



**POLİLAKTİK ASİT/ POLİSTİREN/ ÇİNKO OKSİT NANOKOMPOZİT
SENTEZİ VE YAĞ-SU AYIRMADAKİ ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ**

Hande ZİNCİRKARA

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

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 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.

Hande ZİNCİRKARA

21/06/2023

POLİLAKTİK ASİT/POLİSTİREN/ÇİNKO OKSİT NANOKOMPOZİT SENTEZİ VE YAĞ-SU AYIRMADAKİ ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Hande ZİNCİRKARA

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2023

ÖZET

Yapılan çalışmada, üstün termal ve kimyasal kararlılık özellikleri sayesinde oldukça yaygın kullanılan petrol türevi bir plastik malzeme olan polistiren (PS) matris olarak kullanılmıştır. PS matrisine eklenen inorganik dolgu maddesi olarak çinko oksit (ZnO) nanopartikülleri kullanılmıştır. Sonrasında yapıya polilaktik asit (PLA) katılarak malzemeye biyobozunur özellik kazandırmak amaçlanmıştır. ZnO nanopartikülleri sentezde kullanılmadan önce stearik asit (SA) ile modifiye edilmiş ve organik madde içerisindeki dağılımı iyileştirilmiştir. Yapılan çalışmada PS sentezi emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Çözelti harmanlama ve in-situ yöntemleri ile farklı oranlarda PLA:PS (kütlece 30:70 ve 50:50) kullanılarak ve farklı yüzdelere takviye edici ZnO (kütlece %3,5,10) eklenerek PLA/PS/ZnO nanokompozitleri sentezlenmiştir. Nanokompozit sentezi sonunda hazırlanan plakalar, kaktüs toprağı ve humuslu toprak olarak farklı mineraller içeren iki ayrı toprağa gömülmüştür. Ayda bir kez 6 ay boyunca topraktan çıkarılıp tartımı alınan numunelerde kütle kaybı ölçümüyle nanokompozitlerin biyobozunurluk özelliği gözlenmiştir. Son olarak çalışmanın esas amacı olan PLA/PS/ZnO nanokompozitlerinin yağ-su ayırmadaki etkinliği incelenmiştir. Çalışmada pamuklu kumaş ve poliüretan (PU) sünger kullanılmıştır. PLA/PS/ZnO nanokompozitleri ile kaplanan malzemelere hidrofobik ve oleofilik yüzey özellikleri kazandırılarak yağ-su ayırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen nanokompozitlerin yapısal özellikleri için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM); termal özellikleri için Termogravimetrik Analiz (TGA); yapı karakterizasyonu için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) kullanılmıştır. Polimer ve nanokompozitlerin setlik ölçümleri Shore-D setlik testiyle belirlenmiştir. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda, çözelti harmanlama yöntemiyle sentezlenen nanokompozitlerin mekanik ve termal dayanımının in-situ yöntemi ile sentezlenen nanokompozitlere göre daha iyi olduğu görülmüştür. PLA'nın nanokompozit içindeki yüzdesinin artmasıyla bozunma artış göstermiştir. Toprak testi sonucuna göre kaktüs toprağına gömülen numunelerde humuslu toprağına göre daha çok bozunma görülmüştür. Yapılan bu çalışmada PLA/PS/ZnO biyobozunur nanokompozitlerinin yağ-su ayırmadaki etkinliğinin yüksek olması ve PLA katkısı sayesinde kullanılan petrol türevli PS miktarının da azaltılmış olması sebebiyle yeşil su arıtma alanında potansiyel uygulama alanı bulabileceği düşünülmektedir.

Bilim Kodu : 91218

Anahtar Kelimeler : Polilaktik asit, polistiren, çinko oksit, biyonanokompozit, emülsiyon polimerizasyonu, tekstil yüzey kaplama, yağ-su ayırma

Sayfa Adedi : 132

Danışman : Prof. Dr. Ayla ALTINTEN

POLYLACTIC ACID/POLYSTYRENE/ZINC OXIDE NANOCOMPOSITE SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF ITS EFFICIENCY IN OIL-WATER SEPARATION

(M. Sc. Thesis)

Hande ZİNCİRKARA

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2023

ABSTRACT

In the study, polystyrene (PS), a widely used petroleum-derived plastic material due to its superior thermal and chemical stability properties, was used as the matrix. Zinc oxide (ZnO) nanoparticles were used as inorganic filler added to PS matrix. Afterwards, polylactic acid (PLA) was subsequently added to the structure to impart biodegradable properties to the material. Before using ZnO nanoparticles in synthesis, they were modified with stearic acid (SA) to improve their dispersion within the organic medium. In the study, PS synthesis was carried out by emulsion polymerization method. PLA/PS/ZnO nanocomposites were synthesized by using the solution blending method and in-situ methods at different ratios of PLA:PS (30:70 and 50:50 by mass) and by adding different percentages of reinforcing ZnO (3.5%, 5%, and 10% by mass). The plates prepared at the end of the nanocomposite synthesis were buried in two different soils containing different mineral as cactus soil and humus soil. The biodegradability of the nanocomposites was observed by measuring the mass loss in the samples that were taken out of the soil and weighed once a month for 6 months. Finally, the efficiency of the PLA/PS/ZnO nanocomposites, which is the main purpose of the study, in oil-water separation was investigated, by using cotton fabric and polyurethane (PU) sponge. Oil-water separation experiments were carried out by adding hydrophobic and oleophilic surface properties to the materials coated with PLA/PS/ZnO nanocomposites. Scanning Electron Microscopy (SEM) was used for the structural characterization of the synthesized nanocomposites, Thermogravimetric Analysis (TGA) for its thermal properties, and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) for structural characterization. The hardness measurements of the polymers and nanocomposites were determined by Shore-D hardness test. As a result of characterization studies, it was seen that the mechanical and thermal strength of nanocomposites synthesized by solution blending method were better than nanocomposites synthesized by in-situ method. The degradation increased with increasing percentage of PLA in the nanocomposite. According to the soil test results, more degradation was observed in the samples buried in cactus soil than in the humus soil. In this study, it is thought that PLA/PS/ZnO biodegradable nanocomposites can find potential application in green water treatment due to the high efficiency of oil-water separation and the reduced amount of petroleum-derived PS used thanks to PLA additive.

Science Code : 91218

Key Word : Polylactic acid, polystyrene, zinc oxide, bionanocomposite, emulsion polymerization, textile surface coating, oil-water separation

Page Number : 132

Supervisor : Prof. Dr. Ayla ALTINTEN

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimin süresince bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, desteği ve yardımlarını benden esirgemeyen, sabrı ile her zaman yanımda olan saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Ayla ALTINTEN'e, sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Yapmış olduğum çalışma boyunca aynı laboratuvarı paylaştığım değerli arkadaşım Dilan İSKENDER'e ve deneysel çalışmalarımda yardımını esirgemeyen, bilgilerini paylaşarak sorularımı yanıtsız bırakmayan değerli arkadaşım Tuba UZUNOĞLU'na teşekkür ederim. Hayatım boyunca maddi ve manevi tüm desteği ile yanımda olan, eğitim hayatım süresince bana her zaman inanıp güç veren ve yüksek lisans eğitimime başlamam için beni yüreklendiren canım annem Papatya ZİNCİRKARA'ya, değerli babam Saim ZİNCİRKARA'ya, sevgili ablam Seda ZİNCİRKARA'ya sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca tüm desteği ile bu yaşıma kadar yanımda olan ve şimdi de başarıyı hissettiğine emin olduğum biricik anneannem Vesile ÜNSALDI'ya sonsuz teşekkür ederim. Yüksek lisans eğitimin süresince her konuda tüm içtenliğiyle bana destek olan, stresimi ve heyecanımı paylaşan Abdullah PELİT'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	5
3. POLİMERLER VE POLİMERİK NANOKOMPOZİTLER.....	15
3.1. Polimerler.....	15
3.1.1. Polimerlerin sınıflandırılması	15
3.2. Polimerlerin Özellikleri.....	23
3.2.1. Polimerlerde kristalleşme	23
3.2.2. Polimerlerde çözünürlük.....	24
3.2.3. Polimerlerde mekanik özellikler.....	24
3.2.4. Polimerlerin optik özellikleri.....	25
3.3. Polimerizasyon Metodları	25
3.3.1. Kütle (yığın) polimerizasyonu	25
3.3.2. Çözelti polimerizasyonu	26
3.3.3. Emülsiyon polimerizasyonu	27
3.3.4. Süspansiyon polimerizasyonu	28
3.3.5. Ara yüzey polimerizasyonu	29

	Sayfa
3.4. Kompozit Malzemeler.....	30
3.4.1. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması	30
3.4.2. Kompozit malzemelerin kullanım alanları	33
3.4.3. Kompozit malzemelerin avantajları.....	34
3.4.4. Kompozit malzemelerin dezavantajları	34
3.5. Nanokompozit Malzemeler	35
3.5.1. Polimerik nanokompozitlerin özellikleri	35
3.5.2. Polimerik nanokompozitlerin kullanım alanları	35
3.5.3. Polimerik nanokompozitlerin sentezlenme yöntemleri	36
3.6. Biyobozunur Polimer Nanokompozitler	39
3.6.1. Biyobozunur polimerler.....	39
3.6.2. Biyobozunur polimer nanokompozitlerin kullanım alanları	40
3.6.3. Polimerik nanokompozitlerin tekstil sektöründeki uygulamaları.....	40
3.7. Polilaktik Asit (PLA)	41
3.8. Polistiren (PS)	43
3.9. Çinko Oksit (ZnO)	46
3.9.1. Çinko oksidin uygulama alanları	47
4. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	49
4.1. Yapı karakterizasyonu.....	49
4.1.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi.....	49
4.2. Termal Özellik Karakterizasyonu	50
4.2.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)	50
4.3. Yüzey Karakterizasyonu	51
4.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	51
4.4. Shore-D Sertlik Analizi.....	52
4.5. Biyobozunurluk Analizi	53

	Sayfa
5. MATERYAL VE METOD	55
5.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar	55
5.2. Metotlar	56
5.2.1. Çinko oksit nano partiküllerinin yüzey modifikasyonu.....	56
5.2.2. Benzoil peroksit saflaştırılması	57
5.2.3. Polistiren (PS) sentezi.....	58
5.2.4. In-Situ (yerinde) yöntemiyle PLA/PS/ZnO nanokompozit sentezi	59
5.2.5. Çözeltide harmanlama yöntemiyle PLA/PS/ZnO nanokompozit sentezi.	61
5.2.6. Plakaların toprağa gömülmesi	63
5.2.7. Hidrofobik ve oleofilik kumaş eldesi	65
5.2.8. Hidrofobik ve oleofilik sünger eldesi	67
5.3. Deneysel Çalışmalar Sırasında Yapılan Hesaplamalar	69
5.3.1. Viskozite ortalama molekül ağırlık tayini	69
5.3.2. Yüzde monomer dönüşümü hesaplamaları.....	72
5.3.3. Karakterizasyon	73
5.3.4. Biyobozunurluk ölçümü	73
5.3.5. Yağ-su karışımını ayırma verimi	73
6. DENEY SONUÇLARI	75
6.1. Yüzde Monomer Dönüşümü Sonuçları.....	75
6.2. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı Sonuçları	76
6.3. Sertlik Analiz Sonuçları	78
6.4. FTIR Analiz Sonuçları	79
6.5. TGA Analizi Sonuçları	81
6.6. SEM Analizi Sonuçları	83
6.7. Biyobozunurluk Ölçüm Sonuçları.....	86
6.8. Hidrofobik ve Oleofilik Pamuklu Kumaş ile Yağ-Su Ayırma Sonuçları	94

	Sayfa
6.9. Hidrofobik ve Oleofilik Sünger ile Yağ Emme Sonuçları	102
7. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	105
8. ÖNERİLER.....	113
KAYNAKLAR	115
EKLER.....	121
ÖZGEÇMİŞ	132

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Literatür araştırmasının özeti.....	11
Çizelge 3.1. Polilaktik asidin (PLA) fiziksel özellikleri [63].....	43
Çizelge 3.2. Polistirenin (PS) fiziksel özellikleri [51].....	46
Çizelge 3.3. Çinko oksitin (ZnO) fiziksel özellikleri [5].....	47
Çizelge 5.1. In-situ yönteminde kullanılan kimyasallar ve miktarları.....	62
Çizelge 5.2. Çözelti harmanlama yönteminde kullanılan kimyasallar ve miktarları....	63
Çizelge 5.3. Kaktüs Toprağı.....	64
Çizelge 5.4. Humus katkılı toprak.....	65
Çizelge 5.5. Çözelti derişimi için gerekli olan toluen miktarları.....	71
Çizelge 6.1. Sentezlenen polimer ve nanokompozitlere ait tartım sonuçları (g).....	75
Çizelge 6.2. Yüzde monomer dönüşümü sonuçları (%).....	75
Çizelge 6.3. PS polimerinin ortalama molekül ağırlığı.....	76
Çizelge 6.4. PS polimeri ve in-situ yöntemiyle üretilen PS/%3 ZnO, PS/%5 ZnO ve PS/%10 ZnO nanokompozitlerinin viskozite ortalama molekül ağırlıkları.....	77
Çizelge 6.5. Çözelti Harmanlama ve in-situ ile sentezlenen 50:50 PLA/PS/ZnO ve 30:70 PLA/PS/ZnO Nanokompozitleri için Shore-D Sertlik Sonuçları...	78
Çizelge 6.6. Fonksiyonel grupların IR spektrumları.....	80
Çizelge 6.7. Nanokompozitlere ait TGA sonuçları.....	82
Çizelge 6.8. Kaktüs toprağına gömülen plakaların tartım sonuçları.....	87
Çizelge 6.9. Humuslu toprağına gömülen plakaların tartım sonuçları.....	88
Çizelge 6.10. Numunelerin 6 ay sonundaki biyobozunurluk ölçüm sonuçları.....	94
Çizelge 6.11. Hidrofobik ve Oleofilik sünger ile benzin-su ayırma sonuçları.....	103

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Rastgele kopolimerin zincir yapısı.....	17
Şekil 3.2. Ardışık kopolimer zincirinin yapısı.....	18
Şekil 3.3. Blok kopolimer zincirinin yapısı.....	18
Şekil 3.4. Aşı kopolimer zincirinin yapısı.....	18
Şekil 3.5. Sentez yöntemine göre polimerler.....	20
Şekil 3.6. Basamaklı polimerizasyon ve katılma polimerizasyonunun karşılaştırılması.....	21
Şekil 3.7. Radikalik, katyonik ve anyonik katılma polimerizasyonlarının aktif zincirleri.....	21
Şekil 3.8. Polistirenin radikalik katılma polimerizasyonu.....	22
Şekil 3.9. Polimerlerin morfolojik yapıları.....	23
Şekil 3.10. Polistiren reaksiyonu.....	26
Şekil 3.11. Çözelti polimerizasyonu.....	27
Şekil 3.12. Emülsiyon polimerizasyonu aşamaları.....	28
Şekil 3.13. Süspansiyon Polimerizasyonu.....	29
Şekil 3.14. Ara yüzey polimerizasyonu.....	29
Şekil 3.15. Kompozit malzemenin yapısı.....	30
Şekil 3.16. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması.....	31
Şekil 3.17. Takviye malzemesine göre kompozit yapısı.....	32
Şekil 3.18. Matrise göre kompozitler.....	32
Şekil 3.19. Çözeltide harmanlama yönteminin şematik görünümü.....	37
Şekil 3.20. In-situ yönteminin şematik görünümü.....	37
Şekil 3.21. Eriyik harmanlama yönteminin şematik görünümü.....	38
Şekil 3.22. Sol-jel yönteminin şematik görünümü.....	39
Şekil 3.23. Bakteriyel olarak üretilen ve biyolojik olarak parçalanabilen polimer.....	39

Şekil	Sayfa
Şekil 3.24. Polilaktik asidin (PLA) kimyasal yapısı.....	42
Şekil 3.25. Polilaktik asit (PLA) yaşam döngüsü.....	42
Şekil 3.26. Stirenin polimerizasyon reaksiyonunun gösterimi.....	44
Şekil 3.27. Polistirenin yapısı.....	44
Şekil 5.1. Ubbelohde viskozimetresi.....	70
Şekil 6.1. PS polimerine ait mutlak viskozite eğrisi.....	77
Şekil 6.2. In-situ üretim metodu ile sentezlenen PLA/PS/%10 ZnO nanokompozitinin FTIR grafiği.....	79
Şekil 6.3. Nanokompozitlere ait TGA diyagramları.....	81
Şekil 6.4. Nanokompozitlere ait türevsel kütle/sıcaklık eğrisi.....	82
Şekil 6.5. Humuslu toprağa gömülen plakaların tartım sonuçları.....	90
Şekil 6.6. Nanokompozitlere ait zamana bağlı kütle kaybı eğrisi (30:70 PLA/PS/ZnO -Kaktüs Toprağı).....	91
Şekil 6.7. Nanokompozitlere ait zamana bağlı kütle kaybı eğrisi (50:50 PLA/PS/ZnO - Humuslu Toprak).....	92
Şekil 6.8. Nanokompozitlere ait zamana bağlı kütle kaybı eğrisi (30:70 PLA/PS/ZnO - Humuslu Toprak).....	93
Şekil 6.9. Kütlece 50:50 oranında PLA:PS içeren in-situ yöntemiyle sentezlenen PLA/PS/ZnO nanokompozitleri ile kaplı kumaşlara ait çeşitli yağ-su ayırma verimi sonuçları.....	97
Şekil 6.10. Kütlece 30:70 oranında PLA:PS içeren in-situ yöntemiyle sentezlenen PLA/PS/ZnO nanokompozitleri ile kaplı kumaşlara ait çeşitli yağ-su ayırma verimi sonuçları.....	98
Şekil 6.11. Kütlece 50:50 oranında PLA:PS içeren çözelti harmanlama yöntemiyle sentezlenen PLA/PS/ZnO nanokompozitleri ile kaplı kumaşlara ait çeşitli yağ-su ayırma verimi sonuçları.....	99
Şekil 6.12. Kütlece 30:70 oranında PLA:PS içeren çözelti harmanlama yöntemiyle sentezlenen PLA/PS/ZnO nanokompozitleri ile kaplı kumaşlara ait çeşitli yağ-su ayırma verimi sonuçları.....	100
Şekil 6.13. In-situ yöntemiyle sentezlenen PS/ZnO nanokompozitleri ile kaplı kumaşlara ait çeşitli yağ-su ayırma verimi sonuçları.....	101
Şekil 6.14. Çözelti harmanlama yöntemiyle sentezlenen PS/ %5 ZnO nanokompoziti ile kaplı kumaşlara ait çeşitli yağ-su ayırma verimi sonuçları.....	102

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi.....	50
Resim 4.2. Termogravimetrik analiz cihazı.....	51
Resim 4.3. SEM analiz cihazı.....	52
Resim 4.4. Shore-D sertlik analizi cihazı.....	53
Resim 5.1. Çinko oksit nano partiküllerinin yüzey modifikasyonu.....	57
Resim 5.2. Deney düzeneği.....	59
Resim 5.3. In-situ yöntemiyle PLA/PS/ZnO Nanokompozit sentezi.....	61
Resim 5.4. Plakaların toprağa gömülmesi.....	64
Resim 5.5. Yağ-su ayırımı için hidrofobik kumaş elde etme işlemi.....	66
Resim 5.6. Üretilen hidrofobik kumaş ile yağ-su ayırma işlemi.....	67
Resim 5.7. Yağ-su ayırımı için hidrofobik ve oleofilik sünger elde etme işlemi.....	68
Resim 5.8. Hidrofobik ve oleofilik sünger ile yağ-su ayırma işlemi.....	69
Resim 5.9. Viskozimetre banyosu.....	71
Resim 6.1. Çözelti harmanlama yöntemiyle sentezlenen 30:70 PLA/PS/%5 ZnO nanokompozitinin SEM görüntüleri.....	84
Resim 6.2. In-situ yöntemiyle sentezlenen 30:70 PLA/PS/%5 ZnO nanokompozitinin SEM görüntüleri.....	85
Resim 6.3. In-situ yöntemiyle sentezlenen 50:50 PLA/PS/%5 ZnO nanokompozitinin SEM görüntüleri.....	86
Resim 6.4. Kütlece 50:50 oranında PLA:PS içeren in-situ yöntemiyle sentezlenen PLA/PS/%10 ZnO nanokompoziti ile kaplanmış pamuklu kumaş ile gerçekleştirilmiş benzin-su ayırma deney sonucu.....	95
Resim 6.5. Kütlece 50:50 oranında PLA:PS içeren in-situ yöntemiyle sentezlenen PLA/PS/%10 ZnO nanokompoziti ile kaplanmış pamuklu kumaş ile gerçekleştirilmiş dizel-su ayırma deney sonucu.....	96

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

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

Kısaltmalar

Açıklamalar

ASTM	Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu
BET	Branover- Emmett Teller
BPO	Benzoil peroksit
CNT	Karbon nanotüp
DCM	Dikloro metan
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetil sülfoksit

Kısaltmalar**Açıklamalar**

DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
FESEM	Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HIBS	Yüksek darbe dayanımlı polistiren
KPS	Potasyum persülfat
NMR	Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
N,N-DMF	N,N-dimetilformamid
NP	Nanopartikül
OCA	Yağ temas açısı
OMMT	Organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit
OTES	Octyltriethoxysilane
PAM	Poliakrilamid
PCF	Polistiren/karbon 3D gözenekli nanotüp köpüğü
PE	Polietilen
PET	Polietilen tereftalat
PLA	Polilaktik asit
PP	Propilen
PS	Polistiren
PU	Poliüretan
Sc-PLA	Stereo-kompleks polilaktik asit
SDS	Sodyum dodesil sülfat
SEM	Geçirimli Elektron Mikroskopisi
TEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
TGA	Termogravimetrik Analiz
THF	Tetrahidrofur
UV-Vis	Ultraviyole görünür ışık spektroskopisi
WCA	Su temas açısı
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-ışını Difraksiyonu
ZnO	Çinko oksit

1. GİRİŞ

Günümüzde gelişen teknoloji ile beraber kompozit malzemeler birçok alanda en fazla kullanılan hammaddelerden biri haline gelmiştir. Düşük maliyet ve yüksek kalite hedefi ile yapılan çalışmalar doğrultusunda kompozit malzemelerle hayatımızın her alanında karşılaşmaktayız. Nanokompozitlerin iki temel bileşeni vardır. Bunlar dolgu ve matris olarak adlandırılır. Dolgu malzemeleri genellikle nano boyutlu tanecikler, nanolif veya nanotüp şeklindeki bileşenlerdir. Matrisler dolgu malzemelerinin tutunduğu yapılardır [1]. Termoplastik yapıda olan polimerler en fazla kullanılan matrislerin başında gelmektedir. En önemli sebebi polimerlerin mekanik özellikleri, esnek yapıda olmaları, işleme kolaylığının olması ve düşük yoğunlukta olmalarıdır [2].

Son yıllarda sıklıkla meydana gelmekte olan su kirliliği, insan sağlığı için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Petrolle kirlenmiş su dünyada yaygın bir sorundur. Denizlerdeki petrol sızıntılarının sebep olduğu çevresel ve ekolojik kirlilik sorunları bu alanda büyük ilgi uyandırmıştır [3]. Bir yağ-su karışımını ayrılması düşük ayırma verimliliği ve karmaşık ayırma teknikleri dahil olmak üzere mevcut sistemlerle ilgili bazı zorluklar nedeniyle zor bir görev olarak kabul edilmektedir. Bu sorunları çözmek için acil bir şekilde yeni bir strateji bulunması gerekmektedir. Son zamanlarda yağ-su karışımını ayırmak için hem hidrofobik hem de oleofilik özellik aynı anda talep edilmektedir [4].

Polistiren (PS), üstün termal ve kimyasal kararlılık özellikleri sayesinde yaygın olarak kullanılan petrol türevi bir plastik malzemedir. PS' nin elektrik yalıtımı, ısı direnci, düşük yoğunluk, iyi mekanik dayanıklılık özelliklerine ek olarak işleme kolaylığı vardır [5]. Tüm bu olumlu özelliklerinin yanında yüksek yanıcılık gibi bazı eksiklikleri bulunmaktadır [6]. Bu eksikliklerin üstesinden gelmek için bazı yöntemler önerilmektedir. Bu yöntemlerden biri elde edilen polimer malzemenin özelliklerini arttırmak için PS'i farklı fiziksel özelliklere sahip bir ya da daha fazla polimerle karıştırmaktır. Diğer bir yolu da nanokompozitler aracılığıyla gelişmiş özelliklere sahip yeni PS içerikli malzemeler elde etmektir. PS matrisine eklenen inorganik dolgu maddeleri arasında çinko oksit (ZnO) nanopartikülleri bulunur [7]. Son yıllarda, nano ZnO benzersiz katalitik, elektriksel, antibakteriyel ve optik özelliklerinin yanında düşük maliyetli ve kapsamlı uygulamaları sebebiyle en umut verici malzemelerden biri olarak kabul edilmiştir [8]. ZnO, çevre uygulamaları için düşük maliyetli ve biyouyumlu bir malzemedir. Bu sebeple ZnO katkılı

nanomalzemeler, çok işlevli yağ-su ayırma malzemelerinin imalatında da faydalı olabilmektedir [9].

Polistiren gibi petrokimyasal altyapılı sentetik polimerler, zayıf bozunabilirlik ve düşük geri dönüşüm özelliklerinden dolayı negatif çevresel etkilere sahiptir [10]. Petrol bazlı plastiklerin çevresel ve ekonomik kaygılar yaratmaya başlaması plastik sektöründe alternatif bir kaynak ihtiyacına sebep olmaktadır. Son yıllarda, petrol bazlı plastiklerin yerini alabilecek hammaddeler üzerine yapılan araştırmaların birçoğu Polilaktik asit (PLA) üzerinedir. Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen ve biyolojik olarak parçalanabilen termoplastik polyester olan PLA diğer birçok özelliğiyle alternatif hammadde olmak için en büyük adaydır [11]. Aynı zamanda biyolojik parçalanabilen diğer polimerler ile karşılaştırıldığında uygun maliyetli olması nedeniyle de PLA, kısa ömürlü uygulamalar için de yenilenemeyen polimerlere alternatif olmaktadır [12].

Yapılan bu çalışmada PS sentezi emülsiyon polimerizasyonu yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Katkı maddesi olarak modifiye edilmiş ZnO kullanılmıştır. Çözelti harmanlama ve in-situ yöntemleri ile farklı oranlarda PLA:PS (kütlece 30:70 ve 50:50) kullanılarak ve farklı yüzdelerde takviye edici ZnO (kütlece %3,5,10) eklenerek PLA/PS/ZnO nanokompozitleri sentezlenmiştir. Nanokompozit sentezi sonunda hazırlanan plakalar, kaktüs toprağı ve humuslu toprak olarak farklı mineraller içeren iki ayrı toprağa gömülmüştür ve aynı koşullarda belirli aralıklarla su ile nemlendirilmiştir. Ayda bir kez 6 ay boyunca topraktan çıkarılıp tartımı alınan numunelerde kütle kaybı ölçümüyle PLA'nın biyobozunurluk etkisi araştırılmıştır. Sentezlenen nanokompozitlerin yapısal özellikleri için SEM; termal özellikleri için TGA; yapı karakterizasyonu için FTIR kullanılmıştır. Polimer ve nanokompozitlerin setlik ölçümleri Shore-D setlik testiyle belirlenmiştir.

Toplumsal hızla gelişimi ile endüstriyel ve evsel yağların sebep olduğu yağlı atık su kirliliği ekosisteme ciddi zarar vermektedir. Mevcut sistemde kullanılan geleneksel ayırma yöntemleri; mekanik toplama, flokülasyon, adsorpsiyon ve biyoremediasyon olarak sıralanabilir. Bu yöntemler işlem karmaşıklığı, düşük ayırma verimliliği, zayıf malzeme dayanımı ve yüksek maliyet gibi sebeplerle uygulamada sınırlı kalmaktadır. Bu nedenle atık sularındaki yağ kirlleticilerinin toplanması için yeni yağ-su ayırma yöntemlerine ihtiyaç duyulmuştur [13,14]. Su ve yağın kendine özgü karışmama özelliği göz önünde

bulundurularak düşük enerjili ve yüksek verimli ayırma tekniği elde etmek için birçok araştırmacı tarafından yeni filtrasyon malzemeleri için çalışmalar yapılmaktadır [15].

Son yıllarda yağ-su karışımlarının hızlı, güvenli, etkili ve ekonomik bir şekilde ayrılabilmesi için hidrofobik ve oleofilik özellikte ağ, köpük, tekstil ve süngerlerin kullanımı odak noktası olmuştur [16,17]. Poliüretan (PU) sünger, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve iyi geri dönüştürülebilirlik özelliği sebebiyle dikkat çeken ucuz, hafif ve üç boyutlu bir malzemedir. Fakat PU sünger hidrofilik özellikte olduğu için direkt olarak yağ-su ayırmada kullanılamaz. PU süngerin hidrofobik ve oleofilik özelliğe getirilmesi için yüzey işlemine tabi tutulması gerekmektedir [13]. Yapılan bu çalışmada, PLA/PS/ZnO nanokompozit çözeltisi pamuklu kumaşa yüzey kaplaması yapılarak ve PU süngere emdirme yöntemi ile uygulanarak, hidrofobik ve oleofilik malzemeler hazırlanmıştır. Tekstil malzemesi olan pamuklu kumaş, yenilenebilirlik, iyi mekanik özellikler, modifikasyon kolaylığı, rahat erişilebilirlik ve düşük fiyat gibi birçok avantaja sahip olan doğal bir malzemedir [18]. Pamuklu kumaşlar PLA/PS/ZnO nanokompozit çözeltisi ile kaplanarak hidrofobik ve oleofilik özellikte malzemeler hazırlanarak yağ-su ayırma filtresi olarak kullanımı üzerinde çalışılmıştır. Evsel atık sulardaki yağların ayrılması için filtre olarak kullanılması beklenmektedir. Hazırlanan hidrofobik ve oleofilik PU süngerlerin yağ-su karışımlarından yağ seçici olarak ayırmadaki etkinliği gözlenmiştir. Mükemmel yağ-su ayırma verimliliği, tekrar kullanılabilirliği ve kimyasal stabilitesi olan bu hidrofobik PU süngerin, pratik yağ-su ayırma için yaygın olarak kullanılması beklenmektedir. Bu çalışma, biyobozunur yağ-su ayırma malzemelerinin hazırlanması için yeni ve çevre dostu bir yöntem sunarak, yeşil su arıtma ve petrol arıtma alanlarında kullanılmak üzere potansiyel uygulamaları göstermektedir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Farha ve arkadaşlarının (2020) yaptığı bu çalışmada PS/ZnO nanokompozitlerinin termal bozunması üzerine araştırma yapılmıştır. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen ZnO nanopartikülleri kullanılarak PS/ZnO nanokompozitleri sentezlenmiştir. Kütlece %3-5 arasında değişen ZnO nanopartikül içeriğine sahip PS/ZnO nanokompozitleri hazırlanmıştır. SEM/EDX ölçümleri ile nanokompozit içeriğindeki ZnO nanopartikülleri incelenmiştir. TGA ve DSC analizleri kullanılmıştır ve bu sonuçlara göre termal kararlılık yapıya ZnO eklenmesi ile artmıştır. Aktivasyon enerjisi ZnO nanopartiküllerinin PS yapısına eklenmesi ile artış göstermiştir. Bozunma sıcaklığı ZnO yüzdesinin artması ile artmıştır. ZnO'nun yapıda bozunma için koruyucu bir bariyerin yanı sıra verimli bir ısı sinkeri olarak rol oynadığı sonucuna varılmıştır [8].

Shimpi ve arkadaşlarının (2014) yaptığı çalışmada laktik asit kullanarak kondenzasyon polimerizasyonu ile PLA sentezi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra PS/PLA ve yüzey modifikasyonu yapılmış montmorillonit (OMMT) kullanılarak ultrason destekli çözelti harmanlama yöntemi ile PS/PLA/OMMT nanokompozitleri sentezlenmiştir. Bu nanokompozitlerin değişik oranlarda PLA (%10-%30) ve OMMT (0.5-5 phr) içeren kontrollü ortamda *Aspergillus niger* mantarları kullanılarak bozunması incelenmiştir. SEM analizi kullanılarak mikroorganizmaların polimer yüzeyinde büyümesi ve polimer matrisindeki kırılma araştırılmıştır. FTIR analizi ile nanokompozitlerin biyolojik bozunması incelenmiştir. TGA analizi sonucuna göre PS/PLA/OMMT nanokompozitlerinin termal stabilitesinin OMMT konsantrasyonunun artması ile artış gösterdiği gözlemlenirken daha hızlı bozunmaya yol açtığı anlaşılmıştır. Bunun yanı sıra kütlece %30 PLA ve %5 OMMT içeriğine sahip numunelerin bozunma ile birlikte mekanik özelliklerinin azaldığı görülmüştür. A. Niger mantarının etkisi 28 gün boyunca gözlemlenmiştir. Yapıdaki mantar büyümesi mekanik özelliklerde azalmaya yol açmıştır [10].

Wang ve diğerleri (2019) atık sularındaki petrol kirleticilerinin son yıllarda artmasına yönelik taleplerin karşılanmasını amaçlayarak, petrol-su ayrımı için enerji verimliliğini göz önünde bulundurarak verimli bir teknoloji geliştirme çalışmaları yapmışlardır. Bu çalışmalara göre ekstrüzyon yöntemi kullanılarak gözenekli poliakrilamid/polistiren (PAM/PS) elyafı sentezleyerek elyaftan sıkıştırma kalıplama ile membran elde etmişlerdir. Elyaf yüzeyinde oluşan gözenekli yapı PAM ile kontrol edilmiştir. Oluşturulan PAM/PS yüksek yağ emme

kapasitesi ortaya koymuştur. Numunelerin karakterizasyon analizleri SEM ve FTIR ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılmış petrol ve simüle edilmiş deniz suyunun olduğu karma sistemde, sentezlenmiş olan PAM/PS membranı önemli derecede yağ-su ayırma özelliği göstermiştir. Hafif yağ, uygulanan 0,01 MPa basınç ve mekanik karıştırma altında 20 döngüde bir iyi stabilite gösteren PAM/PS membranı kullanılarak karışımdan hızla ayrılmıştır. Bu çalışma ile, PAM/PS membranı petrol ile kirletilmiş atık suların arıtılması için umut verici bir malzeme olarak sentezlenmiştir [14].

Guo ve diğerlerinin (2019) yaptığı çalışmada, verimli bir yağ-su ayrımı için yüksek düzeyde hidrofobik ve dayanıklı kaplama ile pamuklu tekstilleri değiştirmek için sol-jel yöntemi geliştirilmiştir. Bu kaplama ile tekrar edilen mekanik aşınma döngülerine karşı önemli bir mekanik dayanıklılık sergilemiştir. Modifiye edilmiş pamuklu kumaş, asidik, alkali ya da tuzlu ortamlar da dahil olmak üzere zorlu koşullarda, deniz suyu ve atık su gibi petrolle kirlenmiş ortamlara karşı yüksek ayırma verimliliği göstermeye devam etmiştir. Bozulmamış ve modifiye edilmiş tekstillerin yüzeyindeki kimyasal bileşim, FTIR ve XPS ile test edilmiştir. Islanabilirliği gözlemlmek için hem bozulmamış hem de modifiye edilmiş pamuklu tekstiller suya daldırılmıştır. Bozulmamış tekstilin suya battığı, modifiye edilmiş tekstilin ise su üzerinde yüzebildiği gözlemlenebilmiştir. Yapılan bu çalışmanın sonucunda, petrol/kimyasal dökülme kazaları ve endüstriyel atık su emisyonu dahil olmak üzere, petrol-su ayrımının pratik uygulamalarında kullanılabilecek potansiyel bir yöntem olduğu düşünülmüştür [15].

Shan ve diğerleri (2021) yaptıkları bu çalışmada, yağ-su ayrımı için yeni bir süperhidrofobik ve süperoleofilik özellikte polistiren/karbon 3D gözenekli nanotüp köpüğü (PCF), faz inversiyon yöntemini kullanarak elde etmişlerdir. Karbon nanotüpler polistiren iskeleti üzerine sıkı bir şekilde sabitlendikten sonra süperhidrofobik ve süperoleofilik özelliklere sahip nano ölçekli pürüzlü bir yüzey oluşturulmuştur. PCF büyük bir emme kapasitesine ve hızlı emme oranına sahiptir. Üretiminde herhangi bir karmaşık süreç ve karmaşık ekipman kullanmadığı için PCF, petrol sızıntısı giderilmesinde ve kimyasal kazaların iyileştirilmesinde büyük potansiyel göstermiştir. PCF, 10 deneme ile yağ-su ayırma için kanıtlanan güvenilirliğe ve yeniden kullanılabilirliğe sahiptir. Ayrıca, PCF imalatında kullanılmış olan ham PS, çevre kirliliğini azaltmak ve atıkların değerlendirilmesini sağlayan geri dönüştürülmüş ambalajlardandır. Karakterizasyon çalışmaları FTIR, SEM, TGA ve Ultraviyole görünür ışık spektroskopisi (UV-Vis) ile incelenmiştir [17].

Zhang ve diğerlerinin (2020) yaptığı çalışmaya göre, süperhidrofobik özelliğe sahip ZnO modifiyeli pamuk immobilizasyon yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. ZnO nanopartikülleri ile octyltriethoxysilane (OTES) polimer fırça aracılığıyla pamuk malzemelere uygulanmıştır. Ardından, süperhidrofobik özellikteki yağ emici pamuk, ZnO nanoparçacıkları ve OTES ile art arda immobilize edilerek üretilmiştir. Tasarlanan pamuk malzemenin asidik ve alkali sulu ortamda yağ gidermek için kullanılabileceği düşünülmüştür. Pamuk 50 g ağırlık ile bin kez ovalanmış ve bunun sonrasında bile modifiye pamuğun süperhidrofobik özelliğinde çok az değişiklik olduğu gözlenmiştir. Modifiye pamuk, bozulmamış pamuğa göre daha yüksek gözeneklidir ve gerilme mukavemeti 2,05 kat daha yüksektir. Modifiye pamuğun su temas açısı nötr ortamda 166 iken sağ yağ ortamında 0 olarak bulunmuştur. Bunun yanı sıra, modifiye edilmiş pamuk, ortam sıcaklığında 160'ın üzerinde su temas açısı ve 20 °C'de 0'a kadar ciddi bir düşüş ile farklı sıcaklıklarda ıslanabilirlik açısından geçiş performansı göstermiştir. Bunun sebebi daha düşük sıcaklıklarda yüzey yapısının büzülmesi ve su damlalarının basınçlandırma etkisidir. Modifiye edilmiş pamuklu malzemelerin yapısı FESEM ile incelenmiştir. Numunelerin yüzey elementi kimyasal bilgileri XPS ile incelenmiştir. Bu çalışma ile geliştirilmiş yağ-su ayırma performansı için düşük maliyetli ve modifiye edilmiş pamuk malzemenin üretilmesi amaçlanmıştır [18].

Tianchi ve diğerlerinin (2022) yaptığı bu çalışma ile, biyolojik olarak parçalanabilen yağ-su ayırma malzemeleri hazırlamak için yeni ve çevre dostu bir yöntem amaçlanmıştır. Yağ-su ayırımı için hidrofobik bileşenler içeren malzemeler çözelti harmanlama yöntemi kullanılarak geliştirilmiştir. Tek adımlı püskürtme yöntemi ile mercan benzeri mikro/nano yapılara sahip biyolojik parçalanma özelliği taşıyan süperhidrofobik PLA kumaşı elde edilmiştir. Süperhidrofobik ve süperoleofilik özellikte olan bu kumaşlar %99,5 ayırma verimliliği göstermiştir. Ayrıca elde edilen kumaşlar, asidik ve bazik solüsyona daldırma (pH = 1 ila 10), soyma testi ve kum gibi çeşitli zorlu koşullar altında süper hidrofobik özelliklerini korumayı başarmıştır. TiO₂ parçacıkları kullanılarak yağ koşulları altında kumaşın kendi kendini temizleme yeteneği ölçülmüştür. Numune yüzeyinin karakterizasyonu için SEM kullanılmıştır. Elementlerin kimyasal içeriğinin analizi FTIR ve XPS ile gerçekleştirilmiştir. Su ve yağ damlacıklarının temas açıları ve kayma açılarının beş kez yapılan testlerde ortalaması alınmıştır. Elde edilen kumaşların mekanik sağlamlığı, şerit soyma testi ve kum darbe testi ile değerlendirilmiştir [19].

Agarwal ve Saraswat (2015) yaptıkları çalışmada farklı konsantrasyonlarda ZnO nanopartikülleri kullanarak (kütlece %1,2,3) katkılı ve katkısız kütlece 50:50 oranında PC/PS polimer karışımı nanokompozitler çözelti harmanlama yöntemini kullanarak hazırlamışlardır. X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), SEM ve ultraviyole görünür ışık (UV-Vis) spektroskopisi kullanarak nanokompozitlerin yapısal ve optik özelliklerini araştırmışlardır. Sentezlenen ZnO nanopartiküllerinin nanoyapısı XRD ve TEM ile tespit edilmiştir. ZnO nanopartikülleri ile polimer matrisi arasında güçlü bir yapışma meydana gelmiştir. Kütlece %3 ZnO katkılı 50:50 PC/PS nanokompoziti için en düşük enerji bant aralığı oluşmuştur. Kırılma indisinin ZnO oranının artması ile artış gösterdiği sonucuna varılmıştır. Bu tipte yüksek kırılma indisine sahip nanokompozitler optik fiberlerde, yansıma önleyici kaplamalarda ve görüntü sensöründe kullanılabilmektedir [20].

Chae ve Kim (2005) yaptıkları çalışmada ZnO nanopartiküllerinin PS'nin fiziksel özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. PS ve ZnO nanokompozitleri çözelti harmanlama yöntemi ve ardından film dökme yöntemi ile hazırlanmıştır. TEM ve emisyon taramalı elektron mikroskopu (FESEM) kullanılarak ZnO nanopartiküllerinin PS matrisi içinde homojen olarak dağıldığı sonucuna varılmıştır. %5 ZnO katkılı nanokompozit camı geçiş sıcaklığını artırmıştır. TGA analizinde ZnO içeriğinin artması ile PS'nin termal stabilitesinin artış gösterdiği sonucuna varılmıştır. ZnO içeriğinin artması UV geçirgenliğini azaltmıştır. Kütlece %5'lik ZnO içeriğinde çekme modülünde gelişme sağlanmıştır [21].

Wang ve diğerlerinin (2014) yaptığı bu çalışmada, yağların su yüzeyinden ayrılması ve toplanması için gözenekli, süperhidrofobik ve süperoleofilik minyatür bir yağ tutma bariyeri in-situ yöntemi kullanarak hazırlanmıştır. Hazırlanan bu bariyer düşük yüzey enerjili malzemeler kullanılmadan ve Cu₂O filminin Cu ağ yüzeyi üzerinde tek adımlı elektro kaplaması ile üretilmiştir. Su yüzeyindeki yağlar bariyerde hızlıca tutulabilirken, su bariyerden tamamen dışarı atılmıştır. Bu şekilde petrolün su yüzeyinden ayrılması sağlanmıştır. Hazırlanan minyatür yağ tutma bariyeri, %90'dan daha fazla ayırma yeteneği ile yağ-su ayırma işlemlerinde 20 defadan fazla yeniden kullanılabilmektedir. Ayrıca bariyer yüzeyindeki yağ bir damlalıkla kolayca toplanabilir ve toplanan yağ yeniden kullanılabilir özelliktedir. Süperhidrofobik süngerin yüzey enerjisi XPS spektrumları ile, yüzey morfolojisi SEM analizi ile incelenmiştir. Hazırlanan bariyer denizlerdeki petrol sızıntısı temizliğinde pratik uygulama için gerekli olan mükemmel su basıncı direnci ve iyi korozyon direnci gibi istenen özellikleri de sergilemiştir. Yapılan bu çalışmada elde edilen bulgular,

deniz suyu yüzeyindeki petrol kalıntılarının yerinde ayrılması ve toplanması açısından basit, hızlı ve düşük maliyetli bir yöntem sunmuştur [22].

Liu ve diğerlerinin (2015) yaptığı çalışmada, yağ-su karışımlarının başarılı bir şekilde ayrılabilmesi için özel ıslanabilirliğe sahip malzemeler hidrotermal sentez yöntemi ile geliştirmiştir. Stabilize bir sistem oluşturmak emülsifiye edilmiş yağ-su karışımını ayırmak adına saf inorganik ZnO-Co₃O₄ örtüşen membranı sunmuşlardır. SEM karakterizasyonu ile Cu substratı üzerinde hazırlanan ZnO mikro kümelerinin görüntüsü incelenmiştir. Membran suya daldırılmış ve yağın (1,2-dikloroetan) ıslanabilirliği, su altı yağ temas açılarının (OCA) ölçülmesiyle karakterize edilmiştir. Membran, süper oleofobiklik sergilemiştir. Tüm yağ-su OCA'ları 150u'dan büyük hesaplanmıştır ve hazırlanan zarın aşırı ıslatma özellikleri sergilediği tespit edilmiştir. Hazırlanan zarın faz bileşimlerinin doğrulanması için XRD kullanılmıştır. Kolay ve uygun maliyetli üretilmiş olan bu zar, emülsiyonların verimli bir şekilde ayrılması için başarıyla kullanılabilen su altı süperoleofobiklik ve yağ altı süper hidrofobiklik özelliklerini birleştirerek hem yüzey aktif madde içermeyen hem de yüzey aktif madde ile stabilize edilmiş emülsiyonların başarıyla ayrılması için kullanılabilir. Geliştirilen bu ZnO-Co₃O₄ örtüşen membran ile endüstriyel atık su arıtımı, evsel atık su arıtımı uygulamaları için büyük potansiyel göstermektedir [23].

Su ve diğerleri (2020) farklı kalınlıklara sahip bir dizi süperhidrofobik stereo-kompleks polilaktik asit (Sc-PLA) membranını çözücü kaynaklı olmayan faz ayırma yöntemi kullanarak üretmiştir. Yapılan bu çalışmada, Sc-PLA membranlarının kristalleşme davranışı, pürüzlülüğü ve ıslanabilirliği incelenmiştir. Bu çalışma ile süperhidrofobik özellik gösteren ve yağ-su ayırmada kullanılabilen gözenekli Sc-PLA membranları hazırlamak için zar tabakasını fiziksel olarak soyarak çevre dostu ve kolay bir yöntem geliştirilmiştir. Elektrospinleme ile kimyasal modifikasyon ve kaplama ile karşılaştırıldığı zaman zar tabakasının fiziksel olarak soyulması karmaşık ekipman kullanımını ve karmaşık hazırlık süreçlerini önlemiştir. Bu yöntemin kullanılması ile aynı zamanda çevre kirliliğini önlemiştir. Yapılan çalışmada, Sc-PLA membranlarının mikromorfolojisi, doğal su temas açısı mekanizması, zehirli boya ve yağ-su ayırma performansı ayrıntılı olarak incelenmiştir. PLA zarlarının kristalleşme davranışlarını araştırmak için XRD kullanılmıştır. PLA membranlarındaki stereo-kompleks kristalitleri DSC eğrileri ile analiz edilmiştir. Sc-PLA membranlarının yüzey morfolojisini incelemek için SEM karakterizasyonu kullanılmıştır. Karakterizasyon sonuçları, membranların yüzeyinin morfolojisinin, membranların

pürüzlülüğünde ve ardından su temas açısında (WCA) önemli bir rol oynadığını göstermiştir. Yüksek pürüzlülük, WCA'nın iyileştirilmesinden yana olduğu sonucuna varılmıştır [24].

Gore ve Kandasubramanian (2018) yaptıkları çalışmada, yüzeyi modifiye edilmiş nanokil kullanarak, heterojen ıslanabilir özellikte ve biyolojik olarak parçalanabilen bir PLA Janus kumaşı oluşturulmuştur. Janus kumaş, in-situ yöntemi ile üretilmiştir. Süperhidrofobik ve süperoleofilik özelliği olmakla birlikte düşük buz yapışmasına sahiptir. %99,16'lık yağ-su ayırma verimliliğine sahiptir ve 30 kez yeniden kullanılabilir yıkama döngüsüne sahiptir. Aynı zamanda elde edilen Janus kumaşı, ayrıştırma bulamacından oluşan kurum içi geliştirilmiş bir biyotik sistem altında, oda sıcaklığında günde %2,79 (%0,5) oranında 28 günde %78 ağırlık kaybıyla mikrobiyal ve hidrolitik biyolojik bozunma göstermektedir. Biyolojik olarak parçalanan numunelerin FESEM analizi, Gram-pozitif *Bacillus polymyxa* bakterisinin varlığını ortaya çıkarmıştır. FTIR çalışması ile, Janus kumaş numunelerinde PLA, nanokil ve pamuğun mevcut olduğu ve böylece fonksiyonel gruplarını doğruladığı sonucuna varmıştır. Geliştirilen Janus kumaşının, bozunmayan sentetik malzemelerle karşılaştırıldığında ağır yağların ve atık organik solventlerin verimli bir şekilde emilmesi için yeterli bir biyolojik olarak parçalanabilen malzeme olarak etkili bir şekilde kullanılabileceği sonucuna varmışlardır [25].

Zhang ve diğerlerinin (2013) yaptığı çalışmada, yağ-su karışımını ayırabilmek için süperhidrofobik pamuklu tekstillerin üretilmesi için çözelti harmanlama yöntemi kullanılmıştır. Modifiye edilmiş ZnO nanoparçacıkları ve PS içeren süperhidrofobik ince kompozit film oluşturulmuştur. Tek adımlı bir prosedür kullanılarak hazırlanan pamuklu tekstil yüzeyi süperhidrofobik özellik göstererek yağ-su karışımlarının ayırımında başarı göstermiştir. ZnO nanoparçacıkları ve PS ile ince kompozit film oluşturularak hazırlanmış pamuklu tekstil numunelerinin yüzey morfolojileri sırasıyla SEM ve TEM kullanılarak karakterize edilmiştir. Pamuklu tekstillerin işlem öncesinde ve sonrasındaki kimyasal yapısı FTIR ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılarak analiz edilmiştir. WCA ölçümü için ticari bir temas ölçer kullanılmıştır ve pamuklu tekstillerin her biri üzerinde en az beş farklı pozisyondan alınan ölçümlerin ortalaması alınarak WCA belirlenmiştir [26].

Literatür araştırması Çizelge 2.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. Literatür araştırmasının özeti

Araştırmacı	Sentezlenen Kompozit	Yöntem	İncelenen Parametre	İnceleme Yöntemi	Sonuç
Farha ve diğerleri [8]	PS/ZnO	Sol-jel	Termal kararlılık, bozunma yüzdesi	SEM-EDX TGA DSC	ZnO'nun yapıda bozunma için koruyucu bir bariyerin yanı sıra verimli bir ısı sinkeri olarak rol oynadığı sonucuna varılmıştır.
Shimpi ve diğerleri [10]	PS/PLA ve PS/PLA/OMMT	Ultrason destekli çözelti harmanlama	Termal stabilite, Mekanik dayanım, Yüzey morfolojisi, Bozunma özellikleri	SEM FTIR TGA	Sentezlenen nanokompozitler 28 gün boyunca gözlemlenmiştir ve yapıdaki aspergillus niger mantarının mekanik özelliklerde azalmaya yol açtığı sonucuna varılmıştır. Sentezlenen PS/PLA/OMMT kompozitlerinde OMMT'nin varlığı ile PS/PLA kompozitlerine kıyasla biyobozunmanın arttığı gözlemlenmiştir.
Wang ve arkadaşları [14]	PAM/PS	Ekstrüzyon işlemi	Emme kapasitesi, gözenekli yapı	BET FTIR SEM	Kullanılmış petrol ve simüle edilmiş deniz suyunun olduğu karma sistemde, sentezlenmiş olan PAM/PS membranı önemli derecede yağ-su ayırma özelliği göstermiştir.
Guo ve arkadaşları [15]	PDMS/FA/PVP	Sol-jel yöntemi	Mekanik dayanıklılık, yüzey morfolojisi	FESEM FTIR NMR XPS	Yağ-su ayırımı için yüksek düzeyde hidrofobik özellikteki modifiye edilmiş pamuklu kumaş, asidik, alkali ya da tuzlu ortamlar da dahil olmak üzere zorlu koşullarda, deniz suyu ve atık su gibi petrolle kirlenmiş ortamlara karşı yüksek ayırma verimliliği göstermiştir.

Çizelge 2.1. (devam) Literatür araştırmasının özeti

Shan ve arkadaşları [17]	PS/karbon nanotüp (CNT)	Faz inversiyon yöntemi	Yeniden kullanılabilirlik, tekstillerin kendi kendini temizleme özelliği, yağ-su ayırma	FTIR SEM TGA UV-VIS	PCF, petrol sızıntısı giderilmesinde ve kimyasal kazaların iyileştirilmesinde büyük potansiyel göstermiştir.
Zhang ve arkadaşları [18]	ZnO/ Oktiltrietoksisila @PGMA/ Pamuk	İmmobilizasyon	Islanabilirlik, yüzey yapı morfolojisi, mekanik ve kimyasal direnç, yağ-su ayrımı	FESEM FTIR XPS	Bu çalışma sonucunda gelişmiş yağ-su ayırma performansı ile düşük maliyetli ve yeni bir modifiye edilmiş pamuk malzeme elde edilmiştir.
Tianchi ve arkadaşları [19]	FAS-MWCNT @PLA	Çözelti harmanlama	Yapı, Yağ-su ayırma	FTIR SEM OCA XPS WCA	Süperhidrofobik ve süperoleofilik özellikte olan kumaşlar %99,5 ayırma verimliliği göstermiştir.
Agarwal ve Saraswat [20]	PC/PS/ ZnO	Çözelti harmanlama	Yapısal ve optik özellikler	SEM TEM UV-Vis XRD	Kütlece %3 ZnO katkılı 50:50 PC/PS nanokompoziti için en düşük enerji bant aralığı oluşmuştur. Kırılma indisinin ZnO oranının artması ile artış gösterdiği sonucuna varılmıştır.
Chae ve Kim [21]	PS/ZnO	Çözelti harmanlama	Termal stabilite, çekme mukavemeti	FESEM TEM TGA UV-Vis XRD	%5 ZnO katkılı nanokompozit camsı geçiş sıcaklığını artırmıştır. TGA analizinde ZnO içeriğinin artması ile PS'nin termal stabilitesinin artış gösterdiği sonucuna varılmıştır. ZnO içeriğinin artması UV geçirgenliğini azaltmıştır. Kütlece %5'lik ZnO içeriğinde çekme modülünde gelişme sağlanmıştır.

Çizelge 2.1. (devam) Literatür araştırmasının özeti

Wang ve diğerleri [22]	Cu ₂ O kaplı film	In-situ	Yüzey enerjisi, Yüzey morfolojisi, su/petrol ayırma	XRD SEM XPS	Hazırlanan bariyer denizlerdeki petrol sızıntısı temizliğinde pratik uygulama için gerekli olan mükemmel su basıncı direnci ve iyi korozyon direnci gibi istenen özellikleri de sergilemiştir.
Liu ve arkadaşları [23]	ZnO-Co ₃ O ₄ kaplı membran	Hidrotermal sentez yöntemi	Yağ-su ayırma	OCA SEM XRD WCA	Geliştirilen bu ZnO-Co ₃ O ₄ örtüşen membran ile endüstriyel atık su arıtımı, evsel atık su arıtımı uygulamaları için büyük potansiyel gösterdiği sonucuna varılmıştır.
Su ve arkadaşları [24]	Sc-PLA	Çözücü kaynaklı olmayan faz ayırma yöntemi	Kristalleşme davranışı, pürüzlülüğü ve ıslanabilirliği, Yağ-su ayırma	FESEM XRD DSC	Bu çalışma ile biyolojik olarak parçalanabilen yağ-su ayırma malzemeleri hazırlamak için Sc-PLA membranı kullanarak yeni ve çevre dostu bir yöntem sunulduğu sonucuna varılmıştır.
Gore ve Kandasubramanian [25]	Nanokil/ PLA	In-situ	Yüzey morfolojisi, biyolojik bozunma	FESEM FTIR WCA	Geliştirilen Janus kumaşının, bozunmayan sentetik malzemelerle karşılaştırıldığında ağır yağların ve atık organik solventlerin verimli bir şekilde emilmesi için yeterli bir biyolojik olarak parçalanabilen malzeme olarak etkili bir şekilde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.
Zhang ve arkadaşları [26]	Modifiye-ZnO/ Polistiren	Çözelti harmanlama	Yüzey morfolojisi, su üzerindeki yağın toplanabilirliği	FTIR SEM TEM XPS WCA	Süperhidrofobik pamuklu tekstillerin üretilmesi ile yağ-su karışımını ayrılması gerçekleştirilmiştir.

Literatür araştırmalarına göre, ZnO katkılı PS nanokompozit malzemelerin elde edildiği çalışmalara sıklıa rastlanmaktadır. Yapılan çalışmalarda, biyobozunurluk özelliğini sağlayan PLA polimeri ile ZnO katkısı bir arada kullanılmamış olup, çoğunlukla nanokompozit elde etme yöntemi olarak eriyik harmanlama yöntemi ve çözelti harmanlama yöntemi kullanılmıştır. Yapılan bu çalışmada ise, çözelti harmanlama ve in-situ yöntemleri kullanarak ZnO katkılı PLA/PS nanokompozit malzemeler  retimiř olup, biyobozunurlukları ve yağ-su ayırma etkinlikleri incelenmiştir. Nanokompozitler in-situ ve çözelti harmanlama üretim yöntemleri kullanarak sentezlenmiş ve üretim yöntemleri kendi içinde kıyaslanmıştır. Yapılan alışmada PLA/PS/ZnO nanokompozitlerinin yağ-su ayırma etkinlikleri tekstil yüzey kaplaması ve PU süngere emdirme yöntemi kullanarak incelenmiştir.

3. POLİMERLER VE POLİMERİK NANOKOMPOZİTLER

Bu bölümde polimerler, kompozitler, nanokompozitler, polimerik nanokompozitlerin sentezleme yöntemleri, PS, PLA ve ZnO hakkında teorik bilgiler verilmiştir.

3.1. Polimerler

Polimer “monomer” adı verilen çok sayıda küçük parçaların bir araya gelerek oluşturduğu uzun zincirler şeklinde yüksek molekül ağırlıklı yeni yapılardır. Monomerler en az iki diğer monomer ile birleşerek polimerleri oluşturmaktadır. Bu birleşime polimerleşme denmektedir [27].

Monomerler birbirine kovalent bağ ile bağlanmaktadır. Kovalent bağ iki molekülün bir veya birden fazla elektron paylaşılmasıyla birbirine bağlanmasıdır. Monomerlerin birleşmesiyle oluşan bağ sayısı polimerin kimyasal yapısı belirlenir.

3.1.1. Polimerlerin sınıflandırılması

Elde edilme yöntemine göre polimerler

Elde edilmesine göre polimerler; doğal, sentetik ve yarı sentetik olmak üzere üç çeşittir. Doğal kaynaklı polimerler doğada kendiliğinden bulunur ve canlı varlıkların yapılarında üretilirler. Genellikle su bazlı polimerlerdir. Selüloz, DNA, RNA, protein, kauçuk ve ipek doğal polimerlere örnek olarak verilebilir. Sentetik polimerler, doğal polimerlerin yapılarının değiştirilmesi ile kimyasal tepkimelerin yardımıyla petrokimyasal yağ ve türevlerinden sentezlenir. Polistiren, polietilen, naylon, teflon sentetik polimer örnekleridir [28].

Kaynağına göre polimerler

Kaynağına göre iki çeşit polimer bulunmaktadır. Bunlar organik polimerler ve inorganik polimerlerdir. Organik moleküllerden oluşmuş, yapılarında C, H, O atomları bulunduran polimerler organik polimerler adını almaktadır. Selüloz, poliester, polietilen, proteinler organik polimer örnekleridir. Kimyasal yapılarında karbon atomu olmayıp, periyodik cetveldeki IV-VI grubunda bulunan elementlerden bulunduran polimerlere inorganik

polimerler denir. Bu polimerlere örnek olarak silikatlar ve silikonlar verilebilir [29].

Zincir Şekline Göre Polimerler

Zincir yapılarına göre polimerleri, düz zincirli, dallanmış ve çapraz bağlanmış olmak üzere üç grupta sınıflandırabiliriz.

Düz zincirli polimerler art arda birbirine bağlanarak ana zincir oluşturur. Doğrusal bir yapıdadır. Düz zincirli polimerlerde ana zincirler kovalent bağ ile başka bir ana zincire bağlı değildir. Düz zincirli polimerlere örnek olarak Teflon verilebilir [30].

Polimerlerin ana zincirlerine, kendi kimyasal yapısına benzer, dal görüntüsünde olan, diğer zincirler kovalent bağlarla bağlanır ve dallanmış polimerleri oluşturur. Bu dallar, yan zincirler olarak adlandırılır. Yan zincirler yan tepkime ve ikincil tepkimeler sonucunda oluşurlar ve uygun sıcaklık aralığında polimeri daha güçlü hale getirirler. Yan dallar sebebiyle kristallenme eğilimi azdır. Dallanmış zincirler, düz zincirli polimerler ile benzer özellikler göstererek benzer çözücülerde çözülebilirler. Polietilen, bu polimerlere örnek olarak verilebilir.

Çapraz bağlı polimerlerin bağlarında birden fazla ana zincir bulunur. Böylece polimerlerin molekülleri arasında kovalent bağlı, dallanmış ya da doğrusal zincirler oluşur. Çapraz bağlı polimerler, dallanmış ve düz zincirli polimerlere kıyasla daha güçlü ve kararlı yapıdadır. Bunun sebebi çapraz bağlı polimerlerin, diğer polimer zincirleri arasındaki kuvvetlerden daha güçlü kovalent bağlar oluşturmalarıdır. Çapraz bağlı polimerler uygun çözücü içerisinde şişerler, çözünmezler. Çapraz bağ nedeniyle hareketliliğini kaybeden polimer zincirleri eriyemeyeceği için kalıpla da şekillendirilemezler [31,32].

Monomer şekillerine göre

Polimerleri monomer şekillerine göre homopolimer, kopolimer, terpolimer olarak 3 sınıfa ayırabiliriz.



Şekil 3.2. Ardışık kopolimer zincirinin yapısı

Blok kopolimer

Blok kopolimerler kimyasal yapısı farklı iki monomer zincirinin uçlarından birbirine bağlanması ile oluşur (Şekil 3.3.) Oluşan kopolimerin özellikleri ile kendisini oluşturan monomerlerin özellikleri benzer yapıdadır.



Şekil 3.3. Blok kopolimer zincirinin yapısı

Aşı kopolimer

Aşı kopolimerler zincir sonları yerine başka bir yerden birbirlerine bağlanarak oluşurlar (Şekil 3.4.). Bağlanan bu iki polimer zincirinin kimyasal yapısı birbirinden farklıdır. Aşı kopolimerin özellikleri kendisini oluşturan monomerlerin özellikleri ile benzer yapıdadır.



Şekil 3.4. Aşı kopolimer zincirinin yapısı

Kopolimer zincirinde, kimyasal yapısı birbirinden farklı olan üç monomer bulunuyorsa bu polimere termopolimer denir. Tersiyer kopolimerlere bütadien, akrilonitril ve stirenden oluşan ABS olarak adlandırılan ticari kopolimerler örnek olarak verilebilir [33].

Isıya karşı direncine göre polimerler

Isıya karşı gösterdikleri dirence göre polimerler termoset, termoplastik ve elastomer olarak üç grupta incelenirler. Termoplastikler ısı ile kolayca şekil alabilen, sonrasında soğutulduğunda ısıtılarak yeniden şekillendirilebilen polimerlerdir. Bu özelliklerinden dolayı piyasada talebi yüksektir. Termoplastikler genel olarak doğrusaldır ve az dallanmış

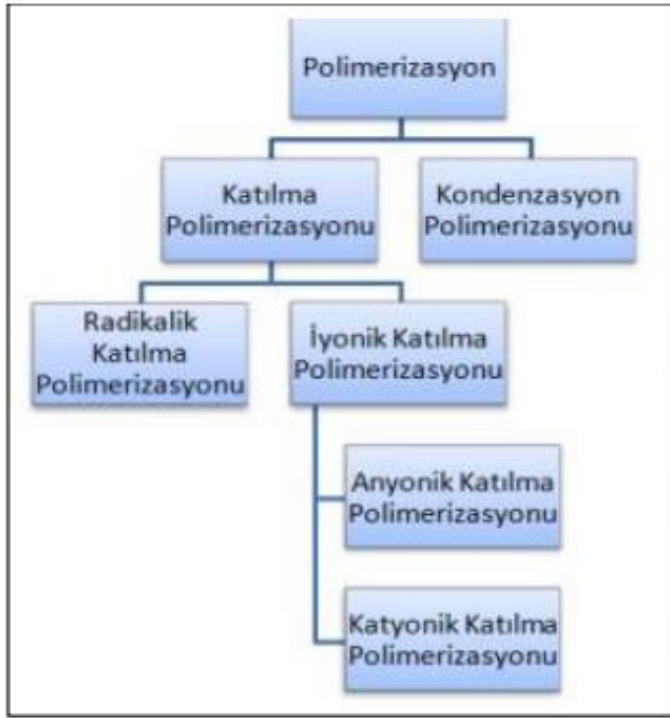
yapılardan oluşurlar. Polistiren, polietilenler termoplastikler arasında yaygın olarak kullanılan polimerlerdir.

Termoset polimerler ise termoplastiklerin aksine ısıtıldıktan sonra eski haline getirilemezler ve yeniden şekil verilmesi mümkün değildir. Çözücüde çözünemezler. Bunun sebebi çok miktarda çapraz bağ içeriyor olmalarıdır. Fazla çapraz bağ içermelerinden dolayı dayanıklı, kararlı ve uzun ömürlü yapıları vardır. Poliüretanlar ve epoksiler termoset polimerlere örnek olarak verilebilir. Bu polimerler endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır.

Sentetik kauçuklar olarak da bilinen elastomerler esnek özellik gösterirler. Çapraz bağ içerdiklerinden dolayı termoset yapıda oldukları bilinmektedir. Isı etkisi altında yumuşarlar ve büzüşme özelliği gösterirler. Oda sıcaklığında düşük gerilim ile en az iki kat olarak uzunlukları artar fakat gerilim etkisi kaldırıldığında eski haline geri dönerler. Stiren-bütadien kauçuğu otomotiv sektöründe kullanılan ve ilk üretilen elastomer türü olarak bilinmektedir [34].

Sentezlenme yöntemlerine göre polimerler

Polimerlerin sentezlenme yöntemlerine göre iki ana mekanizması vardır. Bunlar basamaklı polimerizasyon ve katılma polimerizasyonudur (Şekil 3.5). Basamaklı polimerizasyonda polimerleşme ortamında olan farklı boyutlardaki tüm moleküller birbiri ile reaksiyona girebilir. Bu polimerizasyon türünde polimer zincirleri yavaş bir şekilde ve adım adım büyür. Polimerizasyonun sonuna doğru yüksek mol kütlesi olan polimerler elde edilir. Katılma polimerizasyonunda ise polimer zincirinin büyümesi, monomerlerin aktif merkeze teker teker olacak şekilde katılması ile gerçekleşir. Polimerizasyon süresince zincir büyüklüğünde fazla bir değişim olmaz [35].



Şekil 3.5. Sentez yöntemine göre polimerler

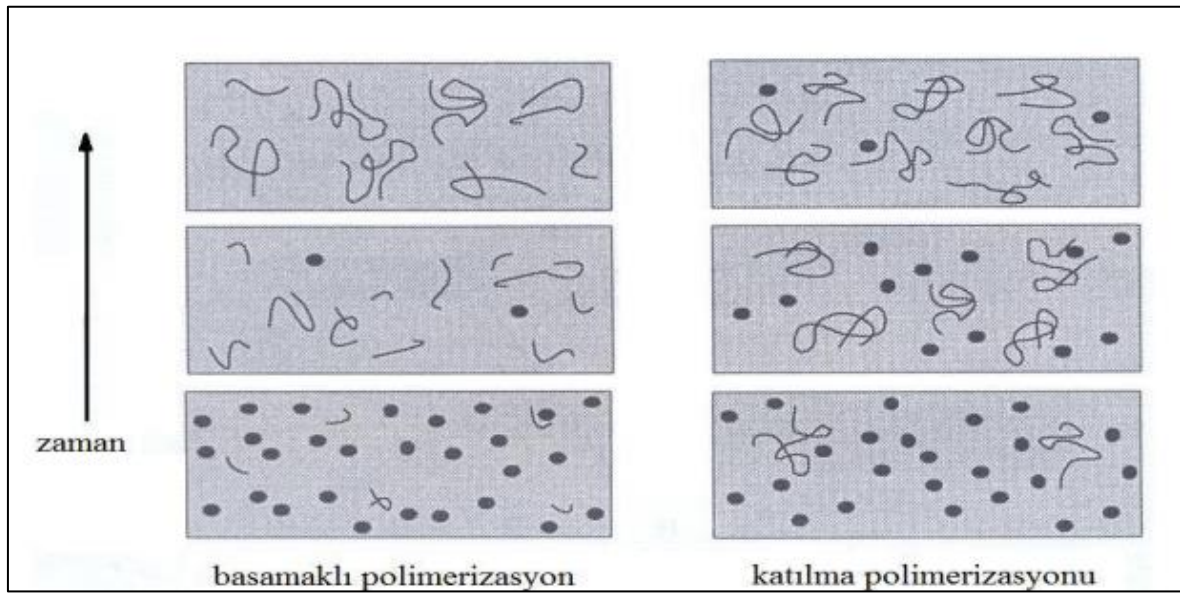
Basamaklı polimerizasyon

Basamaklı polimerizasyon genel olarak kondenzasyon, Michael katılması, Friedel-Crafts katılması gibi organik tepkimelerle gerçekleşir. Basamaklı polimerizasyon için en uygun tepkimeler kondenzasyon tepkimeleridir. Ayrıca endüstride sıklıkla kullanılmaktadır. Bu nedenle basamaklı polimerizasyona aynı zamanda kondenzasyon polimerizasyonu da denmektedir. Uygun fonksiyonel grupları olan iki monomer biraraya gelerek, yapılarında bulunan küçük bir molekülün ayrılmasıyla birleşirler ve bu şekilde kondenzasyon tepkimeleri oluşmaktadır. Kondenzasyon tepkimelerinin gerçekleştiği moleküllerde genel olarak -OH, -NH₂, -COOH gibi fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. Kondenzasyon sırasında H₂O, HCl, NH₃ gibi küçük moleküller yapıdan ayrılmaktadır.

Basamaklı polimerizasyon gerçekleşirken polimer zincirleri monomer, dimer, trimer şeklinde fonksiyonel gruplar üzerinden ilerleyen tepkimeler ile yavaş yavaş büyürler. Böylece polimerizasyonun son aşamalarında yüksek molekül kütleli polimer elde edilir.

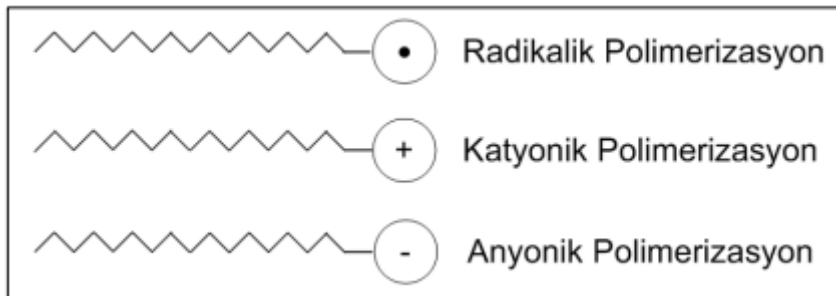
Katılma polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç adımda meydana gelmektedir. Bu polimerizasyonda monomer molekülleri aktif bir merkeze sırayla katılarak polimer zincirini oluştururlar. Polimerizasyonun tüm aşamalarında ortamda yalnızca yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş olan monomerler bulunur. Bunun sebebi zincir büyümesi ve sonlanmasının eş zamanlı olarak ilerlemesidir. Basamaklı polimerizasyon ve katılma polimerizasyonun karşılaştırılması Şekil 3.6’da verilmiştir.



Şekil 3.6. Basamaklı polimerizasyon ve katılma polimerizasyonunun karşılaştırılması

Katılma polimerizasyonu üç şekilde gerçekleşmektedir. Bunlar radikalik, anyonik ve katyonik katılma polimerizasyonudur (Şekil 3.7).

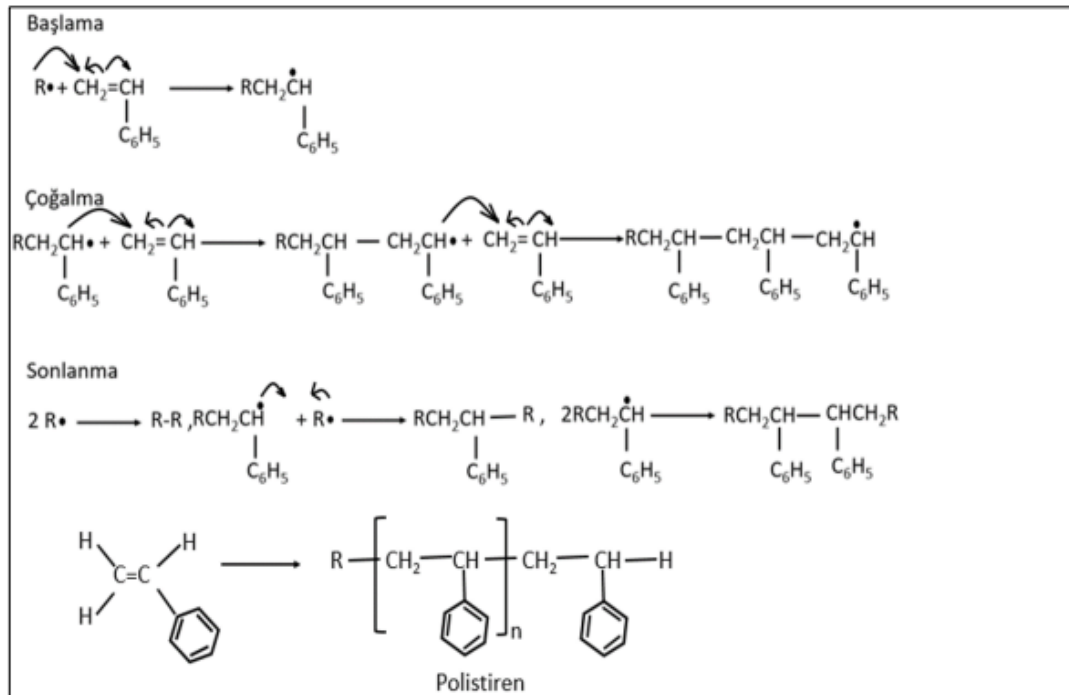


Şekil 3.7. Radikalik, katyonik ve anyonik katılma polimerizasyonlarının aktif zincirleri

Radikalik katılma polimerizasyonu sırasında serbest radikaller uygun kimyasal maddeler ve ısı, ışın gibi fiziksel faktörler kullanılarak polimerizasyon ortamında oluşturulabilirler. Radikalik katılma polimerizasyonu başlama, büyüme ve sonlanma olarak üç aşamada gerçekleştirilir. Başlangıç aşamasında serbest bir radikal başlatıcıdan uzaklaştırılır. Uzaklaştırılan bu radikale birinci radikal adı verilir ve bir monomere bağlanır. Bu monomer aktif bir merkez olmasının yanı sıra serbest bir radikaldir.

Monomerler büyüme aşamasında hızlı bir biçimde serbest radikallere katılmaktadır. Serbest radikal kendisine en yakında olan çift bağlı karbon atomuna sahip monomere elektron koparak monomerle tek bağ kurar ve böylece yeni bir aktif merkez oluşturur. Yeni aktif merkez başka bir monomerle tepkimeye girerek işlemlerin sürekli devamı sonucunda uzun yapıda polimerik aktif zincirler oluşur. Radikallerin yok edilmesi ile polimer zincirinin büyümesi sona ermiş olur. Sonlanma aşamasında aktif polimer zincirleri ortamda bulunan herhangi bir molekül ile birleşirler ve bu tepkimelerle aktif zincirler aktifliklerini yitirmiş olurlar.

Radikalik katılma polimerizasyonunun aşamaları aşağıdaki Şekil 3.8’de de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Polistirenin radikalik katılma polimerizasyonu

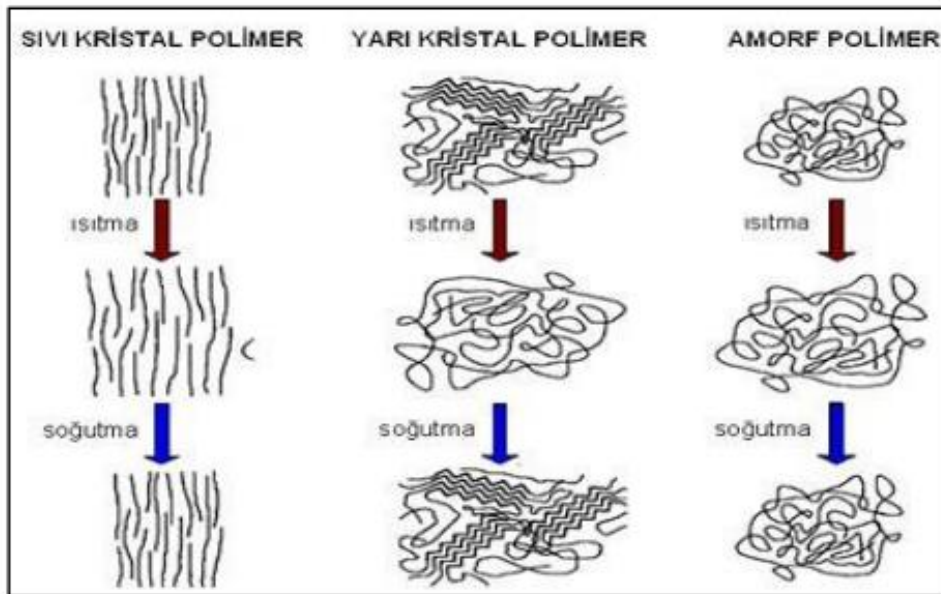
3.2. Polimerlerin Özellikleri

Polimerlerin kristallenme, ısı, çözünürlük, mekanik ve optik özellikler gibi fiziksel özellikleri vardır.

3.2.1. Polimerlerde kristalleşme

Polimerler zincir yapılarına göre; amorf, yarı kristal ve kristal olarak bulunabilmektedirler. Polimerlerin çoğu kristal katı ve yüksek viskoziteli sıvı amorf yapı karışımlardan oluşur. Çoğunlukla tekrarlanan birimleri küçük yapıda ve aynı büyüklükte olan zincirler kristalleşebilirken, birimleri birbirinden farklı büyüklükte ve belli bir düzen olmaksızın bağlanarak oluşturulan zincirler kristalleşemez.

Kristallenme eğilimi polimerler için çok önemlidir. Çünkü polimerlerin kristallenme dereceleri; ısı, mekanik vb. özellikleri de ciddi anlamda etkilemektedir. Kristal yapı polimerlerin sertlik, ısı ve mekanik dayanım özelliklerini etkilemektedir. Polimer zincirine bağlı gruplar, çapraz bağlar, esnek olmayan zincirler, sert ve halkalı gruplar kristallenmeyi güçleştiren nedenlerdir [34]. Polimerlerin morfolojik yapıları Şekil 3.9’da gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Polimerlerin morfolojik yapıları

3.2.2. Polimerlerde çözünürlük

Zincir dallanmaları, çapraz bağlar, kristallik, moleküler ağırlık gibi özellikler polimerlerin çözünürlüğünü etkilemektedir. Dallanmış polimerler doğrusal polimerlere kıyasla daha kolay çözünürler. Doğru çözücü seçimi, karıştırma, ısıtma gibi durumlar çözünmeye etki etmektedir. Çapraz bağlı moleküller çözünmezler. Belli bir derecede şişerek jel haline geçmektedirler. Çözücülerden etkilenmeyen polimerler, zincirleri arasında çok sayıda çapraz bağa sahip olanlardır. Kristal yapı çözünürlüğü etkileyen bir diğer özelliktir. Yüksek kristallığe sahip doğrusal polietilenin erime noktası 135°C civarında olmasına rağmen bazı çözücülerde yaklaşık 100 °C’de çözünebilmektedir. Polimerlerin zincirleri arası bağlanma kuvveti ne kadar fazla ise çözünmesi de o kadar zorlaşmaktadır [36].

3.2.3. Polimerlerde mekanik özellikler

Polimer malzemelerin farklı yapı ve özellikte olmaları endüstride kullanım alanının geniş olmasına neden olmakla birlikte insan hayatında da önemli bir yere sahip olmalarını sağlamaktadır. Polimerlerin elektriğe karşı gösterdikleri etki ile elektriksel yalıtkan olarak, ısı yalıtımında ve mikrodalga cihazlarının parçalarında kullanılır. Bazı polimerler üstün özellik gösterebilirler ve bu sayede güvenlik camlarının iç katmanlarında kullanılırlar. Ayrıca bazı polimerler biyokimyasal özelliklerinden dolayı insan vücudunda protez ya da çalışmayan organların yerine yapay organ olarak kullanılabilirler. Polimerler mekanik özelliklerine göre sınıflandırılırken bu sınıflandırma keskin bir şekilde olmayabilir. Aynı polimer hem elyaf hem de termoplastik sınıfında olabildiği gibi polyesterden hem elyaf hem de plastik malzeme elde etmek mümkün olabilmektedir [37].

Mekanik özellikleri nedeniyle doğal ürünler yerine kullanılabilen polimerler gerilme ve gevşeme özellikleri açısından dört parametrede incelenmektedir. Bu parametreler; şekil değişimine karşı direnç, kopma kuvveti, kopma uzaması ve esnek uzamadır. Elastomerler kauçuğumsu özellik göstererek düşük camsı geçiş sıcaklığına sahiptir. Şekilsizdirler bu nedenle küçük bir gerilimde bile esnek uzama gösterebilirler. Yapay liflerin kristal oranı yüksektir. Zincirleri arasında yüksek çekim gücü vardır. Aynı zamanda polar moleküllerden oluşmaktadır. Yapay plastiklerin özellikleri elastomerler ve lifler arasındadır. Plastiklerin erime sıcaklıkları ve camsı geçiş sıcaklıkları arasında çok geniş aralıklar bulunur. Sert yapıdaki plastikler sert zincirlere sahiptir bu da şekil değiştirmelerine karşı yüksek

mukavemet göstermelerine sebep olmaktadır [38].

3.2.4. Polimerlerin optik özellikleri

Polimerlerin parlaklık, matlık, saydamlık gibi nitelikleri malzeme yüzeyi ile ilgili optik özellikleridir. Yüzeyin düzgün ve homojen olması mat görünüme neden olur. Yansıyan ışığın malzemenin içinden geliyormuş gibi görünmesinden dolayı yüzey mat kalmaktadır. Malzeme yüzeyi pürüzlü ise ışık yansıtılarak görünür. Yüzey görünür ve parlak bir yapı oluşmaktadır. Polimerlerde elektron hareketliliği metallere göre daha düşüktür. Işık soğurması görünür bölgede yalnızca elektron titreşimini oluşturur. Elektron akımının olmaması, görünür ışık soğurmasının düşük olması ve ışığı geçirmesi nedeniyle polimerlerin çoğu saydam yapıdadır [38].

3.3. Polimerizasyon Metodları

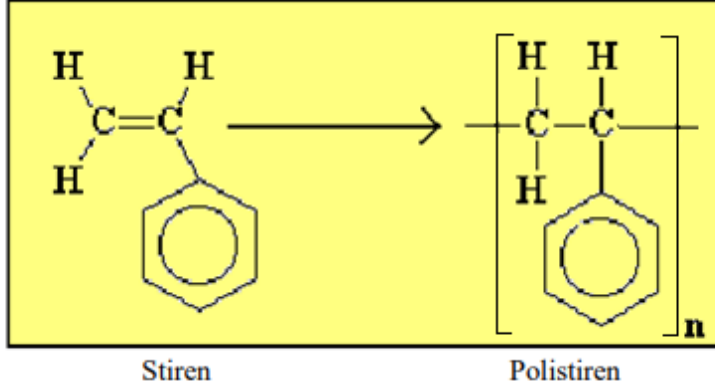
Ticari öneme sahip olan polimerler genellikle radikal katılma polimerizasyonu ile üretilmektedir. Bu polimerizasyon tepkimelerinin birçoğu ekzotermiktir. Bu nedenle polimerizasyonun gerçekleştiği ortam ısınır. İstenmeyen ısı aktarımı, viskozitenin yüksek olmasının ısı aktarımını sınırlaması, yoğunluk ve bu sebeple karıştırmanın zorlaşması gibi durumlar, reaksiyon ortamının özelliklerinin farklılaştığı polimerizasyon yöntemleri kullanılarak giderilmektedir. Bu yöntemler şu şekilde isimlendirilir [27] :

- Kütle (yığın) polimerizasyonu
- Çözelti polimerizasyonu
- Emülsiyon polimerizasyonu
- Süspansiyon polimerizasyonu
- Ara yüzey polimerizasyonu

3.3.1. Kütle (yığın) polimerizasyonu

Kütle polimerizasyonunda monomerler doğrudan başlatıcı, ısı, ışın gibi etkenlerin varlığında polimerleşir. Bu yöntemle herhangi bir çözücü ya da dağıtıcıya ihtiyaç duyulmaz, uygun karıştırma hızı sayesinde yüksek saflıkta polimerleşme gerçekleştirilir. Sıvı, katı, gaz halindeki monomerler kütle polimerizasyonu ile polimerleştirilebilmektedir. Sıvı

monomerlerin polimerleştirilmesi daha fazla tercih edilir. Ortamda saf monomer ve başlatıcı bulunmaktadır. Etilen ve stirenin polimerizasyonu bu yöntemle gerçekleştirilir [39].



Şekil 3.10. Polistiren reaksiyonu

Kütle polimerizasyonu reaksiyonları ekzotermik olduğundan ısı transferi kolay bir şekilde gerçekleştirilebilir. Kütle polimerizasyonunun diğer polimerizasyon yöntemlerine kıyasla bazı üstün özellikleri vardır. Bunlar; polimerizasyonun ekonomik olması, uygulama kolaylığı, polimerizasyon hızının yüksek olması, temiz polimer eldesi ve polimerin doğrudan işlenebilmesi gibi özelliklerdir.

Fakat polimerizasyon sırasında artan viskozitenin ısı aktarımını ve karıştırmayı zorlaştırması kütle polimerizasyonunun dezavantajıdır. Aynı zamanda tepkimeye girmeyen monomerler temizlenmelidir. Bu sebeplerden dolayı büyük oranda üretimi sınırlayan faktörlerdir. Genellikle laboratuvar çalışmaları sırasında kullanılan polimerizasyon yöntemidir.

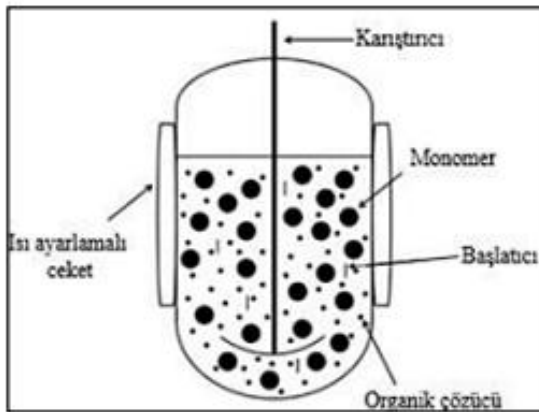
3.3.2. Çözelti polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonu yönteminin başlangıcında polimerizasyon ortamında çözücü, monomer ve başlatıcı bulunmaktadır. Çözelti polimerizasyonunda ilk olarak monomer inert adı verilen reaksiyona katılmayan bir çözücü içerisinde polimerleştirilir. Polimerizasyon ortamı çözücü tarafından seyreltildiği için viskozite düşerek karıştırma işlemi kolaylaştırılır. Bu sayede ısı transferi rahat bir şekilde yapılabilir.

Çözücü seçimi önemli bir parametre olmakla birlikte, çözücünün erime ve kaynama noktası, polimerden uzaklaştırılabilir olması ve sağlığa zararlı olmaması gerekmektedir [34].

Polimerizasyonda kullanılan çözücü monomeri ve başlatıcıyı çözebiliyorsa polimerizasyon homojen olur. Bu şekilde başlar ilerler ve son bulur. Buna homojen çözelti polimerizasyonu denir. Çözücünün monomeri çözüp polimeri çözemediği durumlarda ortamda çözünmemiş halde kalan toz ve tanecikler olur. Bu durumda ortam homojen olamaz ve buna heterojen çözelti polimerizasyonu adı verilir [27].

Çözelti polimerizasyonunda monomer olarak genellikle alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, esterler, alkol ve eterler kullanılır. Monomerlerin birçoğu organik yapıdadır. Bu nedenle çözücü olarak su kullanılamaz. Su yerine kullanılan pahalı organik çözücüler çözelti polimerizasyonunun endüstride kullanım alanlarını büyük ölçüde kısıtlamaktadır [34]. Fakat polimetilmetakrilat gibi bazı polimer su ortamında sentezlenebilmektedir. Çözelti polimerizasyonu Şekil 3.11’de sistemsel olarak gösterilmiştir.



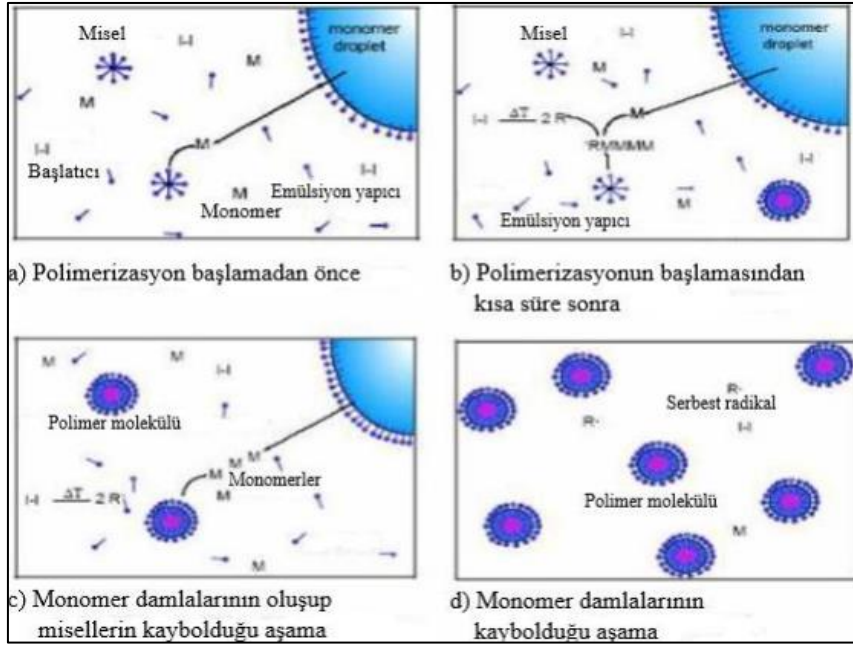
Şekil 3.11. Çözelti polimerizasyonu

3.3.3. Emülsiyon polimerizasyonu

Emülsiyon yapıcı maddeler yardımı ile su içerisinde çözünmeyen ve çok ince bir şekilde dağılmış monomerin polimerleştirilmesi yöntemine emülsiyon polimerizasyonu denir. Dağıtıcı ortam genel olarak su olduğu için sağlıklı ve düşük maliyetli bir yöntemdir. Emülsiyon polimerizasyonunda birbirine karışmayan iki var vardır. Bu polimerizasyonda su, monomer, misel yapıcı ve başlatıcı kullanılır. Monomer sabun gibi yüzey aktif bir madde ile kararlı hale getirilerek damlacık halini alır. Bu damlacıklar misel olarak adlandırılmaktadır. Misellerin bir ucu hidrofobik iken diğer ucu hidrofobik özelliktedir [29]. Emülsiyon polimerizasyonunda, polimerizasyonun yüzey aktif madde varlığında

oluşturulan misel damlacıkların içerisinde yürütülerek gerçekleştirilmesi ile avantajlıdır ve bu özelliği ile süspansiyon polimerizasyonundan ayrılır [40].

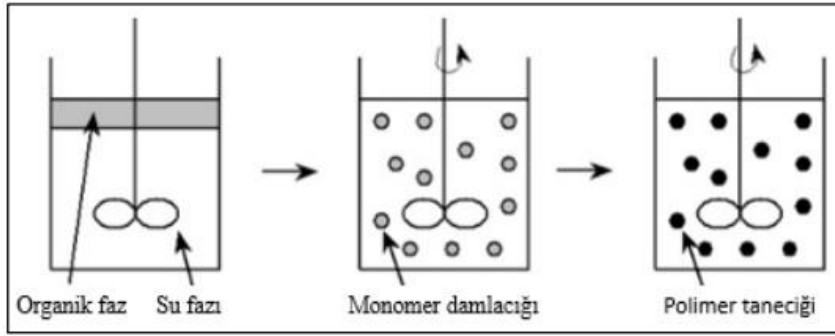
Emülsiyon polimerizasyonunda yer alan maddelerin fazla olması, çok sayıda fiziksel ve kimyasal olayların aynı sistemde gerçekleştirilmesi gibi avantajları vardır. Bu sebeple bu polimerizasyon yöntemi radikalik ve zincir polimerizasyonu için ideal bir yöntem olmaktadır [36]. Emülsiyon polimerizasyonu yöntemi, uygun başlatıcı ve emülsiyon yapıcıların kullanılması ile su içerisinde monomerleri, bu monomerlerin de polimer moleküllerini oluşturması Şekil 3.12’de aşamalı olarak gösterilmiştir [41].



Şekil 3.12. Emülsiyon polimerizasyonu aşamaları

3.3.4. Süspansiyon polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonu monomer ve başlatıcı türleri kullanılarak gerçekleştirilen bir yöntemdir. Bu yöntemde başlatıcı, monomerde (organik fazda) çözülür. Polimerizasyonda dağıtıcı ortam sudur. Suda çözünmeyen monomerlerden olan vinil klorür, bu yöntemle 10-1000 nm çapında olan süspansiyon damlacıkları halinde polimerleştirilebilirler. Süspansiyon polimerizasyonu şeması Şekil 3.13’de verilmiştir [42].



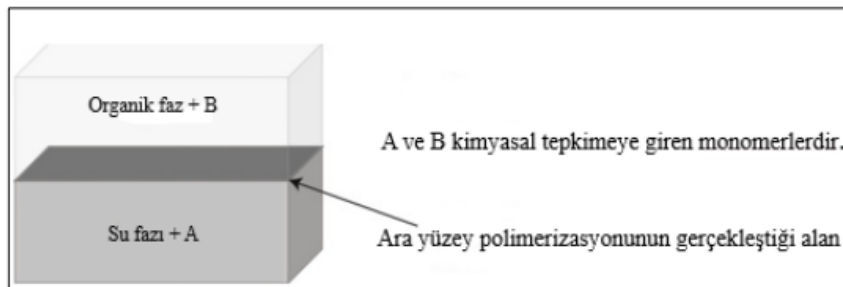
Şekil 3.13. Süspansiyon Polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonu genel olarak termoplastik polimer üretiminde kullanılır.

Bu polimerizasyon yönteminde, reaksiyonların tümü büyük damlacıklarda ya da az miktarda suda çözünen stabilizatörlerde gerçekleştirilir. Reaksiyon sırasında ortamın viskozitesi artarak tanecikleri birbirine yapışır ve birikmeye başlar. Stabilizatörler monomerlerin dağılmasının engeller ve organik faz ile su arasındaki temas yüzeyini azaltarak birikmeye engel olur. Reaksiyon esnasında organik peroksit başlatıcılar damlacıklar içerisinde bulunan radikalleri üretmek için kullanılır, zincir boyutunu kontrol etmek için ise zincir transfer maddeleri kullanılır [43].

3.3.5. Ara yüzey polimerizasyonu

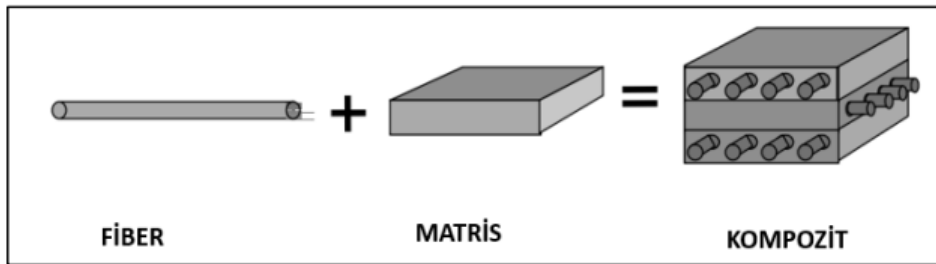
Ara yüzey polimerizasyonu birbiri içerisinde çözünmeyen iki sıvı arasında gerçekleşen polimerizasyon türüdür. Çözücülerden biri bir monomeri çözerken diğeri diğer monomeri çözmektedir (Şekil 3.14). Polimerleşme sırasında karıştırma işleminin iyi olmaması çözücü yüzeyleri arasında katı bir polimer filmi oluşumuna sebep olur. Bu film, çözücü yüzeyleri arasından çekilerek uzaklaştırılabilmektedir. Katı filmin uzaklaştırılması ile yeniden sıvı-sıvı yüzey arası oluşur ve bu şekilde ara yüzey polimerizasyonu devam eder [44].



Şekil 3.14. Ara yüzey polimerizasyonu

3.4. Kompozit Malzemeler

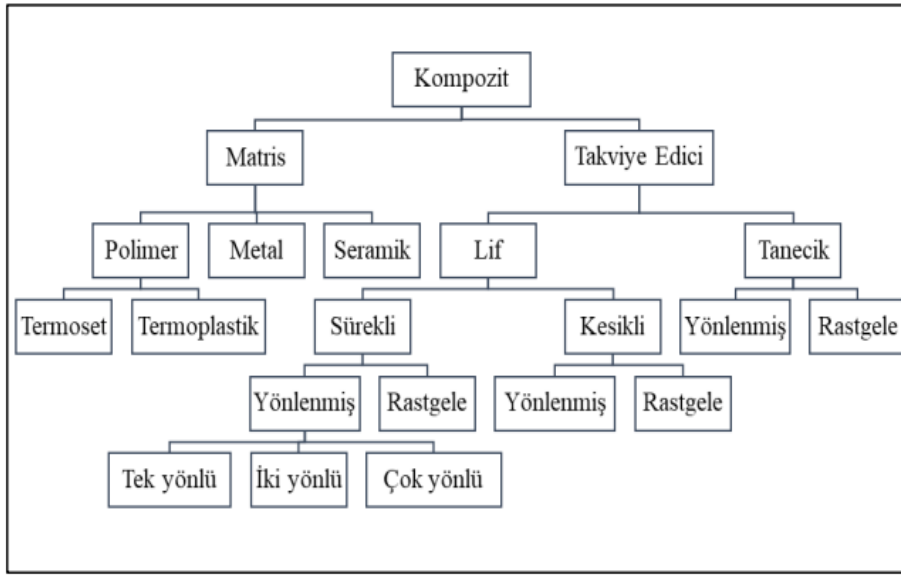
Kompozit malzemeler, iki ya da daha fazla malzemenin, en üstün özelliklerini bir araya getirmek ya da yeni bir özellik oluşturmak için birleştirilmesiyle oluşturulan malzemelerdir. Kompozitler matris ve takviye malzemesi olarak iki bileşenden oluşmaktadırlar. Takviye edici malzeme kompozitin mekanik dayanıklılığını sağlar, matris ise takviye malzemesini bir arada tutarak dış etkenlere karşı korur. Genel anlamda kompozit malzemelerde matris hafif, sünek, düşük dayanımlıdır. Takviye malzemesi sert, yüksek dayanımlı ve rijit özelliktedir [45].



Şekil 3.15. Kompozit malzemenin yapısı

3.4.1. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması

Kompozit malzemelerin sınıflandırılması matris ve takviye malzemesine göre yapılmaktadır. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması Şekil 3.16'da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.16. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması

Takviye malzemesine göre kompozitler

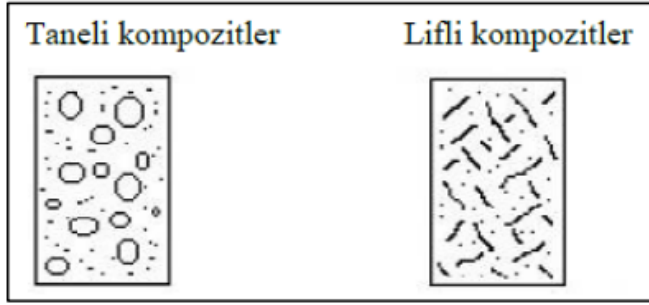
Takviye edici malzemenin geometrik şekline göre sınıflandırma yapılmaktadır. Kompozitler, lif takviyeli ve tanecik takviyeli kompozit malzemeler olarak iki grupta incelenmektedir.

Lif takviyeli kompozit malzeme

Bu kompozitlerde lifler dışarıdan gelen yüklenmeyi kaldırabilen temel bileşen görevindedir. Lifleri istenen geometrik yapıda bir arada tutan çevreyi polimer matris sağlamaktadır. Bu nedenle takviye edici malzeme olan lif matrise göre daha yüksek mekanik dayanımlı olmalıdır [27].

Tanecik takviyeli kompozit malzeme

Tek veya iki boyutlu olan mikroskobik ya da mikroskobik yapıdaki partiküllerin matris ile oluşturdukları kompozit malzemelerdir. Ekonomik kompozitlerdir ancak düşük viskoziteleri ve homojen dağılımındaki zorluk nedeniyle ısıtılamama gibi olumsuz özellikleri bulunmaktadır [46].



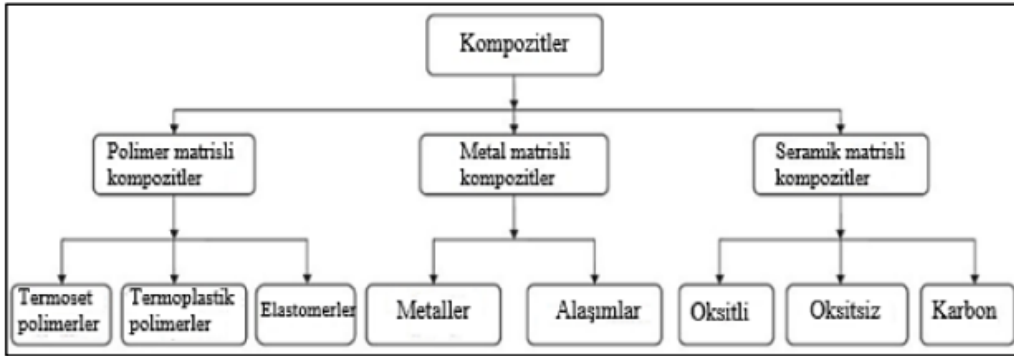
Şekil 3.17. Takviye malzemesine göre kompozit yapısı

Matris türüne göre kompozitler

Matris türüne göre kompozitler üç sınıfta incelenmektedir. Bu kompozitler;

- Polimer matrisli
- Metal matrisli ve
- Seramik matrisli kompozitlerdir.

Matrise göre kompozitlerin sınıflandırılması Şekil 3.18’de gösterilmiştir.



Şekil 3.18. Matrise göre kompozitler

Polimer matrisli kompozitler

Polimer matrisli kompozitler; korozyona dirençli, hafif, işlenmesi kolay ve dayanma ömrü uzun yapılı malzemelerdir. Bu kompozitler, metal ve seramik matrisli kompozitlere oranla daha kolay üretilir. Çünkü üretimi için gerekli olan optimum sıcaklık diğer kompozitlere kıyasla daha düşüktür. Polimer matrisli kompozitler üç grupta incelenebilir. Bunlar; termoset

matrisli, termoplastik matrisli ve elastomer matrisli kompozitlerdir. Termosetler termoplastiklere göre düşük viskoziteli, yüksek kopma dayanımı ve germe modülü, sıvılara karşı direnç gibi özellikleri ile avantajlı durumdadır. Bu olumlu özellikler sayesinde endüstride kompozit eldesinde daha fazla tercih edilirler [27].

Metal matrisli kompozitler

Metal matrisli kompozitler, yüksek sıcaklık koşullarına uyum sağlaması için yapılmıştır. Genellikle metaller ve metal alaşımları yüksek sıcaklıklarda kırılma özelliği gösterir. Bu durum için geliştirilen kompozitler metal fiber ile takviye edilmiş olup, yüksek mukavemet özelliği vererek yüksek sıcaklıkta iki fazın uyumlu çalışmasını sağlar. Matris olarak sünek metaller tercih edilmektedir. Takviye malzemesi olarak nitrürler, oksitler vb. malzemeler tercih edilmesinin sebebi aşınma dayanımı, sürtünme direnci ve rijitlik özelliklerini iletmeleridir. Metal matrisli kompozitler, metallerden daha üstün mekanik özelliklere sahiptir [47]. Metal matrisli kompozitler genellikle uzay ve havacılık alanlarında tercih edilmektedir.

Seramik Matrisli Kompozitler

Seramiklerin kırılma dayanımlarını önlemek için seramiğe bir takviye fazın eklenmesi ile seramik matrisli kompozitler elde edilir. Bir seramik matris ve takviye malzemesinin özellikleri bir araya getirilir. Takviye malzemesi olarak çoğunlukla Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiC, TiC gibi bileşikler kullanılır. Bu kompozitlerin tokluk, mukavemet gibi özellikleri takviyesiz seramiklere kıyasla çok daha yüksek olmaktadır [48]. Askeri amaçlı parçalar, uzay araçları ve zırhlar bu kompozitlerin önemli kullanım alanlarıdır [37].

3.4.2. Kompozit malzemelerin kullanım alanları

Kompozit malzemeler günlük hayatta sıkça karşımıza çıkmaktadır, bunun yanında ticaret, otomotiv, havacılık ve uzay sanayide de yaygın olarak kullanılmaktadır. Cam, cam elyafı, cam dokuma ile poliestere reçineden yapılmış birçok ürün grubu başta yer almaktadır. Otomobillerin gövde ve tamponlarında, teknelerde, bina cephelerinde, ev eşyalarında kullanılırlar. Kompozitlerin havacılık sektöründe kullanılmasının en büyük sebebi hafiflik ve sağlamlık özelliği sağlamasıdır. Havacılık sektöründe kullanım amacının en büyük

faktörü ise daha az yakıt tüketimi sağlayarak yüksek hız ivmesi yakalamaktır. Maddi kazanç dışında, yorulma, ısı direnci, titreşim gibi performans özelliklerinden yararlanılarak avantaj sağlanmaktadır. Bu nedenle uzay ve hava araçlarında kompozit malzeme kullanımı gün geçtikçe daha çok artmaktadır.

3.4.3. Kompozit malzemelerin avantajları

Kompozit malzemeler ısı, elektrik, ses yalıtımı, korozyona dayanıklılık gibi özelliklerinden dolayı geniş kullanım alanına sahiptir. Aynı zamanda düşük yoğunluklu kompozitler malzemeler hafif yapılar için idealdir. Kompozit malzemelerin avantajlı diğer özellikleri şu şekildedir:

- Kolay şekillenme
- Isıya ve ateşe dayanıklılık
- Korozyona ve kimyasal etkilere karşı dayanıklılığının yüksek olması
- Elektriksel niteliklerin kaliteli olması
- Hızlı ve kolay üretim süreci
- Ekonomik ve düşük maliyetli üretim sürecidir [49].

3.4.4. Kompozit malzemelerin dezavantajları

Birçok avantajı ile hayatımızın her alanında karşımıza çıkan kompozit malzemelerin bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlar şu şekildedir:

- Sınırlı raf ömrünün olması.
- Hassas malzeme oldukları için kolay zarar görebilirler.
- Onarımları sorun yaratabilir bu yüzden onarılmadan önce çok iyi temizlenmeli ve sıcak kurutma yapılmalıdır.
- Kompozit malzemelerin üretiminde içeride kalan hava kabarcıkları yorulma dayanımını negatif yönde etkiler [49].

3.5. Nanokompozit Malzemeler

Nanokompozit malzemeler, bir matris içerisinde bulunan 1-100 nm büyüklüğündeki ultra ince inorganik parçacıkların dağılması ile meydana gelen malzemelere verilen isimdir. Nanokompozitin temel amacı, moleküler yapıda çalışmalar yapılarak yeni molekül yapılı makro seviyede yapılar elde etmektir. Bu çeşit kompozitlerde dolgu malzemesi olarak doğal killeri ve sentetik tabakalı silikatlar kullanılmaktadır. Nanokompozitlerin, ısı direncini artırma, yanmayı geciktirme, malzemeye gaz sızma ihtimalinin engellenmesi gibi olumlu özellikleri vardır. Aynı zamanda farklı özellikler katan materyaller içererek sisteme güçlenme, sertlik, iletkenlik gibi avantajlar da katabilir [50,51].

3.5.1. Polimerik nanokompozitlerin özellikleri

Saf polimerler ile kıyaslandığında daha gelişmiş olan polimerik nanokompozitler, mekanik, termal, fizikokimyasal ve optik özellikler bakımından üstün özelliklere sahiptir. Ayrıca, kompozitlere kıyasla daha iyi yanmazlık, ısı kararlılık, elektriksel ve mekanik nitelikleri vardır. Polimerik nanokompozitlerin saf polimerlere kıyasla daha avantajlı özellikleri;

- Yüksek termal ve yapısal kararlılık
- Yüksek optik özellik
- Korozyona karşı yüksek direnç
- Üstün mekanik özellikler
- Düşük yoğunluk
- Geri dönüştürülebilirlik olmak üzere maddeler halinde sıralandırılabilir [2].

3.5.2. Polimerik nanokompozitlerin kullanım alanları

Polimerik nanokompozitler endüstride birçok alanda karşımıza çıkmaktadır:

- Otomotiv sektöründe; iç dış paneller ve yakıt tanklarında mekanik dayanım özelliğinden
- İnşaat sektöründe; borularda ve dış cephelerde mekanik ve termal dayanım özelliklerinden
- Boya endüstrisinde; dış cephe boyalarında termal ve mekanik dayanım özelliklerinden
- Gıda sektöründe; şişe, ambalaj, kutu paketlenmesinde termal ve mekanik dayanım

özelliğinden, düşük gaz geçirgenliğinden

- Elektronik sektöründe; elektronik bileşenler ve devrelerde mekanik dayanım özelliğinden
- Tekstil sektöründe; tente, çadır ve perdelerde UV koruyucu özelliğinden yararlanılarak kullanılmaktadır.

Gıda sanayisinde düşük gaz geçirgenliği özelliği sayesinde paketlenme alanında gıdaların raf ömrünün uzatılması ve tazeliğini korumasını sağladığı için bu alanda uygulamalar geliştirilmektedir. Ayrıca, biyomedikal ürünlerinde düşük gaz geçirgenliği özelliğinden yararlanılarak yapay bağırsak olarak şişirilmiş film halinde kullanılabilmesi için sağlık sektöründe de çalışmalar sürdürülmektedir. Tüm bu çalışmaların yanında bilim insanları, biyolojik parçalanma özelliği olan bir polimere montmorillonit ekleyerek sentezledikleri nanokompozit malzemenin termal ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesinden yararlanmış olup, termomekanik polimer elde etmişlerdir. Bu tür çalışmaların gün geçtikçe artması, polimerik nanokompozitlerin kullanım alanlarını artırarak bu malzemelerin yakın gelecekte çok daha yaygın ve ekonomik olacağını sinyallerini vermektedir [52].

3.5.3. Polimerik nanokompozitlerin sentezlenme yöntemleri

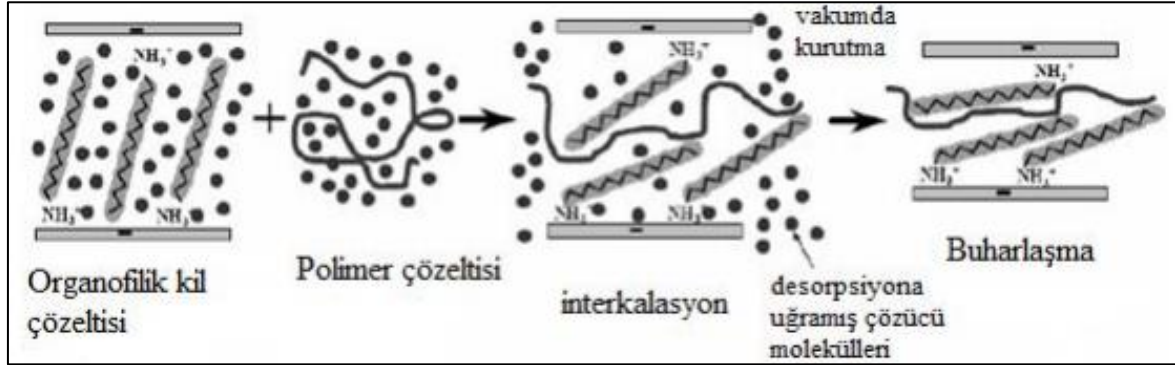
Polimerik nanokompozit sentezinde aşağıda sıralanan sentez yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır:

- Çözeltide harmanlama yöntemi
- In-Situ yöntemi
- Eriyik harmanlama yöntemi
- Sol-jel Yöntemi

Çözeltide harmanlama yöntemi

Bu yöntemde matris olarak kullanılan polimer uygun bir çözücü içerisinde çözülür. Takviye malzemesi de bu çözücü içerisinde dağılmış haldedir. Bu iki malzeme birbiri ile etkileşime sokulur ve takviye malzemesinin tabakaları arasındaki çözücünün yerini çözülmüş haldeki polimer alır. Böylece aralanmış tabakalı nanokompozit yapısı oluşur. Bu yapının oluşumunun tamamlanması için ortamdaki çözücü uzaklaştırılmalıdır. Bu yüzden oluşan

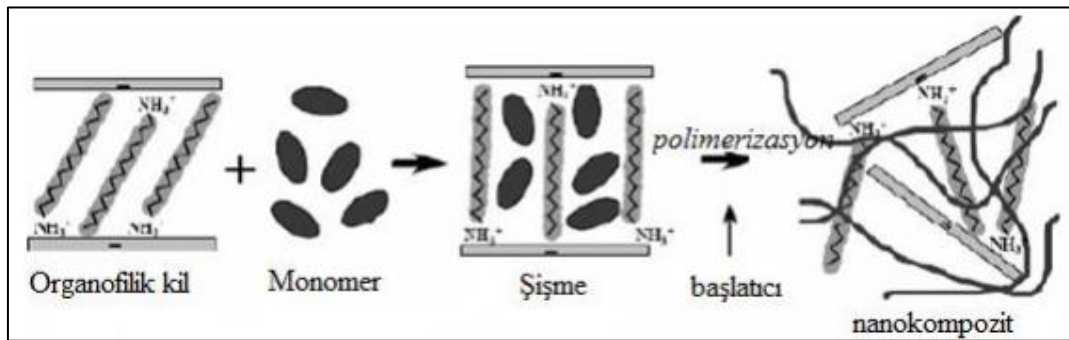
ürün kurutulularak çözücü uçurulur ve polimerik nanokompozit elde edilir. Bu yöntem Şekil 3.19'da gösterilmektedir [5].



Şekil 3.19. Çözeltide harmanlama yönteminin şematik görünümü

In-Situ yöntemi

Bu yöntemin temel prensibi, modifiye edilmiş silikat, monomer çözeltisi içerisinde ya da sıvı monomer içinde şişer. Monomer, silikat tabakasının boşluklarına girer ve daha sonra radyasyon, ısı ve uygun başlatıcı ya da katalizör ile tabakalar arasında polimerizasyon gerçekleşerek polimer oluşumu sağlanır. Bu yöntemin amacı, tabakalar arasındaki mesafenin açılarak bu tabakaların oluşan matris içinde dağılmasıdır [53]. In-situ yöntemi şematik olarak Şekil 3.20'de gösterilmiştir.

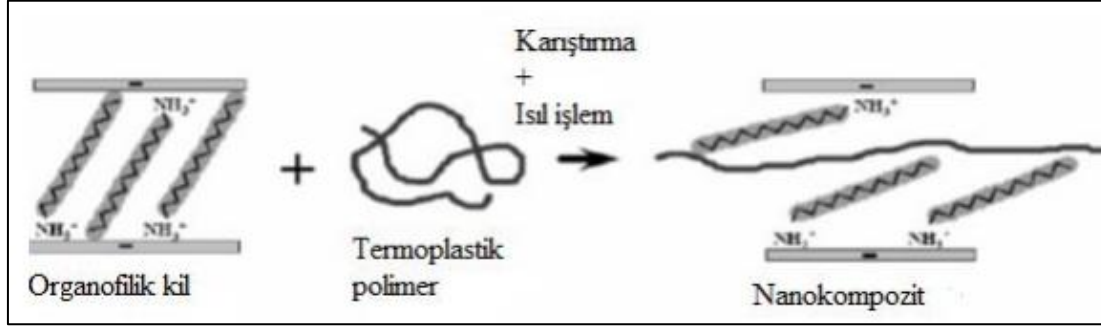


Şekil 3.20. In-situ yönteminin şematik görünümü

Eriyik harmanlama yöntemi

Oldukça sık kullanılan bu yöntemin prensibi, polimer ile organofilik kilin ısıtılması ve kilin polimer çözelti ile karıştırılmasıdır. Eriyik harmanlama yönteminde çözücüye ihtiyaç duyulmamaktadır. Bu sebeple hem çevreci hem de ekonomik olması sebebiyle avantajlı bir

yöntemdir. Çözücü kullanılan sistemlerde killeri çözücüyü daha fazla absorbe ederek polimerin kil tabakaları arasına girmesini zorlaştırır. Bu sebeple eriyik harmanlama yöntemi polimer/kil nanokompozitlerinin sentezinde çoğunlukla tercih edilir [54]. Eriyik harmanlama yöntemi Şekil 3.21’de gösterilmiştir.



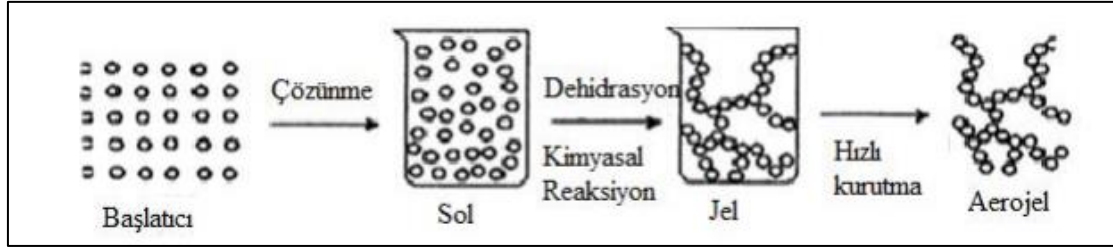
Şekil 3.21. Eriyik harmanlama yönteminin şematik görünümü

Sol-jel yöntemi

Şeklini koruyan sıvıdaki (jel) süspansiyona sol-jel adı verilmektedir. Bu yöntem ile düşük işlem maliyeti olan yeni özelliklere sahip malzemelerin üretimi gerçekleştirilir. Sol-jel işlemi, bir sıvının (sol) kimyasal olarak ilk olarak jel durumuna ve sonraki aşamalarda bir katı oksit malzemeye dönüştürülmesi ile oluşmaktadır [55]. Sol hazırlamada başlangıç materyali olarak genelde; inorganik metal tuzları, metaloksitler vb bileşikler kullanılmaktadır [2]. Sol-jel yöntemi dört basamaktan oluşmaktadır:

- Hidroliz
- Kondenzasyon ve partikül oluşumu
- Partiküllerin büyümesi ve
- Partiküllerin aglomerasyonu sonucu jel oluşumudur.

Sol-jel yöntemi Şekil 3.22’de gösterilmiştir.

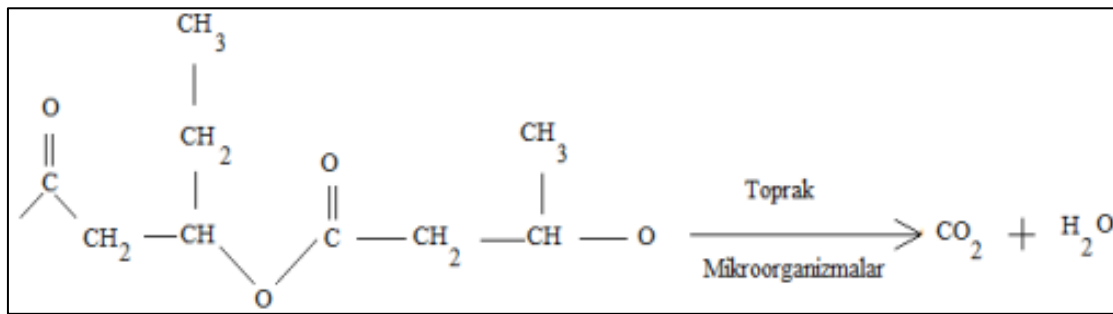


Şekil 3.22. Sol-jel yönteminin şematik görünümü

3.6. Biyobozunur Polimer Nanokompozitler

3.6.1. Biyobozunur polimerler

Biyobozunur polimerler, doğal ve sentetik polimerler olmak üzere iki sınıfta incelenir. Doğal biyobozunur polimerler doğal malzemeler içerir. Polisakkaritler/nişasta, alginat, kitin/kitosan, güçlendirici/destekleyici olarak kullanılanlar şeklinde sıralandırılabilir. Sentetik biyobozunur polimerler, kontrollü şartlarda üretilirler. Bu yüzden genellikle göstereceği davranışlar tahmin edilebilir olup, bozunma hızı, gerilme dayanımı gibi fiziksel ve mekanik özellikleri tekrarlanabilir olan malzemelerdir. Sentetik polimerler doğal olarak parçalanabilir ve malzeme safsızlığı kontrol edilebilir [57]. Biyopolimerler biyolojik olarak parçalanabilir polimerlerdir. Topraktaki bakteriler tarafından hızlıca tüketilerek basit kimyasal maddelere dönüştürülmektedirler. Şekil 3.23’de biyobozunur polimer tepkimesi gösterilmiştir.



Şekil 3.23. Bakteriyel olarak üretilen ve biyolojik olarak parçalanabilen polimer

Poli(laktik asit), poli(kaprolaktam) ve polianhidritler biyobozunur polimer örnekleridir.

3.6.2. Biyobozunur polimer nanokompozitlerin kullanım alanları

Doğal diğer adıyla biyopolimerler biyolojik olarak parçalanma ve yenilenebilir özelliklerinden dolayı sentetik polimerlere göre avantajlıdır. Protein, polisakkarit, lipid gibi doğal kaynaklı biyopolimerler biyobozunur, yenilenebilir, antikanserojen ve çevre dostu olduklarından dolayı petro-kimyasal kaynaklı plastiklerin yerine kullanılabilecek iyi bir alternatiftir [58,59]. Polilaktik asit (PLA), poliglikolik asit (PGA) gibi biyopolimerler tıbbi uygulama alanlarında kullanılan polimer örnekleridir [2]. Selüloz asetat bütirat (CAB) ve selüloz asetat propionat (CAP) plastik uygulama alanlarında kullanılan biyopolimerlere örnek verilebilir [60].

Günlük hayatta kullanım:

Ambalaj sektöründe et, süt, sebze ürünlerinin saklanması için biyopolimer bazlı antimikrobiyal filmler ve yenilebilir film-kaplamalar kullanılır. Biyobozunur özellikle antimikrobiyal şişeler, poşetler, saklama kapları ve diş macunu tüpleri örnek verilebilir.

Endüstriyel alanda kullanım:

Tekstil endüstrisinde kendini sterilize eden kompozit lifler olarak kullanılır. Bunun yanında otomotiv sektöründe kaplama amaçlı kullanılabilmektedir.

Tıp ve sağlık alanında kullanım:

İlaç salınım sistemleri, yapay organ yapımı, doku iskelesi, farmakoloji ürünleri gibi birçok alanda kullanılmaktadır [2].

3.6.3. Polimerik nanokompozitlerin tekstil sektöründeki uygulamaları

Tekstil ürünleri nanoteknoloji sayesinde farklı özellikler kazanarak fonksiyonel hale gelmektedir. Tekstil sektöründe nanoteknolojinin ilk kez kullanılmaya başlanması, nanotaneceklerin bitim işlemleri anında tekstil malzemelerine uygulanmasıyla gerçekleşmiştir. Fakat uygulanan nanotaneceklerin kalıcılığı çok düşük olduğundan dolayı kullanımı sırasında sorunlara yol açtığı görülmüştür. Bu durumun sebebinin nanotanecekler

ile tekstil yüzeyinin yeterli bağ oluşturmamasından dolayı olduğu düşünülmüştür ve tanecikler polimer matrislere hapsedilmiştir. Yani bu şekilde nanokompozit formunda tekstil malzemeleri üretilmeye başlanmıştır. Tekstil sektöründe polimer naonokompozit üretiminin çeşitli kullanım amaçları mevcuttur [61].

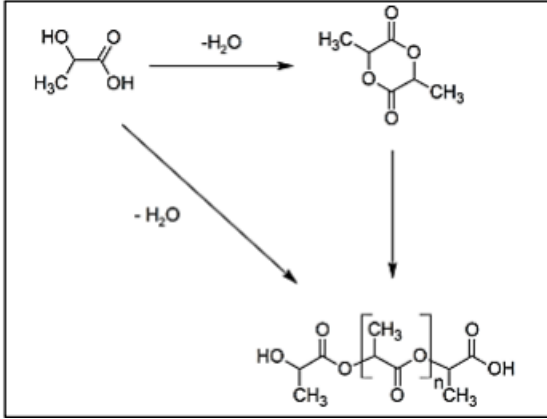
Bu amaçlar şu şekilde sıralandırılabilir:

- Su, yağ, kir iticilik
- Antimikrobiyal özellik
- Biyo uyumluluk
- Biyo katalizörlük
- Geç tutuşma özelliği
- Elektrik iletkenliği
- UV koruma
- Nem alımının düzenlenmesi
- Aşınma dayanımı
- Antistatik özellik kazandırma.

3.7. Polilaktik Asit (PLA)

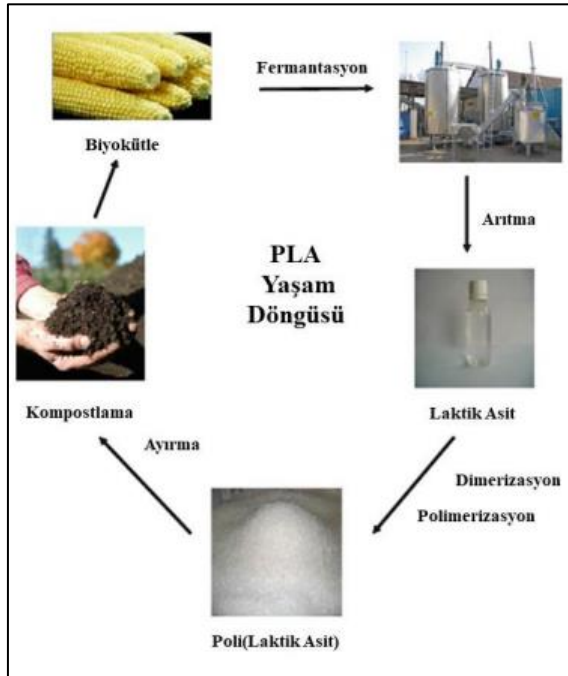
Polilaktik asit (PLA) son yıllarda biyobozunur özelliğinden dolayı oldukça dikkat çekmiştir. Şeker pancarı ya da şeker kamışı gibi bitkilerden üretilen yenilebilen, yapısı amorf olan, rijit termoplastik ve alifatik polimerdir.

Kimyasal formülü $(C_3H_4O_2)_n$ veya $[C(CH_3)HC(=O)O-]_n$ ile gösterilmektedir. PLA'nın kimyasal yapısı Şekil 3.24'de gösterilmiştir.



Şekil 3.24. Polilaktik asidin (PLA) kimyasal yapısı

Polilaktik asit (PLA), biyobozunur ve biyoyoumlu bir polyester olup, mısır, nişasta, buğday ve şeker pancarı bakımından zengin olan ürünler gibi %100 yenilenebilir kaynaklardan üretilir. Petrol bazlı polimerlere göre daha iyi fiziksel, mekanik, optik ve bariyer özellikleri mevcuttur. PLA, medikal, tekstil, ve paketlenme endüstrisinde önemli uygulama alanları olan çok yönlü termoplastik polimer olarak bilinmektedir [60,61]. PLA'nın oluşumunu anlatan yaşam döngüsü Şekil 3.25'de gösterilmiştir.



Şekil 3.25. Polilaktik asit (PLA) yaşam döngüsü

PLA petrol bazlı bazı polimerlerle kıyaslandığında avantajları şu şekilde sıralanabilir:

- PLA'nın şeffaflık özelliği daha iyidir. 540-560 nm arasında görünür ışığın geçişi PS ve polietilen tereftalatdan (PET) daha yüksektir.
- PLA üretimi petrol bazlı polimerlere göre %25-55 daha az enerji gerektirir [62].
- PLA; PS, propilen (PP), polietilen (PE) ile kıyaslandığında elastik ve eğilme modülü daha yüksektir. Darbe dayanımı ve kopma noktası uzama değeri ise daha düşüktür.
- PLA, CO₂, O₂, N₂, H₂O geçirgenlik katsayısı PS'den daha düşüktür ama PET'den daha yüksektir.
- PLA yüksek sıcaklığa maruz kaldığı zaman termal bozunmaya uğramaktadır ve bu sırada laktid monomeri oluşur. Poli(laktik asit) mekanik olarak incelendiği zaman iyi mukavemet özelliğine sahip olduğu anlaşılmaktadır. Fakat kırılğan bir polimer olduğundan bu özelliği kullanım alanını kısıtlamaktadır. PLA'nın daha geniş kullanım alanlarına ulaşması için farklı dolgu malzemeleri, plastikleştiriciler, petrol bazlı plastikler ve biyoplastikler yapılarına eklenerek mekanik özelliklerinin güçlendirilmesi gerekir [11].

PLA'nın fiziksel özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Polilaktik asidin (PLA) fiziksel özellikleri [63]

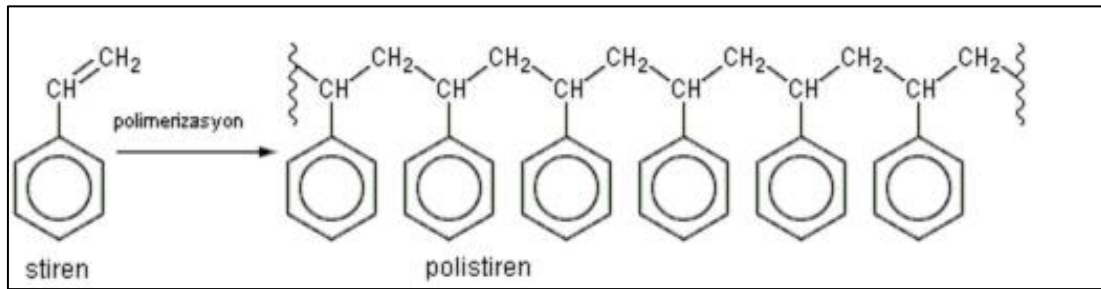
PARAMETRE	METOD	DEĞER
Yoğunluk	Literatür değeri	1,24 g/cm ³
Eriyik akış indeksi	ISO 1133-A (210°C/2,16kg)	8 g/10 dk
Eriyik akış indeksi	ISO 1133-A (190°C/2,16kg)	3 g/10 dk
Stereokimyasal saflık	Total Corbion PLA metodu	%96 (l-izomer)
Dış görünüş	Görsel	Kristal beyaz tanecikler
Rezidual monomer	Toral Corbion PLA metodu	≤ %0,3
Su/Nem	Karl-Fischer kulometri	≤ 400 ppm
Erime sıcaklığı	DSC	155°C
Camsı geçiş sıcaklığı	DSC	55-60°C

3.8. Polistiren (PS)

Polistiren, monomer halindeki stirenin polimerizasyonu sonucu üretilir. 750-1300 stiren

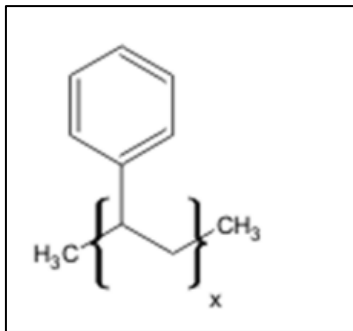
monomeri polistiren zincirini meydana getirmektedir. 100°C'nin altında şeffaf ve katı iken 100°C'nin üstünde yumuşayarak akışkan hale getirilen polistiren kolayca şekillendirilebilen bir plastiktir. PS üretimi ticari olarak ilk Amerika'da 1938 yılında Dow firması tarafından gerçekleştirilmiştir. PS, kristal, antişok ve köpük olarak üç tür halinde üretilir. Kullanım alanları, radyo ve tv kabinleri, gıda ambalajları, buzdolabı parçaları, mutfak gereçleri, masa, sandalye ve dekoratif yapı malzemeleridir [51].

Stiren monomeri 145°C' de kaynar ve bu sıcaklıkta başlatıcı olmadan hızla polimerleşir. Petrokimya endüstrisinde üretilen sıvı bir hidrokarbon molekülüdür. Polimerizasyon reaksiyonu katılma, serbest radikal, anyonik ve katyonik yollar ile gerçekleşebilir. Stiren molekülünün polimerizasyonu Şekil 3.26'da gösterildiği gibi olmaktadır [5].



Şekil 3.26. Stirenin polimerizasyon reaksiyonunun gösterimi

Sentezlenen polistirenin yapısı Şekil 3.27'deki gibidir.



Şekil 3.27. Polistirenin yapısı

PS'in diğer termoplastiklere kıyasla avantajlı olmasının sebebi, amorf yapısıdır. PS kristal yapıda olmadığı için camsı yapıdan eriyik yapıya geçerken az enerji harcanır. Yapısı polar olmadığı için elektrik izolasyonu bakımından diğer polimerler arasında en iyi olandır [51].

Bunun dışında Polistirenin bazı özellikleri aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır:

- Mekanik özellikler: Polistiren üretimi sırasındaki, molekül ağırlığı, dallanmış ve çapraz bağlar, izotaktik, sindiyotaktik, ataktik gibi şartlara bağlıdır. Sıcaklık ve çekme hızı, gerilim uzama eğrilerini büyük ölçüde değiştirmektedir.
- Çevresel etkilere karşı direnç ve kimyasal özellikler: atmosfer, sıcaklık, su, zaman ve kimyasal maddeler PS' nin kullanım ömrünün belirlenmesinde büyük öneme sahiptir. PS, metallere kıyasla çevresel ve kimyasal etkilere daha dayanıklıdır. Alüminyumun bazlara karşı, bakırın asitlere karşı dayanıksız olmasına ve demirin kolay şekilde paslanmasına rağmen PS bu maddelerden etkilenmemektedir.
- Elektriksel ve ısı özellikler: Polimerler arasında elektrik ve izolasyon özellikleri olarak stiren polimerleri en iyilerindendir. Nem miktarı elektrik direncini önemli ölçüde düşürmektedir. PS' nin ısı iletkenliği diğer polimerlere kıyasla daha düşüktür. Isıl iletkenliği yükseltmek için polimerlerin içerisine metal tozları, fiber dolgu malzemesi olarak eklenebilir. PS' nin büzülmesi ve ısı genişlemesi metallere göre daha fazladır. Bu durum plastiklerin işlenmesinde birtakım sorunlara yol açabilir. İnorganik dolgu maddeleri ilavesiyle ısı genişleme düşürülebilir.
- Optik özellikler: Refraktif indeks, polimerlerin optik özelliklerinin karakterize edildiği ölçülerdendir. Reaktif indeks ışığın vakumdaki hızının maddedeki hızına oranını ifade eder.
- Su absorpsiyonu: Polistiren hidrofobik özelliktedir. Bu nedenle ihmal edilecek düzeyde su absorpsiyonu vardır. 18-23°C sıcaklık aralığında %0,1'den daha az su absorplamaktadır. PS' nin absorpladığı su miktarı son ürünün mekanik özelliklerine etki etmeyecek düzeyde olduğu için PS granülleri kurutulmadan enjeksiyon ve ekstrüzyon makinalarında işlenebilirler.

Çizelge 3.2'de PS'in fiziksel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.2. Polistirenin (PS) fiziksel özellikleri [51]

Özellik	Ortalama Değer
Yoğunluk	1,05 g/cm ³
Akma dayanımı	35-60 MPa
Young modülü	3000-3400 MPa
Eriyik akış indeksi (200°C/5kg)	1-30 g/dk
Kırılma anında uzama dayanımı	% 1,5-3
Darbe dayanımı (Charpy)	10-25 kJ/m ²
Esneme dayanımı	60-120 MPa
Çentikli darbe dayanımı	1-2 kJ/m ²
Dielektrik sabiti	2,5 (MHz)
Termal iletkenlik	0,16 WK ⁻¹
Ayrışma faktörü	(1-4)×10 ⁻⁵ K ⁻¹
Lineer genleşme termal katsayısı	(6-8)×10 ⁻⁵ K ⁻¹
Refraktif indeks	1,59

3.9. Çinko Oksit (ZnO)

Çinko oksit, ZnO formülüne sahip inorganik bir bileşik olup, II B grubu çinko elementinin bir oksitidir. Çinko oksit, doğada doğal çinko oksit (zincite) minerali olarak bulunur. Bu mineral genellikle bir miktar mangan ile beraber diğer elementleri de içerdiğinden dolayı kırmızımsı sarı renktedir. Çinko oksitin saf hali ise renksiz ve şeffaftır. Fakat 300°C ye kadar ısıtıldığı zaman rengi önce sarıya ve sıcaklık değişimi ile beraber yeşil, kırmızı ve kahverengi gibi farklı renkler görülebilir. Bunun sebebi ZnO'nun yapısında bulunan % 0,02-0,03 oranındaki boşluklardır [64].

ZnO karakter olarak yarı iletkenlik ve iyonik malzeme sınırındadır. Beyaz renklidir ve kokusuzdur. Çinko oksit, piezoelektrik, yarı iletkenlik ve optik özellikleri bir arada göstermesiyle nadir malzemelerdendir. Çinko Oksitin temel fiziksel özellikleri Çizelge 3.3'de gösterilmiştir [5].

Çizelge 3.3. Çinko oksitin (ZnO) fiziksel özellikleri [5]

Özellik	Ortalama değer
Latis sabitleri (T=300K)	
a ₀	0,32469 nm
c ₀	0, 52069 nm
Yoğunluk	5,606 g/cm ³
Ergime noktası	2248 K
Enerji boşluğu	3,4 eV
Dielektrik sabiti	8,66
Taşıyıcı konsantrasyonu	<10 ⁶ cm ⁻³
Etkin elektron kütlesi	0,24
Uyarım (aktivasyon) enerjisi	60 meV
Etkin boşluk kütlesi	0,59
Boşluk hareketliliği (T=300K)	5-50 cm ² /V.s
Elektron hareketliliği (T=300K)	200 cm ² /V.s

3.9.1. Çinko oksidin uygulama alanları

Çinko oksidin geniş bir uygulama alanı bulunmaktadır, bunun en büyük sebebi optik, manyetik, elektriksel ve kimyasal özellikleri bir arada bulundurmasıdır. Kullanım alanlarına boya ve pigment endüstrisi, polimer sektörü, kozmetik, eczacılık, elektrik-elektronik, elektro-optik ve filtreleme sektörü örnek olarak verilebilir. Kullanım alanları detaylı olarak şu şekildedir:

- Boya sektöründe beyaz pigment olarak kullanılmaktadır. Bunun yanında, kimyasal olarak reaktif özellik gösterdiğinden kıvam verici özelliği bulunmaktadır. Boyayı UV ışınlarından korur, solmasını geciktirir, boya tabakasına setlik kazandırır aynı zamanda boyaya antibakteriyel özellik kazandırmak amacıyla da kullanılmaktadır.
- Seramik ve cam sanayisinde mekanik ve ısı etkilere karşı malzemenin direncini ve parlaklığını artırmaktadır. Cam malzemenin optik özelliklerini iyileştirir.
- Tekstil sektöründe, dolgu malzemesi olarak kullanılır. Malzemeye beyazlık verir, dayanıklılık ve elastikiyet özelliklerini artırır, küf ve bakterilere karşı etkilidir bunun yanı sıra malzemeye filtre özelliği kazandırmak için kullanılır.

- Kibrit, pil, akü yapımında kullanılır.
- Metal kaplama sanayinde metal yüzeylerin kaplanması, korozyona karşı direnç kazanması ve elektriksel direnci artırma özelliği sayesinde elektrikli ev aletlerinde yüzey kaplama malzemesinde kullanılır.
- İlaç ve kozmetik sektöründe, antiseptik ve kurutucu özelliği ile hücre yenilenmesine yardım eder. Bazı reçetesiz merhemlerin bileşimde bulunmaktadır. Yazın güneş, kışın soğuk yanıklarına karşı koruyucu etkisi bulunmaktadır.
- Lastik sanayinde aktivatör olarak kullanılmaktadır. Lastiklerin vulkanizasyonunda hızlandırıcı olarak kullanılarak lastiğin esnekliğini artırır, aşınmaya karşı direnç sağlamasına yardımcı olur [5].

4. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

Polimerlerin ve nanokompozit malzemelerin karakterizasyonu için çeşitli yöntemler vardır. Bu bölümde, yapılan tez çalışmasında kullanılan temel karakterizasyon yöntemleri hakkında genel bilgi verilmiştir.

4.1. Yapı karakterizasyonu

4.1.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi

Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi bir çeşit titreşim spektroskopisidir. IR spektroskopisinin temeli, kızılötesi ışığın analiz edilen numune moleküllerinin titreşim hareketleri tarafından soğurulmasına dayanır. Bu karakterizasyon yönteminde, moleküllerdeki kimyasal bağların titreşim, sallanma, eğilme bükülme gibi hareketlerini gerçekleştirebilmeleri için gerekli olan tüm enerji infrared ışınlarının sağlamış olduğu elektromanyetik enerjiden absorplanır ve bu sayede oluşturulan IR spektrumları molekül içindeki fonksiyonel grupları gösterir. Bu analizde ölçülen absorpsiyon değerleri pikler ile gösterilirken spektrumlar dalga sayısı ile gösterilmektedir. Pikler yapılarına göre; zayıf, orta ve kuvvetli olarak üçe ayrılmaktadır. Şekillerine göre ise; dar, orta ve geniş olarak üç grupta incelenirler. Analizi yapılan numunelerdeki malzemelerin çeşitleri IR spektrumlarının, piklerin bulunduğu yerlere, şekillerine ve yapılarına göre indirgenmesi ile tayin edilmektedir [63].

ODTÜ Merkezi Laboratuvarı'nda yapılmış olan FTIR analizinde kullanılan cihaz Resim 4.1'de gösterilmektedir.



Resim 4.1. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi

4.2. Termal Özellik Karakterizasyonu

4.2.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Numunelere, sıcaklığın çevre koşullarından 1200°C 'ye kadar ulaşana kadar kontrollü olarak uygulanması sonucu kütesinin sürekli olarak izlenmesi ve bu sayede malzemelerin fiziksel özelliklerinin tespit edildiği yöntemdir. Analiz edilen numunenin kütesinde oluşan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak incelenmektedir. Kütlenin ya da kütle yüzdesinin zamana karşı değişimi ile oluşturulan grafik termogram ya da termal bozunma eğrisi olarak isimlendirilir. Bu eğriler, polimerlerin bozunma mekanizmaları hakkında bilgi verir. TGA'da maddenin sıcaklığındaki değişim esnasında meydana gelen kütle değişimleri nicel olarak verilmektedir. Kütle değişimleri yüksek sıcaklıkta fiziksel ya da kimyasal bağların kopması ya da oluşumu sonucunda gerçekleşir [35].

ODTÜ Merkezi Laboratuvarı'nda gerçekleştirilen TGA analizinde kullanılan cihaz Resim 4.2'de gösterilmektedir.



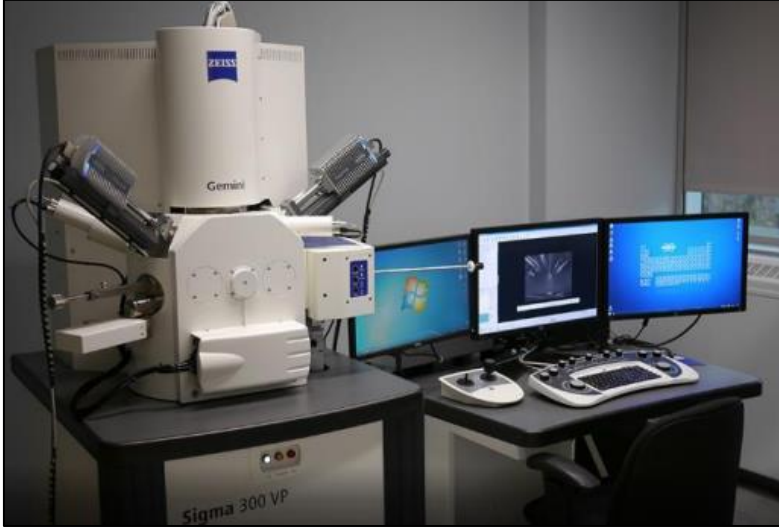
Resim 4.2. Termogravimetrik analiz cihazı

4.3. Yüzey Karakterizasyonu

4.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Katı malzemelerin yüzey tabakalarının fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yaklaşık bir milyon kat büyütülerek incelenmesi ve tanımlanması amacıyla yüzey karakterizasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Taramalı elektron mikroskobu, polimer çalışmalarında çok sık kullanılan bir yöntemdir. Malzemenin katı yüzeyleri hakkında bilgi verir. Bu karakterizasyon yöntemi, katı örnek yüzeyi yüksek enerjili elektron demetleri ile taranır, bu elektron demetindeki elektronlar katı örnek yüzeyindeki atomlar ile fiziksel etkileşimlere girerek ortaya çıkan görüntüye dönüştürülmesi esasına dayanmaktadır [35].

ODTÜ Merkezi Laboratuvarı'nda gerçekleştirilen SEM analizi için kullanılan cihaz Resim 4.3'de gösterilmektedir.



Resim 4.3. SEM analiz cihazı

4.4. Shore-D Sertlik Analizi

Sertlik, katı malzemelerin kendilerine uygulanan kalıcı kuvvete karşı sergiledikleri direncin ölçüsüdür. Sertlik, polimerlerde önemli bir özellik olmakla birlikte bu değerin ölçümü için çeşitli test yöntemleri uygulanmaktadır. En yaygın yöntemler Shore ve Rockwell testleridir. Deneysel çalışmada, polimer ve nanokompozitlerin sertlik ölçümleri Shore-D sertlik testi ile belirlenmiştir. Bu analizde polimer numunesi düz ve sert bir zemin üzerine yerleştirilir. Sonrasında cihazdaki iğne ucu polimeri tam ortalayacak şekilde polimer üzerine yerleştirilir. Cihaz kolu kullanılarak yeterli düzeyde kuvvet uygulanır ve bu sayede iğnenin numuneye batma derinliği ölçülür. Bu yöntem sayesinde polimer ve nanokompozitlerin sertliğinin belirlenmesi sağlanır [63].

Deneysel çalışma sırasında kullanılan Shore-D cihazı Resim 4.4’de gösterilmektedir.



Resim 4.4. Shore-D sertlik analizi cihazı

4.5. Biyobozunurluk Analizi

Biyobozunur malzemeler, doğada var olan çeşitli mikroorganizmalar veya enzimler tarafından biyolojik yollar ile parçanabilen ve doğal bileşenlerine ayrılarak doğadaki döngüye katılabilen malzemelerdir. Kısaca, mikroorganizmalar havanın olduğu ortamda plastiği bozunmaya uğratarak yapıdaki karbonun birazını biyokütleyle, birazını da karbondioksit'e dönüştürür ve plastik malzemenin yapısındaki hidrojen suya dönüşür. Plastik hammaddeli malzemeler ısıya maruz kaldığı zaman kanserojen etkiler ortaya çıkabilmektedir. Bu nedenle malzemelerin üretiminde prosese biyobozunur özellikteki malzemelerin eklenmesi çevre dostu ürünler elde edilmesine olanak sağlar.

Deneyisel çalışmada biyobozunurluk analizi, sentezlenen polimerik nanokompozit numunelerin iki farklı toprak türüne gömülerek bu toprakların aynı koşullarda haftada 1 kez sulanması ile her ay olacak şekilde numunelerin topraktan çıkarılarak tartımlarının yapılması ile hesaplanmıştır [63].

5. MATERYAL VE METOD

Bu bölümde tez çalışmasının deney aşamasında, polimer ve polimerik nanokompozitlerin sentezlenebilmesi için kullanılan kimyasallara, materyallere ve yöntemlere yer verilmiştir. Deneysel çalışma aşamasına geçmeden önce detaylı bir şekilde literatür araştırması yapılmış olup, deneylerin gerçekleştirilebilmesi için uygun koşullar ve yöntemler belirlenmiştir. PS sentezi için başlatıcı olarak saflaştırılmış BPO kullanılmıştır. Başlatıcı/monomer oranı 1/200 olarak belirlenmiştir. Sonrasında deneylerde kullanılacak olan kütlece yüzde ZnO oranına karar verilmiştir ve polimerik nanokompozitlerin sentezleri gerçekleştirilmiştir. Plakalar oluşturulduktan sonra karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Daha sonra ise biyobozunurluk ölçüm aşaması için, iki farklı toprak türü kullanarak her ay eşit sürelerde plakalardan tartım alınmış ve biyobozunurluk etkisi araştırılmıştır. Sonrasında çalışmanın esas amacı olan PLA/PS/ZnO nanokompozitlerinin yağ-su ayırmadaki etkinliği incelenmiştir. Çalışmada kullanılan pamuklu kumaş ve PU sünger PLA/PS/ZnO nanokompozitleri ile kaplanmıştır ve malzemelere hidrofobik ve oleofilik yüzey özellikleri kazandırılarak yağ-su ayırma deneyleri gerçekleştirilmiştir.

5.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar

Deneysel çalışma aşamasında kullanılmış olan kimyasal maddeler, markaları ve saflık derecelerine göre aşağıda verilmiştir:

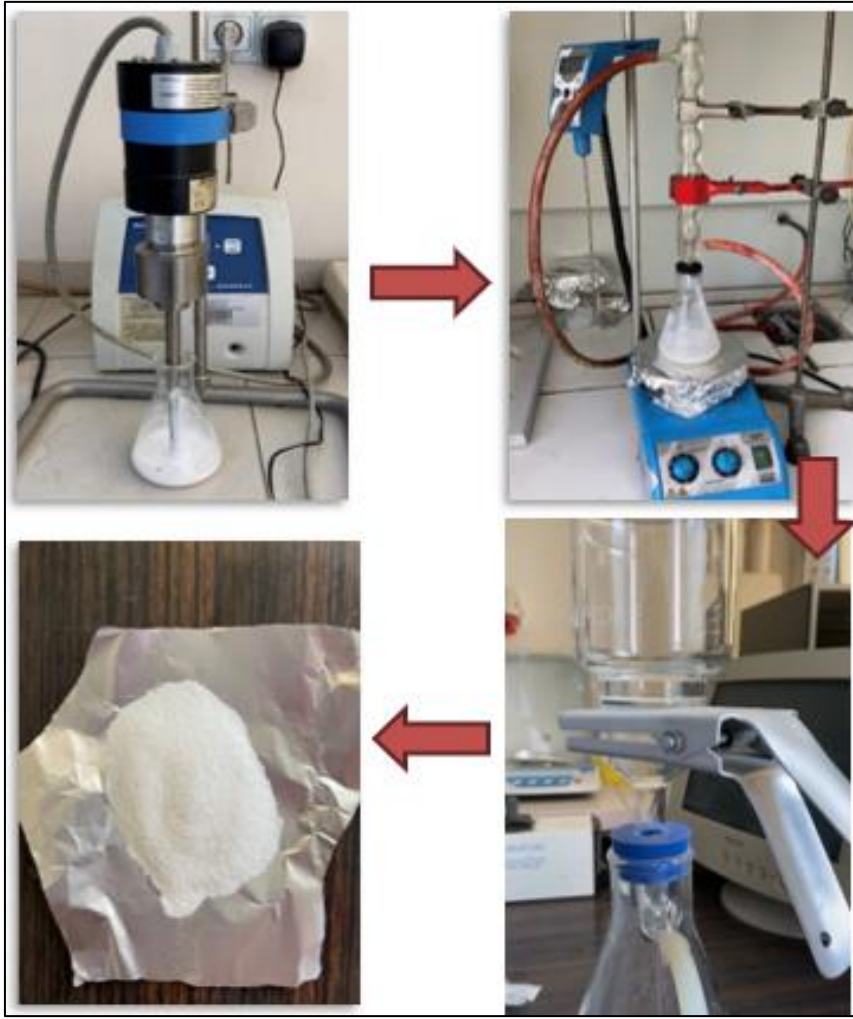
- Zinc oxide (Aldrich, nanopowder, <100 nm)
- PLA (Total-Corbion, Luminy LX175, %96)
- Stiren (Merck %99)
- Sodyum dodesilsülfat (Merck, %99)
- Tetrahidrofuran (THF) (Merck, %99,5)
- N,N Dimetilformamid (N,N-DMF) (Merck, %99,8)
- Metanol (Merck, %99,9)
- Etanol, (Merck, >%99,9)
- Toluen (Merck, %99,5)
- Benzoil peroksit (BPO) (Merck, %75)
- Kloroform (Merck, %99,4) olarak sıralanabilir.

5.2. Metotlar

Bu bölümde deneysel çalışmalarda kullanılan metot ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

5.2.1. Çinko oksit nano partiküllerinin yüzey modifikasyonu

ZnO nanopartikülleri sentezde kullanılmadan önce yüzey modifikasyonu yapılmıştır. Modifikasyonda Stearik asit (SA) kullanılmış olup ZnO nanopartiküllerinin organik madde içerisindeki dağılımının iyileştirilmesi sağlanmıştır. 9g nano ZnO ve 0,18g stearik asit tartılıp bir erlene koyulmuştur. Üzerine 60ml etanol eklenmiştir. Homojen bir dağılım elde etmek için 15dk ultrasonik homojenizatörde karıştırılmıştır. Daha sonra karışım 6 saat 75°C’de 500 rpm’de geri soğutucu altında ısıtıcılı magnetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elde edilen süspansiyon karışım, vakum süzme sistemi ile süzölmüştür ve 3 kez etanol ile yıkanmıştır. Daha sonra 2 saat 75°C’de vakum etüvde kurutulmuştur. Elde edilen modifiye ZnO havanda ezilerek toz haline getirilmiştir. Çinko oksit nano partiküllerinin yüzey modifikasyonu Resim 5.1’de gösterilmiştir.



Resim 5.1. Çinko Oksit Nano Partiküllerinin Yüzey Modifikasyonu

5.2.2. Benzoil peroksit saflaştırılması

Nem ve safsızlıkların ortadan kaldırılması için, polimerizasyon reaksiyonunun başlatıcısı benzoil peroksit (BPO) kullanılmadan önce kristallendirme işlemi yapılmıştır. BPO kristallendirmek için, 250 ml'lik cam beherde, 100 ml kloroform içerisinde 25 g BPO çözülmüştür. Oluşan çözelti vakumlu pompa ile süzölmüştür. Daha sonra süzülen karışım üzerine 250 ml metanol dökölmüştür. Buzlu ortamda bekletilerek kristallendirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Oluşan kristaller vakum pompa ile yeniden süzölmüştür. Meydana gelen kristallerden metanolü uzaklaştırmak için desikatörde kuruma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kurutma işlemi sonucunda %99-99,5 saflıkta BPO elde edilmiştir.

5.2.3. Polistiren (PS) sentezi

Polistiren (PS) sentezinde monomer olarak stiren monomeri ve polimer sentez yöntemi olarak emülsiyon polimerizasyonu kullanılmıştır. Deneysel çalışmada, polimer sentezi aşamasında dört boyunlu cam reaktör kullanılmıştır. Resim 5.2’de deney düzeneği gösterilmektedir. Polimerleşme deneyleri; 80°C’de stirene göre 1:200 molar oranlı BPO (1,054 g) başlatıcısı kullanılarak yapılmıştır. 2,718 g emülsiyon yapıcı madde SDS (stirene göre %3’lük) ve kullanılacak olan başlatıcı BPO, bir beher içerisine alınmıştır ve üzerine 250 ml deiyonize su eklenmiştir. Beherdeki çözelti manyetik karıştırıcıda 500 rpm’de 10 dakika süresince karıştırılmıştır. Daha sonra çözelti içerisine 100 ml stiren eklenmiştir ve 5 dakika daha karıştırmaya devam edilmiştir. Hazırlanan karışım 4 boyunlu cam balon reaktöre alınmıştır. Reaktör karıştırıcılı-mantolu ısıtıcıya yerleştirilmiştir (Resim 5.2). Reaktör kapağına, azot girişi, geri soğutucu ve termometre yerleştirilmiştir. Azot gazı sentez sırasında inert ortam sağlaması için sistemden geçirilmektedir. Reaktör içerisindeki karışım 80°C’ye kadar ısıtılmıştır. Daha sonra karışım bu sıcaklıkta sabit tutularak 5 saat süresince polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Ekzotermik reaksiyon nedeniyle artan reaktör içi sıcaklık manuel ayarlamalar ile 80°C’de sabit tutulur. Molekül ağırlığı hesaplamasında ve % monomer dönüşümü hesaplarında kullanmak için, deneyde polimer sentezi aşamasında 5 saat boyunca 1’er saat aralıklarla düzenli olarak 5 ml numune çekilerek 50 ml metanolde çöktürülmüştür. Deney sonunda kalan numunenin tamamı bir beher içine koyulan 200 ml metanolde çöktürülmüştür. Metanolde çöktürülen numuneler birkaç gün boyunca oda sıcaklığında bekletilmiştir. Daha sonra vakum pompa ile süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzülen numuneler deiyonize su ile birkaç kez yıkanmıştır. Bu işlemlerden sonra elde edilen numuneler birkaç gün desikatörde bekletilip, sonrasında vakum etüvde 70°C’de 4 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutulan numuneler hassas terazide tartılarak not edilmiştir. Sonrasında molekül ağırlıkları ve yüzde monomer dönüşüm oranları hesaplanmıştır. PS sentezinde kullanılan başlatıcı, emülsiyon yapıcı ve ZnO miktarlarının belirlenmesi için yapılan hesaplamalar Ek-1’de verilmiştir.



Resim 5.2. Deney düzeneği

5.2.4. In-Situ (yerinde) yöntemiyle PLA/PS/ZnO nanokompozit sentezi

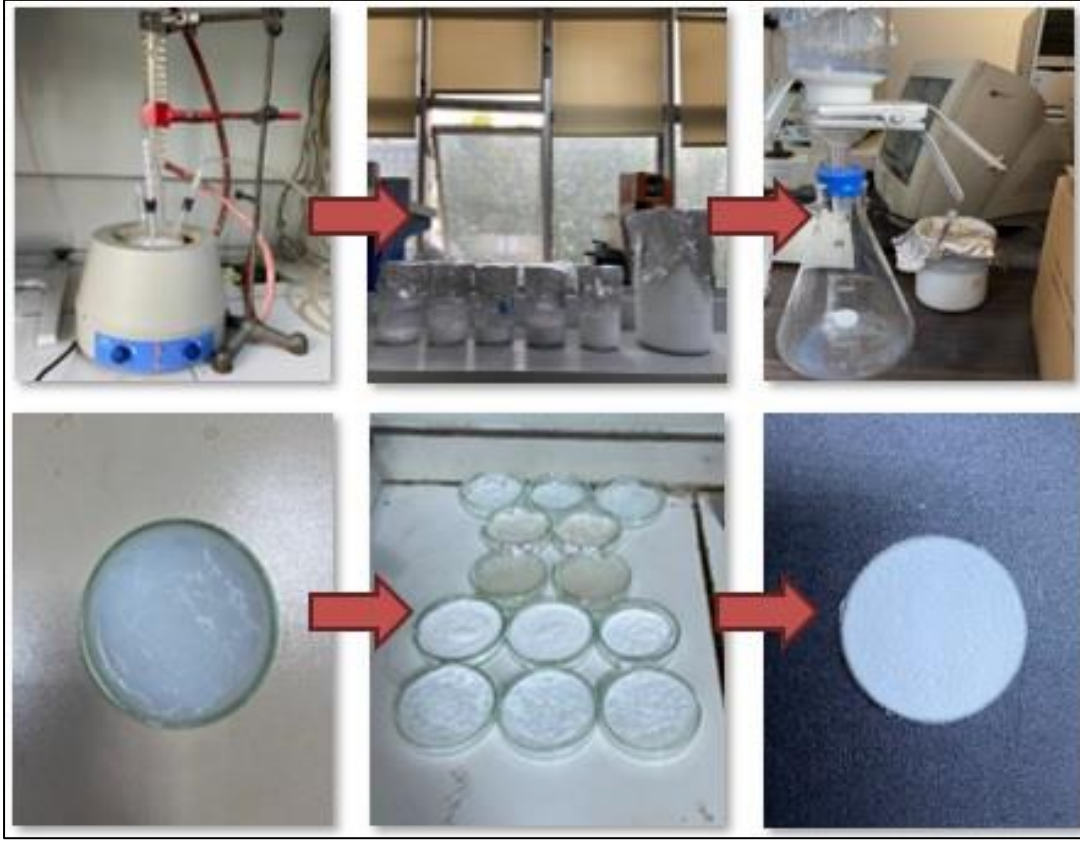
In-situ (yerinde) yöntemiyle PS/ZnO nanokompozit sentezi emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. 2,718 g emülsiyon yapıcı madde SDS ve monomere göre kütlece değişik yüzdelerde (%3, %5, %10) modifiye edilmiş ZnO bir beher içerisine alınmış ve üzerine 250 ml deiyonize su eklenmiştir. Oluşan çözelti ilk olarak manyetik karıştırıcıda 500 rpm'de 10 dakika süresinde karıştırılmıştır. Sonrasında bu çözeltiye 10 dakika ultrasonik homojenizatörde karıştırılma işlemi uygulanmıştır. Bu işlemten sonra çözeltiye 1,054 g saflaştırılmış BPO başlatıcısı eklenmiştir ve 10 dakika daha manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karışıma 100 ml stiren eklenerek 5 dakika daha manyetik karıştırıcı ile 500 rpm'de karıştırılmıştır. Daha sonra PS sentezi basamakları sırasıyla uygulanmıştır. Hazırlanan karışım 4 boyunlu cam balon reaktöre alınmıştır. Reaktör karıştırıcılı-mantolu ısıtıcının içine yerleştirilmiştir. Reaktöre, azot girişi, geri soğutucu ve termometre yerleştirilmiştir. Reaktörün içindeki karışım 80°C'a kadar ısıtılmıştır ve bu sıcaklıktan itibaren sabit tutularak 5 saat süresince polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Molekül ağırlığı ve %monomer dönüşümü hesaplarında kullanılmak için deneyin sentez aşamasında düzenli olarak 1'er saat aralıklarla 5 ml numune alınarak 50 ml metanol içerisinde çöktürülmüştür. Deney sonunda kalan numunenin hepsi bir beher içerisine alınarak 200 ml metanolde çöktürülmüştür. Metanolde çöktürülen numuneler oda sıcaklığında birkaç gün bekletildikten sonra vakum pompa ile süzölmüştür. Süzülen numuneler birkaç defa deiyonize su ile yıkanmıştır. Süzme işlemi tamamlandıktan sonra numuneler birkaç gün

desikatörde bekletilmiştir. Kurutma işlemi tamamlanan numunelerin hassas terazide tartımı alındıktan sonra, molekül ağırlıkları ve yüzde monomer dönüşüm hesapları yapılmıştır. Yerinde polimerizasyon (in-situ) yöntemiyle üretilen kütlece %3, %5 ve %10 oranında modifiye ZnO içeren PS/ZnO nanokompozitleri kütlece 50:50 PLA:PS ve 30:70 PLA:PS oranında PLA ile tetrahidrofur (THF) ve N,N-dimetilformamid (N,N-DMF) çözücülerinde birleştirilip biyobozunur polimerik nanokompozit plakalar oluşturulmuştur. In-situ yöntemi ile sentezlenen PLA/PS/ZnO nanokompozit sentezi Resim 5.3’de gösterilmiştir. Deneysel çalışmanın bu aşamasında kütlece 50:50 PLA:PS oranında şu işlemler uygulanmıştır:

- 2 g PS/ZnO ve 15 ml THF bir beher içinde oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda çözünene kadar karıştırılmıştır.
- Aynı zamanda, 2 g PLA, 14 ml THF ve 6 ml N,N-DMF bir erlen içinde alındıktan sonra başka bir manyetik karıştırıcıda 60°C’de 350 rpm’de PLA çözünene kadar karıştırılmıştır.
- İki ayrı çözelti de homojen hale geldikten sonra, çözeltiler birleştirilmiş ve oluşan karışım manyetik karıştırıcıda 5 dakika daha karıştırılmıştır.
- Elde edilen karışım 50 mm çapındaki petrilere dökülmüştür. Petriler oda sıcaklığında birkaç gün bekletilerek plaka şeklinde nanokompozitler oluşturulmuştur.

Kütlece 30:70 PLA:PS oranında şu işlemler uygulanmıştır:

- 2,8 g PS/ZnO ve 21 ml THF bir beher içerisine alınıp, oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda çözünene kadar karıştırılmıştır.
- Aynı anda, 1,2 g PLA, 8,4 ml THF ve 3,6 ml N,N-DMF bir erlen içine alınıp başka bir manyetik karıştırıcıda 60°C’de 350 rpm’de PLA çözünene kadar karıştırılmıştır.
- İki ayrı çözelti de homojen hale geldikten sonra, çözeltiler birleştirilmiş ve oluşan karışım manyetik karıştırıcıda 5 dakika daha karıştırılmıştır.
- Elde edilen karışım 50 mm çapındaki petrilere dökülmüştür, oda sıcaklığında birkaç gün bekletilen petrilere plaka şeklinde nanokompozitler elde edilmiştir.



Resim 5.3. In-Situ (Yerinde) Yöntemiyle PLA/PS/ZnO Nanokompozit Sentezi

5.2.5. Çözeltide harmanlama yöntemiyle PLA/PS/ZnO nanokompozit sentezi

Çözelti harmanlama yönteminde emülsiyon polimerizasyonu ile üretilen PS polimeri kullanılmıştır. PS polimeri içerisine dışarıdan ZnO ve PLA katılmıştır. Kütlece 50:50 ve 30:70 PLA:PS oranlarında nanokompozit sentezi yapılmıştır.

Deneysel çalışmanın kütlece 50:50 PLA:PS oranında; 2 g PLA, 14 ml tetrahidrofur (THF) ve 6 ml N,N-deimetilformamid (N,N-DMF) bir erlen içine alınarak 60 °C'de 350 rpm'de PLA tam olarak çözünene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Aynı anda; bir beher içerisinde 2 g PS ve 15 ml THF oda sıcaklığında PS tam olarak çözünene kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Sonrasında içerisine:

- %3'lük ZnO içerikli PLA/PS için 0,06g modifiye edilmiş ZnO ilave edilmiştir.
- %5'lik ZnO içerikli PLA/PS için 0,1g modifiye edilmiş ZnO ilave edilmiştir.
- %10'luk ZnO içerikli PLA/PS için 0,2g modifiye edilmiş ZnO ilave edilmiştir.

Deneyisel çalışmanın kütlece 30:70 PLA/PS oranında; 1,2 g PLA, 8,4 ml tetrahidrofuran (THF) ve 3,6 ml N,N-deimetilformamid (N,N-DMF) bir erlen içine alınarak 60 °C'de 350 rpm'de PLA tam olarak çözünene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Aynı anda; bir beher içerisinde 2,8 g PS ve 21 ml THF oda sıcaklığında PS tam olarak çözünene kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Sonrasında içerisine:

- %3'lük ZnO içerikli PLA/PS için 0,084g modifiye edilmiş ZnO ilave edilmiştir.
- %5'lik ZnO içerikli PLA/PS için 0,14g modifiye edilmiş ZnO ilave edilmiştir.
- %10'luk ZnO içerikli PLA/PS için 0,28g modifiye edilmiş ZnO ilave edilmiştir.

Deneyin bu aşamasında her iki oran için de (kütlece 50:50 ve 30:70 PLA:PS) uygulanan işlemler aynı olup şu şekildedir:

Dibe çökme durumunun engellenmesi için, ZnO eklenirken manyetik karıştırıcıda karıştırma işlemi durdurulup içindeki balık alınarak ultrasonik homojenizatörde 10 dk karıştırma işlemi yapılmıştır. Daha sonra PS/ZnO karışımı bulunan beher, PLA'nın bulunduğu erlen içerisine boşaltılmıştır. Manyetik karıştırıcıda 5 dk boyunca karıştırılmıştır. Ortaya çıkan karışım 50 mm çapındaki petrilere dökülerek oda sıcaklığında birkaç gün bekletilerek plaka oluşumu gerçekleştirilmiştir.

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

Çizelge 5.1. In-situ yönteminde kullanılan kimyasallar ve miktarları

Kimyasal	Miktar
Stiren	100 ml
Benzoil peroksit (BPO)	1,054 g
Sodyum dodesil sülfat (SDS)	2,718 g
Metanol	250 ml , 200 ml
Deiyonize su	250 ml
Modifiye ZnO	2,718 (%3)
	4,53g (%5)
	9,06 g (%10)

Çizelge 5.1. (devam) In-situ yönteminde kullanılan kimyasallar ve miktarları

	50:50 PLA:PS	30:70 PLA:PS
PLA	2g	1,2 g
PS/ZnO	2 g	2,8 g
N,N-DMF	6 ml	3,6 ml
THF	14 ml + 15 ml	8,4 ml + 21ml

Çizelge 5.2. Çözelti harmanlama yönteminde kullanılan kimyasallar ve miktarları

Kimyasal	Miktar	
	50:50 PLA:PS	30:70 PLA:PS
PS saf	2 g	2,8 g
PLA	2 g	1,2 g
N,N-DMF	6 ml	3,6 ml
THF	14 ml + 15 ml	8,4 ml + 21 ml
Modifiye ZnO	0,06 g (%3)	0,084 g (%3)
	0,1 g (%5)	0,14 g (%5)
	0,2 g (%10)	0,28 g (%10)

5.2.6. Plakaların toprağa gömülmesi

Toprağa gömülen plakalarda biyolojik bozunma, kütle azalması ile gözlemlenmiştir. Yaklaşık 50 mm çap ve 2 mm kalınlığa sahip plakalar şeklinde hazırlanan nanokompozit numuneler, ilk olarak tartılmış daha sonra koruyucu amaçlı filelere sarılarak toprak yüzeyinden 6 cm derinlik ölçülerek Resim 5.4'deki gibi gömülmüştür. Koruyucu amaçlı kullanılan fileler toprak altındaki bozunma süresi boyunca polimer kaybını en az düzeye indirmek için kullanılmıştır.



Resim 5.4. Plakaların toprağa gömülmesi

Özellikleri Çizelge 5.3 ve Çizelge 5.4’de verilen kaktüs toprağı ve humuslu toprak olmak üzere 2 çeşit toprak kullanılmıştır. Farklı çeşit toprak numunelerindeki mikroorganizmaların birbirinden farklı biyodegradasyon yeteneğine sahip olduğu bilindiğinden dolayı deneyler kaktüs toprağı ve humuslu toprak kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Oda koşullarında gerçekleştirilen çalışmada toprağın nemini sabit tutmak için haftada bir kez olmak üzere düzenli aralıklarla 100 ml su verilmiştir. Bunun yanında saksılar eşit koşullarda, eşit güneş ışığı ve sıcaklığa maruz kalacak şekilde konumlandırılmıştır. Altı ay boyunca her ay aynı zaman aralıklarında olmak üzere numuneler topraktan çıkarılıp saf su ile yıkandıktan sonra kurutulup tartım işlemi gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.3. Kaktüs Toprağı

Toprak Çeşidi	Toprak Özelliği	
Kaktüs Toprağı	PH	5-7,5 dS/m
	EC	%1
	Organik Karbon	%16
	Hümk + Fülvik (Rc:0,47)	%22

Çizelge 5.3. (devam) Kaktüs Toprağı

Kaktüs Toprağı	Organik Azot	%0,9
	Toplam Azot	100000 mg/kg
	Toplam Fosfor Penta Oksit (P ₂ O ₅)	2000 mg/kg
	Suda Çözünür Potasyum Oksit (K ₂ O)	3200 mg/kg
	Suda Çözünür Kalsiyum Oksit (CaO)	22000 mg/kg

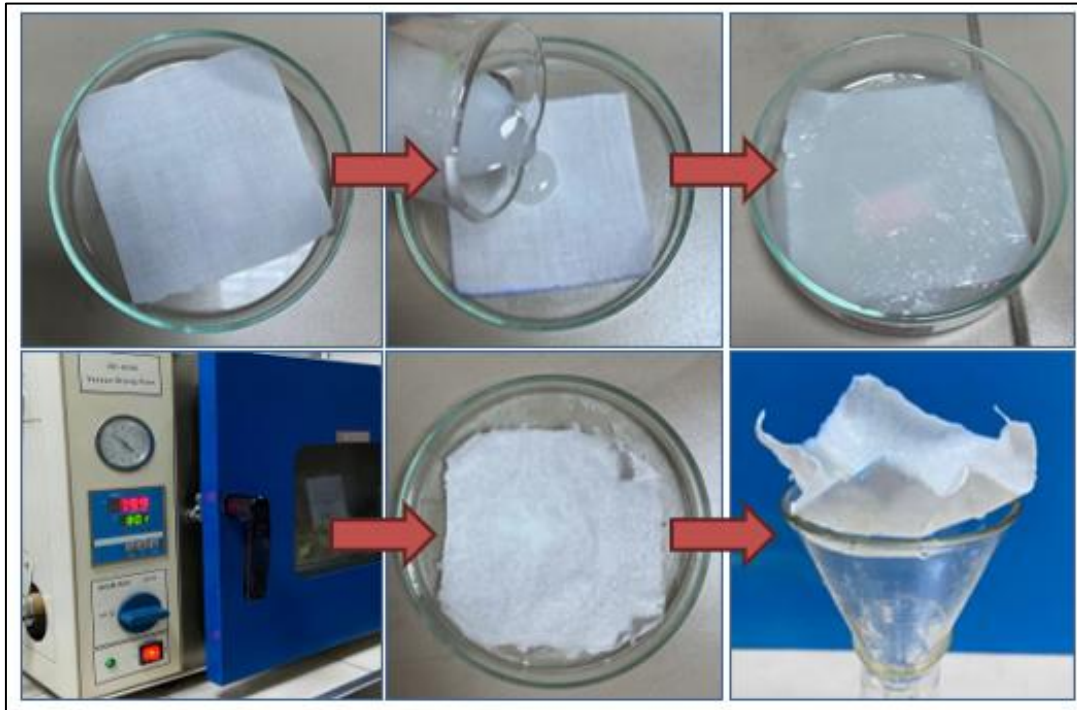
Çizelge 5.4. Humus katkılı toprak

Toprak Çeşidi	Toprak Özelliği	
Humuslu Toprak	PH	5,5-6,0 dS/m
	EC	1-1,2 mm hos/cm
	İnorganik azot (NO ₃ -N)	40-50 ppm
	Fosfor (P)	15-20 ppm
	Potasyum (K)	70-100 ppm
	Kalsiyum (Ca)	40-60 ppm
	Magnezyum (Mg)	20-25 ppm
	EC	1-1,2 mm hos/cm
	İnorganik azot (NO ₃ -N)	40-50 ppm

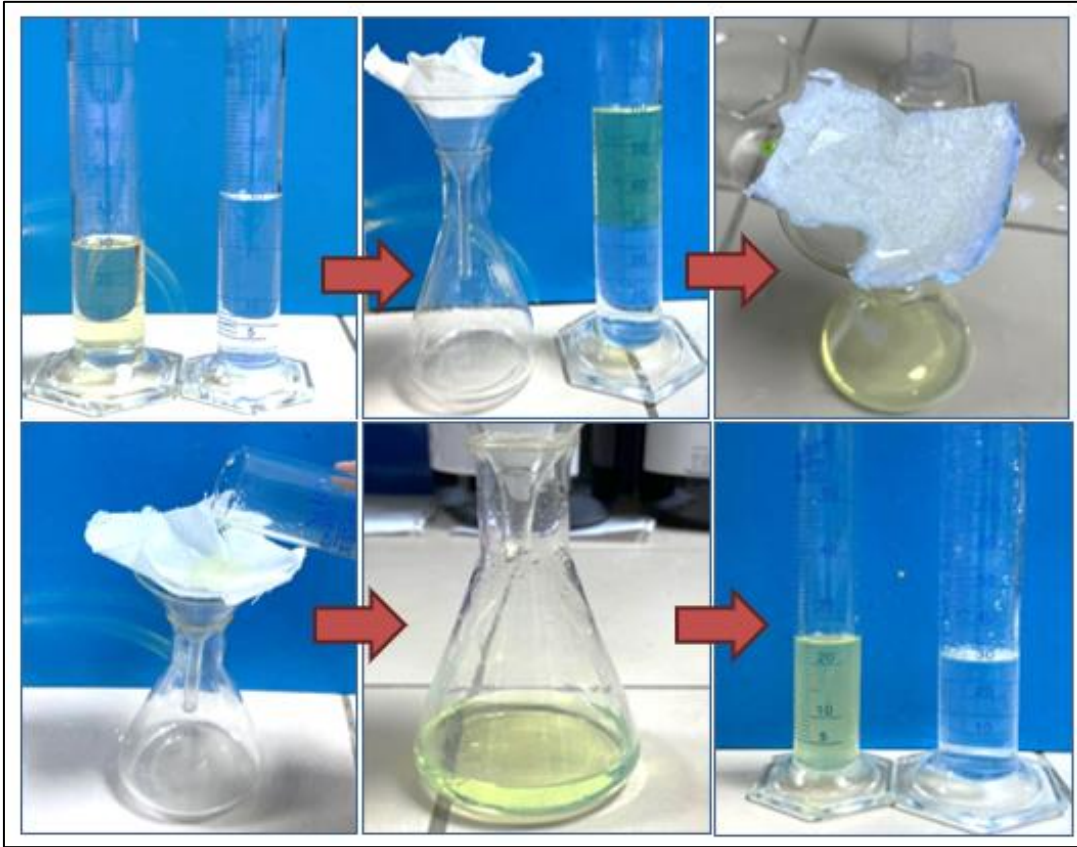
5.2.7. Hidrofobik ve oleofilik kumaş eldesi

Hazırlanan PLA/PS/ZnO biyobozunur nanokompozitlerinin yağ-su karışımını ayırmadaki etkinliğinin incelenmesi amacıyla pamuklu kumaş üzerine kaplama yapılmıştır. Pamuklu kumaş 4cm-4cm ölçülerinde kesilerek ilk olarak deiyonize su kullanılarak ultrasonik yıkama ile saflaştırma işlemi uygulanmıştır. Daha sonra 80°C vakumlu etüvde yarım saat bekletilerek tamamen kurutulmuştur.

Çözelti harmanlama ve in-situ yöntemi ile kütlece 50:50 ve 30:70 oranında hazırlanan PLA/PS/(%3,%5,%10)ZnO, in-situ yöntemi ile hazırlanan PS/(%3,%5,%10)ZnO ve çözelti harmanlama yöntemi ile hazırlanan PS/%5 ZnO nanokompozit numunelerinden 4g nanokompozit THF ve DMF karışımında çözülmüş ve Resim 5.5’de gösterildiği gibi hazırlanan kumaşların üzerine döküldükten sonra vakum etüvde 80°C sıcaklıkta yarım saat bekletilerek kurutulmuştur. Sonrasında kumaş huni içerisine geçirilerek sabitlendikten sonra silindirik boyunlu erlene yerleştirilerek 30 ml deiyonize su ve 30 ml yağ karışımı dökülerek ayırma işlemi Resim 5.6’da gösterildiği gibi gerçekleştirilmiştir. Kumaşın hidrofobik yapısından dolayı deiyonize su kumaş üzerinde kalırken, yağ süzülerek erlenin dibinde birikmiştir. Süzme sırasında kumaşın yağı bir miktar emmesinden dolayı süzme sonrasındaki ölçümde yağda kayıp gözlenirken deiyonize su 30 ml olarak ölçülmüştür. Bu prosedürün ardından benzin, dizel ve ayçiçek yağı olmak üzere toplam 3 çeşit yağ bu filtrasyon düzeneği kullanılarak başarıyla ayrılmıştır.



Resim 5.5. Yağ-su ayırma için hidrofobik kumaş elde etme işlemi



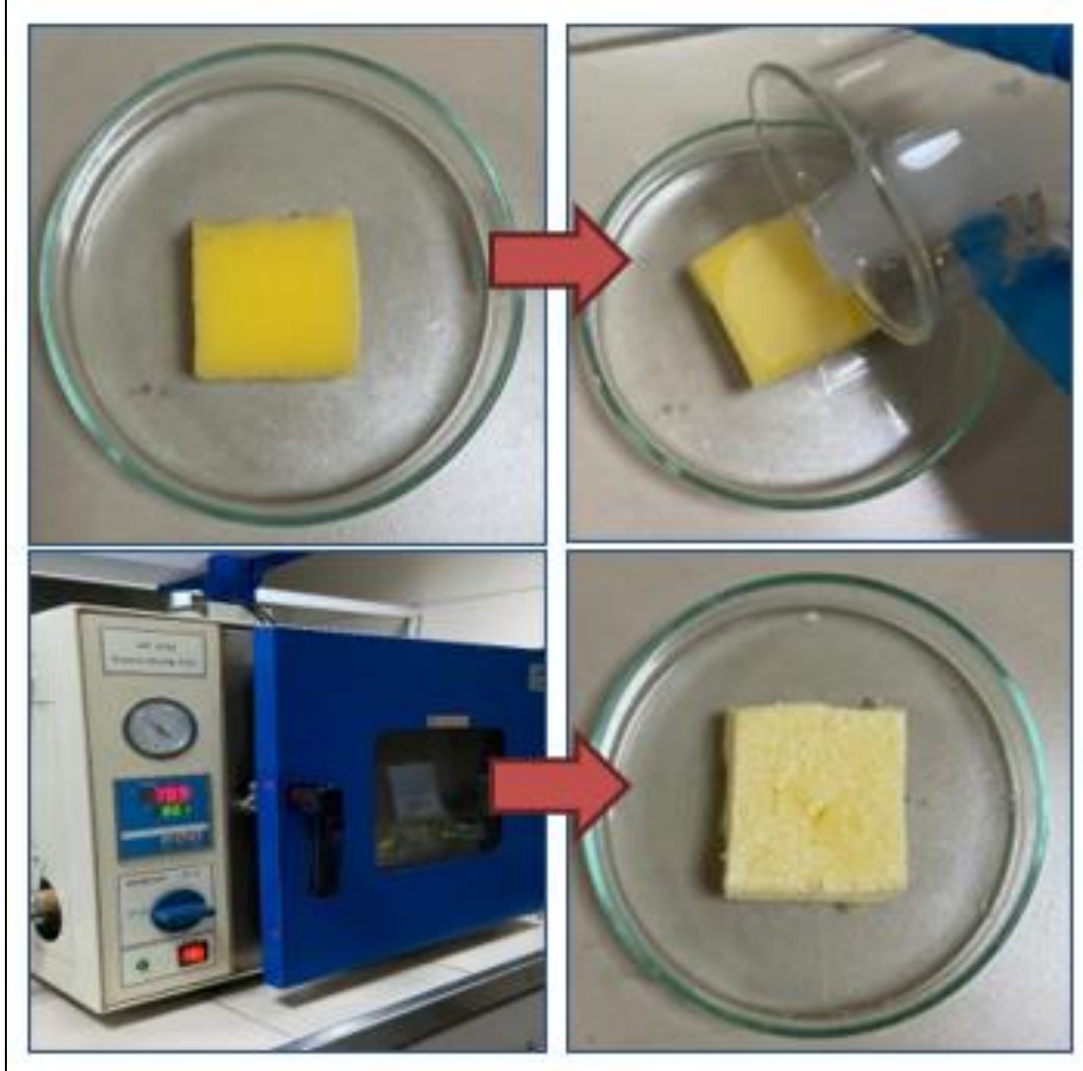
Resim 5.6. Üretilen hidrofobik kumaş ile yağ-su ayırma işlemi

5.2.8. Hidrofobik ve oleofilik sünger eldesi

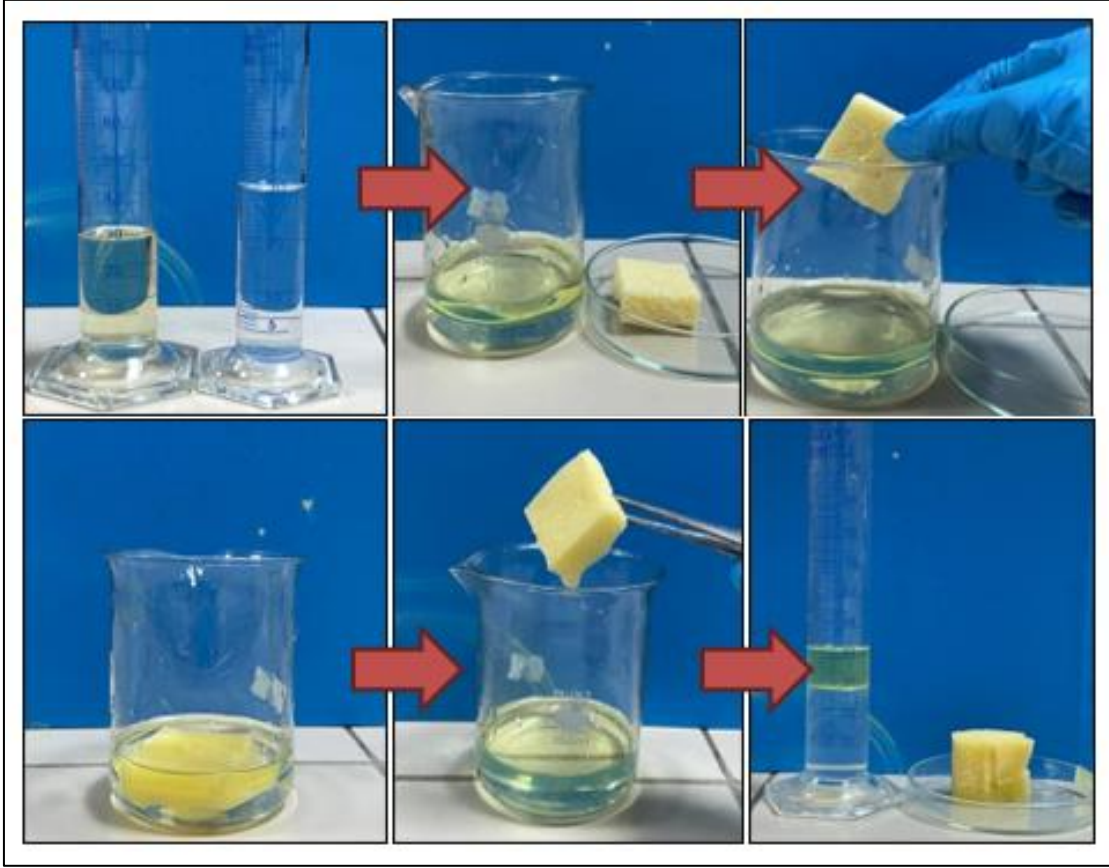
Yağ-su ayırma aparatı olarak kullanılmak amacıyla hidrofobik ve oleofilik süngerin eldesi için Şekil 5.11’de gösterildiği gibi ilk olarak deneyde kullanılacak süngerler 3 cm- 3 cm olarak kesilmiştir. Sonrasında deiyonize su kullanılarak ultrasonik yıkama ile saflaştırma işlemi uygulanmıştır. Daha sonra 80°C vakumlu etüvde 1 saat bekletilerek tamamen kurutulmuştur.

Çözelti harmanlama ve in-situ yöntemi ile kütlece 50:50 ve 30:70 oranında PLA:PS içeren PLA/PS/(%3,%5,%10)ZnO, kütlece 30:70 oranında PLA:PS, kütlece 30:70 oranında PLA:PS ve in-situ yöntemi ile sentezlenen PS/%5 ZnO nanokompozit numunelerinden 4 g alınıp THF ve DMF karışımında çözülmüş ve Resim 5.7’de gösterildiği gibi süngerlere emdirildikten sonra vakum etüvde 80°C sıcaklıkta 1 saat bekletilerek kurutulmuştur. 30 ml deiyonize su- 30 ml yağ karışımı bir erlen içine alındıktan sonra hazırlanan sünger karışımın içine daldırılmıştır ve sünger karışım içerisinde 5 dk bekletildikten sonra çıkarılmıştır (Resim 5.8.). Daha uzun süre bekletilmemesinin sebebi süngerin yağı emme performansının

5 dakika süresince en iyi seviyede olmasıdır. Sünger çıkarıldıktan sonra kalan karışımdaki su ve yağ oranları dereceli silindirde ölçülmüştür.



Resim 5.7. Yağ-su ayırımı için hidrofobik ve oleofilik sünger elde etme işlemi



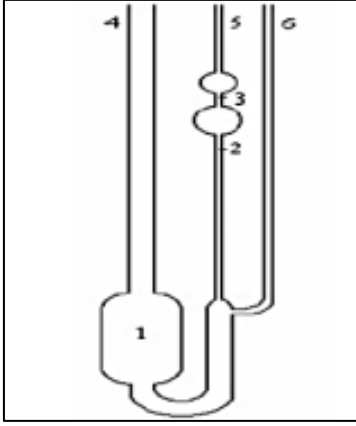
Resim 5.8. Hidrofobik ve oleofilik sünger ile yağ-su ayırma işlemi

5.3. Deneysel Çalışmalar Sırasında Yapılan Hesaplamalar

PS polimeri ve polimerik nanokompozitlerin sentezi esnasında saat başı 5 ml olarak çekilen numuneler metanol içerisinde çöktürülmüştür. Sonrasında çöktürülen bu numuneler süzülerek kurutulmuştur. Elde edilen bu ürünlerin yüzde monomer dönüşüm oranları ile viskozite ortalama molekül ağırlık tayinleri yapılmıştır. Bu işlemlerden sonra biyobozunurluk analizleri, karakterizasyon çalışmaları ve yağ-su ayırma etkinliği çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

5.3.1. Viskozite ortalama molekül ağırlık tayini

Polimerleşme reaksiyonu sonucu ortaya çıkmış polimerler ile polimerik nanokompozitlerin Ubbelohde viskozimetresinin (Şekil 5.1) su banyosu içinde kullanılması ile yapılmış olan hesaplamalar ile viskozite ortalama molekül ağırlık tayinleri belirlenmiştir. Bu metot, seyreltilmiş polimer çözeltilerinin viskozitelerinin ölçülmesi esasına dayanmaktadır.



Şekil 5. 1. Ubbelohde viskozimetresi

Şekil 5.1'deki Ubbelohde viskozimetresinde viskozitesi ölçülecek olan çözelti 1 numaralı hazneye 4 numaralı girişten doldurulur. 6 numaralı borunun uç kısmı parmak ile kapatılarak 5 numaralı borunun uç kısmına havası alınarak takılan bir puar yardımıyla, kılcal boru içerisinde çözelti geçirilerek en üstteki balona kadar çekilir. Daha sonra 5 ve 6 numaralı boruların uçları açılır ve çözeltinin 3 ve 2 noktaları arasından serbest bir şekilde akması sağlanmış olur. Akış süresi kronometre ile ölçülür. Çözücü ve hazırlanmış olan diğer çözeltiler için bu basamaklar aynı şekilde sırayla uygulanır. Viskozimetrede analizi yapılacak numune için uygun çözücü ve su banyosu ortamı için gerekli olan uygun sıcaklık değeri belirlenmiştir [37]. Viskozimetre kullanılmadan önce su banyosu (Resim 5.9) ısıtılmıştır ve belirlenen sıcaklık değerine getirilerek o sıcaklık değerinde sabit tutulmuştur. PS için uygun çözücü toluen ve uygun sıcaklık 25°C olarak belirlenmiştir. Öncelikle saf haldeki 20 ml toluen Ubbelohde viskozimetresinden geçirilerek süre ölçümü yapılmış ve referans değer tespit edilmiştir (t_0). Daha sonra aynı işlem toluen ile seyreltilerek elde edilen farklı yüzdelerdeki (%1, %0,8, %0,6, %0,5 ve %0,4) polimer çözeltileri için tekrar edilmiştir. Tümünün akış süreleri tespit edilip not edilerek tablolar oluşturulmuştur.



Resim 5. 9. Viskozimetre banyosu [63]

20 ml tolüen çözücüsü içerisinde 0,2 g olarak tartılmış numune çözülerek %1 derişiminde bir çözelti elde edilir ve bu çözelti viskozimetreye aktarılıp 25°C su banyosu içinde akış süresi belirlenmiştir. Diğer çözelti derişimlerinin oluşturulması için gerekli olan tolüen miktarları Çizelge 5.5’de gösterilmiştir.

Çizelge 5.5. Çözelti derişimi için gerekli olan tolüen miktarları

Hazırlanan çözelti derişimi, %	Eklenmesi gereken çözücü miktarı, ml
1	20
0,8	+5
0,6	+8,3
0,5	+6,7
0,4	+10

Ölçülmüş olan akış süreleri kullanılarak tüm numuneler için bağıl viskoziteler hesaplanmıştır.

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

Bağıl viskoziteler hesaplandıktan sonra spesifik viskozite değerleri hesaplanmıştır.

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

Çözeltilerin her birinin konsantrasyonu için karşılık gelen indirgenmiş viskozite değerleri (η_r) hesaplanmıştır.

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

İndirgenmiş viskozite değerlerinin konsantrasyona karşı grafiği çizilir. Bu eğrinin kayma değeri mutlak viskoziteyi ($[\eta]$) verir.

Eşitlik 5.4’de verilmiş olan Mark-Houwink eşitliği üzerinde, tespit edilmiş olan mutlak viskozite değeri yerine koyulur ve numunenin viskozite ortalama molekül ağırlığı (M_v) tayini yapılmış olur.

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

Bu eşitlikteki K ve α polimerin cinsine, molekül ağırlığına, çözücüsünün cinsine ve sıcaklığa bağlı olarak farklılık göstermektedir. PS polimeri ve toluen çözücüsü için 25°C sıcaklıkta; $K=7,5 \cdot 10^{-5}$ ve $\alpha=0,75$ ’tir [65].

5.3.2. Yüzde monomer dönüşümü hesaplamaları

Emülsiyon polimerizasyonu metodu ile gerçekleştirilen PS sentezi ve in-situ metodu ile gerçekleştirilmiş olan PS/%3 ZnO, PS/%5 ZnO, PS/%10 ZnO nanokompozit sentezleri sırasında 5 saat boyunca saat başı olmak üzere reaktörden 5’er ml’lik numuneler alınarak 50 ml metanol içerisinde çöktürülme işlemi gerçekleştirilmiştir. Çöktürülen numuneler süzülüp kurutulmuş ve sonrasında tartılarak aşağıda verilen formül kullanılarak yüzde monomer dönüşümleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Dönüşüm} = [P / (St + SDS + BPO + ZnO)] * (V_T / V_N) * 100 \quad (5.5)$$

P: Polimer ağırlığı (g)

St: Reaksiyon başlangıcındaki stiren monomer miktarı (g)

SDS: Reaksiyon başlangıcındaki SDS miktarı (g)

BPO: Reaksiyon başlangıcındaki BPO miktarı (g)

ZnO: Eklenen ZnO miktarı (g)

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

V_N : Alınan numune hacmi (ml) (5 ml)

5.3.3. Karakterizasyon

Emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenen PS polimeri, in-situ ve çözelti harmanlama yöntemleriyle sentezlenen PLA/PS/ZnO nanokompozitlerinin termal, mekanik ve yapısal özellikleri çeşitli cihaz ve analizler ile incelenmiştir. Karakterizasyon işlemleri sırasında şu cihazlar kullanılmıştır:

- Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)
- Taramalı elektron Mikroskobu (SEM)
- Termogravimetrik Analiz (TGA)
- Shore D sertlik analiz cihazı

5.3.4. Biyobozunurluk ölçümü

Biyobozunurluk ölçümlerini alabilmek için toprağa gömülen numuneler aynı aralıklarla ayda 1 kez topraktan çıkarılıp, suda yıkandıktan sonra etüvde 60°C’de 1 saat bekletildikten sonra hassas terazi ile tartımı alınıp % Kütle kaybı hesaplanmıştır.

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

A_i : Numunenin ilk ağırlığı (g)

A_s : Numunenin son ağırlığı (g)

5.3.5. Yağ-su karışımını ayırma verimi

Hidrofobik kumaş ile yapılan yağ-su karışımını ayırma deneylerinde yağ ayırma verimi Eşitlik 5.7.’deki formül ile hesaplanmıştır. V_{kalan} ve $V_{\text{başlangıç}}$ yağın ayırma öncesi ve sonrasında ölçülen hacmidir (ml).

$$\% \text{ Ayırma verimi} = \frac{V_{\text{kalan}}}{V_{\text{başlangıç}}} \times 100 \quad (5.7)$$

6. DENEY SONUÇLARI

6.1. Yüzde Monomer Dönüşümü Sonuçları

Emülsiyon polimerizasyonu metodu ile sentezlenen PS polimerinin ve in-situ yöntemiyle sentezlenen nanokompozitlerin sentezlenmesi sırasında saat başı 5'er ml'lik numuneler reaktörden çekilerek 50 ml metanol içerisinde çöktürülmüştür. Çöktürülen bu numuneler önce süzölmüştür sonra kurutularak tartılmıştır. Sentezlenen polimer ve nanokompozit numunelerin yüzde monomer dönüşüm oranları Eş. 5.5 kullanılarak hesaplanmış ve tartım sonuçları Çizelge 6.1.'de, yüzde monomer dönüşüm sonuçları Çizelge 6.2.'de verilmiştir

Çizelge 6.1. Sentezlenen polimer ve nanokompozitlere ait tartım sonuçları (g)

Reaksiyon süresi	Saf PS	PS/ %3 ZnO	PS/ %5 ZnO	PS/ %10 ZnO
1.saat	0,556	0,912	1,061	0,958
2.saat	0,609	1,002	1,097	1,09
3.saat	0,597	0,995	1,116	1,119
4.saat	0,777	1,093	1,129	1,120
5.saat	0,798	1,102	1,139	1,123

Çizelge 6.2. Yüzde monomer dönüşümü sonuçları (%)

Reaksiyon süresi	Saf PS	PS/ %3 ZnO	PS/ %5 ZnO	PS/ %10 ZnO
1.saat	41,24	61,72	75,09	64,84
2.saat	45,17	67,81	74,24	68,28
3.saat	44,28	67,34	75,53	75,73
4.saat	57,63	73,97	76,41	75,80
5.saat	59,19	74,58	80,62	76,00

Yüzde monomer dönüşüm oranları incelendiği zaman; in-situ ile üretilen ZnO katkılı nanokompozitlerin saf PS polimerine göre daha yüksek yüzde monomer dönüşümüne sahip

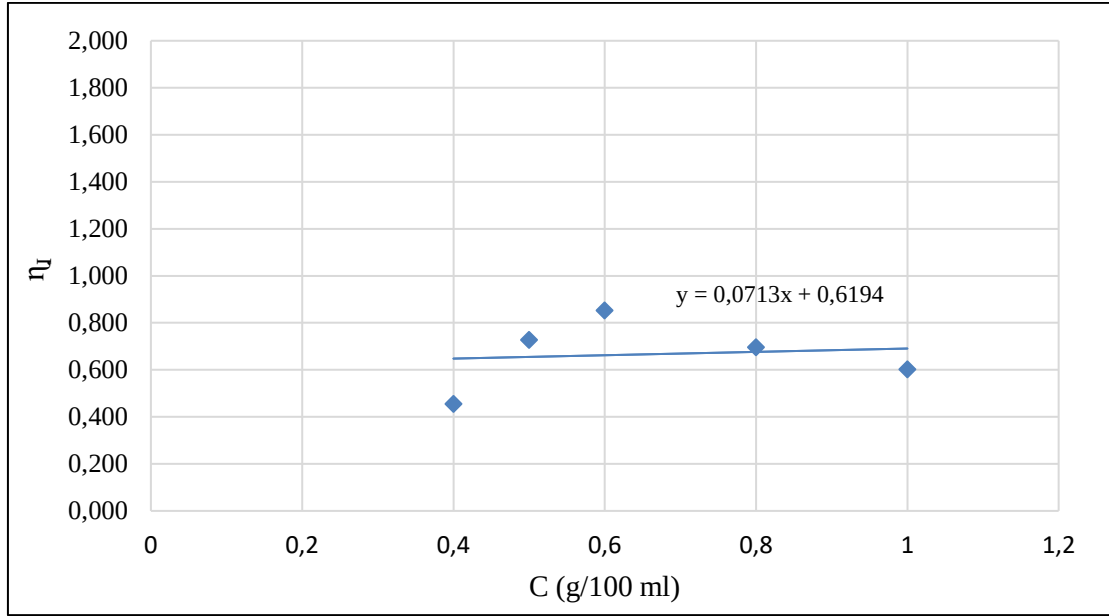
olduğu görülmüştür. ZnO takviyesinin yüzde monomer dönüşüm sonuçlarını çoğunlukla olumlu yönde etkilediği ve artırdığı sonucuna ulaşılmıştır.

6.2. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı Sonuçları

Emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenen PS ve in-situ yöntemi ile sentezlenen nanokompozitlerin viskozite ortalama molekül ağırlıkları Ubbelohde viskozimetresi ve Mark-Houwink eşitliği kullanılarak belirlenmiştir. Örnek olarak emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenen PS polimeri için Çizelge 6.3’de viskozite ortalama molekül ağırlığı tablosu ve Şekil 6.1’de PS polimerine ait indirgenmiş viskozite konsantrasyon grafiği verilmiştir.

Çizelge 6.3. PS polimerinin ortalama molekül ağırlığı

C (%)	t ₀ (s)	t (s)	Bağıl viskozite η_r	Spesifik viskozite η_{sp}	İndirgenmiş viskozite η_i	Mutlak viskozite η	Molekül ağırlığı (g/mol)
1	141	88	1,602	0,602	0,602	0,6194	166935
0,8	137	88	1,557	0,557	0,696		
0,6	133	88	1,511	0,511	0,852		
0,5	120	88	1,364	0,364	0,727		
0,4	104	88	1,182	0,182	0,455		



Şekil 6.1. PS polimerine ait mutlak viskozite eğrisi

Elde edilen bu grafiğin kayma değeri 0,6194 olarak bulunmuş olup bu değer bize mutlak viskoziteyi vermektedir (Şekil 6.1). Mark Houwink eşitliğinden (Eş. 5.4) yararlanılarak viskozite ortalama molekül ağırlığı 166935 g/mol olarak bulunmuştur. In-situ yöntemi ile sentezlenmiş olan nanokompozitlerin viskozite ortalama molekül ağırlığı sonuçları Çizelge 6.4’de verilmiştir. Viskozite ortalama molekül ağırlıklarının belirlenmesi için yapılan hesaplamalar ve EK-2’ de verilmiştir.

Çizelge 6.4. PS polimeri ve in-situ yöntemiyle üretilen PS/%3 ZnO, PS/%5 ZnO ve PS/%10 ZnO nanokompozitlerinin viskozite ortalama molekül ağırlıkları

Numune	Yöntem	Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı (g/mol)
Saf PS	Emülsiyon Polimerizasyonu	166935
PS/ %3 ZnO	In-situ	136086
PS/ %5 ZnO	In-situ	133259
PS/ %10 ZnO	In-situ	129569

Çizelge 6.4’de görüldüğü gibi, genel anlamda yapıya eklenen nano katkının miktarı arttıkça numunelerin viskozite ortalama molekül ağırlıkları azalmıştır. Polimerizasyon esnasında ortamda bulunan nano ZnO partikülleri polimer zincirinin uzamasını engellemiştir. En yüksek viskozite ortalama molekül ağırlık değeri saf PS’de elde edilmiştir.

6.3. Sertlik Analiz Sonuçları

In-situ ve çözelti harmanlama üretim metodlarıyla sentezlenen saf PLA/PS ve ZnO katkılı polimerik nanokompozitlerin sertlik ölçümleri Bareiss HPE II marka Shore-D sertlik analizi cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları Çizelge 6.5’de verilmiştir.

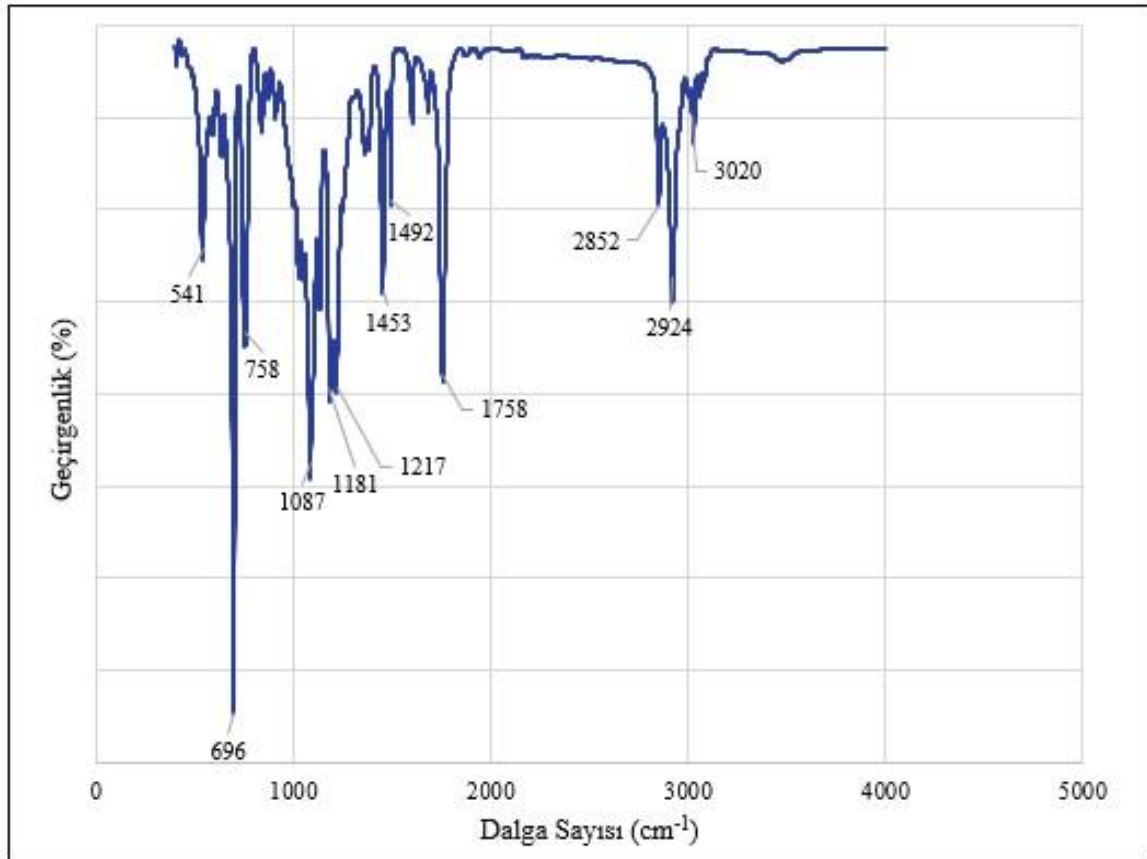
Çizelge 6.5. Çözelti Harmanlama ve in-situ ile sentezlenen 50:50 PLA/PS/ZnO ve 30:70 PLA/PS/ZnO Nanokompozitleri için Shore-D Sertlik Sonuçları

PLA:PS Oranı	Numune	Yöntem	Sertlik Değeri
50:50	PLA/PS	Emülsiyon Polimerizasyonu	7,2
	PLA/PS/%3 ZnO	Çözelti Harmanlama	15,3
	PLA/PS/%5 ZnO	Çözelti Harmanlama	25
	PLA/PS/%10 ZnO	Çözelti Harmanlama	26,3
	PLA/PS/%3 ZnO	In-Situ	14,4
	PLA/PS/%5 ZnO	In-Situ	17,2
	PLA/PS/%10 ZnO	In-Situ	18,2
30:70	PLA/PS	Emülsiyon Polimerizasyonu	8,5
	PLA/PS/%3 ZnO	Çözelti Harmanlama	17,1
	PLA/PS/%5 ZnO	Çözelti Harmanlama	30,9
	PLA/PS/%10 ZnO	Çözelti Harmanlama	32
	PLA/PS/%3 ZnO	In-Situ	15,3
	PLA/PS/%5 ZnO	In-Situ	21,6
	PLA/PS/%10 ZnO	In-Situ	23,9

Çizelge 6.5'e göre ZnO katkılı nanokompozitlerin PLA/PS'e göre Shore D sertlik değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Eklenen ZnO miktarı arttıkça sertlik değerleri de artmıştır. Sentezleme yöntemlerine göre polimerik nanokompozitlerin sertlikleri incelendiğinde çözelti harmanlama üretim yöntemiyle sentezlenen nanokompozitler in-situ üretim yöntemi ile sentezlenen nanokompozitlere oranla daha fazla mekanik dayanıma sahiptir. Aynı zamanda kütlece 30:70 PLA:PS oranında sentezlenen PLA/PS/ZnO nanokompozitlerinin kütlece 50:50 PLA:PS oranında sentezlenen PLA/PS/ZnO nanokompozitlerine göre daha iyi mekanik dayanıma sahip olduğu görülmüştür. Artan PLA miktarı mekanik dayanımı olumsuz yönde etkilemiştir.

6.4. FTIR Analiz Sonuçları

In-situ yöntemi ile sentezlenen 30:70 PLA/PS/%10 ZnO nanokompozitinin FTIR analizi ODTÜ MERLAB'da Perkin Elmer 400 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiş olup sonuçlar Şekil 6.2'de verilmiştir.



Şekil 6.2. In-situ üretim metodu ile sentezlenen PLA/PS/%10 ZnO nanokompozitinin FTIR grafiği

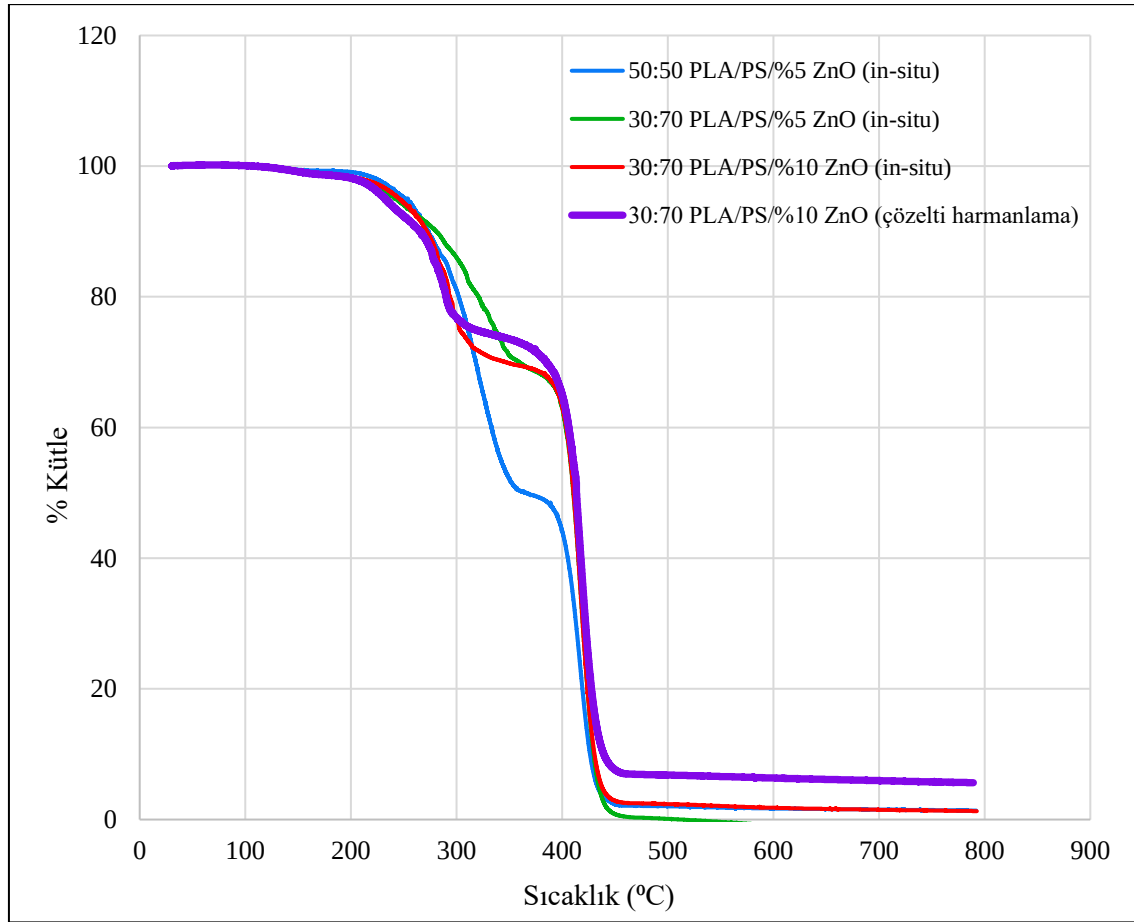
ZnO katkılı nanokompozitlere ait FTIR spektrumları incelendiğinde 541 cm^{-1} 'deki pik Zn-O gerilme bölgesini işaret eder. 696 ve 758 cm^{-1} 'deki şiddetli pikler aromatik C-H bağı bükülme titreşimine aittir. PLA' dan gelen C-O bağı gerilme bölgesi 1087 , 1181 ve 1217 cm^{-1} 'deki piklerde gözlemlenmiştir. 1453 cm^{-1} 'deki pik $-\text{CH}_3$ bükülme titreşimine aittir. Hem PLA hem de PS' nin birbiri üzerinde çakışması ile oluşmuştur. 1492 cm^{-1} 'de görülen pik aromatik halkadaki C=C bağı gerilmesini göstermektedir. PLA içerisindeki ester fonksiyonel gruba ait olan C=O bağ gerilmesi 1758 cm^{-1} 'de görülmüştür. 2852 ve 2924 cm^{-1} 'deki pikler $-\text{CH}_2-$ gerilmesini gösterir. Yapıdaki PS ve PLA'dan gelen piklerin çakışması ile oluşmuştur. 3020 cm^{-1} 'de görülen pik aromatik halkadaki C-H gerilmesine işaret etmektedir. Literatürde yer alan dalga sayıları (cm^{-1}), kütlece 30:70 PLA/PS/%10 ZnO nanokompozitinin FTIR grafiğinden okunan dalga sayıları (cm^{-1}) ve bu dalga sayılarına karşılık gelen gruplar Çizelge 6.6'da verilmiştir.

Çizelge 6.6. Fonksiyonel grupların IR spektrumları

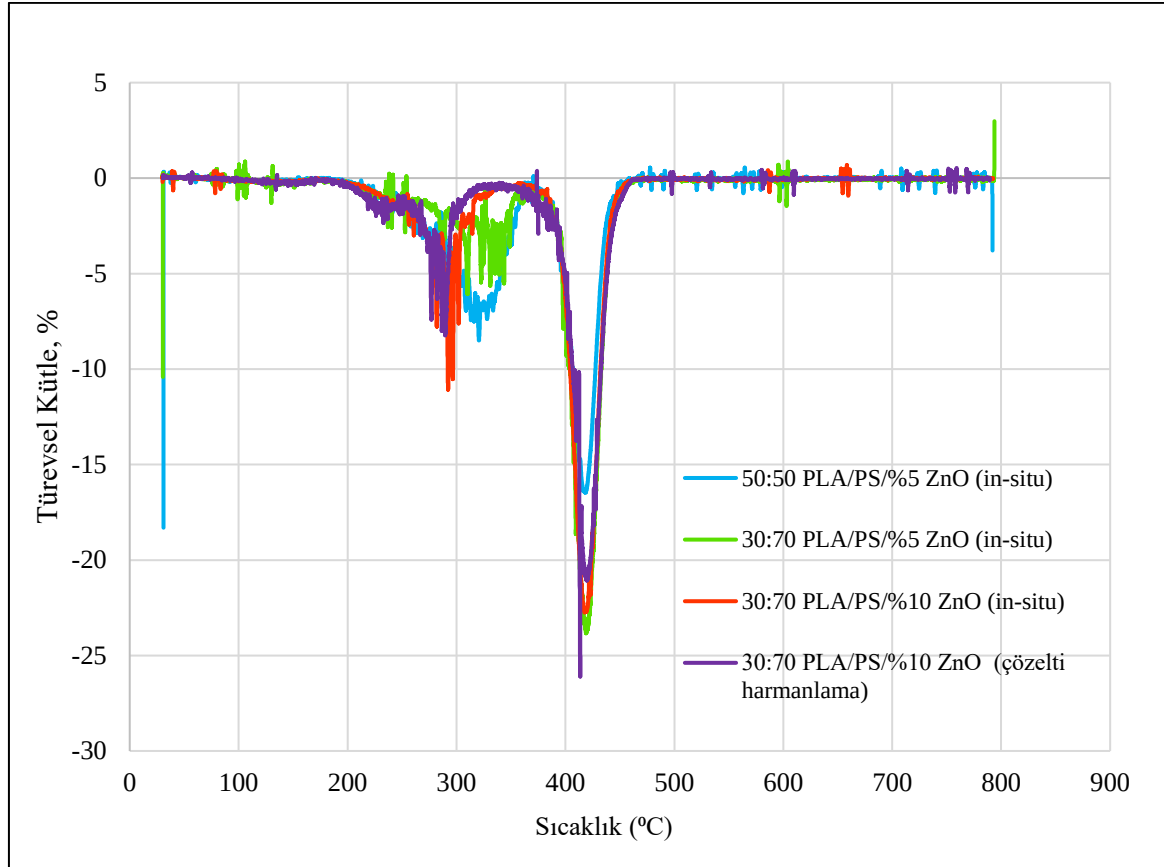
Literatür	Deneysel (cm^{-1})	Grup	
550-500 [66]	541	Zn-O gerilmesi	ZnO
761,698 [67]	758, 696	C-H bükülmesi (aromatik halka)	PS
1270-1040 [68]	1217,1181,1087	C-O gerilmesi	PLA
1457-1363 [69]	1453	$-\text{CH}_3$ bükülmesi	PS ve PLA
1600-1450 [70]	1492	C=C gerilmesi (aromatik halka)	PS
1870-1650 [71]	1758	C=O gerilmesi	PLA
2922 [71]	2924, 2852	$-\text{CH}_2-$ gerilmesi	PS ve PLA
3064-3020 [10]	3020	C-H gerilmesi (aromatik halka)	PS

6.5. TGA Analizi Sonuçları

Deneysel çalışma sonucunda elde edilen polimerlerin ve polimerik nanokompozitlerin TGA analizleri Perkin Elmer STA 6000 TGA-FTIR cihazında ODTÜ-MERLAB’da yapılmıştır. TGA analizleri azot gazı ortamında, 25 °C- 600 °C aralığında ve 10°C/dakika ısıtma hızında yapılmıştır. Şekil 6.3 ve Şekil 6.4’de in-situ yöntemi ve çözelti harmanlama yöntemiyle sentezlenen PLA/PS/ZnO nanokompozitlerinin TGA termogramları ve türevsel kütle/sıcaklık eğrisi verilmiştir. Bu termogramlarda numunelerin bozunmaya başladıkları sıcaklık, %50 kütle kaybının olduğu sıcaklık, bozunmanın bittiği noktadaki sıcaklık ve bozunmamış kütle miktarları okunmuş ve Çizelge 6.7.’de verilmiştir.



Şekil 6.3. Nanokompozitlere ait TGA diyagramları



Şekil 6.4. Nanokompozitlere ait türevsel kütle/sıcaklık eğrisi

Çizelge 6.7. Nanokompozitlere ait TGA sonuçları

Numune	Yöntem	Başlangıç Bozunma Sıcaklığı (°C)		Bitiş Bozunma Sıcaklığı (°C)	Bozunmadan Kalan Kütle Miktarı (%)	%50 Kütle Kaybı Sıcaklığı (°C)
		1.	2.			
50:50 PLA/PS/%5 ZnO	In-situ	220	356	446	1,136	364
30:70 PLA/PS/%5 ZnO	In-situ	224	360	453	0	410
30:70 PLA/PS/%10 ZnO	In-situ	226	319	454	1,302	410
30:70 PLA/PS/%10 ZnO	Çözelti harmanlama	227	320	465	5,651	413

In-situ ve çözelti harmanlama yöntemiyle elde edilmiş PLA/PS/ZnO nanokompozitlerin

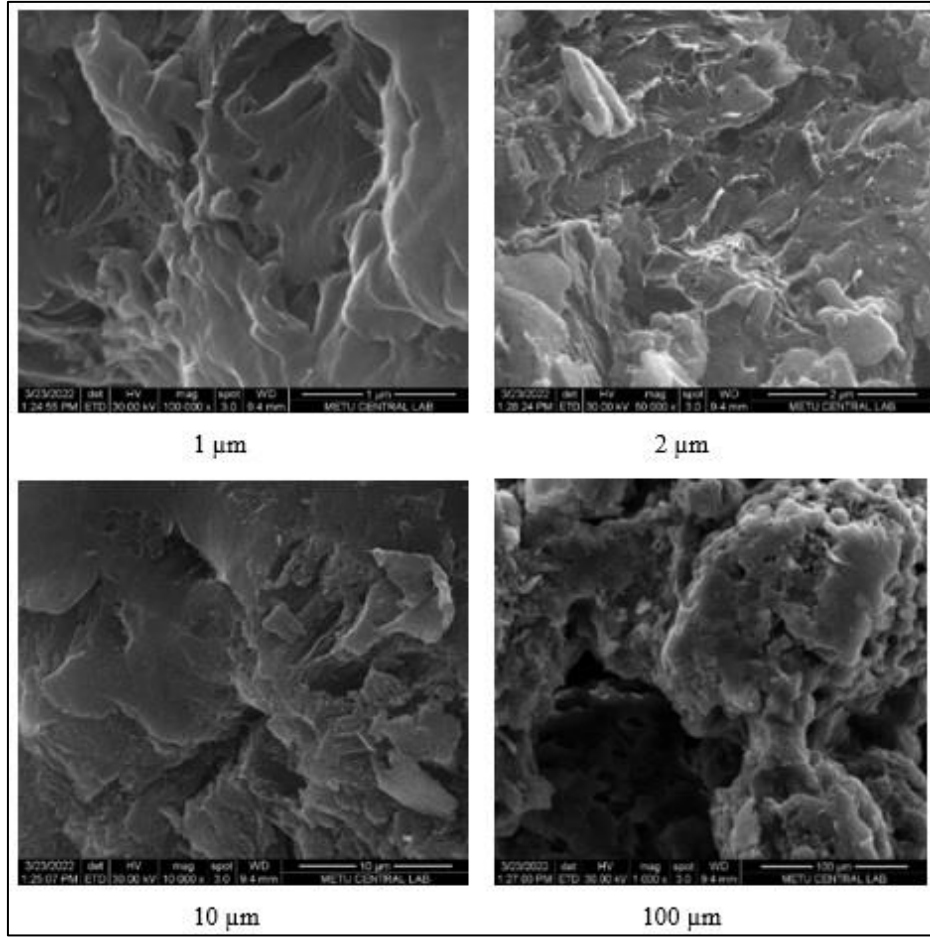
TGA termogramları incelendiğinde grafiklerde iki aşamalı bozunma gözlemlenmiştir. Nanokompozitlerin iki aşamalı bozunma profili göstermesinin sebebi, sırasıyla PLA ve PS'nin bozunmasından kaynaklanmaktadır. PLA ve PS, yapısal farklılık nedeniyle farklı bozulma mekanizması gösterir [10]. Nanokompozitlerin ilk bozunma sıcaklıkları PLA'nın bozunmasını, ikinci bozunma sıcaklıkları PS'nin bozunmasını göstermektedir. Buna göre in-situ yöntemi ile elde edilen 50:50 PLA/PS/%5 ZnO nanokompoziti için ilk bozunma sıcaklığı 220°C olup kütlece 30:70 oranında PLA:PS içeren diğer üç nanokompozit için bu değer daha yüksektir. Dolayısıyla nanokompozit içerisindeki PLA miktarındaki artışın termal dayanımı düşürdüğü söylenebilir. Çözelti harmanlama yöntemi ile sentezlenen 30:70 PLA/PS/%10 ZnO nanokompozitinin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları in-situ üretim yöntemi ile sentezlenen nanokompozitlere göre daha yüksektir.

Bu çalışmada, in-situ yöntemi ile sentezlenen kütlece 30:70 oranında PLA:PS içeren PLA/PS/ZnO nanokompozitinin yapısına eklenen ZnO miktarının artmasıyla termal dayanım çok fazla değişmemekle birlikte, birinci başlangıç bozunma sıcaklığı ve bitiş bozunma sıcaklığı çok az artış göstermiştir. Yapıdaki ZnO miktarının artmasıyla ikinci bozunma sıcaklığı düşmüştür.

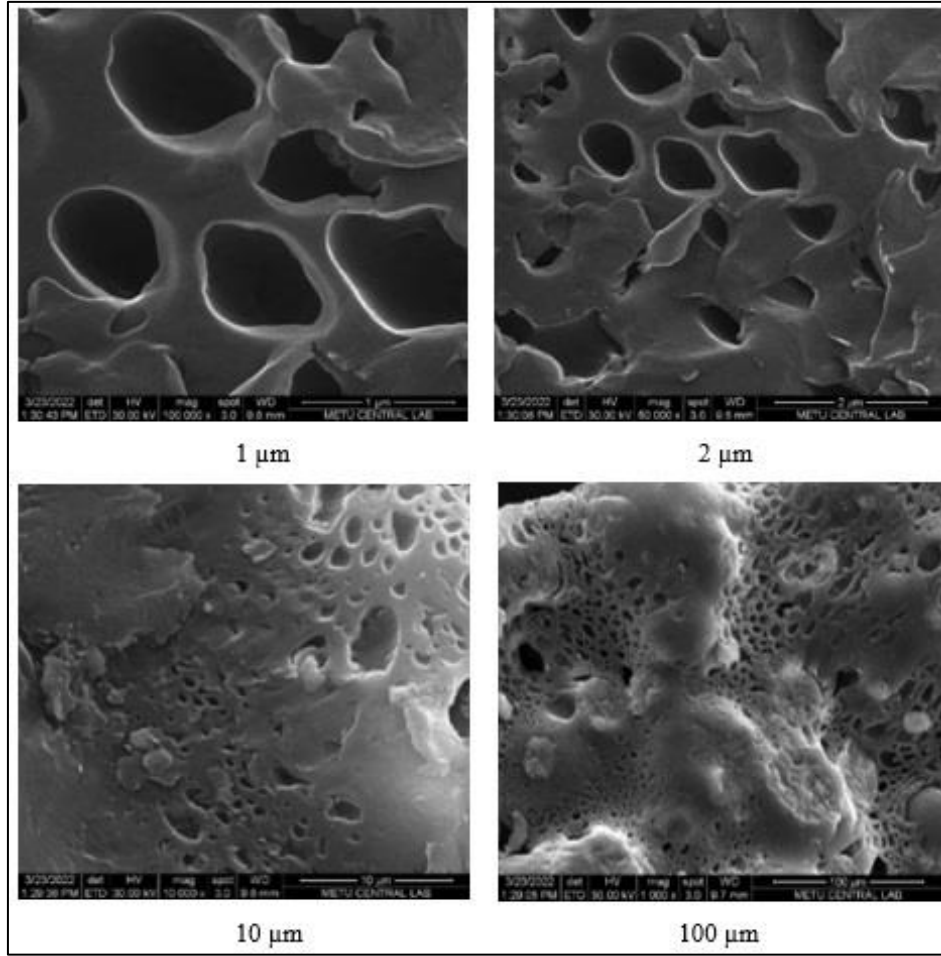
Numunelere ait TGA termogramları ayrı ayrı EK-3'de verilmiştir.

6.6. SEM Analizi Sonuçları

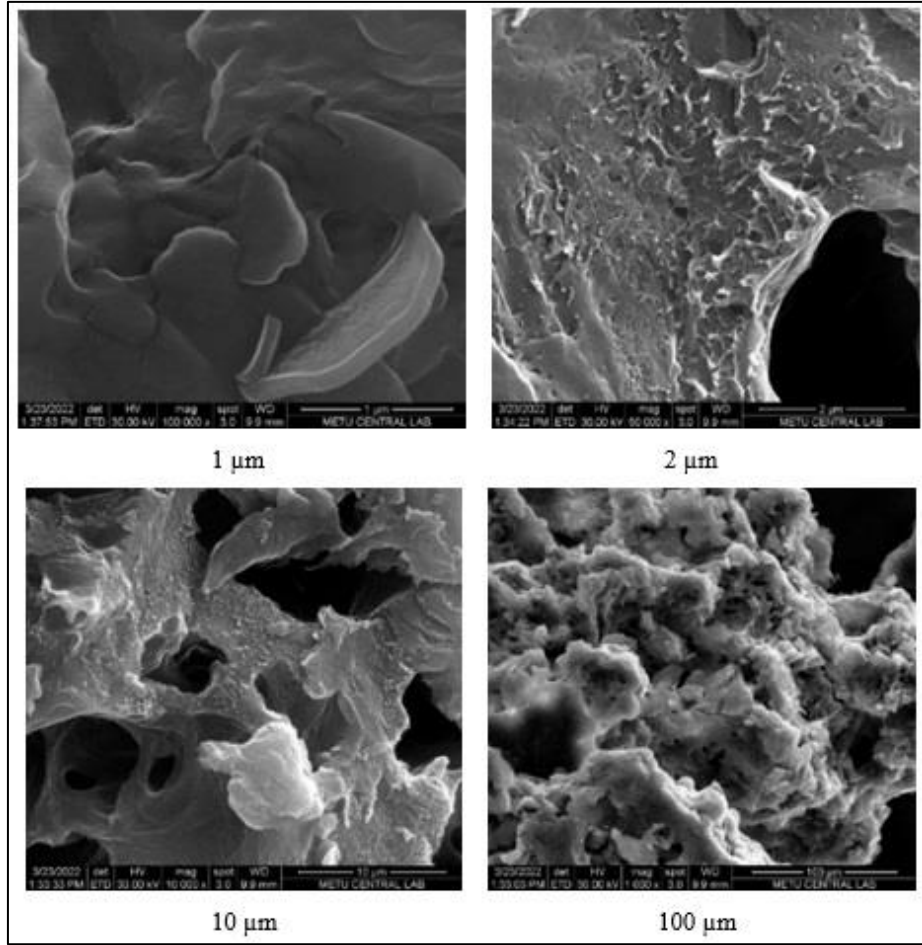
Takviye edici malzeme olarak matris yapısına modifiye edilmiş ZnO eklenmesinin sonucunda yapıda meydana gelen fiziksel değişimleri ve polimerik nanokompozitlerin yüzeysel yapılarını incelemek için ODTÜ-MERLAB'da, QUANTA 400F Field Emission SEM cihazı ile SEM görüntüleri elde edilmiştir. Çözelti harmanlama ve in-situ yöntemleri ile sentezlenen polimerik nanokompozitlerin SEM görüntüleri sırasıyla Resim 6.1, Resim 6.2 ve Resim 6.3'de verilmiştir.



Resim 6.1. Çözelti harmanlama yöntemiyle sentezlenen 30:70 PLA/PS/%5 ZnO nanokompozitinin SEM görüntüleri



Resim 6.2. In-situ yöntemiyle sentezlenen 30:70 PLA/PS/%5 ZnO nanokompozitinin SEM görüntüleri



Resim 6.3. In-situ yöntemiyle sentezlenen 50:50 PLA/PS/%5 ZnO nanokompozitinin SEM görüntüleri

Resim 6.3’de verilen in-situ üretim yöntemi ile sentezlenen 50:50 PLA/PS/%5 ZnO nanokompozitinin ve Resim 6.1’de verilen çözelti harmanlama yöntemi ile sentezlenen 30:70 PLA/PS/%5 ZnO nanokompozitinin SEM görüntüleri incelendiğinde ZnO katkısının polimer yapıda dağılımı net bir şekilde görülmektedir. Resim 6.2’de verilen in-situ yöntemi ile sentezlenen 30:70 PLA/PS/%5 ZnO nanokompozitinde ZnO katkısının dağılımı gözlenmemiştir.

6.7. Biyobozunurluk Ölçüm Sonuçları

Biyobozunurluğun izlenmesi amacıyla elde edilen tüm numuneler içerikleri Çizelge 5.3 ve Çizelge 5.4’de verilen kaktüs toprağına ve humuslu toprağına gömülmüştür. Numuneler 6 ay boyunca ayda 1 olmak üzere her ay tartılmış olup bu tartımlar sonucunda 6 aylık % kütle kayıpları hesaplanmıştır. Kaktüs toprağına gömülen plakaların tartım değerleri Çizelge

6.8’de, humuslu toprağa gömülen plakaların tartım değerleri Çizelge 6.9’da verilmiştir. Aylara göre %kütle kaybını gösteren grafikler Şekil 6.5- Şekil 6.8’de verilmiştir. 6. ayın sonunda % biyobozunurluk sonuçları Çizelge 6.10’da verilmiştir. Sonuçlara göre kaktüs toprağının humuslu topraktan daha iyi biyobozunurluk ortamı sağladığı ve kütle kayıplarının bu toprak çeşidinde daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Takviye edilen ZnO’nun varlığı ve ZnO oranının artması nanokompozitlerde daha az kütle kaybı gerçekleşmesine neden olmuştur. ZnO oranının artmasının bozunmaya olumsuz etkisi olduğu gözlenmiştir. Kütlece 50:50 oranında PLA:PS içeren PLA/PS/ZnO nanokompozitlerinin kütlece 30:70 oranında PLA:PS içeren PLA/PS/ZnO nanokompozitlerine göre daha fazla bozunma gösterdiği görülmüştür. Bu da PLA oranının artmasının bozunmaya etkisinin olumlu olduğunu göstermektedir. En yüksek bozunma oranı %33,09 ile ZnO içermeyen 50:50 PLA/PS numunesinde, kaktüs toprağında gözlenmiştir. Üretim yöntemleri kıyaslandığında; çözelti harmanlama üretim yöntemi ile üretilen nanokompozitler in-situ üretilen yöntemi ile üretilenlere kıyasla daha fazla biyobozunmaya uğramıştır.

Çizelge 6.8. Kaktüs toprağına gömülen plakaların tartım sonuçları

Kaktüs Toprağı								
50:50 PLA/PS/ZnO								
Yöntem	Numune Çeşidi	İlk tartım (g)	1. ay tartım (g)	2. ay tartım (g)	3. ay tartım (g)	4. ay tartım (g)	5. ay tartım (g)	6. ay tartım (g)
Emülsiyon polimerizasyonu	PLA/PS	1,209	1,121	1,074	1,025	0,926	0,906	0,809
Çözeltide harmanlama	PLA/PS/%3 ZnO	1,141	1,094	1,045	1,007	0,928	0,912	0,842
	PLA/PS/%5 ZnO	0,411	0,403	0,387	0,373	0,352	0,346	0,332
	PLA/PS/%10 ZnO	0,742	0,733	0,732	0,709	0,668	0,659	0,612
In-situ	PLA/PS/%3 ZnO	1,226	1,189	1,136	1,101	1,007	0,986	0,92
	PLA/PS/%5 ZnO	1,128	1,109	1,101	1,058	0,995	0,978	0,924

Çizelge 6.8. (devam) Kaktüs toprağına gömülen plakaların tartım sonuçları

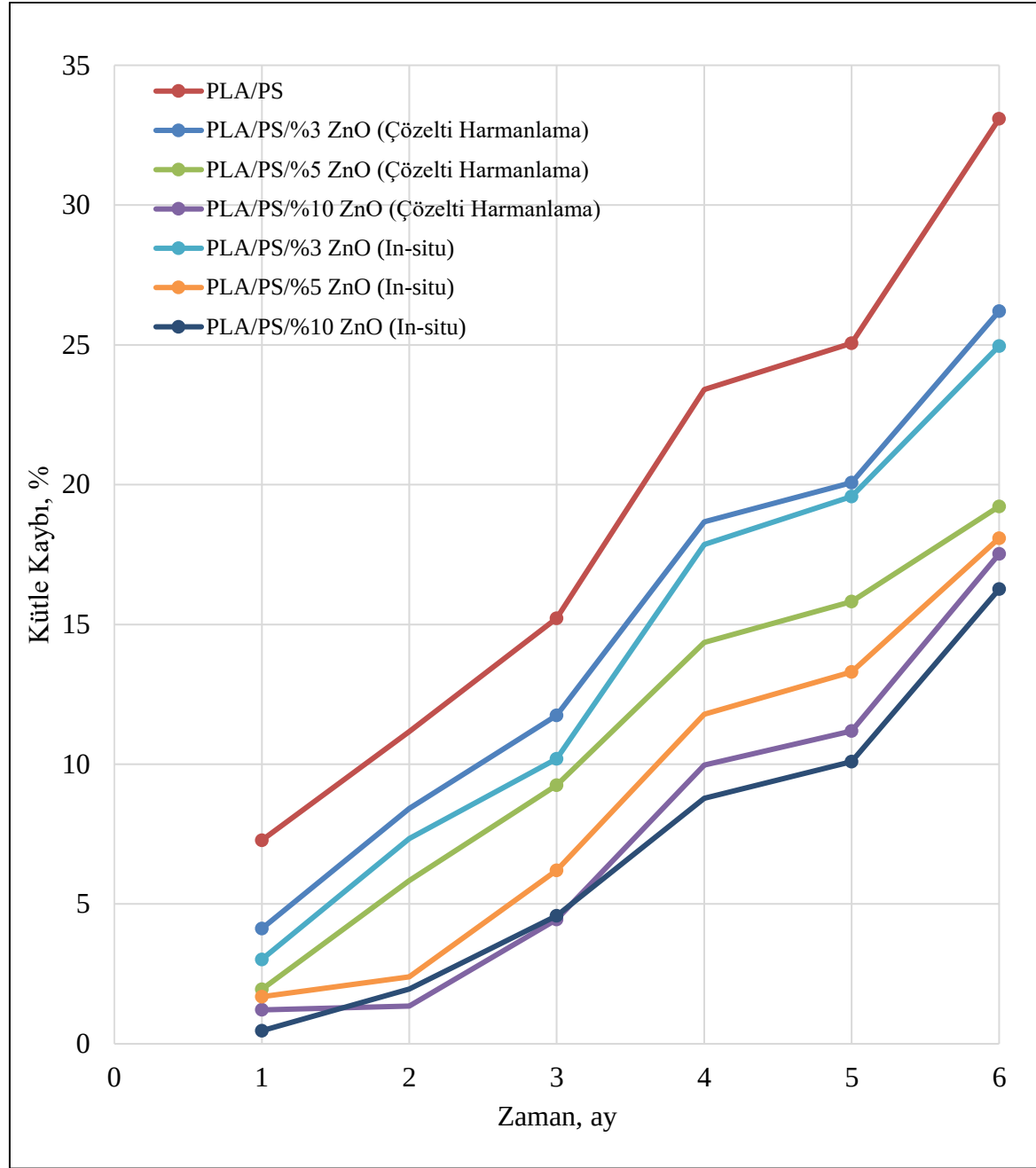
In-situ	PLA/PS/%10 ZnO	1,07	1,065	1,049	1,021	0,976	0,962	0,896
30:70 PLA/PS/ZnO								
Yöntem	Numune Çeşidi	İlk tartım (g)	1. ay tartım (g)	2. ay tartım (g)	3. ay tartım (g)	4. ay tartım (g)	5. ay tartım (g)	6. ay tartım (g)
Emülsiyon polimerizasyonu	PLA/PS	1,146	0,955	0,898	0,868	0,844	0,842	0,837
Çözeltilde harmanlama	PLA/PS/%3 ZnO	1,124	0,993	0,957	0,925	0,912	0,902	0,89
	PLA/PS/%5 ZnO	1,081	1,032	1,013	0,991	0,952	0,948	0,921
	PLA/PS/%10 ZnO	0,621	0,552	0,548	0,545	0,542	0,541	0,54
In-situ	PLA/PS/%3 ZnO	1,024	0,957	0,92	0,887	0,868	0,862	0,857
	PLA/PS/%5 ZnO	1,095	1,036	0,995	0,973	0,966	0,964	0,957
	PLA/PS/%10 ZnO	0,836	0,824	0,795	0,774	0,761	0,759	0,753

Çizelge 6.9. Humuslu toprağına gömülen plakaların tartım sonuçları

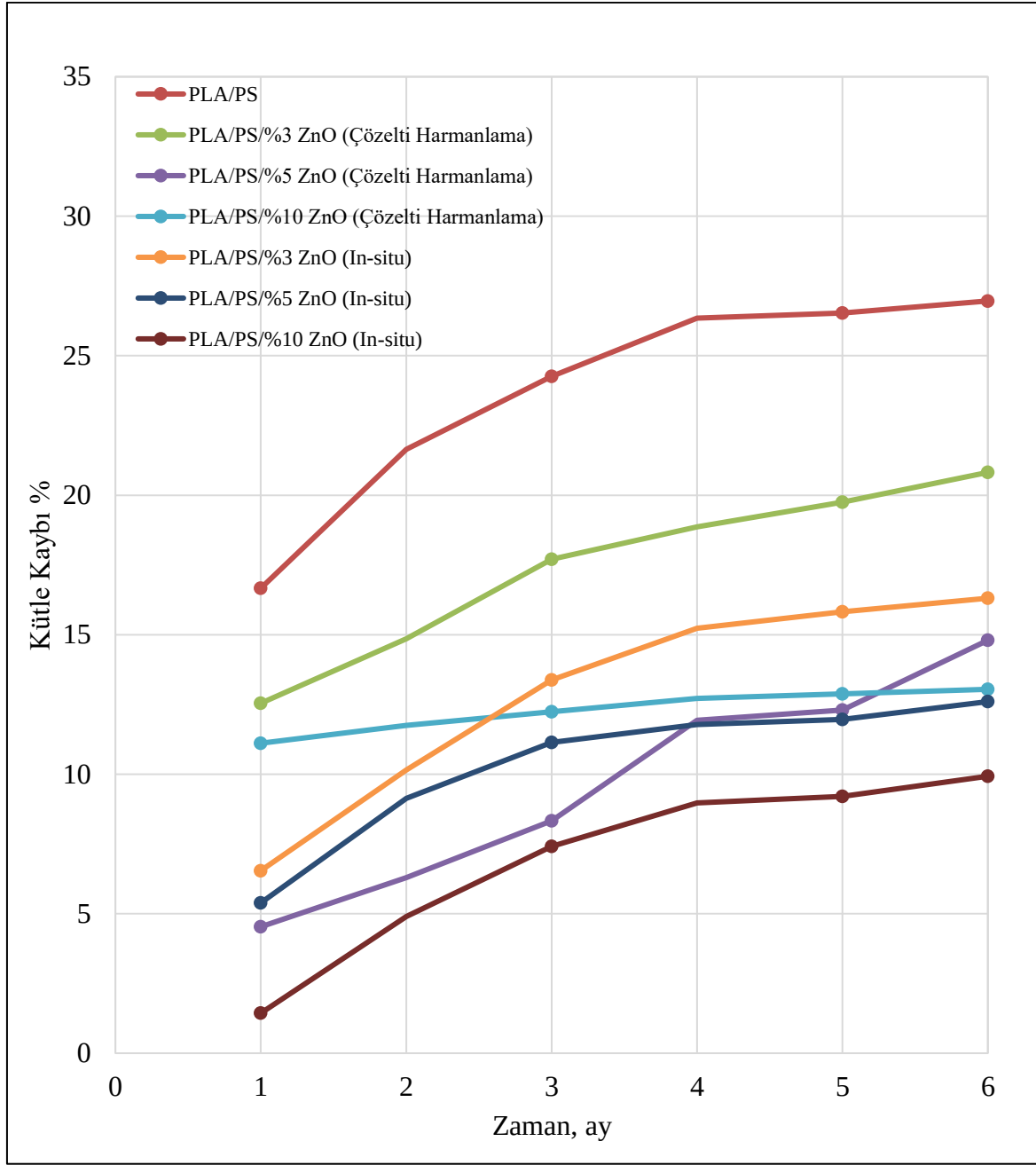
Humuslu Toprak								
50:50 PLA/PS/ZnO								
Yöntem	Numune Çeşidi	İlk tartım (g)	1. ay tartım (g)	2. ay tartım (g)	3. ay tartım (g)	4. ay tartım (g)	5. ay tartım (g)	6. ay tartım (g)
Emülsiyon polimerizasyonu	PLA/PS	1,18	1,133	1,121	1,102	1,079	1,066	1,047
Çözeltilde harmanlama	PLA/PS/%3 ZnO	0,993	0,97	0,965	0,958	0,943	0,933	0,925
	PLA/PS/%5 ZnO	0,563	0,561	0,556	0,549	0,541	0,536	0,531

Çizelge 6.9. (devam) Humuslu toprağa gömülen plakaların tartım sonuçları

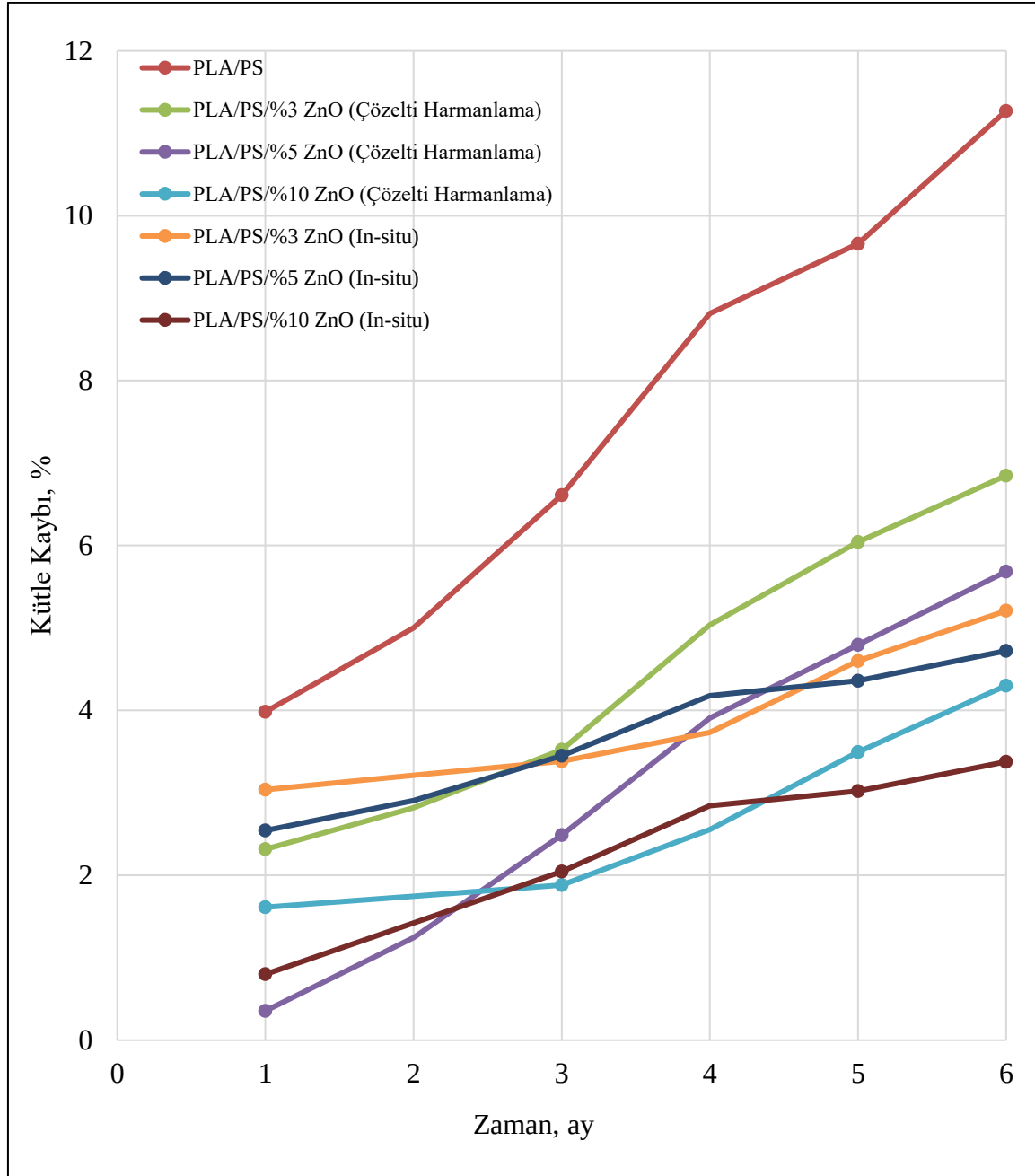
Çözeltilde harmanlama	PLA/PS/%10 ZnO	0,744	0,732	0,731	0,73	0,725	0,718	0,712
In-situ	PLA/PS/%3 ZnO	1,152	1,117	1,115	1,113	1,109	1,099	1,092
	PLA/PS/%5 ZnO	1,101	1,073	1,069	1,063	1,055	1,053	1,049
	PLA/PS/%10 ZnO	1,125	1,116	1,109	1,102	1,093	1,091	1,087
30:70 PLA/PS/ZnO								
Yöntem	Numune Çeşidi	İlk tartım (g)	1. ay tartım (g)	2. ay tartım (g)	3. ay tartım (g)	4. ay tartım (g)	5. ay tartım (g)	6. ay tartım (g)
Emülsiyon polimerizasyonu	PLA/PS	1,039	1,002	0,988	0,977	0,968	0,966	0,962
Çözeltilde harmanlama	PLA/PS/%3 ZnO	0,91	0,886	0,883	0,875	0,868	0,862	0,856
	PLA/PS/%5 ZnO	0,867	0,853	0,849	0,84	0,834	0,833	0,832
	PLA/PS/%10 ZnO	0,784	0,782	0,775	0,767	0,76	0,759	0,755
In-situ	PLA/PS/%3 ZnO	1,005	0,994	0,987	0,978	0,969	0,967	0,959
	PLA/PS/%5 ZnO	1,112	1,103	1,096	1,093	1,083	1,08	1,077
	PLA/PS/%10 ZnO	1,004	0,998	0,994	0,991	0,99	0,989	0,988



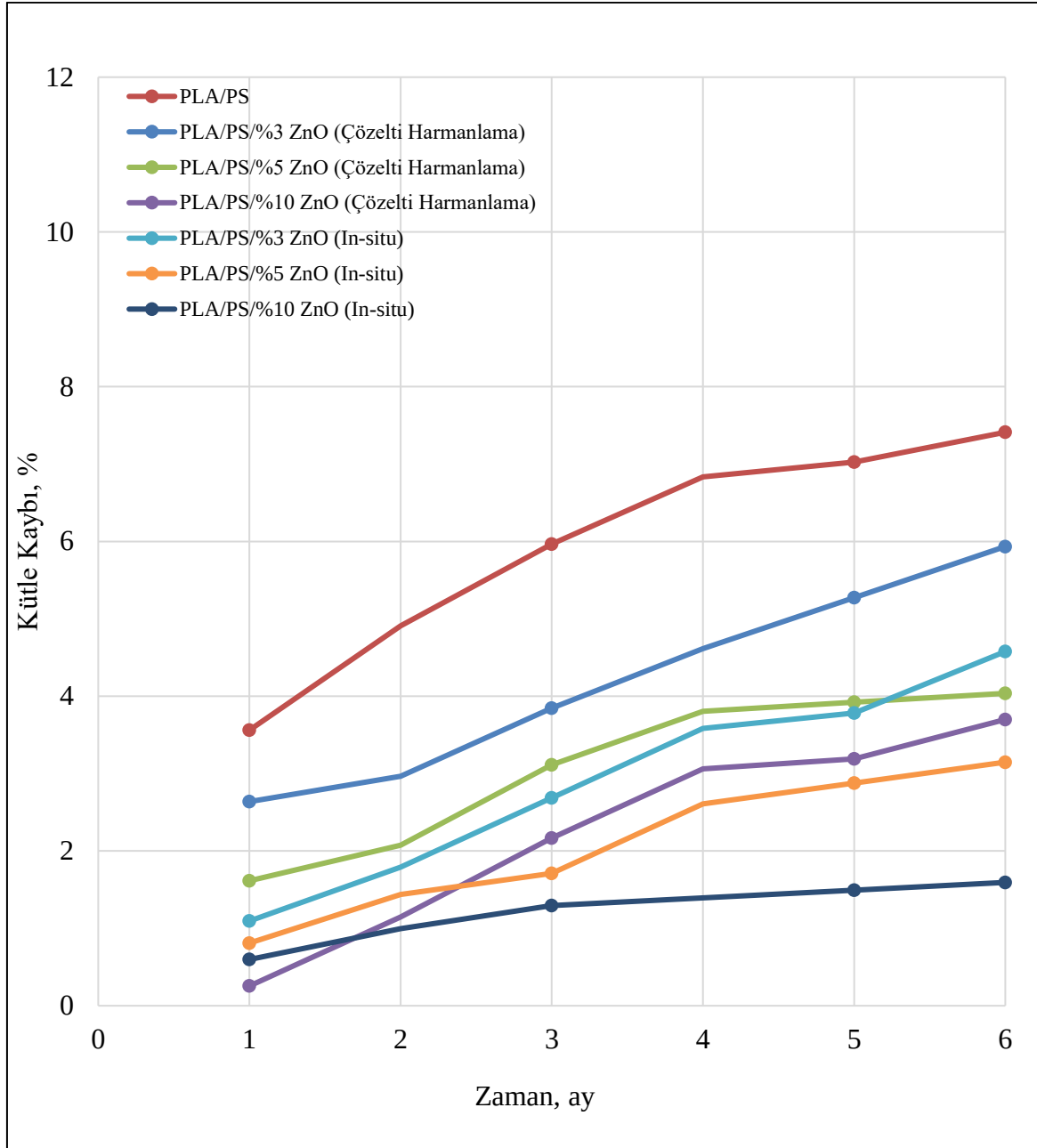
Şekil 6.5. Humuslu toprağa gömülen plakaların tartım sonuçları



Şekil 6.6. Nanokompozitlere ait zamana bağlı kütle kaybı eğrisi (30:70 PLA/PS/ZnO-Kaktüs Toprağı)



Şekil 6.7. Nanokompozitlere ait zamana bağlı kütle kaybı eğrisi (50:50 PLA/PS/ZnO-Humuslu Toprak)



Şekil 6.8. Nanokompozitlere ait zamana bağlı kütle kaybı eğrisi (30:70 PLA/PS/ZnO-Humuslu Toprak)

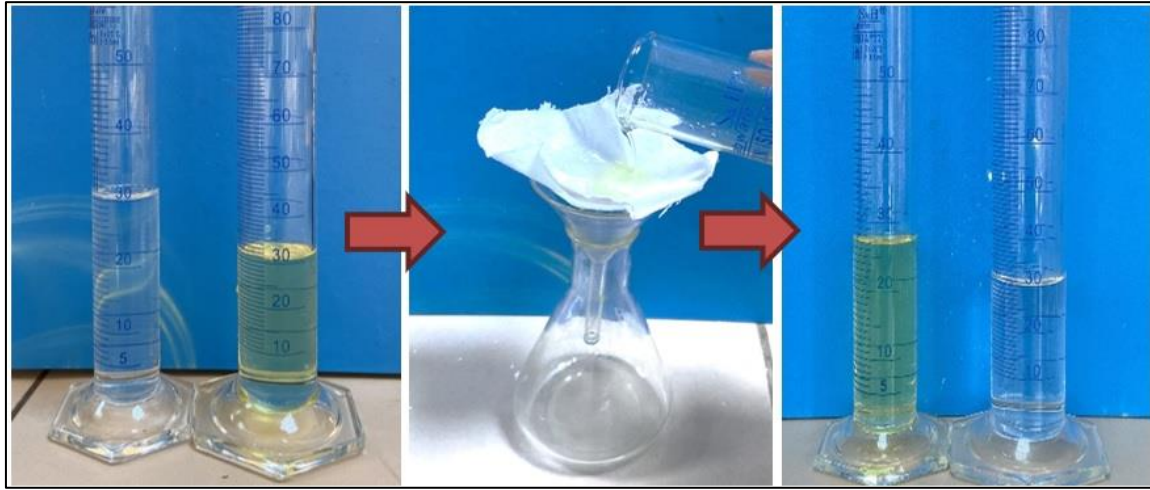
Çizelge 6.10. Numunelerin 6 ay sonundaki biyobozunurluk ölçüm sonuçları

Yöntem	Numune Çeşidi	Kaktüs 50:50	Humuslu 50:50	Kaktüs 30:70	Humuslu 30:70
Emülsiyon polimerizasyonu	PLA/PS	% 33,09	% 11,27	% 26,96	% 7,41
Çözeltide harmanlama	PLA/PS/%3 ZnO	% 26,21	% 6,85	% 20,82	% 5,93
	PLA/PS/%5 ZnO	% 19,22	% 5,68	% 14,80	% 4,04
	PLA/PS/%10 ZnO	% 17,52	% 4,30	% 13,04	% 3,70
In-situ (yerinde)	PLA/PS/%3 ZnO	% 24,96	% 5,21	% 18,26	% 4,58
	PLA/PS/%5 ZnO	% 18,09	% 4,72	% 12,60	% 3,15
	PLA/PS/%10 ZnO	% 16,26	% 3,38	% 9,93	% 1,59

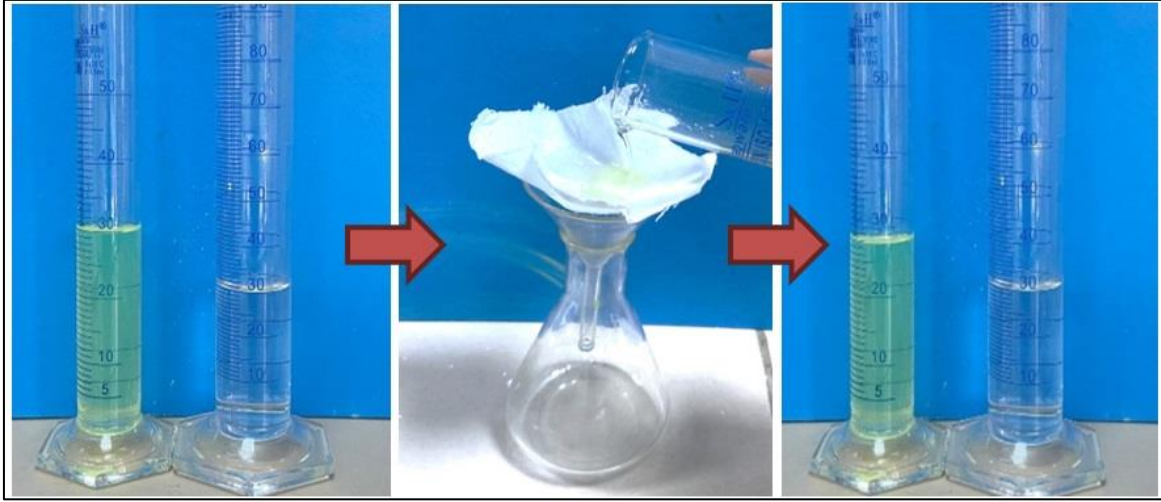
6.8. Hidrofobik ve Oleofilik Pamuklu Kumaş ile Yağ-Su Ayırma Sonuçları

Hidrofobik pamuklu kumaş basit adımlarla üretilmiştir. Farklı yüzdelerde ZnO ve kütlece 50:50 ve kütlece 30:70 oranında PLA:PS içeren PLA/PS/ZnO nanokompozitleri sentezlenmiş, DMF ve THF içerisinde çözülerek pamuklu kumaş üzerine kaplama yapılmıştır. Kaplanmış pamuklu kumaş ile yağ-su ayırma işlemi benzin-su, dizel-su ve ayçiçek yağı-su kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örnek olarak; kütlece 50:50 oranında PLA:PS içeren in-situ yöntemiyle sentezlenen PLA/PS/%10 ZnO nanokompoziti ile kaplanmış pamuklu kumaş ile farklı yağlar kullanılarak yapılan yağ-su ayırma deneyinin sonuçları Resim 6.4 – Resim 6.6’da gösterilmiştir. 30 ml su + 30 ml yağ içeren karışım kaplanmış pamuklu kumaştan süzölmüş ve süzöntünün tamamen yağ olduğu görölmüştür. Süzöntüdeki yağ miktarları ölçülerek % ayırma verimi hesaplanmış ve sonuçlar Şekil 6.9 - Şekil 6.14’de verilmiştir. Hidrofobik ve oleofilik özellikli kaplanmış kumaş, yağın nano boyutlu gözeneklerden geçmesine izin verirken, su damlacıklarının yukarıda tutulmasını sağlamıştır [9]. Nanokompozit sentezinde kullanılan in-situ ve çözelti harmanlama

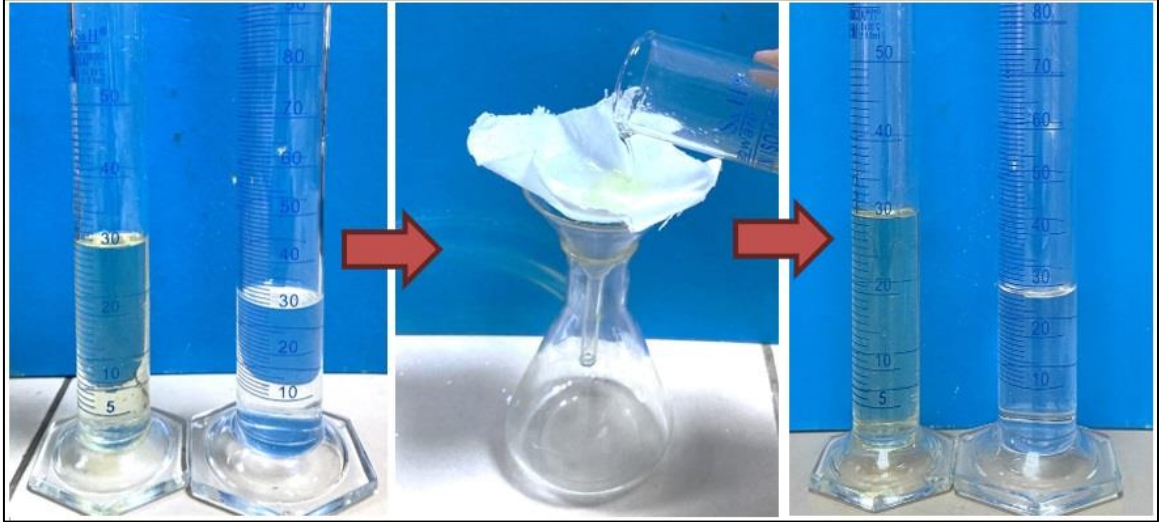
yöntemleri kıyaslandığında yağ-su ayrılmasının in-situ ile sentezlenen nanokompozitlerde daha iyi olduğu görülmüştür. Deney sonrası yapılan hesaplamalara göre bu nanokompozitlerin %100'e kadar ayırma verimliliği gösterdiği sonucuna varılmıştır. Farklı yüzdelerde ZnO içeren nanokompozitler kendi içinde kıyaslandığında yapıya katılan ZnO miktarı ile ayırma performansı artış göstermiştir. Kütlece 50:50 PLA:PS ve kütlece 30:70 PLA:PS oranında sentezlenen PLA/PS/ZnO nanokompozitleri her iki oranda da iyi ayırma kabiliyeti sergilemiş olup birbirine üstünlüğü bulunmamaktadır. PLA içermeyen PS/ZnO nanokompozitleri (Şekil 6.13 ve Şekil 6.14) ile hazırlanmış pamuklu kumaşlarda ayırma oldukça uzun sürmüştür. Bu durumda PLA' nın nanokompozit içindeki yokluğunun yağ-su ayırma işleminde olumsuz etki yarattığı söylenebilir.



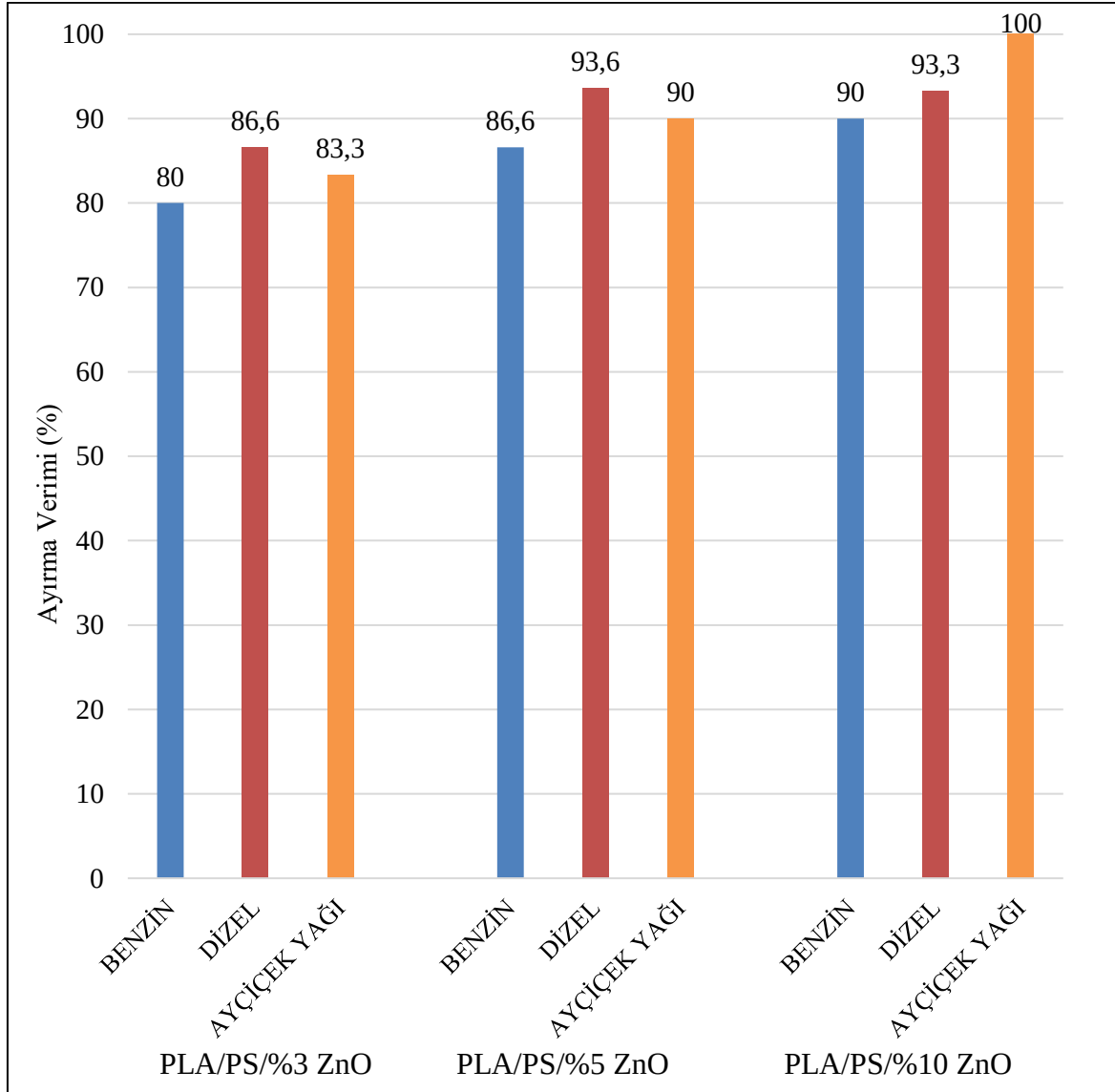
Resim 6.4. Kütlece 50:50 oranında PLA:PS içeren in-situ yöntemiyle sentezlenen PLA/PS/%10 ZnO nanokompoziti ile kaplanmış pamuklu kumaş ile gerçekleştirilmiş benzin-su ayırma deney sonucu



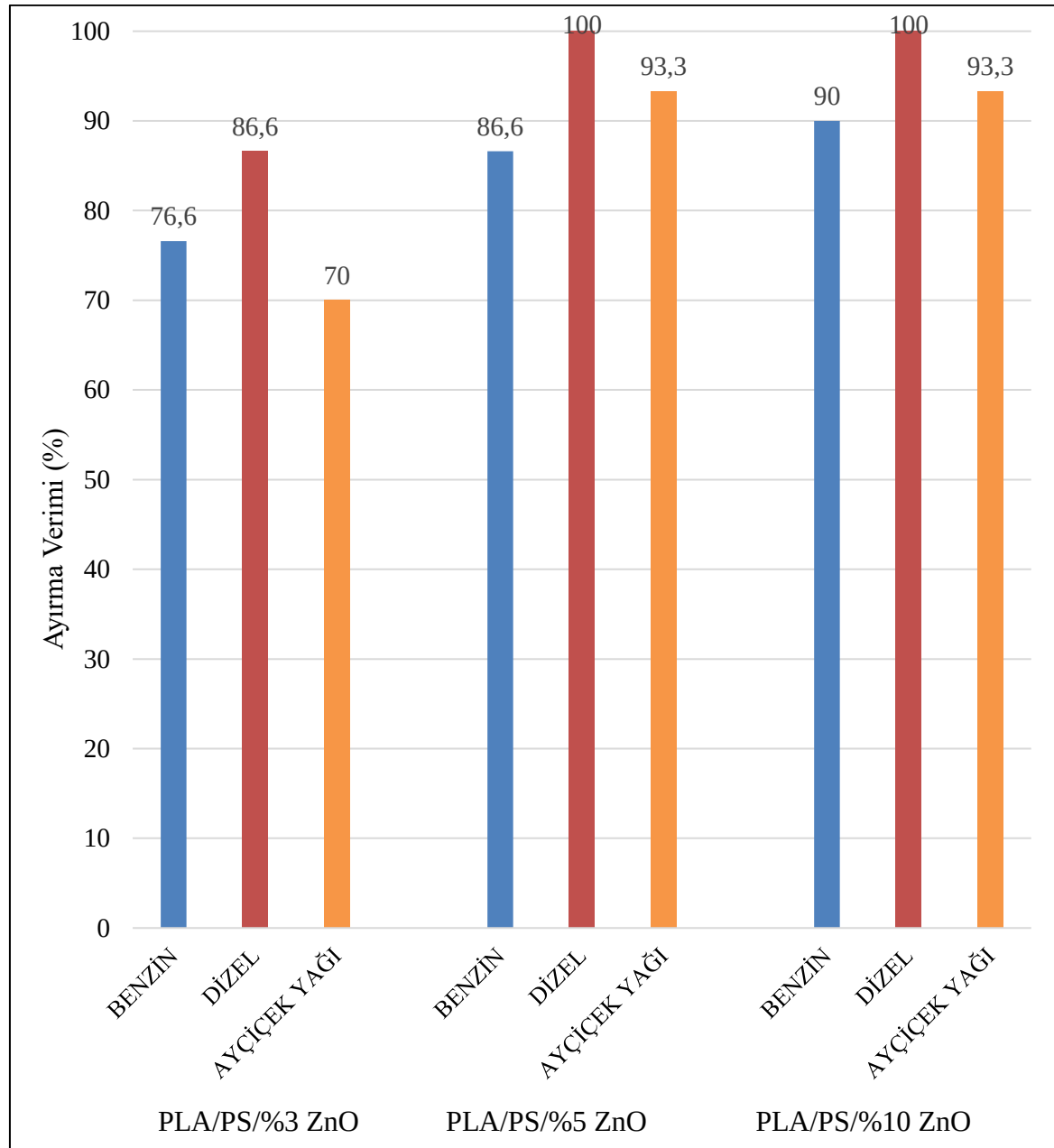
Resim 6.5. Kütlece 50:50 oranında PLA:PS içeren in-situ yöntemiyle sentezlenen PLA/PS/%10 ZnO nanokompoziti ile kaplanmış pamuklu kumaş ile gerçekleştirilmiş dizel-su ayırma deney sonucu



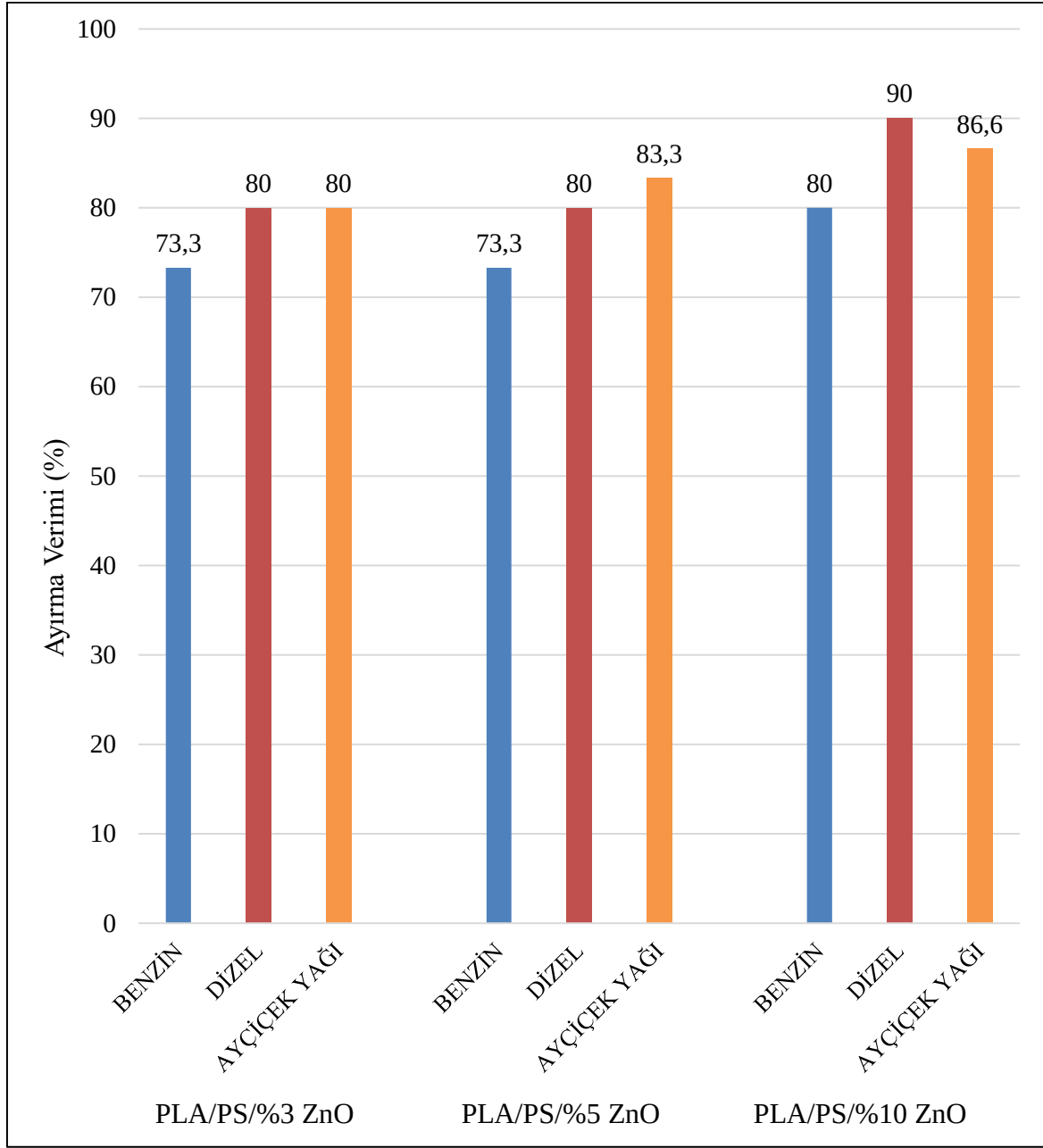
Resim 6.6. Kütlece 50:50 oranında PLA:PS içeren in-situ yöntemiyle sentezlenen PLA/PS/%10ZnO nanokompoziti ile kaplanmış pamuklu kumaş ile gerçekleştirilmiş ayçiçek yağı-su ayırma deney sonucu



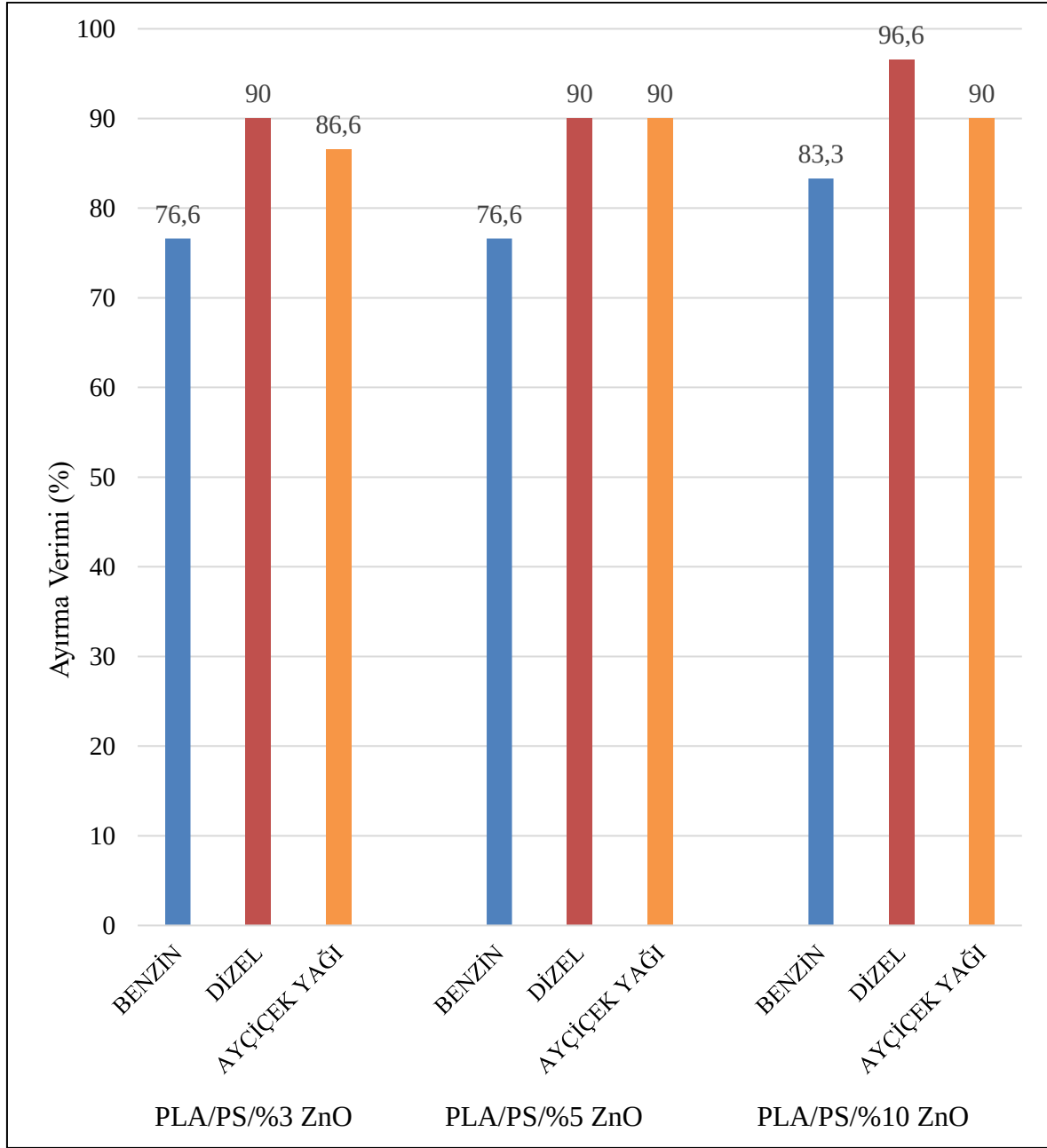
Şekil 6.9. Kütlece 50:50 oranında PLA:PS içeren in-situ yöntemiyle sentezlenen PLA/PS/ZnO nanokompozitleri ile kaplı kumaşlara ait çeşitli yağ-su ayırma verimi sonuçları



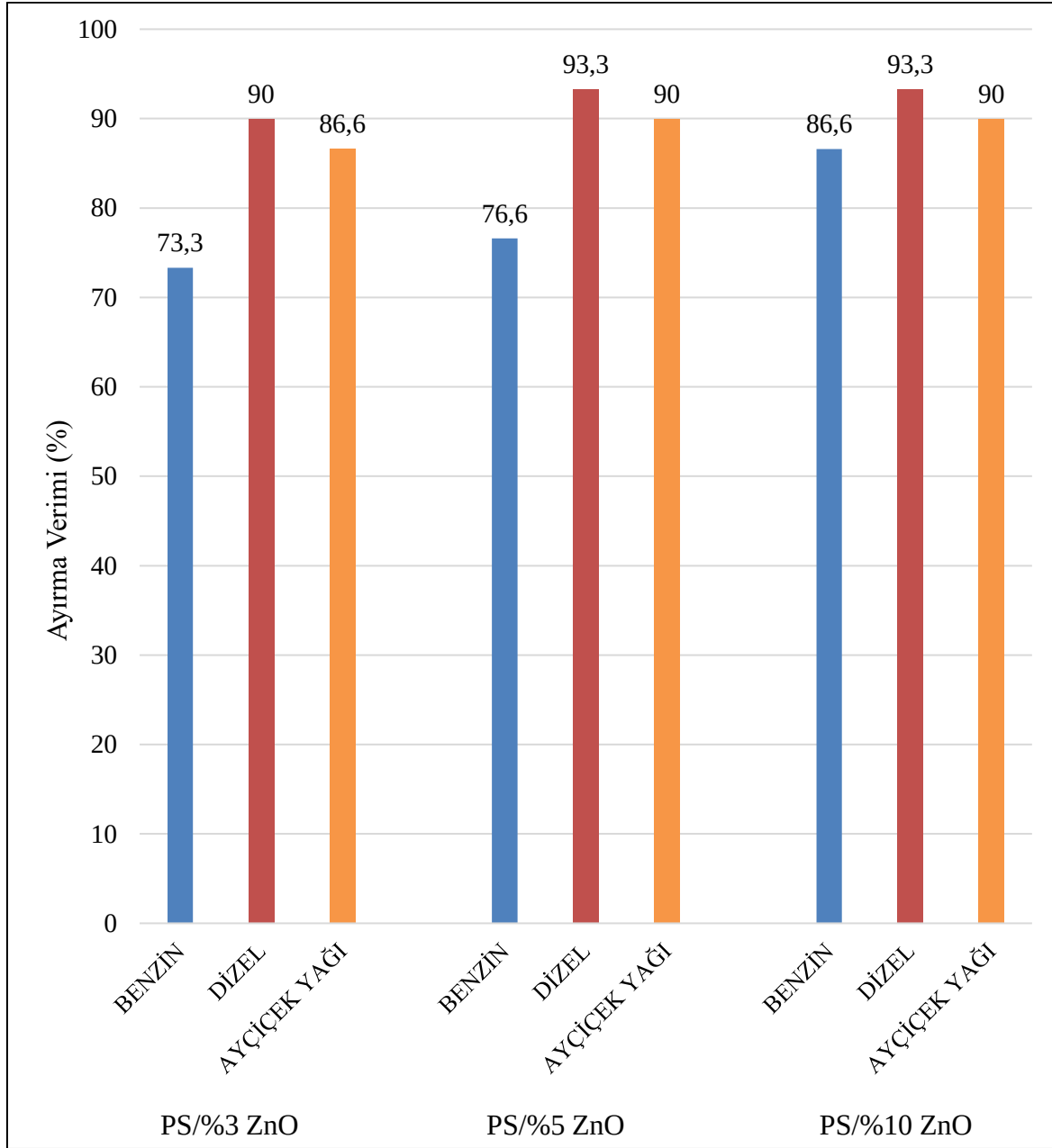
Şekil 6.10. Kütlece 30:70 oranında PLA:PS içeren in-situ yöntemiyle sentezlenen PLA/PS/ZnO nanokompozitleri ile kaplı kumaşlara ait çeşitli yağ-su ayırma verimi sonuçları



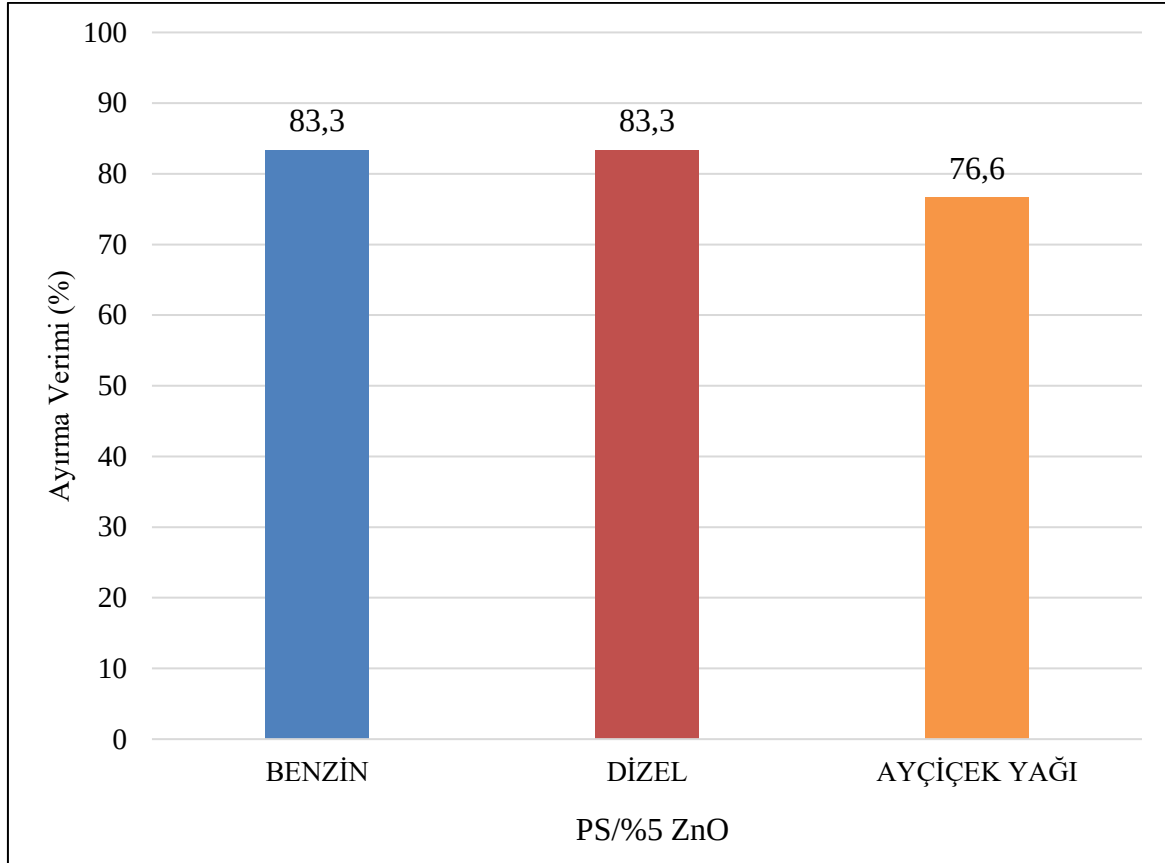
Şekil 6.11. Kütlece 50:50 oranında PLA:PS içeren çözelti harmanlama yöntemiyle sentezlenen PLA/PS/ZnO nanokompozitleri ile kaplı kumaşlara ait çeşitli yağ-su ayırma verimi sonuçları



Şekil 6.12. Kütlece 30:70 oranında PLA:PS içeren çözelti harmanlama yöntemiyle sentezlenen PLA/PS/ZnO nanokompozitleri ile kaplı kumaşlara ait çeşitli yağ-su ayırma verimi sonuçları



Şekil 6.13. In-situ yöntemiyle sentezlenen PS/ZnO nanokompozitleri ile kaplı kumaşlara ait çeşitli yağ-su ayırma verimi sonuçları



Şekil 6.14. Çözelti harmanlama yöntemiyle sentezlenen PS/ %5 ZnO nanokompoziti ile kaplı kumaşlara ait çeşitli yağ-su ayırma verimi sonuçları

6.9. Hidrofobik ve Oleofilik Sünger ile Yağ Emme Sonuçları

Hidrofobik ve oleofilik özelliğe sahip süngerler, hidrofobik ve oleofilik pamuklu kumaşlar ile benzer adımlarla üretilmiştir. Farklı yüzdelerde ZnO içeren kütlece 50:50 ve kütlece 30:70 oranında PLA:PS içeren PLA/PS/ZnO nanokompozitleri DMF ve THF’de çözülmüş ve poliüretan süngerlere emdirilmiştir. Böylece hazırlanan süngerlere hidrofobik ve oleofilik özellik kazandırılmıştır. Bu süngerler ile benzin-su ayrılması gerçekleştirilmiştir. 30 ml su + 30 ml benzin bulunan behere atılan süngerler 5 dakika sonra çıkarılmış ve beherde kalan karışımdaki su ve benzin miktarları Çizelge 6.11’de verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi başlangıçtaki 30 ml su miktarı ayırma sonrasında aynı kalırken benzinin bir kısmı sünger tarafından absorplanmıştır. Nanokompozit sentezinde kullanılan in-situ ve çözelti harmanlama yöntemleri kıyaslandığında benzin-su ayrılmasının in-situ ile sentezlenen nanokompozitlerde daha iyi olduğu görülmüştür. Farklı yüzdelerde ZnO içeren nanokompozitler kendi içinde kıyaslandığında yapıya katılan ZnO miktarının artması süngerin yağı absorplayarak ayırma performansında ciddi bir etkiye sebep olmamıştır.

Kütlece 50:50 PLA/PS ve kütlece 30:70 PLA:PS oranında sentezlenen PLA/PS/ZnO nanokompozitleri her iki oranda da iyi ayırma kabiliyeti sergilemiş olup birbirine üstünlüğü bulunmamaktadır. PLA içermeyen in-situ yöntemi ile hazırlanmış olan PS/%5 ZnO nanokompoziti ile kaplı sünger benzin-su ayırmasında PLA içeren nanokompozitlere göre daha düşük performans göstermiştir. Bu durumda PLA' nın nanokompozit içindeki yokluğunun benzin-su ayırma işleminde olumsuz etki yarattığı söylenebilir. ZnO içermeyen PLA/PS numuneleri ile kaplanmış süngerler, benzin-su ayırma sonucuna göre PLA/PS/ZnO nanokompozitleri ile kaplanmış süngerler ile kıyaslandığında belirgin bir farklılık göstermemiştir.

Çizelge 6.11. Hidrofobik ve oleofilik sünger ile benzin-su ayırma sonuçları

Numune	Yöntem	Ayırma Sonrası Kalan	
		Su (ml)	Benzin (ml)
30:70 PLA/PS	Emülsiyon Polimerizasyonu	30	12
50:50 PLA/PS	Emülsiyon Polimerizasyonu	30	18
PS/%5 ZnO	In-situ	30	21
50:50 PLA/PS/%3 ZnO	In-Situ	30	13
50:50 PLA/PS/%5 ZnO		30	12
50:50 PLA/PS/%10 ZnO		30	12
50:50 PLA/PS/%3 ZnO	Çözelti Harmanlama	30	20
50:50 PLA/PS/%5 ZnO		30	20
50:50 PLA/PS/%10 ZnO		30	19
30:70 PLA/PS/%3 ZnO	In-Situ	30	18
30:70 PLA/PS/%5 ZnO		30	17
30:70 PLA/PS/%10 ZnO		30	16
30:70 PLA/PS/%3 ZnO	Çözelti Harmanlama	30	19
30:70 PLA/PS/%5 ZnO		29	17
30:70 PLA/PS/%10 ZnO		29	16

7. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yapılan çalışmada, ilk olarak emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile stiren monomerinden polistiren polimerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon reaksiyonunda başlatıcı olarak benzoil peroksit (BPO) ve emülsiyon yapıcı olarak sodyum dodesil sülfat (SDS) (monomere göre kütlece %3) kullanılmıştır. Başlatıcı/monomer molar oranı 1/200 olarak alınmıştır. BPO kullanılmadan önce saflaştırılma işlemine tabii tutularak nemin uzaklaştırılması ve safsızlıkların giderilmesi sağlanmıştır. Polimer sentezi, karıştırıcılı mantolu ısıtıcıda, 80°C sıcaklıkta, dört boyunlu reaktör içerisinde 5 saat boyunca saflaştırılmış BPO, SDS, stiren ve deiyonize su kullanılarak emülsiyon polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir.

Nanokompozit sentezinde ZnO nanopartikülleri kullanılmadan önce yüzey modifikasyonu yapılmıştır. Modifikasyonda Stearik asit (SA) kullanılmış olup ZnO nanopartiküllerinin organik madde içerisindeki dağılımının iyileştirilmesi sağlanmıştır. Modifikasyon işlemi gerçekleştirildikten sonra kütlece %3, %5 ve %10 ZnO içeren polimerik nanokompozitler in-situ ve çözelti harmanlama üretim yöntemleriyle sentezlenmiştir. Sentezlenen nanokompozitlere PLA eklenmiştir ve nanokompozitlere biyobozunur özellik kazandırmak amaçlanmıştır. Üretilen nanokompozitlerin yüzey, termal ve mekanik özellikleri için karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Polimerik nanokompozitlerin biyobozunur özelliklerini incelemek için toprak testi uygulanmıştır. Sentezlenen PLA/PS/ZnO nanokompozitlerinin yağ-su ayırmadaki etkinliği incelenmiştir. Çalışmada yağ-su ayırma için iki ayrı yöntem araştırılmıştır. İlk çalışmada pamuklu kumaş ikinci çalışmada ise poliüretan (PU) sünger kullanılmıştır. PLA/PS/ZnO nanokompozitleri ile kaplanan malzemelere hidrofobik ve hidrofilik yüzey özellikleri kazandırılarak ve yağ-su ayırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Tianchi ve diğerlerinin [19] yaptığı çalışmada olduğu gibi biyolojik olarak parçalanabilen yağ-su ayırma malzemeleri hazırlamak için yeni ve çevre dostu bir yöntem amaçlanmıştır.

In-situ üretim yöntemiyle üretilen farklı oranlarda ZnO içeren nanokompozitlerin yüzde monomer dönüşüm sonuçları incelendiğinde; üretilen ZnO katkılı nanokompozitlerin saf PS polimerine göre daha yüksek yüzde monomer dönüşümüne sahip olduğu görülmüştür. ZnO takviyesinin yüzde monomer dönüşüm sonuçlarını çoğunlukla olumlu yönde etkilediği ve artırdığı sonucuna ulaşılmıştır.

Yapılan çalışmada, saf PS ve in-situ üretim yöntemiyle sentezlenen nanokompozitlere ait viskozite ortalama molekül ağırlık tayininin gerçekleştirilebilmesi için 25°C’de termostatlı su banyosu düzeneği içerisinde Ubbelohde viskozimetresi kullanılmıştır. Polistiren için toluen çözücüsü seçilmiştir. Sıcaklık, viskoziteyi etkileyen parametrelerden biridir bu nedenle sistem sıcaklığının sabit kalmasına dikkat edilmiştir. Deney sonrasında PS ve nanokompozitlere ait viskozite ortalama molekül ağırlıkları hesaplanmıştır ve nanokompozitlerin saf PS’ye göre daha düşük molekül ağırlığına sahip olduğu tespit edilmiştir. Bunun sebebi, polimerizasyon reaksiyonu ortamına ZnO nanopartikülleri gibi takviye edicilerin eklenmesi ile polimerlerde uzun zincir oluşumunun engellenmesidir. Zincir boyu kısalдықça polimerin molekül ağırlığı azalmaktadır.

Sentezlenen nanokompozitlerin termal dayanımını incelemek için TGA analizleri yapılmıştır. Yapılan analizler doğrultusunda elde edilen eğrilerden malzemelerin bozunma başlangıç ve bozunma bitiş sıcaklıkları, bozunmadan kalan madde miktarları ve %50 kütle kaybı sıcaklıkları tespit edilmiştir. In-situ ve çözelti harmanlama yöntemiyle elde edilmiş PLA/PS/ZnO nanokompozitlerin TGA termogramları incelendiğinde grafikte iki aşamalı bozunma gözlemlenmiştir. Buna göre 50:50 PLA/PS/%5 ZnO nanokompoziti için ilk bozunma sıcaklığı 220°C olup kütlece 30:70 oranında PLA:PS içeren diğer üç nanokompozit için bu değer daha yüksektir. Nanokompozit içerisindeki PLA oranının artışı termal dayanımı düşürmüştür. Nanokompozitlerin ikinci bozunma sıcaklıkları PS’nin bozunmasını göstermektedir. Shimpi ve diğerlerinin [10] yaptığı çalışmada PLA 287 °C ve PS 408 °C’de bozunurken yapıya ZnO katıldığında bozunma sıcaklığı düşmektedir. Kim ve diğerlerinin [72] yaptığı çalışmada PLA/ZnO biyonanokompozit filmlerin optik özellikleri, morfolojisi, termal kararlılığı ve bariyer özellikleri gibi fiziksel özellikleri, ZnO nanopartiküllerinin yüzdesine bağlı olarak incelenmiştir. PLA'ya ZnO nanopartiküllerinin dahil edilmesi, termal stabilite ve bariyer özelliklerinde bir azalmaya neden olmuştur. Ayrıca ZnO nanopartiküllerinin PLA polimer matrisinde zayıf dağılımı ve aglomerasyonu nedeniyle termal stabilitede bir artışa yol açmamıştır. Yapılan bir başka çalışmada Shankar ve diğerleri [73] benzer sonuçlar elde etmiştir. Shankar ve diğerlerinin yaptıkları çalışmada PLA/ZnO NPs kompozit filmlerinin mekanik, su buharı bariyeri, UV ışık bariyeri ve antibakteriyel özellikleri incelenmiştir. PLA/ZnO NPs kompozit filmler, güçlü antibakteriyel aktivite sergilemiştir. ZnO NP'ler içeren nanokompozit filmlerin termal stabilitesi, saf PLA filmine kıyasla önemli ölçüde azalmıştır. Bunun sebebi ZnO’ nun yüksek sıcaklıkta PLA üzerinde önemli bir bozunma etkisine sahip olmasıdır. Yaptığımız

çalışmada benzer termal davranış gözlenmiş olup PS matrisine eklenen ZnO nanopartiküllerinin termal stabilitede azalmaya yol açtığı görülmüştür. In-situ yöntemi ile sentezlenen kütlece 30:70 oranında PLA:PS içeren PLA/PS/ZnO nanokompozitinin yapısına eklenen ZnO miktarının artmasıyla termal dayanım çok fazla değişmemekle birlikte, birinci başlangıç bozunma sıcaklığı ve bitiş bozunma sıcaklığı çok az artış göstermiştir. Yapıdaki ZnO miktarının artmasıyla ikinci bozunma sıcaklığı düşmüştür. Çözelti harmanlama yöntemi ile sentezlenen 30:70 PLA/PS/%10 ZnO nanokompozitinin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları in-situ üretim yöntemi ile sentezlenen nanokompozitlere göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Çözeltide harmanlama yöntemiyle elde edilen nanokompozitlerin in-situ yöntemi ile elde edilen nanokompozitlere oranla daha yüksek termal dayanıma sahip oldukları söylenebilir.

In-situ üretim yöntemi ile sentezlenen PLA/PS/%10 ZnO nanokompozitine yapılan FTIR analizinin sonuçları incelendiğinde; 541 cm^{-1} 'deki pik Zn-O gerilme bölgesini işaret eder. 696 ve 758 cm^{-1} 'deki şiddetli pikler aromatik C-H bağı bükülme titreşimine aittir. PLA'dan gelen C-O bağı gerilme bölgesi 1087 , 1181 ve 1217 cm^{-1} 'deki piklerde gözlemlenmiştir. 1453 cm^{-1} 'deki pik $-\text{CH}_3$ bükülme titreşimine aittir. Hem PLA hem de PS'nin birbiri üzerinde çakışması ile oluşmuştur. 1492 cm^{-1} 'de görülen pik aromatik halkadaki C=C bağı gerilmesini göstermektedir. PLA içerisindeki ester fonksiyonel gruba ait olan C=O bağı gerilmesi 1758 cm^{-1} 'de görülmüştür. 2852 ve 2924 cm^{-1} 'deki pikler $-\text{CH}_2-$ gerilmesini gösterir. Yapıdaki PS ve PLA'dan gelen piklerin çakışması ile oluşmuştur. 3020 cm^{-1} 'de görülen pik aromatik halkadaki C-H gerilmesine işaret etmektedir.

Yapılan SEM analizlerine göre; in-situ üretim yöntemi ile sentezlenen 50:50 PLA/PS/%5 ZnO nanokompozitinin ve çözelti harmanlama yöntemi ile sentezlenen 30:70 PLA/PS/%5 ZnO nanokompozitinin SEM görüntüleri incelendiğinde ZnO katkısının polimer yapıda dağılımı net bir şekilde görülmektedir. ZnO katkısının dağılımı in-situ üretim yöntemi ile sentezlenen 50:50 PLA/PS/%5 ZnO nanokompozitinde daha net görülmektedir. ZnO nanopartiküllerinin topaklanması SEM görüntülerinde parlak noktalar halinde görülmektedir. In-situ üretim yöntemi ile sentezlenen 30:70 PLA/PS/%5 ZnO nanokompozitinde ZnO katkısının dağılımı gözlenmemiştir. Bunun sebebi olarak, kütlece PS oranının nanokompozit içerisinde artmasının yapıda büyük boşluklara sebep olduğu ve üretilen bu nanokompozitin içerisinde homojen bir dağılım sağlayamadığı düşünülmektedir.

Sentezlenen nanokompozitlerin mekanik dayanımlarının ölçülmesi için Shore-D sertlik analizi kullanılmıştır. ZnO katkılı nanokompozitlerin PLA/PS'e göre Shore-D sertlik değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Eklenen ZnO miktarı arttıkça sertlik değerleri de artış göstermiştir. Sentezleme yöntemlerine göre polimerik nanokompozitlerin sertlikleri incelendiğinde çözelti harmanlama üretim yöntemiyle sentezlenen nanokompozitler in-situ üretim yöntemi ile sentezlenen nanokompozitlere oranla daha fazla mekanik dayanıma sahiptir. Aynı zamanda kütlece 30:70 PLA:PS oranında sentezlenen PLA/PS/ZnO nanokompozitlerinin kütlece 50:50 PLA:PS oranında sentezlenen PLA/PS/ZnO nanokompozitlerine göre daha iyi mekanik dayanıma sahip olduğu gözlenmiştir. Artan PLA miktarı mekanik dayanımı olumsuz yönde etkilemiştir.

Biyobozunurluğun izlenmesi numunelerdeki kütle azalmasıyla gözlemlenmiştir. Tüm numuneler humuslu toprak ve kaktüs toprağına ayrı ayrı gömülmüştür. İki ayrı toprak kullanılmasının sebebi, farklı toprak numunelerindeki mikroorganizmaların farklı biyodegradasyon yeteneklerine sahip olduğunun bilinmesidir. PLA'nın toprakta bozunması su absorpsiyonu, ester bölünmesi, oligomer fragmanlarının oluşumu ve çözünür oligomerlerin bakteriler tarafından difüzyonu gibi birçok faktöre bağlıdır. Toprak içerisinde biyobozunmaya yardımcı mikroorganizmalar sıcaklık, nem gibi faktörlerden etkilendiği için iki ayrı toprak çeşidinde bozunmaya bırakılan numuneler bir miktar güneş ışığına maruz bırakılmış ve haftada 1 kez olmak üzere sulanmıştır [63]. Numuneler 6 ay boyunca ayda 1 olmak üzere her ay tartılmış olup bu tartımlar sonucunda 6 aylık % kütle kayıp değerleri hesaplanmıştır. Toprak cinsine göre kıyaslama yapıldığında; kaktüs toprağının humuslu topraktan daha iyi biyobozunurluk ortamı sağladığı ve kütle kayıplarının bu toprak çeşidinde daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Kütlece 50:50 oranında PLA:PS içeren PLA/PS/ZnO nanokompozitlerinin kütlece 30:70 oranında PLA:PS içeren PLA/PS/ZnO nanokompozitlerine göre daha fazla bozunma gösterdiği görülmüştür. Buna göre PLA oranının artmasının bozunmaya etkisinin olumlu olduğu anlaşılmaktadır. Katkı maddesi olarak kullanılan ZnO nanopartiküllerinin yapıda varlığının ve kullanılan yüzde oranının artmasının bozunmaya negatif yönde etkisi olduğu gözlemlenmiştir. ZnO içermeyen kütlece 50:50 PLA/PS nanokompozitinde kaktüs toprağında %33,09 ile en yüksek bozunma oranı görülmüştür. ZnO içeren nanokompozitler PLA/PS numunelerine kıyasla daha az bozunmaya uğramıştır. Üretim yöntemleri kıyaslandığında; çözelti harmanlama üretim yöntemi ile üretilen nanokompozitler in-situ yöntemi ile üretilenlere kıyasla daha fazla biyobozunmaya uğramıştır.

Sentezlenen nanokompozitlerin yağ-su ayrılmasını gerçekleştirebilme kapasitesi üretilen hidrofobik ve oleofilik pamuklu kumaşlar ve poliüretan süngerler üzerinde ince bir tabaka oluşturularak gözlemlenmiştir. İlk olarak bu çalışmada üretilmiş olan farklı yüzdelerde ZnO içeren kütlece 50:50 ve kütlece 30:70 oranında PLA:PS içeren PLA/PS/ZnO nanokompozitleri belli oranlarda THF ve DMF karışımında çözülerek pamuklu kumaş üzerine damlatma yöntemi ile uygulanarak hidrofobik ve oleofilik özellikte ince bir film elde edilmiştir. Bu filmin eldesi ile 60 ml'lik yağ-su karışımı (30 ml yağ, 30 ml su) cam huni içerisinde yerleştirilmiş pamuklu kumaşa dikkatlice döküldüğünde suyun kumaş üzerinde kalması, yağın ise kumaştan geçerek cam huninin altına yerleştirilen erlene birikmesi amaçlanmıştır. Yağ-su ayırma işlemi kaplanmış kumaş ile benzin-su, dizel-su ve ayçiçek yağı-su kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Nanokompozit sentezinde kullanılan in-situ ve çözelti harmanlama yöntemleri kıyaslandığında yağ-su ayrılmasının in-situ ile sentezlenen nanokompozitlerde daha iyi olduğu görülmüştür. Deney sonrası yapılan hesaplamalara göre bu nanokompozitlerin %100'e kadar ayırma performansı gösterdiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca pamuklu kumaş üzerinde kalan su miktarı genellikle değişmemiş olup, süzülerek erlende biriken yağ miktarında azalma görülmüştür. Buna göre kumaşın su tutma performansının genel olarak %100 olduğu söylenebilir. Yağ miktarındaki azalmanın sebebi ise, pamuklu kumaşın oleofilik özelliğinden dolayı yağı bir miktar emmiş olması olarak yorumlanabilir. Farklı yüzdelerde ZnO içeren nanokompozitler kendi içinde kıyaslandığında yapıya katılan ZnO miktarı ile ayırma performansı artış göstermiştir. Kütlece 50:50 PLA:PS ve kütlece 30:70 PLA:PS oranında sentezlenen PLA/PS/ZnO nanokompozitleri her iki oranda da iyi ayırma kabiliyeti sergilemiş olup birbirine üstünlüğü bulunmamaktadır. PLA içermeyen PS/ZnO nanokompoziti ile hazırlanmış pamuklu kumaşlarda ayırma oldukça uzun sürmüştür. Bu durumda PLA'nın nanokompozit içindeki yokluğunun yağ-su ayırma işleminde süre olarak olumsuz etki yarattığı söylenebilir. Zhang ve diğerlerinin [26] yaptıkları çalışmada yağ-su karışımını ayırabilmek için modifiye edilmiş ZnO/PS nanokompoziti sentezlenmiş ve sonrasında damlatma yöntemi ile pamuklu kumaş üzerinde ince bir kompozit film oluşturulmuştur. Oluşturulan malzeme süperhidrofobik özellik göstermiş olup yağ-su ayırımında başarılı performans göstermiştir.

Hidrofobik ve oleofilik özelliğe sahip süngerler, hidrofobik ve oleofilik pamuklu kumaşlar ile benzer adımlarla üretilmiştir. Farklı yüzdelerde ZnO içeren kütlece 50:50 ve kütlece 30:70 oranında PLA:PS içeren PLA/PS/ZnO nanokompozitleri DMF ve THF karışımında çözülerek poliüretan süngerlere emdirilmiştir. Böylece hazırlanan süngerlere hidrofobik ve

oleofilik özellik kazandırılmıştır. Bu süngerler ile benzin-su ayırması gerçekleştirilmiştir. 60 ml'lik benzin-su (30 ml benzin, 30 ml su) karışımı bulunan bir beher içerisine hazırlanan sünger atılmıştır. 5 dakika sonra atılan sünger çıkarılmış ve kalan karışımdaki benzin ve su miktarları ölçülmüştür. Ayırma sonrasında su miktarında değişme olmamıştır. Benzin miktarında ise ciddi miktarda azalma görülmüştür. Ayırma sonrası yapılan ölçümlere göre nanokompozitler ile kaplı süngerlerin yağı emerek absorpsiyon özelliği gösterdiği sonucuna varılmıştır. Nanokompozit sentezinde kullanılan in-situ ve çözelti harmanlama yöntemleri kıyaslandığında benzin-su ayrılmasının in-situ ile sentezlenen nanokompozitlerde daha iyi olduğu görülmüştür. Farklı yüzdelerde ZnO içeren nanokompozitler kendi içinde kıyaslandığında yapıya katılan ZnO miktarının artması süngerin yağı absorplayarak ayırma performansında ciddi bir etkiye sebep olmamıştır. Kütlece 50:50 PLA:PS ve kütlece 30:70 PLA:PS oranında sentezlenen PLA/PS/ZnO nanokompozitleri her iki oranda da iyi ayırma kabiliyeti sergilemiş olup birbirine üstünlüğü bulunmamaktadır. PLA içermeyen in-situ yöntemi ile hazırlanmış olan PS/%5 ZnO nanokompoziti toluen içerisinde çözülerek poliüretan süngerlere emdirilmiştir. Bu şekilde hazırlanarak hidrofobik ve oleofilik özellik kazandırılan poliüretan sünger benzin-su ayırmasında diğer nanokompozitlere göre düşük performans göstermiştir. Bu durumda PLA'nın nanokompozit içindeki yokluğunun benzin-su ayırma işleminde olumsuz etki yarattığı söylenebilir. ZnO içermeyen PLA/PS numuneleri ile kaplanmış süngerler, benzin-su ayırma sonucuna göre PLA/PS/ZnO nanokompozitleri ile kaplanmış süngerler ile kıyaslandığında belirgin bir farklılık göstermemiştir.

Bu çalışmanın amacı yağ-su ayırmada kullanılabilecek biyobozunur bir malzeme elde etmektir. PLA/PS/ZnO nanokompozitlerinde mekanik dayanım özellikleri Shore D sertlik testiyle ölçülmüş olup ZnO miktarının artmasıyla artış göstermiştir. Nanokompozitlerde termal dayanım TGA ile ölçülmüştür. ZnO'nun yapıda artması termal dayanımı olumsuz etkilemiştir. Katılan PLA miktarı kendi arasında kıyaslandığında PLA miktarının artışının mekanik ve termal dayanımı negatif yönde etkilediği görülmüştür. Toprak testi ile ölçülen biyobozunma yüzdesi artan ZnO miktarı ile negatif etkilenmiştir. Fakat PLA'nın biyobozunma konusunda olumlu etkisinin olduğu gözlenmiştir. Biyobozunmanın beklenenden daha az yüzdede gerçekleşme sebebinin, nanokompozit yapısında bulunan ZnO'dan kaynaklı olduğu düşünülmektedir. ZnO'nun antibakteriyel özelliği, biyobozunma sürecinde yavaşlatıcı bir etki verebilir. Bu sonuç da ZnO nanopartiküllerinin topraktaki mikroorganizmalar tarafından zor parçalanabildiğini göstermektedir. Nanokompozit

sentezinde kullanılan in-situ ve çözelti harmanlama yöntemlerinden çözelti harmanlama yöntemi ile sentezlenen nanokompozitlerin mekanik ve termal dayanımının daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır. PLA/PS/ZnO nanokompozitleri ile emdirilerek hazırlanan poliüretan süngerler ve kaplama ile hazırlanan pamuklu kumaşlar yağ-su ayırmada başarılı sonuçlar vermiştir. Hazırlanan poliüretan süngerler kaza sonucu denize sızan petrolün temizlenmesinde, kaplanan pamuklu kumaşlar evsel ve endüstriyel atık sulardaki yağların ayrılması gibi alanlarda uygulanabileceği düşünülmektedir. Bu çalışmada kullanılan ZnO ile tekstil malzemeye filtre özelliği kazandırılmıştır. PS'nin hidrofobik özelliği sayesinde başarılı bir yağ-su ayırma çalışması yapılmıştır. PLA malzemeye biyobozunur ve çevre dostu özellik katarak PS'nin petrol türevi bir malzeme olmasından kaynaklı olumsuzluğu azaltmıştır.

8. ÖNERİLER

Polimer sentezi gerçekleştirilirken reaktör içi sıcaklığının kontrol edilebilirliği güvenilir ve sağlıklı sonuçlar elde etme açısından büyük önem taşımaktadır. Ekzotermik reaksiyon nedeniyle sıcaklığın aniden yükselmemesi için daha kolay kontrol edilebilen bir proses kontrol sisteminin geliştirilmesi gerekmektedir. Polimerizasyon reaksiyonunda kullanılan karıştırıcı mantolu ısıtıcı yerine ceketli reaktör kullanılmasının daha faydalı olacağı düşünülmektedir. Reaktör tipinin bu yönde değiştirilmesi soğutma işleminde kolaylık sağlayabilir ve böylelikle aniden yükselen sıcaklığın sentez sırasında polimere ve polimerik nanokompozite zarar verme olasılığının önüne geçilebilir.

Hazırlanan hidrofobik ve oleofilik süngerler ile yapılan benzin-su ayrımında karışım miktarının daha az tutulması ile ayırma sonunda benzinin sünger tarafından tamamen emilmesi sağlanabilir. Ayrıca süngerin ayırma öncesi ve ayırma sonrası ağırlık ölçümü yapılarak absorpsiyon kapasitesi (wt/wt) belirlenebilir.

Hazırlanan hidrofobik ve oleofilik pamuklu kumaşlar ile süngerlerin endüstriyel kullanımda kimyasal kararlılığının ölçülmesi için, kumaş ve süngerlerin çeşitli aşındırıcı asit sıvılarına daldırılarak asit korozyonuna karşı kararlılığı gözlemlenebilir. Aynı zamanda ayırma işlemi birkaç döngüde tekrarlanarak yeniden kullanılabilme kapasitesi ölçülebilir.

Karakterizasyon analizleri sırasında polimerik malzemelerin ayırt edici termal özelliklerinden biri olan camsı geçiş sıcaklığı diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanılarak ölçülebilir.

KAYNAKLAR

1. Erdem-Dural, A., Özcan, G., (2013). Polimer Esaslı Nanokompozitler ve Tekstil Uygulamaları. *Tekstil ve Mühendis*, 20(89), 36-47.
2. Şen, F., Palancıoğlu, H. ve Aldaş, K. (2010). Polimerik Nanokompozitler ve Kullanım Alanları. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7 (1), 111-118.
3. Wang, F., Lei, S., Xue, M., Ou, J. and Li. W. (2014). In Situ Separation and Collection of Oil from Water Surface via a Novel Superoleophilic and Superhydrophobic Oil Containment Boom. *Langmuir*, 30, 1281-1289.
4. Tian, D., Zhang, X., Wang, X., Zhai, J. and Jiang, L. (2011). Micro/ nanoscale hierarchical structured ZnO mesh film for separation of water and oil. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 13, 1406-14610.
5. Koç Arpacı, D. (2014). *Polistiren/Çinko Oksit Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Fakültesi, Ankara, 45-52.
6. Walker, J.P., Asher, S.A. (2005). Acetylcholinesterase-Based Organophosphate Nerve Agent Sensing Photonic Crystal. *Analytical Chemistry*, 77(6), 1596-1600.
7. Wacharawichanant, S., Thongbunyoung, N., Churdchoo, P., Sookjai, T., Thongyai, S. (2013). Morphology and properties of poly(styrene-co-acrylonitrile)/poly(methyl methacrylate)/zinc oxide composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 32 (15), 1112-1121.
8. Farha, A. H., Al Naim, A. F. and Mansour, S. A. (2020). Thermal Degradation of Polystyrene (PS) Nanocomposites Loaded with Sol Gel-Synthesized ZnO Nanorods. *Polymers*, 12(9), 1935.
9. Bai, X., Zhao, Z., Yang, H. and Li, J. (2019). ZnO nanoparticles coated mesh with switchable wettability for on-demand ultrafast separation of emulsified oil/water mixtures. *Separation and Purification Technology*, 221, 294-302.
10. Shimpi, N., G., Borane, M. and Mishra, S. (2014). Preparation, Characterization, and Biodegradation of PS:PLA and PS:PLA:OMMT Nanocomposites Using *Aspergillus niger*. *Polymer Composites*, 35 (2), 263–272.
11. Ekiz, İ. (2022). *Poli(Laktik Asit) Karışımlarının Hazırlanması ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Yalova Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Yalova, 66-72.
12. Zhao, H., Cui, Z., Sun, X., Turng. L. and Peng, X. (2013). Morphology and Properties of Injection Molded Solid and Microcellular Polylactic Acid/Polyhydroxybutyrate-Valerate (PLA/ PHBV) Blends. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52, 2569–2581.

13. Sun, R., Yu, N., Zhao, J., Mo, J., Pan, Y. and Luo, D. (2020). Chemically stable superhydrophobic polyurethane sponge coated with ZnO/epoxy resin coating for effective oil/water separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 611, 125850.
14. Wang, J., Lou, H., Cui, Z., Hou, Y., Zhang, Y., Jiang, K., Shi, W. and Qu, L. (2019). Fabrication of porous polyacrylamide/polystyrene fibrous membranes for efficient oil-water separation. *Separation and Purification Technology*, 222, 278-283.
15. Guo, H., Yang, J., Xu, T., Zhao, W., fabrication, J., Zhu, Y., Wen, C., Li, Q., Sui, X. and Zhang, L. (2019). A Robust Cotton Textile-Based Material for High-Flux Oil–Water Separation. *Applied Materials and Interfaces*, 11, 13704-13713.
16. Latthe, S. S., Sutar, R. Shinde, T. B., Pawar, S. B., Khot, T. M., Bhosale, A.K., Sadasivuni, K.K., Xing, R., Mao, L. and Liu, S. (2019). Superhydrophobic Leaf Mesh Decorated with SiO₂ Nanoparticle Polystyrene Nanocomposite for Oil–Water Separation. *Applied Nano Materials*, 2, 799-805.
17. Shan, W., Du, J., Yang, K., Ren, T., Wan, D. and Pu, H. (2021). Superhydrophobic and superoleophilic polystyrene/carbon nanotubes foam for oil/water separation, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 106038.
18. Zhang, J., Reza, S., Wang, P., Wen, H., Zhu, Z., Huang, W., Mohamed, I. M. A. and Liu, C. (2020). Polymer brush-grafted ZnO-modified cotton for efficient oil/water separation with abrasion/acid/alkali resistance and temperature “switch” property, *Journal of Colloid and Interface Science*, 580, 822-833.
19. Tianchi, C., Jie, G., Hao, X., Jialu, Z., Hu, N. and Liu, H. (2022). One-step fabrication of biodegradable superhydrophobic PLA fabric for continuous oil/water separation. *Applied Surface Science*, 576, 151766.
20. Agarwal, S., Saraswat, V. K. (2015). Structural and optical characterization of ZnO doped PS/PS blend nanocomposites. *Optical Materials*, 42, 335-339.
21. Chae, D. W. and Kim, B. C. (2005). Characterization on polystyrene/zinc oxide nanocomposites prepared from solution mixing. *Polymers and advanced Technologies*, 16 (11-12), 846-850.
22. Wang, F., Lei, S., Xue, M., Ou, J. and Li, W. (2014). In Situ Separation and Collection of Oil from Water Surface via a Novel Superoleophilic and Superhydrophobic Oil Containment Boom. *Langmuir*, 30, 1281-128.
23. Liu, N., Zhang, W., Cao, Y., Chen, Y., Feng, L. and Wei, Y. (2015). A Pure Inorganic ZnO-Co₃O₄ Overlapped Membrane for Efficient Oil/ Water Emulsions Separation. *Scientific Reports*, 5, 9688.
24. Su, Y., Zhao, Y., Zheng, W., Yu, H., Liu, Y. and Xu, L. (2020). Asymmetric Sc-PLA Membrane with Multi-scale Microstructures: Wettability, Antifouling, and Oil–Water Separation, *Applied Materials and Interfaces*, 12, 5520-5526.

25. Gore, P. M. and Kandasubramanian, B. (2018). Heterogeneous wettable cotton based superhydrophobic Janus biofabric engineered with PLA/functionalized-organoclay microfibers for efficient oil–water separation, *Journal of Materials Chemistry A*, 6, 7457.
26. Zhang, M., Wang, C., Wang, S. and Li, J. (2013). Fabrication of superhydrophobic cotton textiles for water–oil separation based on drop-coating route. *Carbohydrate Polymers*, 97, 59-64.
27. Saçak, M., (2014). *Polimer teknolojisi*. (Üçüncü Baskı). Ankara: Gazi Kitapevi, 1-413.
28. İnternet: Organik Kimya- Polimerler. (2013). Web: https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/1066/mod_resource/content/1/7.%20Polimerler.pdf, Son Erişim Tarihi: 14.04.2023.
29. Çamkerten, R. (2008). *Polimer reaktörlerinde sıcaklık kontrolü ile elde edilen polistirenin nanosilika ile oluşturduğu kompozit kalitesinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 18-19.
30. İnternet: Kimya Teknolojisi: Polimerleri Özelliklerine Göre Sınıflandırma. (2014). Web: 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: 14.04.2023
31. İnternet: Polimer Kavramları ve Özellikleri 2. (2008). Web: <https://docplayer.biz.tr/20660616-T-c-milli-egitim-bakanligi-megep-mesleki-egitimve-ogretim-sisteminin-guclendirilmesi-projesi-kimya-teknolojisi.html>, Son Erişim Tarihi: 14.04.2023.
32. İnternet: Difference Between Linear & Branched Polymers (2018). Web: <https://sciencing.com/difference-between-linear-branched-polymers-8521652.html>, Son Erişim Tarihi: 14.04.2023.
33. Saçak, M. (1998). *Polimer kimyası*. Ankara: A.Ü.F.F Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, 15-16.
34. Beşergil, B. (2008). *Polimer kimyası*. Ankara: Gazi Kitapevi, 18, 452-453.
35. Silis, H. T. (2019). *Yarı-Kesikli Bir Reaktörde Poli(Stiren-KoMetilmetakrilat)/Halloysit Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
36. Cheremisinoff, N. P. (2001). *Condensed encyclopedia of polymer engineering terms*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 32-38.
37. Ghadiri, H. (2017). *Polimetil Metakrilat/Çinko Oksit Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Fakültesi, Ankara, 78-92.
38. Kocaokutgen, H. (2012). *Polimer Kimyası ve Endüstrisine Giriş*. Samsun: Ondokuz Mayıs Üniversitesi, 51-65.
39. Baysal, B. (1981). *Polimer kimyası*. Ankara: ODTÜ Fen Edebiyat Fakültesi, 321- 332.

40. Özbey, S. (2010). *Perfloro akrilat, metil metakrilat ve butin akrilitin çözelti içinde katılma polimerizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 9-12.
41. Kim, N., Sudol, E. D., Dimonie, V. L. and El-Aasser, M. S. (2003). *Poly(vinyl alcohol) stabilization of acrylic emulsion polymers using the miniemulsion approach*. *Macromolecules*, 36(15), 5573-5579.
42. Charles, E., Carraher, Jr. (2012). *Introduction to polymer chemistry*. (Third Edition). Florida: CRC Press, 262- 264.
43. Ebnesajjad, S., Morgan, R. A. (2012). *Fluoropolymer additives*. (Second Edition). Norwich: William Andrew Publishing, 53-65.
44. Beşergil, B. (2012). *Polimer Kimyası*. (İkinci Baskı). Ankara: Gazi Kitabevi, 11-148.
45. Deniz, S. (2000). *Al₂O₃ Takviyeli Al Matriksli Kompozit Üretimi, Mekanik ve Fiziksel Özellikleri ile Mikroyapı Karakterizasyonu*. Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 112-115.
46. Şahin, Y. (2006). *Kompozit Malzemelere Giriş*. (İkinci Baskı). Ankara: Seçkin Yayıncılık, 100-106.
47. 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.
48. Çerezci, T. (2008). *Nikel Partikül Takviyeli Alümina Seramik Kompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 24.
49. Onat, A. (2015). *Kompozit Malzemeler Ders Notu*. Sakarya Meslek Yüksek Okulu, Makina ve Metal Teknolojileri Bölümü Metalurji Programı, Sakarya.
50. Chiwada, G. (2005). *Effects of additives and strucure of surfactants on fire retardancy of polymer nanocomposites*. Ph.D Thesis, The Faculty of the Graduate School, Marquette University, 1-8.
51. Ouji, H. A. A. (2013). *Polistiren/Magnesyumhidroksit Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 30-31.
52. İşçi, Y. (2015). *Kil minerallerinin nanokompozitlere etkisi ve vermiküler/polimer nanokompozitlerin özellikleri*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 17-18.
53. Geo, F. (2012). *Advances in polymer nanocomposites*. (First Edition). Cambridge: Woodhead Publishing, 605.
54. Erol, Ö. (2008). *Poliindol-Montmorillonit Nanokompozit Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektoreolojik Özelliklerinin Araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 17-19.

55. Bhagyaraj, S. M., Oluwafemi, O. S. and Kalarikkal, N. (2018). *Applications of nanomaterials*. (First Edition). Cambridge: Woodhead Publishing, 1-22.
56. Akarsu, U. (2011). *Biyobozunur Polimer Nanokompozit Geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
57. Dural, Erem, A. ve Özcan, G. (2013). Polimer Esaslı Nanokompozitler ve Tekstil Uygulamaları. *Tekstil ve Mühendis*, 20(89), 36-47.
58. Dursun, S., Erkan, E., Yeşiltaş, M. (2010). Doğal Biyopolimer Bazlı (Biyobozunur) Nanokompozit Filmler ve Su Ürünlerindeki Uygulamaları. *Journal of Fisheriesciences*, 4(1), 50-77.
59. Şahin, O. I. ve Bayizit, A.A. (2008). *Nanokompozit Filmlerin Gıda Sanayi Uygulamaları*. Türkiye 10. Gıda Kongresi, Erzurum, 145-148.
60. Mohanty, A. K., Misra, M., Drzal, L. T. (2002). Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World, *Journal of Polymers and the Environment*, 10, 19-26.
61. Lim, L.T., Auras, R., Rubino, M. (2008). Processing technologies for poly(lactic acid), *Progress in Polymer Science*, 33, 820–852.
62. 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.
63. Uzunoğlu, T. (2022). *PMMA/PLA Esaslı Biyobozunur Nanokompozit Sentez ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Fakültesi, Ankara.
64. 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.
65. Brandrup, J., Immergut, E.H. and Grulke, E. A. (1999). *Polymer handbook* (Fourth Edition), New York: Wiley & Sons, 30.
66. Bilgili, Ö. (2021). *The structural and optical properties of Al and Mg doped ZnO synthesized by solid state reaction method*. *Journal of Balikesir University Institute of Science and Technology* , 23(1), 50-64.
67. Tian, X. Yu, Q. Kong, X. Zhang, M. (2022). Preparation of Plasmonic Ag@PS Composite via Seed-Mediated In Situ Growth Method and Application in SERS. *Front Chem*, 10(847203), 4.
68. Nakayama, N. ve Hayashi, T. (2007). Preparation and characterization of poly(L-lactic acid)/TiO₂ nanoparticle nanocomposite films with high transparency and efficient photodegradability. *Polymer Degradation and Stability*, 92(7), 1255–1264.

69. Akshaykranth, A., Jayarambabu, N., Rao, T. V., Kumar R.R. and Rao, L.S. (2023). Antibacterial activity study of ZnO incorporated biodegradable poly (lactic acid) films for food packaging applications. *Polymer Bulletin*, 80, 1369-1384.
70. Orman. F. ve Altınten, A. (2013). Sıcaklık kontrolü ile polistiren/kil nanokompozit sentezi ve karakterizasyonu. *Journal of The Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32:2, 303-312.
71. 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.
72. Kim, I., Viswanathan, K., Kasi, G., Sadeghi, K., Thanakkasaranee S. and Seo, J. (2009). Poly(Lactic Acid)/ZnO Bionanocomposite Films with Positively Charged ZnO as Potential Antimicrobial Food Packaging Materials. *Polymers*. 11,1427.
73. Shankar, S., Wang, L.F. and Rhim, J.W. (2018). Incorporation of zinc oxide nanoparticles improved the mechanical, water vapor barrier, UV-light barrier, and antibacterial properties of PLA-based nanocomposite films. *Materials Science and Engineering C*. 93, 289-298.

EKLER

EK-1. Kullanılacak başlatıcı, emülsiyon yapıcı ve ZnO miktarlarının belirlenmesi

Stiren $M_w = 104,15 \text{ g/mol}$

Stiren $\rho = 0,906 \text{ g/cm}^3$

Benzoilperoksit $M_w = 242,23 \text{ g/mol}$

Başlatıcı / Monomer = 1 / 200

Kullanılacak başlatıcı (BPO) miktarı için ;

$$\frac{100 \text{ ml stiren} \times 0,906 \frac{\text{g}}{\text{ml}}}{104,15 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,8698 \text{ mol Stiren}$$

$$\frac{? \text{ mol Başlatıcı (BPO)}}{0,8698 \text{ mol Stiren}} = \frac{1}{200}$$

$$? = 0,004349 \text{ mol Benzoil peroksit (BPO)}$$

$$0,00435 \text{ mol BPO} \times 242,23 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1,054 \text{ g BPO}$$

Kullanılacak emülsiyon yapıcı (SDS) miktarı için;

Stirene göre kütlece %3 SDS kullanılmıştır.

$$100 \text{ ml} \times 0,906 \frac{\text{g}}{\text{ml}} = 90,6 \text{ g stiren}$$

$$90,6 \text{ g stiren} \times \frac{3}{100} = 2,718 \text{ g SDS}$$

%3 ZnO katkılı PS/ZnO nanokompoziti için kullanılması gereken ZnO miktarı;

$$90,6 \text{ g stiren} \times \frac{3}{100} = 2,718 \text{ g ZnO}$$

%5 ZnO katkılı PS/ZnO nanokompoziti için kullanılması gereken ZnO miktarı;

$$90,6 \text{ g stiren} \times \frac{5}{100} = 4,53 \text{ g ZnO}$$

EK-1. (devam) Kullanılacak başlatıcı, emülsiyon yapıcı ve ZnO miktarlarının belirlenmesi

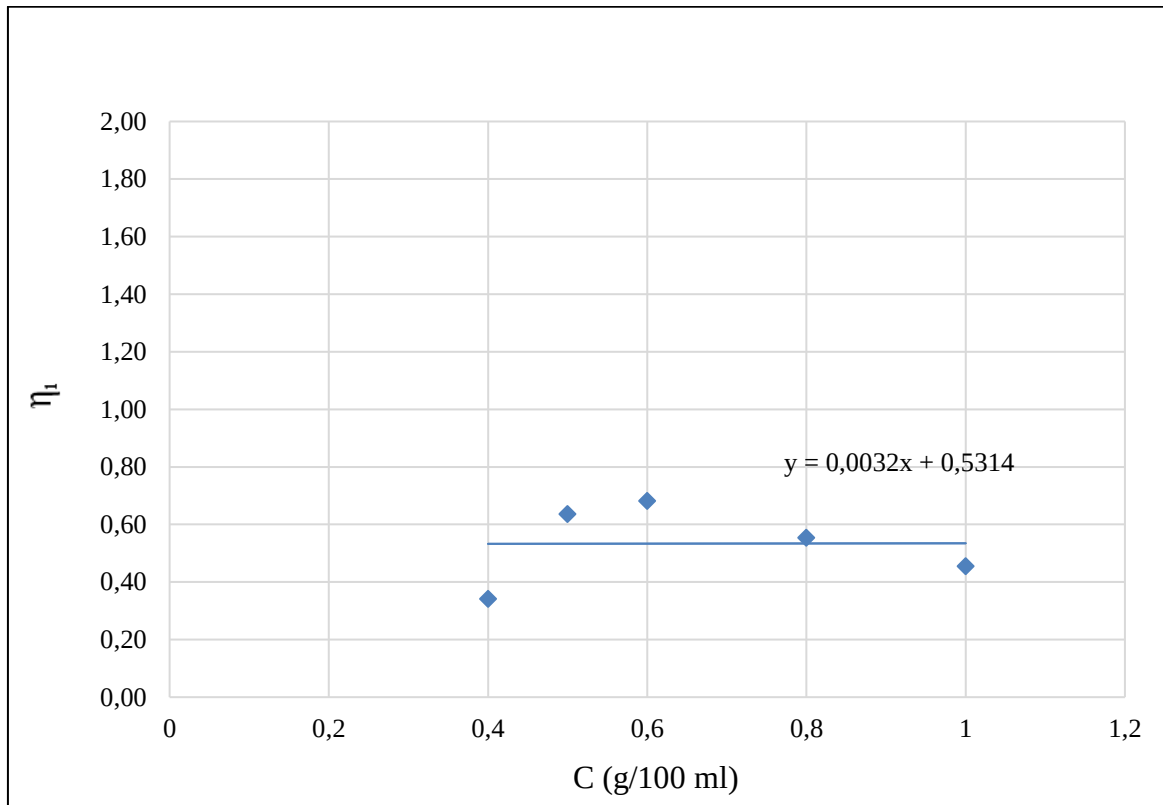
%10 ZnO katkılı PS/ZnO nanokompoziti için kullanılması gereken ZnO miktarı;

$$90,6 \text{ g stiren} \times \frac{10}{100} = 9,06 \text{ g ZnO}$$

EK-2. Viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplamaları

Çizelge 2.1. In-situ yöntemiyle üretilen PS/%3 ZnO nanokompozitinin viskozite ortalama molekül ağırlığı hesabı

C (g/100 ml)	t (s)	t ₀ (s)	Bağıl viskozite η_r	Spesifik viskozite η_{sp}	İndirgenmiş viskozite η_i	Mutlak viskozite [η]	Molekül ağırlığı (g/mol)
1	128	88	1,45	0,45	0,45	0,5314	136086
0,8	127	88	1,44	0,44	0,55		
0,6	124	88	1,41	0,41	0,68		
0,5	116	88	1,32	0,32	0,64		
0,4	100	88	1,14	0,14	0,34		

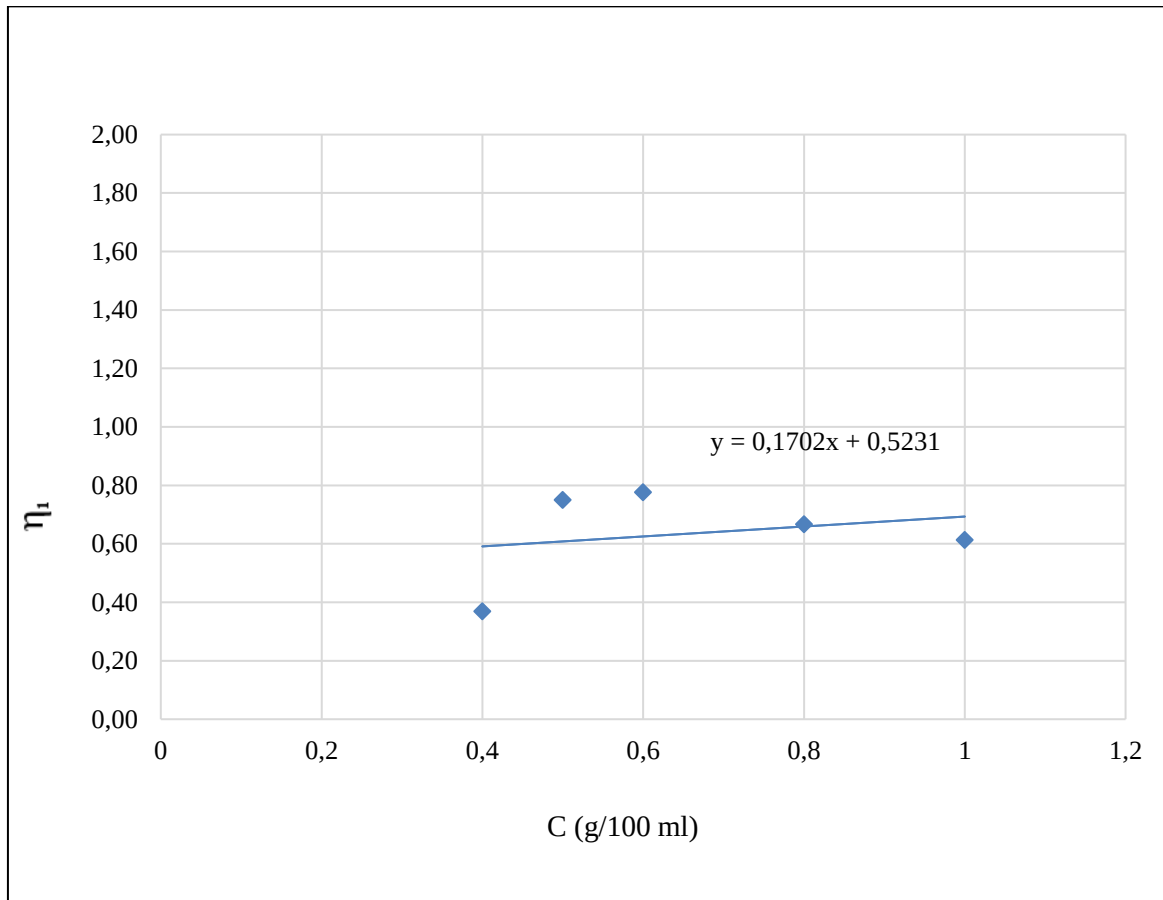


Şekil 2.1. PS/%3 ZnO nanokompozitine ait indirgenmiş viskozite-konsantrasyon grafiği

EK-2. (devam) Viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplamaları

Çizelge 2.2. In-situ yöntemiyle üretilen PS/%5 ZnO nanokompozitinin viskozite ortalama molekül ağırlığı hesabı

C (g/100 ml)	t (s)	t ₀ (s)	Bağıl viskozite η_r	Spesifik viskozite η_{sp}	İndirgenmiş viskozite η_i	Mutlak viskozite [η]	Molekül ağırlığı (g/mol)
1	142	88	1,61	0,61	0,61	0,5231	133259
0,8	135	88	1,53	0,53	0,67		
0,6	129	88	1,47	0,47	0,78		
0,5	121	88	1,38	0,38	0,75		
0,4	101	88	1,15	0,15	0,37		

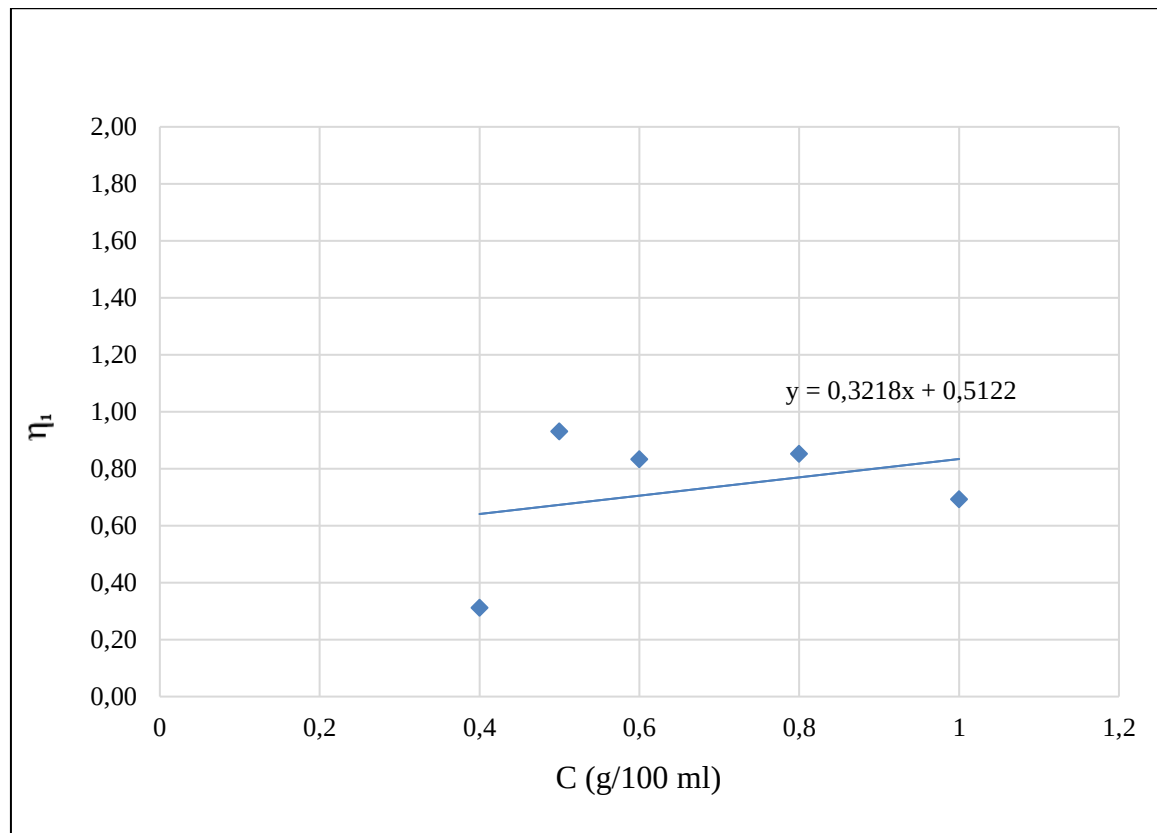


Şekil 2.2. PS/%5 ZnO nanokompozitine ait indirgenmiş viskozite-konsantrasyon grafiği

EK-2. (devam) Viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplamaları

Çizelge 2.3. In-situ yöntemiyle üretilen PS/%10 ZnO nanokompozitinin viskozite ortalama molekül ağırlığı hesabı

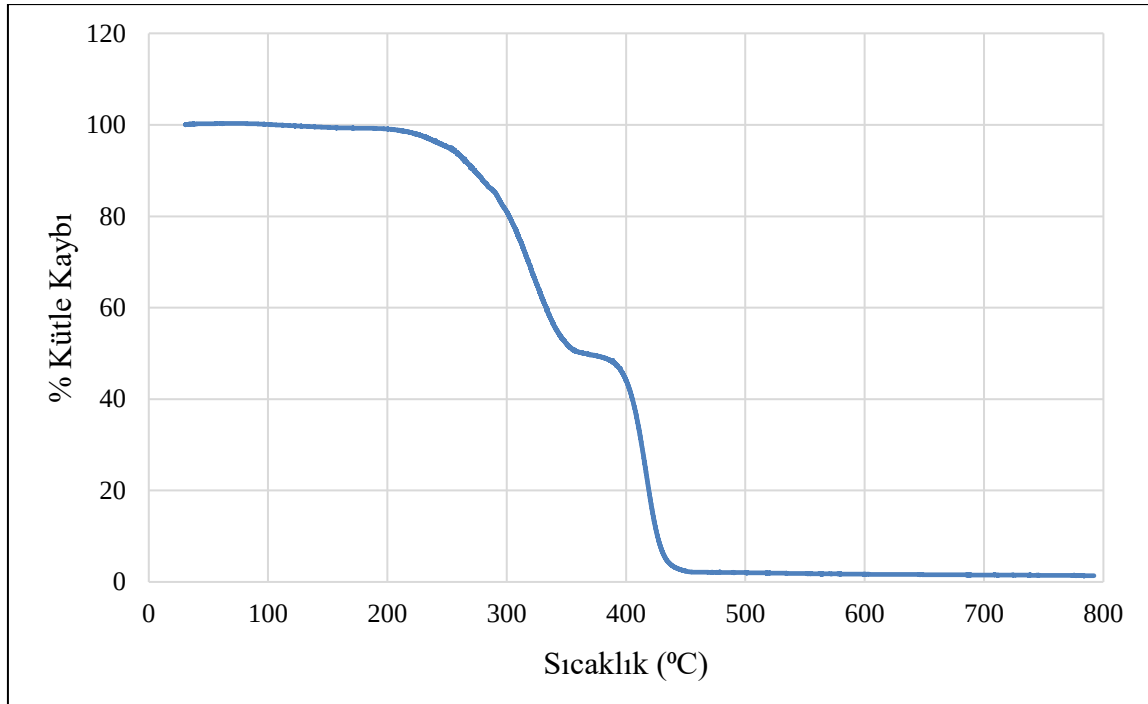
C (g/100 ml)	t (s)	t ₀ (s)	Bağıl viskozite η_r	Spesifik viskozite η_{sp}	İndirgenmiş viskozite η_i	Mutlak viskozite [η]	Molekül ağırlığı (g/mol)
1	149	88	1,69	0,69	0,69	0,5122	129570
0,8	148	88	1,68	0,68	0,85		
0,6	132	88	1,50	0,50	0,83		
0,5	129	88	1,47	0,47	0,93		
0,4	99	88	1,13	0,13	0,31		



Şekil 2.3. PS/%10 ZnO nanokompozitine ait indirgenmiş viskozite-konsantrasyon grafiği

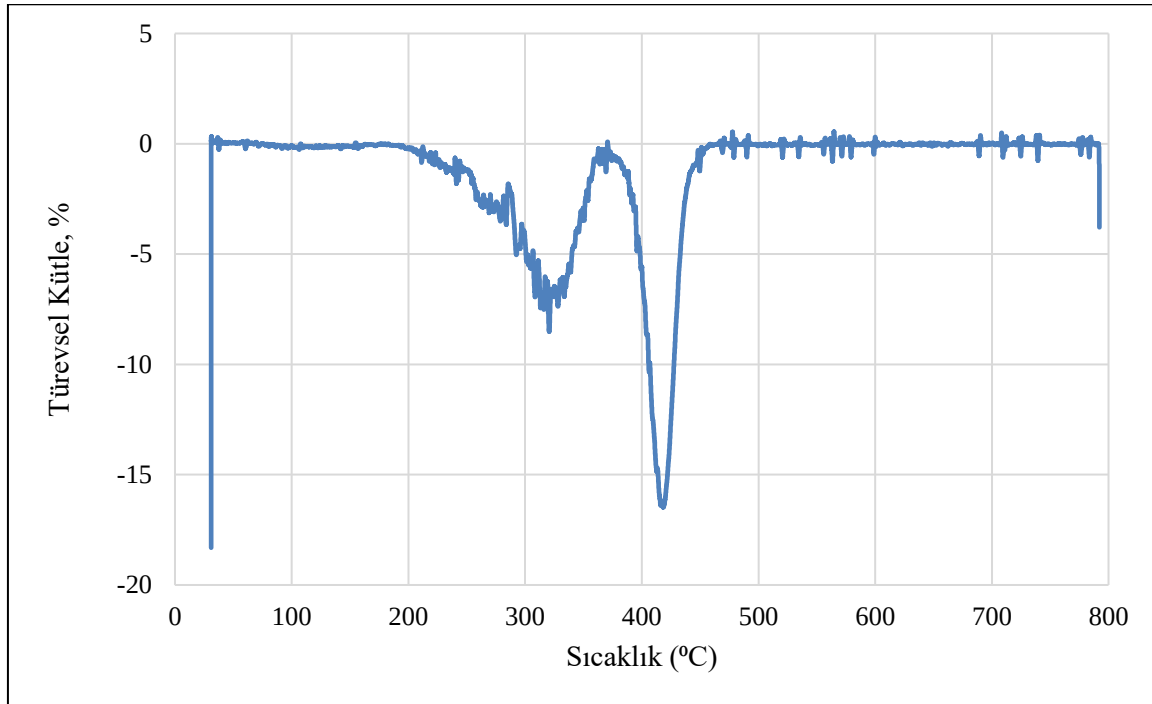
EK-3. TGA analizlerine ait termogramlar

In-situ ve çözelti harmanlama yöntemleri ile sentezlenmiş kütlece 50:50 ve kütlece 30:70 oranlarında PLA:PS içeren PLA/PS/ZnO nanokompozitlerine ait termogramlar ayrı ayrı verilmiştir.

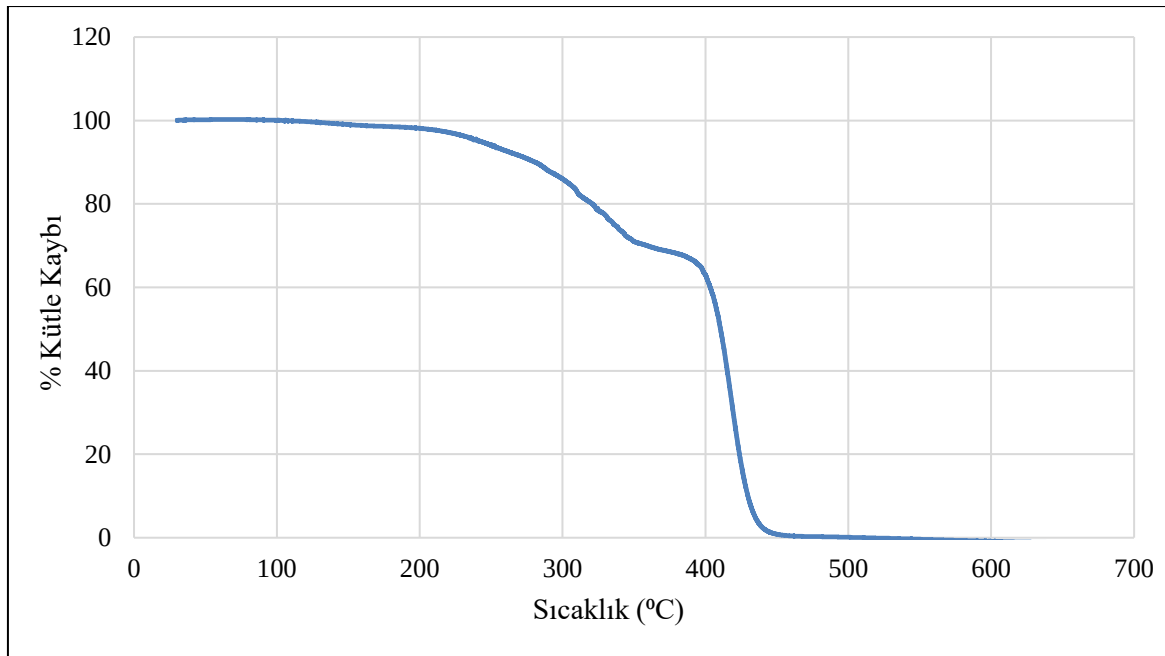


Şekil 3.1. In-situ yöntemi ile elde edilen 50:50 PLA/PS/%5 ZnO nanokompozitinin TGA termogramı

EK-3. (devam) TGA analizlerine ait termogramlar

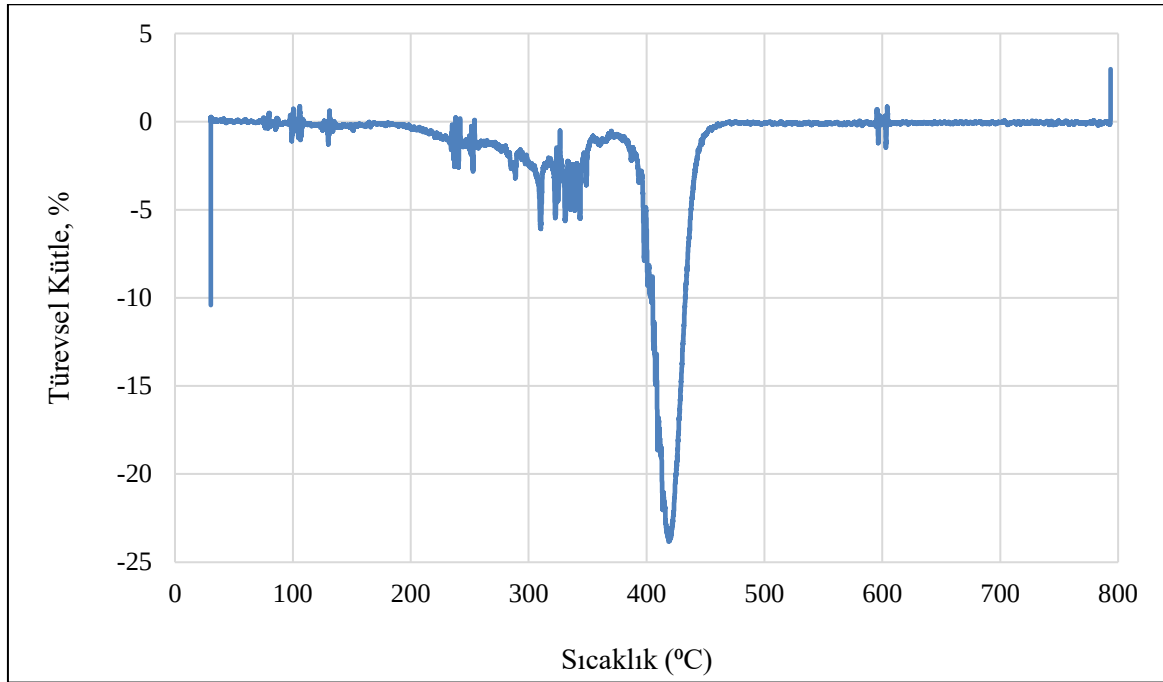


Şekil 3.2. In-situ yöntemi ile elde edilen 50:50 PLA/PS/%5 ZnO nanokompozitine ait türevsel kütle/sıcaklık eğrisi

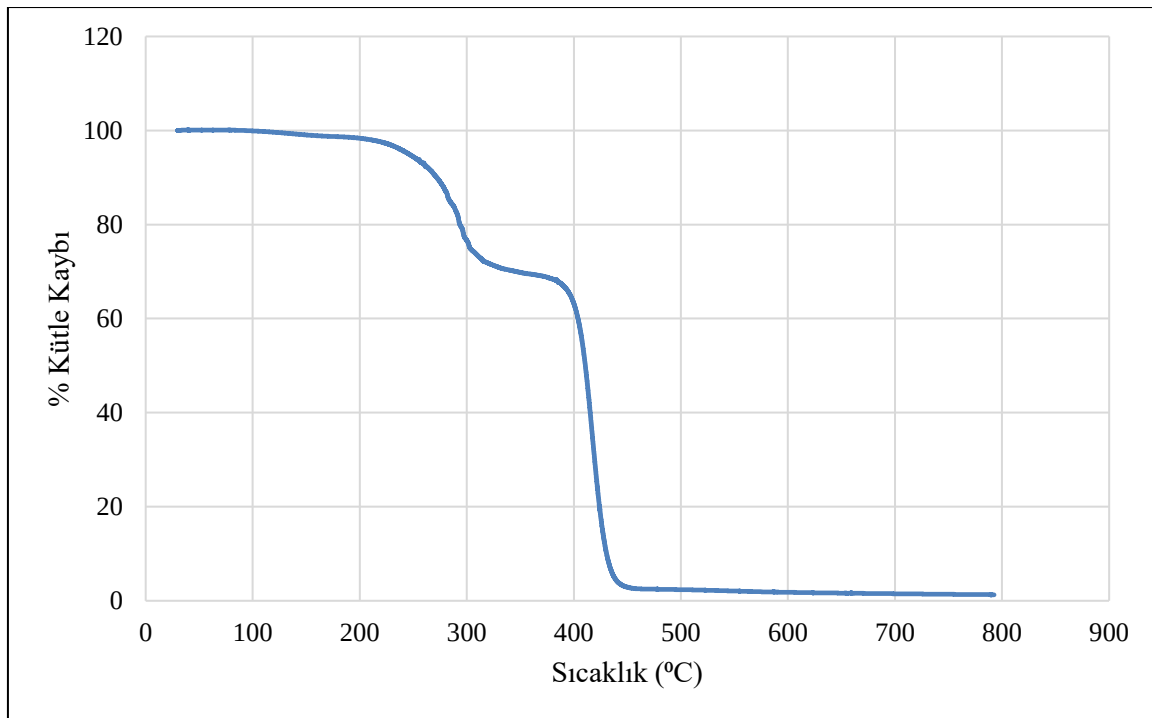


Şekil 3.3. In-situ yöntemi ile elde edilen 30:70 PLA/PS/%5 ZnO nanokompozitinin TGA termogramı

EK-3. (devam) TGA analizlerine ait termogramlar

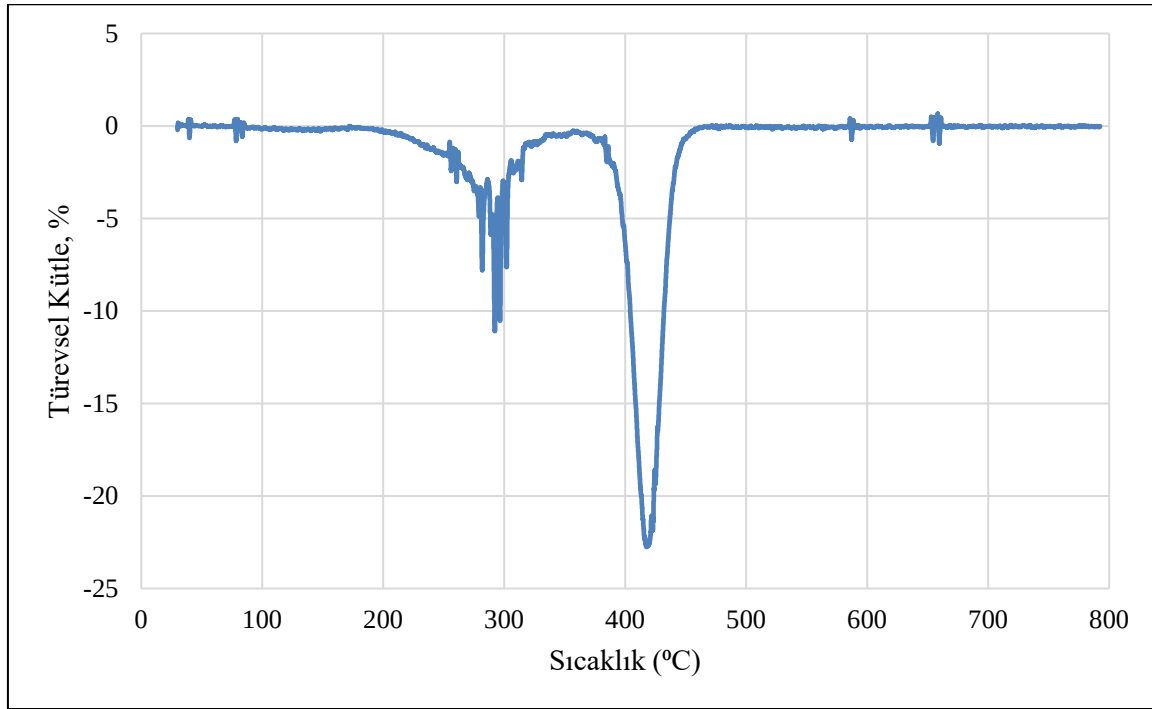


Şekil 3.4. In-situ yöntemi ile elde edilen 30:70 PLA/PS/%5 ZnO nanokompozitine ait türevsel kütle/sıcaklık eğrisi

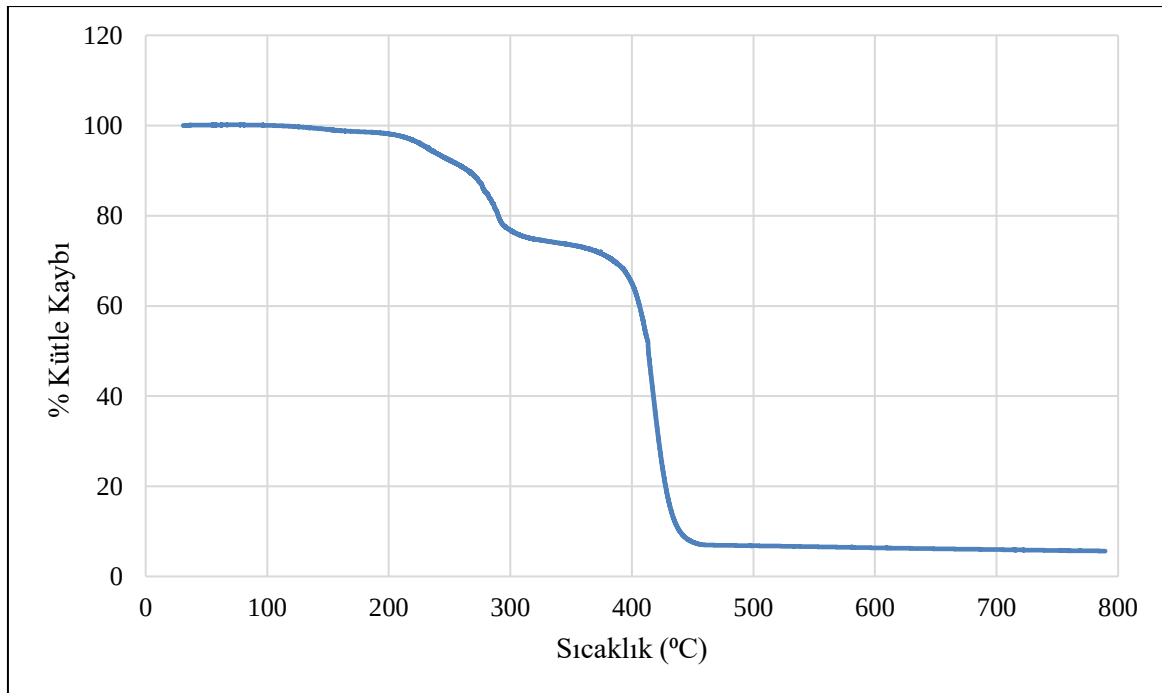


Şekil 3.5. In-situ yöntemi ile elde edilen 30:70 PLA/PS/%10 ZnO nanokompozitine ait TGA termogramı

EK-3. (devam) TGA analizlerine ait termogramlar

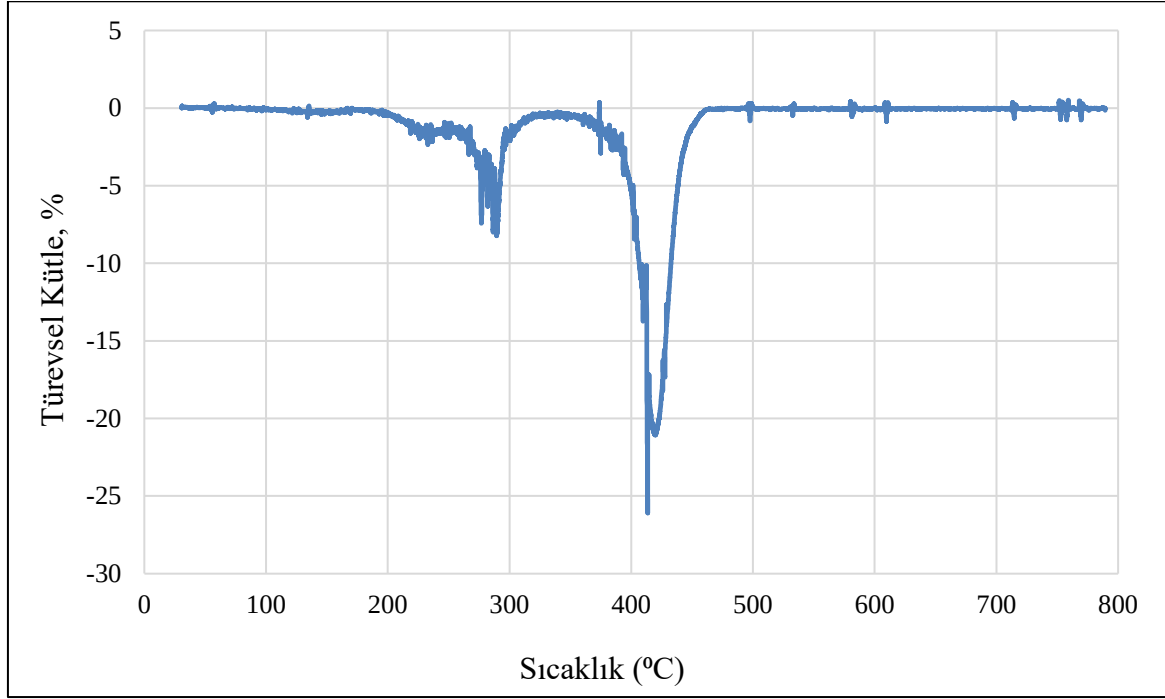


Şekil 3.6. In-situ yöntemi ile elde edilen 30:70 PLA/PS/%10ZnO nanokompozitine ait türevsel kütle/sıcaklık eğrisi



Şekil 3.7. Çözelti harmanlama yöntemi ile elde edilen 30:70 PLA/PS/%10ZnO nanokompozitine ait TGA termogramı

EK-3. (devam) TGA analizlerine ait termogramlar



Şekil 3.8. Çözelti harmanlama yöntemi ile elde edilen 30:70 PLA/PS/%10ZnO nanokompozitine ait türevsel kütle/sıcaklık eğrisi



Gazili olmak ayrıcalıktır