirir. Bundan dolayı polimer molekülü polimer zinciri olarak da adlandırılabilir [27].

3.5.1. Zincir konformasyonu

Zincir konformasyonları, polimer zincirinde yer alan atomların arasındaki bağların kırılma olmadan birbiri etrafında dönmesi ile oluşan geometrik düzenlemeleri içerir. Zincirlerin bulundukları çözelti, eriyik gibi koşullar, ısı hareketlilik, herhangi bir dış etki değişik konformasyonlar yaratır. Polimer zincirinin alabileceği her yeni bir şekil farklı bir konformasyona örnektir. Polimer zincirinin her iki ucundan tutarak uzatılmış konformasyona tam uzamış (çubuk), zincirlerin büzülmüş haline tam büzülmüş(yumak) denir (Şekil 3.7). Ayrıca ara konformasyonlarda mevcuttur. Polimeri bazen tam uzamış(çubuk) ve tam büzülmüş(yumak) konformasyonlarında olma ihtimali düşüktür. Özellikle ara konformasyonlarda bulunur [28].



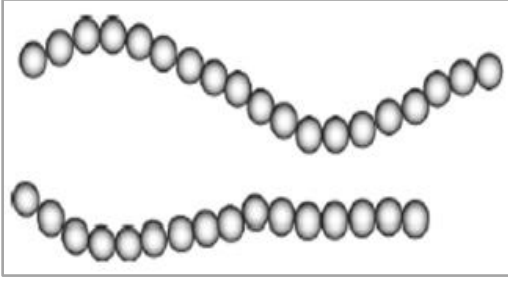
Şekil 3.7. Zincir konformasyonları

Polimerler zincir şekline göre üçe ayrılır. Bunlar;

- Düz zincirli polimer,
- Dallanmış polimer,
- Çapraz bağlanmış polimerdir.

Düz zincirli polimerler

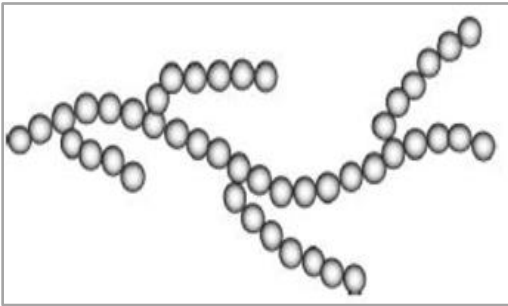
Şekil 3.8'deki gibi polimer ardı sıra birbirine bağlanarak ana zinciri oluşturur. Doğrusal bir yapıdadır. Bu ana zincir polimerin omurgası sayılır. Düz zincirli polimelerde ana zincirler kovalent bağlar ile herhangi başka bir ana zincire bağlı değildir [27].



Şekil 3.8. Doğrusal polimerler görünüşü

Dallanmış polimerler

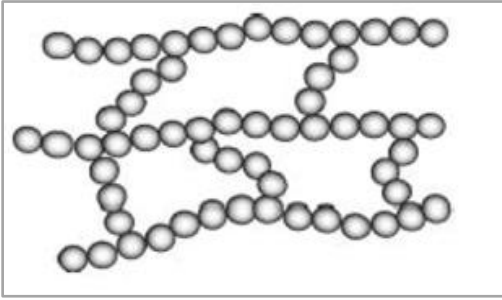
Dallanmış polimerlerde Şekil 3.9’da görüldüğü üzere tek bir ana zincir ve bu ana zincirlerden büyüyen kendi kimyasal yapısı ile benzer olan yan zincirlere vardır. Bu yan zincirler ana zincire kovalent bağlar ile bağlanmış durumdadır. Bu yan zincirlerin oluşmasından polimerizasyon sırasındaki yan reaksiyonların etkili olmuştur. Bu yan zincirlere yan dallar da denilmektedir. Yan dalların boylarının uzunluğu farklı olabilir. Ana zincire bağlı olan bu yan dallarında üzerinde başka gruplar bulunabilir fakat bu gruplar yan dal olarak adlandırılmamalıdır. Dallanmış polimerlere verilecek en yaygın örnek düşük yoğunluğa sahip polietilen (LDPE)’dir [29].



Şekil 3.9. Dallanmış polimerler görünüşü

Çapraz bağlı polimerler

Çapraz bağlı polimerde düz zincirli ve dallanmış polimerlerde olduğu gibi tek bir ana zincir bulunmaz. Birden fazla farklı boylara sahip ana zincir vardır ve bu zincirler birbirlerine kimyasal bağlarla bağlanarak Şekil 3.10’daki gibi bir ağ görünümlü yapı oluştururlar. Çapraz bağlı polimerler herhangi bir çözücüde çözünmezler sadece uygun çözücülerde şişme özelliği gösterirler. Bu özellik polimerin içerdiği çapraz bağ sayısı ile ters orantılıdır. Çapraz bağ sayısı arttıkça polimerin düşük şişme potansiyeli gösterir ve solventlerden etkilenmezler. Çapraz bağlı polimerler ısıtıldıklarında erimedikleri için şekillendirilemezler ve sahip olduğu çapraz bağlar zincirin hareket etmesine izin vermez [27].



Şekil 3.10. Çapraz bağlı polimerler görünüşü

3.6. Polimerlerin Isıya Karşı Davranışı

3.6.1. Termoplastik

Termoplastikler, ısıyla kolaylıkla şekillendirilebilen, soğuduktan sonra tekrar ısıtıldığında yeniden şekillendirilebilen plastiklerdir. Termoplastikler genellikle doğrusal veya az dallanmış yapılardan oluşan polimerlerdir. Bu polimerlerin yapısında, polimer zincirleri arasında çapraz bağlar bulunmaz. Bu yapı polimere erime özelliğini kazandırır ve termoplastiklerin ısıyla şekillendirilebilmesini sağlar. Bu maddelerin üretim prosesi de geri dönüşümlüdür. Örneğin, termoplastikler ısıtıldığında yumuşar veya erir ve basınç uygulandığında akar. Soğutulduğunda ise tekrar katılaşarak eski halini alır. Bu özellikleri nedeniyle termoplastikler geniş bir kullanım alanına sahiptir ve talep görmektedir [30]. Termoplastikler, ısıya ve basınca dayanıklı, kolay şekillendirilebilen polimerlerdir ve zincirler arası Van der Waals bağlara sahiptir [31].

3.6.2. Termoset

Termosetler çok fazla sayıda çapraz bağlardan oluşur. Bu çapraz bağlar malzemeye uzun ömür ve ısıya karşı dayanıklılık sağlar. Termoset katalizör ortamında ısıtıldığında katılaşır ve katılaştıktan sonra tekrar ısıtılrsa ile eritilemez. Isıtılan termosetlerde moleküller arasındaki kimyasal bağlar değişime uğrayarak zincirler arasında üç boyutlu çapraz bağlar oluşur. Ayrıca ısıtılan ve soğutulan moleküller yeniden işlenemez ve ilk baştaki haline dönemez [30].

3.6.3. Elastomerler

Esnek özellik gösteren, kürlenme ile polimer zincirlerinde çapraz bağa sahip olan elastomer veya sentetik kauçuklar termoset polimerlerdir. Bu polimelere oda sıcaklıklarında düşük bir

gerilim uygulandığı zaman kendi boyunun en az iki katı kadar uzayabilir ve gerilim faktörü ortadan kaldırıldığında hızlı bir şekilde eski haline geri dönebilir. Stiren bütadien kauçuğu (SBR); vinil, polivinilklorür (PVC), akrilik ve poliakrilatlar elastomere örnek verilebilir [30].

3.7. Polimerlerde Molekül Ağırlığı

Polimerlerin molekül ağırlığı, polimer çözeltilerinin birçok farklı özelliğini belirleyen bir parametredir.

Polimer çözeltilerinin molekül ağırlıkları, birçok farklı yöntemle belirlenebilir. Üç ayrı molekül ağırlığı vardır. Bunlar; [32].

- i) Sayıca-ortalama molekül ağırlığı (M_n)
- ii) Ağırlıkça-ortalama molekül ağırlığı (M_w)
- iii) Viskozite-ortalama molekül ağırlığı (M_v)

i) Sayıca-ortalama molekül ağırlığı

Polimerlerin molekül ağırlığı sayı ortalaması hesaplanması bazı kollagatif özelliklerin ölçülmesine dayanır. Molekül ağırlığı sayı ortalaması polimerdeki moleküllerin toplam ağırlığının, bütün moleküllerin sayısına oranıyla bulunur. Bu tanım aşağıdaki bağıntı ile verilir [33].

$$M_n = w / \sum_i n_i = \sum_i n_i M_i / \sum_i n_i = \sum_i X_i M_i \quad (3.1)$$

Burada, toplama $i = 1$ 'den $i = \infty$ 'a kadar bütün moleküller katılır, n_i ise ağırlığı M_i olan moleküllerin sayısını gösterir [33].

ii) Ağırlıkça-ortalama molekül ağırlığı

Işığın saçılması, ultrasantrifüj ile sedimentasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle elde edilir [16]. Ağırlıkça-ortalama molekül ağırlığı aşağıdaki bağıntı ile verilir.

$$M_w = \frac{\sum C_i M_i}{\sum C_i} = \frac{\sum C_i M_i}{c} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \sum w_i M_i \quad (3.2)$$

C_i : M_i ağırlıklı moleküllerin ağırlık konsantrasyonu

w_i : M_i ağırlıklı moleküllerin ağırlık kesri

c : Bütün polimer moleküllerinin ağırlık konsantrasyonu (birim hacimde gram olarak) [33].

iii) Viskozite-ortalama molekül ağırlığı

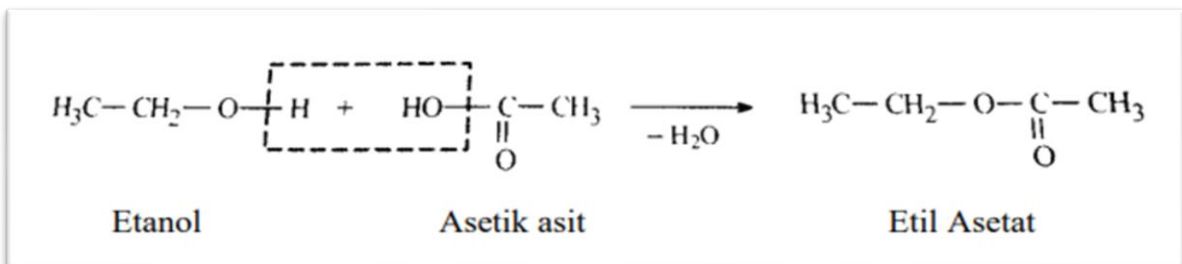
Cam viskozimetre, termal banyo gibi kullanımı kolay ekipmanlar ile ölçülen ucuz bir teknik olan viskozimetre ortalama molekül ağırlık tayininde en önemli gereksinim polimerin çözünür olmasıdır. Bu yöntem konsantrasyonu bilinen polimerler çözeltileri ile seyreltik polimer çözeltilerinin vizkozitesini ölçen viskozimetri ile yapılır [1].

3.8. Polimerleşme Tepkimesi

Polimer sentezi iki gruba ayrılır. Bunlar kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyonu ve zincir (katılma) polimerizasyonudur.

3.8.1. Kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyonu

Belirli fonksiyonel gruplara sahip iki monomerin, aralarından küçük bir molekülün çıkışı ile birleşmesine kondenzasyon tepkimesi denir. Tepkime sırasında varolan iki molekülün birbiri ile birleşmesiyle yapıdan H_2O , HCl , NH_3 gibi moleküller ayrılır. Kondenzasyon tepkimesinde yer alan moleküller ise yapılarında $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ gibi fonksiyonel grupları içerir. Fonksiyonel gruplar, polimerizasyon sırasında birbirine bağlanan monomerlerin uç kısımlarıdır ve polimerizasyon sırasında bu fonksiyonel gruplar birbirine bağlanarak büyür (Şekil 3.11) [19].



Şekil 3.11. Kondenzasyon (basamaklı) tepkime

3.8.2. Zincir (katılma) polimerizasyonu

Zincir polimerizasyonunda doymamış bağlar içeren monomerler bir araya gelerek makromolekül zincirini oluşturur. Bu monomerlere stiren, vinil klorür, etilen örnek verilebilir. Zincir taşıyıcısı ise bir iyon veya serbest radikal olan etken maddeler olabilir. Zincir polimerizasyonunun en önemli özelliği çok kısa sürelerde (0.1 sn gibi) çok sayıda monomerin bir araya gelerek uzun bir zincir oluşturup yüksek molekül ağırlığına ($10^5 - 10^7$ gibi) ulaşmasıdır. İki serbest radikal reaksiyona girerek polimer moleküllerini oluşturur. Polimerizasyonda zaman ilerledikçe dönüşüm artar fakat polimerin sahip olduğu molekül ağırlığı değişmez [34].

Radikal zincir (katılma) polimerizasyonu

Polimerizasyon, monomerlerin birbirine bağlanarak polimer oluşturan bir süreçtir ve bu süreç genellikle üç aşamada gerçekleşir. Bu aşamalar, polimerizasyonun başlangıcı, çoğalma ve sonlanması olarak adlandırılır. Polimerizasyon radikaller üzerinden ilerler.

Başlama basamağı

Başlama basamağında monomer molekülleri kimyasal ve fiziksel yollar aracılığıyla aktifleşir ve radikal haline dönüşür.

Radikal polimerizasyonun başlama basamağındaki yer alan reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



Tepkimelerde yer alan;

I : Başlatıcı

$R\cdot$: Radikal

M : Monomer

$RM\bullet$: Zincir başlatıcı monomer radikali

k_i : Başlama hız sabiti

k_p : Çoğalma hız sabiti

Çoğalma basamağı

Çoğalma basamağında polimer zincirinde yer alan monomer radikalleri çok fazla sayıda birbirine çarpışarak diğer monomerlere katılır ve hızlı bir şekilde büyür.



Her bir basamakta yer alan “ k_p ” kararlı hal durumuna göre eşit kabul edilebilir.

Sonlanma basamağı

Polimerizasyonun son basamağı sayılan bu basamakta polimer zincirleri aktif hallerini kaybederler ölü polimere dönüşürler. Sonlanma “birleşmeyle” veya “orantısız” olmak üzere iki şekilde olabilir.

Birleşmeyle sonlanma:



Orantısız sonlanma:



Radikal polimerizasyonlarında reaksiyon kinetiği için Eşitlik 3.8’de verilen bağıntı kullanılmaktadır.

$$R_p = -d[M]/dt = k.[M][I]^{1/2} \tag{3.8}$$

Tepkimelerde yer alan;

R_p : Polimer oluşum hızını

$[M]$: Monomer konsantrasyonlu

$[I]$: Başlatıcı konsantrasyonu

k : Hız sabiti (k_i , k_p , k_t ile ilişkili)

t : Zaman

Denklem 3.9'da başlama, çoğalma ve sonlanma hız sabitleri tek bir hız terimi olan k içinde toplanmıştır. $[I]$ 'nin zamanla değişimi çok fazla olmadığından ifadenin integrasyonu aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$\ln ([M_0]/[M]) = k.[I]^{0.5}.t \quad (3.9)$$

$[M_0]$: Monomerin başlangıç konsantrasyonu [34].

İyonik polimerizasyon

İyonik polimerizasyon, polimerlerin oluşumunu sağlayan bir sentez yöntemidir. Bu yöntem, polimerizasyon reaksiyonunu başlatan başlatıcıların iyonik yapısına göre iki farklı şekilde gerçekleşir: anyonik polimerizasyon ve katyonik polimerizasyon. Anyonik polimerizasyon, bazik olan bir başlatıcının kullanılması ile gerçekleşir. Bu başlatıcı, monomer molekülleri ile etkileşerek polimerizasyonu sağlar. Bu yöntemde, polimerizasyon karbonyum iyonu ile başlar ve başlama, büyüme ve sonlanma aşamalarını içerir. Katyonik polimerizasyon ise asidik olan bir başlatıcının kullanılması ile gerçekleşir. Bu başlatıcı da ilk başta monomer moleküllerini katılarak karbonyum iyonuna dönüşür ve daha sonra bu iyon da diğer monomer molekülleri ile etkileşerek polimerizasyonu sağlar [35].

3.9. Kopolimerizasyon

Kopolimerizasyon, monomerlerin birbirine bağlanması sonucu oluşan bir polimerizasyon yöntemidir. Bu yöntemde farklı tipteki iki veya daha fazla monomer bir arada polimerleştirilerek farklı özelliklere sahip polimerler elde edilir. Kopolimerizasyon yöntemi, monomerlerin birbirlerine bağlanma oranlarının kontrol edilebilmesi sayesinde polimerlerin

özelliklerini iyileştirmeye yardımcı olur. Bu sayede çok çeşitli ticari polimer malzemeler elde edilebilir. Kopolimerizasyon yöntemi, polimerlerin çeşitli uygulamalarda kullanılabilirliğini ve maliyetlerini azaltarak endüstrinin gelişimine katkıda bulunur. Kopolimer birden fazla ve birbiri ile aynı olmayan monomer türünden üretilen bir polimerdir. Bu monomerlerin polimerizasyon yöntemine kopolimerizasyon denir. Kopolimerizasyon yöntemi ile birleşen monomerlerden uzun zincirli ve özellikleri iyileştirilmiş polimerler elde edilir [35, 36].

Kopolimerizasyon yöntemi ile üretilmiş bir kopolimere GR-S kauçuğu örnek verilebilir. GR-S kauçuğu bütadien ve stiren monomerlerinin kopolimerizasyonu sonucu oluşur [36].

3.10. Polimerizasyon Sistemleri

Endüstriyel alanda 4 farklı polimerizasyon yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemler;

1. Blok (Kütle) Polimerizasyonu
2. Çözelti Polimerizasyonu
3. Süspansiyon Polimerizasyonu
4. Emülsiyon Polimerizasyonu

3.10.1. Blok (kütle) polimerizasyonu

Genellikle blok (kütle) polimerizasyonu;

- 1) Saf halde monomerlerin ısıtılması ile
- 2) Monomerlerin radyoaktif ışınlarla maruz kalması ile
- 3) Monomere başlatıcı ekleme yolu ile gerçekleştirilmektedir. Bu üç yöntemde de polimer bloksu yapıda oluşmaktadır. Polimerlerin kütlelerinde katalizör veya reaksiyona girmemiş monomerler bulunabilir. Bu polimerizasyon yöntemi ile saflığı yüksek polimer sentezlemek mümkün ve kolaydır. Kütle polimerizasyonunu sağladığı avantajların yanında dezavantajları da mevcuttur. Bu dezavantajlardan biri polimerizasyon esnasında ortamdan geçirilen ısıнын sistemde fazla ısıtma durumu yaratarak, oluşan polimerlerin reaktörün içi duvarına yapışmasına neden olabilir. Bu durum da bu yöntemi ekonomik olmaktan çıkartarak sanayide kullanımı kısıtlar [37].

3.10.2. Çözelti polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonunda reaksiyon kabına ısı kapasitini artırıp viskoziteyi azaltan, ısı transfer işlemini kolaylaştıran ve reaksiyondaki diğer bileşenleri etkilemeyen bir çözücü eklenir. Bu çözücülerin bir miktarı reaksiyon kaplarından gelebilecek olan ısıyı uzaklaştırabilmek adına akıtılabilir. Bu durumda reaktörde oluşabilecek boşlukların büyük bir miktarını solventler doldurur. Çözelti polimerizasyonu, diğer polimerizasyon yöntemlerinden biri olan kütle polimerizasyonuna göre bileşiklerin molekül ağırlığını ve reaksiyon hızını azaltır [38]. Ortalama molekül ağırlığı monomerin ve başlatıcının konsantrasyonundan ve reaktif bölgeden etkilenmektedir. Reaktif bölgeyi monomer ve başlatıcının konsantrasyonu etkilediği için konsantrasyonun ayarlaması önemlidir. Düşük monomer konsantrasyonu, yüksek başlatıcı konsantrasyonu ile fazla sayıda reaktif bölge oluştuğu için elde edilen molekül ağırlıkta o kadar düşük olur. Bu nedenle, ana büyüme aşaması sırasında yüksek bir monomer konsantrasyonu, daha yüksek bir ortalama moleküler ağırlık ile sonuçlanmaktadır [39].

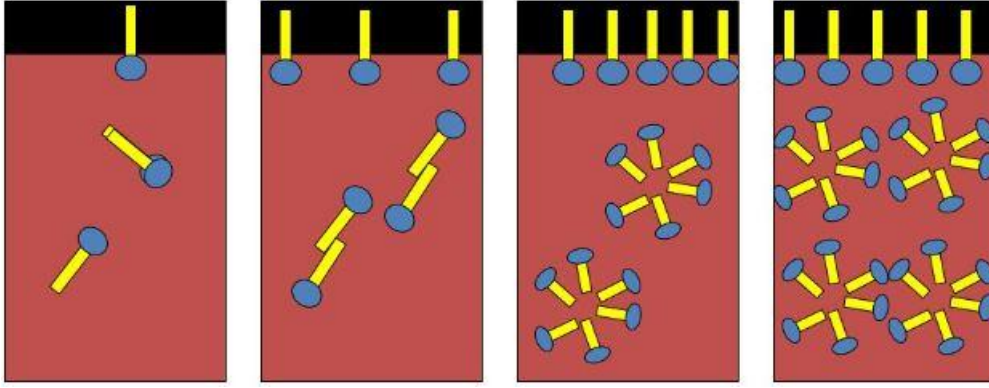
3.10.3. Süspansiyon polimerizasyonu

Bu polimerizasyon yönteminde 0.01-0.5 cm çapındaki monomerler sulu fazda çalkalama ve suda çözünür stabilizatörlerin kullanımı ile damlacık halinde dağılır. Stabilizatörler mekanik olarak topaklaşmayı engelleyen çözünmeyen organik veya inorganik malzemeleri, fazlar arasında oluşan yüzey gerilimini arttıran elektrolitleri ve viskoziteyi arttıracak polivinil alkol, jelatin gibi suda çözünebilen polimerleri içerir. Süspansiyon polimerizasyonunda başlatıcı damlacık halinde dağılan monomerlerde çözünerek polimerizasyonu başlatır. Reaksiyon sonunda oluşan polimer stabilizatörden arındırılmak için yıkanır ve kurutulur [40].

3.10.4. Emülsiyon polimerizasyonu

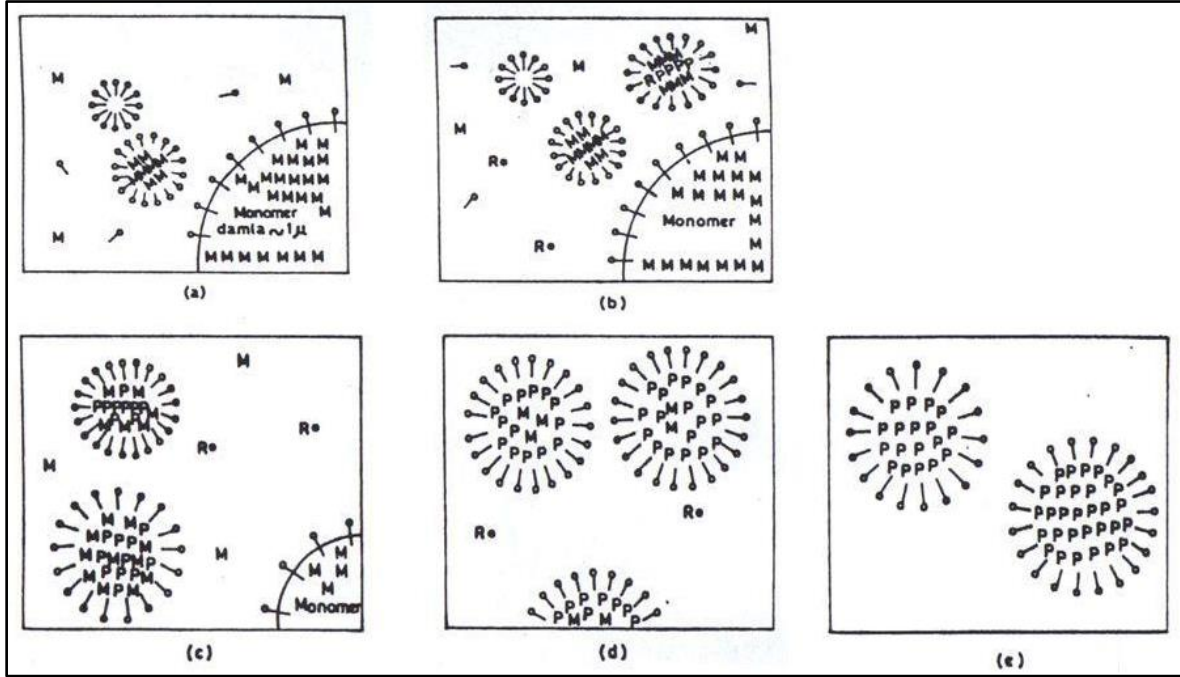
Genellikle radikal zincir polimerizasyonlarında emülsiyon polimerizasyon yöntemi önemli bir yere sahiptir. Bu yöntemde polimerizasyon başlatıcı, emülsiyon ortamı ve emülsiyon yapıcı vardır. Polimerizasyon başlatıcısı olarak su ile çözünen bir madde kullanılır. Emülsiyon ortamı olarak büyük çoğunlukla su tercih edilir. Emülsiyon yapıcı ise hidrofil ve hidrofob gruplar içeren yüzey aktif bir madden oluşur. Monomerler belirlenen emülsiyon ortamında emülsiyon yapıcı madde aracılığıyla dağılır. Reaksiyonun gerçekleştiği süre

boyunca emülsiyon düzgün bir şekilde karıştırılması önemlidir. Şekil 3.12’de emülsiyon sisteminde yer alan misel oluşumu süreci gösterilmiştir.



Şekil 3.12. Misel oluşumu

Şekil 3.13’de emülsiyon polimerizasyonunun aşamaları yer almaktadır. Emülsiyon polimerizasyonunda ilk başta yüzey aktif bir maddeden oluşan emülsiyon yapıcı maddelerin molekülleri, emülsiyon oluşumu sırasında büyük bir çoğunlukla bir araya gelerek küçük kolloidal tanecikler oluştururlar. Bu taneciklere misel denir. Emülsiyon yapıcı maddenin moleküllerinin bir kısmı ise suda çözünürler. Oluşan miseller yaklaşık 50-100 adet emülsiyon yapıcı molekül içermekte olup boyları 1000-3000 Å°, çapları ise iki adet emülsiyon yapıcı maddenin uzunluğu kadardır. Hidrofil ve hidroforb gruplar içeren emülsiyon yapıcı moleküllerden oluşan misellerde hidrofilik suyu seven gruplar su etrafında toplanır iken suyu sevmeyen hidroforbik gruplar dışarı tarafa doğru yönlenir. Ortamdaki misellerin adetleri ve boyutları, kendini oluşturan emülsiyon yapıcı madde ve monomerlerin miktarıyla ilişkilidir. Monomere kıyasla emülsiyon yapıcı maddenin miktarı arttırılırsa, küçük fakat fazla miktarda miseller oluşur. Kısacası misellerin yüzey alanı büyümüş olur.



Şekil 3.13. Emülsiyon polimerizasyonunun aşamaları. (a) başlamadan önce; (b) polimerizasyonun başlaması; (c) polimerizasyonun sürdürülmesi, tüm miseller tükenmiş; (d) monomer damlaları tükenmiş; (e) polimerizasyonun sonlanması. (o- emülsiyon yapıcı, M monomer, P polimer, R serbest radikal).

Ortama yeni bir monomer katıldığında monomerin suda çözünüp çözünmemesi önemlidir. Monomerin suda çözünürlüğü az ya da çözünmüyorsa monomerin küçük bir kısmı suda moleküler şekilde çözünür, bir kısmı ise misellere katılarak hidrokarbonların yer aldığı bölgeye nüfuz eder.

Genellikle monomerler misellere damlacık şeklinde dağılır ve damlanın büyüklüğü karıştırmanın hızına bağlıdır. Monomerlerin eklenmesi ile büyüme gösteren misellerin büyüklüğünü ölçmek için yöntemler vardır. Bunlardan bazıları ışığın saçılması ve x-ışını kullanarak yapılan ölçümlerdir. Polimerizasyon esnasında emülsiyon yapıcı maddenin molekülleri damlacık şeklinde dağılan monomerlerin yüzeyine adsorplanır ve böylece stabilizör etkisi yaratarak bozulmamasını sağlar.

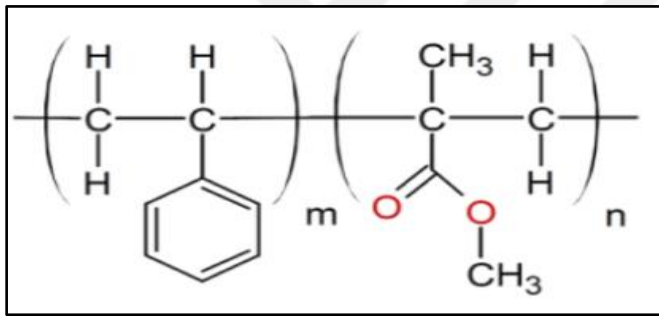
Diğer polimerizasyon yöntemleri olan süspansiyon ve çözelti polimerizasyonlarında önemli bir ayrım vardır. Bu ayrım polimerizasyonun monomer fazda ilerleyip, ilerlemediğidir. Süspansiyon polimerizasyonlarında kullanılan başlatıcı madde monomer damlacıklarında çözünmesinden dolayı polimerizasyon monomer 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 çözünebilir 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 [33].

Emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile üretilenlere tekstil, boya, kağıt, yapıştırıcılar, zemin bakım ve deri eşya kaplamaları, sentetik kauçuklar ve plastikler örnek verilebilir [41].

3.11. P(St-ko-MMA) Kopolimeri

P(St-ko-MMA), stiren ve metil metakrilat monomerlerinin kopolimerizasyonu ile oluşan bir kopolimerdir. Şekil 3.14’de P(St-ko-MMA) kopolimerinin molekül yapısı verilmiştir. P(St-ko-MMA) termoplastik grubuna girer. Düşük nem emilimine, yüksek şeffaflık, sertlik ve çizilme direncine sahiptir. Ayrıca yüksek akış özellikleri sayesinde işlenmeleri kolaydır.



Şekil 3.14. P(St-ko-MMA) kopolimerinin molekül yapısı

P(St-ko-MMA)’ya ait özellikler Çizelge 3.1-3.4’de yer almaktadır. P(St-ko-MMA)’ın birçok uygulama alanı vardır. Bu alanlardan bazıları; yiyecek ve içecek kapları, ev gereçleri, su filtre ve depoları örnek verilebilir. Ayrıca yüksek şeffaflık özelliğine sahip olmasından dolayı optik alanlarda da kullanımı tercih edilmektedir [42].

Çizelge 3.1. P(St-ko-MMA) kopolimerinin genel özellikleri [43]

Yaygın adı	Poli (Stiren-ko-Metil metakrilat)
ACS ismi	2-propenoik asit, 2-metil-metil ester polimer ile etenil benzen
Kısaltma ismi	SMMA

Çizelge 3.2. P(St-ko-MMA) kopolimerinin sentez özellikleri [43]

Parametre	Birim	Açıklama
Monomerlerin molekül ağırlıkları	dalton, g/mol, amu	Stiren:104,15 Metil metakrilat: 100,12
Stiren içeriği	% mol	40-59
Sentez yöntemi	-	Stiren ve metil metakrilatın radikal polimerizasyonu
Sayıca ortalama molekül ağırlığı, M_n	dalton, g/mol, amu	6000-150000
Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı, M_w	dalton, g/ mol, amu	217000-315000
Polidispersite, M_w / M_n	-	1,9-2,3
Moleküler kesit alanı, Hesaplanmış	$\text{cm}^2 \times 10^{-16}$	38,0

Çizelge 3.3. P(St-ko-MMA) kopolimerinin fiziksel özellikleri [43]

Parametre	Birim	Açıklama
20°C'de Yoğunluk	g cm^{-3}	1,04-1,13
Renk	-	Berraktan beyaza
20°C'de Kırılma indisi	-	1,53-1,57
Geçirgenlik	%	88-91,3
Koku	-	Kokusuz
Yumuşama noktası	°C	103
Ayrışma sıcaklığı	°C	260-280
Camsı geçiş sıcaklığı	°C	86-118
Isıda eğilme sıcaklığı	°C	67-94

Çizelge 3.4. P(St-ko-MMA) kopolimerinin mekanik özellikleri [43]

Parametre	Birim	Açıklama
Gerilme mukavemeti	MPa	19-52
Gerilme modülü	MPa	2100-3200
Uzama	%	2-140

3.12. Bentonit

Bentonit adını en büyük kaynakların bulunduğu Fort Benton, Wyoming'den alan fazla sayıda alüminyum ve magnezyum içeren volkanik küllerden, lav ve tüflerin ayrışma ve bozunmasıyla oluşan küçük kristalleri içeren kil minarellerinde oluşmuş bir kayadır. Bu kayalar yapılarında yoğun olarak koloidal silis bulundurur, şekil verilmesi kolay, yumuşak ve gözeneklidir [44]. Bentonitin bir diğer adı Montmorillonite kilidir ve adını ilk bulunduğu yer olan Montmorillon adlı Fransa bölgesinden almıştır [45]. Montmorillonit $MgO.Al_2O_3.5SiO_2.nH_2O$ formülünden türetilir. Montmorillonit açık renkli yumuşak, poroz yapıda olan bir mineraldir. Bütün bentonitler Montmorillonit minerallerindendir. Bu montmorillonit mineralleri 549,07 g/mol molekül ağırlığına, 2,7 g/cm³ yoğunluğa, 1.5-2 sertlik değerine sahip ince tozudur. 15-20 silikat biriminden oluşmaktadır. Bu killler suyla karıştırıldıklarında jel, çalkalandığında ise sıvı hale gelmektedir. Bu özelliklerinden mühendislik alanında fazlaca yararlanılmaktadır [44]. Bu kil karakteristik özelliği olan üç tabakalı bir yapı sergiler. Bu tabakaların arasında H₂O molekülleri ve değişebilen iyonlar görülmektedir. Değişebilen bu iyonlar montmorillonit kilinin karakteristik özelliğini belirlemektedir. Endüstriyel alanlarda bentonit kilinin kullanımının değerlendirilmesinde kimyasal bileşimlerinden daha çok fiziksel özellikleri önem taşımaktadır [46].

3.12.1. Bentonitin kullanım alanları

Bentonitin endüstriyel alanda kullanımı büyük önem taşımaktadır ve bentonitin sahip olduğu özellikler endüstrideki kullanımını etkilemektedir. Bunlar yüzey kimyası, rengi, taneciklerinin boyutu ve şekli, sahip olduğu yüzey alanı, plastisitesi, viskozitesi, absorpsiyon ve adsorpsiyon gibi özelliklerdir. Bentonitlerin en fazla kullanıldığı ve tüketildiği sektör sondaj sektörüdür [47].

Bentonit kilinin kullanıldığı alanların birçoğuna aşağıda yer verilmiştir;

- Bentonit, 1600 °C'ye kadar dayanabilen doğal bir bağlayıcı olduğundan doğal kil ve döküm kumu gibi materyallerin bağlayıcısı olarak
- Demir çelik sanayiinde yer alan demir tozlarının pelletlemede
- Yapılan barajların su ve sıvıyı sızdırmasını önlemek amacıyla
- Yemelik sıvı yağların ağartılmasında
- Gıda sanayiinde hayvan yemlerinde

- Meyve suyu gibi içeceklerin berraklaştırılma işleminde
- Kağıt sanayisinde dolgu maddesi görevinde
- Birçok sektörde katkı maddesi olarak örneğin; çimento
- Petrol rafinasyonunda
- Atık suların arıtma işlemlerinde
- Kimya sektöründe katalizör olarak kullanılmaktadır [47].

3.13. Halloysit

Halloysit 15-100 nm aralığında bir değere sahip iç çapa ve 500-700 nm aralığında değişen bir uzunluğa sahip olan nano boyutlu tübüler bir yapıdan oluşmaktadır. Halloysit nanotüp (HNT) olarak da adlandırılan nano boyutlu tübüler halloysit, doğal olarak oluşan halloysitin baskın şeklidir. Yüksek boy/en oranına sahiptir. Halloysit, bir tür kaolinik kil olarak bilinen bir minerallerden oluşan bir topraktır. Halloysit, kaolinite benzer bir yapıya sahiptir ve bu iki mineraller arasındaki en önemli fark, halloysit içindeki birim katmanların tek bir su molekülü katmanıyla ayrılmasıdır. Bu farklılık, halloysitin kaolinite gibi birçok farklı amaç için kullanılabilir özellikleri olmasına neden olur. Halloysit, $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ yapısal formülüne sahiptir [48, 49]. Halloysit, kaolinite kıyasla oluşum sırasında daha fazla hidrasyona uğramaktadır. Halloysit kilini kaolinden ayırmak çok güçtür. Bu sebeple birbirinden ayırmak için bu killere kimyasal ve fiziksel testler uygulanmaktadır [46]. Halloysit, her katmanın bir tetrahedral (Si-O) ve bir oktahedral (Al-OH) tabakasından oluştuğu 1:1 katmanlı bir silikat kil mineralidir, ancak halloysit genellikle daha yüksek, ancak ara katman boşluklarında değişken su içeriğine sahiptir. Oluşum sırasında ara katmanda suyun varlığı, bitişik katmanlar arasındaki elektrostatik etkileşimi azaltmak için hareket eder ve oktahedral ve tetrahedral levhaların boyutlarındaki uyumsuzluğa uyum sağlamak için katmanların eğriliğini kolaylaştırır. Sonuç olarak, halloysit genellikle Al-OH tabakasının iç kısmı ve Si-O tabakasının dış kısmı oluşturacak şekilde boru şeklinde bir morfoloji ile kristalleşir [50]. Halloysitlerde tüplerinin arasında yer alan hidroksil grupları vardır. Bu gruplar halloysitlere hidrofilik özellik kazandırır. Halloysitler sulu ortamda şişer ve kararlı süspansiyonlar oluşturamadığı için sudan zor ayrılır [49]. Halloysitler, yüksek boy/en oranlarına sahip olduğundan, polimer matris ve dolgu arasındaki etkileşimlerini arttırabilir ve böylece polimerlerin mekanik dayanımında önemli derecede bir artış sağlayabilir. Bu özelliği sayesinde halloysit, polimerlerin mekanik dayanımını arttırmak için kullanılabilir. Bu sayede polimer malzemelerin daha dayanıklı ve sağlam olması

sağlanabilir. Ayrıca 400-600 °C gibi yüksek sıcaklıklarda bozunmaması ve toksik bir durum oluşturmıyışı alev geciktirici olarak kullanılmasına yol açmıştır [51].

3.13.1. Halloysitin kullanım alanları

Nano ölçekli lümenler, yüksek uzunluk-çap oranı, yüzeyde nispeten düşük hidroksil grup yoğunluğu vb. gibi çeşitli özelliklere sahip bu kil için eşsiz ve ucuz olmasından dolayı birçok uygulama alanı keşfedilmiştir [46].

Halloysit killerinin kullanıldığı alanların bir kısmı aşağıda sıralanmıştır;

- Seramik ve porselen sanayii,
- Katalizör olarak petrol ve yağ endüstrisinde [46]
- Kalitesi yüksek olan seramiklerin üretiminde,
- Camsı parlak tabaka hazırlanmasında süspansiyon ajanı olarak,
- Boya, kaplama ve inşaat materyallerinde,
- Tarım uygulamalarında,
- Yüksek performans gösteren dolgu maddesi olarak plastik kompozitlerinde,
- Yüksek performanslı polimer güçlendirici olarak,
- Kimyasal ve biyolojik ajanların kontrollü serbest bırakılmasında [52]
- Kozmetik, petrol ve yağ sanayi, antikorozyon malzemesi olarak kullanılmaktadır [53].

3.14. Kompozit

Kompozit malzemeler, makro boyutlarda birbirinden farklı bileşenin birleşerek oluşturduğu yeni malzemelerdir. Kompozit malzemeler, çok çeşitli bileşenlerden oluşabilir ve bu bileşenler, özelliklerini korurlar ve bileşenler en iyi özelliklerini bir araya getirir. Kompozit malzemeler, üç ana elemandan oluşur: matris elemanı, takviye elemanı ve katkı maddeleri [54]. Takviye elemanı malzemenin dayanıklılığını ve yük taşıma kapasitesini artırır. Matris malzemesi ise kompozite şeklini verir. Matrislerden hafiflik, korozyona karşı dirençli olması, kırılma tokluğu ve en önemlisi takviye elemanı ile uyumlu olması beklenir. Matris malzemelerine göre kompozitler metal, seramik ve plastik matrisli kompozitler olmak üzere üçe ayrılır. Katkı maddeleri, matris elemanının özelliklerini arttırarak, kompozit malzemenin daha iyi özelliklere sahip olmasını sağlar. Kompozit malzemeler; yüksek mekanik dayanımı, hafifliği, yüksek korozyon direnci, şeffaflık, yüksek termal dayanımı, yanmazlık özelliği,

esneklik gibi özellikleri sayesinde savunma sanayiinde, otomotiv endüstrisinde, haberleşme cihazlarında, denizcilikte, uzay-havacılıkta ve birçok sektörde kullanılmaktadır [54].

3.14.1. Metal matrisli kompozitler

Yüksek sıcaklıklarda metaller ve metal alaşımların çoğu kırılgan yapıdadır. Metal matrisli kompozitlerin temel malzemesi metal ve metal alaşımlardan oluşur. Metal matrisli kompozitler, metalik malzemelerin özelliklerini arttırmak için takviye elemanları ve katkı maddeleri ile birlikte kullanılır. Bu tür kompozitlerde metal olan yapının içerisine farklı geometriye sahip olan takviye malzemesi gömülür. Matrislerde sünek bir metal kullanılırken takviye malzemelerinde sürtünme dayanımı, aşınma direnci gibi varolan özellikleri iyileştirecek malzemeler seçilir. Metal matrisli kompozitler metallere kıyasla daha yüksek mukavemet ve korozyon direnci gibi iyi mekanik özelliklere sahiptir [55, 56].

3.14.2. Seramik matrisli kompozitler

Seramikler yapıları gereği sert ve kırılgan olduklarından düşük süneklığe sahiptir. Bu olumsuz özelliklerini giderebilmek amacı ile seramiğe takviye malzemesi eklenerek seramik matrisli kompozitler elde edilir. Bu kompozitlerde genellikle matris olarak Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiC , takviye malzemesi olarak ise lifler kullanılmaktadır. Seramik matrisli kompozitler takviyesiz seramiklere göre daha yüksek mukavemet ve sıcaklık dayanımı, hafiflik, rijitlik ve tokluk gibi özelliklere sahip olduğundan oldukça kullanışlıdır. Bu özelliklerinin yanı sıra iyi yalıtkan özellik de göstermektedir [55].

3.14.3. Polimer matrisli kompozitler

Bu kompozitler petrokimya esaslı malzemelerden oluşurlar. Bu kompozitler diğer kompozitlere kıyasla en fazla kullanım alanı olan malzemelerdir. Ayrıca polimer matrisli kompozit üretimi sırasında diğer kompozitlere kıyasla daha düşük sıcaklık gerektiği için bu kompozitlerin üretimi daha kolaydır. Bu kompozitlerde matris polimer kullanılır iken takviye malzemesi olarak genellikle fiberler kullanılır. Bu kompozitler özellik olarak birim kütle başına yük taşıma, yüksek korozyon direnci, kolay işlenme ve şekillendirilebilme ve uzun dayanma ömrüne sahiptir. Ayrıca polimer matrisli kompozitler; termoset, termoplastik ve elastomer matrisli olarak üç gruba ayrılır [55].

3.15. Nanokompozitler

Nanokompozitler, kompozit malzemenin %10'dan az miktarda nanometre seviyesinde mineral dolgu içermesiyle oluşan malzemelerdir. Nanokompozitler parçacıkların boy/en oranı ve yüksek yüzey alanları sayesinde sınıfı olduğu kompozitlere göre malzemelere üstün özellikler kazandırmıştır. Nanokompozitlerin malzemeye kazandırdığı bu özellikler arasında ısı dayanımının artması, yanmazlık, malzemeye gaz sızmasını engellemesi, mekanik dayanım, elastiklik, şeffaflık ve tokluk sıralanabilir.

Günümüzde nanokompozitler sanayinin her alanında ilgi görmeye başlamasına rağmen en fazla savunma, havacılık ve uzay sanayi, otomotiv endüstrisi ve gıda sanayisi gibi alanlarda kullanılmaktadır. Gıda sanayisinde kokuyu ve havayı geçirmeyen gıda malzemelerine tazelik sağlayan ambalajlarda, otomotiv endüstrisinde film, kaplama, boyama, tekstil ve elektronik alanlarda kullanılmaktadır [57].

3.16. Polimer/Kil Nanokompozit

Polimer kil nanokompozitlerinde (PCN), kil mineralinin her silikat tabakasının ağırlıkça birkaç %'si, polimer matrisinde moleküler düzeyde rastgele ve homojen bir şekilde dağılır. Kalıplandığında, bu malzemelerin mekanik, termal ve bariyer özellikleri, bozulmamış polimerlerin veya geleneksel kompozitlerinkinden daha üstündür [58].

Polimer malzemelerin termal, mekanik gibi bazı özelliklerini iyileştirebilmek için nanopartiküller kullanılır. Polimerle birlikte kullanımı tercih edilen nano boyuta sahip dolgu malzemelerinin en başında kil gelir. Smektik killer, talk ve mika gibi katmanlı silikatlar uzun zamandan beri polimerler için pahalı olmayan dolgu maddeleri olarak kullanılmaktadır. Geleneksel dolgulu polimerlerde, bu dolgu maddeleri karıştırma sırasında sadece kısmen parçalanır, bu da boyutları 0,5 μm ila 100 μm arasında değişen bir faz ile sonuçlanır. Bu polimer bileşiklerinin özellikleri, dolgusuz polimerlerin özelliklerinden daha iyidir. Polimerik nanokompozitlerde dolgu malzemesi olarak kil kullanılmaktadır ve polimer-kil nanokompozit sentezi sırasında polimer-kil uyumluluğu büyük önem taşımaktadır. Uyum sağlanabilmesi için kilin organik fazda iyi dağılım sergilemesi lazımdır. Bu yüzden öncelikli olarak kilden organokil sentezi yapılır. Böylece kilin organik fazda dağılması iyi bir şekilde sağlanmış olur. Daha sonra yerinde (in situ) polimerleşme, çözelti polimerizasyonu ya da eriterek birleştirme yöntemlerinden biri uygulanarak nanokompozit sentezi gerçekleştirilir.

Polimerik nanokompozitlerde kil kullanımının birçok nedeni vardır. Bunlardan bazıları kilin maliyetinin diğer dolgu malzemelerine nazaran düşük olması, işlenebilirliğinin zor olmaması, polimerik yapıya fazla miktarda katılmadan da istenilen performansın elde edilebilir olmasıdır. Polimer/kil nanokompozitlerinde takviye edilen kilin polimer ile etkileşmesi önemlidir. Kil ve polimerin etkileşiminde polimerik matrisin yüzey alanı, şekli ve sertliği gibi özellikler etkilidir. Polimer/kil nanokompozitlerde, kilin yapısındaki silikat çok daha ince bir şekilde dağılır, bu da $1 \times 100 \times 100$ nanometre boyutlarında ve gram başına yaklaşık 700 metrekarelik bir yüzey alanına sahip silikat trombositlerle dolu bir polimer-kil nanokompozit malzemenin sentezlenmesi başarı ile sonuçlanır [59, 60].

Polimer/kil nanokompozitlerinin kullanım alanlarından bazıları;

- Mekanik dayanımlarının yüksek olması sebebi ile otomotiv endüstrisinde; yakıt tanklarında, emniyet kemerlerinde
- Mekanik dayanımlarının yüksek olması sebebi ile inşaat sektöründe; borularda, panellerde
- İletkenlik, termal özellikleri ve ateşe dayanım sebebi ile elektronik ve elektrik sektöründe; elektronik komponentlerde
- Gaz geçirgenliğinin düşük olması, termal ve mekanik dayanım sebebi ile gıda sektöründe; kutu, şişe ve kaplarda, gıda paketlemede
- Düşük gaz geçirgenliği sebebi ile biyomedikal sektöründe; yapay organ, biyosensörleri ilaç taşıyıcı sistemler
- Düşük UV geçirgenliği ile kozmetik sektöründe; bakım kremleri, güneş ürünleri [53]

3.17. Polimerik Nanokompozit Sentezi

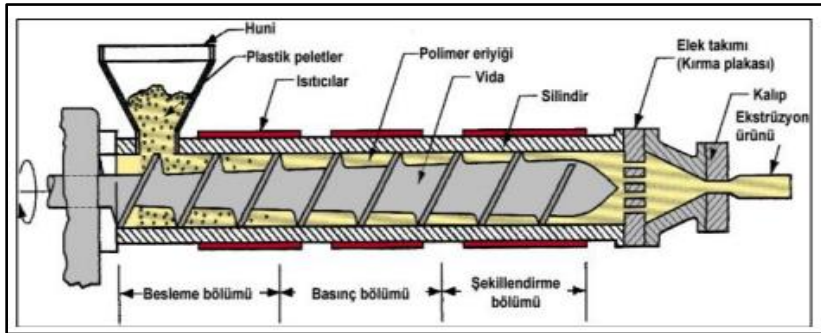
Polimerik nanokompozit sentezlerinde aşağıdaki yöntemler kullanılmaktadır.

- Eriyikten harmanlama
- Yerinde (in-situ) polimerizasyon
- Çözelti harmanlama

3.17.1. Eriyikten harmanlama

Eriyikten harmanlama yöntemi, bir malzemenin eriyik haldeki halini alarak, diğer malzemelerle karıştırılarak bir bileşik oluşturma yöntemidir. Bu yöntem, çok çeşitli malzemelerin bir arada karıştırılmasını ve bileşiklerin elde edilmesini sağlar. Bu yöntemde, çift vidalı ekstrüder kullanılır. Ekstrüzyon makinesi Şekil 3.15'te yer almaktadır. Polimerlerin sahip olduğu erime sıcaklık değerinden daha yüksek bir sıcaklıkta polimer granülleri bu çift vidalı ekstrüderde eritilir. Eritildikten sonra nano boyuttaki malzemeler ile karıştırılarak şerit, lif, film gibi değişik formlarda polimerik nanokompozitler üretilir [61]. Eriyik harmanlama yönteminde diğer yöntemlerden farklı olarak çözücü kullanılmaz. Çözücü kullanılmaması bu yöntemi endüstriyel uygulamalarda daha çevreci ve ekonomik kılmıştır.

Polimerik nanokompozitlerin özelliklerini ve performansını iyi sergileyebilmesi için üretimleri sırasında homojen yapılar elde edilmesi gerekmektedir. Karıştırma işlemi sayesinde nano boyutlu malzemeler polimer olan matrislerde az kümelenme ve eşit dağılım göstererek homojen bir yapı elde edilmesini sağlar. Bu nedenle bu yöntemde karıştırma işlemi büyük önem taşımaktadır. Karıştırma işleminde karıştırma süresine dikkat etmek gerekmektedir. Çünkü süre kısa tutulur ise homojen bir yapı elde edilmeyebilir, uzun tutulursa da polimerik malzemede bozunmalar meydana gelebilir [61, 62].



Şekil 3.15. Ekstrüzyon makinesi

3.17.2. Yerinde (in-situ) polimerizasyon

Yerinde polimerizasyon yönteminin bir diğer adı in-situ yöntemidir. Bu yöntemde nano boyuttaki dolgu malzemeleri sıvı halde bulunan polimer monomerleri ile karıştırılır ve ısı, başlatıcı etkisi ile polimerizasyon gerçekleşir. Nano boyuttaki dolgu maddeleri polimer monomerlerine bağlanmış olur. Özetle in-situ yöntemi, bu dolgu maddelerinin moleküler

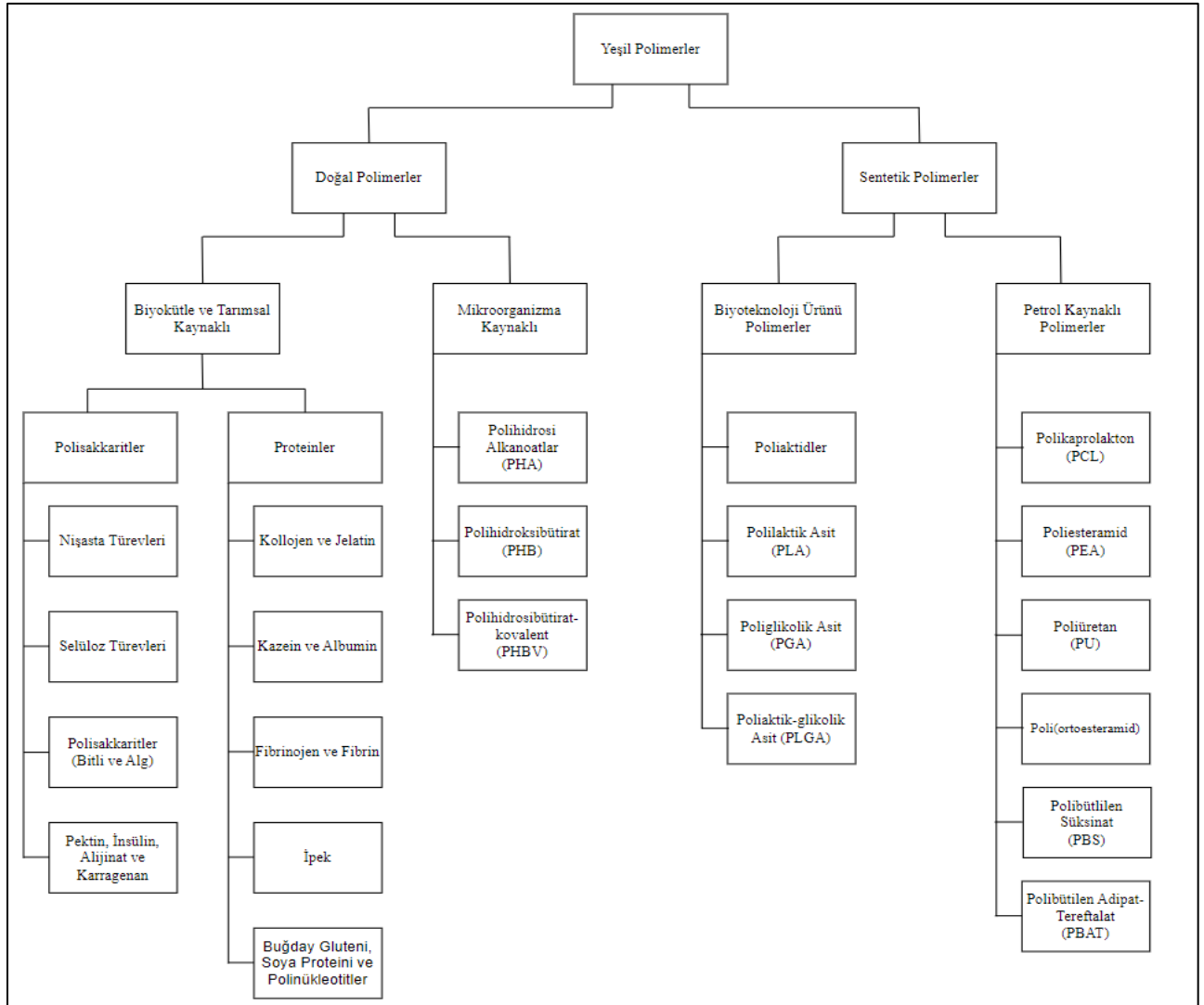
seviyede dağıldığı polimerik nanokompozitler malzemenin hazırlanmasında kullanılmaktadır [61].

3.17.3. Çözelti harmanlama

Çözelti harmanlama yönteminde kullanılan polimerlerin tipine göre uygun çözücüler seçilir. Polimer bu çözücü içerisinde çözülerek polimer çözeltisi elde edilir. Elde edilen polimer çözeltisine nano boyutlardaki dolgu maddeleri katılarak karıştırılır ve bu dolgu maddesi içerikli polimerik çözeltiler kullanılarak polimerik nanokompozit malzemeler üretilir. Polimer-kil nanokompozitlerinde polimer uygun bir çözücüde çözünür. Oluşan polimer çözeltisi içine kil karıştırılır ve ardından çözücü uzaklaştırılarak polimer-kil nanokompoziti sentezlenir. Polimer çözeltisinin viskozitesi, derişimi, karıştırma süresi ve şartları, kilin çözücü ile uyumluluğu üretilen nanokompozit malzemenin fiziksel özelliklerinde etkilidir. Çözelti harmanlama yöntemi killerin polimer içinde dağılımında uygun bir yöntem olmasına rağmen çok fazla organik çözücü kullanılmasından dolayı ekonomik olmayıp fazla tercih edilen yöntemler arasında değildir [63].

3.18. Biyobozunur Polimerler

Bozunma terimi birçok çeşitli süreç ve biyolojik, kimyasal ve fiziksel değişimler ile parçalanması mümkün olan polimerler için kullanılır. Bir malzemenin parçalanması biyolojik değişimler ile gerçekleşiyorsa bu bozunma çeşidine biyobozunma denir. Biyobozunmanın tanımı ASTM D5488 standardına göre polimerlerin karbondioksit, metan, su veya inorganik bileşiklere parçalanması ile olur. Başka bir ifade ile biyobozunma maddenin bakteri ve mantar gibi canlı mikroorganizmalar ile uygun biyoaktif bir çevrede ve kısa sürede parçalanmasıdır [64]. Biyobozunmanın gerçekleşmesi için üç ana koşul gereklidir. Bu koşul çevre, organizma ve substrat ile sağlanır [65]. Biyokaynaklı ve biyoesaslı polimerler vardır. Biyokaynaklı polimer yenilenebilir doğal kaynaklardan elde edilir. Biyo-esaslı polimerler ise fotosentez yolu ile karbondioksit kullanan bitki atıklarını içermektedir. Biyobozunur polimerlerin her zaman biyoesaslı veya biyokaynaklı değildir. Örneğin, polietilen veya poliamid polimerleri biyoesaslı olmalarına rağmen biyobozunur polimer grubuna girmez. Ayrıca, poli(ekaprolakton) veya poli (glidikolik asit) biyobozunur polimerler olmalarına rağmen biyokaynaklı değildirler [64].



Şekil 3.16. Biyobozunur polimerler

Şekil 3.16’da görüldüğü gibi biyobozunur polimerler, elde edildikleri kaynağa göre;

- 1- Doğal biyobozunur polimerler
- 2- Sentetik biyobozunur polimerler şeklinde sınıflandırılmaktadır [66]

Doğal biyobozunur polimerler biyokütle, tarımsal ve mikroorganizma kaynaklı polimerler olup; nişasta, selüloz, aljinat, kitin/kitosan, ipek, hiyalüronik asit, kolajen, soya, jelatin ve güçlendirici/destekleyici olarak kullanılan doğal fibriller olarak örneklendirilebilir [67].

Sentetik biyopolimerler kontrollü ortamlarda üretilir ve bu sebeple bu polimerlerin davranışları tahmin edilebilir. Sentetik polimerler doğada yer almayan yapılardır. Sentetik polimerler PLA, PCL, PBS, PEA, PLGA olarak örneklendirilebilir [68].

3.18.1. Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması

Biyobozunur polimerler, başlangıç malzemelerine ve üretim yöntemlerine göre dört farklı sınıfa ayrılabilir. Bu sınıf ve sınıfa ait örnek polimerler aşağıda yer almaktadır.

- Biyokütle ve tarımsal kaynaklardan elde edilen polimerler: Bu polimerlere selüloz ve türevleri, kitin, nişasta ve türevleri, lignin, pektin, dekstran, hyaluronik asit, aljinat, agar, karragenan, kollajen, jelatin, kazein, albümin, fibrin, fibrinojen, ipek, glüten, soya proteini, zein, polinükleotidler örnek verilebilir.
- Mikroorganizmalar ve genetiği değiştirilmiş bakterilerden elde edilen poliesterler: PHA, PHB ve PHBV örnek verilebilir.
- Biyokaynaklı monomerlerin kimyasal polimerizasyonu ile elde edilen poliesterler: Polilaktidler, PLA, PGA, PLGA örnek verilebilir.
- Petrol kaynaklı ürünlerden elde edilen alifatik ve aromatik polimerler: PCL, PEA, PU, POEA, PBS, PBAT örnek verilebilir [66].

3.18.2. Biyobozunur polimerlerin uygulamaları

Plastiklerin doğada geç bozunup çevreye zarar vermelerinden dolayı günümüzde biyobozunur polimerlerin kullanımına olan talep her geçen gün artmaktadır. Günlük hayatımızda çok fazla ambalajların kullanılması bu alanda biyobozunur polimerin yoğun olarak kullanılmasına neden olmuştur. Biyo ambalaj kullanımında İtalya, İngiltere ve Hollanda gibi ülkeler başta gelmektedir. Ayrıca ambalaj dışında biyomedikal, tarım, otomotiv ve kozmetik gibi sektörlerde kullanımı artmaya başlamıştır.

Biyobozunur gıda ambalaj filmleri: Biyopolimerler gıda ambalaj sektöründe sıklıkla kullanılmaktadır. Gıda ile direkt temas halinde olan tek kullanımlık çatal, bıçak, içecek kapları, kutular vb. malzemelerde biyopolimerlere rastlanılmaktadır. Bu malzemelerin tek kullanımlık olması nedeniyle biyobozunur yapıda olmaları çevre açısından oldukça önemlidir. Ambalajlamada kullanılan malzemelerin oksijen ve nem geçirgenliği ile mekanik dayanımı oldukça önemlidir.

PHB, gıda ambalajı sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır. PHB, PP ile aynı özellikleri gösterirken PP'ye oranda daha sert ve gevrek bir yapıya sahiptir. Bu nedenle ambalaj

sektöründe sıklıkla kullanılmaktadır. Maliyeti yüksek olsa da mikrobiyolojik olarak aktif olan bir ortamda 5-6 haftadan sonra bozunma gösterir.

PLA'nın özellikleri L-laktit/D-laktit oranına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bazı çalışmalarda %6'dan az D-laktit içeren yarıkristalin polimer PLA'nın yüksek özelliklere sahip olduğunu, %12 D-laktit içeren amorf PLA'nın ise ısıl şekillendirilmesinin kolay olması nedeniyle gıda ambalaj sektörüne kullanım avantajı sunacağını göstermiştir [69].

Biyomedikal uygulamalar: Polimerler medikal alanda sıklıkla kullanılmaktadır. Polimerik biyomalzemeler, insan vücudundaki dokuya temas eden malzemelerdir ve genellikle çok yönlü bir şekilde kullanılırlar. Örneğin, tek kullanımlık ürünler olarak kan torbası, şırınga ve kateterler gibi ürünler polimerik biyomalzemelerden yapılabilir. Cerrahi operasyon malzemeleri olarak da yapıştırıcı ve dolgu malzemeleri polimerik biyomalzemeler kullanılabilir. Doku değiştirme protezleri olarak da yapay böbrek, göz içi lens, meme implantı, diş implantı, yapay kalp ve yapay damar gibi geçici veya kalıcı yapay organlar polimerik biyomalzemeler kullanılarak yapılabilir. Bu alanlarda genellikle toksik olmayan, inert ve biyo uyumluluğu yüksek malzemeler kullanılır. Biyobozunur polimerler hem biyolojik olarak uygun hem de hafiftirler ve enfeksiyon tehlikesi oluşturmazlar [70].

Cerrahi uygulamalar: Biyopolimerler, biyomedikal alanında kullanılan malzemelerdir ve genellikle dokuya yapışabilen ve biyolojik olarak parçalanabilen malzemelerdir. Bu malzemeler, cerrahi alanda dikiş ipliği olarak kullanılabilir ve yara kapama, doku yapıştırıcı ve hemostaz materyalleri olarak da kullanılabilir. Biyopolimerlerin bu alanda kullanılması, insan vücuduna yapışabilen ve zaman içinde biyolojik olarak parçalanabilen malzemeler olmalarından dolayıdır. Biyopolimerler arasında en sık kullanılanlar; kitosan, jelatin, kollajen, selüloz, karboksimetil selüloz, trombin ve fibrin gibi malzemelerdir [69].

Tarımsal uygulamalar: Tarımsal alanda malç filmlerde, erozyon kontrol sistemlerinde ve kazıklarda biyopolimerler kullanılmaktadır. Tarımda ekinlerin korunması önemlidir. Bu nedenle, DYPE'li malç filmlerin kullanımı giderek artmaktadır. Malç filmler; erozyonu önlemek, toprağın sahip olduğu sıcaklığı düzenlemek, yabancı otları azaltmak, su ve pestisit kullanımını azaltmak amacıyla kullanılmaktadır. Biyopolimerler, sağladıkları avantajları ile malç film üretiminde petrol esaslı ürünlerin yerine kullanılmaktadır [70].

Otomotiv uygulamaları: Otomotivde kütle oranla yaklaşık %12 polimer kullanımı vardır. Bu alanda en çok kullanılan polimerler; polipropilen (PP), poliamid (PA), poliüretan (PU)

ve akrilonitril-butadienstiren (ABS) olmaktadır. Biyopolimerlerin kullanım alanlarının genişlemesi ile otomotiv sektöründe de kullanım çalışmaları başlamıştır. Genellikle doğal fiberler ile desteklenmiş halde biyopolimerler; far lambaları, gösterge paneli, çamurluklar, kapı paneli, ızgaralar, vb. bölümlerde kullanılmaktadır [70].

Kozmetik uygulamalar: Polimerler, maliyeti düşük ve kolay elde edilebilen malzemelerdir ve bu özellikleri nedeniyle kozmetik sektöründe de sıkça kullanılırlar. Biyopolimerler, kozmetik sektöründe stabilizatör ve destabilizatör, emülsifiyen, modifiye edici, inceltici ve antimikrobiyal katkı olarak kullanılabilir. Kozmetik sektöründe kullanılan biyopolimerler arasında selüloz, dekstrin, ksantan gam, pektin, kitin, 38iyalüronik asit, aljinatlar, agar ve diğer polisakkaritler yer almaktadır [70].

3.19. Poli(Laktik Asit) (PLA)

1800'lerin başında PLA, Pelouze'nin laktik asidi, düşük moleküler ağırlıklı PLA oluşturmak için suyun damıtma işlemiyle yoğunlaştırmasıyla keşfedildi. Bu, düşük moleküler ağırlıklı PLA ve laktit üretmek için laktik asidin erken polikondenzasyon sürecidir. Laktid, yüksek moleküler ağırlıklı PLA'ya dönüşüm için kullanılan bir ön polimer veya bir ara üründür. Bu polikondenzasyon işlemi, düşük verimli ve düşük saflıkta PLA üretir [71].

PLA, laktidin halka açma polimerizasyonu veya bir fermantasyon işlemi ile yenilenebilir kaynaklardan üretilen laktik asit monomerlerinin kondenzasyon polimerizasyonu ile sentezlenebilir. Laktik asit (LA), D-LA ve L-LA olarak bilinen iki optik olarak aktif konfigürasyona sahiptir. L formu doğada en yaygın olanıdır ve bu nedenle ticari olarak temin edilebilen PLA'nın ana bileşenidir. D-LA birimleri, L-LA zincirlerinin kristalleşmesini bozacağından, PLA'nın kristalliğini kontrol etmek için tipik olarak küçük miktarlarda D-LA kullanılır. PLA, yüksek mukavemete (50–70 Mpa), yüksek modüle (3 Gpa) ve yüksek termal plastisite sahiptir. Ayrıca, biyolojik işlemlerle doğal olarak geri dönüştürülebildiği için biyolojik olarak parçalanabilir ve biyolojik olarak uyumludur. Bu benzersiz özellikleri ve diğer biyolojik olarak parçalanabilen polimerlere kıyasla uygun maliyeti nedeniyle PLA, paketlenme gibi kısa ömürlü uygulamalar için yenilenemeyen polimerlere ilginç bir alternatif sunar. Tıbbi sınıf PLA, doku mühendisliği için dikişler ve kemik vidaları gibi biyomedikal uygulamalar için de uygundur. Ancak PLA, zayıf erime özellikleri, mekanik kırılganlık, düşük ısı direnci, yavaş kristalleşme hızı gibi negatif özelliklere de sahiptir. Tıbbi cihazlar

ve tüketici ürünlerindeki uygulama yelpazesini genişletmek için bu özelliklerin iyileştirilmesi gerekmektedir.

PLA homopolimerleri, sırasıyla yaklaşık 55 °C ve 175 °C 'lık bir cam-geçiş (T_g) ve erime sıcaklığına TM sahiptir. 185–190 °C'yi aşan işleme sıcaklıkları gerektirirler. Bu sıcaklıklarda, moleküler ağırlık kaybına yol açma ve zincir kesme reaksiyonlarının yanı sıra termal bozunmaların meydana geldiği bilinmektedir. Sonuç olarak, PLA homopolimerleri çok dar bir işleme penceresine sahiptir. PLA işlenebilirliğini geliştirmek için en yaygın olarak kullanılan yöntem, polimere zıt konfigürasyona sahip küçük miktarlarda laktit enantiyomerlerinin rastgele dahil edilmesiyle (yani, L-laktite az miktarda D-laktid eklenmesiyle) erime noktası düşüşüne dayanır. Ne yazık ki, erime noktası düşüşüne de kristallik ve kristalleşme oranlarında önemli bir azalma eşlik eder [72].

Polimerlerin harmanlanması, istenen özelliklere sahip malzemeleri elde etmenin etkili, pratik ve ekonomik bir yoludur. Karışımlar, tek tek polimerlere göre üstün fiziksel ve mekanik özellikler sergiler. PLA'yı diğer polimerlerle karıştırmak, mekanik ve termal özelliklerini, bozunma hızını ve geçirgenliğini önemli ölçüde değiştirebilir [73].



4. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

4.1. Shore D Sertlik Testi

Polimerlerin mekaniksel özellikleri sertliklerin ölçülmesi ile anlaşılır. Polimerlerin sertliği ise Resim 4.1’de görülen Shore D cihazı ile ölçülür. Bu cihazlarda ucu elmas olan bir çekiç belirli bir yükseklikten sertliği ölçülecek numunenin yüzeyine düşürülerek sertlik değeri ölçülür.



Resim 4.1. Shore D sertlik ölçme cihazı

4.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz bir numunenin kütlesinde sıcaklık değişimlerine bağlı olarak meydana gelen ağırlık değişimlerini inceleyen bir analiz yöntemidir. Bu yöntemde, numuneye kontrollü bir şekilde sıcaklık verilir ve numunenin kütlesinde meydana gelen ağırlık değişimleri ölçülür. TGA analizlerinde çevre koşullarından başlayarak sıcaklık 1200 °C’ye kadar arttırılır. Artan sıcaklık ile numunenin fiziksel ve kimyasal bağlarının kopmasıyla oluşan kütledeki kayıplar takip edilir. Kütle veya kütle yüzdesi zamana karşı grafiğe geçirilerek termogramlar oluşturulur. Termogramlardan malzemelerin başlangıç ve bitiş bozunma sıcaklıklığı, %50 kütle kaybı sıcaklığı ve bozunmadan kalan kütle miktarı okunarak malzemenin termal dayanımı hakkında yorum yapılır. Termogravimetrik analiz en fazla polimer çalışmalarında kullanılır [74].

TGA karakterizasyonlarında kullanılan cihaz Resim 4.2’de gösterilmiştir.



Resim 4.2. TGA analiz cihazı

4.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR)

Kızılötesi spektroskopisi yöntemi katı, sıvı ve çözelti halindeki organik veya inorganik bileşiklerin karakterize edilmesinde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem ile bileşiklerin fonksiyonel grupları, sahip olduğu bağların durumu ve bağlanma yerleri, bileşiğin aromatik ya da alifatik yapıda olup olmadığını belirlenir. Numuneyi oluşturan atomlar arasındaki bağların titreşimi ile frekanslar oluşur. Bu frekanslara denk gelen pikler numunenin parmak izi bölgesini oluşturur. Her maddenin kendisine özel bir IR spektrumu vardır. Bu spektrumlarda piklerin bulunduğu yerler numune hakkında detaylı bilgi verir [75].

FTIR karakterizasyonlarında kullanılan cihaz Resim 4.3'te verilmiştir.



Resim 4.3. FTIR analiz cihazı

4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, malzemenin katı yüzeyini inceleyen bir mikroskopik yöntemdir. Bu yöntem, bir malzemenin yüzeyini tarayarak, çok yüksek çözünürlüklü iki boyutlu görüntüler elde eder. Bu görüntüler, malzemenin yüzeyinin morfolojisi, doku yapısı, kristal yapısı ve diğer özellikleri hakkında bilgi verir. Katı örnek yüzeyi ısıtıcı veya alan emisyon tipinin elektron kaynağı tarafından yayılan elektron demetleri ile taranır ve yüzeydeki atomlar ile bu elektron demetlerinin fiziksel etkileşimi sonucunda iki boyutlu taranan görüntü çıkartılır. Genellikle taramalı elektron mikroskobu üretim sürecinin ve yarı iletken özellikte olan numuneleri kontrol etmek amaçlı kullanılır. İletken olmayan bir numunenin SEM analizinde numunenin yüzeyi öncelikle altın veya paladyum gibi elementlerle vakumlu bir ortamda kaplanmalıdır. Bu şekilde numune iletken hale getirilerek görüntü elde edilebilir [76]. SEM analizini gerçekleştiren cihazın görüntüsü Resim 4.4’de verilmiştir.



Resim 4.4. SEM analiz cihazı



5. MATERYAL VE METOT

5.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

P(St-ko-MMA) kopolimeri, PLA/ P(St-ko-MMA)/HNT ve PLA/ P(St-ko-MMA)/ Bentonit nanokompozit sentezinde kullanılan kimyasal maddeler ve maddelerin sahip olduğu saflık değerleri aşağıda verilmiştir.

- Stiren (Merck, >99%)
- Metil metakrilat (Merck, >99%)
- PLA (Total-Corbion, Luminy LX175, %96)
- Potasyum persülfat (Merck, 99%)
- Metanol (Sigma-Aldrich, >99,8%)
- Halloysit (Sigma-Aldrich, nanopowder, 30-70 nm x 1-3 μ m)
- Toluen (Sigma-Aldrich, >99,5%)
- Sodyum dodesilsülfat (Merck, 99%)
- Bentonit kili (Sigma-Aldrich, nanopowder)
- Dimetil sülfoksit (Merck, 99%)
- Tetrahidrofuran (Merck, %99,5)
- Etanol (Merck, >99,9%)
- CTAB (Merck, %99)

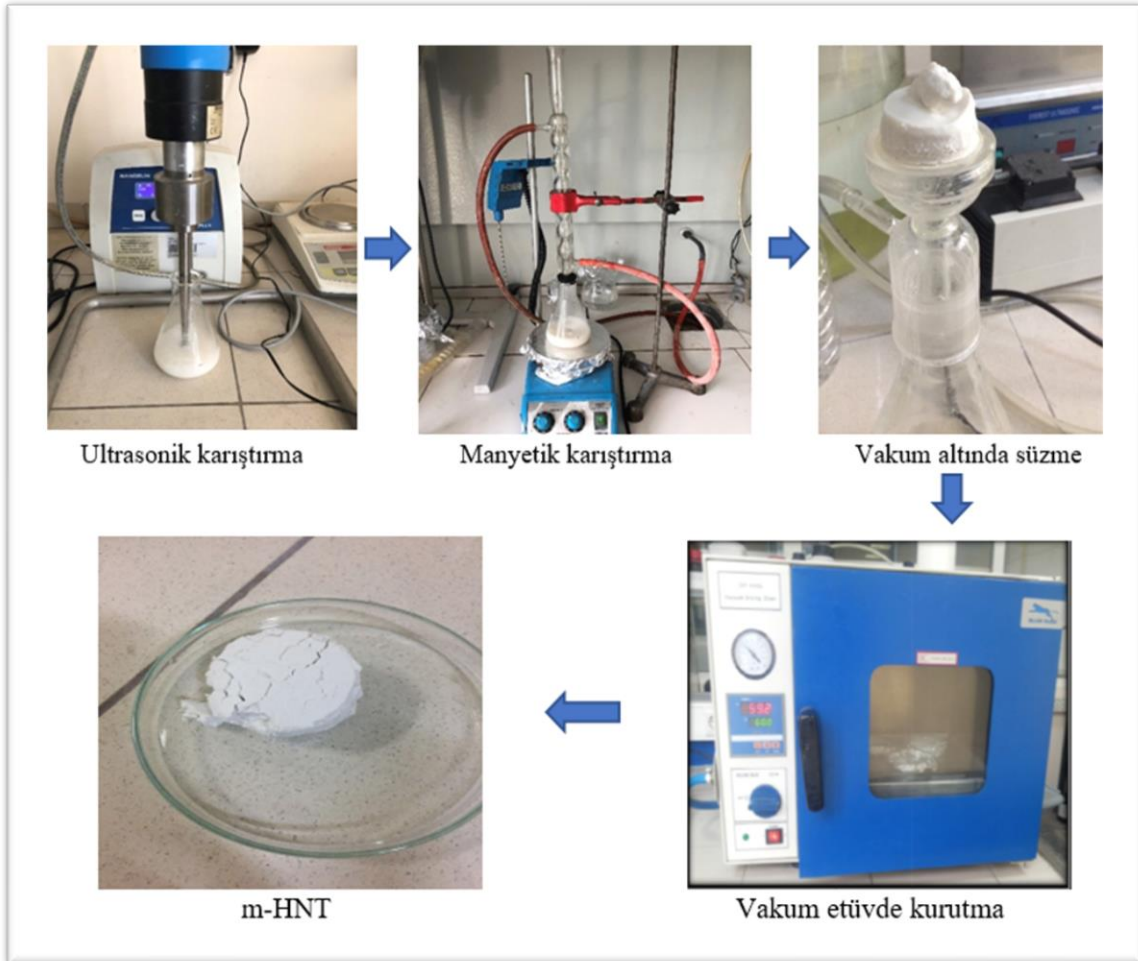
5.2. Deneysel Çalışma Basamakları

Yapılan deneysel çalışma HNT ve bentonit kilinin modifikasyonu, emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile kopolimer sentezi, in-situ ve çözelti harmanlama yöntemleri ile nanokompozit eldesi ve sentezlenen nanokompozitlerin karakterizasyon çalışmalarından oluşmaktadır.

5.2.1. DMSO ile HNT'nin modifikasyonu

Takviye malzemesi olarak kullanılacak halloysit nanotüpün (HNT) yapıya daha iyi şekilde katılarak özelliklerini sergileyebilmek için organosülfür bileşiği olan dimetil sülfoksit (DMSO) ile modifiye edilmiştir.

HNT'nin yüzey modifikasyonu için 10 g HNT ve 100 ml DMSO 250 ml'lik cam erlene konulmuş ve homojen bir dağılım elde etmek için ultrasonik homojenizatörde 5 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra geri soğutucu takılarak manyetik karıştırıcı ile 8 saat boyunca 150 °C'de 150 rpm hızda karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir (Resim 5.1).

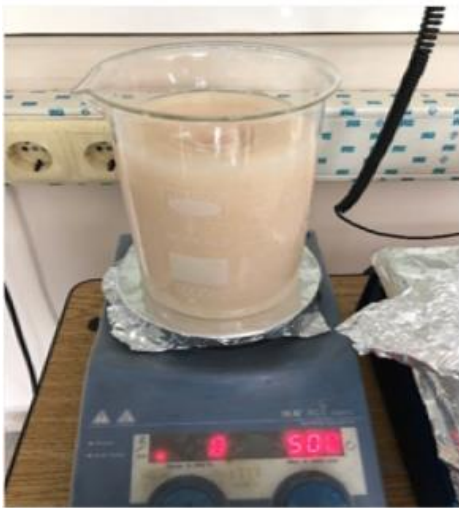


Resim 5.1. HNT'nin modifikasyonu

Karıştırma işlemi bittikten sonra elde edilen numune vakum yardımı ile süzölmüştür. Süzme işleminden sonra numune içindeki DMSO'yu uzaklaştırmak amacıyla izopropil alkol ile iki kere yıkama işlemi yapıp süzölmüştür. Süzülen kil bir gün boyunca oda sıcaklığında bekletildikten sonra vakum etüv aracılığıyla 5 saat boyunca 50 °C'de kurutma işlemine tabii tutulmuştur. Tam anlamıyla kurutulan numune porselen havan yardımı ile dövölüp toz haline getirilmiştir.

5.2.2. CTAB ile bentonitin modifikasyonu

Modifiye etmek amacıyla bentonit kili ilk olarak, 1 L'lik cam behere 800 ml miktarında saf su konulup üzerine 10 g saf nanoboyuttaki kil eklenmiştir. Daha sonra oluşan çözelti homojen bir karışım elde edilmek için manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılmıştır. 200 ml saf su içeren bir beher içerisinde kilin KDK (katyon değişim kapasitesi) değeri ile hesaplanan yüzey aktif maddesi olan CTAB miktarının kütlece %2 fazlası çözündürülmüş ve önceki aşamada elde edilmiş olan homojen kil karışımına eklenmiştir. CTAB miktarının hesaplanması EK-1' de verilmiştir. Oluşan bu çözelti homojen bir karışım elde edilene kadar Resim 5.2'de görüldüğü gibi manyetik karıştırıcıyla karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem tamamlandıktan sonra karışım Resim 5.3'de görüldüğü gibi vakum altında süzölmüştür. Süzölmüş olan organokil deiyonize su ile üç kez yıkanmıştır.



Resim 5.2. Bentonit'in modifikasyonu



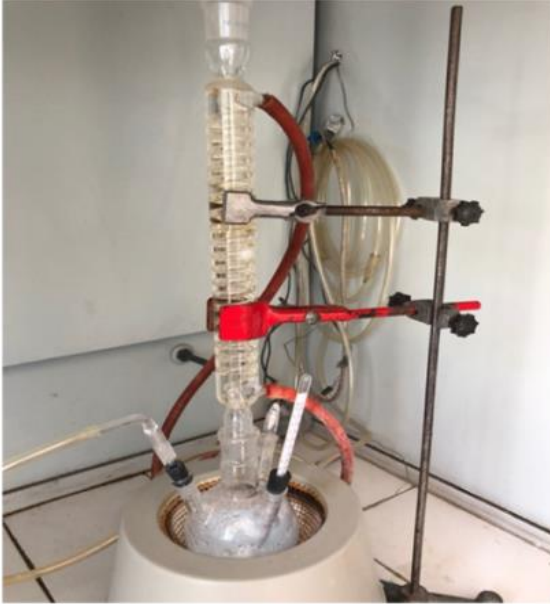
Resim 5.3. Vakum altında süzme

Süzme işleminden sonra organokiller petri kabına alınıp oda sıcaklığında bir gün kurumaya bırakılmıştır. Daha sonra, vakum etüv aracılığı ile 110 °C'de 1,5 saat boyunca kurutulup, porselen havanda dövülerek toz haline getirilmiştir.

5.2.3. Kopolimer sentezi

Bu çalışmada emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle P(St-ko-MMA) kopolimeri sentezlenmiştir. Başlatıcı olarak KPS, emülsiyon yapıcı madde olarak da SDS, dağıtma ortamı olarak da deiyonize su kullanılmıştır.

Deneyde öncelikle 180 ml deiyonize su, 1,59 g SDS ve 1,29 g KPS bir behere alınıp manyetik karıştırıcıda 500 rpm hız ile 10 dk boyunca karıştırılıp homojen bir karışım elde edilmiştir. Daha sonra homojen karışıma molce eşit oranda (1:1) 17,85 ml stiren ve 17,25 ml MMA sırayla eklenip 500 rpm hız ile 5 dk daha karıştırılmıştır. En son elde edilen homojen karışım Resim 5.4'te yer alan rodajlarına sırasıyla geri soğutucu, azot gazı ve termometre bağlanmış dört boyunlu cam balon reaktöre aktarılıp karıştırıcılı mantolu ısıtıcıya yerleştirilmiştir. Deneyler 70 °C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Ekzotermik reaksiyon nedeniyle meydana gelecek olan sıcaklık artışının kontrol edilememesi durumunda polimerin kalitesi olumsuz etkileneceği için polimerizasyon sırasında reaktör içi sıcaklığın 70 °C'de sabit kalmasına önem verilmiştir.



Resim 5.4. Polimerizasyon deney düzeneği

4 saatlik deney süresinde reaktörden saat başlarında 5 ml' lik numune çekilip 50 ml metanol içeren bir beherin içerisinde numune çöktürülmüştür. 4 saatlik deneyin sonunda balonda kalan numunenin tamamı ise 200 ml metanolde içeren cam bir beherin içinde çöktürülmüştür. Resim 5.5 ve Resim 5.6'da çöktürülen numunelerin görüntülerine yer verilmiştir. Metanol içerisinde çöktürülen numuneler bir gün boyunca oda sıcaklığında bekletilip, daha sonra vakum altında süzülüp saf su kullanarak yıkama işlemi yapılmıştır. Yıkama işleminden sonra numuneler oda sıcaklığında bir gün boyunca kurumaya bırakılmıştır. Oda sıcaklığında kuruyan numuneler vakum etüvde 70 °C de 5 saat süre boyunca kurumaya bırakılmış ve ardından bu numunelerin tartımı alınarak % monomer dönüşümü hesaplanmıştır.



Resim 5.5. Saat başı alınan numuneler



Resim 5.6. Deney sonunda kalan numune

5.2.4. In-situ yöntemi ile P(St-ko-MMA)/Bentonit ve P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozit sentezi

Bu çalışmada emülsiyon polimerizasyonu ile P (St-ko-MMA)/Bentonit nanokompozit sentezi gerçekleştirilmiştir. Başlatıcı olarak KPS, emülsiyon yapıcı madde olarak SDS, katkı malzemesi olarak da bentonit kullanılmıştır.

Deneyde öncelikli olarak 1,59 g SDS, kütlece farklı yüzdelere (%5 ve %10) modifiye edilmiş bentonit ve 180 ml deiyonize su karışımı manyetik karıştırıcıda 500 rpm hızda 10 dakika boyunca karıştırılmış ardından ultrasonik homojenizatöre 10 dakika daha karıştırıldıktan sonra karışıma 1,29 g KPS başlatıcısı eklenip manyetik karıştırıcıda 10 dakika daha karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Ardından elde edilen homojen karışıma 17,85 ml stiren ve 17,25 ml MMA eklenerek 5 dakika daha manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırma işlemi gerçekleştirilerek elde edilmiş olan karışım bir rodajına geri soğutucu, bir rodajına azot gazı ve bir rodajına termometre bağlanmış dört boyunlu balon reaktöre aktarılıp karıştırıcılı mantolu ısıtıcıya yerleştirilmiştir. Isıtıcı yardımı ile polimerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiği 70 °C sıcaklığa getirilmiş ve reaktörün bu sıcaklıkta sabit tutulması sağlanmıştır. Polimerleşme süresi 4 saattir bu yüzden sıcaklık 4 saat boyunca 70 °C’de sabit tutulmaya çalışılmış ve deney boyunca saat başı reaktörden 5 ml’lik numuneler alınıp 50 ml metanol içeren behere eklenerek çöktürülmüştür. 4.saatın sonunda geri kalan numune ise başka bir beherde 200 ml metanol eklenerek çöktürülmüş ve çöktürelen numuneler oda sıcaklığında birkaç gün beklemeye bırakılmıştır. Bekleme sonunda çöken numunler vakum altında süzölmüştür ve elde edilen numuneler oda sıcaklığında kurumaya

bırakılmıştır. Ardından numuneler vakum etüvde 5 saat boyunca sıcaklık 70 °C sıcaklıkta kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan numunelerin yüzde monomer dönüşüm hesabı için hassas terazi ile tartımları alınarak gerekli hesaplamalar yapılmıştır.

P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozit sentezi için de bentonit yerine modifiye HNT ilave edilerek aynı deney prosedürü kullanılmıştır.

5.2.5. Çözelti harmanlama yöntemi ile PLA/P(St-ko-MMA)/Bentonit ve PLAP(St-ko-MMA)/HNT nanokompozit sentezi

50:50 PLA/P(St-ko-MMA)/Bentonit ve 50:50 PLA/P(St-ko-MMA)/HNT

Çözelti harmanlama yöntemi ile kütlece 50:50 oranında PLA/P(St-ko-MMA) içeren PLA/P(St-ko-MMA)/Bentonit ve PLA/P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozit sentezlemek için hassas terazi yardımı ile 2 g PLA tartılıp üzerine 14 ml tetrahidrofuran (THF) ve 6 ml N,N-dimetilformamid (N,N-DMF) ilave edilip manyetik karıştırıcıda 60 °C’de 350 rpm hızda PLA çözünene kadar karıştırılmıştır. Aynı zamanda işlem sürerken emülsiyon polimerizasyonu ile üretilmiş olan 2 g P(St-ko-MMA) tartılıp behere alındıktan sonra üzerine 15 ml THF ilave edilerek oda sıcaklığında P(St-ko-MMA) çözünene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Çözündükten sonra içerisine farklı oranlarda katkı malzemesi eklenmiştir.

- %5’lik bentonit içerikli nanokompozit oluşturmak için 0,1 g modifiye bentonit eklenmiştir.
- %5’lik HNT içerikli nanokompozit oluşturmak için 0,1 g modifiye HNT eklenmiştir.
- %10’luk bentonit içerikli nanokompozit oluşturmak için 0,2 g modifiye bentonit eklenmiştir.
- %10’luk HNT içerikli nanokompozit oluşturmak için 0,2 g modifiye HNT eklenmiştir.

Katkı malzemesi eklendikten sonra çözelti ultrasonik homojenizatör ile 10 dakika karıştırılmıştır. İşlem tamamlandıktan sonra PLA bulunan erlen içerisine karışım boşaltılmıştır. Bu şekilde manyetik karıştırıcıda 5 dakika süre ile karıştırılmıştır. Daha sonra elde edilen karışımlar 50 mm çapındaki petri kaplarına dökülmüştür. Petriler oda sıcaklığında bekletilerek plakaların oluşması sağlanmıştır.

30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/Bentonit ve 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/HNT

Çözelti harmanla yöntemi ile kütlece 30:70 oranında PLA/P(St-ko-MMA) içeren PLA/P(St-ko-MMA)/Bentonit ve PLA/P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozit sentezlemek için hassas terazi yardımı ile 1,2 g PLA tartılıp üzerine 8,4 ml THF ve 3,6 ml DMF ilave edilip manyetik karıştırıcıda 60 °C’de 350 rpm hızda PLA eriyene kadar karıştırılmıştır. Aynı zamanda işlem sürerken emülsiyon polimerizasyonu ile üretilmiş olan 2,8 g P(St-ko-MMA) tartılıp behere alındıktan sonra üzerine 21 ml THF ilave edilerek oda sıcaklığında P(St-ko-MMA) çözünene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Çözündükten sonra içerisine farklı oranlarda katkı malzemesi eklenmiştir.

- %5’lik bentonit içerikli nanokompozit oluşturmak için 0,1 g modifiye bentonit eklenmiştir.
- %5’lik HNT içerikli nanokompozit oluşturmak için 0,1 g modifiye HNT eklenmiştir.
- %10’luk bentonit içerikli nanokompozit oluşturmak için 0,2 g modifiye bentonit eklenmiştir.
- %10’luk HNT içerikli nanokompozit oluşturmak için 0,2 g modifiye HNT eklenmiştir.

Katkı malzemesi eklendikten sonra çözelti ultrasonik homojenizatör ile 10 dakika süresince karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra PLA bulunan erlen içerisine karışım boşaltılmıştır. Bu şekilde manyetik karıştırıcıda 5 dakika süre ile karıştırılmıştır. Daha sonra elde edilen karışımlar 50 mm çapındaki petri kaplarına dökülmüştür. Petriler oda sıcaklığında bekletilerek plakaların oluşması sağlanmıştır.

Çözelti harmanlama yöntemi ile sentezlenen numuneler Çizelge 5.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 5.1. Çözelti harmanlama yöntemi ile sentezlenen numuneler

Yöntem	PLA/P(St-ko-MMA)	Eklenen PLA Miktarı	Eklenen P(St-ko-MMA) Miktarı	Eklenen Katkı Malzemesi	Oluşan Numune
Çözelti Harmanlama	30:70	1,2 g	2,8 g	-	PLA/P(St-ko-MMA)
				%5 bentonit (0,1 g)	PLA/P(St-ko-MMA)/%5 Bentonit
				%10 bentonit (0,2 g)	PLA/P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit
				%5 HNT (0,1 g)	PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT
				%10 HNT (0,2 g)	PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT
	50:50	2 g	2 g	-	PLA/P(St-ko-MMA)
				%5 bentonit (0,1 g)	PLA/P(St-ko-MMA)/%5 Bentonit
				%10 bentonit (0,2 g)	PLA/P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit
				%5 HNT (0,1 g)	PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT
				%10 HNT (0,2 g)	PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT

5.2.6. In-situ yöntemi ile PLA/P(St-ko-MMA)/Bentonit ve PLA/P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozit sentezi

50:50 PLA/P(St-ko-MMA)/Bentonit ve 50:50 PLA/P(St-ko-MMA)/HNT

In-situ yöntemi ile kütlece 50:50 oranında PLA/P(St-ko-MMA) içeren PLA/P(St-ko-MMA)/Bentonit ve PLA/P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozit sentezlemek için hassas terazi yardımı ile 2 g PLA tartılıp üzerine 14 ml THF ve 6 ml DMF ilave edilip manyetik karıştırıcıda 60 °C’de 350 rpm hızda PLA çözünene kadar karıştırılmıştır. Aynı zamanda işlem sürerken emülsiyon polimerizasyonu ile üretilmiş olan % 5 bentonit içerikli P(St-ko-MMA)/% 5 bentonit nanokompozitinden 2 g tartılıp behere alındıktan sonra üzerine 15 ml THF ilave edilerek oda sıcaklığında P(St-ko-MMA)/% 5 bentonit çözünene kadar manyetik

karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra PLA bulunan erlen içerisine karışım boşaltılmıştır. Bu şekilde manyetik karıştırıcıda 5 dakika süre ile karıştırılmıştır. Resim 5.7’de görüldüğü gibi elde edilen karışımlar 50 mm çapındaki petri kaplarına dökülmüştür. Petriler oda sıcaklığında bekletilerek Resim 5.8’de görülen plakaların oluşması sağlanmıştır. Daha sonra aynı işlemler aşağıdaki sırasıyla

- % 10 bentonit içeren P(St-ko-MMA)/%10 bentonit,
- % 5 HNT içeren P(St-ko-MMA)/%5 HNT,
- % 10 HNT içeren P(St-ko-MMA)/%10 HNT için gerçekleştirilmiştir.



Resim 5.7. Petri kaplarına dökülen numuneler



Resim 5.8. Kuruyan numunelerden örnek

30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/Bentonit ve 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/HNT

In-situ yöntemi ile kütlece 30:70 oranında PLA/P(St-ko-MMA) içeren PLA/P(St-ko-MMA)/Bentonit ve PLA/P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozit sentezlemek için hassas terazi yardımı ile 1,2 g PLA tartılıp üzerine 8,4 ml THF ve 3,6 ml DMF ilave edilip manyetik karıştırıcıda 60 °C’de 350 rpm hızda PLA çözünene kadar karıştırılmıştır. Aynı zamanda işlem sürerken emülsiyon polimerizasyonu ile üretilmiş olan %5 bentonit içerikli P(St-ko-MMA)/%5 Bentonit 2,8 g tartılıp behere alındıktan sonra üzerine 21 ml THF ilave edilerek oda sıcaklığında PSt-ko-MMA)/%5 bentonit çözünene kadar manyetik karıştırıcıda 500 rpm hızda oda sıcaklığında homojen bir yapı gözlemleyene kadar karıştırılmıştır. Bu işlem tamamlandıktan sonra PLA bulunan erlen içerisine karışım boşaltılmıştır. Bu şekilde manyetik karıştırıcıda 5 dakika süre ile karıştırılmıştır. Elde edilen karışımlar 50 mm

çapındaki petri kaplarına dökülmüştür. Petriler oda sıcaklığında bekletilerek plakaların oluşması sağlanmıştır. Daha sonra aynı işlemler aşağıdaki sırasıyla

- % 10 bentonit içeren P(St-ko-MMA)/%10 bentonit,
- % 5 HNT içeren P(St-ko-MMA)/%5 HNT,
- % 10 HNT içeren P(St-ko-MMA)/%10 HNT için gerçekleştirilmiştir.

In-situ yöntemi ile sentezlenen numuneler Çizelge 5.2’de özetlenmiştir.

Çizelge 5.2. In-situ yöntemi ile sentezlenen numuneler

Yöntem	PLA/P(St-ko-MMA)	Eklenen PLA Miktarı	Eklenen P(St-ko-MMA)/Kil Miktarı	Oluşan Numune
In-situ	30:70	1,2 g	2,8 g	PLA/P(St-ko-MMA)/%5 Bentonit
				PLA/P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit
				PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT
				PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT
	50:50	2 g	2 g	PLA/P(St-ko-MMA)/%5 Bentonit
				PLA/P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit
				PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT
				PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT

5.2.7. Oluşturulan plakaların toprağa gömülmesi

Çözelti harmanlama ve in-situ yöntemleri ile sentezlenen nanokompozitlerden yaklaşık 50 mm çapında 2 mm kalınlığında plakalar hazırlanmıştır. Bu plakalar tartılıp ilk ağırlıkları kaydedildikten sonra her bir plaka polimer kaybını en aza indirebilmek adına Resim 5.9’da görüldüğü gibi ince filelere sarılarak toprak yüzeyinden 6 cm derinlik ayarlanarak Resim 5.10’daki gibi gömülmüştür.



Resim 5.9. Fileye sarılı plaka



Resim 5.10. Toprağa gömülen plakalar

Toprak içeriklerine göre mikroorganizma türlerinin değişmesi ve bu mikroorganizmalarında yüzde biyobozunurluk değerlerini etkilemesinden dolayı humuslu toprak ve kaktüs toprağı olmak üzere 2 çeşit toprak kullanılmıştır. Çizelge 5.3 ve Çizelge 5.4’de bu toprakların içerikleri verilmiştir. Toprağa gömülen plakalar eşit derecede güneş ışığına maruz bırakılmış ve bozunma döneminde toprağın nemini koruyabilmek için haftada bir kez 500 ml su verilmiştir. 6 ay boyunca 30 günde bir plakalar topraktan çıkartılarak saf su ile yıkanmış, 1.5 saat 60 °C’de etüv ile kurutulmuş ve ardından tartılarak değerler kaydedilmiştir.

Çizelge 5.3. Humus katkılı toprak

Teknik Özellikler	
PH	5,5- 6,0
EC	1-1,2 mm hos/cm
NO ₃ -N	40-50 ppm
P	15-20 ppm
K	70-100 ppm
Ca	40-60 ppm
Mg	20-25 ppm

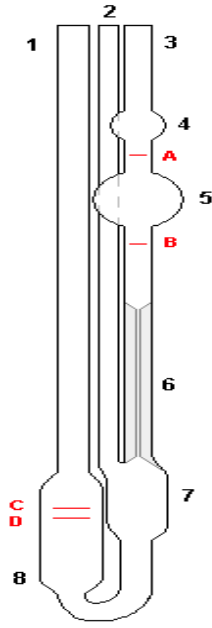
Çizelge 5.4. Kaktüs toprağı

Analiz Parametreleri	Birim	Analiz
PH (20 °C)	dS/m	5-7,5
EC (20 °C)	%	1
Organik Karbon	%	16
Toplam (hümik+fülvik) (Rc:0,47)	%	22
Organik Azot	%	0,9
Toplam Azot	mg/kg	100000
Toplam Fosfor Penta Oksit (P ₂ O ₅)	mg/kg	2000
Suda Çözünür Potasyum Oksit (K ₂ O)	mg/kg	3200
Suda Çözünür Kalsiyum Oksit (CaO)	mg/kg	22000

5.3. Deneysel Yöntemlerde Yapılan Temel Ölçümler

5.3.1. Viskozite ortalama molekül ağırlığı tayini

Emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile P(St-ko-MMA) kopolimeri sentezi devam ederken saat başlarında 5 ml numuneler alınıp metanol içeren bir beher içerisinde çöktürülmüş ardından süzülüp kurutulmasından sonra sentezlenmiş numunelerin viskozite ortalama molekül ağırlığını hesaplamak için Ubbelohde viskometresi ve su banyosu kullanılmıştır. Ubbelohde viskometresi Resim 5.11’de ve su banyosu Resim 5.12’de verilmiştir.



Resim 5.11. Ubbelohde viskozimetresi



Resim 5.12. Su banyosu

Bu yöntem, seyreltik polimer çözeltilerinin viskozitesinin ölçümleri için kullanılmaktadır. P(St-ko-MMA) kopolimer için uygun çözücü olarak toluen ve uygun sıcaklık olarak 30°C belirlenmiştir. Bu çalışmada öncelikle çözücü olan toluenden 20 ml alınarak toluenin geçiş süresi (t_0) belirlenmiştir. Bulunan süre referans olarak kaydedilmiştir. Daha sonra P(St-ko-MMA) kopolimer numunesinden 0,2 g alınır ve ilk başta alınan 20 ml toluen içerisine eklenerek çözülür. Böylece %1'lik çözelti elde edilir.

Bu karışımdan gerekli miktarda toluen ilavesi ile %0,8, %0,6, %0,5, %0,4'lük seyreltik polimer çözeltileri hazırlanmıştır. Seyreltme için gerekli toluen miktarları Çizelge 5.5'te verilmiştir.

Çizelge 5.5. Çözeltiyi seyreltmek için eklenmesi gereken toluen miktarları

Çözelti Derişimi	Eklenmesi Gereken Toluen Miktarı
% 1	20
% 0.8	+5
% 0.6	+8.3
% 0.5	+6.7
% 0.4	+10

Sıcaklığı 30 °C olan su banyosunda tutulan viskometreye Resim 5.11’de yer alan 1 numaralı borudan toluen eklenerek hazne doldurulmuştur. Sonra, 2 numara ile gösterilen borunun ucu parmak ile kapatılarak, 3 numaralı borudan puar aracılığıyla çözücü en üstteki 4 numara ile gösterilen balona doldurulmuştur. Parmak 2 numaralı borunun ucundan çekildikten sonra, çözücünün A ile B arasından akması için gereken süre (t_0), kronometre ile ölçülmüştür. Daha sonra %1, %0,8, %0,6, %0,5 ve %0,4 derişimde hazırlanan çözeltilerin akış süreleri sırayla bu şekilde ölçülmüştür (t). Bağlı viskozite (μ_r) değeri hesaplanmıştır;

$$\eta_r = t/t_0 \quad (5.1)$$

t_0 = Çözücü toluen için akış süresi

Bağlı viskoziteden spesifik viskoziteye (η_{sp}) geçilmiştir.

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

Her konsantrasyona karşılık gelen indirgenmiş viskoziteler (η_i) bulunmuştur.

$$\eta_i = \eta_{sp} / C \quad (5.3)$$

Bulunan indirgenmiş viskoziteler konsantrasyona karşı grafiğe geçirilmiş ve buradan kayma değerinden mutlak viskozite $[\eta]$ bulunmuştur. Bu mutlak viskozite değeri Eşitlik 5.4’te verilen Mark- Houwink Eşitliğinde yerine yazılıp viskozite ortalama molekül ağırlığı değeri hesaplanmıştır.

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

Eşitlik 5.4’te yer alan K ve α değerleri sabit olmayıp polimerin sahip olduğu molekül ağırlığına, polimerin cinsine, kullanılan çözücüye ve analizin yapıldığı sıcaklığa göre değişkenlik göstermektedir.

P(St-ko-MMA) kopolimeri ve toluen çözücüsü için 30 °C’de; $K = 13,2 \times 10^{-3}$ ve $\alpha = 0.71$ [77].

5.3.2. Monomer dönüşümü hesaplamaları

P(St-ko-MMA) kopolimeri, P(St-ko-MMA)/HNT ve P(St-ko-MMA)/Bentonit nanokompozit sentezinin yüzde monomer dönüşümünü hesaplayabilmek için emülsiyon polimerizasyonu esnasında reaktör içerisindeki çözeltiden birer saat aralıklarla 5 ml'lik numuneler alınıp 50 ml'lik metanol içeren bir cam beherde çöktürülmüştür. Oda sıcaklığında birkaç gün bekletilip vakum altında süzülüp, bir gün boyunca oda sıcaklığında kurutulmaya bırakılmıştır. Oda sıcaklığında kuruma işleminden sonra numuneler 70 °C'de 5 saat boyunca vakum etüvde kurutulmuş ve 5 saatin sonunda tartılarak Eşitlik 5.5 yardımı ile monomerlerin yüzde dönüşümü hesaplanmıştır.

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

P: Polimer ağırlığı (g)

MMA: Reaksiyon başlangıcındaki MMA monomer miktarı (g)

St: Reaksiyon başlangıcındaki stiren monomer miktarı (g)

SDS: Reaksiyon başlangıcındaki SDS miktarı (g)

KPS: Reaksiyon başlangıcındaki KPS miktarı (g)

K: Eklenen modifiye edilmiş kil miktarı (g)

V_T : Toplam reaksiyon hacmi (ml) (180 ml deiyonize su +17,25 ml MMA + 17,85 ml Stiren=215 ml)

V_N : Alınan numune hacmi (ml) (5 ml)

5.3.3. Biyobozunurluk ölçümü

Kütle kaybı ile biyolojik bozunmayı gözlemleyebilmek için toprağa gömülen numuneler ayda 1 kez topraktan çıkartılıp su ile yıkanmış ve vakum etüvde 1.5 saat 60 °C'de kurutmaya bırakılmıştır. Kurutma işleminin ardından numunler hassas terazi ile tartılmış ve değerler kaydedilip Eşitlik 5.6 ile %kütle kaybı hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Kütle Kaybı} = [(N_i - N_s) / N_i] * 100 \quad (5.6)$$

N_i : Numunenin ilk ağırlığı (g)

N_s : Numunenin son ağırlığı (g)

5.3.4. Yapılan karakterizasyon çalışmaları

In-situ ve çözelti harmanlama yöntemi ile sentezlenmiş olan PLA/P(St-ko-MMA)/HNT ve PLA/P(St-ko-MMA)/Bentonit nankompozitlerinin yüzey, termal ve mekanik özellikleri çeşitli cihazlar aracılığı ile karakterize edilmiştir. Bu cihazlar;

- Sertlik için Shore D sertlik cihazı
- Termal özellikleri için Termogravimetrik Analiz (TGA)
- Yapı analizi için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)
- Yapısal özellikleri için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)



6. DENEY SONUÇLARI

6.1. Halloysit ve Bentonit için XRD Sonuçları

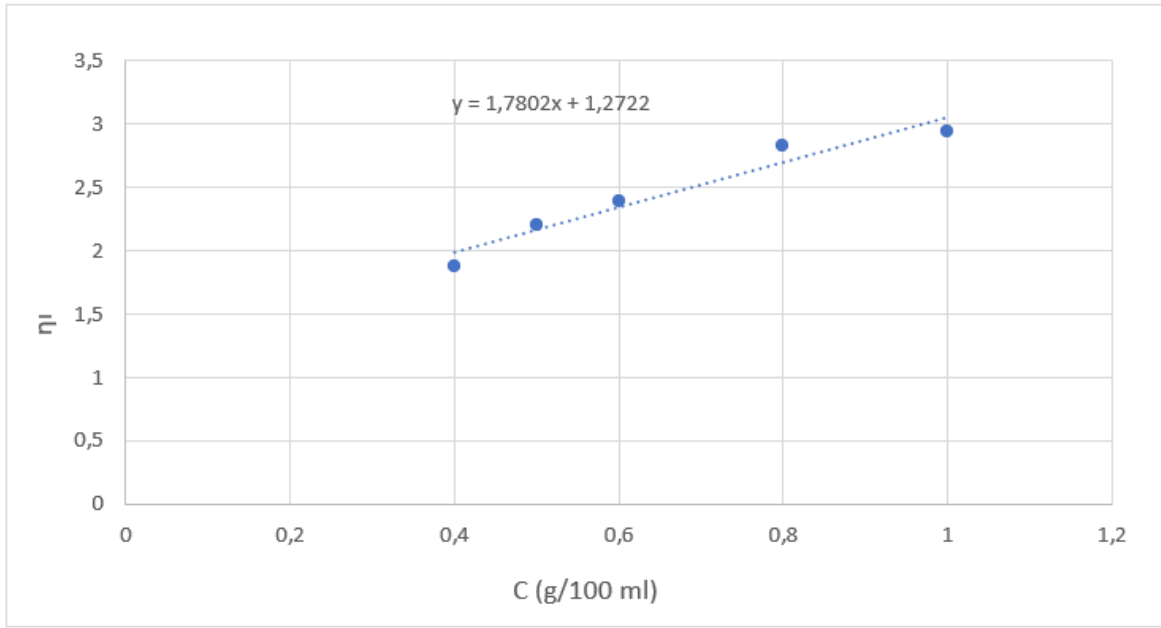
Yapılan çalışmada takviye malzemesi olarak kullanılan halloysit DMSO ile bentonit ise CTAB ile modifiye edilmiştir. Katkı maddeleri için modifikasyon sonrası XRD analizi sonuçlarından benzer çalışmalarda katmanlar arası mesafenin HNT’de 1,5 kat, bentonitte 2 kat açıldığı görülmüştür [63,78].

6.2. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlık Sonuçları

Emülsiyon polimerizasyonu sonunda elde edilen numunelerden hazırlanmış seyreltik çözeltilerin akış süreleri, 30 °C sıcaklıkta bulunan su banyosunun içine yerleştirilmiş Ubblohe viskozimetresi aracılığıyla bulunmuştur. Akış sürelerine göre sentezlenen kopolimer ve nanokompozitlerin η_r , η_{sp} ve η_i değerleri hesaplanmıştır. Ardından ilgili veriler grafiğe geçirilerek $[\eta]$ bulunmuştur. Mark-Houwink Eşitliği kullanılarak viskozite ortalama molekül değerleri hesaplanmıştır. Sentezlenen P(St-ko-MMA) kopolimerinin viskozite ortalama molekül ağırlık değerleri Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenen P(St-ko-MMA) kopolimerinin viskozite ortalama molekül ağırlığı hesabı

P(St-ko-MMA) kopolimeri							
C (g/100 ml)	t (sn)	t ₀ (sn)	Bağıl viskozite (η_r)	Spesifik viskozite (η_{sp})	İndirgenmiş viskozite (η_i)	Mutlak viskozite ($[\eta]$)	M _v (g/mol)
1,0	347	88	3,94	2,94	2,94	1,27	407551
0,8	287		3,26	2,26	2,83		
0,6	214		2,43	1,43	2,39		
0,5	185		2,10	1,10	2,20		
0,4	154		1,75	0,75	1,88		



Şekil 6.1. P(St-ko-MMA) kopolimerine ait indirgenmiş viskozite-konsantrasyon grafiği

İndirgenmiş viskoziteler konsantrasyona karşı grafiğe geçirilerek Şekil 6.1’de oluşturulmuş ve kayma değeri bulunmuştur. Bulunan kayma değeri mutlak viskoziteyi vermektedir. Bu grafik için mutlak viskozite değeri 1,27 olduğu görülmektedir. 1,27 olan viskozite değeri Mark-Houwink eşitliğinde (Eşitlik 5.4) ilgili yere yazılarak viskozite ortalama molekül ağırlığı 407551 g/mol olarak hesaplanmıştır.

Deneysel çalışma süreci boyunca in-situ yöntemi ile sentezlenmiş olan nanokompozitlerin viskozite ortalama molekül ağırlık değerleri Çizelge 6.2’de verilmiştir. P(St-ko-MMA)/HNT ve P(St-ko-MMA)/Bentonit nanokompozitlerine ait viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplamaları ve grafikleri Ek-2’de verilmiştir.

Çizelge 6.2. P(St-ko-MMA) kopolimeri, P(St-ko-MMA)/HNT ve P(St-ko-MMA)/Bentonit nanokompozitlerinin viskozite ortalama molekül ağırlıkları

Numune	Yöntem	Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı (g/mol)
P(St-ko-MMA)	Emülsiyon Polimerizasyonu	407551
P(St-ko-MMA)/ %5 Bentonit	In-situ	151831
P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit	In-situ	141748
P(St-ko-MMA)/%5 HNT	In-situ	145086
P(St-ko-MMA)/%10 HNT	In-situ	135138

Polimerler yapıları gereği uzun zincirlidir ve bu uzun zincirlerden dolayı yüksek molekül ağırlığına sahiptir. Nanokompozit sentezi sırasında polimere kil gibi nano boyutlardaki yapıların takviye edilmesi polimerizasyon sırasında uzun zincirlerin oluşumunu engeller. Böylelikle sentezlenen nanokompozitlerin zincir yapısı daha kısa olduğu için polimerlere göre molekül ağırlığı düşüktür. Bu çalışmada da sentezlenen P(St-ko-MMA) kopolimerlerine bentonit ve HNT gibi nano katkı malzemeleri takviye edildiğinde oluşan nanokompozitlerin zincir yapılarının kopolimere göre daha kısa ve molekül ağırlıklarının daha düşük olduğu görülmüştür.

6.3. Yüzde Monomer Dönüşüm Sonuçları

P(St-ko-MMA) kopolimeri ve in-situ yöntemiyle sentezlenen P(St-ko-MMA)/HNT ve P(St-ko-MMA)/Bentonit nanokompozitlerinin sentezi devam ederken her saat başlarında çözeltiden 5 ml'lik numuneler alınıp 50 ml metanolde çöktürülüp, süzülüp ardından kurutma işlemi gerçekleştirildikten sonra alınan tartım sonuçları Çizelge 6.3'de, yüzde monomer dönüşüm sonuçları Çizelge 6.4'te verilmiştir. Kopolimer ve nanokompozitlerin % monomer dönüşümünün zamanla artış gösterdiği görülmüştür. % monomer dönüşümüne ait ayrıntılı hesaplamalar Ek-3'de verilmiştir.

Çizelge 6.3. Sentezlenen kopolimer ve nanokompozitlerin tartım sonuçları

Reaksiyon Süresi	P(St-ko-MMA)	P(St-ko-MMA)/Bentonit		P(St-ko-MMA)/HNT	
		%5 Bentonit	%10 Bentonit	%5 HNT	%10 HNT
1.Saat	0,4897 g	0,4864 g	0,7075 g	0,5968 g	0,5999 g
2.Saat	0,5081 g	0,5039 g	0,7080 g	0,6234 g	0,6272 g
3.Saat	0,5231 g	0,5962 g	0,7135 g	0,6514 g	0,7063 g
4.Saat	0,5412 g	0,5523 g	0,7268 g	0,6562 g	0,7164 g

Çizelge 6.4. Sentezlenen kopolimer ve nanokompozitlerin yüzde monomer dönüşümü

Reaksiyon Süresi	P(St-ko-MMA)	P(St-ko-MMA)/Bentonit		P(St-ko-MMA)/HNT	
		%5 Bentonit	%10 Bentonit	%5 HNT	%10 HNT
1.Saat	%59,61	%56,62	%78,96	%69,48	%66,90
2.Saat	%61,85	%58,66	%78,90	%72,57	%69,95
3.Saat	%63,68	%69,41	%79,57	%75,83	%78,77
4.Saat	%65,88	%64,29	%81,05	%76,39	%79,89

6.4. Sertlik Analizi Sonucu

Biyobozunur özellik katmak amacıyla PLA eklenmiş nanokompozitlerin mekanik dayanımını inceleyebilmek için Bareiss HPE II markalı Shore D sertlik cihazı kullanılarak sertlik değerleri ölçülmüştür. Ölçülen sertlik sonuçları Çizelge 6.5 ve Çizelge 6.6'da yer almaktadır. Shore D sertlik ölçme cihazıyla 30:70 PLA/P(St-ko-MMA) kopolimerinin sertlik değeri 19,3, 50:50 PLA/P(St-ko-MMA) kopolimerinin sertlik değeri ise 17,8 olarak ölçülmüştür. %30 ve %50 oranında PLA içeren P(St-ko-MMA)'lar kendi içinde kıyaslandığında artan PLA'nın mekanik dayanımı olumsuz yönde etkilediği görülmüştür.

In-situ yöntemi ile sentezlenen ve %5 bentonit takviye malzemesi içeren 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%5 Bentonit nanokompozitinin sertlik değeri 23,2 olarak ölçülmüştür. Bentonit ilavesi 30:70 PLA/P(St-ko-MMA) kopolimerinin sertlik değerini arttırmıştır. Aynı zamanda bentonit miktarının artması ile sertlik değeri artış göstermiş ve %10 bentonit katkılı nanokompozitte sertlik değeri 24,2 olarak ölçülmüştür. Diğer bir yöntem olan çözelti harmanlama yöntemiyle sentezlenmiş 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%5 Bentonit nanokompozitin sertlik değeri 30:70 PLA/P(St-ko-MMA) kopolimerine kıyasla düşük çıkması takviye edilen bentonitin polimer zincirlerinin olumsuz etkilemesi, matris içerisinde ki homojen dağılımın sağlanamaması ve yapısal hataların sebep olduğu düşünülmüştür. Ayrıca çözelti harmanlama yönteminde çözücü olarak kullanılan THF'nin ortamdan yeterli miktarda uzaklaştırılamaması 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%5 Bentonit nanokompozit sertliğinin 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)'ya göre düşük çıkmasına neden olduğu düşünülmektedir. Çözelti harmanlama yöntemi ile üretilmiş 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit nanokompozitinde de Çizelge 6.6'da görüldüğü üzere artan bentonit miktarı ile mekanik dayanım artmıştır. Çözelti harmanlama ve in-situ yöntemi ile sentezlenen 50:50 PLA/P(St-ko-MMA)/%5 Bentonit ve 50:50 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit nanokompozitlerinde de artan bentonit ilavesi ile sertlik değeri artmıştır (Çizelge 6.5).

Çözelti harmanlama ve in-situ yöntemi ile sentezlenmiş 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT ve 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT nanokompozitlerinde sertlik değeri 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)'ya göre 50:50 PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT ve 50:50 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT nanokompozitlerinin sertlik değeri 50:50 PLA/P(St-ko-MMA)'ya göre yüksek çıkmış ve artan HNT miktarı ile sertlik değerinin arttığı görülmüştür. Sertlikteki bu artış daha homojen bir dağılımın elde edildiğini göstermiştir. Nanokompozitlerde artan HNT

miktarıyla mekanik dayanıklılık arttırmıştır ve bu da modifiye edilmiş HNT'nin polimer matris içerisinde dağıldığı ve polimer dokusuna girdiğini göstermiştir.

Çizelge 6.5. 50:50 PLA/P(St-ko-MMA) nanokompozitlerinin Shore D sertlik değerleri

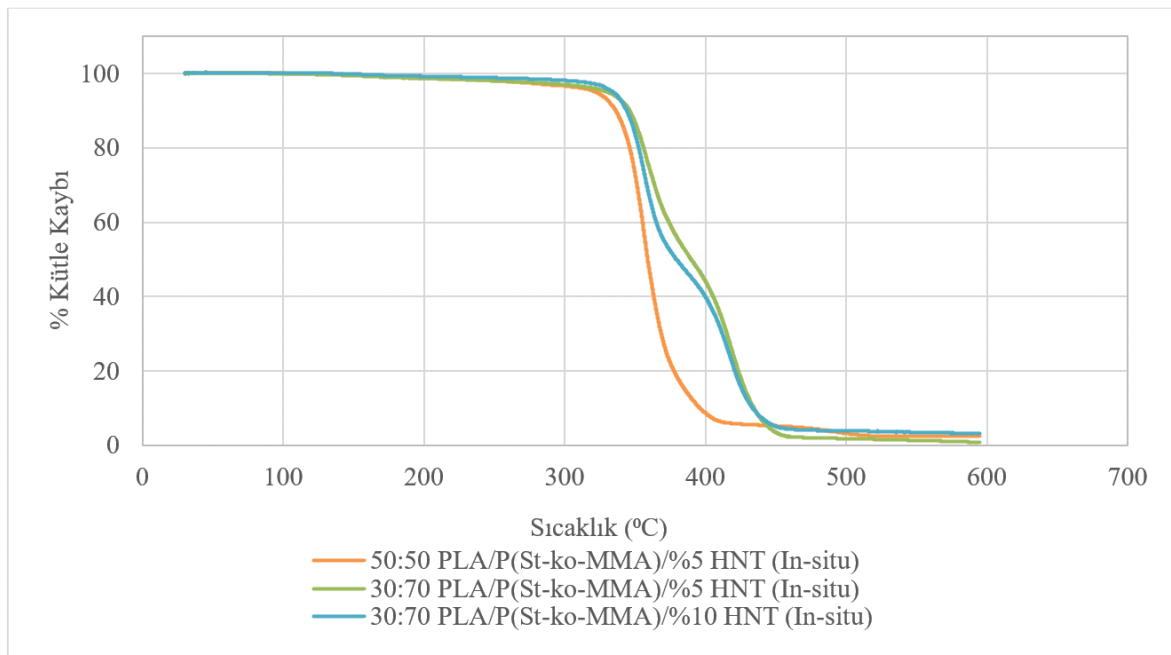
Numune	Yöntem	Sertlik Değeri
PLA/P(St-ko-MMA)	Emülsiyon Polimerizasyonu	17,8
PLA/P(St-ko-MMA)/%5 Bentonit	In-Situ	18,3
PLA/P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit	In-Situ	22,9
PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT	In-Situ	18,7
PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT	In-Situ	23,8
PLA/P(St-ko-MMA)/%5 Bentonit	Çözelti Harmanlama	18,1
PLA/P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit	Çözelti Harmanlama	21,2
PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT	Çözelti Harmanlama	18,4
PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT	Çözelti Harmanlama	21,9

Çizelge 6.6. 30:70 PLA/P(St-ko-MMA) nanokompozitlerinin Shore D sertlik değerleri

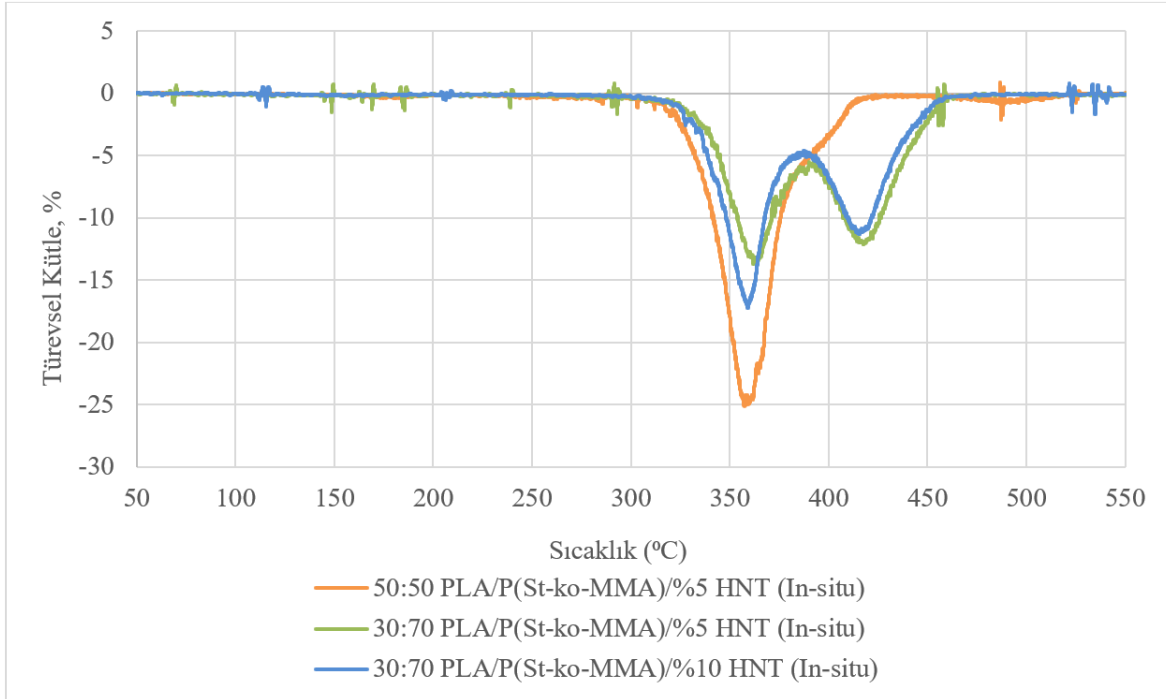
Numune	Yöntem	Sertlik Değeri
PLA/P(St-ko-MMA)	Emülsiyon Polimerizasyonu	19,3
PLA/P(St-ko-MMA)/%5 Bentonit	In-Situ	23,2
PLA/P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit	In-Situ	24,2
PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT	In-Situ	24,1
PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT	In-Situ	25,5
PLA/P(St-ko-MMA)/%5 Bentonit	Çözelti Harmanlama	18,7
PLA/P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit	Çözelti Harmanlama	23,8
PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT	Çözelti Harmanlama	21,2
PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT	Çözelti Harmanlama	23,9

6.5. TGA Sonucu

Sentezlenen kopolimer ve nanokompozitlerin TGA analizleri için ODTÜ-MERLAB’da bulunan Perkin Elmer STA 6000 TGA-FTIR cihazı kullanılmıştır. Analiz azot gazı ortamında, 25 °C-600 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dakika ısıtma hızında yapılmıştır. Şekil 6.2’de in-situ yöntemiyle sentezlenen 50:50 PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT, 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT ve 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT nanokompozitlerinin, Şekil 6.4’te çözelti harmanlama yöntemiyle sentezlenen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT ve 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit nanokompozitlerinin sıcaklık değişimine karşı kütle miktarlarındaki değişim grafiğe çizilmiş ve TGA termogramları oluşturulmuştur. Bu termogramlar aracılığıyla in-situ ve çözelti harmanlama yöntemiyle sentezlenmiş nanokompozitlerin başlangıç bozunma sıcaklığı, bitiş bozunma sıcaklığı, %50 kütle kaybı sıcaklığı ve bozunmadan kalan kütle miktarı değerleri okunarak in-situ yöntemiyle sentezlenen nanokompozitlerin değerlerine Çizelge 6.7’de çözelti harmanlama yöntemiyle sentezlenen nanokompozitlerin değerlerine ise Çizelge 6.8’de yer verilmiştir. Ayrıca Şekil 6.3’te in-situ yöntemiyle sentezlenen 50:50 PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT, 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT ve 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT nanokompozitlerin ve Şekil 6.5’te çözelti harmanlama yöntemiyle sentezlenen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT ve 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit nanokompozitlerin türevsel kütle/sıcaklık eğrilerine yer verilmiştir.



Şekil 6.2. In-situ yöntemiyle üretilen nanokompozitlerin TGA termogramı



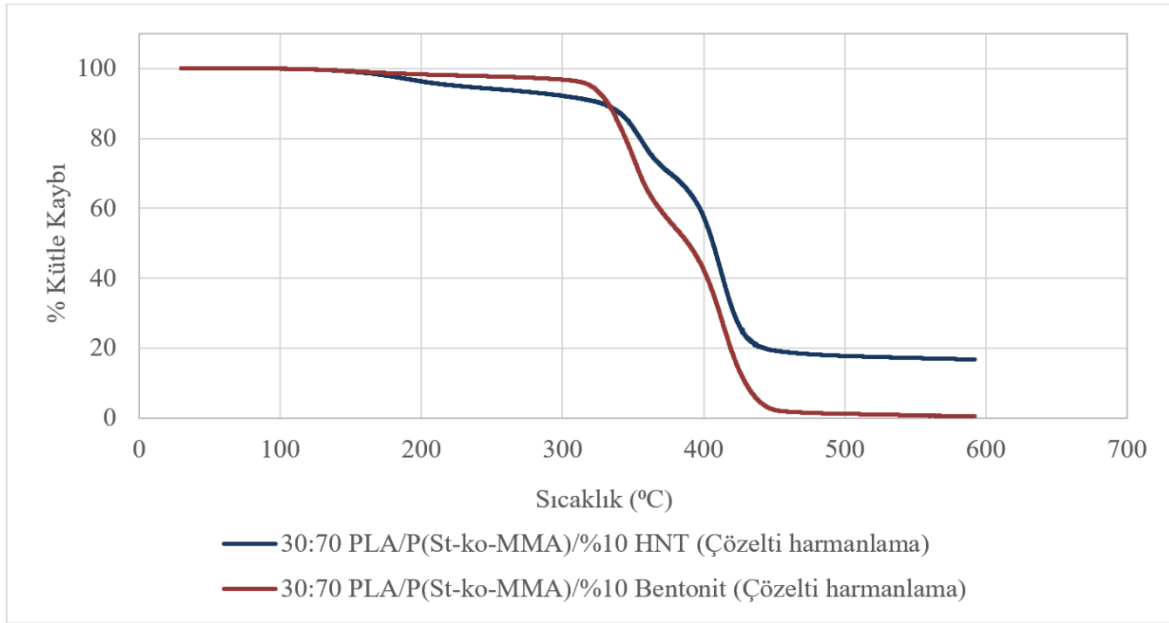
Şekil 6.3. In-situ yöntemiyle üretilen nanokompozitlere ait türevsel kütle/sıcaklık eğrisi

Çizelge 6.7. In-situ yöntemiyle üretilen nanokompozitlerin TGA sonuçları

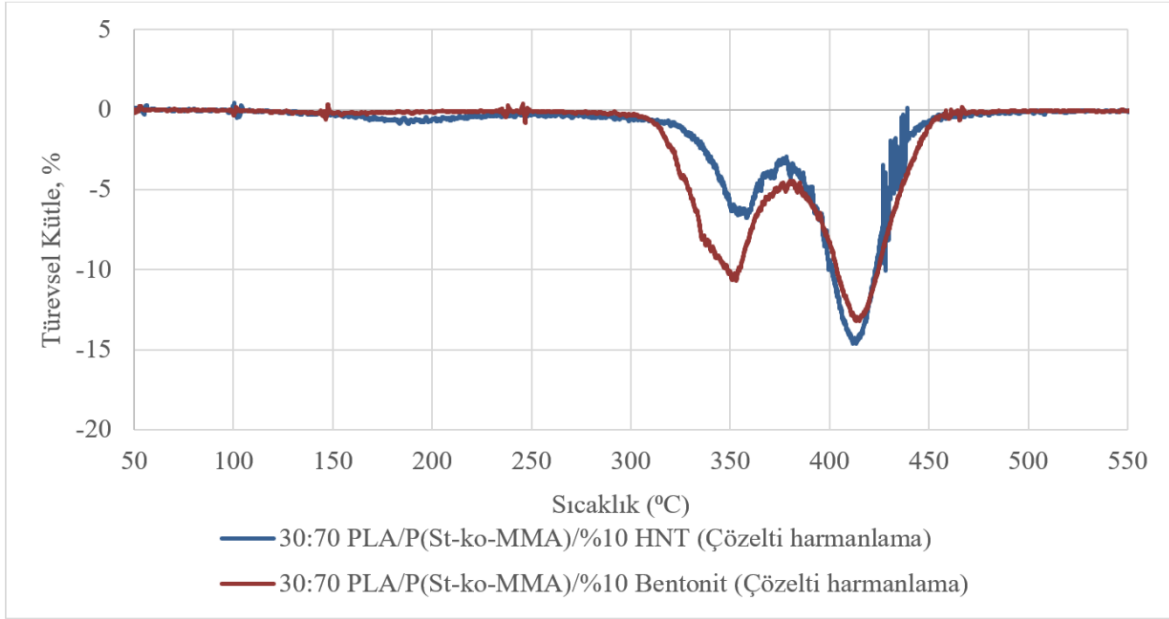
Numune	Başlangıç bozunma sıcaklığı (°C)		Bitiş bozunma sıcaklığı (°C)	%50 kütle kaybı sıcaklığı (°C)	Bozunmadan kalan kütle miktarı (%)
	1.	2.			
50:50 PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT	362	-	406	359	2,39
30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT	365	417	445	388	0,83
30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT	359	417	449	378	3,13

In-situ yöntemi ile sentezlenen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT ve 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT nanokompozitlerin Şekil 6.3'te yer alan türevsel kütle/sıcaklık eğrisine bakıldığında iki aşamalı bir bozunma profili gözlenmiştir. Eğriden okunduğu üzere bu iki nanokompozitin ilk başlangıç bozunma sıcaklıkları birbirine çok yakındır ve ilk başlangıç bozunma sıcaklığı P(St-ko-MMA)'ya aittir. İkinci bozunma sıcaklığı her ikisinde de 417 °C olup PLA'nın bozunmasını göstermektedir. Şekil 6.2'de in-situ yöntemiyle sentezlenen nanokompozitlerin TGA diagramından başlangıç ve bitiş bozunma sıcaklıklarına

bakıldığında her üç nanokompozitinde başlangıç bozunma sıcaklıkları birbirine çok yakın çıktığı görülmüştür. Fakat bitiş bozunma sıcaklıklarının farklı olması termal dayanıma dair yorum yapmayı kolaylaştırmıştır. 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitinin yapısına eklenen HNT miktarının artmasıyla termal dayanımın arttığı, %10 HNT içerikli nanokompozitinin %5 HNT içerikli nanokompozite göre daha yüksek sıcaklıklara kadar dayanabildiği görülmüştür. Sonuç olarak yapıya eklenen HNT'nin miktarının artması termal dayanımını bir miktar arttırdığı gözlemlenmiştir. 50:50 PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT ile 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT nanokompozitlerini kendi arasında karşılaştırıldığında PLA miktarı artışının termal dayanım üzerindeki olumsuz etkisi görülmüştür.



Şekil 6.4. Çözelti harmanlama yöntemiyle üretilen nanokompozitlerin TGA termogramı



Şekil 6.5. Çözelti harmanlama yöntemiyle üretilen nanokompozitlerin türevsel kütle/sıcaklık eğrisi

Çizelge 6.8. Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen nanokompozitlerin TGA sonuçları

Numune	Başlangıç bozunma sıcaklığı (°C)		Bitiş bozunma sıcaklığı (°C)	%50 kütle kaybı sıcaklığı (°C)	Bozunmadan kalan kütle miktarı (%)
	1.	2.			
30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT	360	417	448	407	16,73
30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit	353	416	441	389	0,41

Çözelti harmanlama yöntemi ile sentezlenen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT ve 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit nanokompozitlerin Şekil 6.5'te yer alan türevsel kütle/sıcaklık eğrisinde iki aşamalı bir bozunma profili gözlenmiştir. Bu bozunma profilinde ilk bozunma sıcaklıkları P(St-ko-MMA)'ya ait iken ikinci bozunma sıcaklıkları PLA'ya aittir. Şekil 6.4'te verilmiş olan 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT nanokompozitinin termogramında 160-200 °C sıcaklık aralığında gözlenen kütle kaybı çözeltide harmanlama yönteminde çözücü olarak kullanılan uçucu bileşen olan THF'nin yapıdan ilk başta uzaklaştırılamamış olup analiz sırasında buharlaşıp yapıdan uzaklaşmasından kaynaklı bir kütle kaybına neden olduğu şeklinde yorumlanmıştır. İki üretim yöntemi karşılaştırıldığında ise in-situ yöntemiyle sentezlenen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT nanokompozitinin ve çözelti harmanlama yöntemi ile sentezlenen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT

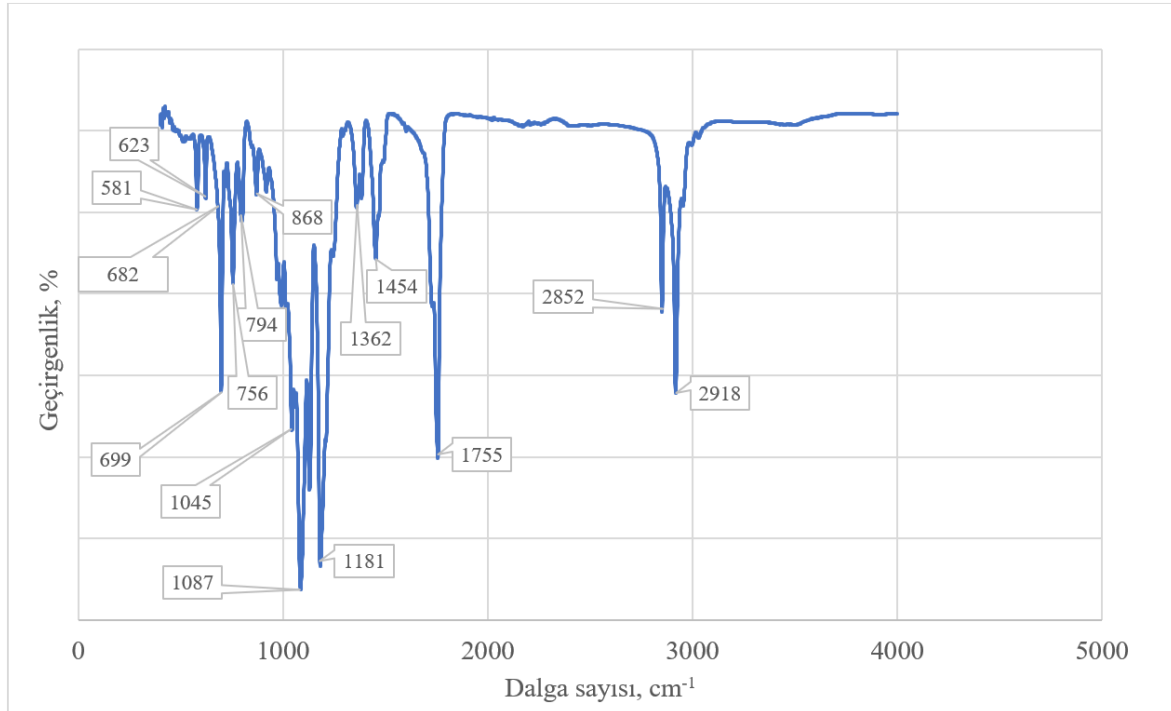
nanokompozitinin başlangıç ve bitiş bozunma sıcaklıkları birbirine çok yakın çıkmış ve her iki yöntemle de sentezlenen nanokompozitin iyi termal dayanım sergilediği sonucuna varılmıştır. Tüm numuneler için TGA termogramları Ek-4'te verilmiştir.

6.6. FTIR Sonucu

Sentezlenen nanokompozitlerin FTIR analizleri ODTÜ-MERLAB'da yapılmıştır. FTIR organik veya inorganik bileşiklerin kimyasal yapılarını tanımlayabilmek amacıyla kullanılmıştır.

Bir maddenin IR ışımalarının dalga sayısı ile % geçirgenlik değerleri grafiğe geçirilerek IR spektrumu elde edilir. IR spektrumunda dalga sayısının $4000-1300\text{ cm}^{-1}$ aralık fonksiyonel grup frekansları bölgesidir. $1300-650\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bölge ise parmak izi bölgesidir. Şekil 6.6'da in-situ yöntemi ile sentezlenen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit nanokompozitinin FTIR grafiği verilmiştir.

Literatürde yer alan dalga sayıları, bu dalga sayılarına karşılık gelen gruplar ve 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit'in FTIR grafiğinden okunan dalga sayıları Çizelge 6.9'da verilmiştir.



Şekil 6.6. In-situ yöntemi ile sentezlenen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit nanokompozitinin FTIR grafiği

Çizelge 6.9. Fonksiyonel grupların IR spektrumları

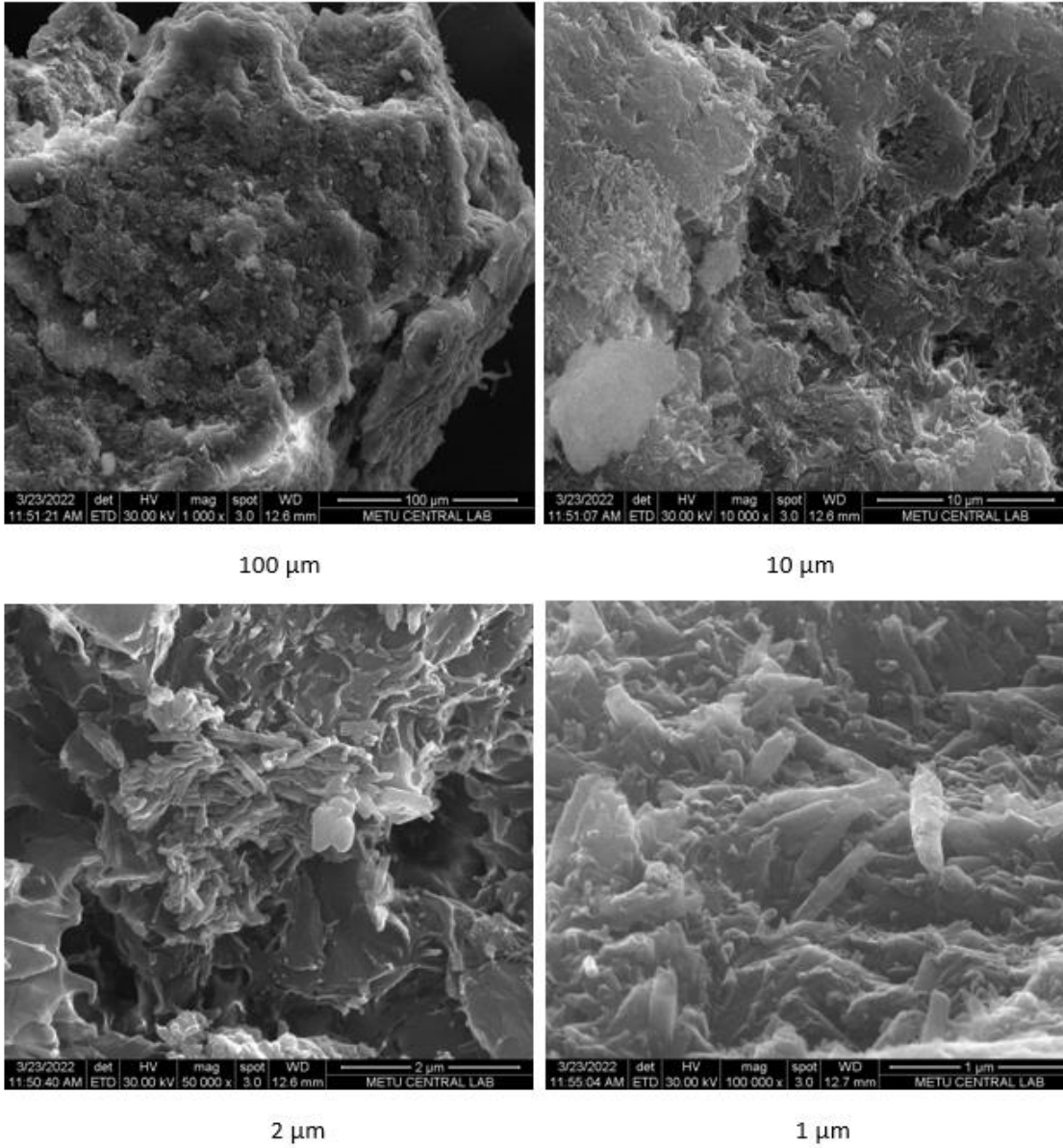
Dalga Sayısı			
Literatür		Deneysel	Grup
2986-2927	[80]	2918, 2852	C-H gerilmesi
1870-1650	[81]	1755	C=O gerilmesi
1456	[82]	1454	-CH ₃ bükülmesi
1360	[82]	1362	-CH- asimetrik ve simetrik deformasyon bükülmesi
1100-1000	[83,86]	1181, 1087, 1045	Si-O gerilmesi
900-850	[84]	868	Al-O-H gerilmesi
790-750	[84]	794, 756	Si-O gerilmesi
692	[85]	699, 682	Al-OH-Si bükülmesi
630	[84]	623	Si-O gerilmesi, Si-O-Al gerilmesi
558	[86]	581	Al-O gerilmesi

2918 ve 2852 cm^{-1} 'deki pikler C-H gerilme bölgesini işaret eder. 1755 cm^{-1} 'deki şiddetli pik C=O gerilmesine aittir. C=O fonksiyonel grubu hem PLA hem de P(St-ko-MMA)'nın piklerinin birbiri üzerine çakışması ile oluşmuştur [79]. 1454 cm^{-1} 'deki pik CH₃ bükülme titreşimine aittir. Simetrik ve asimetrik CH deformasyon piki 1362 cm^{-1} 'de görülmektedir. 1181, 1087, 1045, 868, 794, 756, 699, 682, 623 ve 581 cm^{-1} 'deki görülen pikler bentonit kilinin varlığından kaynaklanan piklerdir. Bentonit'in yapıya girmesiyle oluşan 1181, 1087 ve 1045 cm^{-1} 'de görülen pikler Si-O gerilmesi, 868 cm^{-1} 'deki pik Al-O-H gerilmesine, 794 ve 756 cm^{-1} 'deki pikler Si-O gerilmesine, 699 ve 682 cm^{-1} 'deki pikler Al-OH-Si bükülmesine, 623 cm^{-1} 'deki pik Si-O gerilmesi ve Si-O-Al gerilmesine, 581 cm^{-1} 'deki pik ise Al-O gerilmesine ait olduğunu göstermektedir.

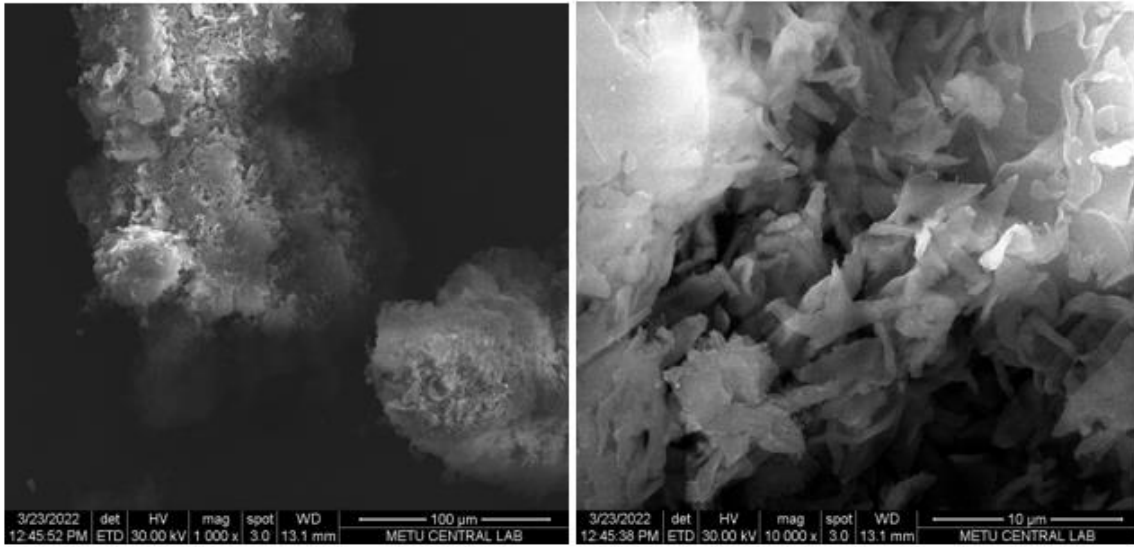
6.7. SEM Sonucu

Polimer matris yapısına takviye edilen modifiye edilmiş HNT ve bentonit ile nanokompozitin yapısında oluşabilecek değişiklikleri gözleyebilmek ve yüzey yapılarını anlayabilmek için ODTÜ-MERLAB'da, QUANTA 400F Field Emission SEM cihazı kullanılarak SEM görüntüleri elde edilmiştir. Çözelti harmanlama ve in-situ yöntemi ile elde edilen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT nanokompozitlerine ve in-situ yöntemi ile elde edilen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit nanokompozitinin SEM görüntüleri sırayla

Resim 6.1, Resim 6.2 ve Resim 6.3’de verilmiştir. Her iki yöntemle de sentezlenen nanokompozitlerde takviye malzemelerinin homojen bir dağılım sergilediği görülmektedir.

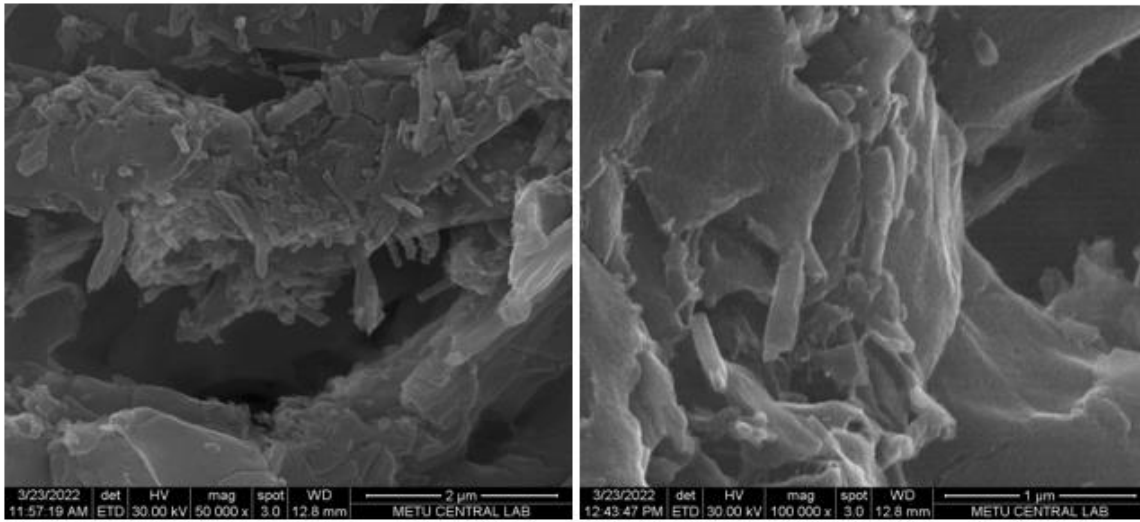


Resim 6.1. Çözelti harmanlama yöntemi ile sentezlenen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT nanokompozitine ait SEM görüntüleri



100 µm

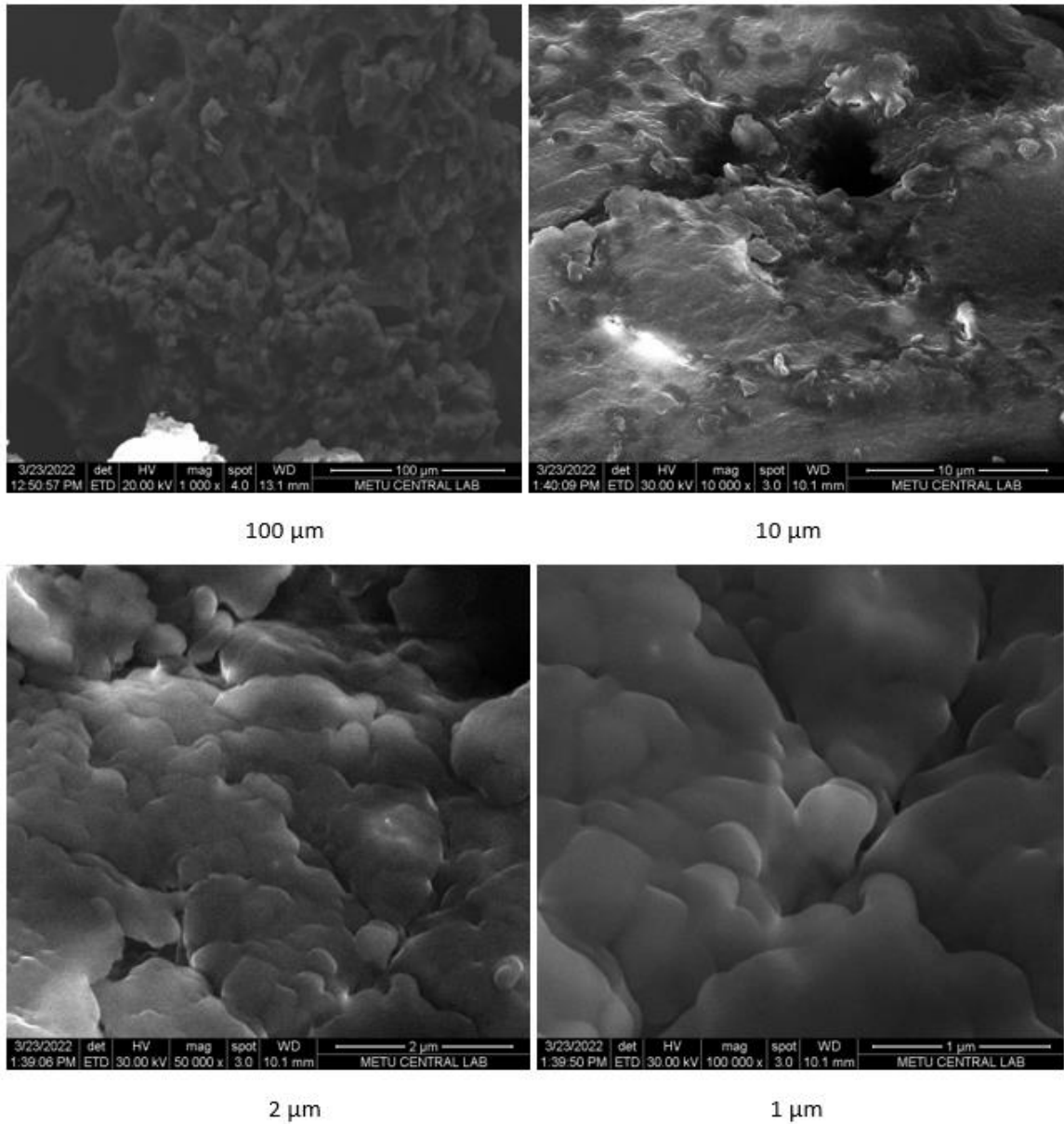
10 µm



2 µm

1 µm

Resim 6.2. In-situ yöntemi ile sentezlenen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT nanokompozitine ait SEM görüntüleri



Resim 6.3. In-situ yöntemi ile sentezlenen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit nanokompozitine ait SEM görüntüleri

Doğası gereği tüpsü geometriye sahip olan HNT'nin in-situ ve çözelti harmanlama yöntemi ile sentezlenmiş 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT nanokompozitlerde tüpsü yapısını koruduğu ve nanokompozitlere takviye edilen HNT'nin homojen bir dağılım sergilediği görülmüştür. Aynı şekilde Resim 6.3'de yer alan in-situ yöntemi ile sentezlenen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit nanokompozitinin SEM görüntüsünde de bentonit kilinin de polimer matris içerisine homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir.

6.8. Toprakta Bozunma Sonucu

İçerikleri Çizelge 5.3 ve Çizelge 5.4’te verilen humuslu toprak ve kaktüs toprağına gömülen plakalar 6 ay boyunca 30 günde bir tartılmış ve kaktüs toprağına gömülen plakaların tartım değerleri Çizelge 6.10’da, humuslu toprağına gömülen plakaların tartım değerleri ise Çizelge 6.11’de verilmiştir. Aylara göre %kütle kaybını gösteren grafikler Şekil 6.7, Şekil 6.8, Şekil 6.9 ve Şekil 6.10’da verilmiştir. Çizelge 6.12’de ise 6.ayın sonunda % biyobozunurluk sonuçları verilmiştir. Çizelge 6.12’de değerlere bakıldığında humuslu toprağına gömülmüş olan plakaların kaktüs toprağına gömülen plakalara kıyasla daha fazla kütle kaybettiği gözlenmiş ve humuslu toprağın organik madde açısından zengin ve su tutma kapasitesi yüksek olmasının biyobozunurluk için daha iyi bir bozunma ortamı yarattığı görülmüştür. Takviye edilen bentonit ve HNT killerinden bentonit içerikli nanokompozitlerde daha fazla kütle kaybı gerçekleşmiş ve artan kil miktarı ile kütle kaybı artmıştır. Çözelti harmanlama ve in-situ yöntemi karşılaştırıldığında ise in-situ ile üretilen plakalarda % kütle kaybı miktarının daha yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca nanokompozitlerin içerdiği PLA miktarının artmasıyla daha fazla kütle kaybı gerçekleşmiştir.

Çizelge 6.10. Kaktüs toprağına gömülen plakaların tartım sonuçları

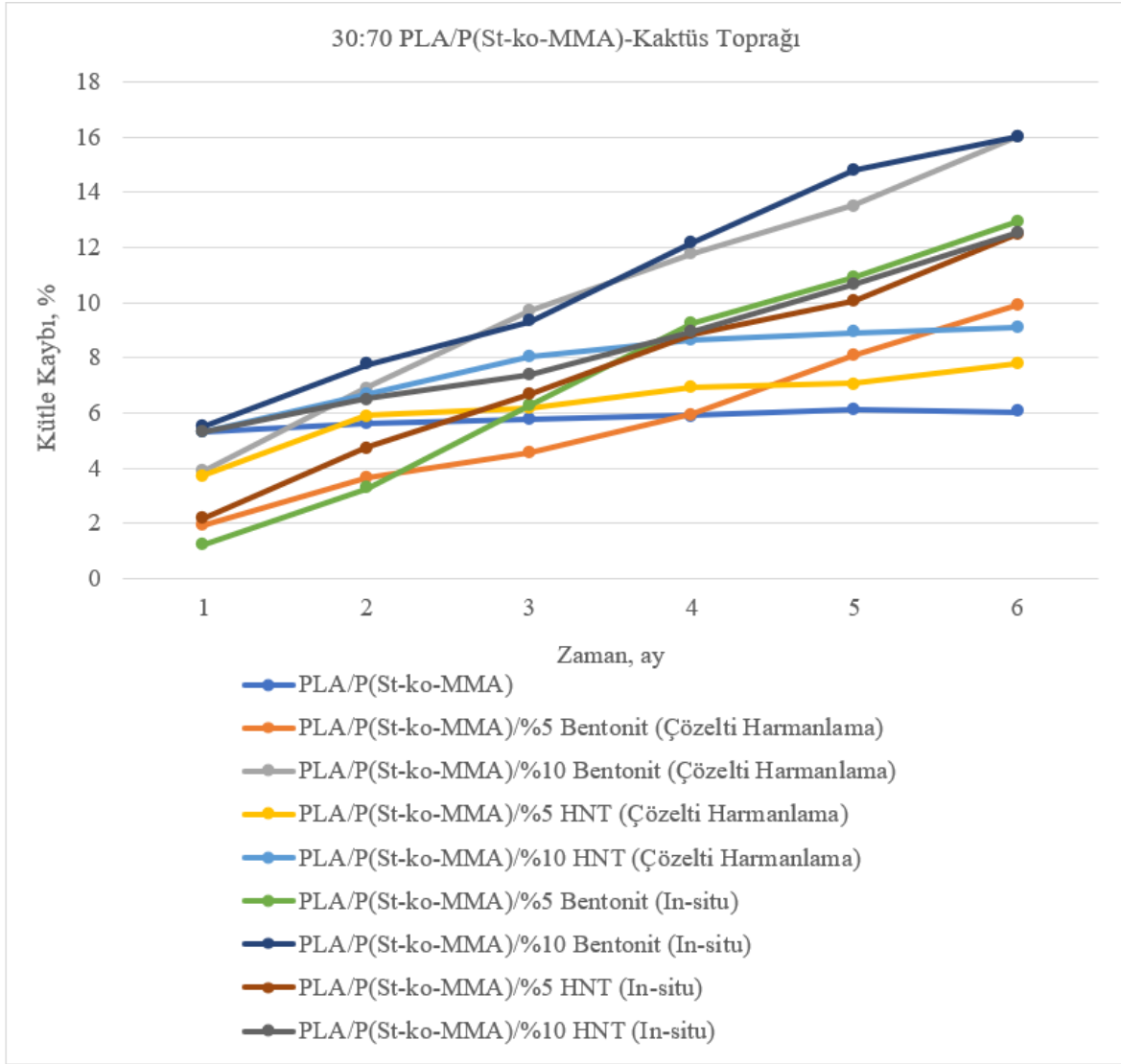
Kaktüs Toprağı								
30:70 PLA/P(St-ko-MMA)								
Yöntem	Numune	İlk tartım (g)	1.ay (g)	2.ay (g)	3.ay (g)	4.ay (g)	5.ay (g)	6.ay (g)
Emülsiyon Polimersizasyonu	PLA/P(St-ko-MMA)	0,93	0,88	0,88	0,87	0,87	0,87	0,87
In-situ	PLA/P(St-ko-MMA)/%5 Bentonit	0,87	0,86	0,84	0,83	0,82	0,80	0,79
	PLA/P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit	0,81	0,78	0,75	0,73	0,71	0,70	0,68
	PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT	1,02	0,98	0,96	0,96	0,95	0,95	0,94
	PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT	0,78	0,74	0,73	0,72	0,71	0,71	0,71

Çizelge 6.10. (devam) Kaktüs toprağına gömülen plakaların tartım sonuçları

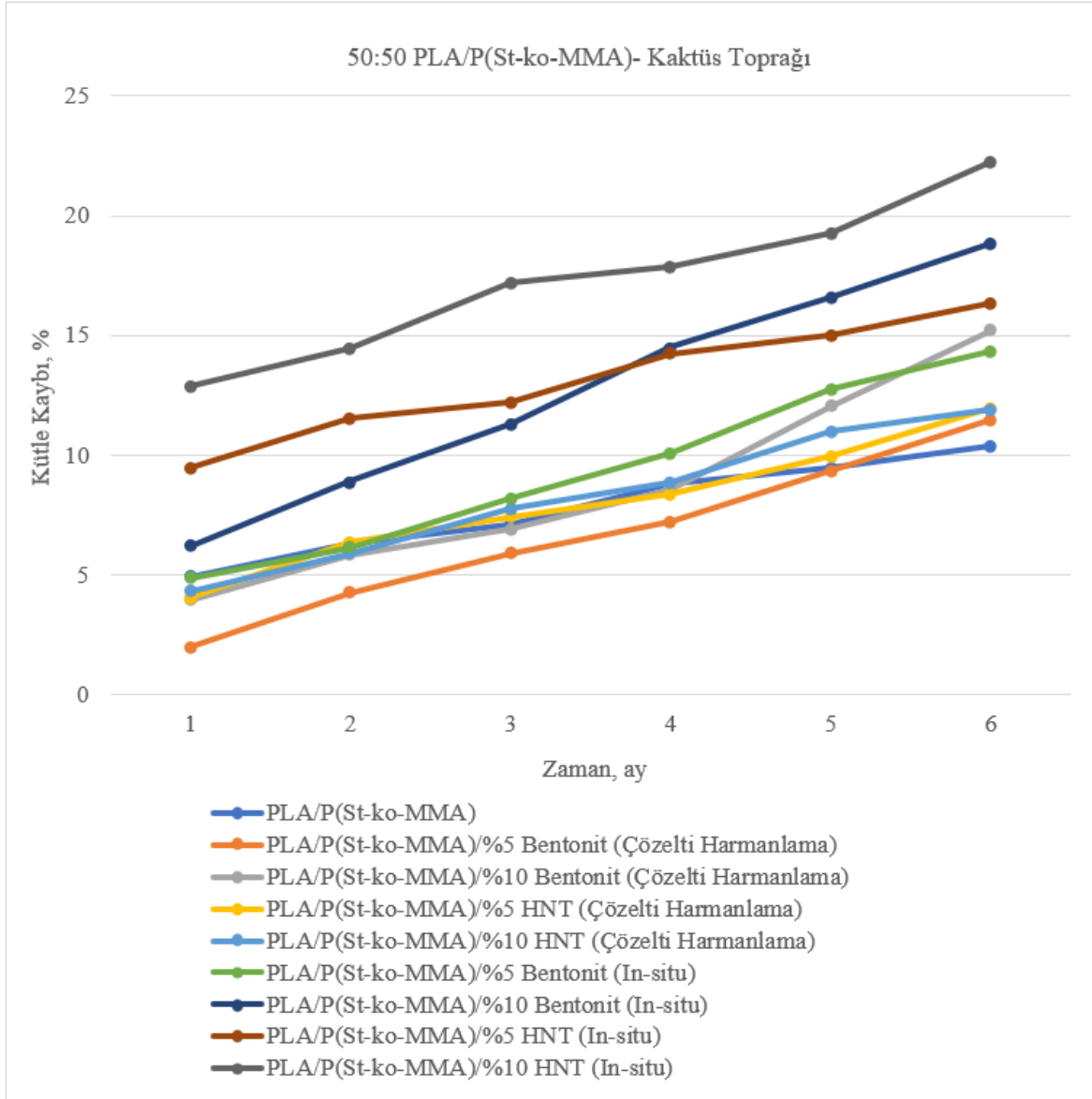
Çözelti Harmanlama	PLA/P(St-ko-MMA)/%5 Bentonit	1,00	0,98	0,96	0,93	0,90	0,89	0,87
	PLA/P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit	1,21	1,14	1,12	1,10	1,06	1,03	1,02
	PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT	0,91	0,89	0,87	0,85	0,83	0,82	0,80
	PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT	1,00	0,95	0,93	0,92	0,91	0,89	0,87
50:50 PLA/P(St-ko-MMA)								
Yöntem	Numune	İlk tartım (g)	1.ay (g)	2.ay (g)	3.ay (g)	4.ay (g)	5.ay (g)	6.ay (g)
Emülsiyon Polimerizasyonu	PLA/P(St-ko-MMA)	1,39	1,32	1,30	1,29	1,27	1,26	1,24
In-situ	PLA/P(St-ko-MMA)/%5 Bentonit	1,36	1,33	1,30	1,28	1,26	1,23	1,20
	PLA/P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit	1,28	1,23	1,20	1,19	1,17	1,12	1,08
	PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT	1,30	1,24	1,21	1,20	1,19	1,17	1,14
	PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT	1,28	1,23	1,20	1,18	1,17	1,14	1,13
Çözelti Harmanlama	PLA/P(St-ko-MMA)/%5 Bentonit	1,40	1,33	1,31	1,28	1,26	1,22	1,20
	PLA/P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit	0,93	0,88	0,85	0,83	0,80	0,78	0,76
	PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT	1,18	1,07	1,04	1,04	1,01	1,00	0,99
	PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT	0,79	0,69	0,68	0,65	0,65	0,64	0,61

Çizelge 6.11. Humuslu toprağa gömülen plakaların tartım sonuçları

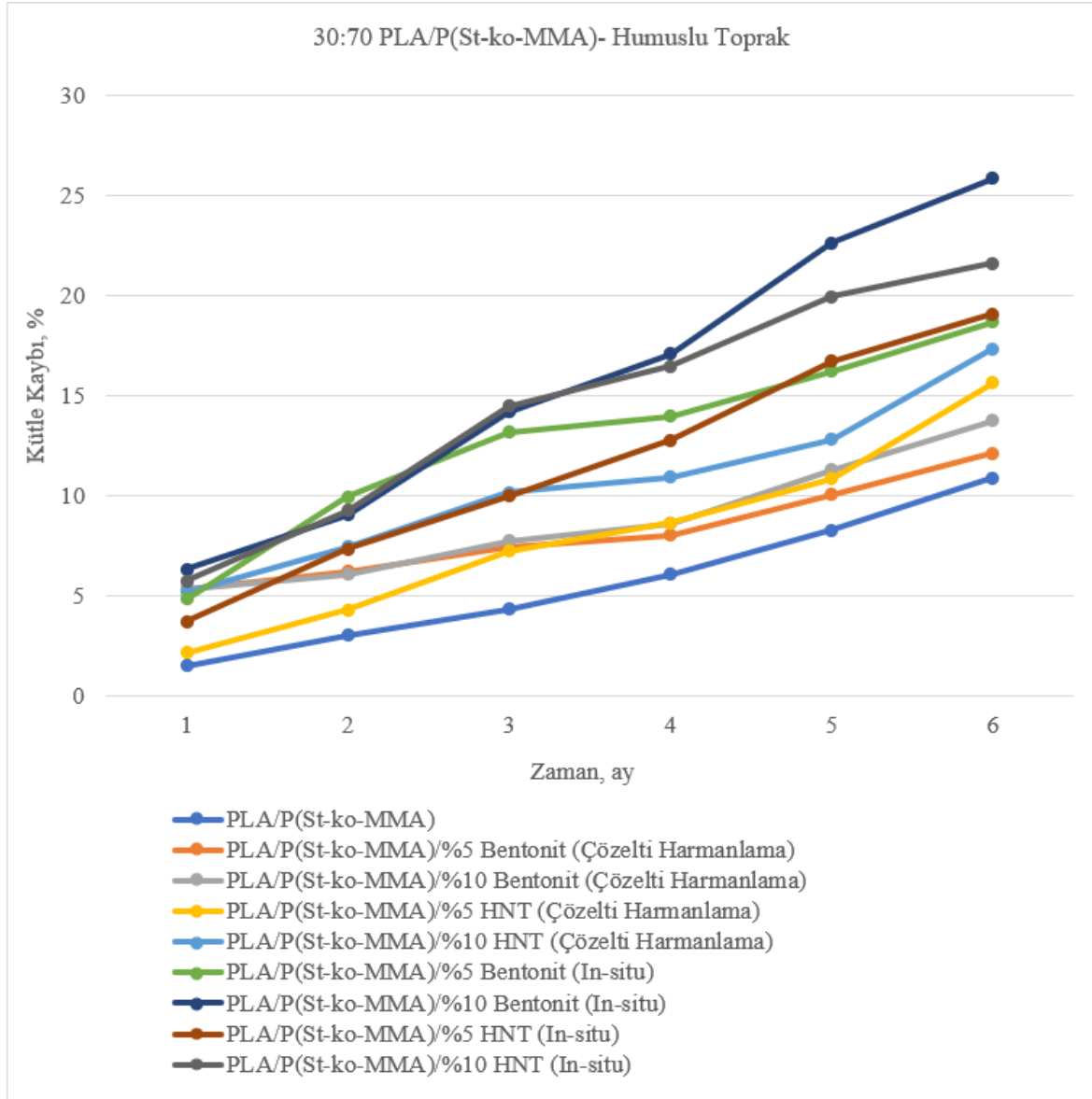
Humuslu Toprak								
30:70 PLA/P(St-ko-MMA)								
Yöntem	Numune	İlk tartım (g)	1.ay (g)	2.ay (g)	3.ay (g)	4.ay (g)	5.ay (g)	6.ay (g)
Emülsiyon Polimersizasyonu	PLA/P(St-ko-MMA)	0,72	0,71	0,70	0,69	0,68	0,66	0,64
In-situ	PLA/P(St-ko-MMA)/%5 Bentonit	0,88	0,83	0,83	0,82	0,81	0,79	0,77
	PLA/P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit	0,98	0,92	0,92	0,91	0,89	0,87	0,84
	PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT	1,10	1,07	1,05	1,02	1,00	0,98	0,92
	PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT	1,13	1,07	1,05	1,03	1,01	0,99	0,94
Çözelti Harmanlama	PLA/P(St-ko-MMA)/%5 Bentonit	0,91	0,87	0,82	0,81	0,79	0,77	0,74
	PLA/P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit	1,29	1,21	1,17	1,13	1,07	1,00	0,96
	PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT	0,93	0,89	0,86	0,85	0,81	0,77	0,75
	PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT	0,89	0,84	0,81	0,78	0,74	0,71	0,70
50:50 PLA/P(St-ko-MMA)								
Yöntem	Numune	İlk tartım (g)	1.ay (g)	2.ay (g)	3.ay (g)	4.ay (g)	5.ay (g)	6.ay (g)
Emülsiyon Polimerizasyonu	PLA/P(St-ko-MMA)	1,42	1,30	1,26	1,23	1,20	1,17	1,14
In-situ	PLA/P(St-ko-MMA)/%5 Bentonit	1,53	1,33	1,30	1,25	1,22	1,20	1,16
	PLA/P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit	1,52	1,31	1,27	1,22	1,20	1,18	1,12
	PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT	1,30	1,22	1,17	1,15	1,10	1,07	1,03
	PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT	0,80	0,73	0,70	0,68	0,64	0,62	0,60
Çözelti Harmanlama	PLA/P(St-ko-MMA)/%5 Bentonit	1,14	1,01	0,98	0,95	0,92	0,89	0,85
	PLA/P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit	1,36	1,09	1,07	1,05	1,03	0,99	0,95
	PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT	0,82	0,76	0,73	0,71	0,68	0,65	0,63
	PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT	0,75	0,67	0,64	0,60	0,57	0,55	0,53



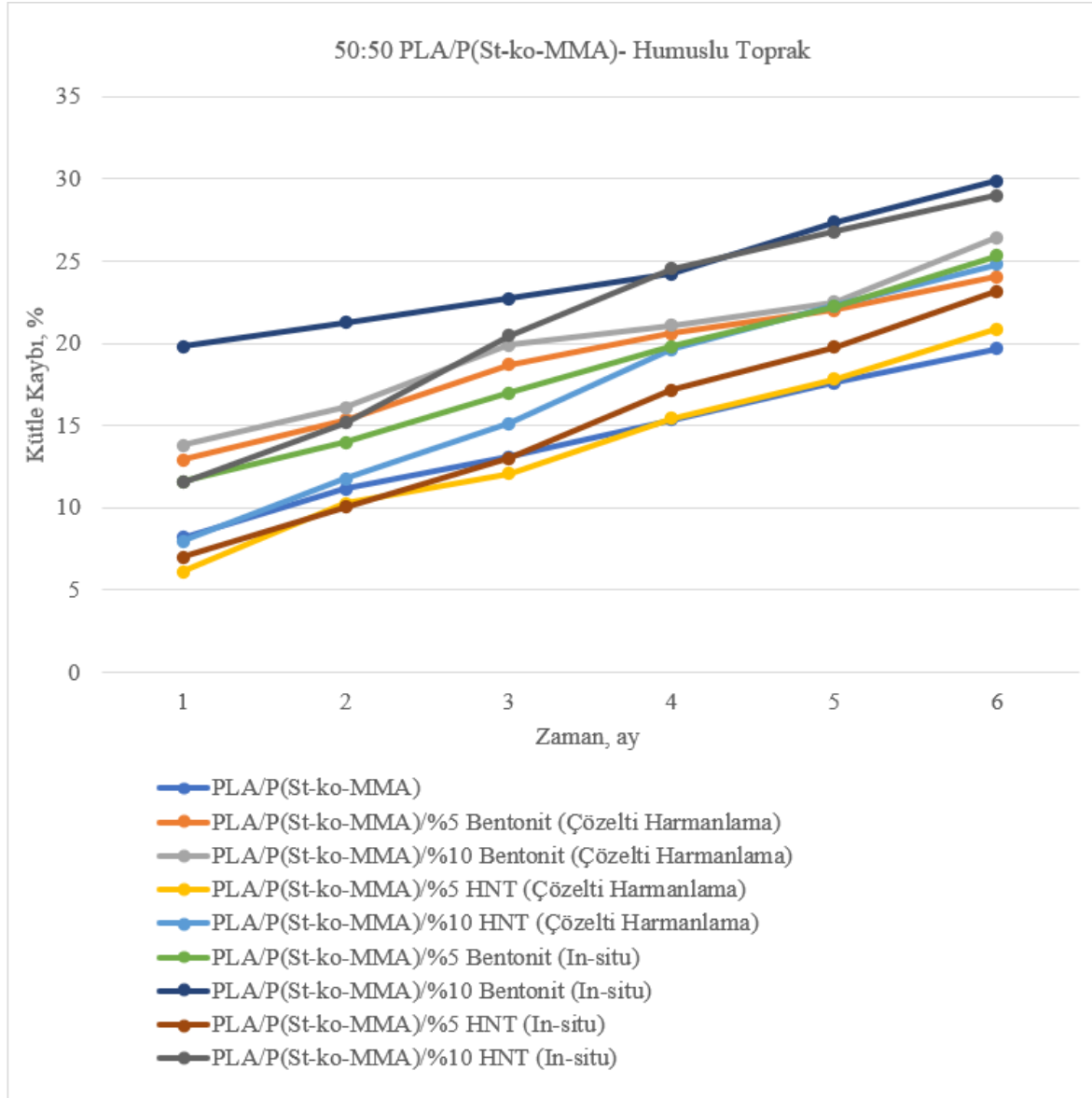
Şekil 6.7. Nanokompozitlere ait zamana bağlı kütle kaybı eğrisi (30:70 PLA/P(St-ko-MMA)- Kaktüs Toprağı)



Şekil 6.8. Nanokompozitlere ait zamana bağlı kütle kaybı eğrisi (50:50 PLA/P(St-ko-MMA)- Kaktüs Toprağı)



Şekil 6.9. Nanokompozitlere ait zamana bağlı kütle kaybı eğrisi (30:70 PLA/P(St-ko-MMA)- Humuslu Toprak)



Şekil 6.10. Nanokompozitlere ait zamana bağlı kütle kaybı eğrisi (50:50 PLA/P(St-ko-MMA)- Humuslu Toprak)

Çizelge 6.12. Numunelerin 6.ayın sonundaki biyobozunurluk ölçüm sonuçları

Yöntem	Numune	Humuslu 30:70	Kaktüs 30:70	Humus 50:50	Kaktüs 50:50
Emülsiyon Polimerizasyonu	PLA/P(St-ko-MMA)	%10,9	%6,04	%19,67	%10,38
In-situ	PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT	%19,10	%12,48	%23,15	%16,36
	PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT	%21,62	%12,56	%29,00	%22,27
	PLA/P(St-ko-MMA)/%5 Bentonit	%18,68	%12,94	%25,34	%14,33
	PLA/P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit	%25,87	%16,01	%29,87	%18,88
Çözelti Harmanlama	PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT	%15,65	%7,79	%20,88	%11,97
	PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT	%17,34	%9,12	%24,81	%11,92
	PLA/P(St-ko-MMA)/%5 Bentonit	%12,13	%9,91	%24,06	%11,48
	PLA/P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit	%13,75	%16,00	%26,43	%15,21

7. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yapılan bu deneysel çalışmada emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile stiren ve metil metakrilat monomerlerinden P(St-ko-MMA) kopolimeri sentezlenmiştir. Başlatıcı olarak potasyum persülfat (KPS), emülsiyon yapıcı madde olarak sodyum dodesil sülfat (SDS) kullanılmış ve deneysel çalışma su ortamında 70 °C’de 4 saat reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen P(St-ko-MMA)’ya dimetil sülfoksit (DMSO) ile modifiye edilmiş değişik oranlarda (kütlece %5 ve %10) modifiye haloysit nanotüp, CTAB ile modifiye edilmiş değişik oranlarda bentonit ve biyobozunur özellik katmak için PLA ilave edilerek in-situ ve çözelti harmanlama yöntemleri ile kütlece 30:70 ve 50:50 oranlarında PLA/P(St-ko-MMA) içeren PLA/P(St-ko-MMA)/HNT ve PLA/P(St-ko-MMA)/Bentonit nanokompozitleri sentezlenmiştir. Kopolimer ve nanokompozitlerin % monomer dönüşümleri ve viskozite ortalama molekül ağırlıkları hesaplanmış ardından Shore D, TGA, FTIR ve SEM karakterizasyonları yapılmıştır.

Deney süresi esnasında belirli zaman aralıklarında alınarak metanolde çöktürülerek elde edilen numunelerin % monomer dönüşümleri hesaplanmıştır. Bu % monomer dönüşüm değerleri incelendiğinde P(St-ko-MMA) kopolimeri ve %10 Bentonit, %5 HNT ve %10 HNT içerikli P(St-ko-MMA) sentezi sırasında reaksiyonun birinci saatinden itibaren monomer dönüşümünün kademeli olarak arttığı ve dördüncü saatinin sonunda monomer dönüşümünün yüksek bir orana ulaşarak dönüşümünü tamamladığı görülmüştür. %5 Bentonit içerikli P(St-ko-MMA)/Bentonit nanokompozitinde birinci saatten itibaren monomer dönüşümü kademeli artarken dördüncü saatte monomer dönüşümü çok az bir miktar düşmüştür. Bu düşüş deneysel ölçüm hatası olarak kabul edilebilir orandadır. Bhanvase ve diğerleri [10] yaptıkları çalışmada yarı kesikli bir reaktörde ultrason destekli in-situ emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile P(St-ko-MMA)/MMT nanokompoziti sentezlemişlerdir. Çalışmada %2 civarlarına kadar kil eklenmesiyle monomer dönüşümünün ve termal dayanımın arttığını görmüşlerdir. Yapılan bu deneysel çalışmada da saf P(St-ko-MMA) kopolimerine HNT ve bentonit ilavesi ve miktarındaki artışıyla yüksek monomer dönüşüm değerleri elde edilmiştir.

Sentezlenen kopolimer ve nanokompozitlerin viskozite ortalama molekül ağırlıkları hesaplandığında P(St-ko-MMA) kopolimerinin in-situ yöntemiyle sentezlenen HNT ve bentonit takviye malzemeli nanokompozitlere kıyasla viskozite ortalama molekül ağırlığının

yüksek olduğu görülmüştür. P(St-ko-MMA) kopolimerinin molekül ağırlığı 407551 g/mol olarak bulunmuştur. Bu değer bize P(St-ko-MMA)'ın yüksek molekül ağırlığına sahip olduğunu ve uzun zincir yapısını koruduğunu göstermiştir. Polimerler uzun zincir yapılarına ve yüksek molekül ağırlıklığına sahiptir. Polimer matrislere kil vb. takviye edici malzemelerin eklenmesi polimerizasyon ortamında uzun zincir oluşumunu engeller. Zincir kısaltıkça yapının molekül ağırlığı azalır. Bundan kaynaklı kopolimere takviye edici malzeme katıldıkça viskozite ortalama molekül ağırlığı düşüş göstermiştir. Bu deneysel çalışmada da kopolimere bentonit ve HNT nano boyutlu killerin ilave edilmesi ile elde edilen nanokompozitlerin zincir yapıları kısaltıldığı için moleküler ağırlıkları kopolimere kıyasla düşük çıkmıştır. %5 Bentonit içerikli nanokompozitin molekül ağırlığı 151831 g/mol iken %10 Bentonit içerikli nanokompozitin molekül ağırlığı 141748 g/mol'dür. Bentonit miktarı arttıkça molekül ağırlığı düşmüştür. HNT içerikli nanokompozitlerin molekül ağırlığı ise %5'lik 145086 g/mol, %10'luk 135138 g/mol olarak bulunmuştur. HNT içerikli nanokompozitlerde de artan kil miktarı ile molekül ağırlık düşmüştür.

Yapılan çalışmada sentezlenen kopolimer ve nanokompozitlerin mekanik dayanımları Shore D sertlik ölçümleri ile değerlendirilmiştir. 30:70 PLA/P(St-ko-MMA) ve 50:50 PLA/P(St-ko-MMA) kopolimerleri kendi arasında kıyaslandığında artan PLA miktarının mekanik dayanımı negatif yönde etkilediği görülmüştür. In-situ ve çözelti harmanlama yöntemleri ile sentezlenen PLA/P(St-ko-MMA)/HNT ve PLA/P(St-ko-MMA)/Bentonit nanokompozitlerinde artan HNT ve bentonit miktarının mekanik dayanımı arttırdığı gözlenmiştir. Bu durum modifiye edilmiş HNT ve bentonit takviye malzemelerinin polimer matris içerisinde düzgün bir dağılım sergilediğini ve polimer dokusuna girebildiğini göstermiştir. HNT katkılı nanokompozitler bentonit katkılı nanokompozitlere göre daha iyi mekanik dayanım sergilemiştir. Nanakompozit elde etme yöntemleri kendi içinde karşılaştırıldığında ise in-situ yöntemi ile sentezlenen nanokompozitlerin çözelti harmanlama ile elde edilen nanokompozitlere kıyasla mekanik dayanımının daha yüksek olduğu görülmüştür. Literatürde yer alan Lin ve diğerleri [87] yapmış olduğu bir çalışmada emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenmiş olan PS/HNT nanokompozitlerinde PS matrisine HNT'nin düzgün bir şekilde dağıldığı ve PS/HNT'nin mekanik dayanımının saf kopolimere kıyasla artmış olduğu görülmüştür.

In-situ yöntemiyle sentezlenen 50:50 PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT, 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT, 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT nanokompozitleri ve çözelti

harmanlama yöntemiyle sentezlenen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT, 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit nanokompozitlerinin termal dayanımını inceleyebilmek için TGA analizleri yapılmış ve malzemelerin başlangıç ve bitiş bozunma sıcaklığı, %50 kütle kaybı sıcaklığı ve bozunmadan kalan kütle miktarı TGA analizi sonucunda elde edilen termogram eğrilerinden okunmuştur. In-situ yöntemi ile sentezlenen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT ve 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT nanokompozitlerin TGA diagramında iki aşamalı bir bozunma profili gözlenmiştir. İlk bozunma sıcaklıkları P(St-ko-MMA)'ya ait iken ikinci bozunma sıcaklıkları PLA'ya aittir. Bu nanokompozitlerin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları birbiri ile karşılaştırıldığında yapıya eklenen HNT miktarı artmasıyla termal dayanımını bir miktar arttırdığı gözlemlenmiştir. Bir diğer in-situ yöntemiyle sentezlenen 50:50 PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT nanokompoziti 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT nanokompoziti ile karşılaştırıldığında ise PLA miktarının artışının termal dayanımı düşürerek negatif yönde etkilediği saptanmıştır. Çözelti harmanlama yöntemi ile sentezlenen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT ve 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit nanokompozitlerinin TGA diagramında iki aşamalı bir bozunma profili gözlenmiştir. İlk bozunma sıcaklıkları P(St-ko-MMA)'ya ait iken ikinci bozunma sıcaklıkları PLA'ya aittir. Her iki nanokompozitte de PLA'nın bozunma sıcaklıkları birbirine yakın çıkmıştır. Takviye edilen kilin farklılığı PLA'nın bozunma sıcaklığını etkilememiştir. 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT nanokompozitinin termogramında 160-200 °C sıcaklık aralığında gözlenen ilk kütle kaybı, çözeltide harmanlama yönteminde çözücü olarak kullanılan THF'nin yapıdan yeterince uzaklaştırılamayıp buharlaşmasından kaynaklı bir kütle kaybına neden olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Aynı miktar PLA fakat farklı katkı malzemesi içeren nanokompozitlerin başlangıç ve bitiş bozunma sıcaklıkları karşılaştırıldığında HNT katkılı nanokompozitin bentonit katkılı nanokompozite göre termal dayanımının yüksek olduğu görülmüştür. İki üretim yöntemi karşılaştırıldığında ise 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT nanokompozitinde başlangıç ve bitiş bozunma sıcaklıkları birbirine yakın çıkmış ve her iki yöntemle de sentezlenen nanokompozitte iyi termal dayanım sergilemiştir. Kısacası termal dayanım konusunda kullanılan nanokompozit sentez yöntemlerinin birbirine üstünlüğü olmadığı görülmüştür. Soloria ve diğerleri [88] yaptığı bir çalışmada, P(St-ko-MMA) kopolimerine değişik oranlarda (kütlece %50, %75 ve %90) amorf PLA katarak PLA/P(St-ko-MMA) harmanı elde etmişlerdir. 195 °C'de tek vidalı bir ekstrüder aracılığı ile PLAx/P(St-ko-MMA)y harman peletleri kullanılarak filamentler üretilmiştir. PLAx/P(St-ko-MMA)y harmanlarının termal ayrışması amorf PLA ve P(St-ko-MMA) kopolimeri ile

karşılaştırıldığında daha düşük olduğu gözlenmiştir. Buruga ve Kalathi [89] yaptıkları çalışmada in-situ yöntemi ile sentezledikleri P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitlerinde ekledikleri kilin (HNT) termal dayanımı arttırdığını görmüşlerdir. Ayrıca Borthakur ve diğerleri [90] yapmış olduğu bir çalışmada in-situ emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile Poli(Stiren-ko-Metil Akrilat)/Bentonit nanokompoziti sentezlemiş ve sentezlenen nanokompozitin TGA sonucunda nanokompozitlerin kopolimere kıyasla daha iyi termal dayanım sergilediğini görmüştür. Silis'in [78] yapmış olduğu çalışmada yarı kesikli reaktörde emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile P(St-ko-MMA) kopolimeri sentezlemiştir. Daha sonra sentezlediği kopolimeri TGA'ya tabii tutmuş ve saf kopolimerin 310 °C civarlarında bozunmaya başladığını ve 438 °C'de bozunmanın bittiğini gözlemlemiştir. Saf P(St-ko-MMA) kopolimerine ait bu değerler referans alınıp yapılan bu deneysel çalışmada in-situ yöntemi ile sentezlenen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT, 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT ve çözelti harmanlama yöntemi ile sentezlenen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT nanokompozitleri ile kıyaslandığında başlama ve bitiş bozunma sıcaklıklarının HNT takviyesiyle arttığı görülmüş ve sentezlenen nanokompozitlerin saf kopolimere göre termal dayanımının daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır.

Halloysit nanotüp, bir kil olan halloysitin nanometre ölçekteki tüp şekline verilen isimdir. Bu kil, genellikle alüminyum ve silisyum oksitlerinin bir karışımı olarak bulunur. Halloysit nanotüplerin dış yüzeyinde negatif yüklü siloksan (Si-O-Si) grupları bulunurken, iç yüzeyinde pozitif yüklü alüminol (Al-OH) grupları bulunmaktadır. Resim 6.1 ve Resim 6.2'de çözelti harmanlama ve in-situ olmak üzeri her iki yöntemle elde edilmiş olan 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT nanokompozitlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde HNT tüpsü yapısını korumuş ve HNT'nin nanokompozitlerde çoklu tabakalar ve çözücü olarak kullanılan THF'nin sayesinde homojen bir dağılım sergilediği görülmüştür. Aynı şekilde Resim 6.3'de yer alan in-situ yöntemi ile sentezlenen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit nanokompozitinin SEM görüntüsünde de bentonitlerin polimer matris içerisinde HNT gibi homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir.

In-situ yöntemiyle sentezlenen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit nanokompozitine yapılan FTIR analizinde 2852 ve 2918 cm^{-1} 'de görülen pikler nanokompozitin yapısındaki C-H gerilmesini gösteren piklerdir. 1755 cm^{-1} 'de görülen şiddetli pik PLA ve P(St-ko-MMA) kopolimerinin piklerinin üst üste çakışması ile meydana gelmiştir ve C=O gerilmesine aittir. 1454 cm^{-1} 'de yer alan pik CH_3 bükülmesinden gelmektedir. 1362 cm^{-1} 'de

yer alan çok keskin olmayan pik ise -CH- asimetrik ve simetrik deformasyon bükülmesini göstermektedir. Bentonit yapı olarak alüminasilikat içeren bir kil olduğundan dolayı 1181, 1087, 1045, 868, 794, 756, 699, 682, 623 ve 581 cm^{-1} 'deki görülen pikler bentonit kilinin varlığından kaynaklı ve bentonitin yapıya girmesiyle oluşan Al-O ve Si-O fonksiyonel gruplarını göstermektedir.

Yapılan çalışmada biyolojik bozunma kütle azalmasıyla izlenmiştir. Sentezlenen kopolimer ve nanokompozitler kaktüs toprağı ve humuslu olmak üzere iki farklı içerikli toprağı gömülmüştür. Toprağı gömülerek ayda bir çıkartılıp tartımı alınan nanokompozitlerin 6. ay sonundaki % kütle kayıp değerleri Çizelge 6.12'de verilmiştir. Bu çalışmada humuslu toprağı gömülen plakalarda kaktüs toprağına gömülen plakalara kıyasla daha fazla kütle kaybı gözlemlenmiştir. Humus toprağı organik maddece zengin içerikli ve yüksek su tutma kapasitesi yönünden nem oranı fazla olan bir topraktır. Bu durum da mineral, yararlı mikroorganizma ve element içeren humuslu toprağın bozunma için daha iyi bir ortam sağladığı görülmüştür. Bentonit ve HNT katkısı arttıkça PLA/P(St-ko-MMA) kopolimerine kıyasla daha fazla bozunma meydana gelmiştir. Fukushima ve diğerleri [7] yaptığı çalışmada nanokompozite eklenen nanokillerin, özellikle polimer matrisindeki en yüksek dağılmış kil için PLA bozunma oranını arttırdığını bulmuştur. Fukushima ve diğerleri [91] yaptığı bir başka çalışmada ise yüksek kil içerikli nanokompozitlerde silikat katmanlarının yüzeyine veya bunların organik değiştiricisine ait hidroksil grupları tarafından katalize bağlı olarak bozunma sürecinin PLA tarafından hızlandırıldığını bulmuştur. Ayrıca killer için ester bağlar kırma konusunda etkili olduğu ve miktarı arttıkçada bozunmayı arttırdığı söylenebilir. Kütle kaybı bentonit içeren nanokompozitlerde daha fazla görülmüştür. Ayrıca bozunmanın PLA miktarının artışıyla doğru orantılı olduğu tespit edilmiştir. %50 oranında PLA katkılı nanokompozitlerde biyobozunma miktarı %30 oranında PLA katkılı nanokompozitlere kıyasla daha fazla çıkmıştır. Genel olarak PLA'nın bozunması iki aşamalı bir süreçle gerçekleşir. Bozunmanın ilk aşamalarında, molekül ağırlığı yüksek olan PLA zincirleri, daha düşük molekül ağırlıklı oligomerlere hidrolize olur. Bu reaksiyon asitler veya bazlar tarafından hızlandırılabilir ve ayrıca hem sıcaklıktan hem de nemden etkilenir. Toprak içerisindeki mikroorganizmalar bu düşük moleküler ağırlıklı bileşenleri CO_2 , su ve humusa dönüştürerek bozunma sürecini başlatır. Bu nedenle, humuslu toprağın içerdiği mikroorganizmalar ve plakaların gömülmüş olduğu saksıların hafta bir sulanarak eşit derecede güneş ışınına maruz bırakılması PLA'nın bozunmasını artıran faktörlerden biri olmuştur. Nanokompozit sentezinde kullanılan in-situ ve çözelti harmanlama yöntemleri

kendi içinde kıyaslandığında ise in-situ ile üretilen plakalarda % kütle kaybı miktarının daha yüksek olduğu görülmüştür.

Bu çalışma doğrultusunda PLA katkılı P(St-ko-MMA)/HNT ve P(St-ko-MMA)/Bentonit nanokompozitlerinin mekanik, termal ve yüzey özelliklerinin artan HNT ve bentonit katkısı ile arttığı ve PLA/P(St-ko-MMA) kopolimerine kıyasla önemli iyileşmeler meydana geldiği görülmüştür. Bu önemli iyileştirmede modifiye edilmiş HNT ve bentonit takviye malzemelerinin polimer matris içerisinde düzgün bir dağılım sergilemesi ve polimer dokusuna girebilmesi önem taşımaktadır. Ayrıca katılan PLA miktarları kendi arasında kıyaslandığında PLA miktarının artışı mekanik ve termal dayanımı negatif yönde etkilediği görülmüş fakat biyobozunma konusunda pozitif etkisi olduğu saptanmıştır. Nanokompozit sentezinde kullanılan in-situ ve çözelti harmanlama yöntemlerinden in-situ yöntemi ile sentezlenen nanokompozitlerin mekanik dayanımının ve % kütle kaybı miktarının daha yüksek olduğu termal dayanım konusunda ise kullanılan nanokompozit sentezi yöntemlerinin birbirine üstünlüğü olmadığı görülmüştür. Takviye malzemeleri kendi arasında karşılaştırıldığında ise HNT kilinin hem mekanik hem termal özelliklere daha fazla olumlu etkisi olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada nano boyutlarda olup PLA/P(St-ko-MMA)'ın yapısına katılan HNT ve bentonit ile malzemenin kullanım ömrü süresince mekanik ve termal dayanımın artırılması, oluşturulan plakaların toprağa gömülme işleminde HNT ve bentonitin su tutma özelliğinden dolayı malzemenin su tutma özelliğinin artmasını ve biyobozunmayı hızlandırması, PLA kullanarak doğada kısa sürede bozunabilen ve çevreyi az kirleten biyobozunur malzeme üretilmesi amaçlanmıştır. Çalışma esnasında yapılan Shore D sertlik testinde HNT ve bentonit miktarının artmasıyla mekanik dayanımın arttığı, TGA'da HNT miktarının artmasıyla termal dayanımın arttığı, toprağa gömülen plakaların sonucunda HNT ve bentonit katkısının artmasıyla PLA/P(St-ko-MMA) kopolimerine kıyasla daha fazla bozunmanın meydana geldiği ayrıca bozunmanın artan PLA miktarı ile arttığı gözlemlenmiştir.

8. ÖNERİLER

Bu deneysel çalışmada reaktör sıcaklığı önemli parametrelerden biridir. Kopolimer ve nanokompozit sentezi sırasında ekzotermik bir reaksiyon gerçekleştiği için sıcaklık kontrolünü manuel gerçekleştirmek sentezlenen malzemenin kalitesini etkileyebilir. Sentez esnasında sabit tutulamayıp aniden yükselip düşen sıcaklığın malzemeye zarar verme ihtimali yüksektir. Bu çalışmada manuel ayarlı bir mantolu ısıtıcı yerine sıcaklık kontrol sistemi olan ceketli bir reaktör kullanılabilir.

P(St-ko-MMA) kopolimeri, P(St-ko-MMA)/HNT ve P(St-ko-MMA)/Bentonit nanokompozitlerinin mantolu ısıtıcıda sentezleri 4 saat sürmüştür. Sentez sırasında gerçekleşen reaksiyon radikalik katılma reaksiyonu olup yüksek molekül ağırlıkları reaksiyon işleminin ilk saatlerinde gerçekleşmektedir. Sürenin uzun tutulması monomer dönüşümünün artması için gereklidir. Fakat artan süre ve sıcaklık polimeri olumsuz bir şekilde etkileyebilir. Polimerin kalitesini etkilemeyecek ve sentez süresini kısaltabilecek ultrason destekli bir yöntem kullanılabilir.

PLA ekleyerek biyobozunur özellik kazandırmak istediğimiz nanokompozitleri saksı yerine doğada tüm iklimsel olaylara maruz kalan topraklara gömerek kütle kaybını o şekilde gözlemleyebilirdik. Böyle bir durumda saksıda gömülmüş olan plakalara kıyasla daha farklı kütle kayıp değerleri gözlemlenebilirdi.



KAYNAKLAR

1. Canevarolo, S. V. (2020). *Polymer Science*. (Birinci Baskı). Germany: Hanser Publications, 365.
2. Basan, S., (2013). *Polimer Kimyası*. (Üçüncü Baskı). Ankara: Gazi Kitabevi, 755.
3. Yalçınkaya, S. E. (2008). *Nanokil-Polimer Kompozitlerinin Sentez ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 85.
4. Şen, F., Palancıoğlu, H. ve Aldaş, K. (2010). Polimerik nanokompozitler ve kullanım alanları. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7(1), 111-118.
5. Arslan, F. (2011). *Karbon Nanotüp Takviyeli Polimer Nanokompozit Geliştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 130.
6. Gündoğan, K. ve Öztürk, D. K. (2020). Nanopartikül takviyeli polimer matrisli r-pet geri dönüşüm ipliklerinin mikroyapı, termal, mekanik ve antistatik özelliklerinin incelenmesi. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10 (3), 526-534.
7. Fukushima, K., Abbate, C., Tabuani, D., Gennari, M. and Camino, G. (2009). Biodegradation of poly(lactic acid) and its nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 1646–1655.
8. Nofar, M., Salehiyan, R. and Ray, S. S. (2021). Influence of nanoparticles and their selective localization on the structure and properties of polylactide-based blend nanocomposites. *Composites Part B*, 215, 108845
9. Khezri, K., Haddadi-Asl, V., Mamaqani, H. and Kalajahi, M. (2012). Synthesis of clay-dispersed poly(styrene-co-methyl methacrylate) nanocomposite via miniemulsion atom transfer radical polymerization: A reverse approach. *Journal of Applied Polymer Science*, 124, 2278-2286.
10. Bhanvase, B. A., Pinjari, D. V., Gogate, P. R., Sonawane, S. H. and Pandit, A. B. (2012). Synthesis of exfoliated poly(styrene-co-methyl methacrylate)/montmorillonite nanocomposite using ultrasound assisted in situ emulsion copolymerization. *Chemical Engineering Journal*, 181-182, 770–778.
11. Xu, M., Choi, Y. S., Kim, Y. K., Wang, K. H. and Chung, I. J. (2003). Synthesis and characterization of exfoliated poly(styrene-co-methyl methacrylate)/clay nanocomposites via emulsion polymerization with AMPS. *Polymer*, 44, 6387–6395.
12. Buruga, K. and Kalathi, J. T. (2019). Synthesis of poly(styrene-co-methyl methacrylate) nanospheres by ultrasound-mediated pickering nanoemulsion polymerization. *Journal of Polymer Research*, 26, 210.
13. Matusinovic, Z., Rogosic, M. and Sipusic, J. (2009). Synthesis and characterization of poly(styrene-co-methyl methacrylate)/layered double hydroxide nanocomposites via in-situ polymerization. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 95–101.

14. Solorio-Rodríguez, L. E. and Vega-Rios, A. (2019). Filament extrusion and its 3d printing of poly(lactic acid)/poly(styrene-co-methyl methacrylate) blends. *Applied Sciences*, 9, 5153.
15. Buruga, K. and Kalathi, J. T. (2018). A facile synthesis of halloysite nanotubes based polymer nanocomposites for glass coating application. *Journal of Alloys and Compounds*, 735, 1807-1817.
16. Bhanvase, B. A., Sonawane, S. H., Pinjari, D. V., Gogate, P. R. and Pandit, A. B. (2014). Kinetic studies of semibatch emulsion copolymerization of methyl methacrylate and styrene in the presence of high intensity ultrasound and initiator. *Chemical Engineering and Processing*, 85, 168-177.
17. Buruga, K. and Kalathi, J. T. (2019). Performance of halloysite nanotube/poly(styrene-co-methylmethacrylate) nanocomposite coating for the protection of soda-lime glass. *Journal of Alloys and Compounds*, 774, 370-377.
18. Hao, X., Kaschta, J., Pan, Y., Liu, X. and Schubert, D. W. (2016). Intermolecular cooperativity and entanglement network in a miscible pla/pmma blend in the presence of nanosilica. *Polymer*, 82, 57-65.
19. Saçak, M. (2014). *Polimer Teknolojisi*. (Üçüncü Baskı). Ankara: Gazi Kitapevi, 568.
20. Nicholson, J. W. (1991). Etymology of “Polymers”. *Educ. Chem.*, 28, 70- 71.
21. Altuntaş, N. (2019). *Çinko Oksit (ZnO) Katkılı Polietilenin (PE) Termal ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa, 61.
22. İnternet: Introduction Macromolecules. (2016). URL: <https://www.khanacademy.org/science/ap-biology/chemistry-of-life/introduction-to-biological-macromolecules/a/introduction-to-macromolecules>, Son Erişim Tarihi: 07.01.2022
23. İnternet: Natural and Synthetic Polymers. (2016). URL: <https://www.cmu.edu/gelfand/education/k12teachers/polymers/naturalsyntheticpolymers/>, Son Erişim Tarihi: 11.02.2022
24. Godbey, W. T. (2021). *Biotechnonology and Its Applications*. (Second Edition). Louisiana: Academic Press, 480.
25. Cheremisinoff, N. P. (2001). *Condensed Encyclopedia of Polymer Engineering Terms*. (First Edition). Melbourne: Butterworth Heinemann, 875.
26. Van Krevelen, D. W. and Nijenhuis, K. (2009). *Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*. (Fourth Edition). Netherlands: Elsevier Science, 1030.

27. İnternet: Kimya Teknolojisi: Polimerleri Özelliklerine Göre Sınıflandırma. (2014). URL: http://megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Polimerleri%20%C3%96zelliklerine%20G%C3%B6re%20S%C4%B1n%C4%B1fland%C4%B1rma.pdf, Son Erişim Tarihi: 08.02.2022
28. Saçak, M. (2018). *Polimer Kimyası*. (Sekizinci Baskı). Ankara: Gazi Kitabevi, 568.
29. Shrivastava, A. (2018). *Introduction to Plastics Engineering* (First Edition). William Andrew Publishing, 1064.
30. Beşergil, B. (2008). *Polimer Kimyası*. (İkinci Baskı). Ankara: Gazi Kitapevi, 490.
31. Akarsu, U. (2011). *Biyobozunur Polimer Nanokompozit Geliştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1-103.
32. Çiftçioğlu, D. (2006). *UV Radyasyonu ile Polimer Zincirlerinin Kırılmasının Kinetiği ve Bilgisayar Programı ile Bu Degradasyonunun Modellenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 51.
33. Baysal, B. (1981). *Polimer Kimyası*. (Birinci Baskı). Ankara: Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 100.
34. Sümer, İ. T. (2003). *Vinilasetat ve Butil Akrilat Kopolimerizasyonu Üzerine Başlatıcı Etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 69.
35. Gökçe, Ö. (2012). *Gözenekli Polimer Jellerin Gözenekli Yapısına Çeşitli Ajanların Etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1-120.
36. Vahapoğlu, V. (2013). Kauçuk türü malzemeler: Sınıflandırma. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 4 (1), 25-34.
37. Muastafaev, M. (2001). *Polimer Kimyası*. İstanbul: Seç Yayınları, 219.
38. Kurnaz, U. (2019). *Çok Katlı Poliamid Kompozit Borunun Extrüzyon ile Üretiminde Alev Uygulamasının Mekanik Özelliklere Etkisinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 72.
39. İnternet: Solution Polymerization. (2015). URL: <https://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Solution%20Polymerization.html>, Son Erişim Tarihi: 16.05.2022
40. Fred, W. and Billmeyer, J. (1984). *Textbook of Polymer Science* (Third Edition). Canada: John Wiley & Sons, 578.
41. Mark, H. F. (2004). *Encyclopedia of Polymer Science And Technology* (Third edition). Wiley-Interscience, 3580.

42. İnternet: P(St-co-MMA) Copolymer. (2015). URL: <http://polymerdatabase.com/Polymer%20Brands/SMMA.html>, Son Erişim Tarihi: 08.04.2022
43. Wypych, G. (2012). *Handbok of Polymers*. (Fourth Edition). Toronto: ChemTec Publishing, 696.
44. Orhun, F. (2006). *Lalapaşa (Edirne) Bentonitlerinin Malzeme Özelliklerinin İncelenmesi ve Rutubet Kontrolünde Kullanılabilirliğinin Araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 157.
45. Moosavi, M. (2017). Bentonite Clay as a Natural Remedy: A Brief Review. *Iran J Public Health*, 46 (9), 1176-1183.
46. Malayoğlu, U. ve Akar, A. (1995). *Killerin sınıflandırmasında ve kullanım alanlarının saptanmasında aranan kriterlerin irdelenmesi*. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, Köse ve Kızıl, Ed., İzmir, 125-133.
47. Türker Uzun, M. (2017). *Kil Takviyeli Alçak Yoğunluklu Polietilen Kompozit Üretimi ve Mekanik Özelliklerin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 112.
48. Yuan, P., Tan, D. and Anabbi-Bergaya, F. (2015). Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects. *Applied Clay Science* 112-113, 75-93.
49. Türkeş, E. (2017). *Manyetik Kitosan-Halloysit Nanokompozitlerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu: Cr ve Metilen Mavisi Adsorpsiyonunun İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara, 140.
50. Pasbakhsh, P., Jock Churchman, G. and Keeling, J. L. (2013). Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers. *Applied Clay Science*, 74, 47-57.
51. Arman, N. (2019). *SEBS/Halloysit Nanokompozitlerin Üretilmesi ve Uyumlaştırıcı Kullanımının Etkileri*. Yüksek Lisans Tezi, Yalova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yalova, 52.
52. Mutlu, S. (2010). *Hallosit/Poli(etilen glikol)-Blok-Poli(propilen glikol)-Blok-Poli(etilen glikol) Nanokompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 76.
53. Üner, G. (2017). *3-Aminopropiltrioksilan (APTS) ile Modifiye Polimer/Halloysit Nanotüplerinin Tasarımı, Sentezi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 97.
54. Kulak Taştemürlü, A. D. (2010). *İletken Polimer Sentezi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 147.

55. Kaya, A. İ. (2015). *Atık Kağıtların Geri Kazanılmış Liflerden Kompozit Malzeme Üretim Olanaklarının Araştırılması*. Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi, Isparta, 225.
56. Öztürk, B. (2011). *Titanyum Matrisli Karbür Takviyeli Kompozitlerin Mikro Ark Oksidasyon ile Yüzey Modifikasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 39.
57. Gümüş, R. (2013). *Polibenzimidazol/Silika Nanokompozitlerin Sentez ve Karakterizasyonları*. Yüksek Lisans Tezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilecik, 78.
58. Okada, A. ve Usiki, A. (2006). Twenty Years of Polymer-Clay Nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 291, 1449-1476.
59. Aydın, K. (2018). *Anhidrit İçeren Polimer/Halloysit Nanotüplerin (P/HNT) Tasarımı, Sentezi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 88.
60. Van Es, M. A. (2001). *Polymer-Clay Nanocomposites: The Importance of Particle Dimensions*. (First Edition). Amsterdam: Geboren, 220.
61. Dural Erem, A. ve Özcan, G. (2013). Polimer Esaslı Nanokompozitler ve Tekstil Uygulamaları. *Journal of Textiles and Engineer*, 20(89), 36-47.
62. Turan, D. (2012). *Organokil Esaslı Nanokompozit Endüstriyel Liflerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 122.
63. Öney, F. (2011). *Polistiren Kil Nanokompozitinin Sentezi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 139.
64. Köksal, Ö., Aydın Er, B., Ardalı, Y. ve Sağlam, M. (2019). Biyoplastiklerin biyodegradasyonu. *Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 4, 151-167.
65. Uzunlar, A. (2019). *Poli(2-Metil Propiyolakton) Sentezi, Karakterizasyonu ve Biyobozunurluğunun İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ordu.
66. Çelebi, M. ve Karagöz, İ. (2019). *Biyobozunur Polimerler ve Özellikleri; Nişasta, Poli(Glikolik Asit), Poli(Laktik Asit) ve Poli(εkaprolakton), Mühendislik Alanında Yeni Ufuklar*. (Birinci Baskı). Ankara: Gece Akademi, 292.
67. Akarsu, U. (2011). *Biyobozunur Polimer Nanokompozit Geliştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
68. Kılınç, M., Tomar, O. ve Çağlar, A. (2017). Biyobozunur gıda ambalaj malzemeleri. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 17: 988-996.

69. Hazar Yoruç, A. B. ve Uğraşkan, V. (2017). Yeşil Polimerler ve Uygulamaları. *Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering*, 17, 318-337.
70. Hamamcı, B., Çiftci, M. ve Aktaş, T. (2018). Yeşil kompozitlerde biyopolimerlerin kullanımının önemi. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 8(1), 12-24.
71. Lee, T. S. and Bee, S. T. (2019). *Polylactic Acid_ A Practical Guide for the Processing, Manufacturing, and Applications of PLA* (Second Edition). Malaysia: William Andrew, 377.
72. Garlotta, D. (2001). A literature review of poly(lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9, 2.
73. Zhao, H., Cui, Z., Sun, X., Turng, L. S. and Peng, X. (2013). Morphology and properties of injection molded solid and microcellular polylactic acid/polyhydroxybutyrate-valerate (PLA/PHBV) blends. *Industrial&Enginnering Chemistry Research*, 52, 2569-2581.
74. Arslan, D. (2016). *Yüksek Mukavemetli Polimer Kompozit Hazırlanması*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 216.
75. Büyüksırt, T. ve Kuleaşan, H. (2014). Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi ve gıda analizlerinde kullanımı. *Gıda*, 39 (4), 235-241.
76. Balcı, M. (2020). *Nanoselüloz ve Bor Nitrit Katkılı Polimer Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Eskişehir, 136.
77. Brandrup, J., Immergut, E. H. and Grulke, E. A. (1999). *Polymer Handbook* (Fourth Edition), New York: Wiley & Sons, 30.
78. Silis, H. T. (2019). *Yarı Kesikli Bir Reaktörde Poli(Stiren-ko-MMA)/Halloysit Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 115.
79. Uzunoğlu, T. (2022). *PMMA/PLA Esaslı Biyobozunur Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 139.
80. Ramesh, S., Hang Leen, K., Kumutha, K. and Arof, A. K. (2007). FTIR studies of PVC/PMMA blend based polymer electrolytes. *Spectrochimica Acta Part A*, 66, 1237–1242.
81. Yuen, C. W. M., Ku, S. K. A., Choi, P. S. R., Kan, C. W. and Tsang, S. Y. (2005). Determining functional groups of commercially available ink-jet printing reactive dyes using infrared spectroscopy. *Research Journal of Textile and Apparel*, 9(2), 26- 38.
82. 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, 242.

83. Zaitan, H., Bianchi, D., Achak, O. and Chafik, T. (2008). A comparative study of the adsorption and desorption of o-xylene onto bentonite clay and alumina. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 852-859.
84. Bilgiç, C. ve Bilgiç, Ş. (2019). Application of fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy to analysis of clays. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 8, 37-46.
85. Toor, M., Jin, B., Dai, S. and Vimonses, V. (2015). Activating natural bentonite as a cost-effective adsorbent for removal of Congo-red in wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 653-661.
86. Khandelwal, N., Singh, N., Tiwari, E. and Darbha, G. K. (2019). Novel synthesis of a clay supported amorphous aluminum nanocomposite and its application in removal of hexavalent chromium from aqueous solutions. *Royal Society of Chemistry*, 9, 11160-11169.
87. Lin, Y., Ng, K. M., Chan, C. M., Sun, G. and Wu, J. (2011). High-impact polystyrene/halloysite nanocomposites prepared by emulsion polymerization using sodium dodecyl sulfate as surfactant. *Journal of Colloid and Interface Science*, 358, 423-429.
88. Solorio-Rodríguez, L. E. and Vega-Rios, A. (2019). Filament extrusion and its 3D printing of poly(lactic acid)/poly(styrene-co-methyl methacrylate) blends. *Applied Sciences*, 9, 5153.
89. Buruga, K. and Kalathi, J. T. (2017). Ultrasound assisted synthesis of poly(styrene-co-methylmethacrylate)-HNT's nanocomposites by in-situ emulsion copolymerization and its characterization. *Materials Today: Proceedings*, 4, 7467-7475.
90. Borthakur, L. J., Das, D. and Dolui, S. K. (2010). Development of core-shell nanocomposite of poly(styrene-co-methyl acrylate) and bentonite clay by ultrasonic assisted mini emulsion polymerization. *Materials Chemistry and Physics*, 124, 1182-1187.
91. Fukushima, K., Tabuani, D., Arena, M., Gennari, M. and Camino, G. (2013). Effect of clay type and loading on thermal, mechanical properties and biodegradation of poly(lactic acid) nanocomposites. *Reactive & Functional Polymers*, 73, 540-549.





EK-1. Organokil Sentezi İçin Yüzey Aktif Madde Miktarı Belirlenmesi

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

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

$$\text{CTAB } M_w = 364,46 \text{ g} / \text{mol}$$

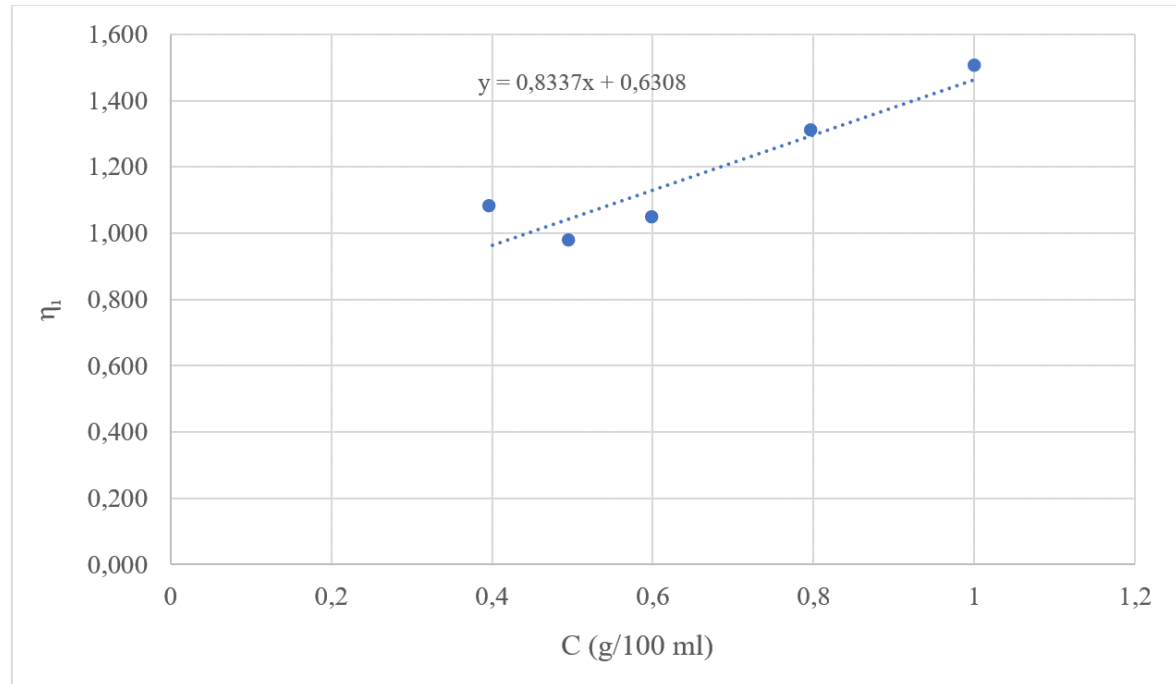
$$\text{CTAB} = (145 \text{ meq}/100 \text{ g}) * (1 \text{ eq}/1000 \text{ meq}) * (364,46 \text{ g/mol CTAB}/1 \text{ eq}) * (1000 \text{ mg}/1 \text{ g})$$

$$\text{CTAB} = 528,47 \text{ mg CTAB} / 1 \text{ g kil}$$

EK-2. Viskozite ortalama molekül ağırlık hesapları

Çizelge 2.1. In-situ yöntemiyle üretilen P(St-ko-MMA)/% 5 Bentonit nanokompozitinin viskozite ortalama molekül ağırlığı hesabı

P(St-ko-MMA)/%5 Bentonit kopolimeri							
C (g/100 ml)	t (sn)	t ₀ (sn)	Bağıl viskozite (η_r)	Spesifik viskozite (η_{sp})	İndirgenmiş viskozite (η_i)	Mutlak viskozite ($[\eta]$)	M _v (g/mol)
1,0	220	88	2,50	1,50	1,50	0,63	151831
0,8	180		2,05	1,05	1,31		
0,6	143		1,63	0,63	1,04		
0,5	131		1,49	0,49	0,98		
0,4	126		1,43	0,43	1,08		

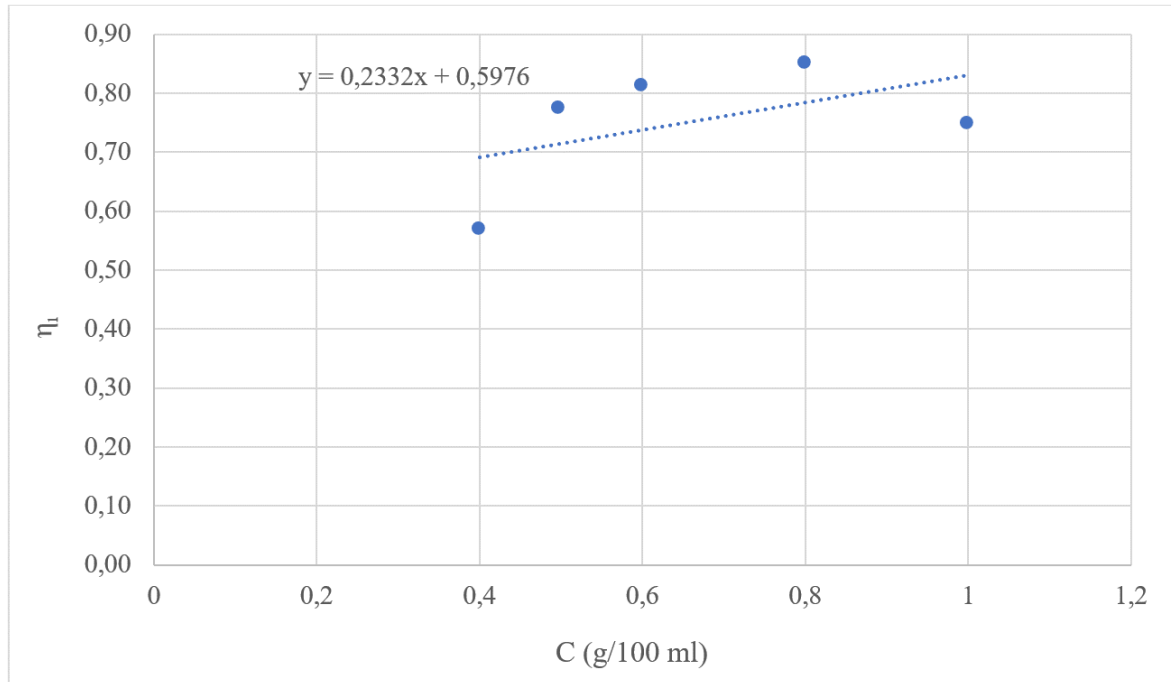


Şekil 2.1. P(St-ko-MMA)/%5 Bentonit nanokompozitine ait indirgenmiş viskozite-konsantrasyon grafiği

EK-2. (devam) Viskozite ortalama molekül ağırlık hesapları

Çizelge 2.2. In-situ yöntemiyle üretilen P(St-ko-MMA)/% 10 Bentonit nanokompozitinin viskozite ortalama molekül ağırlığı hesabı

P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit							
C (g/100 ml)	t (sn)	t ₀ (sn)	Bağıl viskozite (η_r)	Spesifik viskozite (η_{sp})	İndirgenmiş viskozite (η_i)	Mutlak viskozite ($[\eta]$)	M _v (g/mol)
1,0	154	88	1,75	0,75	0,75	0,60	141748
0,8	148		1,68	0,68	0,85		
0,6	131		1,49	0,49	0,81		
0,5	122		1,39	0,39	0,77		
0,4	108		1,23	0,23	0,57		

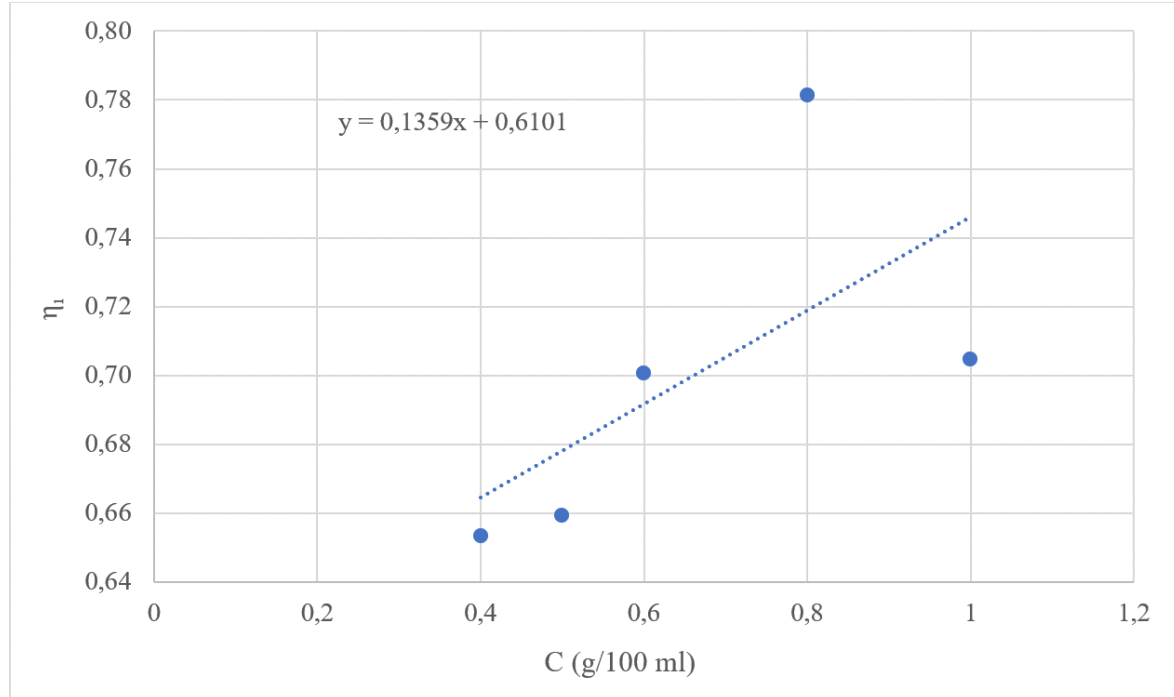


Şekil 2.2. P(St-ko-MMA)/%10 Bentonit nanokompozitine ait indirgenmiş viskozite-konsantrasyon grafiği

EK-2. (devam) Viskozite ortalama molekül ağırlık hesapları

Çizelge 2.3. In-situ yöntemiyle üretilen P(St-ko-MMA)/% 5 HNT nanokompozitinin viskozite ortalama molekül ağırlığı hesabı

P(St-ko-MMA)/%5 HNT							
C (g/100 ml)	t (sn)	t ₀ (sn)	Bağlı viskozite (η_r)	Spesifik viskozite (η_{sp})	İndirgenmiş viskozite (η_i)	Mutlak viskozite ($[\eta]$)	M _v (g/mol)
1,0	150	88	1,70	0,70	0,70	0,61	145086
0,8	143		1,63	0,63	0,78		
0,6	125		1,42	0,42	0,70		
0,5	117		1,33	0,33	0,66		
0,4	111		1,26	0,26	0,65		

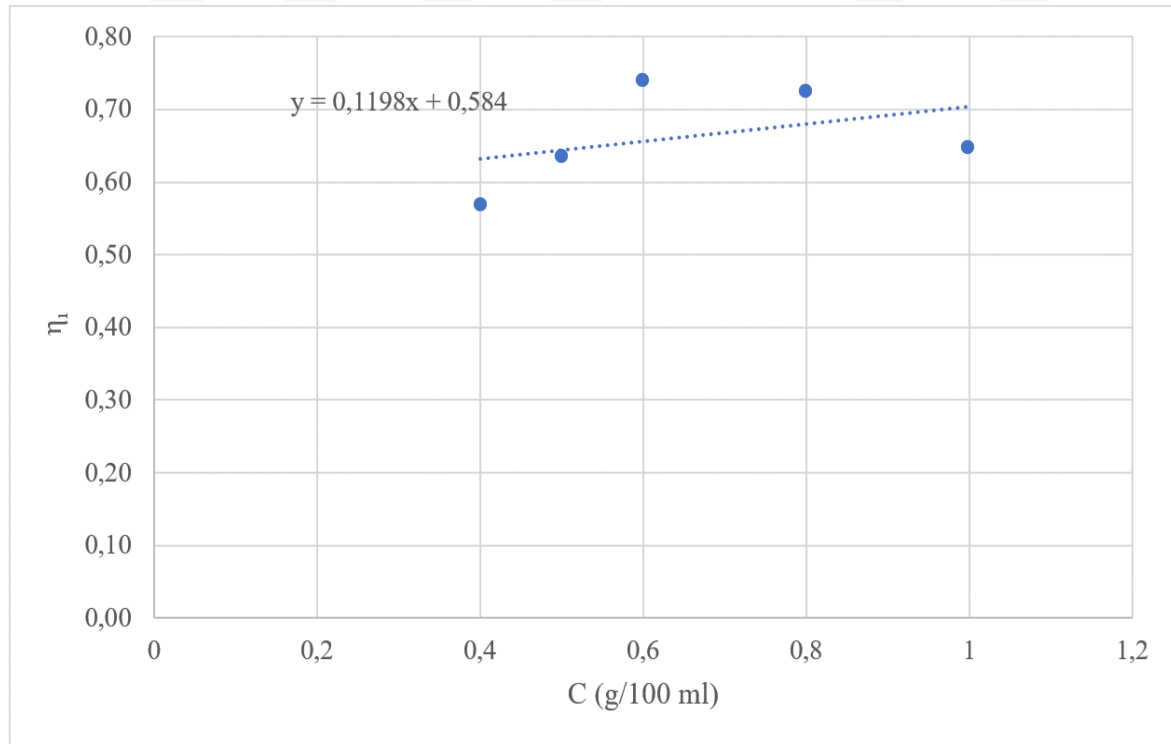


Şekil 2.3. P(St-ko-MMA)/%5 HNT nanokompozitine ait indirgenmiş viskozite-konsantrasyon grafiği

EK-2. (devam) Viskozite ortalama molekül ağırlık hesapları

Çizelge 2.4. In-situ yöntemiyle üretilen P(St-ko-MMA)/% 10 HNT nanokompozitinin viskozite ortalama molekül ağırlığı hesabı

P(St-ko-MMA)/%10 HNT							
C (g/100 ml)	t (sn)	t ₀ (sn)	Bağıl viskozite (η_r)	Spesifik viskozite (η_{sp})	İndirgenmiş viskozite (η_i)	Mutlak viskozite ($[\eta]$)	M _v (g/mol)
1,0	145	88	1,65	0,65	0,65	0,58	135138
0,8	139		1,58	0,58	0,72		
0,6	127		1,44	0,44	0,74		
0,5	116		1,32	0,32	0,64		
0,4	108		1,23	0,23	0,57		



Şekil 2.4. P(St-ko-MMA)/%10 HNT nanokompozitine ait indirgenmiş viskozite-konsantrasyon grafiği

EK-3. Bazı polimerik nanokompozitlere ait monomer dönüşüm hesapları

P(St-ko-MMA) Kopolimerinin Monomer Dönüşüm Hesabı

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

P: Polimer ağırlığı (g)

MMA: Reaksiyon başlangıcındaki MMA monomer miktarı (g)

St: Reaksiyon başlangıcındaki stiren monomer miktarı (g)

SDS: Reaksiyon başlangıcındaki SDS miktarı (g)

KPS: Reaksiyon başlangıcındaki KPS miktarı (g)

V_T : Toplam reaksiyon hacmi (ml) (180 ml deiyonize su + 17,25 ml MMA + 17,85 ml Stiren = 215 ml)

V_N : Alınan numune hacmi (ml) (5 ml)

$$MMA(g) = \rho_m * V_M$$

ρ_m : MMA monomer yoğunluğu (g/ml)

V_M : MMA monomerin başlangıç hacmi (ml)

$$0,940 \text{ g/ml} * 17,25 \text{ ml} = 16,215 \text{ g MMA}$$

$$\text{Stiren(g)} = 0,909 \text{ g/ml} * 17,85 \text{ ml} = 16,226 \text{ g St}$$

- 1. Saat Monomer Dönüşüm Hesabı
 $\% \text{ Dönüşüm} = (P / (MMA + St + SDS + KPS)) * (V_T / V_N) * 100$
 $(0,4897 \text{ g} / (16,215 \text{ g} + 16,226 \text{ g} + 1,59 \text{ g} + 1,29 \text{ g})) * (215/5) = 59,61\%$
- 2. Saat Monomer Dönüşüm Hesabı
 $\% \text{ Dönüşüm} = (P / (MMA + St + SDS + KPS)) * (V_T / V_N) * 100$
 $(0,5081 \text{ g} / (16,215 \text{ g} + 16,226 \text{ g} + 1,59 \text{ g} + 1,29 \text{ g})) * (215/5) = 61,85\%$
- 3. Saat Monomer Dönüşüm Hesabı
 $\% \text{ Dönüşüm} = (P / (MMA + St + SDS + KPS)) * (V_T / V_N) * 100$
 $(0,5231 \text{ g} / (16,215 \text{ g} + 16,226 \text{ g} + 1,59 \text{ g} + 1,29 \text{ g})) * (215/5) = 63,68\%$
- 4. Saat Monomer Dönüşüm Hesabı
 $\% \text{ Dönüşüm} = (P / (MMA + St + SDS + KPS)) * (V_T / V_N) * 100$
 $(0,5412 \text{ g} / (16,215 \text{ g} + 16,226 \text{ g} + 1,59 \text{ g} + 1,29 \text{ g})) * (215/5) = 65,88\%$

EK-3. (devam) Bazı polimerik nanokompozitlere ait monomer dönüşüm hesapları

P(St-ko-MMA)/ %5 HNT Nanokompozit Monomer Dönüşüm Hesabı

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

P: Polimer ağırlığı (g)

MMA: Reaksiyon başlangıcındaki MMA monomer miktarı (g)

St: Reaksiyon başlangıcındaki stiren monomer miktarı (g)

SDS: Reaksiyon başlangıcındaki SDS miktarı (g)

KPS: Reaksiyon başlangıcındaki KPS miktarı (g)

HNT: Reaksiyon başlangıcındaki %5'lik HNT miktarı (g)

V_T : Toplam reaksiyon hacmi (ml) (180 ml deiyonize su +17,25 ml MMA + 17,85 ml Stiren=215 ml)

V_N : Alınan numune hacmi (ml) (5 ml)

$$MMA(g) = \rho_m * V_M$$

ρ_m : MMA monomer yoğunluğu (g/ml)

V_M : MMA monomerin başlangıç hacmi (ml)

$$\%5 \text{ HNT} = 1,62 \text{ g}$$

$$0,940 \text{ g/ml} * 17,25 \text{ ml} = 16,215 \text{ g MMA}$$

$$\text{Stiren(g)} = 0,909 \text{ g/ml} * 17,85 \text{ ml} = 16,226 \text{ g St}$$

- 1. Saat Monomer Dönüşüm Hesabı

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

$$(0,5968 \text{ g} / (16,215 \text{ g} + 16,226 + 1,59 \text{ g} + 1,29 \text{ g} + 1,62)) * (215/5) * 100 = 69,48 \%$$

- 2. Saat Monomer Dönüşüm Hesabı

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

$$(0,6234 \text{ g} / (16,215 \text{ g} + 16,226 + 1,59 \text{ g} + 1,29 \text{ g} + 1,62)) * (215/5) * 100 = 72,57 \%$$

- 3. Saat Monomer Dönüşüm Hesabı

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

$$(0,6514 \text{ g} / (16,215 \text{ g} + 16,226 + 1,59 \text{ g} + 1,29 \text{ g} + 1,62)) * (215/5) * 100 = 75,83 \%$$

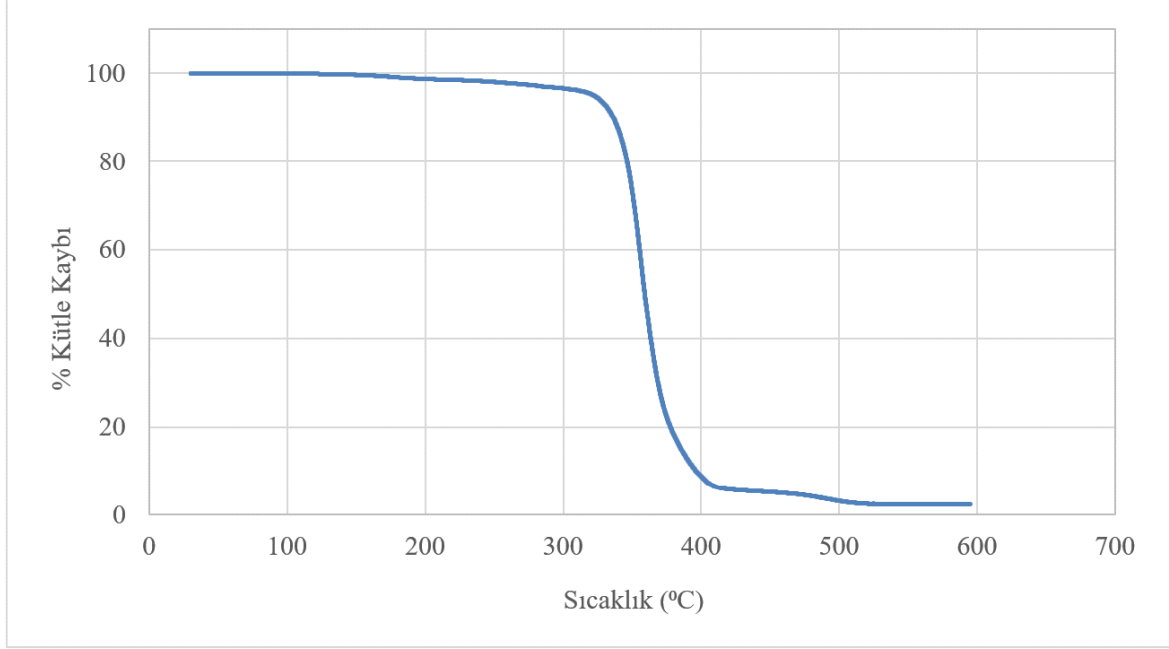
- 4. Saat Monomer Dönüşüm Hesabı

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

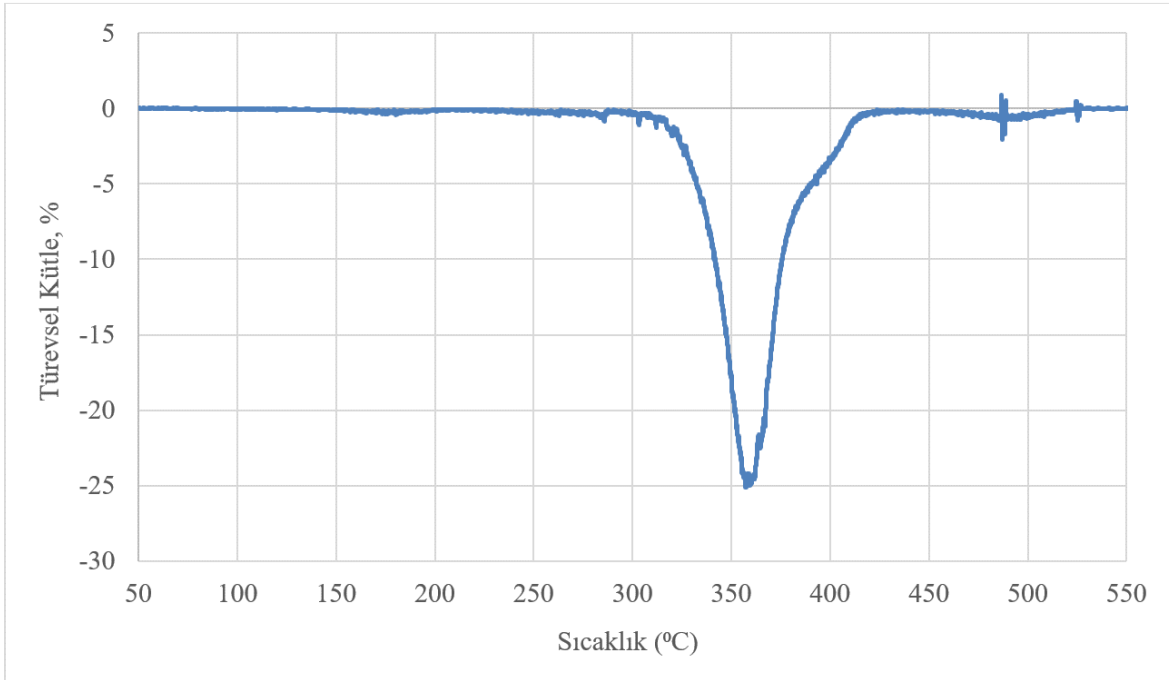
$$(0,6562 \text{ g} / (16,215 \text{ g} + 16,226 + 1,59 \text{ g} + 1,29 \text{ g} + 1,62)) * (215/5) * 100 = 76,39 \%$$

EK-4. Polimerik nanokompozitlerin TGA analizine ait termogramlar

P(St-ko-MMA) kopolimeri ve P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitlerine ait termogramlar ayrı ayrı verilmiştir.

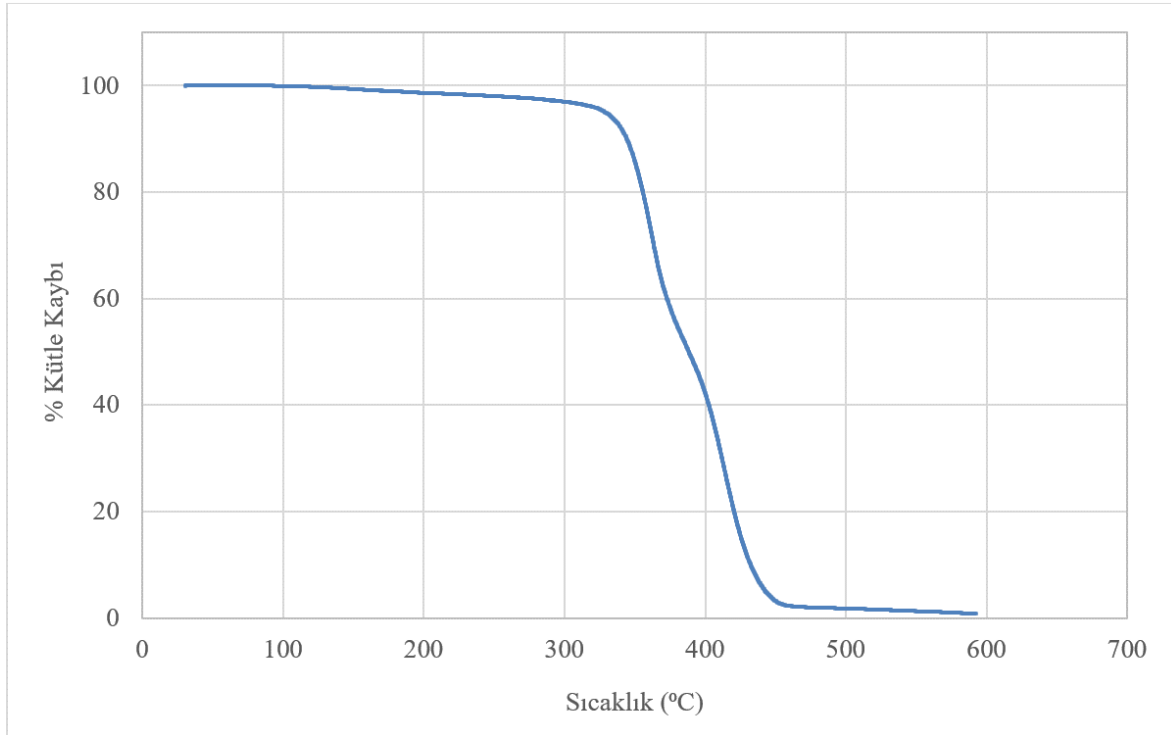


Şekil 4.1. In-situ yöntemiyle üretilen 50:50 PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT nanokompozitine ait TGA termogramı

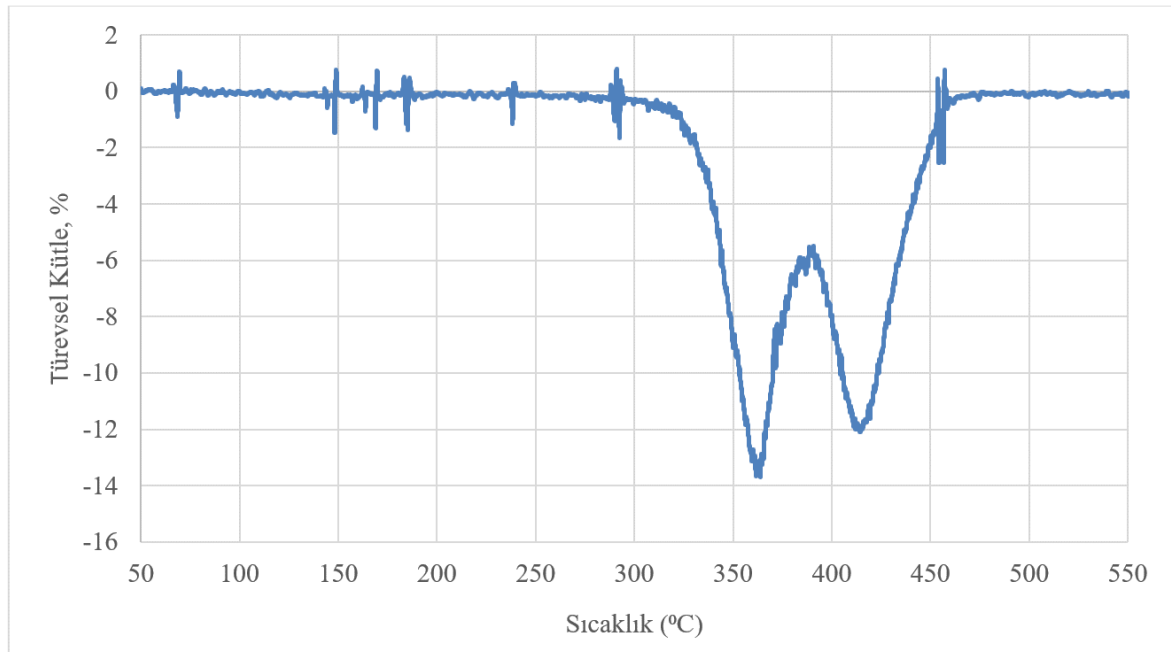


Şekil 4.2. In-situ yöntemiyle üretilen 50:50 PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT nanokompozitine ait türevsel kütle/sıcaklık eğrisi

EK-4. (devam) Polimerik nanokompozitlerin TGA analizine ait termogramlar

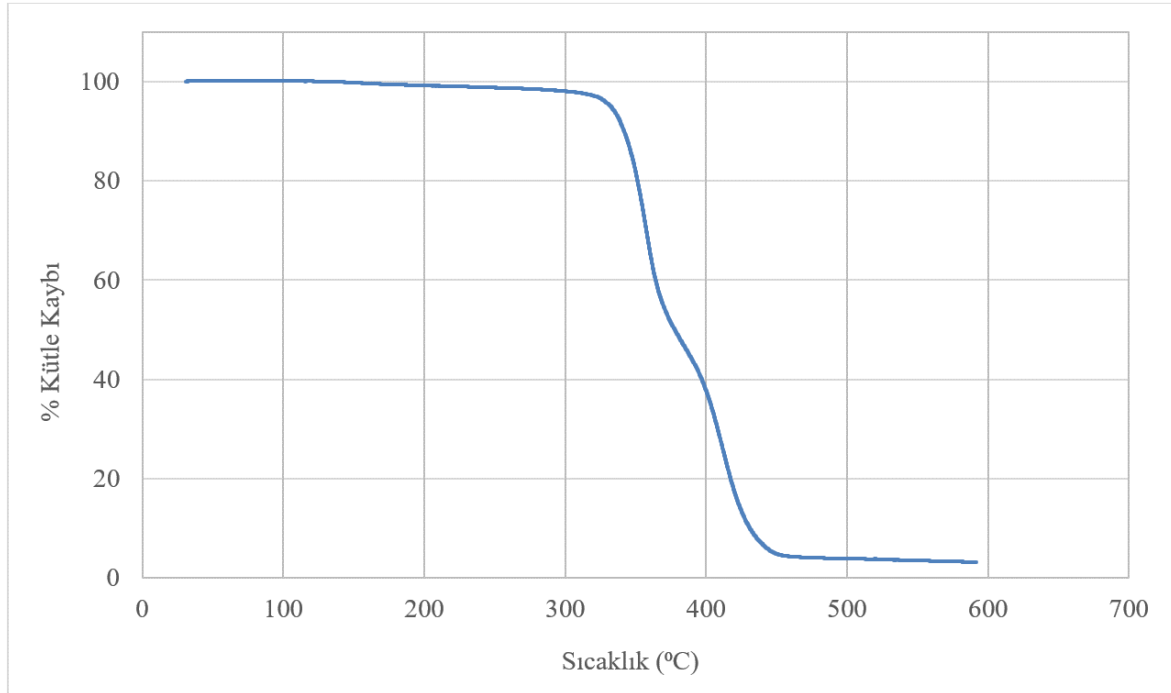


Şekil 4.3. In-situ yöntemiyle üretilen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT nanokompozitine ait TGA termogramı

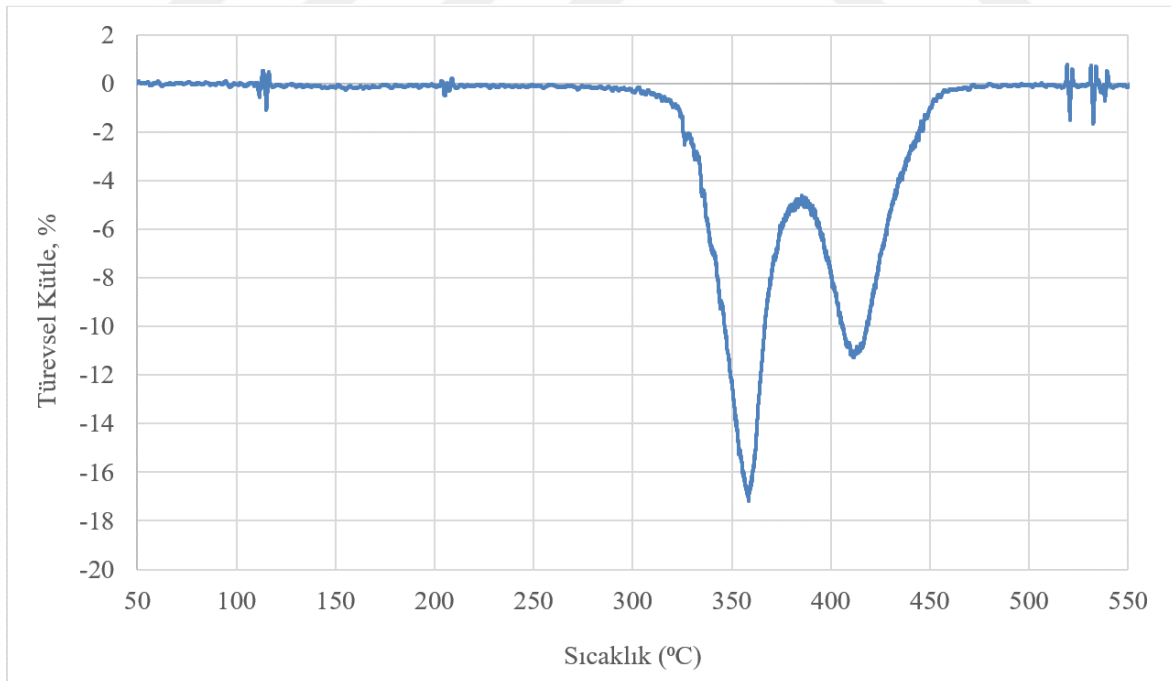


Şekil 4.4. In-situ yöntemiyle üretilen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT nanokompozitine ait türevsel kütle/sıcaklık eğrisi

EK-4. (devam) Polimerik nanokompozitlerin TGA analizine ait termogramlar

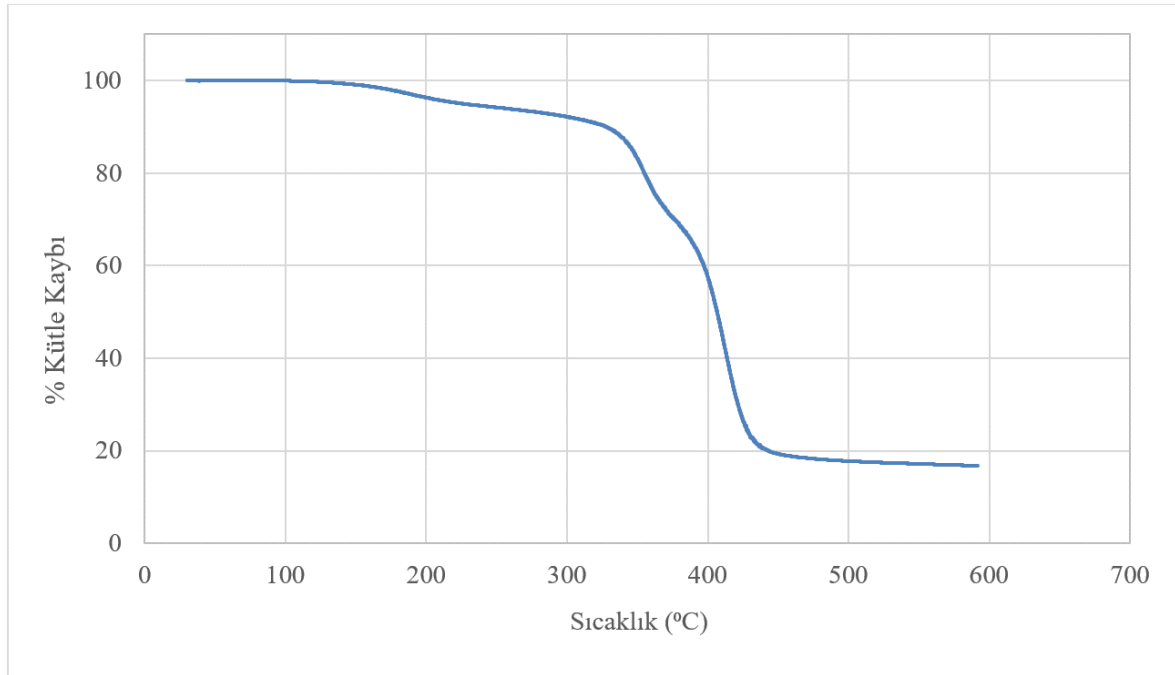


Şekil 4.5. In-situ yöntemiyle üretilen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT nanokompozitine ait TGA termogramı

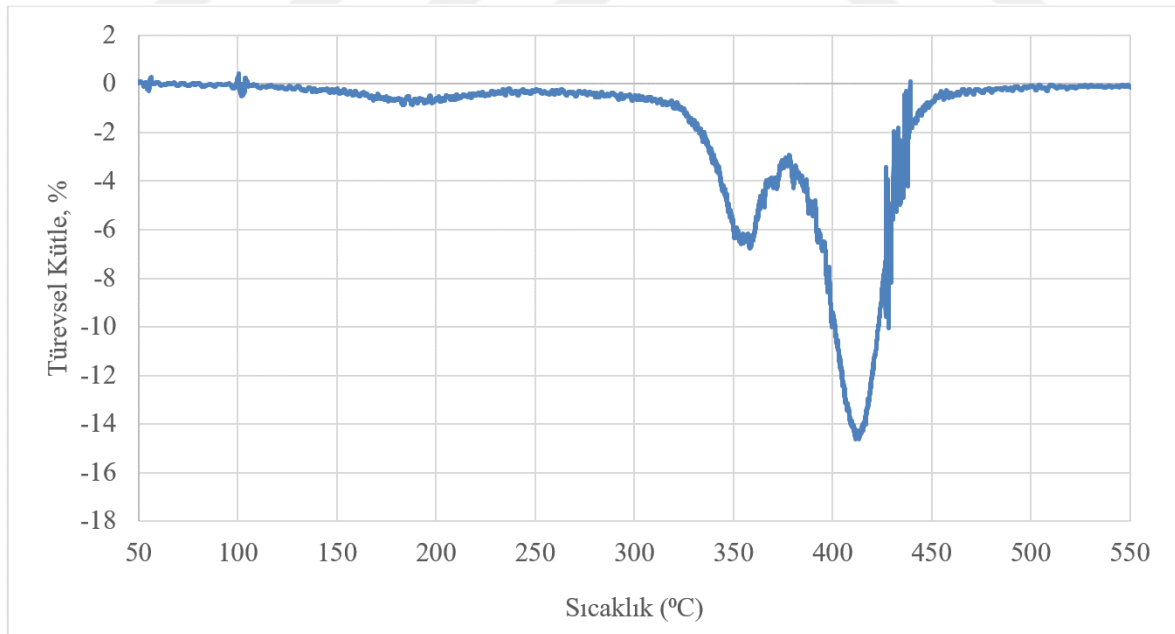


Şekil 4.6. In-situ yöntemiyle üretilen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT nanokompozitine ait türevsel kütle/sıcaklık eğrisi

EK-4. (devam) Polimerik nanokompozitlerin TGA analizine ait termogramlar

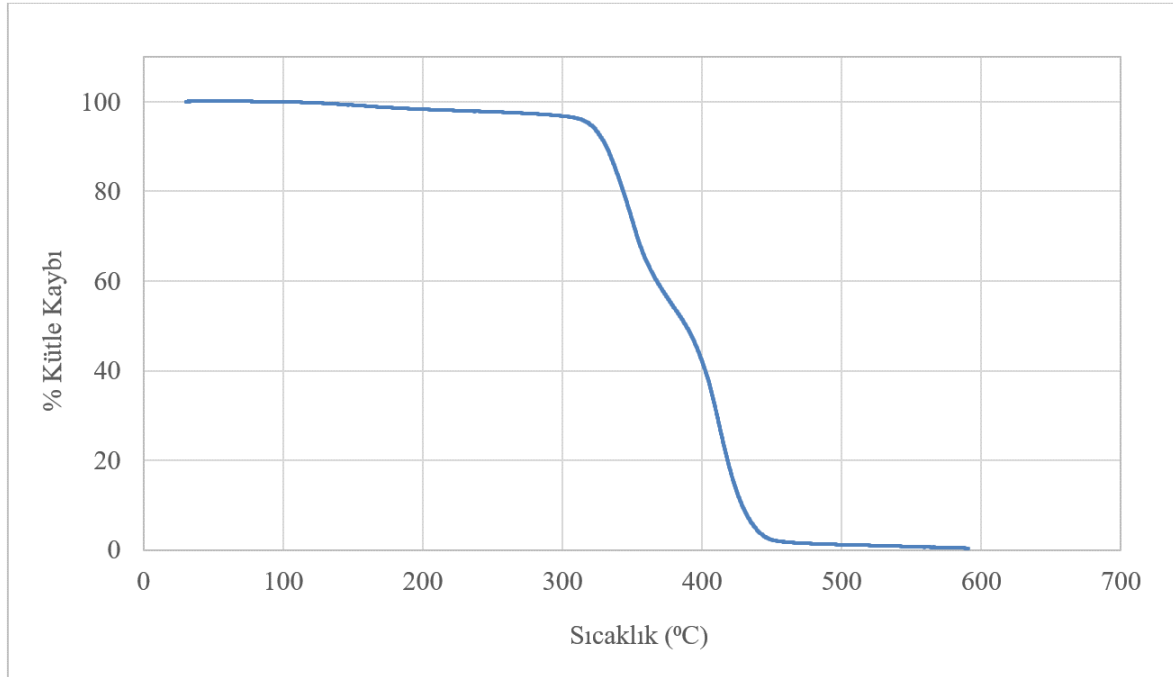


Şekil 4.7. Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT nanokompozitine ait TGA termogramı

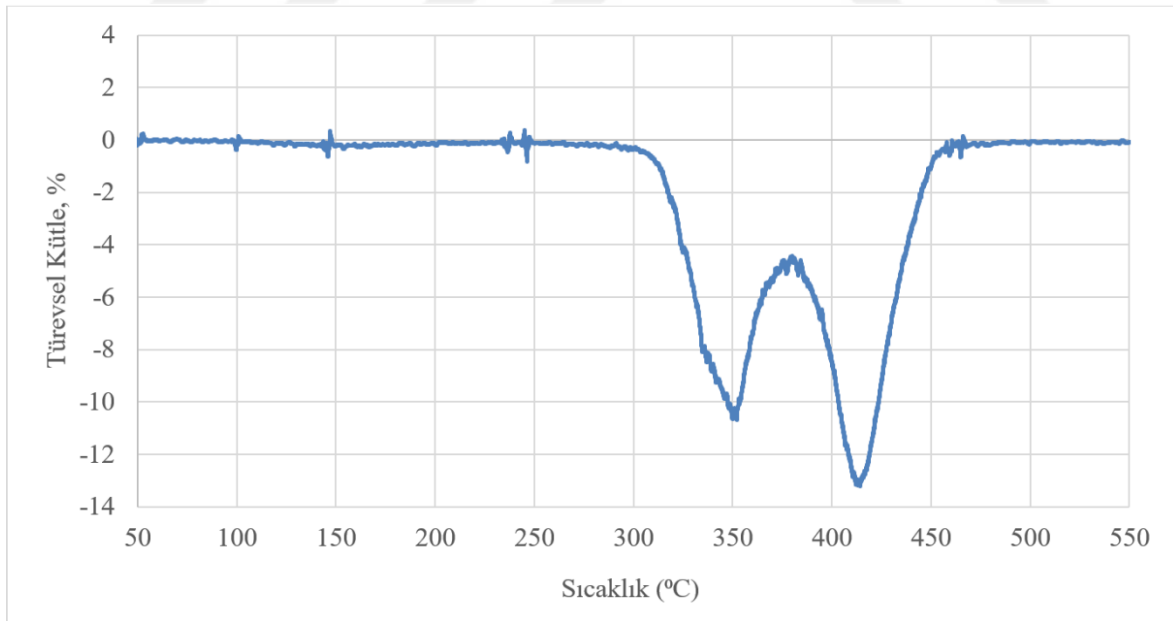


Şekil 4.8. Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10HNT nanokompozitine ait türevsel kütle/sıcaklık eğrisi

EK-4. (devam) Polimerik nanokompozitlerin TGA analizine ait termogramlar



Şekil 4.9. Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 bentonit nanokompozitine ait TGA termogramı



Şekil 4.10. Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 bentonit nanokompozitine ait türevsel kütle/sıcaklık eğrisi



Gazili olmak ayrıcalıktır