



**PS/PLA ESASLI BİYOBOZUNUR NANOKOMPOZİT SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Şevval KONCAGÜL

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

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MAYIS 2022

ETİK BEYAN

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

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

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

Şevval KONCAGÜL

28/04/2022

PS/PLA ESASLI BİYOBOZUNUR NANOKOMPOZİT SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

(Yüksek Lisans Tezi)

Şevval KONCAGÜL

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mayıs 2022

ÖZET

Bu çalışmanın amacı; PLA biyobozunur polimeri kullanılarak PS/PLA esaslı biyobozunur nanokompozitleri sentezlemektir. Polimerizasyon yöntemi olarak emülsiyon polimerizasyonu, nanokompozit üretim metodu olarak ise in-situ (yerinde) ve çözeltide harmanlama metodu kullanılmıştır. Nano boyutlu katkı maddeleri olan bentonit (B) ve halloysitin (HNT) yüzey modifikasyonu sırasıyla setil trimetil amonyum bromür (CTAB) ve dimetil sülfoksit (DMSO) kullanılarak yapılmıştır. Stiren monomeri ve değişik oranlarda (kütlece % 5 ve % 10) modifiye edilmiş nano katkı maddeleri B ve HNT kullanılarak emülsiyon polimerizasyonu yöntemi, in-situ üretim metodu ile PS/HNT %5-%10, PS/B %5-%10 nanokompozitleri elde edilmiş ve nanokompozitlere PLA eklenerek PS/PLA/HNT %5-%10, PS/PLA/B %5-%10 biyobozunur nanokompozit üretimi gerçekleştirilmiştir. Çözeltide harmanlama metodunda ise emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenen PS'ye çözücü ortamında PLA ve modifiye edilmiş nano katkılar ilave edilerek PS/PLA/B %5-%10, PS/PLA/HNT %5-%10 nanokompozit üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen nanokompozitlerin viskozite ortalama molekül ağırlıkları ve yüzde monomer dönüşümleri hesaplanmıştır. Son aşamada nanokompozitlere ait termal özellikler Termogravimetrik analiz (TGA) ve Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile yüzey özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapısal özellikler Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile sertlik değerleri Shore-D analizi ile karakterize edilmiştir. Yapılan termogravimetrik analiz (TGA) ve Shore-D sertlik sonuçlarına göre nanokompozitlere HNT eklemenin termal dayanımı ve mekanik dayanımı arttırdığı görülmüştür. Üretilen nanokompozitlerin biyobozunurluk özellikleri toprağa gömme yöntemi ile test edilmiştir. Kaktüs toprağı ve humus bakımından zengin toprak olmak üzere farklı tip toprağa gömülen numunelerin biyobozunurlukları kütle kaybı olarak izlenmiş ve sonuçlar kaktüs toprağında ve in-situ üretim metodunda biyolojik bozunmanın en yüksek oranda olduğunu göstermiştir.

Bilim Kodu : 91218

Anahtar Kelimeler : Polistiren, polilaktik asit, polimerik nanokompozitler, biyobozunur polimer, bentonit, halloysit

Sayfa Adedi : 148

Danışman : Prof. Dr. Ayla ALTINTEN

PS / PLA BASED BIODEGRADABLE NANOCOMPOSITE SYNTHESIS AND
CHARACTERIZATION

(M. Sc. Thesis)

Şevval KONCAGÜL

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

May 2022

ABSTRACT

The aim of this study is to synthesize PS/PLA based biodegradable nanocomposites using PLA biodegradable polymer. Emulsion polymerization was used as the polymerization method, and in-situ and solution blending methods were used as the nanocomposite production method. The surface modifications of bentonite (B) and halloysite (HNT), which are nano-sized additives, were made using cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) and dimethyl sulfoxide (DMSO), respectively. Emulsion polymerization method using styrene monomer and modified nano additives B and HNT in different ratios (5% and 10% by mass), PS/HNT 5%-10%, PS/B 5%-10% nanocomposites by in-situ production method PS/PLA/HNT 5%-10%, PS/PLA/B 5%-10% biodegradable nanocomposites were produced by adding PLA to nanocomposites. In the solution blending method, PS/PLA/B 5%-10%, PS/PLA/HNT 5%-10% nanocomposites were produced by adding PLA and modified nano additives in solvent medium to PS synthesized by emulsion polymerization method. The viscosity average molecular weights and percent monomer conversions of the produced nanocomposites were calculated. In the final stage, thermal properties of nanocomposites were characterized by Thermogravimetric analysis (TGA) and Differential scanning calorimetry (DSC), surface properties were characterized by scanning electron microscopy (SEM), structural properties were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and hardness values were characterized by Shore-D analysis. According to the results of thermogravimetric analysis (TGA) and Shore-D hardness, it was observed that adding HNT to nanocomposites increased thermal and mechanical strength. The biodegradability properties of the produced nanocomposites were tested by the burying method. The biodegradability of samples buried in different types of soil, including cactus soil and humus-rich soil, was monitored as mass loss, and the results showed that biodegradation was highest in cactus soil and in-situ production method.

Science Code : 91218

Key Words : Polystyrene, polylactic acid, polymeric nanocomposites, biodegradable polymer, bentonite, halloysite

Page Number : 148

Supervisor : Prof. Dr. Ayla ALTINTEN

TEŞEKKÜR

Her zaman bilgileriyle bana ışık tutan, yol gösteren, tüm samimiyetiyle desteğini benden esirgemeyen ve tez çalışmam sırasında, sabırla ve nezaketle yardımlarıyla beni yönlendiren tez danışmanım kıymetli hocam Prof. Dr. Ayla ALTINTEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca bana hep destek olan Çevre Yüksek Mühendisi canım ikizim Merve KONCAGÜL' e, beni yetiştiren, desteklerini benden bir an olsun esirgemeyen, maddi ve manevi tüm fedakarlıkları yapan biricik ailem, kıymetli annem Çiğdem KONCAGÜL ve kıymetli babam Tamer KONCAGÜL' e, dualarını üzerimden eksik etmeyen canım anneannem ve dedem Naciye ATAR ve Erdoğan ATAR'a, çocukluğumdan beri olduğu gibi beni bu süreçte de yalnız bırakmayan değerli dostum Kübra AYDIN' a sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca, çalışmalarımnda karakterizasyon analizlerimi gerçekleştirdiğim ODTÜ- Merkez Laboratuvarına'a ve Tekirdağ'dan alınan toprak numunelerine toprak analizi için yardımcı olan Süleymanpaşa Belediye Başkanı'na teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
3. POLİMERLER VE POLİMERİK NANOKOMPOZİTLER.....	13
3.1. Polimerler	13
3.1.1. Polimerlerin sınıflandırılması.....	13
3.1.2. Polimerizasyon yöntemleri.....	28
3.1.3. Polimerlerin molekül ağırlıkları	37
3.2. Kompozit Malzemeler.....	39
3.2.1. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması.....	40
3.2.3. Kompozitlerin kullanım alanları	44
3.3. Kil Minarelleri.....	44
3.3.1. Halloysit (HNT)	46
3.3.3. Bentonit	46
3.4. Organokil.....	48
3.5. Yüzey Aktif Maddeler.....	49
3.6. Nanokompozit Malzemeler	49

	Sayfa
3.6.3. Polimerik nanokompozit malzemeler ve özellikleri.....	50
3.7. Polistiren (PS)	53
3.8. Polilaktikasit (PLA)	55
4. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	61
4.1. Termal Analizler	61
4.1.1. Termogravimetrik analiz (TGA)	61
4.1.3. Diferansiyel termal analiz (DTA).....	62
4.1.4. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC).....	63
4.2. Yapı Karakterizasyon (Spektroskopik) Yöntemi	64
4.2.1. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR).....	64
4.2.3. X- ışını difraksiyonu (XRD).....	65
4.3. Mekanik Özellik Testleri.....	66
4.3.1. Shore-D sertlik analizi.....	66
4.4. Yüzey Karakterizasyonu	67
4.4.1. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	67
4.4.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	68
5. DENEYSEL YÖNTEM.....	69
5.1. Materyal	69
5.2. Deney Düzenegi	70
5.3. Deneysel Yöntem Basamakları	71
5.3.3. Benzoil peroksitin saflaştırılması	71
5.3.4. Halloysit (HNT) modifikasyonu	72
5.3.5. Bentonit (B) modifikasyonu	73
5.3.6. Emülsiyon polimerizasyon yöntemiyle polistiren üretimi	74
5.3.7. Çözeltide harmanlama üretim yöntemiyle PS/PLA/HNT%5 - PS/PLA/HNT%10 ve PS/PLA/B%5 - PS/PLA/B%10 nanokompozitlerin elde edilmesi.....	76

Sayfa

5.3.8. In-situ (yerinde) üretim yöntemiyle PS/PLA/HNT%5 - PS/PLA/HNT%10 ve PS/PLA/B%5 - PS/PLA/B%10 nanokompozitlerin elde edilmesi.....	78
5.3.9. Toprağa gömme testi	81
5.4. Deneysel Yöntemlerde Yapılan Temel Ölçümler	83
5.4.1. Viskozite ortalama molekül ağırlığı	83
5.4.3. Yüzde monomer dönüşüm hesabı	85
5.4.4. Biyobozunurluk ölçümü	86
5.4.5. Karakterizasyon çalışmaları	86
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	89
6.1. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı Hesaplanması	89
6.2. % Monomer Dönüşüm Hesabı	91
6.3. Yapılan Karakterizasyon Çalışmaları	92
6.3.3. Killere ait X-Işını kırınım analizi (XRD) sonuçları	92
6.3.4. Nanokompozitlere ait TGA Sonuçları.....	93
6.3.5. Nanokompozitlere ait DSC sonuçları.....	96
6.3.6. Nanokompozitlere ait FTIR Sonuçları	98
6.3.7. Nanokompozitlere ait SEM analizi sonuçları.....	101
6.3.8. Sertlik analizi sonuçları	104
6.4. Biyobozunurluk Sonuçları	105
7. SONUÇLAR.....	113
8. ÖNERİLER.....	121
KAYNAKLAR	123
EKLER.....	129
EK-1. Organokil sentezinde kullanılan CTAB miktarının hesaplanması	130
EK-2. Başlatıcı ve emülsiyon yapıcı miktarlarının belirlenmesi	131
EK-3. Viskzite ortalama molekül ağırlığı hesaplamaları	132

	Sayfa
EK-4. XRD analizlerine ait spektrumlar	136
EK-5. TGA analizlerine ait termogramlar	137
EK-6. In-situ yöntemiyle üretilen kütlece %10 B içerikli PS/PLA/B nanokompozitine ait SEM görüntüleri	141
EK-7. Biyobozunurluk için yapılan toprak analizleri	145
ÖZGEÇMİŞ	148

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Literatür araştırmasının özeti.....	9
Çizelge 3.1. Yığın polimerizasyonunun avantajları ve dezavantajları	29
Çizelge 3.2. Çözelti polimerizasyonunun avantajları ve dezavantajları	31
Çizelge 3.3. Süspansiyon polimerizasyonunun avantajları ve dezavantajları	32
Çizelge 3.4. Emülsiyon polimerizasyonunun avantajları ve dezavantajları	35
Çizelge 3.5. Ara yüzey polimerizasyonunun avantajları ve dezavantajları	37
Çizelge 3.6. Polistiren çeşitlerine göre kullanım alanları	55
Çizelge 3.7. PLA'nın mekanik ve fiziksel özellikleri.....	58
Çizelge 3.8. PLA çeşitlerinin özellikleri.....	58
Çizelge 5.1. Çözeltide harmanlama yönteminde kullanılan kimyasallar ve miktarları ..	77
Çizelge 5.2. In-situ (yerinde) yönteminde kullanılan kimyasallar ve miktarları	79
Çizelge 5.3. Kullanılan kimyasallar ve miktarları	80
Çizelge 5.4. Çözeltinin seyreltilmesi için eklenmesi gereken toluen miktarı.....	84
Çizelge 6.1. In-situ üretim metoduyla elde edilen PS/B(%5) 5.saat numunesi için viskozite ortalama molekül ağırlığı.....	90
Çizelge 6.2. In-situ yöntemiyle üretilen nanokompozitlerin ve saf PS'nin viskozite ortalama molekül ağırlıkları	91
Çizelge 6.3. Sentezlenen polimer ve nanokompozitlerin tartım sonuçları	91
Çizelge 6.4. Sentezlenen polimer ve nanokompozitlerin yüzde monomer dönüşümleri	92
Çizelge 6.5. In-situ (yerinde) üretim yöntemiyle ve emülsiyon polimerizasyonu üretilen nanokompozitler ve PS/PLA'nın TGA sonuçları	94
Çizelge 6.6. Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen nanokompozitlerin TGA sonuçları	95
Çizelge 6.7. HNT katkılı nanokompozitlerin spektrumlarına ait pik pozisyonları.....	100
Çizelge 6. 8. B katkılı nanokompozitlerin spektrumlarına ait pik pozisyonları	101
Çizelge 6. 9. Shore D Sertlik Sonuçları	104

Çizelge	Sayfa
Çizelge 6.10. Kaktüs toprağı ve humuslu toprağın özellikleri.....	105
Çizelge 6.11. Numuneler ve gömüldükleri toprak çeşitleri	105
Çizelge 6. 12. Numunelerin tartım sonuçları	106

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Polimerleşme şematik gösterim.....	13
Şekil 3.2. Polimerlerin sınıflandırılması	14
Şekil 3.3. Elde edilişlerine göre polimerlere örnekler	15
Şekil 3.4. Polietilen ve polipropilen.....	15
Şekil 3.5. Silikon polimerinin zincir yapısı	16
Şekil 3.6. Homopolimerin zincir yapısı	16
Şekil 3.7. Kopolimerin zincir yapısı	17
Şekil 3.8. Rastgele kopolimerin zincir yapısı	17
Şekil 3.9. Aşı kopolimerin zincir yapısı.....	18
Şekil 3.10. Ardışık kopolimerin zincir yapısı	18
Şekil 3.11. Terpolimer zincir yapısı.....	18
Şekil 3.12. Termoplastik polimerlere örnekler [17].....	19
Şekil 3.13. Termoset polimerlere örnekler [17].....	20
Şekil 3. 14. Elastomer polimerlere örnekler [17].....	21
Şekil 3.15. Teflonun doğrusal (düz) zincir yapısı.....	22
Şekil 3.16. Düşük yoğunluklu polietilenin zincir yapısı.....	22
Şekil 3.17. Kondensasyon polimerizasyonu ile Naylon 6,6 eldesi	24
Şekil 3.18. Basamaklı polimerizasyon ve katılma polimerizasyonunda mol kütlesinin zamanla değişimi	24
Şekil 3.19. Polistirene ait radikal katılma polimerizasyonu	26
Şekil 3.20. Radikalik, katyonik ve anyonik katılma polimerizasyonlarının aktif zincirleri.....	27
Şekil 3. 21. Yığın polimerizasyonu.....	29
Şekil 3.22. Çözelti polimerizasyonu	30
Şekil 3.23. Süspansiyon polimerizasyon ortamı	32

Şekil	Sayfa
Şekil 3. 24. Polimer taneciklerinin boyutunu etkileyen parametreler.....	33
Şekil 3.25. Misel oluşumu	34
Şekil 3.26. Emülsiyon polimerizasyonunun aşamaları	34
Şekil 3.27. Naylon (6,10)' nun ara yüzey polimerizasyonu ile sentezlenmesi	36
Şekil 3.28. Naylon (6,10)' nun ara yüzey polimerizasyonu ile sentezlenmesi ve polimerizasyonun devamı için ara yüzeyde oluşan polimer filminin uzaklaştırılması	36
Şekil 3.29. Kompozit malzeme yapısı	39
Şekil 3.30. Kompozitlerin sınıflandırılması.....	40
Şekil 3.31. Sürekli ve süreksiz fiber takviyeli kompozitler	43
Şekil 3.32. Killerin sınıflandırılması.....	45
Şekil 3.33. Kil tabakalarının zıt iyonlar ile tutulması	48
Şekil 3.34. Kil yüzeyinde gerçekleşen iyon değişimi	49
Şekil 3.35. Nanokompozitlerin sınıflandırılması	50
Şekil 3.36. Yerinde (in-situ) polimerizasyon yöntemi.....	51
Şekil 3.37. Çözeltide harmanlama yöntemi	52
Şekil 3.38. Eriyik harmanlama yöntemi	53
Şekil 3.39. Benzen ve etilenden stiren eldesi.....	54
Şekil 3. 40. Stiren polimerizasyonu	54
Şekil 3.41. PLA'nın kimyasal yapısı	56
Şekil 3.42. PLA'nın yaşamsal döngüsü	57
Şekil 3.43. PLA kullanım alanları.....	60
Şekil 4.1. Bağ tiplerine ait dalga sayıları cetveli	65
Şekil 5.1. Deney düzeneği	71
Şekil 5.2. Toprağa gömme deney düzeneği şeması	82
Şekil 5.3. Toprağa gömme testi parametreleri	83
Şekil 5.4. Ubbellohde viskozimetresi	84

Şekil	Sayfa
Şekil 5.5. İndirgenmiş viskozite - konsantrasyon grafiği	85
Şekil 6.1. In-situ yöntemiyle üretilen PS/B(%5) numunesi için ortalama molekül ağırlık grafiği	90
Şekil 6.2. In-situ (yerinde) üretim yöntemiyle üretilen nanokompozitler ve PS/PLA'ya ait TGA termogramı	94
Şekil 6.3. Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen nanokompozitlere ait TGA termogramı	95
Şekil 6.4. DSC analizinde sıcaklığa bağlı faz değişimleri	96
Şekil 6.5. Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen PS/PLA/HNT (%10) nanokompozitine ait DSC eğrileri	97
Şekil 6.6. Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen PS/PLA/B (%10) nanokompozitine ait DSC eğrileri	98
Şekil 6.7. In-situ (yerinde) üretim metoduyla elde edilen PS/PLA/HNT (%10) ve çözeltide harmanlama üretim metoduyla elde edilen PS/PLA/HNT (%10) nanokompozitlerine ait FTIR grafiği	99
Şekil 6.8. In-situ (yerinde) üretim metoduyla elde edilen PS/PLA/B (%10) ve çözeltide harmanlama üretim metoduyla elde edilen PS/PLA/B (%10) nanokompozitlerine ait FTIR grafiği	100
Şekil 6.9. Kaktüs toprağına gömülen numunelerin kütle kaybı-zaman grafiği	108
Şekil 6.10. Humuslu toprağına gömülen numunelerin kütle kaybı-zaman grafiği	109
Şekil 6.11. Çözelti harmanlama yöntemiyle üretilen PS/PLA/B (%5) numunesine ait kütle kaybı-zaman grafiği	110
Şekil 6.12. Çözelti harmanlama yöntemiyle üretilen PS/PLA/B (%10) numunesine ait kütle kaybı-zaman grafiği	110
Şekil 6.13. Çözelti harmanlama yöntemiyle üretilen PS/PLA/HNT (%5) numunesine ait kütle kaybı-zaman grafiği	111
Şekil 6.14. Çözelti harmanlama yöntemiyle üretilen PS/PLA/HNT (%10) numunesine ait kütle kaybı-zaman grafiği	111

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. TGA Cihazı.....	62
Resim 4.2. DSC Cihazı	63
Resim 4.3. FTIR Cihazı	65
Resim 4.4. XRD Cihazı	66
Resim 4.5. Shore-D sertlik cihazı	67
Resim 4.6. TEM cihazı	68
Resim 4.7. SEM cihazı.....	68
Resim 5.1. BPO kristallerinin vakum pompa ile süzülmesi ve saflaştırılmış BPO	72
Resim 5.2. Halloysit modifikasyon deneysel işlem basamakları.....	73
Resim 5.3. Bentonit modifikasyon deneysel işlem basamakları.....	74
Resim 5.4. Emülsiyon polimerizasyon yöntemiyle elde edilen numunelerin üretimi ve çökmeye bırakılmasına kadar yapılan işlem basamakları	75
Resim 5.5. Emülsiyon polimerizasyon yöntemiyle üretilen numunelerin çökmesinin ardından dövülerek toz haline gelene kadar gerçekleşen işlem basamakları	76
Resim 5.6. Çözeltide harmanlama yöntemiyle nanokompozit eldesi	77
Resim 5.7. In-situ üretim yöntemiyle PS/HNT %5 – PS/HNT %10 ve PS/B %5 – PS/B%10 nanokompozit sentezi	79
Resim 5.8. PS/PLA/HNT %5 – PS/PLA/HNT %10 ve PS/PLA/B %5 – PS/PLA/B %10 nanokompozitlerinin sentezi	81
Resim 6.1. Termostatlı su banyosunda Ubbelohde viskozimetresi	89
Resim 6.2. In-situ yöntemiyle üretilen PS/PLA/HNT (%10) nanokompozitine ait SEM görüntü	102
Resim 6.3. Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen PS/PLA/HNT (%10) nanokompozitine ait SEM görüntüleri	103

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
$\text{\AA}$	Angstrom
c	Tüm moleküllerin konsantrasyonu
c_i	Ağırlık konsantrasyonu
$^{\circ}\text{C}$	Derece celcius
K	Mark- Houwink sabiti
M_n	Sayica ortalama molekül ağırlığı, (g/mol)
M_w	Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı, (g/mol)
M_v	Viskozite ortalama molekül ağırlığı, (g/mol)
N_i	Molekül sayısı
n_i	Molekül başına düşen molekül ağırlık
t_0	Saf toleenin akma süresi, (s)
T_c	Kristalizasyon sıcaklığı, ($^{\circ}\text{C}$)
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı, ($^{\circ}\text{C}$)
T_m	Erime sıcaklığı, ($^{\circ}\text{C}$)
W	Moleküllerin toplam ağırlıkları
w_i	Moleküllerin ağırlık kesri
X_i	Mol kesri
α	Mark- Houwink sabiti
η_r	Bağıl viskozite
η_{sp}	Spesifik viskozite
η_l	İndirgenmiş viskozite
η	Mutlak viskozite
V_m	Stiren monomerin başlangıç hacmi, (ml)
V_n	Alınan numunenin hacmi, (ml)
V_t	Polimerleşme reaksiyonunun toplam hacmi, (ml)
P	Yoğunluk, (g/ml)
Θ	Temas Açısı

Kısaltmalar**Açıklamalar**

AFM	Atomic Force Microscopes
APS	Amonyum peroksit sülfat
B	Bentonit
BAPPO	KuaternizeBis (3- aminofenil)-fenilfosfin oksit
BDS	Broadband dielektrik spectroscopy
BPO	Benzoil peroksit
CNT	carbon nanotube
CTAB	Cetyltrimethylammonium bromide
DMF	N,N- Dimetilformamid
DMSO	Dimetil sülfoksit
DSC	Differential Scanning Calorimeter
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
HCl	Hydrochloric acid
HDPE	High density polyethylene
HNT	Halloysit
KPS	Potasyum persülfat
LDPE	Low density polyethylene
Na-MMt	Sodyum montmorillonit kil
NH₃	Amonyak
OMMT	Organo montmorillonit kil
PCL	Polikaprolakton
PDLLA	Poli DL-Laktikasit
PLA	Polilaktikasit
PLDA	Poli D-Laktikasit
PLLA	Poli L-Laktikasit
PMMA	Polimetilmetakrilat
PS	Polistiren
PS-ko-PMMA	Poli (Stiren-ko-Metilmetakrilat)
PS/PLA/B	Polistiren/Polilaktikasit/Bentonit nanokompoziti
PS/PLA/HNT	Polistiren/ Polilaktikasit/Halloysit nanokompoziti
PP	Polipropilen

Kısaltmalar**Açıklamalar****PPS**

Potasyum persülfat

SBR

Stiren bütadien kauçuk

Sc-CO₂

Süerkritik karbondioksit

SDS

Sodyum dodesil sülfat

SLS

Sodyum loril sülfat

SEM

Scanning electron microscopy

TEM

Transmission electron microscopy

TGA

Termogravimetrik Analiz

THF

Tetrahidrofur

VHAC

Vinilbenzildimetilhekzadesil amonyum klorür

XRD

X-Işını Difraksiyonu

1. GİRİŞ

Günümüzde sanayi ve teknoloji alanındaki hızlı gelişmeler nanoteknolojiye olan ilgiyi arttırmakla birlikte birçok nanomalzemenin üretimini sağlayan cihazların ve sistemlerin gelişmesine sebep olmuştur. Malzemenin boyutlarının nano seviyesine düşürülmesi ile malzemeye istenilen özellikler kazandırılmaya çalışılır. Bir matris içinde nano boyuttaki (100 nm altında) maddelerin organik yapılarla moleküler düzeyde birleşmesiyle nanokompozit elde edilir. Nanokompozitler uygulanma alanlarına göre malzemeye yüksek mekanik direnç, elektrik iletkenliği ve yalıtım, su ve oksijen geçirgenliğinde azalma, yanmaya karşı direnç, kimyasal direnç, esneklik, şeffaflık gibi özellikler kazandırır.

Bilim ve teknolojiadaki hızlı ilerlemeler endüstriyel uygulamalar, elektronik cihazlar, otomotiv, ev araç gereçleri, inşaat ve sağlık alanında ve hemen hemen her alanda polimerlerden elde edilen plastiklerin kullanımına yol açmıştır. Plastiklerin; hafif olması, tasarım esnekliği ve çeşitliliği, üretim kolaylığı, rijitliği, aşınma direnci, düşük maliyet gibi avantajlara sahip olması sebebiyle plastikleri değerli bir materyal haline getirmiştir. Polimer, monomer denilen küçük moleküllerin birbirlerine tekrarlar halinde eklenmesiyle oluşan uzun zincirli yüksek molekül ağırlıklı moleküllerdir. Plastik malzemeler polimer olarak adlandırılan ham maddelerin uygun yöntemlerle, istenilen şekilde işlenmesi sonucunda üretilmektedir. Polimer kaynağı olarak çoğunlukla petrol ve petrol kaynakları kullanılmaktadır. Petrolün yenilenebilir bir kaynak olmaması ve petrol rezervlerinin sınırlı olması plastik endüstrisinde yeni hammadde araştırmalarına neden olmuştur. Dünya’da en çok kullanılan plastikler içinde yer alan polistiren; şeffaflığı, iyi işlenebilmesi, gıdaya uygunluğu ile çok tercih edilmektedir. Polistiren (PS), monomer haldeki aromatik stirenden polimerizasyon ile üretilen, kapalı formülü $(C_8H_9)_n$ olan, sert ve petrol türevli, ısıtılıp soğutularak işlenebilen bir termoplastik polimerdir.

Petrol bazlı polimerler, genel olarak biyobozunabilir değildir. Bunların kullanımı sona erdikten sonra, polimerler çevreye atılarak zararlı hale gelmektedir. Petrol bazlı polimerlerin kullanımından kaynaklanan çevre kirliliği canlı yaşamını olumsuz etkilemektedir. Parçalanıp toprağa karışmaları çok uzun yıllar alır. Bu nedenle sentetik ve doğal polimerler arasında karışım yaparak biyolojik olarak parçalanabilen ürünler elde edilmektedir. Bu da sentetik polimerlere biyolojik bozunma ve çevresel olarak kabul edilebilirlik olanağı sağlayarak büyük önem kazandırmaktadır.

Biyobozunur polimerlerden olan Polilaktik asit (PLA); mısır, nişasta ve şeker kamışı gibi doğal ve sürdürülebilir kaynaklardan elde edilen alifatik bir polimerdir. Endüstriyel alanda kullanılan polimerlere şu gibi özelliklerle üstünlük sağlamaktadır; biyobozunabilir olması, termoplastik özelliği.

Bu çalışmada, iki farklı kil, nanokompozit üretiminde kullanılmıştır. Polimerik malzeme olarak geniş kullanım alanına sahip polistiren seçilmiştir. PS' nin mekanik özelliklerini geliştirmek için takviye elemanı olarak bentonit ve halloysit (HNT) nano partiküller seçilmiştir. Bu nano partiküller hidrofilik bir yapıya sahip olduğu için polimer içerisinde dağılması zordur bu yüzden modifiye edilmişlerdir. Nano boyuttaki bentonit kullanılmadan önce yapıyla daha uyumlu olabilmesi için Setiltrimetilamonyumbromur (CTAB) yüzey aktifiyle, nano boyuttaki halloysit kullanılmadan önce Dimetil sülfoksit (DMSO) ile modifiye edilmiştir. Nanopartiküllerin modifiye işlemlerini incelemek için X-ışını kırınımı (XRD) analizleri yapılmıştır. Polimer üretim yöntemi olarak emülsiyon polimerizasyonu yöntemi kullanılmıştır. PS üretiminde başlatıcı olarak saflaştırılmış benzoil peroksit (BPO) kullanılmıştır. Nanokompozit üretiminde iki farklı metod kullanılmıştır. Bunlar; in-situ üretim metodu ve çözeltide harmanlama metodudur. Stiren monomeri ile değişik oranlarda (kütlece %5 ve %10) nano boyutlu katkı maddeleri olan bentonit ve halloysit kullanılarak in-situ polimerizasyon yöntemi ile PS/Bentonit ve PS/HNT nanokompozitlerin sentezi dört boyunlu bir reaktörde 80 °C sıcaklıkta karıştırıcılı mantolu ısıtıcıda gerçekleşmiştir. Elde edilen nanokompozit malzemelere çözücü ortamında PLA eklenerek Polistiren/Polilaktikasit/Halloysit [PS/PLA/HNT] ve Polistiren/Polilaktikasit/Bentonit [PS/PLA/B] biyobozunur nanokompozit üretimi gerçekleştirilmiştir. Çözeltide harmanlama metodunda ise önce PS emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenmiş ve daha sonra çözücü ortamında PLA ve nano katkılar ilave edilerek PS/PLA/B(%5), PS/PLA/B(%10) ve PS/PLA/HNT(%5), PS/PLA/HNT(%10) biyobozunur nanokompozit üretimi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen nanokompozitlerin karakterizasyon çalışmalarından önce % monomer dönüşümleri ve viskozite ortalama molekül ağırlıkları hesaplanmıştır. Yapısal karakterizasyonun, termal dayanımların, yüzey morfolojilerinin ve son olarak mekanik dayanımların incelenmesinde sırasıyla; Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), Termogravimetrik analiz (TGA) ve Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), Taramalı elektron mikroskobu (SEM), Shore-D sertlik testleri yapılmıştır. Ayrıca üretilen nanokompozitler toprağa gömülerek altı ay süresince biyobozunurluk özellikleri kütle kaybı ile incelenmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Shimpi ve diğerleri (2015), yaptıkları çalışmada *P. Chrysosporium* kabuk mantarı kullanarak PS:PLA kompozitlerinin ve PS:PLA:OMMT nanokompozitlerinin bozulması üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Ultrason kavitasyon tekniği kullanılarak L-Laktik asitten PLA sentezlenerek kurutulmuş ve bir PS çözeltisine ilave etmişlerdir. PS: PLA ve PS: PLA: OMMT tabakaları, 28 güne kadar kontrollü koşullar altında *P. Chrysosporium* mikroorganizması kullanılarak minimal ortamda bozunma çalışmasına tabi tutulmuştur. Bu biyobozunma çalışmasında; organizmanın etkilerini, fungal büyümenin değişimini, hücre dışı proteinin değişimini ve polimerin yüzde bozunmasını gözlemişlerdir. Bozunma mekanizmasını incelemekten önce, tüm nanokompozitler, kızılötesi spektroskopisi ile yüzey modifikasyonunun teyidi, X-ışını difraktogramı ile kristal davranışı, taramalı elektron mikroskobu ile yüzey morfolojisi ve mekanik testler ile analiz edilmiştir. Degradasyon çalışmaları sonucunda PLA' nın varlığının, bozunmayı kolaylaştırdığı görülmüştür. OMMT'nin varlığı ise, PS: PLA: OMMT nanokompozitlerin PS: PLA kompozitlerine kıyasla daha hızlı bozulmasına neden olduğu görülmüştür. PS: PLA: OMMT nanokompozitlerin bozulmasındaki artışın, suyun polimer zincirlerine kolay emilmesine izin veren ve polimer matrisi içinde mantar büyümesi ile bozulma oranını aktive eden d-aralığının gelişmiş olması nedeniyle olduğu sonucuna varılmıştır [1].

Buruga ve Kalathi (2017) çalışmalarında ultrason destekli çözelti harmanlama yöntemini kullanarak Polistiren/Halloysit nanokompozitleri sentezlemişlerdir. Çeşitli çözücüler kullanarak, kullanılan çözücülerin nanokompozitlerin fiziksel ve termal özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Fourier dönüşümü ve kızılötesi (FTIR) analiz sonuçları halloysitlerin polimerlerle kapsüllenmesini göstermiştir. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) sonuçları ise halloysit katkılı nanokompozitlerde camsı geçiş sıcaklığının (T_g) arttığını göstermiştir [2].

Özden (2004) yaptığı bu çalışmada; yerinde (in situ) polimerleştirme ve eriyik harmanlama yöntemlerini kullanarak (PS)/montmorillonit(MMT) kompozitleri elde etmiştir. In-situ polimerleştirme yönteminde ilk olarak stirenin kil tabakları arasında dağılması sağlanmış ve ardından polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Eriyik harmanlama metodunda ise nanokompozitlerin hazırlanmasında eş yönlü çift vidalı ekstruder kullanılmıştır. Yoğun bileşimli karışım kullanma yönteminde ise öncelikle in-situ polimerizasyon yöntemi ile

kil-polistiren karışımı hazırlanmış ve hazırlanan karışım çift vidalı ekstruderde seyretilmiştir. Elde edilen nanokompozitlerin mekanik, termal, yapısal özellikleri incelenmiştir. Nano malzeme olarak modifiye edilmiş kil kullanılmış ve elde edilen nanokompozitlerin XRD, SEM, DSC analizleri yapılmıştır. XRD sonuçlarına göre in-situ yöntemiyle hazırlanmış nanokompozitlerde, saf kile kıyasla, ağırlıkça %0,73 ve %1,6 oranında kil içeren nanokompozitlerin bazal boşluklarında büyüme olduğu görülmüştür. Her üç yöntemde saf polistrene göre kilin eklenmesi Young modülünü arttırmış ayrıca en çok artış ağırlıkça %0,73 kil içeren nanokompozitte görülmüştür. Her üç üretim yönteminin, yüksek kil içeren polimer-kil nanokompozitlerinde mekanik özellikler açısından verimli olmadığı görülmüştür. DSC analiz sonuçlarına göre ise; in-situ polimerizasyon yöntemiyle hazırlanan ağırlıkça %0,73 kil içeren nanokompozitin camsı geçiş sıcaklığının 108,4 °C'ye yükseldiği görülmüştür [3].

Nikolic ve diğerleri (2014), polistiren- nişasta kopolimerlerini emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile emülsiyon yapıcı olarak sodyum dodesilsülfat (SDS), başlatıcı olarak potasyum persülfat (PPS) kullanarak elde etmişlerdir. Polistiren nişasta kopolimerleri üretilerek çevre dostu, biyolojik olarak parçalanabilen polistiren-aşı-nişasta biyobozunur polimer malzemeler üretmişlerdir. Bu kopolimerlerin biyobozunurluğunu 6 ay boyunca, üç farklı toprak tipinde, toprağa gömme yöntemi ile incelemişlerdir. Kaktüs toprağı, orkide toprağı ve humus bakımından zengin toprak tipleri kullanarak 6 aylık biyolojik bozunmaya maruz bırakılan kopolimerlerin biyolojik bozunması kütle kaybı ile izlenmiştir. Sonuç olarak en yüksek bozunmanın kaktüs yetiştiriciliğinde kullanılan toprak tipi (% 81.30) olduğu görülmüştür. Aynı zamanda farklı toprak tiplerindeki mikroorganizmaların farklı biyolojik ayrışma kabiliyetine sahip olduğu kanıtlanmıştır [4].

İbrahim ve diğerleri (2018) tarafından yapılan çalışmada, biyobozunur polimer olan polikaprolakton (PCL) ile polistiren polimerleri kullanılarak miniemülsiyon polimerizasyon yöntemi ile kompozitleri sentezlenmiştir. Yüzey aktif madde olarak sodyum loril sülfat (SLS), başlatıcı olarak amonyum peroksit sülfat (APS) kullanılmış ve polimerizasyon sırasında PCL farklı miktarlarda (kütlece %5 - %20) eklenmiştir. FTIR ve TEM ile yapısal analizleri hakkında bilgi edinilmiştir. Öte yandan kompozit içerisindeki moleküler dinamikler hakkında bilgi almak için Broadband dielektrik spektroskopisi (BDS) kullanılmış ve böylece kompozitlerin dielektrik ve elektriksel davranışları geniş bir frekans ve sıcaklık aralığında incelenmiştir. Sonuç olarak PCL' nin düşük yüklerde yapıya

katılmasının iletkenliği azalttığı görölmüştür. Uygulanan tüm frekanslarda PS/PCL (kütlece %5) numunesinin iletkenlik değeriinin saf PS'den daha düşük olduğu görölmüştür [5].

Lin ve diğeri (2011), emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile yüksek etkili polistiren kullanarak HNT'lerin varlığında PS/HNT nanokompozitlerini üretmişlerdir. Polimerizasyonda emülsiyonlaştırıcı olarak sodyum dodesilsülfat (SDS) kullanılmıştır. HNT'lerin polimer matrisindeki dağılımı için TEM, üretilen nanokompozitleri karakterize etmek için DSC, FTIR ve TGA analizleri kullanılmıştır. Saf PS'nin darbe dayanımının PS/HNT nanokompozitinin darbe dayanımına göre %300 daha düşük olduğu görölmüştür [6].

Buruga ve Kalathi (2019) tarafından yapılan çalışmada, HNT / PS-ko-PMMA kopolimer nanokompozitleri, ultrason destekli çözelti harmanlama tekniği ile hazırlanmış ve soda-kireç camı için kaplama olarak uygulanmıştır. Nanokompozit kaplamaların morfoloji, yüzey ıslanabilirliği, camın spektral özellikleri ve termomekanik özelliklerinde HNT içeriği ve kaplama kalınlığının etkisi incelenmiştir. İki tip cam, yani bronz (Bz) ve yeşil (GG), bir spin kaplayıcı kullanılarak kaplanmış ve spektral analiz yapılmış ve analiz sonucu; HNT içeriği ağırlıkça %5 olan kaplamaların uygulanmasında her iki camın geçirgenliğinde ve emiliminde ihmal edilebilir düzeyde bir değışim olduğu görölmüştür. HNT içeriğindeki ağırlıkça %5'in üzerindeki artış, ışığın camlardan geçişini hafifçe engellemiş ve bununla birlikte, gözlüklerin spektral özelliklerinde ciddi bir değışiklik olmadığı görölmüş aynı zamanda camların şeffaflığı ve optik netliği korunmuştur. Oluşturulan HNT / PS-ko-PMMA nanokompozit kaplamaların yüksek termal stabiliteye sahip oldukları yapılan termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları ile ortaya konulmuştur. Diğeri yandan kaplamaların temas açısı ölçümleriyle yüzey ıslanabilirliği test edilmiş ve ıslanabilirliğin kaplamalar nedeniyle azaldığı görölmüştür. Oluşturulan HNT/PS-ko-PMMA nanokompozit kaplamalarda HNT içeriğinin arttırılmasıyla çizilme direnci ve çekme dayanımı arttırılmıştır. Araştırma sonucu olarak HNT / PS-ko-PMMA nanokompozit kaplamaların, soda-kireç camı için potansiyel bir kaplama malzemesi olarak kullanılabileceği ve yapılan kaplamaların camın performansını arttırdığı gözlemlenmiştir [7].

Buruga ve Kalathi (2017) çalışmalarında, ultrason destekli emülsiyon polimerizasyon yöntemiyle HNT katkılı poli(stiren-ko-metilmetakrilat) nanokompozitlerini sentezlemişlerdir. Ultrasonik ışınlar sayesinde reaksiyon için gerekli ısı temin edilmiş ve polimerizasyonun başlaması sağlanmıştır. Karakterizasyon sonuçlarında XRD analizi sentezlenen kopolimerin amorf yapısını, SEM sonuçları HNT'lerin matris içerisindeki homojen dağılımını, DSC sonuçları T_g 'deki değişimleri göstermiştir. Kütlece %1 ve %2 HNT içeren nanokompozitlerde camsı geçiş sıcaklığı (T_g) artarken, eklenen HNT oranının artmasıyla T_g 'de azalma görülmüştür. Zeta boyutu ve zeta potansiyeli analizleri sayesinde parçacıkların nano ölçekte olduğu ve iyi bir stabiliteye sahip olduğu sonucuna varmışlardır [8].

Kamrupi ve Dolui (2011), emülsiyon polimerizasyon yöntemini kullanarak süperkritik karbondioksit ve sulu olmak üzere iki farklı ortam varlığında modifiye edilmiş bentonit kil kullanılarak polistiren/bentonit kil nanokompozitlerini sentezlemişlerdir. Modifiye kilin monomer içerisindeki dağılımı ultrasonikasyon yoluyla yapılmıştır. Her iki ortamda da kil miktarı arttırıldıkça nanokompozitlerin partikül boyutunun azaldığını görmüşlerdir. Ayrıca sulu ortamda aglomere parçacıklar elde edilirken, sc-CO₂ ortamında ayırık parçacıklar gözlemişlerdir. XRD ve TEM analiz sonuçlarından yola çıkılarak sentezlenen nanokompozitlerde kil tabakalarının sc-CO₂ ortamında dağılmış tabakalı yapıda, su ortamında ise düşük dağılmış tabakalı yapıda olduğu görülmüştür. sc-CO₂ ortamındaki kilin katmanlar arası mesafesi yaklaşık 2 kat arttığı görülürken, sulu ortamda bulunan kilin katmanlar arası mesafesinin 1,5 kat arttığını gözlemlemişlerdir. Böylelikle sc-CO₂ ortamında sentezlenen nanokompozitlerin mekanik özelliklerinin ve termal özelliklerinin sulu ortama göre daha yüksek olduğu sonucuna varmışlardır [9].

Kurt ve diğerleri (2013) yaptıkları çalışmada, sodyum montmorillonit (Na-MMT) kilini vinilbenzildimetilhekzadesil amonyum klorür (VHAC) ile modifiye etmiş ve PS-kil nanokompozitleri in-situ polimerizasyon metodu ile hazırlamışlardır. Hazırlanan organokilin tabakalar arası uzaklığı XRD ile nanokompozitlerin termal davranışları TGA ile modifiye kil ve nanokompozitlerin varlığı FTIR ile karakterize edilmiştir. %1, %3 ve %5 takviye içeren nanokompozitlerin TGA sonuçları ile kil oranının arttıkça malzemelerin termal dayanımının arttığını gözlemlemişlerdir [10].

Bayramoğlu ve Eşiyok (2017), sodyum montmorillonit (NaMMT) kilini sulu bir ortamda kuaternizeBis (3- aminofenil)-fenilfosfin oksit (BAPPO) ile modifiye etmiş ve modifikasyonun başarısını FTIR ve XRD analizleri ile desteklemişlerdir. Modifiye edilmiş kil kullanılarak in-situ polimerizasyon yöntemiyle PS/ PO-MMT nanokompozitleri hazırlanmış ve elde edilen nanokompozitlere SEM, XRD, TGA, DSC analizleri uygulanmıştır. Nano katkı malzemesinin miktarındaki artış nanokompozitlerin termal özelliklerinde değişime sebep olmuştur. Saf polimere kıyasla daha fazla nano katkı içeren malzemelerin ısıl bozunma ve yanma dirençlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür [11].

Mohamed ve diğerleri (2007), biyolojik olarak parçalanabilen polilaktikasit ve polistiren içeren PLA/PS biyokarışımları sentezlemişlerdir. Farklı oranlarda hazırlanan harmanların birleştirilmesini eriyik ile gerçekleştirmişlerdir. Üretilen biyokarışımların termal ve yapısal analizlerini TGA, DSC ve FTIR-PAS (fourier dönüşümü kızılötesi fotoakustik spektroskopisi) ile gözlemişlerdir. TGA analizi sonucunda PLA'nın PS'ye dahil edilmesi, DSC analizi sonucunda camı geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi FTIR-PAS analizi sonucunda ise moleküler arası etkileşimler ispatlanmıştır. Sonuç olarak biyobozunur olan PLA'nın termal stabilitesinin saf PS'den daha düşük olduğu görülmüş, ve PS'nin PLA'ya dahil edilmesinin erime tepe sıcaklığını arttırdığını dolayısıyla termal stabiliteyi arttırdı sonucuna varmışlardır [12].

Karakehya ve Bilgiç (2020), in-situ polimerizasyon yöntemi ile üç farklı PLLA nanokompoziti hazırlamışlardır. L-laktit halka açılma polimerizasyonu ile elde edilen PLLA'ya üç farklı nano katkı malzemesi (nanokristalin selüloz (NCC), çok duvarlı karbon nanotüp (CNT), organo montmorillonit (OMMT)) eklemişler ve ağırlıkça %2 nano katkı malzemesi içeren PLLA-NCC, PLLA-CNT, PLLA-OMMT nanokompozitlerini sentezlemişlerdir. Başlatıcı ve katalizör varlığında gerçekleşen polimerizasyon sonrasında üretilen nanokompozitlerin TGA, SEM, XRD analizleri yapılmıştır. XRD analiz sonucunda yapıya katılan nano malzemelerin PLLA'nın kristalliliğini değiştirmedığı görülmüştür. TGA analiz sonuçlarında ise nanokompozitlere kıyasla saf PLLA'ya ait bozunma sıcaklığının daha yüksek olduğunu görmüşlerdir. Nanokompozitleri kendi içlerinde incelediklerinde ise en yüksek bozunma sıcaklığının PLLA-CNT nanokompozitine ait olduğunu görmüşlerdir [13].

Naim ve diğerkleri (2020), sol-jel yöntemiyle sentezledikleri PS/ZnO nanokompozitlerinin termal bozunmasını incelemişlerdir. Nano katkı malzemesi olarak ZnO nanoçubuklarını kullanarak ağırlıkça % 0-3 arasında değişen nanokompozitleri ortak döküm yöntemi ile hazırlamışlardır. Ürettikleri nanokompozitlerin termal analizlerini TGA ve DSC ile karakterize etmişlerdir. Saf PS'ye kıyasla nano katkı malzemesinin artmasıyla nanokompzotilerin termal kararlılığı yükselmiştir. Nanokompozitlerin homojenliği ise nano katkı miktarının artmasıyla dolayısıyla termal bozunmadaki artışlar ile doğru orantılı olduğu sonucuna varmışlardır [14].

Çizelge 2.1'de literatür araştırmasının özeti verilmiştir.

Çizelge 2.1. Literatür araştırmasının özeti

Araştırmacı	Sentezlenen Kompozit	Yöntem	İncelenen Parametre	Karakterizasyon	Sonuç
Shimpi ve ark, 2015 [1]	PS/PLA, PS/PLA/OMMT	Ultrason destekli çözelti harmanlama	Biyobozunma	XRD, FTIR, SEM	Üretilen PS/PLA/OMMT kompozitlerinde OMMT'nin varlığı ile PS/PLA kompozitlerine kıyasla biyobozunmanın arttığı gözlemlenmiştir.
Buruga ve Kalathi, 2017 [2]	PS/HNT	Ultrason destekli çözelti harmanlama	Termal stabilite, yüzey morfolojisi, dağılım	SEM, FTIR, DSC, XRD	Çeşitli çözücüler kullanılmış ve en uygun çözücünün toluen olduğu belirlenmiştir. Yapıya katılan HNT miktarının artmasıyla camsı geçiş sıcaklığının (T_g) arttığı görülmüştür.
Özden (2004) [3]	PS/MMT	In-situ emülsiyon polimerizasyonu	Termal dayanım, mekanik dayanım, dağılım	XRD, SEM, DSC	Kilin polimer içerisindeki dağılımının nanokompozitin mekanik özelliklerini etkilediği görülmüştür. Yüksek kil miktarına sahip nanokompozitlere kıyasla, kil miktarının az olması mekanik dayanımı artırdığı görülmüştür.
Nikolic ve ark, 2014 [4]	PS/Nişasta	Emülsiyon polimerizasyonu	Biyobozunma, Yüzey morfolojisi	FTIR, SEM,	3 farklı toprak tipinde (kaktüs toprağı, orkide toprağı ve humus bakımından zengin toprak) 6 aylık bir biyolojik bozunmaya maruz bırakılan numunelerden kaktüs yetiştiriciliği için kullanılan toprakta en yüksek bozunma oranı gözlemlenmiştir.
İbrahim ve ark, 2018 [5]	PS/PCL	Miniemülsiyon polimerizasyonu	Yapısal analiz, dielektrik ve elektriksel davranışları	FTIR, TEM, BDS(Broadband dielektrik spektroskopisi)	PCL' nin düşük miktarlarda yapıya katılmasının iletkenliği azalttığı görülmüştür.
Lin ve ark, 2011 [6]	PS/HNT	Emülsiyon polimerizasyonu	Termal dayanım, mekanik dayanım	DSC, FTIR, TGA, TEM, SEM	Saf polimere kıyasla PS / HNT nanokompozitlerin darbe dayanımının arttığı görülmüştür.
Buruga ve Kalathi, 2019 [7]	P(St-ko-MMA)/ HNT	Çözeltide harmanlama	Termal dayanım, yüzey dağılımı, ıslanabilirlik	TGA, SEM, FTIR, AFM (atomik kuvvet mikroskopisi)	HNT miktarının artmasıyla termal kararlılığın arttığı, camın optik özelliğinin arttığı, yüzey ıslanabilirliğinin azaldığı gözlemlenmiştir.
Buruga ve Kalathi, 2017 [8]	P(St-ko-MMA)/ HNT	ultrason destekli emülsiyon polimerizasyonu	Dağılım, yüzey morfolojisi,	XRD, FTIR, DSC, Zeta potansiyeli analizleri	Nanokompozitlerde HNT miktarının artmasıyla birlikte T_g 'nin azaldığı görülmüştür. Zeta potansiyeli analizi sayesinde parçacıkların iyi bir stabiliteye sahip olduğu görülmüştür.

Kamrupi ve Dolui, 2011 [9]	PS/B	Emülsiyon polimerizasyonu	Termal ve mekanik dayanım, yüzey morfolojisi	XRD, TEM, SEM, TGA, DSC,	Sulu ortamda sentezlenen nanokompozitlerin mekanik ve termal özellikleri sc-CO ₂ ortamında sentezlenen nanokompozitlere kıyasla daha düşüktür.
Kurt ve ark, 2013 [10]	PS/OVHAC	In-situ polimerizasyonu	Termal davranış, yüzey morfolojisi, yapısal analiz, optik karakterizasyon	XRD, TGA, FTIR, UV-VIS	TGA sonuçları ile kil oranının arttıkça malzemelerin termal dayanımının arttığını gözlemlemişlerdir. Kil modifikasyonun başarısı XRD analizi ile ispatlanmıştır. Ayrıca nanokompozitlerde artan kil oranı geçirgenlik değerinde azalmaya sebepe olmuştur.
Bayramoğlu ve Eşiyok, 2017 [11]	PS/PO- MMT	In-situ polimerizasyonu	Termal dayanım, yüzey morfolojisi, yapısal analiz	XRD, FTIR, SEM, TGA, DSC	Saf polimere göre, nanokompozit üretiminde kullanılan modifiye edilmiş kil miktarı arttıkça ısı bozunma ve yanma dirençlerinin arttığı görülmüştür.
Mohamed ve ark, 2007 [12]	PS/PLA	Eriyik harmanlama	Termal dayanım, mekanik dayanım	FTIR-PAS TGA DSC	PLA'nın termal stabilitesinin saf PS'den daha düşük olduğu görülmüş, ve PS'nin PLA'ya dahil edilmesinin erime tepe sıcaklığını arttırdığını dolayısıyla termal stabiliteyi arttırdığı sonucuna varmışlardır.
Karakehya ve ark, 2020 [13]	PLLA-CNT PLLA-OMMT PLLA-NCC	In-situ polimerizasyonu	Termal dayanım, yapısal analiz	TGA XRD SEM	Saf PLLA'ya ait bozunma sıcaklığının daha yüksek olduğu ve nano katkıların kristal yapıyı etkilemediği sonucuna ulaşmışlardır.
Naim ve ark,2020 [14]	PS/ZnO	Sol-jel yöntemi	Termal dayanım, yapısal analiz	TGA, DSC, SEM, XRD	Saf PS'ye kıyasla nanokompozitlerin termal dayanımının daha yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca nano katkı miktarının artmasıyla termal dayanım artmıştır.

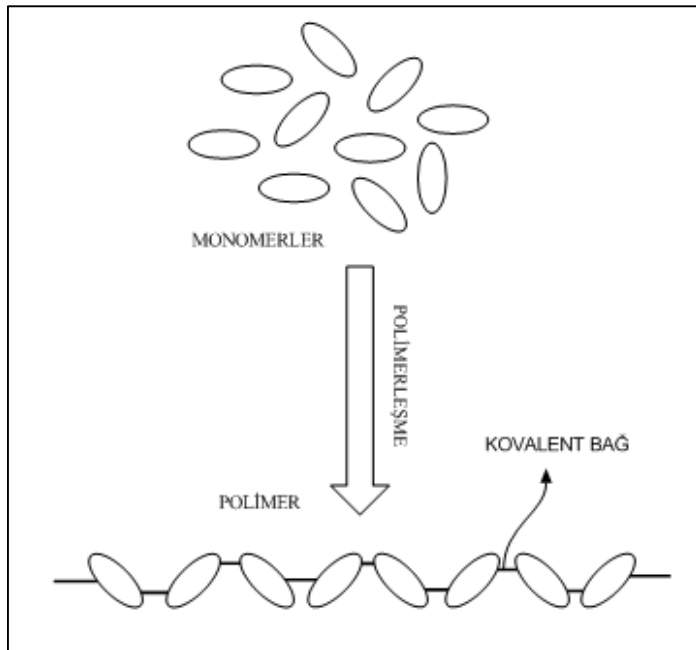
Yapılan literatür araştırmalarından yola çıkılarak PS/PLA, PS/B ya da PS/HNT katkılı nanokompozitlerin üretim yöntemi ve analiz sonuçları hakkında bilgi edinilmiştir. Yapılan çoğu çalışmada biyobozunurluk özelliği taşıyan PLA polimeri ile kil katkısı bir arada kullanılmamış ve genellikle nanokompozit elde etme yöntemi olarak eriyikle harmanlama yöntemi ve çözeltide harmanlama yöntemi kullanılmıştır. Yapılan bu çalışmada ise kil katkılı nanokompozit malzeme üretilerek biyobozunurlukları incelenmiş ve nanokompozit elde etme yöntemi olarak in-situ yöntemi ile çözeltide harmanlama yöntemi kullanılmıştır. Nanokompozit üretim yöntemleri kıyaslanarak in-situ yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin mekanik ve termal dayanımı arttırdığı görölmüştür.

3. POLİMERLER VE POLİMERİK NANOKOMPOZİTLER

Bu bölümde, yapılmış olan çalışmanın verimli bir şekilde anlaşılması için nanokompozitler, polimerler ve bu ikisi için sentez yöntemleri, karakterizasyon teknikleri ve killer hakkında teorik bilgilere yer verilmiştir.

3.1. Polimerler

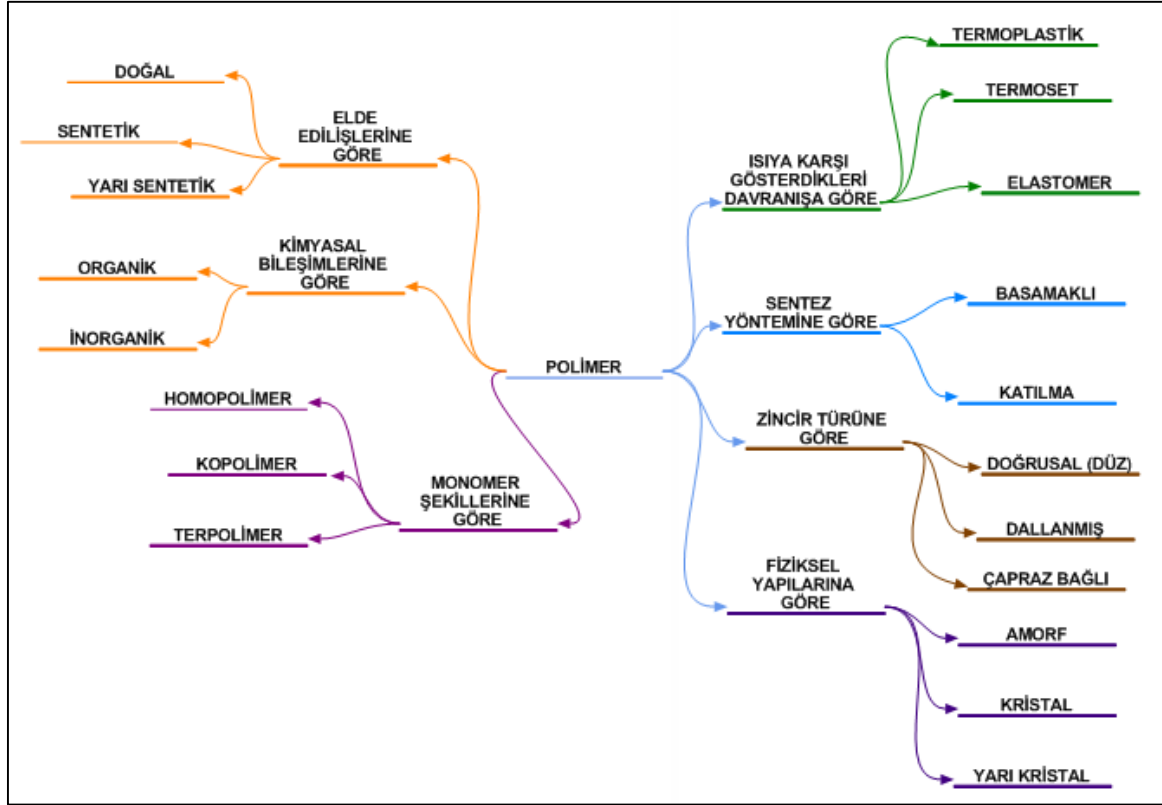
Kovalent bağlar ile birbirlerine bağlanan iki veya daha fazla monomerin, daha büyük moleküllere dönüşmesiyle oluşan, Yunanca “çok parçalı” anlamına gelen, yüksek molekül ağırlıklı ve uzun zincire sahip malzemelere polimer denir. Monomerlerin elektron çifti paylaşarak birleşmesine ise polimerleşme denir ve polimerleşme mekanizması Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Polimerleşme şematik gösterim [15]

3.1.1. Polimerlerin sınıflandırılması

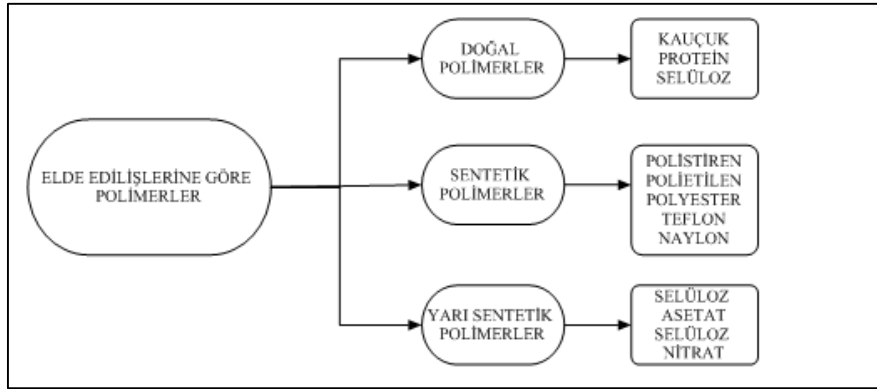
Polimerlerin sınıflandırmasında kullanılan yöntemler 7 ana başlık altında toplanarak incelenmektedir. Şekil 3.2’de polimerlerin sınıflandırılması yapılmıştır.



Şekil 3.1. Polimerlerin sınıflandırılması [16]

Elde edilişlerine göre polimerler

Polimerler elde edilişlerine göre doğal, sentetik ve yarı sentetik (Şekil 3.3) olmak üzere üçe ayrılırlar. Doğal polimerler doğada kendiliğinden olan ve doğada bulunabilen polimerlerdir. Aynı zamanda doğada canlıların yapısında çeşitli doğal polimerler yer alır. Bunlardan bazıları; kauçuk, bitkilerin yapısında bulunan selüloz, protein yapıda olan; saç, tırnak, yün gibi polimerlerdir [16].



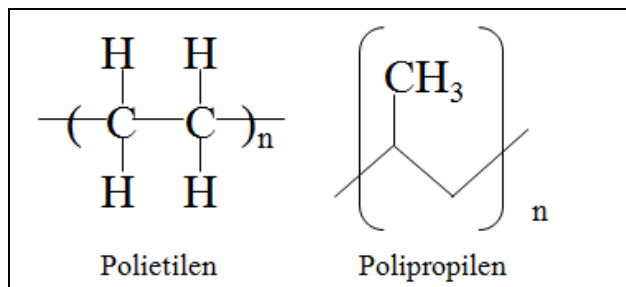
Şekil 3.2. Elde edilişlerine göre polimerlere örnekler [16]

Sentetik polimerler, çoğu petrol türevli olan ve endüstride sentezlenerek elde edilen polimerlerdir. Sentetik polimerlere örnek olarak; polistiren, naylon, polietilen, polivinilklorür, teflon, polyester ve epoksi türleri verilebilir.

Yarı sentetik polimerler, doğal polimerlerin uygun işlemlerle yapılarının değiştirilmesiyle elde edilirler. Örneğin, çözünmez yapıda ki selülozun hidroksil gruplarının asetillenmesiyle çözülebilen selüloz triasetat elde edilir [16].

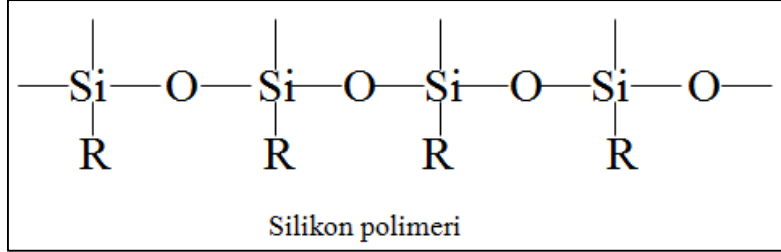
Kimyasal bileşimlerine göre polimerler

Kimyasal bileşimlerine göre polimerler organik ve inorganik polimerler olarak sınıflandırılırlar. Organik polimerler, yapılarında C, H, O, N atomları taşıyan, ana zinciri organik moleküllerden oluşan polimerlerdir. Hidrojen ana zincir üzerinde bulunamaz çünkü polimerin ana zinciri üzerinde bulunan atomun en az iki değerlikli olması gereklidir. Örnek olarak poliesterler, proteinler, polietilen (Şekil 3.4) , polipropilen, selüloz, doğal kauçuk verilebilir [16].



Şekil 3.3. Polietilen ve polipropilen

İnorganik polimerler ana zincirlerinde C atomu yerine bor, germanyum, fosfor, silisyum gibi metal veya ametal (C hariç) grubuna ait elementleri içeren polimerlerdir. Organik polimerlere kıyasla inorganik polimerlerin ana zincirinde olan elementlerin bağ enerjileri daha yüksektir. Bu tip polimerlere örnek olarak silikon (Şekil 3.5) , boratlar ve silikatlar verilebilir.



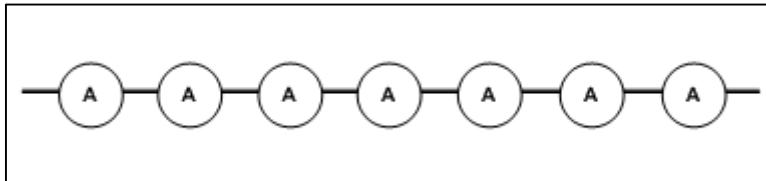
Şekil 3.4. Silikon polimerinin zincir yapısı

Monomer şekillerine göre polimerler

Polimerler monomer şekillerine göre üç sınıfta incelenirler. Bunlar; homopolimer, kopolimer ve terpolimerdir.

Homopolimer

Bir polimer tek bir cins monomerden elde ediliyorsa bu polimere “*homopolimer*” denir. Örnek olarak saf haldeki polistiren, polivinilklorür, polietilen verilebilir. Bir homopolimerin zincir yapısı Şekil 3.6’da gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Homopolimerin zincir yapısı

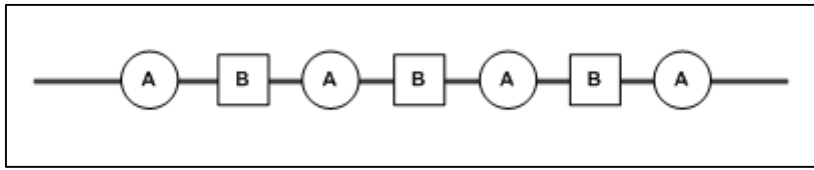
Kopolimer

Bir polimer zinciri farklı kimyasal yapıya sahip birden fazla monomerden oluşuyorsa buna “*kopolimer*” denir. Yapıda bulunan monomer oranı ve monomerlerin diziliş şekli oluşan

kopolimerin özelliğini belirler. Zincir yapılarına göre kopolimerler; blok, rastgele, aşırı ve ardışık olmak üzere dört grupta incelenirler.

Blok Kopolimer

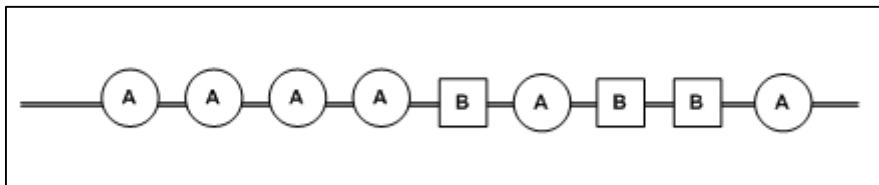
Uçlarından birbirine bağlanan kimyasal olarak farklı yapıdaki iki monomer zinciri blok kopolimerleri oluşturur (Şekil 3.7). İki bloklu ya da üç bloklu oluşabilen blok kopolimerler kendisini oluşturan monomerlerin özelliklerini barındırırlar.



Şekil 3.6. Kopolimerin zincir yapısı

Rastgele Kopolimer

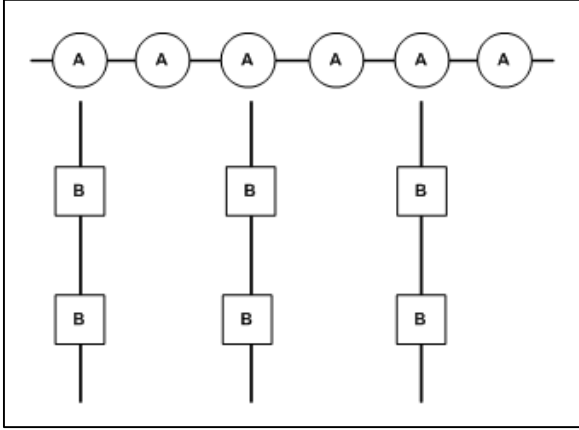
Zincir boyunca belli bir düzen olmadan rastgele dizilen monomer birimleri rastgele kopolimerleri oluşturur (Şekil 3.8). Kendisini oluşturan monomerlerden farklı özellik gösterirler. Etilen - propilen kauçuğu ve stiren - metil metakrilatın serbest radikal polimerizasyonu rastgele kopolimere örnek verilebilir.



Şekil 3.7. Rastgele kopolimerin zincir yapısı

Aşırı Kopolimer

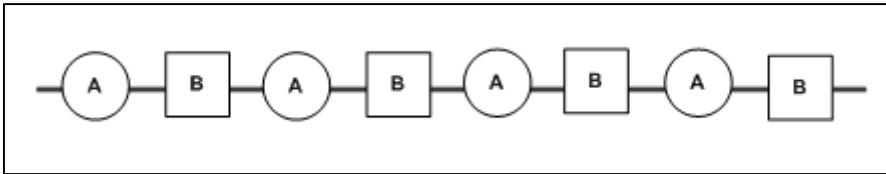
Zincir sonları dışında başka bir yerden birbirlerine bağlanan, kimyasal yapıları farklı iki polimer zinciri aşırı kopolimerini oluşturur (Şekil 3.9). Aşırı kopolimeri kendisini oluşturan monomerlerin özelliklerine benzer özelliklere sahiptir. Metil metakrilat ile graflanmış uzun stiren zincirleri örnek olarak verilebilir [15].



Şekil 3.8. Aşı kopolimerin zincir yapısı

Ardışık Kopolimer

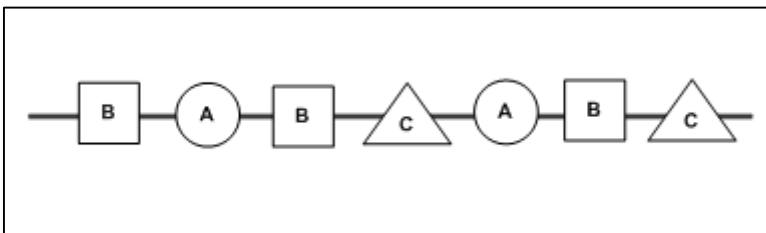
Monomerlerin belli bir düzen içerisinde kopolimer zinciri üzerinde sıralanmasıyla ardışık kopolimerler oluşur ve oluşan ardışık kopolimerin özellikleri kendisini oluşturan monomerlerin özelliklerinden farklılık gösterir (Şekil 3.10). Stiren – maleik anhidritin kopolimerizasyonu ardışık kopolimere örnek olarak verilebilir.



Şekil 3.9. Ardışık kopolimerin zincir yapısı

Terpolimer

Bir polimer kimyasal yapıları farklı üç cins monomerden oluşuyorsa bu polimerlere “*terpolimer*” denir (Şekil 3.11).



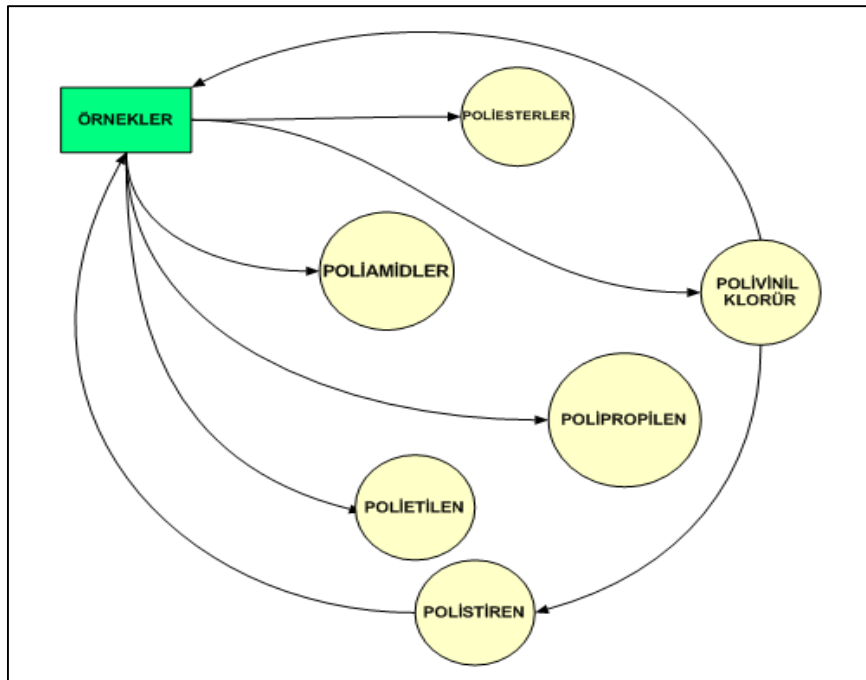
Şekil 3.10. Terpolimer zincir yapısı

Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre polimerler

Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre polimerler üç genel grup altında toplanır. Bunlar; termoplastik polimerler, termoset polimerler ve elastomer polimerlerdir.

Termoplastik Polimerler

Bu polimerler ısıyla kolaylıkla şekil verilebilen, genellikle lineer ya da dallanmış yapılardan oluşan ve polimer zincirleri arasında çapraz bağlar olmayan polimerlerdir. Bu bağ yapısı polimere erime özelliği kazandırır ve böylece termoplastik polimerler ısıtıldığında erir, soğutulduğunda tekrar katılaşarak eski haline döner. Soğutulup ısıtılarak tekrar tekrar şekillendirilebilen polimerler olmasına istinaden piyasada çok tercih edilirler. Ambalaj malzemesinden plastiklere, tıpta kullanılan aletlerden oyuncaklara kadar çeşitli kullanım alanları vardır. Termoplastik polimerlere örnek Şekil 3.12’de verilmiştir [17].

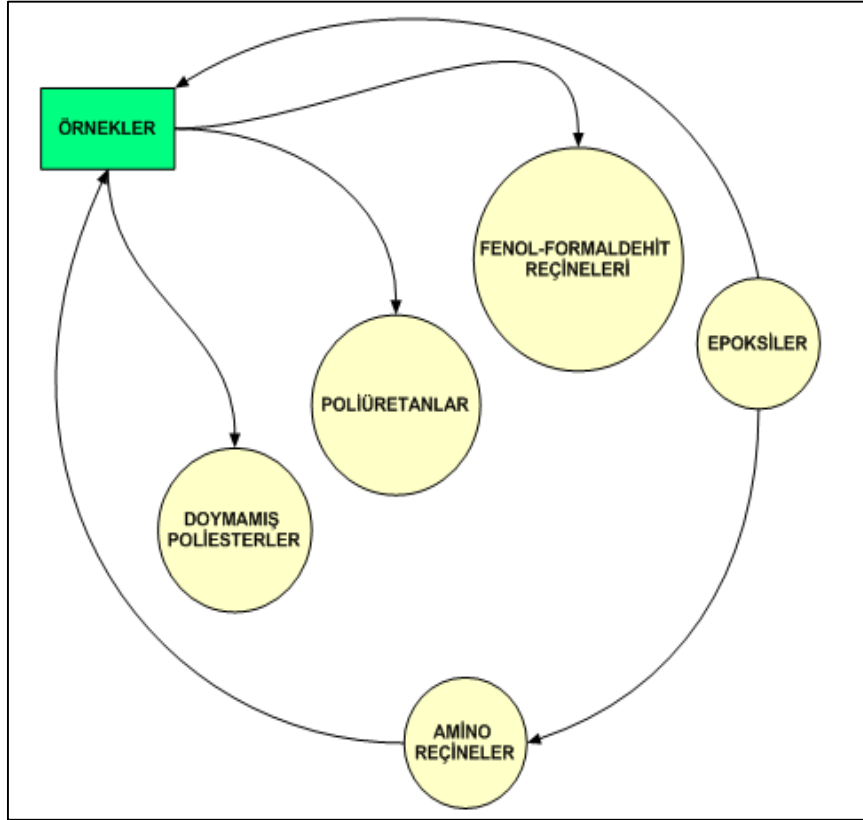


Şekil 3.11. Termoplastik polimerlere örnekler [17]

Termoset Polimerler

Çapraz bağlı bileşiklere sahip olduklarından ısıya dayanıklı ve uzun ömürlüdürler. Bu tip polimer malzemelerin kimyasal yapısını bozmadan, ısıtılıp yeniden şekillendirilmesi ve

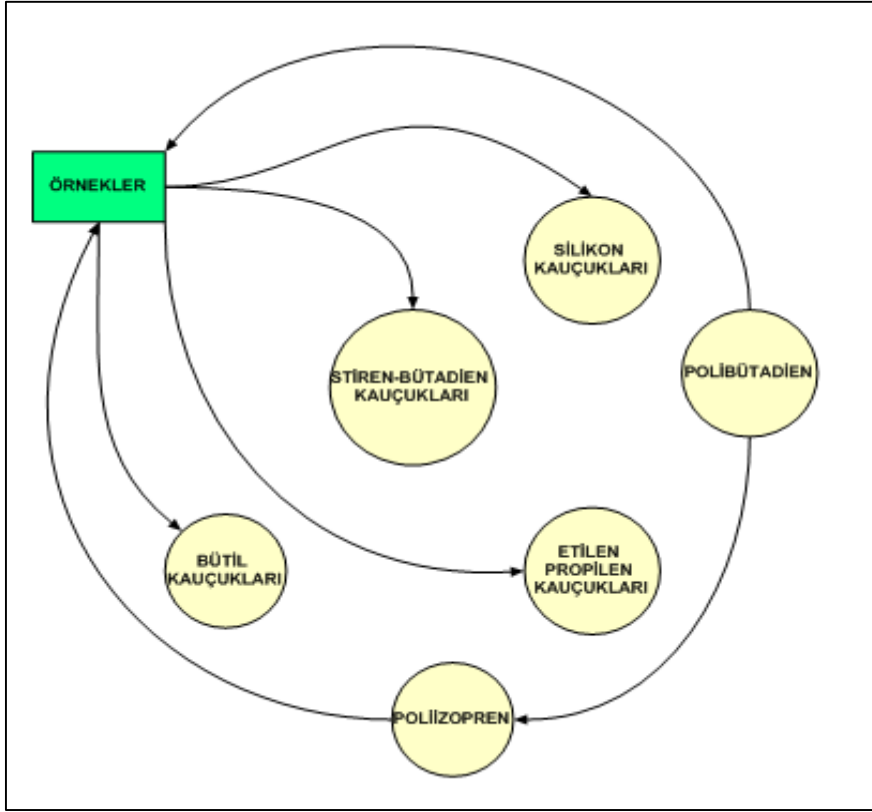
işlenmesi mümkün değildir. Termoset polimerler, yüksek mekanik özelliği, yüzey parlaklığı ve ucuz maliyet özelliklerine sahiptir. Termoset polimerlere örnek Şekil 3.13’de verilmiştir [17].



Şekil 3.12. Termoset polimerlere örnekler [17]

Elastomerler

Elastomerler, genellikle termoset yapıya sahip olan, oda sıcaklığında kendi uzunluğunun en az iki katına uzayabilen esneklikte olan ve üzerlerine uygulanan gerilimin kaldırılmasıyla tekrar eski boyutlarına dönen, polimer zincirinde çapraz bağ içeren, çok düşük sıcaklıklarda oldukça sert yapıya sahip olan polimerlerdir. Elastomerlere örnek Şekil 3.14’de verilmiştir.



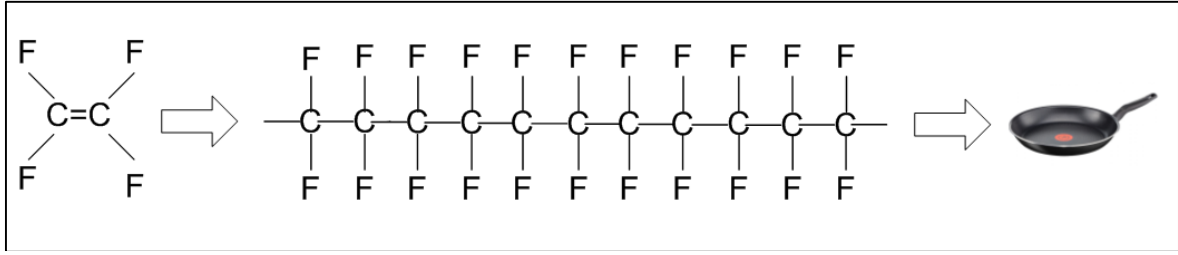
Şekil 3. 13. Elastomer polimerlere örnekler [17]

Zincir türüne göre polimerler

Monomerlerin bağlanma şekillerine göre polimer zincirlerinin fiziksel yapıları doğrusal (düz), dallanmış ve çapraz bağlı olarak sınıflandırılırlar.

Doğrusal Polimerler

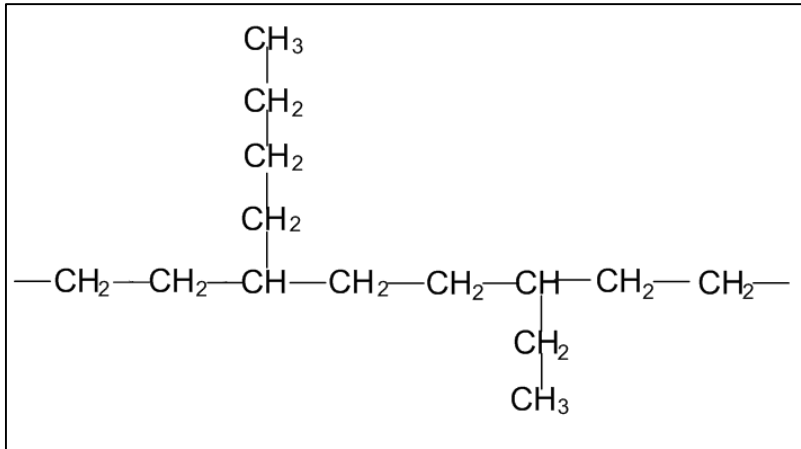
Düz bir zincir üzerinde sıralanan, ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere bağlı olmayan ve ana zincirdeki atomlara sadece yan grupların bağlı olduğu polimerlere doğrusal polimerler denir. Eritilerek tekrar tekrar şekillenebilen ve uygun çözücülerde çözünebilen polimerlerdir. Doğrusal polimerlere örnek olarak yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), polivinil klorür, teflon (Şekil 3.15) verilebilir.



Şekil 3.14. Teflonun doğrusal (düz) zincir yapısı

Dallanmış Polimerler

Ana zincir üzerine kendi kimyasal yapısıyla aynı dal görüntüsünde farklı zincirlerin kovalent bağla bağlanmasıyla dallanmış zincirli polimerler oluşur. Oluşan yan zincirlerin üzerinde başka dallar bulunabileceği gibi bu yan zincirlerin boyları da birbirinden farklı uzunluklara sahip olabilir. Örnek olarak düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) (Şekil 3.16) verilebilir.



Şekil 3.15. Düşük yoğunluklu polietilenin zincir yapısı

Çapraz Bağlı Polimerler

Birden fazla değişik uzunluktaki ana zincir parçalarının kovalent bağlar ile birbirine bağlanmasıyla, ağ yapısına sahip çapraz bağlı polimerler oluşur. Güçlü kovalent bağlara sahip olmaları sebebiyle doğrusal ve dallanmış zincirli polimerlere kıyasla daha kararlı ve güçlüdürler. Ağ yapısına sahip olduğu için sistem tek bir molekül gibi düşünülür ve bu polimer sisteminden bir zincir parçasının çıkarılması tüm polimer zincirini hareketlendirir. Bu tip polimerler hiçbir çözücü içerisinde çözünmezler fakat uygun çözücü içerisinde

Çapraz bağ yoğunluna bağlı olarak belli oranlarda şişerler. Çapraz bağ yoğunluğu polimerin uygun  içerisindeki şişe oranını negatif olarak etkiler. rnek olarak vulkanize kauçuk verilebilir.

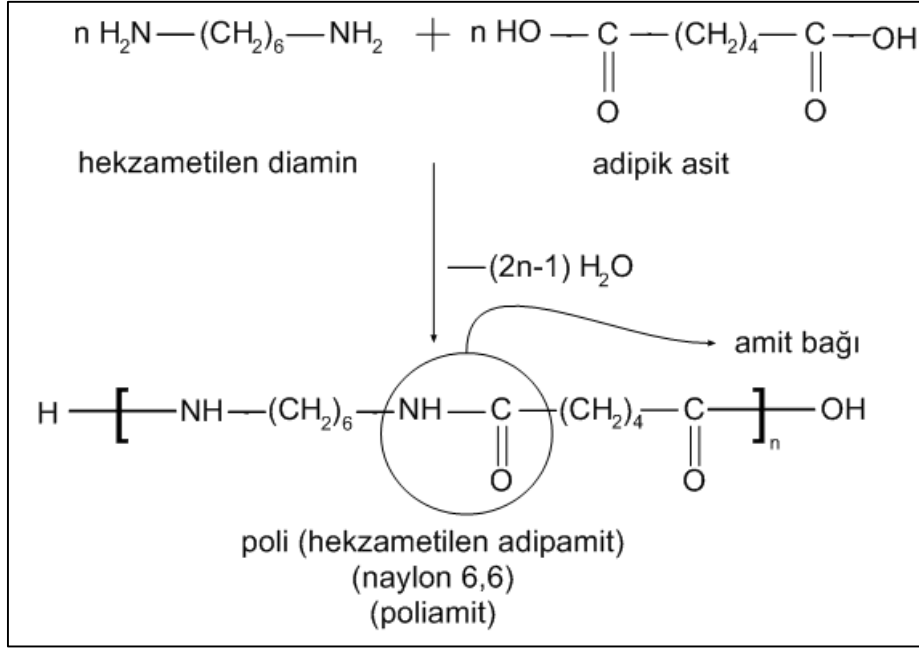
Sentez yöntemine göre polimerler

Sentez yöntemine göre polimerler iki temel polimerizasyon yöntemi altında toplanarak işleyiş mekanizmalarına göre sınıflandırılırlar. Bunlar; basamaklı polimerizasyon ve katılma polimerizasyonudur.

Basamaklı Polimerizasyon

Ortamda bulunan her boy molekülün birbirleri ile tepkimeye girmesiyle polimer zincirlerinin yavaş yavaş ve adım adım oluştuğu polimerizasyona “basamaklı polimerizasyon” denir. Polimerizasyon sırasında molekül ağırlığının dimer, trimer, tetramer şeklinde artması, yüksek molekül ağırlığına (mol kütleye) sahip polimerlerin, polimerizasyonun sonlarına doğru elde edilmesine neden olur. Basamaklı polimerizasyon çeşitli organik tepkimelerle (Micheal katılması, kondensasyon, Friedel-Crafts, Diels-Alder katılması gibi) hazırlanabilir. Bu organik tepkimelerden endüstride en çok tercih edileni ve basamaklı polimerizasyon için en ideal olanı kondensasyon tepkimeleridir. Bundan dolayı basamaklı polimerizasyonun bir diğer adı kondensasyon polimerizasyonudur. Genellikle $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ türü fonksiyonel gruplara sahip iki molekülün bir araya gelerek aralarından H_2O , HCl , NH_3 gibi küçük moleküller ayırarak birleşmesiyle oluşan tepkimelere kondensasyon tepkimeleri denir [16].

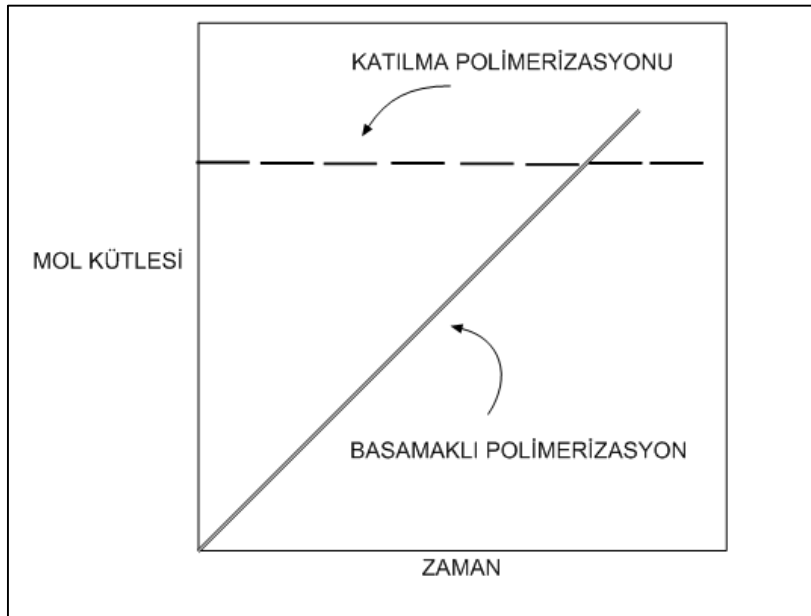
Poliamid olarak bilinen naylon basamaklı polimerizasyon için örnek verilebilir. Naylon 6,6 heksametilen diamin ve adipik asitin kondensasyonu ile elde edilmesi şekil 3.17 ile gösterilmiştir.



Şekil 3.16. Kondensasyon polimerizasyonu ile Nylon 6,6 eldesi

Katılma Polimerizasyonu

Çok sayıda monomerin aktif bir merkeze birer birer ve hızla katılarak yan yana gelmesiyle, başlama, büyüme, sonlanma olmak üzere üç adımda polimer zincirini oluşturmaya katılma polimerizasyonu denir (Şekil 3.18).



Şekil 3.17. Basamaklı polimerizasyon ve katılma polimerizasyonunda mol kütlesinin zamanla değişimi

(Bkz. Şekil 3.18)'den anlaşılacağı gibi basamaklı polimerizasyona kıyasla katılma polimerizasyonunun her aşamasında ortamda sadece yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomerler bulunur. Buna hızlı zincir büyümesi ve sonlanmasının birlikte ilerlemesi sebep olur.

Katılma polimerizasyonu radikalik ve iyonik olmak üzere iki şekilde gerçekleşebilir.

Radikalik Katılma Polimerizasyonu

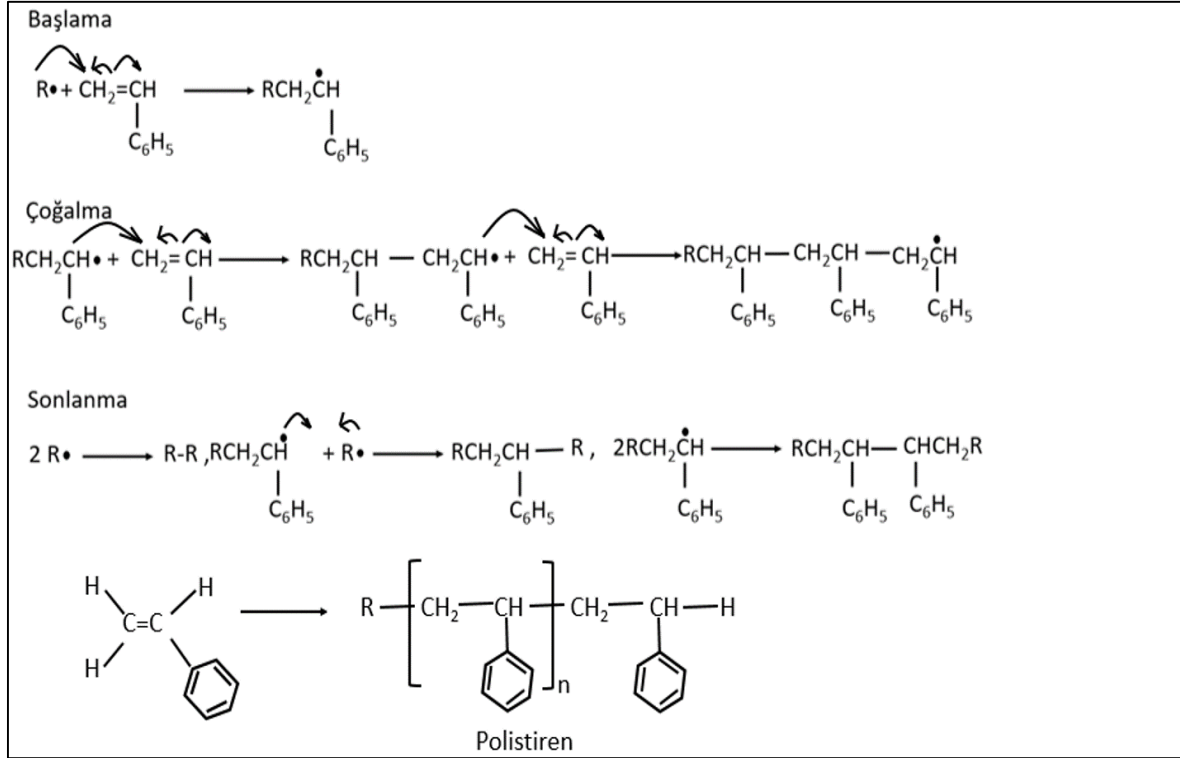
Radikalik katılma polimerizasyonunda çiftleşmemiş elektrona sahip bileşiklerden (serbest radikallerden) ve uygun kimyasal madde, fiziksel etkenlerden (ısı, ışın) yararlanılarak polimerizasyon ortamı oluşturulur. Radikalik katılma polimerizasyonu üç basamaktan oluşur. Bunlar; başlama, çoğalma (büyüme), sonlanma basamağıdır.

Başlangıç aşamasında, başlatıcıdan birincil radikal denilen serbest radikal uzaklaştırılır ve uzaklaştırılan serbest radikal bir monomere eklenir. Oluşan bu monomer serbest bir radikal olduğu gibi aktif bir merkez haline gelir. Başlatıcı olarak kolaylıkla parçalanabilen bileşikler (tersiyer bütill peroksit, benzoil peroksit... vb.) tercih edilir.

Çoğalma (büyüme) aşamasında ise monomer molekülleri hızlı bir şekilde radikallere katılır ve polimer zinciri giderek büyür.

Çoğalma (büyüme) aşamasında ise; başlatıcının parçalanmasıyla oluşan serbest radikal en yakınında olan ve çift bağlı karbon atomları içeren monomerden bir elektron kapar ve böylelikle radikal, moleküle tek bir bağ ile bağlanırken yeni bir aktif merkez haline gelir. Oluşan bu yeni aktif merkez tekrar bir monomerle tepkimeye girer ve bu reaksiyonların ard arda tekrarlanmasıyla uzun polimerik aktif zincirler oluşur.

Sonlanma aşamasında ise; radikallerin yok edilmesiyle büyüyen polimer zincirinin aktivitesi engellenir. Sonlanma radikal birleşmesi (birleşmeyle sonlanma) veya orantısızlaşma (orantısız sonlama) ile olabilir [17]. Örnek olarak polistirenin radikalik katılma polimerizasyonu verilebilir (Şekil 3.19).

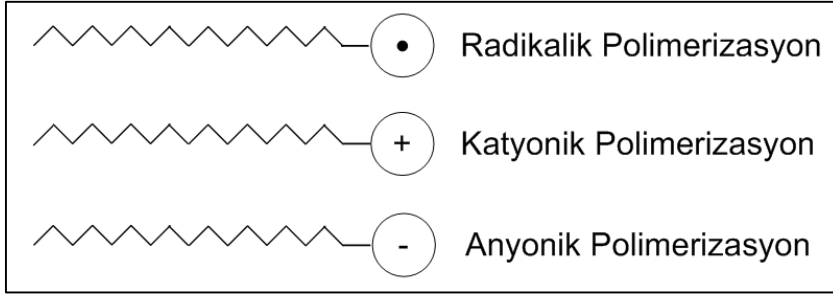


Şekil 3.18. Polistirene ait radikalik katılma polimerizasyonu

İyonik Katılma Polimerizasyonu

İyonik katılma polimerizasyonu, radikalik katılma polimerizasyonu gibi üç basamaktan (başlama, çoğalma (büyüme), sonlanma) oluşur. Bu polimerizasyonun radikalik katılma polimerizasyonundan farkı, polimerizasyonun radikaller ile değil iyonik karakterli aktif merkezler üzerinde gerçekleşmesidir. İyonik katılma polimerizasyonu, polimerizasyonun zincir büyümesini sağlayan iyonik karakterli aktif merkezlerin türüne göre ikiye ayrılır. Bunlar; katyonik katılma polimerizasyonu ve anyonik katılma polimerizasyonudur (Şekil 3.20).

Katyonik katılma polimerizasyonunda zincir büyümesi katyonik (artı yüklü) merkezler tarafından sağlanır. Anyonik katılma polimerizasyonunda ise zincir büyümesi anyonik (eksi yüklü) merkezler tarafından sağlanır.



Şekil 3.19. Radikalik, katyonik ve anyonik katılma polimerizasyonlarının aktif zincirleri

Fiziksel yapılarına göre polimerler

Fiziksel yapılarına göre polimerler amorf, kristal ve yarı-kristal olmak üzere üç sınıfa ayrılırlar.

Amorf polimerlerin, ısıtıldıklarında akışkan forma geçtikleri sıcaklığa camsı geçiş sıcaklığı (T_g) adı verilir. Bu sıcaklıkta polimer yumuşar ve kauçuk özellik gösterir. Camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtılma sürdüğü takdirde polimer kauçuğumsu özelliğini azaltarak zamk görüntüsünü oluşturur. Bu zamk görüntüsü yüksek sıcaklıklarda sıvı halini alır. Amorf polimerler genellikle düşük sıcaklıklarda sert ve kırılgan yapıdadırlar. Amorf polimerlerde moleküller gelişigüzel bir dağılıma sahiptir ve bu polimerlerde çapraz bağ bulunmaz. Aynı zamanda bu polimerlerde kristal yapı olmadığı için çekme gerilimine dayanıklıdırlar. Örnek olarak amorf ve kırılgan bir yapıya sahip olan cam, camsı geçiş sıcaklığına kadar ısıtıldığında yumuşar, sıcaklık yükseltirise akışkan form haline gelir ve bu halde cama şekil verilebilir. Biraz daha ısıtıldığında cam sıvı gibi davranır.

Yarı kristal polimerlerde, hem amorf hem de kristal bölgeler birlikte bulunur. Bu polimerlerin örgüsünde amorf karakter bulunduğu için camsı geçiş sıcaklığı gözlenir. Camsı geçiş sıcaklığına sahip oldukları için amorf polimerler gibi davranış gösterirler. Camsı geçiş sıcaklığı altında kırılgan yapıya sahip olup, camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde belli oranda yumuşaklık kazanırlar aynı zamanda kristal yapıya sahip olmalarından dolayı erime sıcaklığına (T_m) kadar esnek termoplastik davranış gösterirler. Amorf özellik polimere çekme ve gerilme dayanımı, kristallik ise polimere sertlik kazandırır.

Kristal polimerler, doğrusal zincirlere sahiptirler, serttirler ve amorf bölgeler bulunmadığından camsı geçiş sıcaklığı göstermezler. Yüksek erime sıcaklığı nedeniyle

işlenebilirlikleri sınırlıdır. Erime sıcaklıklarına ulaştıklarında ise kristal yapı yıkılarak polimer erir [17].

3.1.2. Polimerizasyon yöntemleri

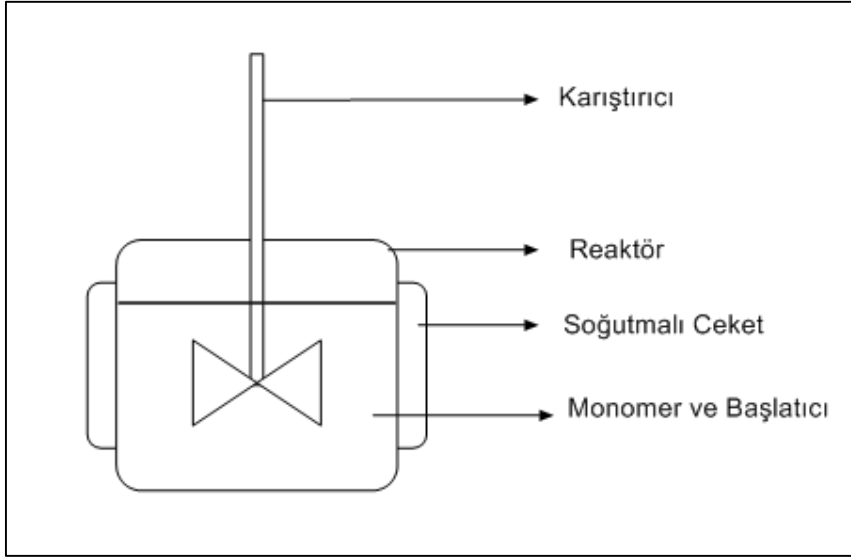
Bilim insanları tarafından polimerlerin üretilmesi için çeşitli yöntemler kullanılmakla birlikte ticari olarak kullanılan, genellikle molekül ağırlıkları 10^{-4} ile 10^{-7} arasında olan polimerlerin büyük bir kısmını üretmek için radikalik katılma polimerizasyon yöntemi kullanılmaktadır. Kullanılan bu yöntemde reaksiyon ısısının çok yüksek olması, tepkimelerin çoğu zaman ekzotermik bir şekilde gerçekleşmesi, yüksek viskoziteye sahip polimer çözeltileri, istenilen son fiziksel halin elde edilememesi gibi sorunlar bilim insanlarını diğer yöntemleri geliştirmeye yöneltmiştir. Bu yöntemler reaksiyonun yapıldığı ortamın özelliklerine ve kullanılan endüstriyel tekniklere bağlı olarak kendi içlerinde;

- Yığın (Kütle) Polimerizasyonu
- Çözelti Polimerizasyonu
- Süspansiyon Polimerizasyonu
- Emülsiyon Polimerizasyonu
- Ara Yüzey Polimerizasyonu

başlıkları altında incelenmektedir [16].

Yığın (kütle) polimerizasyonu

Reaksiyon ortamında sadece monomerlerin bulunduğu ve bu monomerlerin doğrudan doğruya ısı, ışın ve başlatıcı gibi etkenler yardımıyla, herhangi bir solvent ve süspansiyon yapıcılara gerek duyulmadan gerçekleştiği polimerizasyon yöntemine yığın (kütle) polimerizasyonu denir (Şekil 3.21). Reaksiyon ortamında bulunan monomerler sıvı, katı ve gaz halde olabilir ancak sıvı monomerler bu polimerizasyon için daha elverişlidir. Yığın polimerizasyonu reaksiyonları ekzotermik olup ısı kontrolü zor olmaktadır. Bu yüzden reaksiyonun gerçekleştiği ortama soğutma ceketini konulmadığı sürece reaksiyonun hızının ve şiddetinin artması kaçınılmazdır. Polimerizasyon sırasında ortamda polimer konsantrasyonunun ve molekül ağırlığının artması ortamdaki viskozitesinin giderek artmasına sebep olmaktadır bu da ısı aktarımını ve karıştırmayı güçleştirmektedir.



Şekil 3. 20. Yığın polimerizasyonu

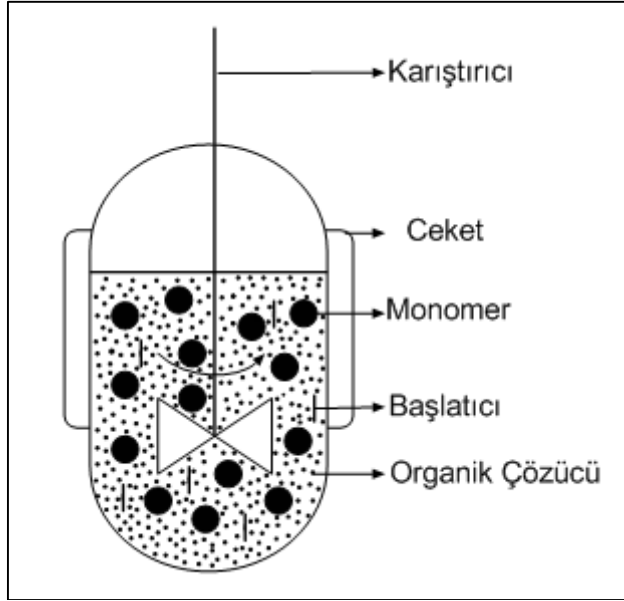
Yığın polimerizasyonuna ait avantajlar ve dezavantaj Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Yığın polimerizasyonunun avantajları ve dezavantajları

Avantaj	Dezavantaj
Ekonomik olması	Reaksiyon sırasında ortaya çıkan ısıнын kontrolü
Kirliliğin az olması	
Uygulama kolaylığı	
Temiz polimer eldesi	
Verimli hacim kullanımı	
Polimerizasyon hızının yüksek olması	
Polimer geri kazanımının kolay olması	

Çözelti polimerizasyonu

Reaksiyon ortamında monomer, başlatıcı ve çözücünün bulunduğu polimerizasyona çözelti polimerizasyonu denir (Şekil 3.22)



Şekil 3.21. Çözelti polimerizasyonu [18]

Kullanılan çözücü, monomer ve başlatıcıyı çözerek sistemi homojen hale getirir böylece polimerizasyon homojen bir ortamda başlar. Kullanılan inert (reaksiyona katılmayan) çözücünün polimerizasyon sırasında polimeri de çözmesiyle polimerizasyon başlama, ilerleme ve bitiş anına kadar homojen bir ortamda gerçekleşir, buna *homojen çözelti polimerizasyonu* denir. Stiren monomerinin toluen ya da benzen içerisindeki polimerizasyonları homojen çözelti polimerizasyonuna en güzel örnek olarak verilebilir. Kullanılan inert (reaksiyona katılmayan) çözücünün polimerizasyon sırasında monomeri çözüp, polimeri çözmemesiyle *heterojen çözelti polimerizasyonu* oluşur. Akrilonitrilin su içerisindeki polimerizasyonu ise heterojen çözelti polimerizasyonuna örnek olarak verilebilir.

Kullanılan çözücünün inert olması yığın polimerizasyonunda oluşan yüksek viskozite ve ısı aktarımı gibi sorunları ortadan kaldırır. Çözücü kullanılması polimerizasyon ortamını seyrelterek viskozitenin düşmesine ve karıştırma işleminin kolay yapılmasına böylelikle de ısı transferinin daha etkin hale gelmesine sebep olur. Çözelti polimerizasyonunda kullanılacak çözücü; pahalı ve sağlık açısından zararlı olmamalıdır. Bu yüzden çözücü seçimi son derece mühim bir göstergedir. Aynı zamanda kullanılan çözücünün polimerlerden kolay uzaklaştırılması ve uygun erime - kaynama noktasına sahip olması gerekmektedir. Bu özelliklere sahip en çok kullanılan çözücüler; esterler, alkoller, alifatik ve aromatik hidrokarbonlardır. Su en çok tercih edilen bir çözücüdür fakat monomerlerin

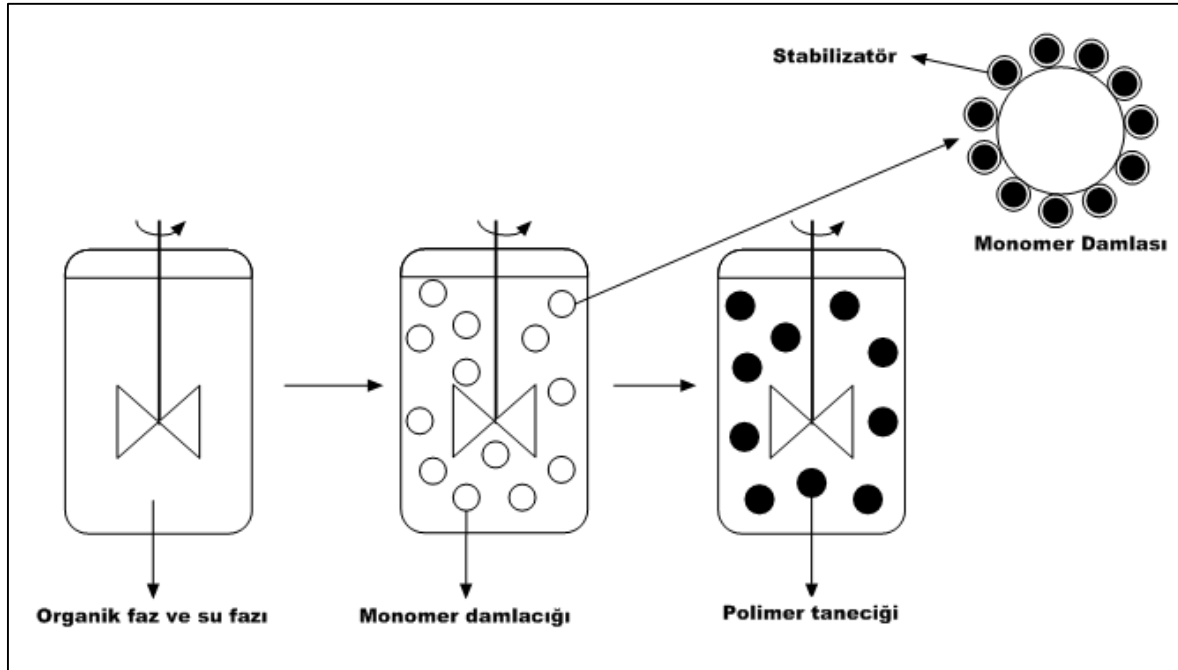
büyük bir kısmı organik karaktere sahip olduklarından su içerisinde çözünmezler. Su yerine daha maliyetli çözücülerin kullanılması çözelti polimerizasyonunun endüstrideki kullanım alanlarını önemli oranda azaltmaktadır [19]. Çözelti polimerizasyonuna ait avantajlar ve dezavantajlar Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Çözelti polimerizasyonunun avantajları ve dezavantajları

Avantaj	Dezavantaj
Viskozite düşüktür.	Kullanılan çözücü miktarı çok ve pahalıdır.
Sıcaklık kontrolü kolaydır.	Çözücünün polimerden uzaklaştırılması gerekir, bu da maliyeti yükseltir.
Polimerizasyon hızı yüksektir.	Kullanılan çözücünden dolayı çevre kirliliği oluşur.
Ürün doğrudan kullanıma hazırdır.	

Süspansiyon polimerizasyonu

Endüstride yüksek miktarlarda polimer üretmek için yaygın olarak kullanılan bu yöntemde monomer ve dağıtma fazı olmak üzere iki faz vardır. Bu fazlar monomer ve dağıtma fazıdır. Süspansiyon polimerizasyonunda dağıtma fazı yani dağıtıcı ortamı sudur. Çoğu monomer dağıtıcı ortamda (su) çözünmediği için su - zeytinyağ karışımı gibi fazlar halinde ayrı ayrı kalırlar. Bu faz ayrımının önlenmesi için iyi bir karıştırma yapılarak monomerin dağıtıcı ortamda (su) çapı 0,1 - 5 mm arasında olan damlalara ayrılması sağlanır. Ortama katılan başlatıcı, monomer damlaları (organik faz) içerisinde çözünür. Böylelikle monomer damlaları yapısında çözünmüş olarak başlatıcıyı da içerirler (Şekil 3.23). Sistem ısıtıldığında polimerizasyon, başlatıcı molekülleri içeren monomer damlalarının içerisinde başlar ve monomer damlacıkları içerisinde farklı oranlarda polimer bulunduran taneciklere dönerler. Bu dönüşüm sırasında ortamın viskozitesi yükselir ve ortamda bulunan tanecikler birleşerek topaklanma (kümeleşme) eğilimine girerler. Bu topaklanmayı önlemek amacıyla stabilize edici maddeler olan bentonit, kalsiyum, pudra, kaolin gibi suda çözünmeyen inorganik maddeler kullanılır. Elde edilen polimer taneciklerinin boyutunu etkileyen parametreler Şekil 3.24’ de verilmiştir.

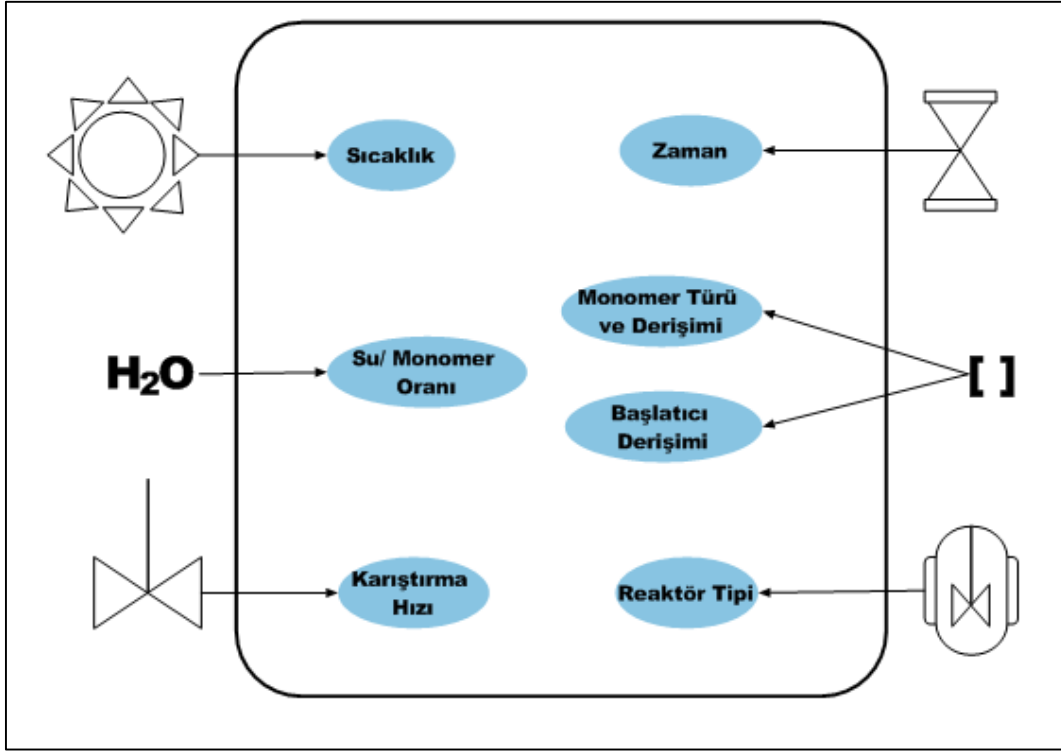


Şekil 3.22. Süspansiyon polimerizasyon ortamı [16]

Süspansiyon polimerizasyonuna ait avantajlar ve dezavantajlar Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Süspansiyon polimerizasyonunun avantajları ve dezavantajları

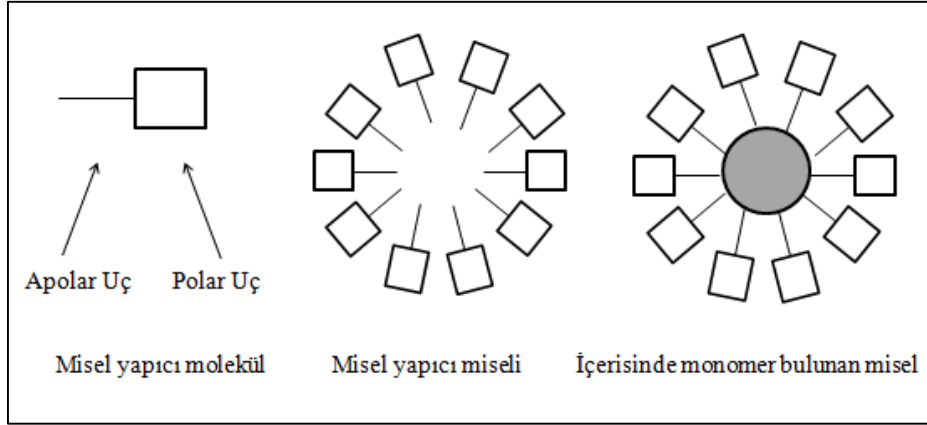
Avantaj	Dezavantaj
Isı aktarımı kolaydır.	Sürekli karıştırma gereklidir.
Sıcaklık kontrolü kolaydır.	Ortamdaki maddelerden kaynaklı polimer kirlenmesi oluşur.
Viskozite düşüktür.	Yan işlemler gerektirdiği için ekonomik yük getirir.
Yığın ve çözelti polimerizasyonlarına göre daha emniyetlidir.	
Organik çözücü kullanılmaz.	
Ürün doğrudan kaplama, boya ve yapıştırıcı olarak kullanılabilir.	



Şekil 3. 23. Polimer taneciklerinin boyutunu etkileyen parametreler

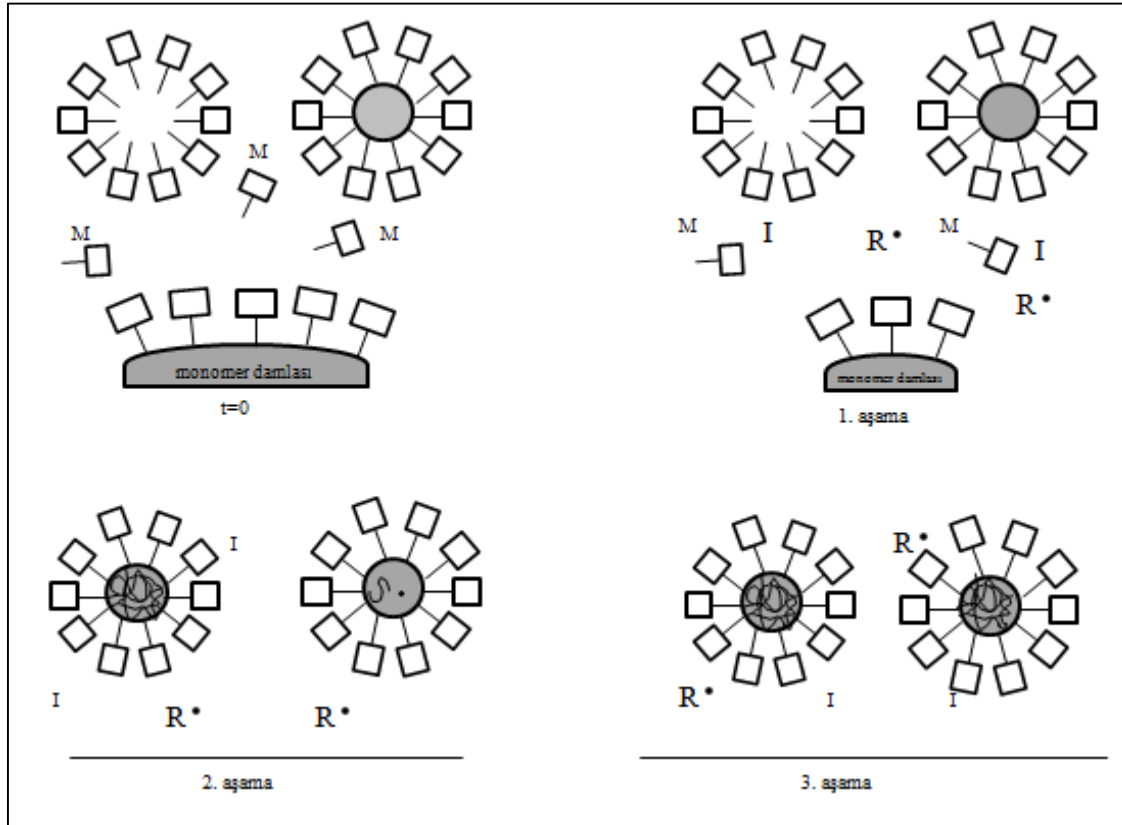
Emülsiyon polimerizasyonu

1940'lı yıllarda stiren bütadien kauçuk (SBR) üretimi ile önem kazanan endüstriyel boyuttaki emülsiyon polimerizasyonu süspansiyon polimerizasyonu gibi sulu ortamda gerçekleşen polimerizasyon yöntemidir. Süspansiyon polimerizasyonundan farkı kullanılan başlatıcının organik değil su fazında çözünbilmesidir. Su içerisinde çözünmeyen bir monomerin uygun emülsiyon yapıcılar kullanarak su içinde dağılarak polimerleşmesine emülsiyon polimerizasyonu denir. Polimerizasyon ortamında su, monomer, başlatıcı ve misel yapıcı (emülsiyon yapıcı) bulunur. Misel yapıcı ve su karıştırılarak misel yapıcı moleküllerin bir kısmının suda çözünmesi bir kısmın ise toplanarak küresel misellerin oluşması sağlanır. Misel yapıcıların bir ucu hidrofilik bir ucu ise hidrofobik olup apolar uçlar misel merkezine, polar uçlar ise misel yüzeyine doğru yönelir (Şekil 3.25).



Şekil 3.24. Misel oluşumu

Su içerisinde miseller oluşturulduktan sonra ortam orta derece de karıştırılarak, çözünmüş halde başlatıcı içeren ve yüzey aktif bir madde ile kararlı hale getirilen monomer fazı katılır (Şekil 3.26). Emülsiyon polimerizasyonunda çoğunlukla suda çözünen başlatıcılar (benzoil peroksit, potasyum persülfat.. vb.) kullanılır. Misel içerisindeki monomer molekülleri ile su fazında oluşan radikaller çarpışarak polimerizasyon başlamaktadır [16].



Şekil 3.25. Emülsiyon polimerizasyonunun aşamaları

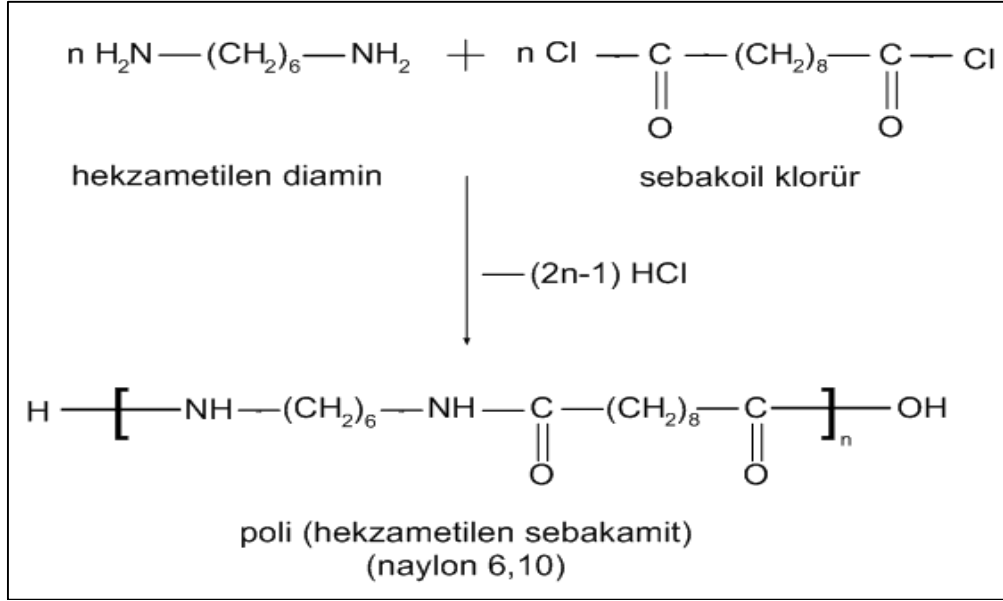
Emülsiyon polimerizasyonuna ait avantajlar ve dezavantajlar Çizelge 3.4’de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Emülsiyon polimerizasyonunun avantajları ve dezavantajları

Avantaj	Dezavantaj
Sıcaklık kontrolü kolaydır.	Safsızlıklar vardır.
Viskozite düşüktür.	Polimerden misel yapıcının uzaklaştırılması zordur.
Organik çözücü kullanılmaz. Çözücü olarak su kullanılır.	Yıkama, kurutma gerekebilir.
Polimerizasyon hızı yüksektir.	
Yüksek mol kütleli polimer elde edilebilir.	

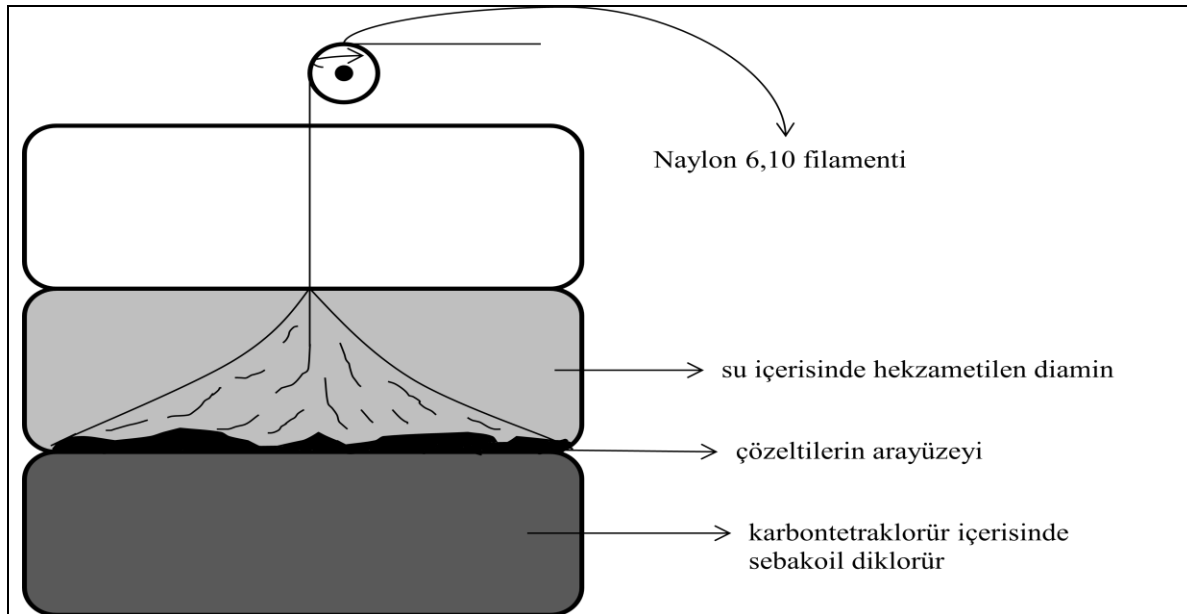
Ara yüzey polimerizasyonu

Birbiri içerisinde çözünmeyen iki sıvı arasındaki yüzeylerde gerçekleşen, polimerizasyon ortamının iki fazlı sıvı sistemden oluştuğu polimerizasyon yöntemidir. Ara yüzey polimerizasyonunda kullanılan iki çözücünden her biri farklı bir monomeri çözer. Ara yüzey polimerizasyonunun süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonundan farkı karıştırma yapılmamasıdır. Bu sayede iki faz ara yüzeyleri üzerinden temas eder ve bu yüzey üzerinde polimerizasyon ilerler. İki sıvı faz karıştırılmaz ise yüzeyler arasında katı bir polimer filmi oluşur. Bu film yüzeyler arasından ip ip çekilerek filmin sıvılar arasından uzaklaştırılması sağlanır ve iki sıvı fazın yüzeyler arası teması kurulduğundan polimerizasyon işlemi devam eder. Naylon (6,10)’ nun hazırlanması ara yüzey polimerizasyonuna verilebilecek örneklerdendir (Şekil 3.27).



Şekil 3.26. Nylon (6,10)' nun ara yüzey polimerizasyonu ile sentezlenmesi

Nylon (6,10)' nun ara yüzey polimerizasyonu ile sentezlenmesi için ara yüzeyde oluşan polimer filminin uzaklaştırılması Şekil 3.28'de verilmiştir [18].



Şekil 3.27. Nylon (6,10)' nun ara yüzey polimerizasyonu ile sentezlenmesi ve polimerizasyonun devamı için ara yüzeyde oluşan polimer filminin uzaklaştırılması

Ara yüzey polimerizasyonuna ait avantaj ve dezavantajlar Çizelge 3.5'de verilmiştir.

Çizelge 3.5. Ara yüzey polimerizasyonunun avantajları ve dezavantajları

Avantaj	Dezavantaj
Yüksek mol kütleli polimer elde edilebilir.	Organik çözücü kullanılır.

3.1.3. Polimerlerin molekül ağırlıkları

Polimerlere ait en önemli ayırt edici özellikler yüksek molekül kütleli ve uzun zincir yapılı olmasıdır. Bu zincirlerdeki monomer birim sayısının birbirinden farklı olması, zincirlerin boyut ve doğrusallıktan sapmaları tüm zincir yapılarının aynı olmadığını en büyük göstergesidir. Bu yüzden elde edilen ürün farklı molekül ağırlıklarına sahip çeşitli polimer molekülünden oluşur. Böylelikle polimerler için molekül ağırlık dağılımı ve ortalama molekül ağırlığı terimlerinden bahsedilir. Bir polimerin mol kütlesi, o polimeri oluşturan zincirin kütlesi değil, o polimeri oluşturan birbirinden farklı büyüklükteki zincirlerin ortalama kütlesini ifade eder. Polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları

- Sayıca ortalama molekül ağırlığı
- Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
- Viskozite ortalama molekül ağırlığı
-

olmak üzere üç kategoride incelenir [19].

Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı ($\bar{M}_n$)

Sayıca ortalama molekül ağırlığı aşağıdaki Eş. 3.1 kullanılarak bulunur.

$$\bar{M}_n = \frac{w}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i X_i M_i \quad (3.1)$$

w: moleküllerin toplam ağırlıkları

n_i = molekül başına düşen moleküler ağırlık

$X_i = M_i$ ağırlığındaki moleküllerin mol kesri

Sayıca ortalama molekül ağırlığı çeşitli özelliklere bağlıdır bunlar; kaynama noktası yükselmesi, donma noktası alçalması, osmatik basınç ve buhar basıncı düşmesidir.

Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ($\bar{M}_w$)

Dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan sedimentasyon, ultra santrifüj, ışık saçılması gibi yöntemlerle Eş. 3.2 kullanılarak elde edilir.

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i c_i M_i}{\sum_i c_i} = \frac{\sum_i n_i M_i}{c} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \sum_i W_i M_i \quad (3.2)$$

$c_i = M_i$ ağırlıklı moleküllerin ağırlık konsantrasyonu

$W_i = M_i$ ağırlıklı moleküllerin ağırlık kesri

$N_i = M_i$ ağırlıklı moleküllerin sayısı

$c =$ Tüm polimer moleküllerinin ağırlık konsantrasyonu

Viskozite ortalama molekül ağırlığı ($\bar{M}_v$)

Polimer çözeltisinin viskozitesi ile bulunan viskozite ortalama molekül ağırlığı için polimerin çeşitli konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltilerde çözünen moleküllerin viskoziteye etkileri Eş. 3.3 ile bulunur.

$$[n] = \frac{n - n_o}{n_o} \text{ ya da } \frac{n}{n_o} - 1 \quad (3.3)$$

$[n]$ = çözeltinin viskozitesi

n_o = çözücü viskozitesini ifade eder.

Birim konsantrasyon başına çözünenin viskoziteye etkisi Eş. 3.4' de verilmiştir.

$$[n] = \frac{\frac{n}{n_o} - 1}{c} \quad (3.4)$$

Sonsuz seyreltik çözelti durumunda moleküllerin viskoziteye etkisi Eş. 3.5 ile bulunur.

$$[n] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\left(\frac{n}{n_o}\right)^{-1}}{c} \quad (3.5)$$

$[n]$ = mutlak viskozite değeri

Mutlak viskozite bir molekülün molekül kütleini ve şeklini belirleyebilmek için kullanılır. Herhangi bir çözücü içerisinde polimerin mutlak viskozitenin mol kütlesi arasındaki bağıntı Mark- Houwink eşitliği olan Eş. 3.6 kullanılarak bulunur.

$$[n] = KM^a \quad (3.6)$$

M= polimerin moleküler kütlesi

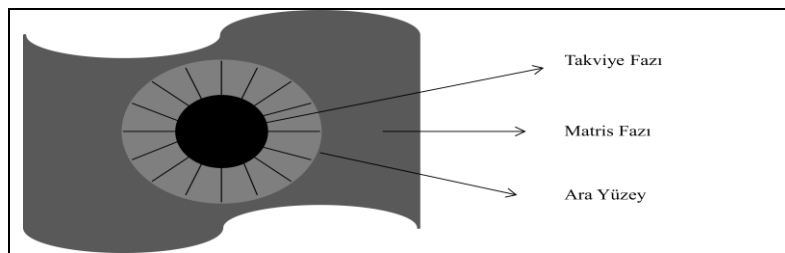
K ve a= deneysel sabitler (bilinen moleküler ağırlıktaki polimer fraksiyonlarının ölçülmesi ile belirlenen parametrelerdir.)

Viskozite ortalama molekül ağırlığı Eş. 3.7 kullanılarak hesaplanır [19].

$$M_v = [W_i M_i^a]^{\frac{1}{a}} \quad (3.7)$$

3.2. Kompozit Malzemeler

Belirli bir düzen içerisinde bir araya gelen, kendi özelliklerini koruyarak farklı maddelerin birbirlerinin zayıf yönlerini iyileştirmek amacıyla bir ara yüzle birbirine bağlanan, istenilen uygulama alanına göre hazırlanan çok fonksiyonlu malzemeye kompozit denir. Kompozitler üç fazdan oluşurlar (Şekil 3.29).



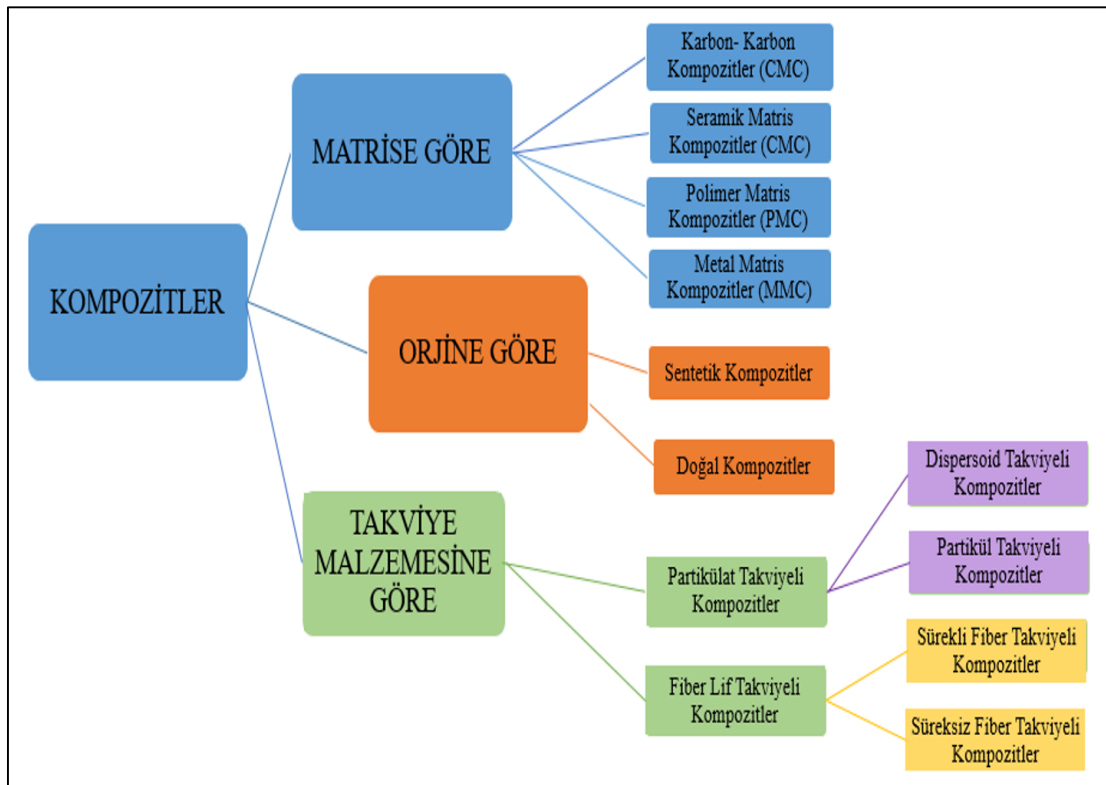
Şekil 3.28. Kompozit malzeme yapısı [20]

Primer faz olan matris fazı; sürekli, kompozitin şeklini belirler ayrıca takviye fazını tutar ve takviye ediciyi dış etkilere korur. Takviye (dispers) faz; kompozitin mekanik dayanımını etkiler. Kompozit içerisindeki takviye faz hacmi %10'unu geçtiğinde kompozitin dayanıklılığı artmaktadır. Ara yüzeyin davranış ve özellikleri ise kompozitin özelliklerini kontrol etmektedir.

Kompozit malzemeler birden fazla avantaja sahip olup, kullanıldığı malzemeye bir takım üstünlükler kazandırır. Bu avantajlar; yüksek dayanım, kolay şekillendirme, ısıya karşı dayanıklılık, düşük ağırlık, düşük maliyet, yüksek korozyon ve aşınma direnci gibi özelliklerdir. Bunun yanı sıra, kompozitlerin belirli bir raf ömürlerinin olması ve gevrek malzeme yapısına sahip oldukları için kolay zarar görmesi gibi dezavantajları vardır.

3.2.1. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması

Kompozitlerin kendi aralarında; matrise, orjine ve takviye geometrisine göre sınıflandırılması Şekil 3.30' da verilmiştir.



Şekil 3.29. Kompozitlerin sınıflandırılması

Kompozitlerin Matrise Göre Sınıflandırılması

Kompozitler matris malzemesine göre; polimer matris, metal matris, seramik matris ve karbon karbon kompozitler olmak üzere dört sınıfa ayrılırlar.

Polimer Matris Kompozitler (PMC)

Çok geniş kullanım alanına sahip olan, hafif, uzun dayanma ömrü, kolay işlenebilirlik gibi özelliklerin yanı sıra kırılma dayanıklılığı yüksek, aşınmaya ve korozyona karşı dirençli olan kompozitlerdir. Polimer matrisli kompozitler; termoplastik, termoset ve elastomer matris olmak üzere üç grup altında sınıflandırılır. Termoset matrisler; endüstride daha çok kullanılan, ısıya dayanıklı, uzun ömürlü, yüksek kopma dayanımı ve düşük viskoziteye sahip, kimyasal etkilere dayanıklı matrislerdir. Termoplastik matrisler ise camsı geçiş sıcaklığına yaklaştıkça yumuşamaya başladıkları için matris malzemesi olarak yetersiz kalırlar.

Metal Matris Kompozitler (MMC)

Metal matris ve takviye edici (kuvvetlendirici) olmak üzere iki bileşenden oluşan kompozitlerdir. Metal matrisli kompozitler; yüksek sıcaklığa (200-800 °C) dayanıklılık ve akma dayanımı yüksekliği açısından polimer matrisli kompozitlere göre daha üstündürler.

Elektrik iletkenliği, ısı iletkenlik, yumuşaklık, hafif olma açısından metal matris olarak genellikle magnezyum, alüminyum, bakır ve titanyum kullanılır. Metal matrisler içerdikleri takviye malzemesine göre;

- Fiberli kompozitler
 - Monofilamentli
 - Whiskerli (kısa fiberli)
 - Partiküllü
- Tabakalı kompozitler
- Partikülat kompozitler
 - Dispersoidli
 - Büyük partiküllü
- İnfiltrasyon kompozitler

Olmak üzere dört farklı şekilde adlandırılırlar.

Seramik Matris Kompozitler (CMC)

Seramik matrisli kompozitler, yüksek sıcaklıklarda kullanıma elverişli, hafif, sert ve kırılğan kompozitlerdir. Seramik matrisli kompozitler genellikle boşluklu yapıya sahip olmaları nedeniyle kırılğandırılar ancak bu kırılğanlık bağlayıcı adı verilen maddeler ile giderilir. Bağlayıcılar aynı zamanda matris ve takviye edici arasında ki yapışma düzeyini arttır. Seramik matris ve takviye edici (kısa fiberler, whiskerler) olmak üzere iki bileşenden oluşan seramik matrisli kompozitlerde takviye edici olarak genellikle Si_3N_4 (whisker),

Al_2O_3 , SiC kullanılır. Seramik matrisli kompozitler içerdikleri takviye malzemesine göre;

- Fiber takviyeli seramik matris kompozitler
- Whisker takviyeli seramik matris kompozitler
- Partikül takviyeli seramik matris kompozitler

üç farklı şekilde sınıflandırılırlar [20].

Karbon-Karbon Kompozitler (CCC)

Çok kuvvetli, sert, yüksek sıcaklıklara (2000 °C) sahip, termal iletkenliği yüksek, termal şoklara dayanıklı ve hafif özelliklere sahip olan, karbon matris ve karbon fiber takviye edici olmak üzere iki bileşenden oluşan kompozitlere karbon-karbon kompozitler denir. Bu kompozitlerin en önemli dezavantajı yüksek sıcaklıklarda oksitlenme eğiliminde olmalarıdır.

Kompozitlerin Takviye Malzemesine Göre Sınıflandırılması

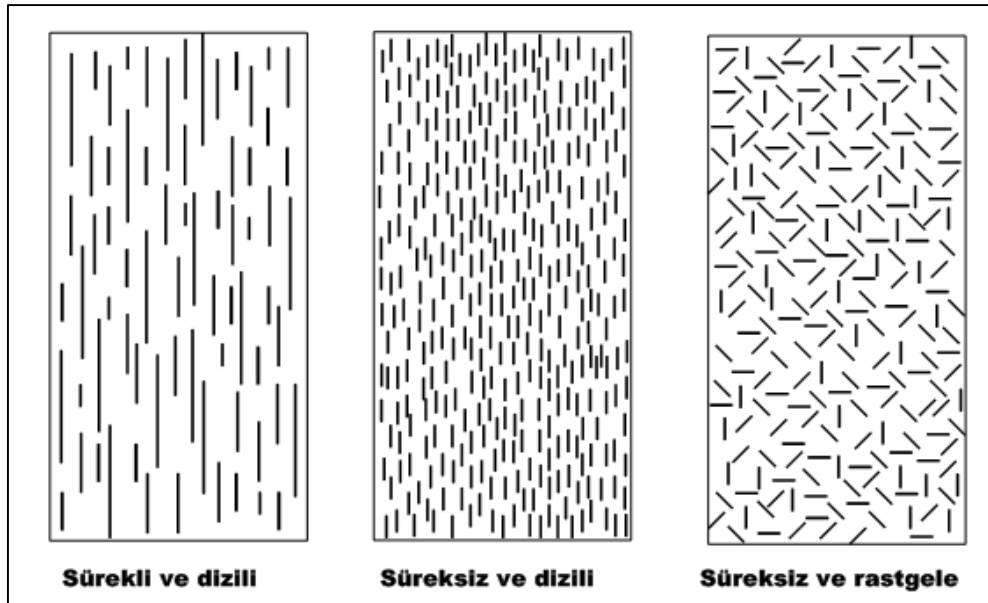
Takviye edicinin geometrik şekline göre kompozitler; partikülat takviyeli kompozitler, flake takviyeli kompozitler, fiber takviyeli kompozitler olmak üzere üç sınıfta gruplandırılırlar.

Partikülat (Tanecik) Takviyeli Kompozitler

Partikül takviyeli kompozitler; partikül takviyeli kompozitler ve dispersoid takviyeli kompozitler olmak üzere iki gruba ayrılır. Tanecikli takviye ediciler ekonomik olmalarının yanı sıra zayıf mekanik özelliklere sahiptirler. Bu nedenle yük etkisine maruz kalmayacak şekilde süs eşyaları ya da dekoratif eşya yapımında kullanılırlar. Tanecikli takviye edicilere örnek olarak kil, silikatlar, mika, pudra, metal toz ve parçaları verilebilir.

Fiber (Lif) Takviyeli Kompozitler

Fiber takviyeli kompozitlerde fiberin (lifin) uzunluğu, çapı, bileşenlerin miktar ve özellikleri kompozitin üretim yöntemini ve kompozitin performansını etkilemektedir. Kompozitlerde takviye amaçlı kullanılan fiberlerin (liflerin) mekanik dayanımı matristen daha fazladır çünkü dışarıdan uygulanan yükü karşılayan kompozitin lif bileşenidir. Matris ise uygulanan enerjinin liflere iletilmesinde rol oynar. Fiber (lif) takviyeli kompozitler korozyona uğramaz. Sürekli fiber ve süreksiz fiber takviyeli kompozitler olmak üzere iki sınıfta incelenirler (Şekil 3.31). Sürekli fiberler normal olarak dizilirken, süreksiz fiberler normal ve rastgele olarak dizilirler. Sürekli fiberler yüksek performansa sahip kompozitlerde kullanılan en etkili takviye edicilerdir.



Şekil 3.30. Sürekli ve süreksiz fiber takviyeli kompozitler

3.2.3. Kompozitlerin kullanım alanları

Kompozit malzemeler, korozyon ve aşınma etkilerine karşı yüksek dayanıklılık, hafif olma, darbe dayanımı, birim kütle başına yüksek yük taşıma gibi üstün özelliklere sahip olması sebebiyle;

- Uzay ve havacılık alanları
- Askeri amaçlı parçalar
- Spor araç ve gereçleri
- Otomobil sanayi
- Elektrik sanayi
- Enerji sanayi
- Deniz araçları yapımı

gibi birçok alanda kullanılırlar.

3.3. Kil Minarelleri

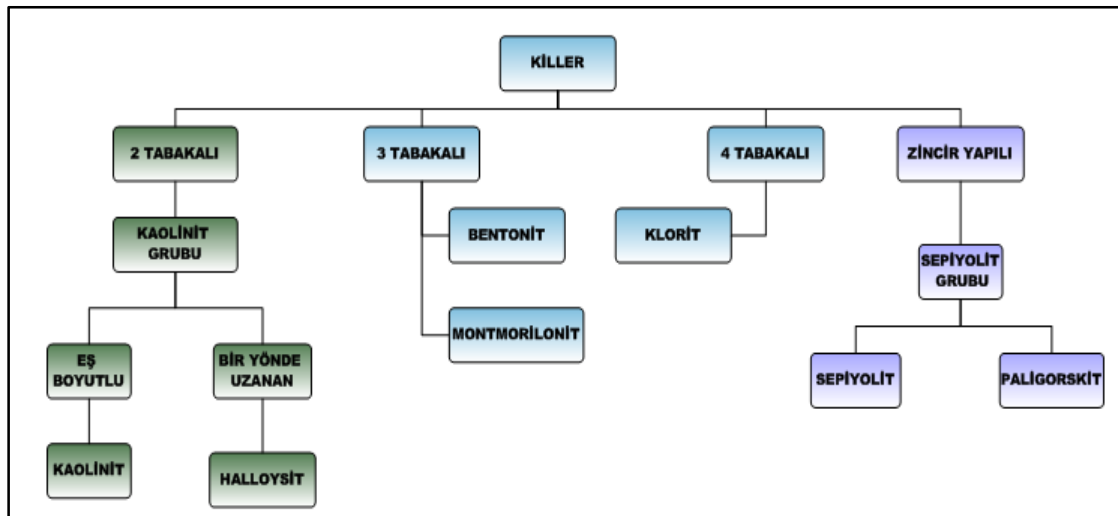
Toprağın ayrışması sonucunda doğal olarak oluşan, su içerisinde 2 μm 'den küçük parçalara dağılan, filosilikat ailesine ait olan, ince taneli minarellerle kil adı verilir. Doğal olarak oluşan killer iki veya daha fazla kil minerallerini içeren mineral karışımlarıdır. Doğal olarak oluşan killer montmorillonit, kaolinit, sepiolit gibi minerallerin yanı sıra kil dışı minerallerden olan feldspat, kuars, kalsit gibi mineralleri de içerirler. Ayrıca bazı killer de suda çözünen tuzlara ve organik maddelere rastlanmaktadır [21].

Kil mineralleri, sulu alüminyum silikat yapısında, sodyum, magnezyum, kalsiyum, demir gibi az miktarlarda safsızlık bulunduran, bileşiminde iki boyutlu tetrahedral ve oktahedral tabakalar içeren, bu tetrahedral yapıların oktahedral tabakalara ve katyonlara bağlanarak oluşturduğu kafes şeklindeki yapılardır. Tetrahedral yapının merkezinde silisyum atomu köşelerinde oksijen atomu yer alırken, oktahedral yapının merkezinde alüminyum atomu köşelerinde oksijen ve hidroksit atomları yer almaktadır. Bu tabakaların farklı sayılarda üst üste veya yan yana bir araya gelmesiyle kil mineralleri oluşmaktadır.

Geniş yüzey alanlarına sahip oldukları için killerin adsorplama yetenekleri yüksektir. Yüzeylerinde bulunan –OH gruplarından dolayı hidrofilik yapıya sahip olan killerin, suda çok çözünen polar ya da katyonik haldeki organik maddeler dışında, organik yapıdaki maddelere karşı adsorpsiyon kapasiteleri oldukça azdır bu nedenle killer organik yüzey aktif maddeleri ile modifiye işlemine tabii tutulmalıdırlar. Killer, nanokompozitlerin üretilmesinde ve organik olarak modifiye olmuş kil nanokompozitlerin hazırlanmasında çok geniş kullanım alanına sahiptirler ayrıca kilin tabakalı yapıya sahip olması ve uygun ortam koşullarında tabakaların kolay dağılması nanokompozit üretiminde kullanımını arttırmıştır. Nanokompozit üretiminde nano yapıdaki kil ve polimer arasındaki temas yüzeyinin geniş olması polimere mekanik, termal, boyutsal gibi üstün özellikler kazandırır. Bu özellikleri etkileyen en önemli husus kilin polimer içerisindeki dağılımının şekil ve büyüklüğüdür [22].

Killer kısmen ya da tamamen kolloidal boyutlara sahip olmalarından dolayı su içerisinde uzun süre süspansiyon halinde kalırlar ayrıca killer küçük boyutlarda olmaları sebebiyle su ve organik maddeleri absorplayarak plastik özellik kazanıp, biçimlendirilebilirler. Killer; adsorplama, plastiklik, iyi kristalize olma, katyonik yer değiştirme gibi özelliklere sahip oldukları için endüstride çok kullanılırlar [23].

Killer fiziksel özellik, tabaka yapıları ve kimyasal özelliklerine göre farklı çeşitlerde sınıflandırılabilirler. Killere farklı özellik kazandıran tabaka yapısına göre sınıflandırılması Şekil 3.32’de verilmiştir.



Şekil 3.31. Killerin sınıflandırılması

Yaygın olarak kullanılan halloysit iki tabakadan, bentonit ise üç tabakadan oluşan kil minarelerindendir.

3.3.1. Halloysit (HNT)

Halloysitler (HNT), iki katmanlı tabakalardan oluşan, serpentin-kaolin grubunda yer alan, toprağın ayrışması ile doğal olarak oluşan, içi boş tüp ya da küre şeklindeki killerdir. Dünyadaki en büyük rezervi Yeni Zelanda’da olan sonrasında Japonya, Güney Kore ve ABD’de geniş rezerv yataklarına sahip halloysit ülkemizde ise Çanakkale ve Balıkesir’de çıkarılmakta ve büyük bölümü ihraç edilmektedir. Yüksek saflıkta olması nedeniyle ülkemizde çıkarılan halloysit diğer ülkelerde çıkarılan halloysite kıyasla üstün özelliklere sahiptir [22].

Kaolin katmanları içine su molekülünün girmesiyle kimyasal formülü $Al_2[Si_2O_5(OH)_4].2H_2O$ olan halloysit minareli oluşur. Kimyasal olarak kaolin kiline benzeyen halloysit, kristal yapısı ile kaolin kilinden ayrılır bu benzerlik ayrımı ise ancak SEM, TGA gibi analiz yöntemleriyle ve aynı organik bileşiklere gösterdikleri farklı davranışlar sayesinde ayırt edilmektedir. Halloysitler dış yüzeylerinde anyon gibi negatif yük ve düşük pH aralıklarında (2-8) iç yüzeylerde pozitif yük taşımaktadır.

pH derecesinin ikiden küçük olduğu ortamlarda ilaç salınımı geciktiricisi olarak kullanılmaktadırlar ayrıca düşük maliyetlerinden dolayı bor nitrit nanotüp ve karbon nanotüplerin (CNT) yerine, polimer matrislerinde kolay dağılması, mekanik ve termal özelliklerinin iyi olması nedeniyle polimerlerde katkı maddesi olarak kullanılmaktadırlar. Aynı zamanda çok beyaz renge sahip olmasından dolayı kalitesi yüksek porselen yapımında ve beyaz/saydam seramik yapımında, gaz ve sıvı karışımlarının ayrılmasında ise moleküler elek olarak kullanılmaktadırlar. Biyobozunur olması, dayanımının yüksek olması, yüksek adsorpsiyon kapasitesinin olması, yüksek en ve boy oranına sahip olması gibi avantajlarından dolayı endüstride birçok farklı yerlerde kullanılmaktadırlar [24].

3.3.3. Bentonit

Bentonit kil minerali genel kimyasal formülü $(Na,Ca) (Al,Mg) 6(Si_4O_{10}) 3(OH)_6.n H_2O$ olan, montmorillonit veya montmorillonitten izomorfik iyon değişimi ile meydana gelen,

plastik özelliği yüksek, koloidal özellik gösteren simektit grubuna ait, beyaz, mavi, açık yeşil, sarı, kahverengi, açık krem ve kırmızı renklerde olabilen bir kil çeşididir. Çoğu zaman ağartma kili, ağartma toprağı, volkanik kil, adsorplayıcı kil gibi isimlerin yanı sıra içerdikleri ana mineralin fazlalığından dolayı montmorillonit de kullanılmaktadır

Simektit grubundan olan bentonit kili 2:1 tabakalı olup; 2 tetrahedral tabaka 1 oktahedral tabaka yapısına sahiptirler. İçerdikleri simektit grubu minarelerinin kimyasal özelliklerine göre sınıflandırılabilen bentonitler, şişebilen ve şişmeyen olmak üzere iki gruba ayrılır.

- Şişebilen Bentonit: Sodyum (Na) iyonları göre daha fazla su çektiği için şişebilen bentonitlere örnek olarak verilebilir. Genellikle dokum ve sondaj bentoniti olarak kullanılırlar. Su ile temas ettiklerinde hacminin 8-10 katı kadar şişebilirler.
- Şişemeyen Bentonit: Kalsiyum iyonları sodyum iyonlarına göre daha az su çektiği için şişemeyen bentonitlere örnek verilebilir. Genellikle ağartma toprağı olarak kullanılırlar. Su ile temas ettiklerinde hacminin 2-3 katı kadar şişebilirler. İyonlaşma kapasitesi yüksek olan bu sınıf genellikle beyaz, sarı, gri, yeşil ve pembe renkte bulunabilirler.

Bu iki tip bentonit birbirlerine dönüştürüp kullanılabilirler [25].

Her tür molekül ve iyonu adsorplama gücüne sahip olmaları ve çamur halde plastik özellik göstermeleri nedeniyle endüstride yeri giderek artmaktadır. Partikül içi ve partiküller arası gözenek büyüklüğü adsorplama gücünü belirlemektedir. Her türden gözenek barındıran bentonitlerde; partikül boyutu 2 nm' den küçük olan gözenekler mikrogözenek, 2nm- 50 nm arası olan gözenekler mezogözenek, 50 nm' den büyük olan gözenekler makrogözenek adını alır. Gözenek hacmi makrogözeneklerden belirlenirken, yüzey alanı ise mikrogözenek ve mezogözenek duvarlarından belirlenmektedir [26].

Bentonitin Kullanım Alanları

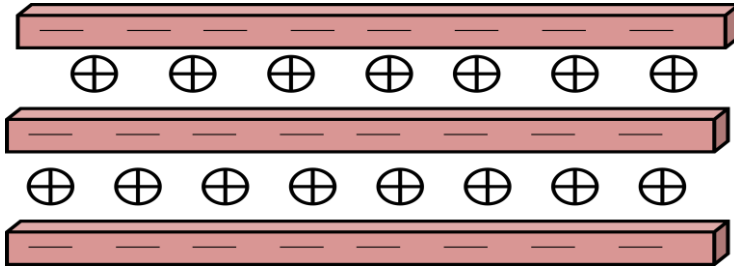
Bentonit;

- Gübre yapımında
- Hayvan yemlerinin yapımında

- Sondaj çamurunun jelleştirilmesinde
- Dolgu maddesi olarak (ilaç, lastik, kağıt sanayisinde)
- Katkı maddesi olarak (seramik ve çimento sanayisinde)
- Atık suların temizlenmesinde
- Yemeklik olarak kullanılan sıvı yağların renklerinin giderilmesinde (ağartılmasında)
- Yangın söndürücülerde
- Boya sanayisinde
- Sondaj işlemlerinde
- Kalıpların hazırlanmasında dokum kumu bağlayıcısı olarak, çeşitli kullanım alanlarına sahiptir [27].

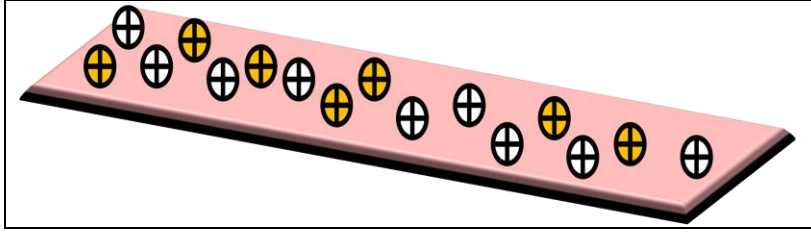
3.4. Organokil

Killer, barındırdıkları elektriksel yükler sebebiyle hidrofilik özelliklere sahiptirler. Sahip oldukları bu özellikten dolayı birçok polimer matrisleri ile etkileşimleri düşüktür. Bu yüzden hidrofilik yapıya sahip olan killer katyon (iyon) değiştirme ile organofilik yapıya dönüştürülebilirler. Şekil 3.33’de kilin plakalarının zıt yüklü iyonları paylaşması ile oluşan elektrostatik çekim kuvvetiyle plakaların bir arada tutulması gösterilmiştir [26].



Şekil 3.32. Kil tabakalarının zıt iyonlar ile tutulması

Kil yüzeyinde bulunan değişebilir katyonlarla, katyonik yüzey aktiflerin (amonyum ve fosfonyum tuzları) yer değiştirilmesi sağlanır bu sayede küçük molekül olan inorganik katyonların daha büyük organik katyonlarla yer değiştirilmesi gerçekleşir (Şekil 3.34).



Şekil 3.33. Kil yüzeyinde gerçekleşen iyon değişimi

Montmorillonit gibi 2:1 kil grubundan olan kil mineralleri plaka aralarında bulundurduğu iyonların yapısına bağlı olarak şişme özelliği gösterirler ve bu özellik sayesinde büyük molekül ağırlığına sahip olan bileşiklerin tabakalar arasında bulunan katyonlar ile yer değiştirmesi sağlanır. Bu işlem sonrasında organik katyonlar tabaka aralıklarına girerek kilin yüzey enerjisini azaltır ve tabakalar arası mesafenin artmasını sağlar. Bu sayede kil yüzeyi modifiye edilerek kile hidrofobik ya da organofilik özelliği kazandırılır [28].

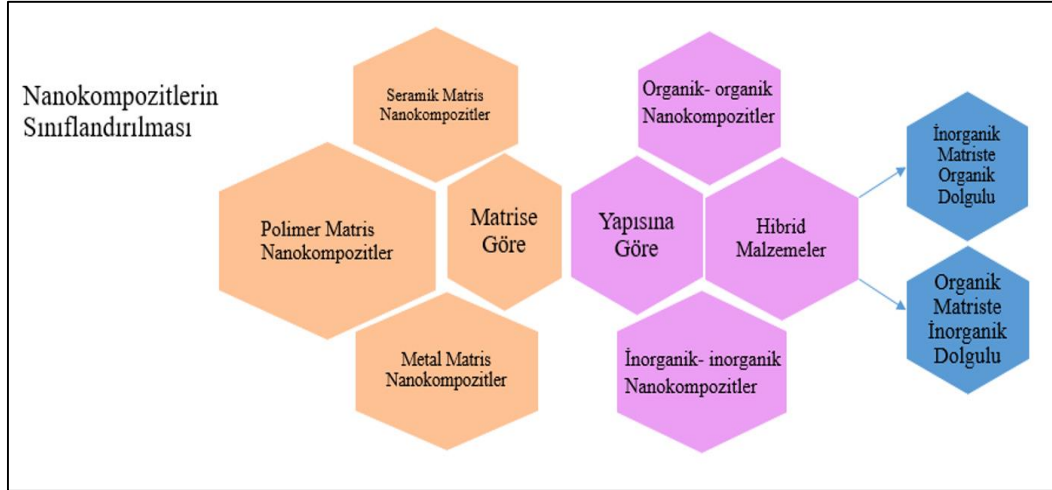
3.5. Yüzey Aktif Maddeler

Kil minerallerini modifiye işlemine tabii tutmadan kullanmak üretilen ürün için etkili olmayacaktır. Polimer matris ile kilin temas alanı ne kadar çok olursa elde edilecek olan ürünün özellikleri o derece iyi olacaktır.

Bu sebeple kili, polimer matrisi ile uyumlu hale getirmenin en sık kullanılan yolu iyon değişimi metodu ile kil yüzeyinin modifikasyon işlemini gerçekleştirmektir. Kullanılan kil minerali ile iyon değişimi yüzey aktif maddeler sayesinde yapılmaktadır. Yüzey aktif maddeler yapısında en az bir alkil zinciri içeren amonyum ya da fosfonyum tuzlarıdır [26].

3.6. Nanokompozit Malzemeler

Nanometre boyutlarındaki parçacıkların (1-100 nm) bir matris içerisinde dağılması ile oluşan yeni teknolojik malzemelere nanokompozit malzemeler denir. Nanokompozit malzemelerde nano skaladaki faz çeşitli bileşenler arasında bir etkileşim yaratarak malzemelerde yüksek performans ve alışılmadık özellikler ortaya çıkartır. Isı direncinin artması, düşük geçirgenlik, sisteme güç ve sertlik kazandırma nano ölçekteki malzemelerin sağladığı avantajlardır. Nanokompozitler matris malzemesine göre ve yapısına göre iki temel grup altında toplanırlar (Şekil 3.35).



Şekil 3.34. Nanokompozitlerin sınıflandırılması

3.6.3. Polimerik nanokompozit malzemeler ve özellikleri

Plastik endüstrisinde polimer karışımlarına alternatif olarak kullanılan, matrisi polimerik malzeme olan ve nano boyuttaki takviye malzemesi olmak üzere iki bileşenden oluşan polimerik malzemelerdir. Takviye fazın nano boyutta olması kompozitlere kıyasla ara yüz hacim oranının yüksek olmasını sağlar.

Polimerik nanokompozitler çoğu malzemeye kıyasla optik, mekanik, termal olarak üstün özellikleri içerirler. Örneğin; polimerik nanokompozitler metal malzemelere göre spesifik dayanıklılık, işlenebilirlik, ekonomik ve çeşitli kullanım yerleri, saf polimerlere göre ise yapısal ve termal kararlılık, düşük yoğunluluk, korozyon ve aşınmaya karşı yüksek direnç, yüksek elektrik iletkenliği gibi avantajlara sahiptirler.

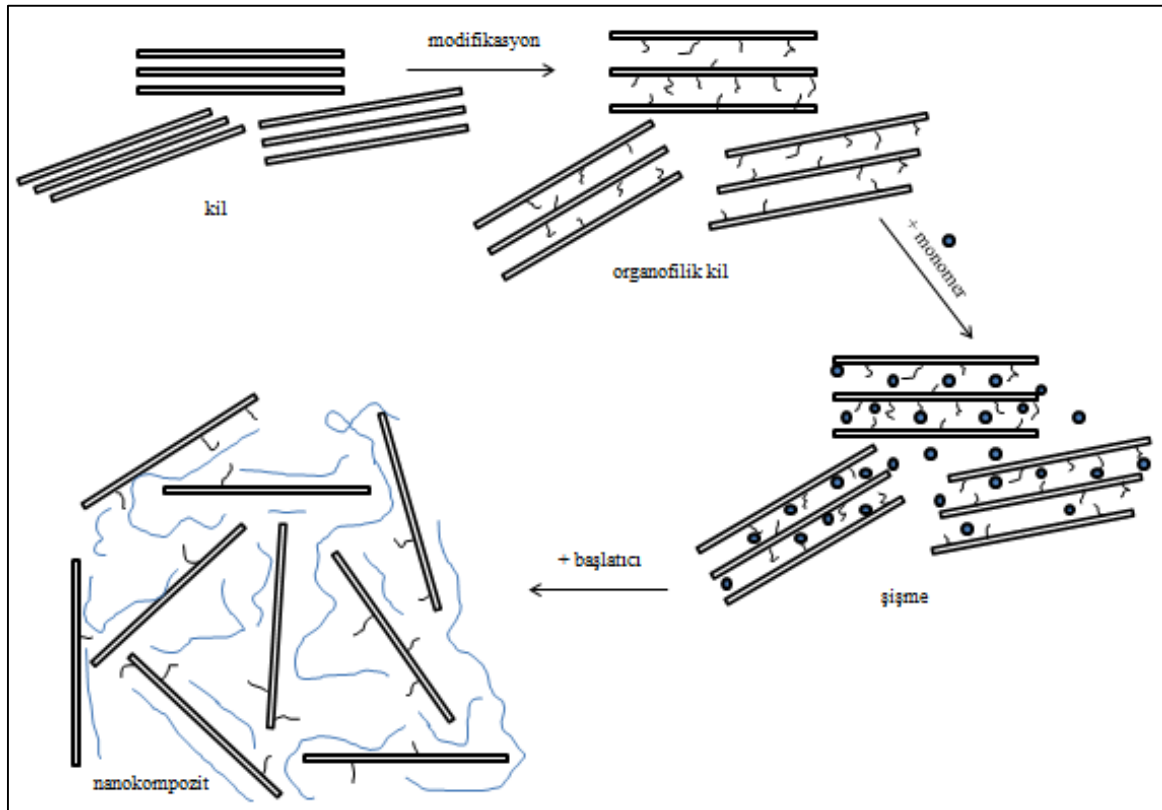
Polimerik nanokompozit malzemeleri sentezlemek için çeşitli üretim metodları kullanılmaktadır. Bunlar;

- Yerinde (in-situ) polimerizasyon yöntemi
- Çözeltide harmanlama yöntemi
- Eriyik harmanlama yöntemi
- Sol-jel yöntemi

olarak adlandırılır.

Yerinde (in-situ) polimerizasyon yöntemi

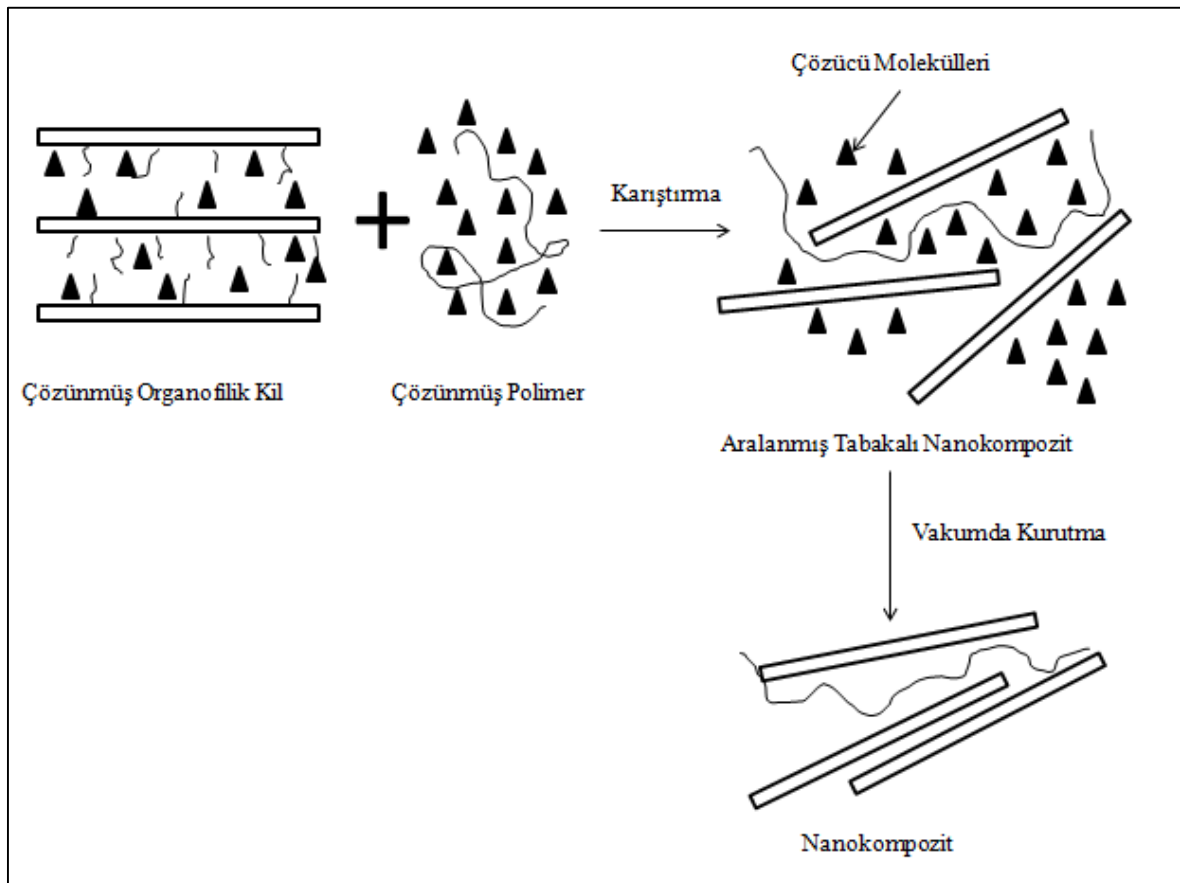
Yerinde (in-situ) polimerizasyon yöntemi polimer/kil nanokompozitlerini üretmek için kullanılan ilk yöntemdir ve modifiye edilmiş silikatın yani nanoparçacığın bir monomer ya da monomer çözeltisi içerisinde şişirilmesi ve ardından başlatıcının eklenmesi esasına dayanır (Şekil 3.36). Kullanılan monomer şişirilmiş silikat tabakalarının arasına girerek uygun reaksiyon şartları altında (sıcaklık, radyasyon), kimyasallar etkisiyle (uygun başlatıcılar, katalizör) tabakalar arasında polimer oluşumu gerçekleşir. Büyüyen polimer zincirleri düzensiz bir yapı oluşmasını sağlayarak killerin (nanoparçacıkların) polimer matrisi içerisinde dağılımına neden olur. Genellikle; polistiren (PS), polimetil metakrilat (PMMA), poliamid ve poliesterlerin nanokompozitlerinin üretiminde kullanılmaktadır [29].



Şekil 3.35. Yerinde (in-situ) polimerizasyon yöntemi

Çözeltide harmanlama yöntemi

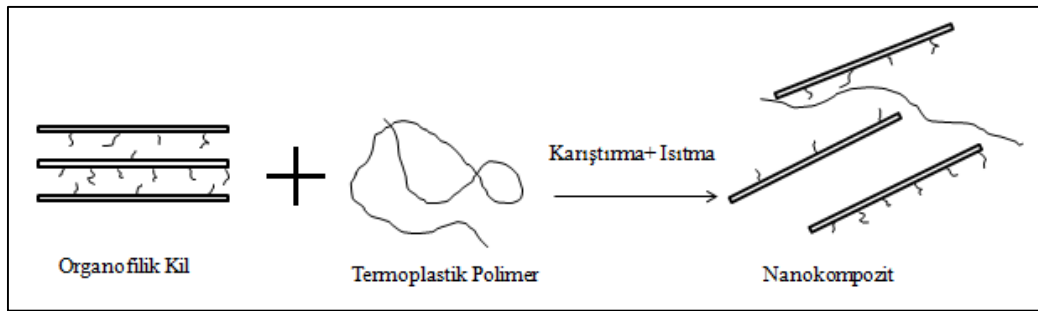
Çözeltide harmanlama yöntemi; kullanılan polimerin çözünür olduğu, kil mineralin ise toluen, eter, kloroform, su gibi polar çözücüler içerisinde şişirilebilir olduğu sistemlerdir. İlk olarak kil uygun polar çözücünün içerisinde şişirilir, aynı polar çözücüde polimer çözülerek oluşan polimer çözeltisi şişirilmiş kil tabakalarına ilave edilir. Polimer/kil nanokompozitinin oluşması için ortamda bulunan çözücü vakum altında kurutularak buharlaştırılır (Şekil 3.37). Elde edilen nanokompozitin fiziksel özellikleri üzerinde, polimer çözeltisinin viskozitesi ve konsantrasyonu, kullanılan kil mineralinin çözücü karşısında davranışı etkilidir. Endüstriyel uygulamalarda çok fazla organik solvent kullanımına sebep olduğu için hem ekonomik hem de çevresel açıdan dezavantaj getirmesi nedeniyle fazla tercih edilmemektedir [30].



Şekil 3.36. Çözeltide harmanlama yöntemi

Eriyik harmanlama yöntemi

Eriyik harmanlama yöntemi (Şekil 3.38) nanokompozit üretiminde uygulanabilirliği yüksek olduğundan en çok tercih edilen yöntem olup polimer ve kilin erime sıcaklığı ya da camsı geçiş sıcaklığının (T_g) üzerindeki bir sıcaklığa kadar yavaş yavaş ısıtılıp karıştırılarak kilin polimer tabakaları arasına katılması temeline dayanmaktadır. Eriyik harmanlama metodunun çok kullanılmasının sebepleri arasında çözücü kullanılmaması, buna bağlı olarak çevre kirliliğinin az olması ve maliyetin düşük olması verilmektedir.



Şekil 3.37. Eriyik harmanlama yöntemi

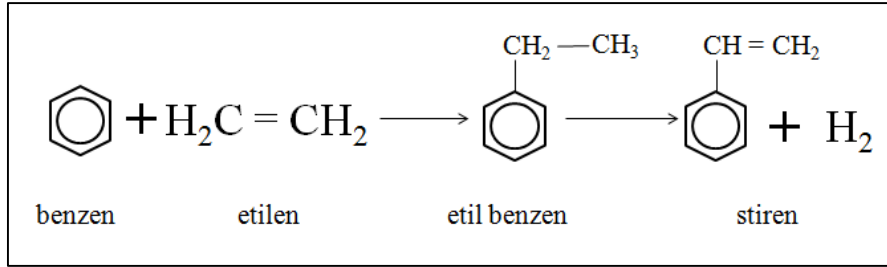
Sol-jel Yöntemi

Islak-kimyasal teknik olan sol-jel yöntemi, bir çözelti (sol) ve koloidal taneciklerden oluşur. Öncelikle çözelti içerisinde nano skala partiküller içeren bir sol hazırlanarak bu solün kondensasyon işlemi ile jelleşmesi ve çözücünün uçurulması sağlanır. Sol-jel yöntemi; hidroliz ve polikondensasyon (kondensasyon) olmak üzere, sırayla meydana gelen ve çok aşamalı prosesler olan iki temel reaksiyondan meydana gelir. Bu yöntemin avantajları; kontrolü iyi, düşük maliyetli, düşük sıcaklıkta hazırlanması ve çok saf malzemelerin üretilmesidir.

3.7. Polistiren (PS)

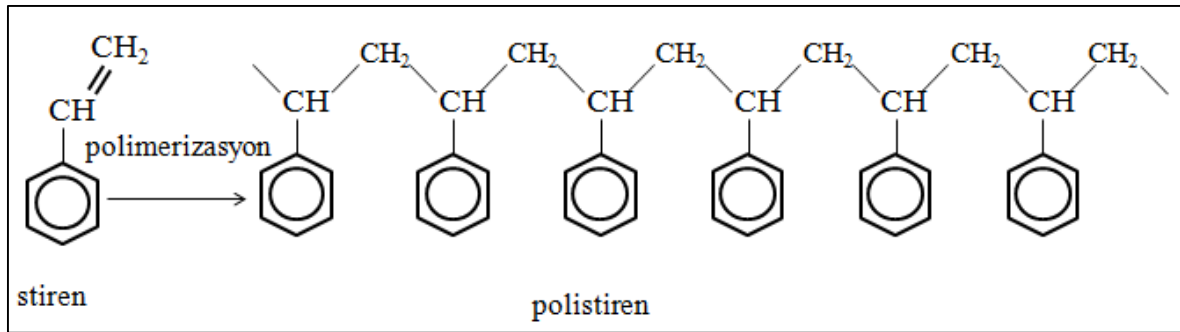
Polistiren, Dünyada ilk olarak 1925 yıllarında Naugatuck kimya şirketinden kimyager Ivan Ostromislensky tarafından tanıtılmıştır. 1938 yılında ticari olarak ilk üretimi Almanya ve ABD'deki Dow firması tarafından gerçekleştirilmiştir. İlk olarak elektrik yalıtımı için üretilse de daha sonra optik aletlerde cam malzemesi olarak kullanım yeri bulan polistiren günümüzde birçok sanayide geniş kullanım alanlarına sahiptir [30].

Monomer haldeki stirenin polimerizasyonu sonucunda elde edilen, 750 ile 1300 monomer biriminden oluşan polistiren zincirinin ticari üretimi çoğu zaman süspansiyon ya da yığın polimerizasyon yöntemleri kullanılarak yapılmaktadır. Petrol türevi olan ve 145 °C kaynama noktasına sahip olan stiren monomeri, etilen ve benzenden üretilmektedir (Şekil 3.39) [31].



Şekil 3.38. Benzen ve etilenden stiren eldesi

Stiren polimerizasyonu Şekil 3.40’da gösterilmiştir.



Şekil 3. 39. Stiren polimerizasyonu

Polistiren (PS), 100 °C’ nin altındaki sıcaklıklarda şeffaf ve katı (camsı) olup, 100 °C’ nin üzerindeki sıcaklıklarda yumuşak ve akışkan bir halde iken enjeksiyon, ekstrüzyon, dönerek kalıplama, vakum şekillendirme gibi yöntemlerle kolaylıkla şekillendirilebilmektedir. Ayrıca kristal bir yapıda olmayıp amorf bir yapıya sahip olması nedeniyle katı halden eriyik hale geçerken harcanan enerji çok azdır böylelikle ısıtılıp soğutularak uygulanan polimer kalıplama işlemi sırasında büzülme oranı çok düşük olmaktadır. Polistiren erimiş halde düşük viskoziteye sahip olduğu için kalıplama işlemlerinde düşük basınç uygulanmaktadır. Enjeksiyon kalıplama işleminde polistiren granülleri önce eritilmektedir daha sonra eriyik haldeki polistiren basınç altında itilerek soğuyup katılaştığı bir kalıba alınmaktadır [32]. Ekstrüzyon yönteminde ise; polistiren ısı

ile akışkan hale getirilerek, basınç altında şekilli bir kalptan geçirilerek biçimlendirilmektedir [33].

Polistiren için uygun çalışma sıcaklığı $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ila $+70\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasındadır. Polistiren; işlenmesi kolay, maliyeti düşük, bazlara ve sulu çözeltilere dayanıklı, amorf bir polimer olmasının yanı sıra vurma dayanımı düşüklüğü (kırılganlık), yüksek sıcaklıklarda ısıl bozunma, UV ışınlarından etkilenme, yanıcılık gibi zayıflıklara sahiptir bu da bazı alanlardaki kullanımını kısıtlamaktadır. Daha iyi ısıl, mekanik ve boyutsal özelliklere sahip köpük, antişok (yüksek vurma dayanımlı) ve kristal olmak üzere üç farklı şekilde polistiren üretilmektedir. Son yıllarda katalizör kullanılarak üretilen kristal yapıya sahip *kristal polistirenler* amorf yapıya kıyasla yüksek erime noktasına ($270\text{ }^{\circ}\text{C}$) sahip polimerlerdir. Vurma dayanımını arttırmak amacıyla polimerizasyon sırasında ortama elastomer katılarak hazırlanan polistiren ise *antişok (yüksek vurma dayanımlı) polistiren* olarak adlandırılmaktadır [16].

Polistiren çeşitlerine göre kullanım alanları Çizelge 3.6' da verilmektedir.

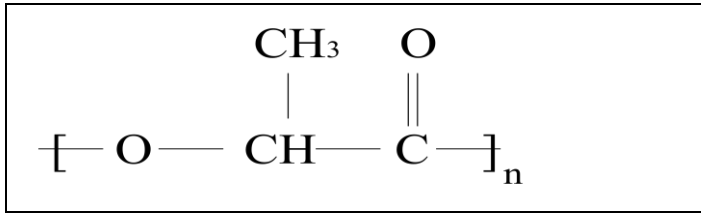
Çizelge 3.6. Polistiren çeşitlerine göre kullanım alanları [30]

Enjeksiyonla Kalıplanmış Polistiren	Fotoğraf filmi paketleri, mücevher kutuları, kozmetik kapları
Ekstrüzyon ile Kalıplanmış Polistiren	Yumurta karton kapları, sıcak-soğuk yalıtımı sağlayan fast food ve kahve kapları, polistiren köpük, ses ve ısı yalıtımı
Kristal Polistiren	Paketleme, et ve sebze tepsileri, şeffaflık gerektiren tüm ambalajlar, blister ambalajlar
Diğer	Televizyon ve radyo kabinleri, teyp bantları, sinema filmleri, plastik yemek tabakları, çatal kaşıkları ve bardakları, buzdolaplarının çeşitli parçaları, yoğurt kapları ve ayran kapları, elbise askıları, oyuncaklar, otomobil parçaları, mutfak malzemeleri, mobilya (masa, sandalye..), çeşitli dekoratif malzemeler, taşıma kasaları

3.8. Polilaktasit (PLA)

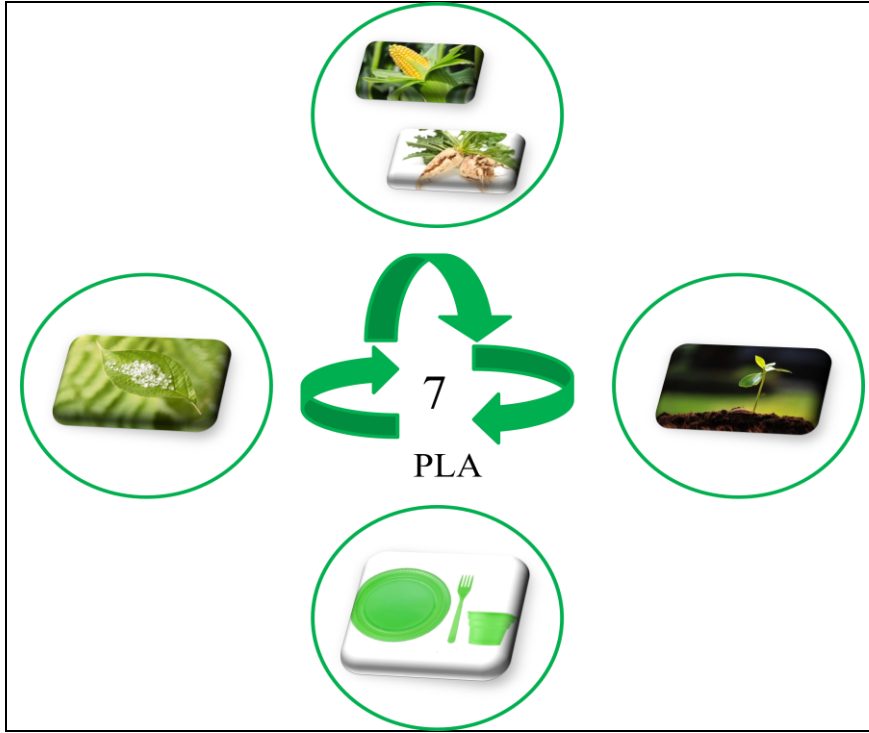
Laktik asitin türevi, biyobozunur özelliğe sahip olan, un-mısır-şeker pancarı gibi nişasta bazlı kaynaklardan elde edilen polilaktik asit gözenekli yapısı, biyobozunur ve biyoyoumlu

olması nedeniyle endüstride petrol türevli polimerlere göre daha çok tercih edilmektedir [34]. 1845 yılında Pelouze adlı bilim adamı tarafından bulunmuştur ancak üretim için mevcut kaynaklara kıyasla çok maliyetli olmuştur. Geçtiğimiz yıllardan günümüze kadar birçok araştırmacı PLA hakkında çeşitli bulgular elde etmiştir; Lipinsky ve Sinclair 1986 yılında polilaktikasitin plastiğin hammaddesi olduğunu tanımlamış, 1997 yılında yaygın olarak kullanılması ve maliyeti azaltmak için iki farklı firmanın bir araya gelmesiyle Cargill Dow LLC isimli bir firma kurulmuş, 2001 yılında ise PLA ticarileştirilmiştir [35]. PLA'nın kimyasal yapısı Şekil 3.41'de verilmiştir.



Şekil 3.40. PLA'nın kimyasal yapısı

Polyesterler ailesine ait olan polilaktasiti üretmek için; kullanılan karbonhidrat kaynağı (mısır, şeker kamışı..vb) ilk olarak ıslak öğütme işlemine tabii tutulur ve nişastanın ayrılması sağlanır. Ayrılan nişasta asit ve enzimlerin varlığı altında karıştırılarak ısıtılır bu sayede nişasta kendini oluşturan şekerlere (D-glikozlara) parçalanır. Oluşa bu şekerlerin (D- glikozun) fermantasyonu sonucunda L-Laktik asit üretilir [36]. Laktik asit polimerizasyonundan ise polilaktikasit elde edilir (Şekil 3.42).



Şekil 3.41. PLA'nın yaşamsal döngüsü

Biyobozunur olması, termoplastik olması, yenilenebilir kaynaklardan olması, kolay işlenebilmesi, yüksek mekanik performansı, toksik özelliğinin çok düşük ya da hiç olmaması gibi özelliklerinden dolayı ticari alanda çok tercih edilmektedir. PLA'nın dezavantajlarından olan düşük termal stabilite özelliğini iyileştirmek için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır aynı zamanda PLA'nın kırılkan yapısı plastikleştirici malzeme ile modifiye edilerek azaltılmaktadır ancak bu durum maliyetin artmasına neden olduğu için PLA'nın uygulama alanını az da olsa kısıtlamaktadır. PLA'nın çekme ve bükme modülü, YYPE (yüksek yoğunluklu polietilen), PP (polipropilen), PS (polistiren) ' den büyüktür.

PLA'nın mekanik ve fiziksel özelliklerini etkileyen bazı parametreler vardır bunlar; molekül ağırlığı, içerisinde bulunan L/D oranları, hazırlanma şekli ve kristalleşmesidir. L/D oranlarına bağlı olarak PLA'nın mekanik özelliklerinde iyileştirme yapılmaktadır. PLA'ya ait mekanik ve fiziksel özellikler Çizelge 3.7' de verilmiştir.

Çizelge 3.7. PLA'nın mekanik ve fiziksel özellikleri [35]

Özellik	Değer
Çekme Direnci (MPa)	70
Kopma anındaki Uzama (%)	1-10 (6)
Camsı Geçiş Sıcaklığı (T_g) (°C)	60 °C
Erime Sıcaklığı (T_m) (°C)	160-190 °C
Yoğunluk (g/cm^3)	1,25
Çentik İzod Darbe Dayanımı (J/m)	13-33
Eğilme Katsayısı (GPa)	4
Eğilme Direnci (MPa)	80
Kesme Modülü (GPa)	2,4
Elastikiyet Modülü (GPa)	3,5
Çekmede Elastikiyet Modülü (GPa)	3
Özgül Isı Sığası ($J/kg^{\circ}K$)	1800
Isıl İletkenlik ($W/m^{\circ}K$)	0,13

PLA'nın farklı çeşitleri vardır. Bu çeşitlilik atomlarının uzaydaki dizilişlerinin farklı olması nedeniyle oluşur. Bunlar; Poli L-Laktikasit (PLLA) , Poli D-Laktikasit (PLDA) ve Poli DL-Laktikasittir (PDLA). Polilaktasitlere ait bazı özellikler Çizelge 3.8' de verilmiştir.

Çizelge 3.8. PLA çeşitlerinin özellikleri [34]

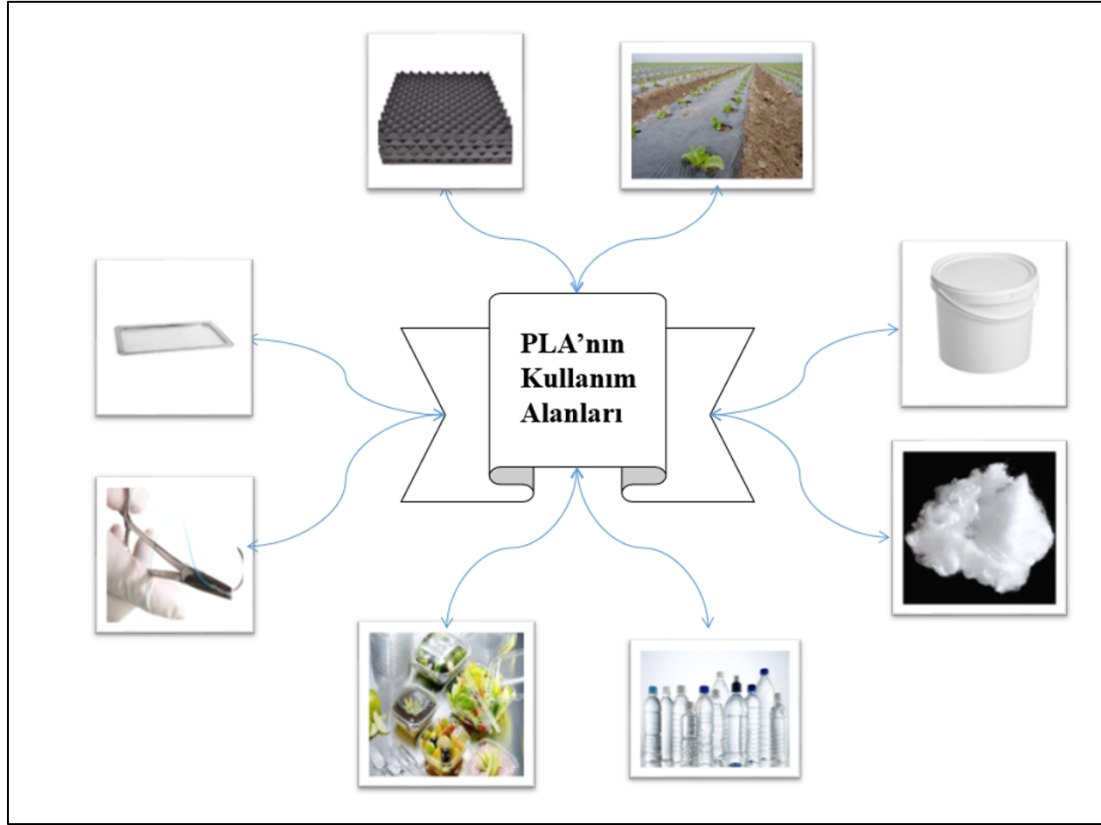
Özellikler	PLA Çeşitleri		
	PLLA	PLDA	PDLA
Çekme Direnci (MPa)	59	66	44
Kopma Noktası (%)	7	4	5,4
Elastik Modül (MPa)	3750	4150	3900
Akma Mukavemeti (MPa)	70	70	53
Bükülme Mukavemeti (MPa)	106	119	88
Çentiksiz vurma deneyi (J/m)	195	350	150
Çentikli çarpma deneyi (J/m)	26	66	18
Rockwell sertliği	88	88	76
Isıda eğilme sıcaklığı (°C)	55	61	50
Vicat yumuşama noktası (°C)	59	165	52

Amorf yapıya sahip olan PLA kusursuz bir şeffaflığa sahiptir. Diğer biyobozunur polimerlerde görülmeyen bu özellik PLA'nın karakteristik özelliğidir. Ancak amorf yapı nedeniyle üretilen malzemelerin ısı direnci düşük olur ve mikrodalga fırınlarda ya da sıcak

su kullanımı için elverişli değildir. PLA' ya ısı direnci kazandırmak için kristalleşmeyi hızlandırmak, kristalinite içeriğini arttırmak gibi çeşitli yöntemler uygulanmaktadır.

PLA'nın sahip olduğu erime sıcaklığı optik saflığının bir sonucu olup aynı zamanda bu saflığın polimer üzerinde yapısal, mekanik, termal etkileri bulunmaktadır. L ve D izomerlerinin oranları erime sıcaklığı ve camsı geçiş sıcaklığını etkilemektedir. Yapıda L izomeri oranı azaldıkça camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime sıcaklığı (T_m) düşer. Ayrıca yaklaşık olarak %50-93 arasında L- laktik asit içeren PLA, amorf özelliğe sahiptir yani erime sıcaklığı (T_m) göstermez. L-laktik asit içeriği %93'ten fazla ise PLA yarı kristalindir. Bu yüzden PLA'nın işlenmesi sırasında bu gibi özellikler göz önüne alınarak işlem yapılmalıdır [37].

Biyobozunur özelliğe sahip olan PLA birçok endüstride sıklıkla kullanılmaktadır. İlk olarak günümüz problemlerinden olan katı atık sorununa bağlı olarak çevredeki atık yükünün büyük kısmını oluşturan ambalaj endüstrisinde geniş kullanım alanına sahiptir. Bu alanda kullanılmasındaki en önemli amaç, oluşan ambalaj atıklarının (su şişeleri, yoğurt kapları, meyve suyu şişeleri,..) çevreye karşı olan negatif etkisini pozitifize dönüştürmektir aynı zamanda petrol bazlı polimerlerin kullanılmasının da önüne geçilmektedir. PLA biyomedikal, tıp ve cerrahi alanlarda çok tercih edilen bir polimerdir. Biyobozunur olması nedeniyle kontrollü ilaç salınım sistemlerinde, cerrahi dikiş kancalarında, plak ve vidalarında, medikal, hijyen ve ilaç sektöründe geniş kullanım alanına sahiptir. Tekstil endüstrisinde çantalarda, kıyafetler için dokunmuş ve dokunmamış kumaşlarda kullanılmaktadır. İnşaat sektöründe; yalıtım köpüklerinde, halı ve mobilyalarda elyaf olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda bazı otomobil parçalarında elektronik aletlerde, tabak, çatal, kaşık, kurabiye tepsilerinde, kahve fincanlarında, çay poşetleri ve malç filmlerin üretiminde de kullanılmaktadır (Şekil 3.43).



Şekil 3.42. PLA kullanım alanları

4. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

Bu kısımda üretilen polimer ve kompozit numuneler üzerinde en çok kullanılan karakterizasyon analiz yöntemleri anlatılacaktır.

4.1. Termal Analizler

Termal analizler, malzemenin sıcaklığı kontrollü olarak değiştirilirken yani farklı ısıtma ve soğutma hızları uygulanarak malzemenin fiziksel özelliklerinin (ağırlık, iletkenlik, manyetik öz.) sıcaklıkla değişiminin sürekli olarak ölçüldüğü analiz yöntemleridir. Bu tip analizlerde entalpi değişikliklerinin yanı sıra sistemlerin ısıya karşı verdikleri tepkilerde incelenmektedir.

Termal analizler birçok endüstri ürünlerinde (killer, mineraller, alaşımlar, seramikler) kullanılmakla birlikte, kütle kaybı ölçümüne dayalı ve sıcaklık farkı ölçümüne dayalı yöntemler olmak üzere iki sınıfta incelenir. Termogravimetrik analiz yöntemi (TGA) kütle kaybı ölçümüne, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve diferansiyel termal analiz (DTA) yöntemi ise sıcaklık farkı ölçümüne dayandırılan yöntemlerdendir.

4.1.1. Termogravimetrik analiz (TGA)

Isıl analiz yöntemlerinden olan TGA numunenin kontrollü bir sıcaklık altında çevre koşullarından başlayıp 1200 °C' ye kadar ısıtılması süresinde ağırlık kayıplarının (kütlesinin) zamanla doğrusal olarak izlenmesine dayanan bir tekniktir. Maddenin kütlesinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülmesi sonucunda ortaya çıkan, kütlenin zamana karşı olan grafiğine termogram, termal bozulma eğrisi ya da ağırlık kaybı eğrileri denilmektedir.

Polimerler yaklaşık olarak 400°C civarında bozularak kütle kaybına uğrar ve yaklaşık 600°C 'de ise kütlesinin büyük bir kısmını kaybeder. Termal bozunma eğrileri, çeşitli olarak kullanılan polimerlerin karakteristik olan bozunma davranışları hakkında bilgi vermektedir. Termal bozunma eğrileri, ağırlık artış ve azalış bölgesi, yatay bölge olmak üzere üç bölümden oluşur. Yatay bölge, ağırlığın sabit kaldığı ve birleşimin kararlılığının kontrol edildiği bölgedir. Analiz sonucunda bozunan maddenin kararlılığı ve bileşimi, malzemenin ısıl kararlılığı, malzeme içerisinde bulunan inert ve uçucu bileşenler, artığın

bileşimi, varsa ara ürünün bileşimi ve termal kararlılığı hakkında bilgi verir [31].

Deneysel çalışma sonucunda ürettiğimiz polimerik nanokompozitlerin analizi Resim 4.1’ de gösterilen TGA cihazı ile ODTÜ-Merlab’da yapılmıştır.



Resim 4.1. TGA Cihazı

4.1.3. Diferansiyel termal analiz (DTA)

Polimerlerin ısııl davranışlarını incelemek için kullanılan bu analizde, çalışılan sıcaklık değerlerinde referans madde termal stabiliyeti sahiptir yani ısı geçişi, faz dönüşümüne uğramaz. Diferansiyel termal analiz (DTA) yönteminde, numune ve referans malzeme aynı koşullar altında ısıtılır veya soğutulur. Bu ısıtma (soğutma) işlemi sırasında numune ve referans maddenin sıcaklıkları ölçülerek aralarındaki fark izlenir. Isıtma (soğutma) sırasında numunedeki hal değişimi veya kimyasal reaksiyon numunenin sıcaklığının değişmesine neden olur. Böylelikle aynı koşullar altında ısıtılan (soğutulan) referans malzemesi ile aralarında sıcaklık farklı ΔT oluşur. Kısaca DTA; numune ve referans maddesinin ısıtılması (soğutulması) sonucunda meydana gelen hal değişimi ya da kimyasal reaksiyon nedeniyle ortaya çıkan enerji değişimlerinin belirlenmesinde kullanılan termal analiz yöntemidir. Bu analiz sayesinde polimerlerin erime noktasına (T_m), camsı geçiş sıcaklığına (T_g), entalpilerine, kristal ya da amorf yapıya sahip olup olmadığına ulaşılabilir [38].

4.1.4. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizinde; numune (polimer örneği) , ısı geçiş göstermeyen bir referans malzeme ile birlikte sabit hızla ısıtılarak, numune ile referans malzeme arasındaki ısı akışının ölçülmesi sağlanır. Bu analizde sıcaklık farklılıkları (dT/dt) direk ölçülerek ısı akışı farklılığına (dH/dt) çevrilebildiği için bu analiz kantitatif bir analiz olarak da adlandırılır. Bu dönüşüm bilgisayar destekli algoritmalarla sonuç veren cihazlarla yapılır. Bu cihaz numunenin sabit sıcaklıkta tutulurken, ısıtılırken ya da soğutulurken salınan enerji miktarını ölçerek kaydeder.

Deneyisel çalışma sonucunda ürettiğimiz polimerik nanokompozitlerin analizi Resim 4.2’ de gösterilen DSC cihazı ile ODTÜ-Merlab’da yapılmıştır.



Resim 4.2. DSC Cihazı

DSC analizinde, numune ve referans malzemesinin yer aldığı iki bölme ve her bölmede ısıtının kontrol edildiği ısıtma elemanı mevcuttur. Numunenin bulunduğu taraftaki ısıtıcı elemanı, numunede ısı bir olay olduğunda, referans malzemenin aynı sıcaklığa sahip olması için gücünü artırır ya da azaltır. Gerçekleşen ısı olay endotermik ise referans malzeme ve numunenin eş sıcaklığa sahip olması için ısıtıcı gücünü artırır. Ekzotermik bir reaksiyon gerçekleşiyor ise ısıtıcı gücünü azaltıp numunede soğuma meydana getirerek referans malzeme ve numunenin aynı sıcaklığa gelmesini sağlar.

DTA ve DSC yöntemlerini birbirinden ayıran en önemli fark; DSC analizinde referans malzeme ve numunenin sıcaklığını aynı tutabilmek için numuneye ya da referans malzemeye ısı verilmesidir. Yani referans malzeme ve numune arasında bir sıcaklık farklı

oluşursa, sıcaklığı aynı tutmak için numune bölgesindeki ısıtıcılar kullanılarak numuneye verilen güç (enerji) miktarı ayarlanır ve böylelikle numunenin faz değişimi esnasındaki ısı transfer miktarı belirlenebilir.

4.2. Yapı Karakterizasyon (Spektroskopik) Yöntemi

Mühendislik malzemeleri tüketime sunulmadan önce birçok farklı testlerden geçirilirler. Uygulanan bu testlerden elde edilen veriler sayesinde malzemelerin özelliklerinin belirlenmesi ya da malzemedeki yetersizliklerin görülmesi sağlanır. Yapı karakterizasyon testleri ise katı malzemelerin kimyasal özelliklerini öğrenmek amacıyla yapılan testlerdir. En önemli yapı karakterizasyon analiz yöntemleri; Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) ve X-ışını difraksiyonudur (XRD). Bu testler, elektromagnetik ısımanın organik madde tarafından absorbe edilmesiyle ilişkilidir ve moleküllerin büyüklüğüne, şekline, molekülde bulunan atomların türüne bağlı olarak değişmektedir [23].

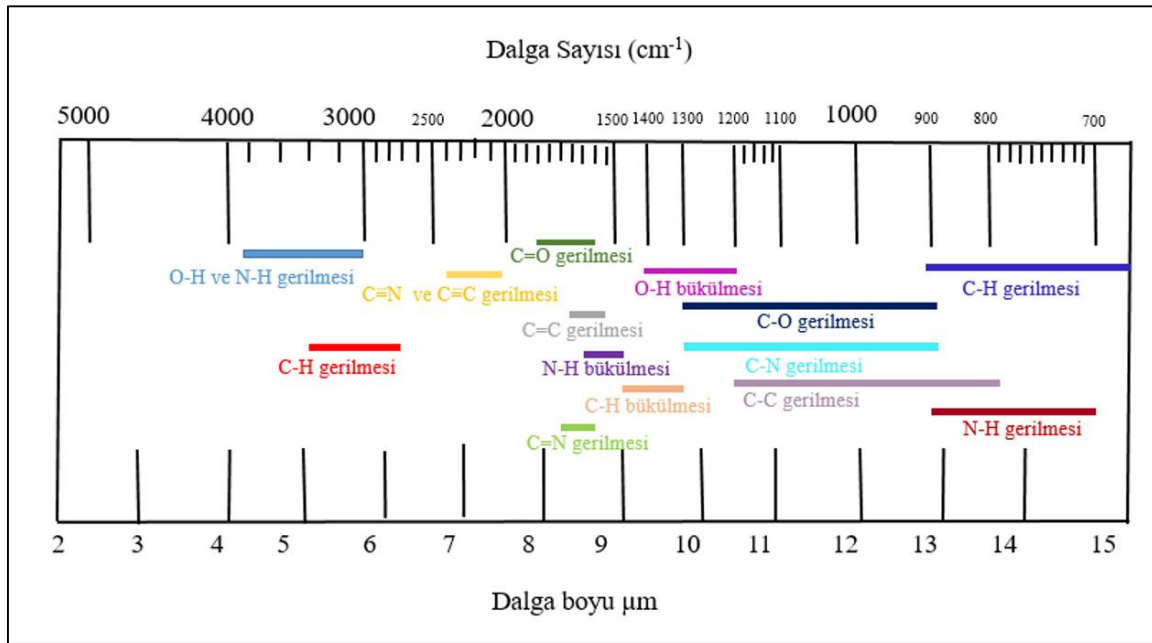
4.2.1. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR)

Fourier transform infrared spektroskopisi inorganik ve organik kimyasalların tanımlanmasında kullanılan analiz yöntemidir. İnfrared (IR) ışınları (kızılötesi) molekülün kimyasal bağlarının titreşim, bükülme, eğilme hareketleri tarafından soğurulur. Soğurulmayla molekül içerisindeki fonksiyonel grupları gösteren IR spektrumları dalga sayısı ile gösterilir, absorbanlar ise pikler ile ifade edilir. Pikler yapı ve şekillerine göre iki sınıfta incelenirler. Yapılarına göre; zayıf, kuvvetli ve orta, şekillerine göre; dar, orta, geniş olmak üzere sınıflandırılırlar [38]. Soğurulma prensibine dayalı olarak çalışan bu analiz FTIR cihazı ile yapılmaktadır. Cihazın kızılötesi bölgesinden gönderilen elektromanyetik ışınlar sayesinde, molekül ya da bileşik içerisindeki bağların titreşimi, eğilme ve dönme hareketleri için gerekli olan dalga enerjisinin gönderilmesiyle soğurulmanın yapılması sağlanmaktadır. Kızılötesi ışığın incelenen madde tarafından absorblanmasıyla, molekül ya da bileşik içerisinde bulunan bağlar hakkında bilgi edinilmektedir. Kızılötesi ışığın soğurulması için molekülün değişken dipol momente sahip olması gerekmektedir. N_2O_2 gibi eş iki atoma sahip moleküller FTIR analizinde sonuç vermemektedir.

Deneysel çalışma sonucunda ürettiğimiz polimerik nanokompozitlerin analizi Resim 4.3’ de gösterilen FTIR cihazı ile ODTÜ-Merlab’da yapılmıştır. Analiz sonuçlarında kullanılacak bağ tiplerine ait dalga sayıları cetveli Şekil 4.1’de verilmiştir.



Resim 4.3. FTIR Cihazı



Şekil 4.1. Bağ tiplerine ait dalga sayıları cetveli

4.2.3. X- ışını difraksiyonu (XRD)

X-Işını difraksiyonu (XRD) yöntemi kristal malzemelere, kayalara, polimerlere ve ince filmlere uygulanan, çok az numune ile yapılabilen, numunelerin kristal yapısını, tane boyutunu, atom ya da moleküllerin dizilişlerini gösteren analiz yöntemidir. Kullanılan numuneye X-ışını gönderilerek, numuneden kırılan veya dağılan ışınların tespit edilmesi

prensibine bağılı olarak çalışan analiz yöntemidir ve analiz sırasında kullanılan X ışını numuneye zarar vermez. Numunelerin analiz sonuçlarında elde edilen XRD desenleri numuneden toplanan ışınların şiddetine bağılı olarak değişmektedir [39]. XRD analizlerinin yapıldığı cihaz Resim 4.4’ de verilmiştir.



Resim 4.4. XRD Cihazı

4.3. Mekanik Özellik Testleri

Kalıcı deformasyona karşı gösterilen dirence sertlik adı verilir. Sertlik testleri genellikle malzemenin kalite kontrolü için yapılan testlerdir. Malzeme yüzeyinde küçük bir oyuk açılacak şekilde uygulanan kuvvetler sertliğin derecesi hakkında bilgi vermektedir. Malzemelere ait akma dayanımı, çekme dayanımı gibi özellikler malzemelerin sertliğinin bağılı olduğu özellikler arasında yer almaktadır. Malzemeler üzerinde sertlik analizi altı yöntemle yapılmaktadır. Bu yöntemler; Rockwell sertliği, Shore (durometre) sertliği, Barcol sertliği, Vickers sertliği, Brinell sertliği ve Mohs sertliğidir. Polimerlerin sertlik analizleri için genellikle Shore-D, Rockwell ve Barcol sertlik testleri uygulanır.

4.3.1. Shore-D sertlik analizi

Shore-D sertlik analizinde, çentikleyici uç belirli bir kuvvet ile sert yüzeye yerleştirilen polimer üzerine düşürülür ve ucun malzeme yüzeyine batma derinliği ölçülür. Kolay ve ekonomik olması nedeniyle polimer ve polimerik nanomalzemelerin sertlik ölçümlerinde çokça kullanılır [40].

Deneysel çalışma sonucunda ürettiğimiz polimerik nanokompozitlerin sertlik analizi Resim 4.5’ de gösterilen Shore-D sertlik cihazı ile yapılmıştır.



Resim 4.5. Shore-D sertlik cihazı

4.4. Yüzey Karakterizasyonu

Katı yüzeylerin fiziksel ve kimyasal niteliği hakkında bilgi almak için malzemenin bir milyon kata kadar büyütülerek elde edilen fotoğrafları kullanılarak yüzey tabakasındaki moleküllerin gözlemlendiği optik mikroskopik analiz türüdür. Çalışma prensibi olarak geçirimli elektron mikroskobu (SEM), taramalı elektron mikroskobu (TEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) olmak üzere üç sınıfta incelenirler.

4.4.1. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobunda, çok ince ve küçük örneğin kristal ve mikro yapılarının gözlenmesi, o malzeme üzerine elektron merceklelerinden elektron ışını gönderilmesiyle gerçekleşir. Bu analiz sırasındaki işlemlerin hepsi elektronların sapmalara uğramaması için vakum altında gerçekleşir. Malzeme üzerine düşürülen elektron ışını gözle görülemez olduğu için malzemenin gerçek görüntüsü, malzeme üzerinden saçılan ya da geçirilen ışınların fotografik bir film ya da levha üzerine düşürülerek milyon katlara büyütülmesiyle gözlemlenir. TEM analizlerinin yapıldığı cihaz Resim 4.6’ da verilmiştir.



Resim 4.6. TEM cihazı

4.4.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu yüksek enerjili bir elektron demeti kullanılarak örneğin katı yüzeylerinin taranması prensibiyle çalışan ve yüzey özellikleri hakkında bilgi veren analiz yöntemidir. Örneğin katı yüzeyindeki atomlar ile elektronlar arasında oluşan etkileşimler sayesinde ortaya çıkan çeşitli sinyaller görüntüye çevrilir.

Deneysel çalışma sonucunda ürettiğimiz polimerik nanokompozitlerin yüzey karakterizasyonu Resim 4.7’ de gösterilen cihaz ile ODTÜ- Merlab’da yapılmıştır.



Resim 4.7. SEM cihazı

5. DENEYSEL YÖNTEM

Bu bölümde; emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenen polistiren, in-situ ve çözeltide harmanlama yöntemleriyle sentezlenen Polistiren/Polilaktik Asit/Bentonit (PS/PLA/B) ve Polistiren/Polilaktik Asit/Halloysit (PS/PLA/HNT) biyobozunur nanokompozitlerin, üretilmesi sürecinde kullanılan malzemelere, bu üretim süreci boyunca gerçekleşen uygulamalara yer verilmiştir. Deneysel çalışmalara başlamadan önce detaylı literatür taramaları yapılmış ve deneysel sürecin optimum koşulları ve kullanılacak kimyasallar belirlenmiştir. Başlatıcı ve emülsiyon yapıcı miktarlarının belirlenmesi EK-2’de verilmiştir.

Öncelikle stiren monomeri farklı oranlarda (kütlece % 5 ve % 10) nano boyutlu katkı malzemeleri (halloysit ve bentonit) kullanılarak in-situ emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile PS/B ve PS/HNT nanokompozitleri sentezlenmiştir. Elde edilen nanokompozit malzemeye çözücü ortamında PLA eklenerek PS/PLA/B(%5), PS/PLA/B(%10) ve PS/PLA/HNT(%5), PS/PLA/HNT(%10) nanokompozit üretimi gerçekleştirilmiştir. Çözeltide harmanlama metodunda ise önce PS emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenmiş ve daha sonra çözücü ortamında PLA ve nano katkılar ilave edilerek PS/PLA/B(%5), PS/PLA/B(%10) ve PS/PLA/HNT(%5), PS/PLA/HNT(%10) nanokompozit üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen nanokompozit malzemelerin viskozite ortalama molekül ağırlıkları tayin edilmiş, yüzde monomer dönüşüm hesapları yapılmış, karakterizasyon analizleri yapılmış ve biyobozunurluk özellikleri test edilmesi için farklı tiplerdeki topraklara gömülerek biyobozunurlukları gözlenmiştir.

5.1. Materyal

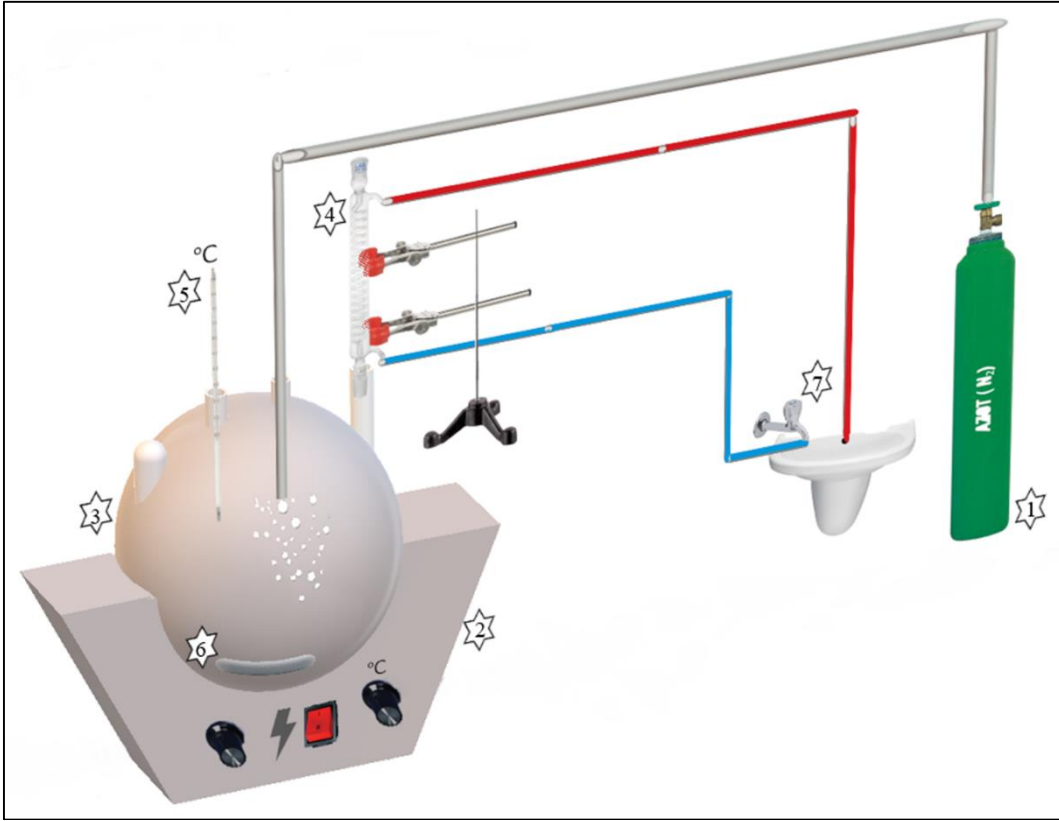
Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler ve saflık yüzdeleri aşağıda verilmiştir.

- Stiren (Merck, >99%)
- Sodyum dodesilsülfat (SDS) (Merck, 99%)
- Benzoil peroksit (BPO) (Merck, 75%)
- Potasyum persülfat (KPS) (Merck, 99%)
- Halloysit (HNT) (Aldrich, nanopowder, 30-70 nm x 1-3 µm)

- Bentonit (B) (Sigma- Aldrich, nanopowder)
- Metanol (İsolab, >99,8%)
- Etanol (Merck, >%99,9)
- Toluen (Sigma-Aldrich, >99,5%)
- Polilaktikasit (PLA) (Total Corbion, Luminy LX175, %96)
- N-Cetyl-N,N,N-trimethyl-ammoniumbromid (Setil trimetil amonyum bromür (CTAB) (Merck, >99%)
- Dimetil sülfoksit (DMSO) (Merck, $\geq 99\%$)
- Tetrahidrofuran (THF) (Merck, $\geq 99\%$)
- N,N- Dimetilformamid (DMF) (Merck, $\geq 99.8\%$)
- İzopropil alkol (BestPro İpa, %99.9)
- Kloroform (Merck, $\geq 99\%$)

5.2. Deney Düzenegi

Karıştırıcı mantolu ısıtıcı (2) içerisine dört boyunlu reaktör (3) yerleştirilmiş ve içerisine karıştırıcı (balık) (6) bırakılmıştır. Reaktörün bir rodajından reaksiyon sırasında oluşabilecek oksijen radikallerini önlemek için azot gazı (1), diğer rodajdan sıcaklıkla buharlaşan maddeleri yoğunlaştırarak sisteme geri kazandırmak amacıyla geri soğutucu (4) geri soğutucunun bir ucuna soğuk su girişi (7), diğer bir rodajdan ise sıcaklık kontrolü için termometre (5) bağlanmıştır (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. Deney düzeneği

5.3. Deneysel Yöntem Basamakları

Tez deneysel yöntem süreci; benzoil peroksitin (BPO) saflaştırılması, haloysit (HNT) ve bentonitin (B) modifikasyonu, uygun deneysel koşulların bulunması, emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle polistiren üretimi ve çözeltide harmanlama yöntemiyle nanokompozit üretimi, in-situ üretim yöntemiyle nanokompozit eldesinden oluşmaktadır.

5.3.3. Benzoil peroksitin saflaştırılması

Nem ve safsızlıkları ortadan kaldırmak gerekli olduğundan, polimerizasyon reaksiyonun başlatıcısı olan BPO kullanılmadan önce kristallendirilmiştir. Benzoil peroksiti kristallendirmek için 250 ml'lik cam bir beherde, 100 ml kloroform içerisinde 25 g BPO çözülmüştür. Çözelti vakumlu pompa ile süzölmüş ve süzülen karışım üzerine 250 ml metanol dökülmüştür. Buzlu ortamda bekletilerek kristallendirme işlemi yapılmıştır. Meydana gelen kristaller vakum pompa ile tekrar süzölmüştür. Oluşan kristallerden metanolü uzaklaştırmak için desikatörde kurutulma yapılmıştır. Kurutulma sonucunda

%99-99,5 saflıkta BPO elde edilmiştir. Resim 5.1.'de BPO kristallerinin vakum pompa ile süzülmesi ve saflaştırılmış BPO gösterilmiştir.

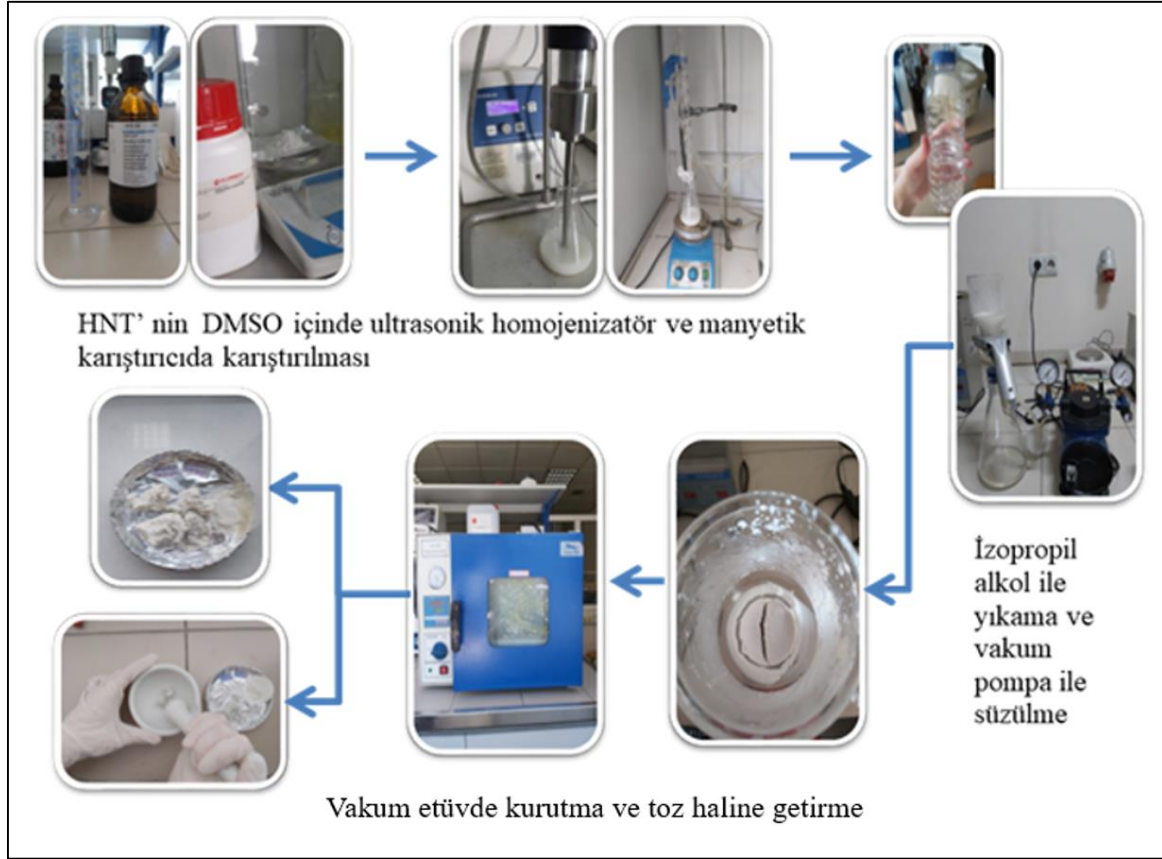


Resim 5.1. BPO kristallerinin vakum pompa ile süzülmesi ve saflaştırılmış BPO

5.3.4. Halloysit (HNT) modifikasyonu

Kapalı formülü $(CH_3)_2SO$, molekül ağırlığı 78.13 g/mol olan Dimetil sülfoksit (DMSO) ile HNT'nin yüzey modifikasyonu gerçekleştirilerek HNT'nin organik faz içerisindeki dağılımının iyileştirilmesi sağlanmıştır.

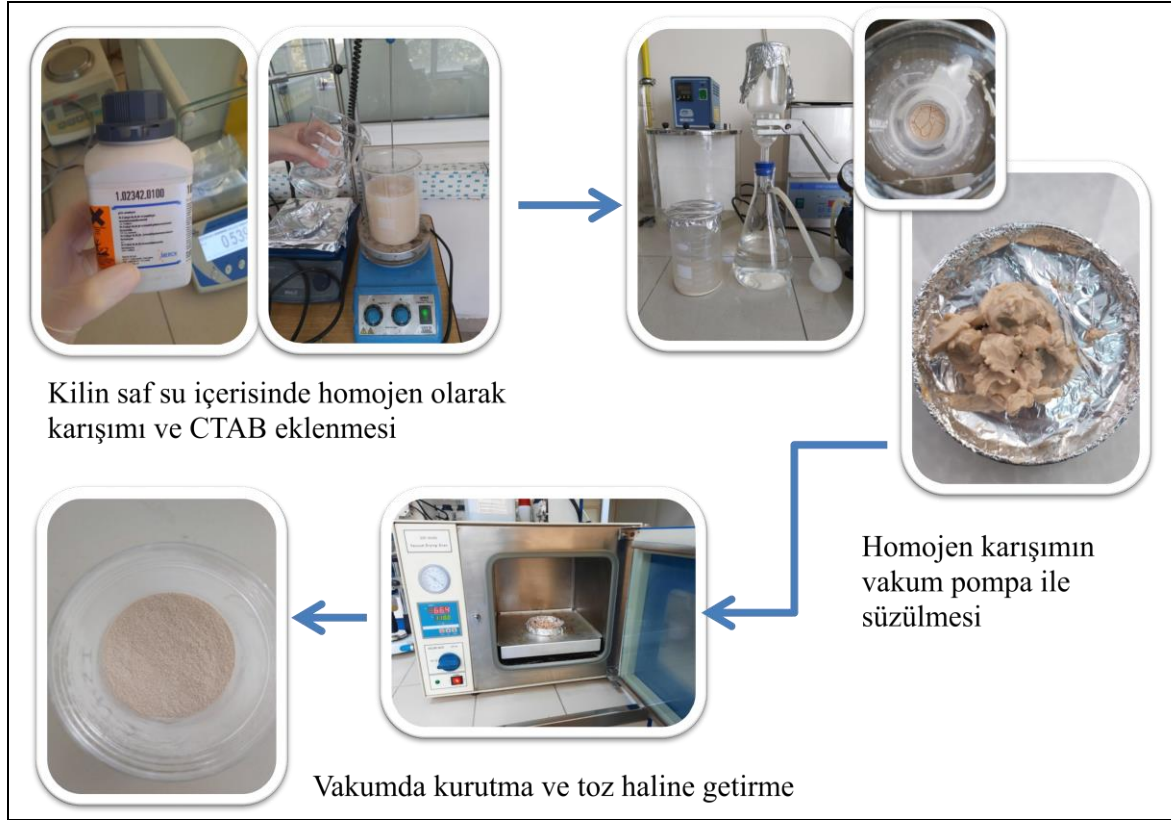
10 g HNT ve 100 ml DMSO, 250 ml'lik cam erlene eklenmiştir. Bu çözelti 5 dakika ultrasonik homojenizatörde karıştırıldıktan sonra geri soğutucu düzeneği altında manyetik karıştırıcı üzerinde 8 saat boyunca 150 °C' de karıştırılmıştır (150 rpm). Elde edilen karışım 2 defa izopropil ile yıkanarak vakum altında süzülmüştür. Süzülen kil 5 saat boyunca vakum etüvde 50 °C' de kurutulmuş ve ardından havanda dövülerek toz haline getirilmiştir. Halloysit modifikasyonunun deneysel işlem basamakları Resim 5.2' de verilmiştir.



Resim 5.2. Halloysit modifikasyon deneysel işlem basamakları

5.3.5. Bentonit (B) modifikasyonu

800 ml saf su ve 10 g saf nano kil 1 L'lik behere koyularak karışım homojen hale gelinceye kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Farklı bir beherde 200 ml saf su içerisinde, nano kilin katyon değişim kapasitesi (KDK) ile hesaplanan yüzey aktif madde (CTAB) miktarının kütlece %2 fazlası çözülmüştür. Kullanılan (CTAB) miktarının hesaplanması EK-1 'de detaylı olarak verilmiştir. Homojen hale gelen kil karışımına CTAB çözeltisi eklenmiş ve tekrar manyetik karıştırıcıda homojen karışım elde edilene kadar karıştırılmıştır. Elde edilen homojen karışım vakum pompa ile süzülürken 3 kez deiyonize su kullanılarak yıkanmıştır. Süzülen organokil, 110 °C de vakum etüv altında 2 saat kurutulmuştur. Kurutulmuş organokil havanda dövülerek toz haline getirilmiş ve nano kompozit üretimi için desikatörde saklanmıştır. Bentonit modifikasyonunun deneysel işlem basamakları Resim 5.3' de verilmiştir.

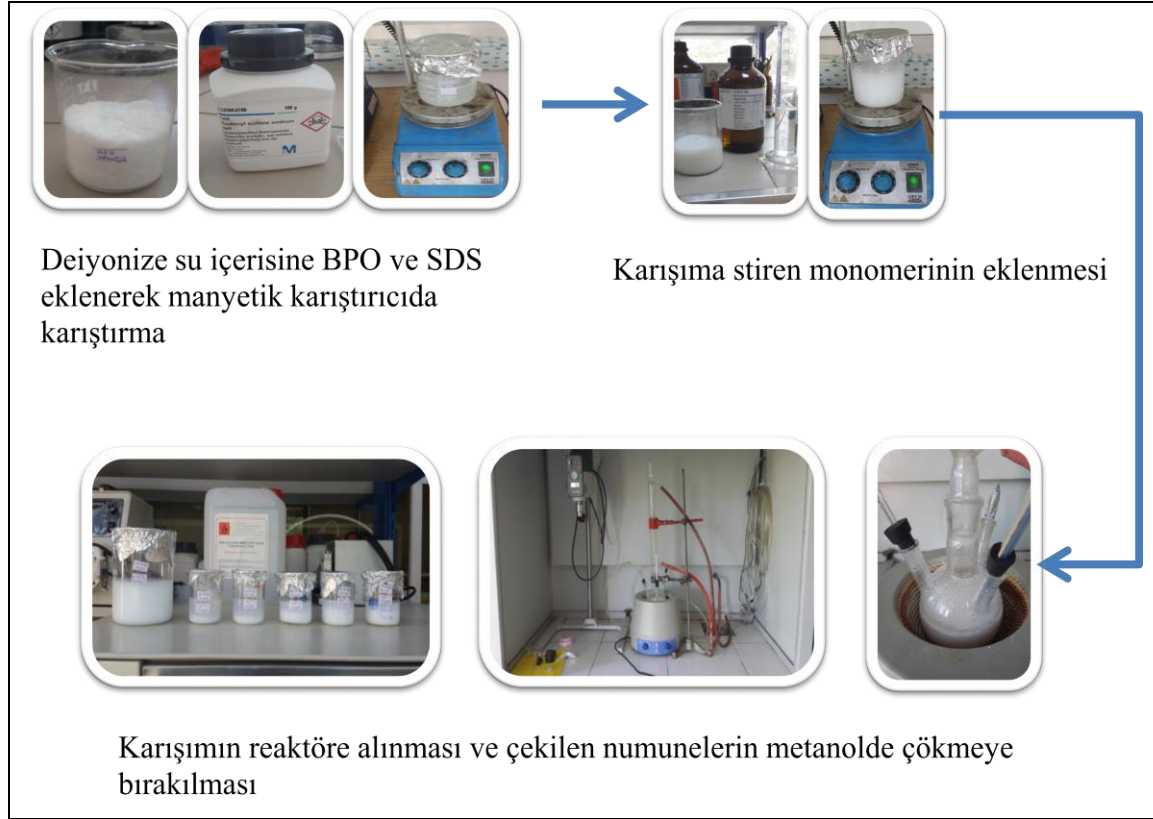


Resim 5.3. Bentonit modifikasyon deneysel işlem basamakları

5.3.6. Emülsiyon polimerizasyon yöntemiyle polistiren üretimi

Tezin deneysel kısmında emülsiyon polimerizasyon yöntemiyle üretilen polistiren için bir beher içerisine 250 ml deiyonize su, 2,718 g emülsiyon yapıcı sodyum dodesil sülfat (SDS), 1,0535 g radikalik başlatıcı olan saflaştırılmış benzoil peroksit (BPO) konulup manyetik karıştırıcıda 500 rpm’de 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra beher içerisine 100 ml stiren monomeri eklenip ve manyetik karıştırıcıda 5 dakika daha karıştırılmıştır. Hazırlanan tüm karışım dört boyunlu balon reaktör içerisine alınarak karıştırıcılı mantolu ısıtıcıya yerleştirilmiştir. Reaksiyon ile meydana gelen radikaller hava içindeki ve çözücünde çözünmüş oksijen ile öldükleri için, bozucu etkideki oksijeni ortamdan uzaklaştırmak amacıyla sisteme deney süresi boyunca azot gazı verilmiştir. Diğer reaktör rodajlarına ise; buharlaşan numunenin geri kazanımı için geri soğutucu ve reaksiyonun sıcaklık kontrolünü sağlamak amacıyla termometre yerleştirilmiştir. Karışım, karıştırıcılı mantolu ısıtıcıda sıcaklık 80 °C’ ye gelene kadar karıştırılmıştır. Deney süresi 5 saat olarak belirlenmiş ve % monomer dönüşüm hesabında kullanılmak için her saat başında reaktör içerisinden 5ml’lik numuneler alınmış ve 50 ml metanol içerisinde

çöktürülmüştür. Deney sonunda kalan numunenin tamamı büyük bir beherde 200 ml metanol içerisinde çöktürülmüştür. Metanolde çöktürülen numuneler 1 gün boyunca oda sıcaklığında bekletilmiş ve çökme işlemleri tamamlanmıştır. (Resim 5.4).



Resim 5.4. Emülsiyon polimerizasyon yöntemiyle elde edilen numunelerin üretimi ve çökmeye bırakılmasına kadar yapılan işlem basamakları

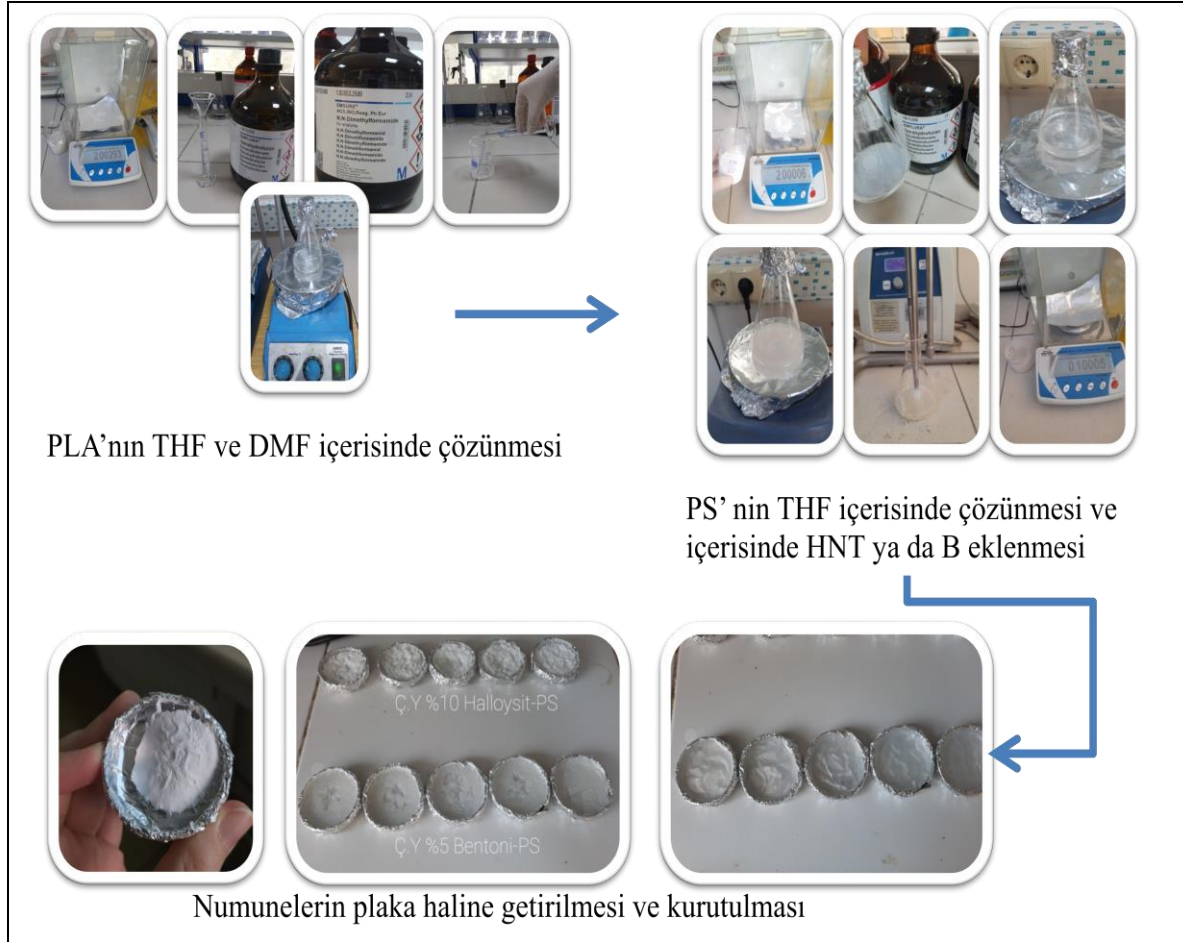
Çökme işlemleri tamamlanan numuneler vakum pompa kullanılarak birkaç kez deiyonize su ile yıkanarak süzölmüştür. Kuruması için birkaç gün boyunca desikatörde bekletilen numuneler daha sonra vakum etüvde 70°C’ de 4 saat boyunca kurutulmuştur. Deney esnasında her saat başı alınarak metanolde çöktürülen numunelerin kurutma işlemi sonunda tartımları alınmış ve %monomer dönüşümü hesabında kullanılmışlardır. Deney sonunda kalan metanolde çöktürölüp kurutulan numune ise havanda dövülerek toz haline getirilmiştir. (Resim 5.5).



Resim 5.5. Emülsiyon polimerizasyon yöntemiyle üretilen numunelerin çökmesinin ardından dövülerek toz haline gelene kadar gerçekleşen işlem basamakları

5.3.7. Çözeltide harmanlama üretim yöntemiyle PS/PLA/HNT%5 - PS/PLA/HNT%10 ve PS/PLA/B%5 - PS/PLA/B%10 nanokompozitlerin elde edilmesi

İlk olarak PS: PLA oranı kütlece 50:50 olacak şekilde 2 gram PLA; 14 ml tetrahidrofuran (THF) ve 6 ml dimetilformamid (DMF) içerisinde 60°C' de manyetik karıştırıcıda 350 rpm' de karıştırılarak çözülmüştür. Bir yandan emülsiyon polimerizasyon yöntemiyle üretilen polistiren (PS) numunesinden 2 gram alınarak 15 ml tetrahidrofuran (THF) içerisinde oda sıcaklığında çözülmüştür. Çözünen PS üzerine ağırlıkça %5 ya da %10 oranlarında haloysit (HNT) ya da bentonit (B) eklenip 5 dakika manyetik karıştırıcıda ve ardından 15 dakika ultrasonik homojenizatörde karıştırılmıştır. Daha sonra üzerine THF ve DMF içerisinde çözünmüş PLA eklenip 5 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi bittikten sonra karışım alüminyum folyo ile sarılı 50 mm çapındaki küçük petrilere dökülüp kurutulmaya bırakılmıştır. Kuruyan numuneler plaka haline gelmiştir. Bu plakaların alüminyum folyodan kolaylıkla çıkabilmesi için alüminyum folyolar az miktarda yağ ile yağlanmıştır (Resim 5.6).



Resim 5.6. Çözeltide harmanlama yöntemiyle nanokompozit eldesi

Çözeltide harmanlama yönteminde kullanılan kimyasallar ve miktarları Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Çözeltide harmanlama yönteminde kullanılan kimyasallar ve miktarları

Kullanılan Kimyasal	Kullanılan Kimyasalın Miktarı
Polistiren (PS)	2 g
Polilaktik asit (PLA)	2 g
Tetrahidrofuran (THF)	14 ml +15 ml
Dimetil sülfoksit (DMF)	6 ml
Halloysit (HNT %5)	0,1 g
Halloysit (HNT %10)	0,2 g
Bentonit (B %5)	0,1 g
Bentonit (B %10)	0,2 g

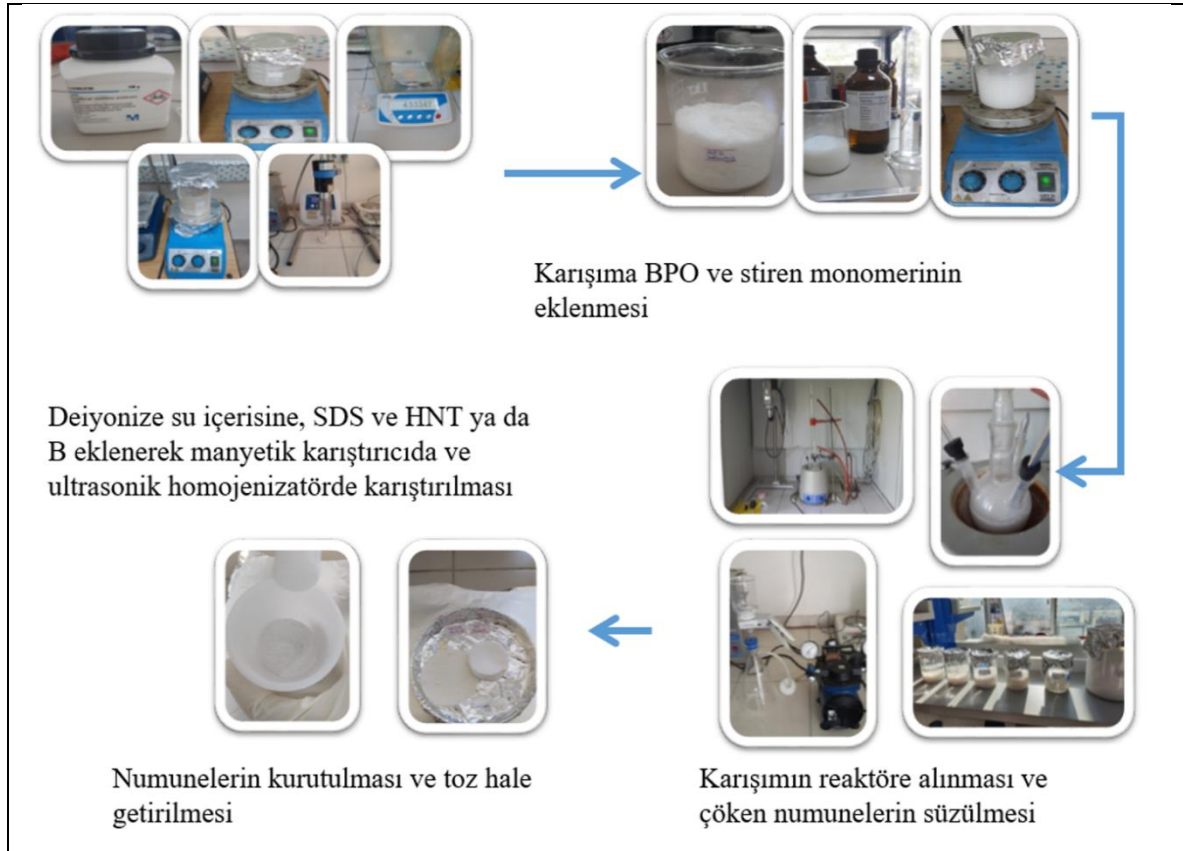
5.3.8. In-situ (yerinde) üretim yöntemiyle PS/PLA/HNT%5 -PS/PLA/HNT%10 ve PS/PLA/B%5 - PS/PLA/B%10 nanokompozitlerin elde edilmesi

In-situ üretim yöntemiyle elde edilen nanokompozitlerde ilk olarak PS/kil sentezlenmiştir. Daha sonra PLA eklenerek nanokompozit üretimi gerçekleştirilmiştir.

In-situ (yerinde) üretim yöntemiyle PS/HNT %5 - PS/HNT %10 ve PS/B %5 – PS/B %10 nanokompozit sentezi

Emülsiyon polimerizasyonu yöntemi kullanılarak gerçekleşen in-situ (yerinde) üretim metodunda stiren monomerine kütlece farklı yüzdelere sahip %5 ve %10 oranlarında modifiye edilmiş nano boyutlu katkı malzemeleri olan halloysit (HNT) ya da bentonit (B) eklenmiştir. Böylece PS/HNT %5 - PS/HNT %10 ve PS/B %5 – PS/B %10 nanokompozitleri sentezlenmiştir.

İlk olarak 250 ml deiyonize su, 2,718 gr SDS ve kütlece %5'lik 4,53 gr HNT ya da B (ya da kütlece %10'luk = 9,06 gr HNT ya da B) eklenmiştir. Bu karışım önce manyetik karıştırıcıda 500 rpm'de 10 dakika boyunca daha sonra ultrasonik homojenizatörde 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi bittikten sonra üzerlerine radikalik başlatıcı olan BPO' dan 1,0535 g eklenmiştir ve tekrar manyetik karıştırıcıda 500 rpm'de 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi bittikten sonra üzerlerine 100 ml stiren eklenmiş ve tekrar manyetik karıştırıcıda 500 rpm'de 5 dakika boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra karışım dört boyunlu reaktöre alınmış ve polimerizasyon işlemi 80°C' de 5 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. PS üretiminde uygulanan basamaklar sırasıyla uygulanmıştır. Reaktörden deney süresince her saat başı 5 ml' lik numuneler alınıp 50 ml metanol içerisinde çöktürülüp, deney sonunda tüm numuneler vakumlu pompa ile süzülüp kurutularak toz haline getirilmiştir. Toz haline getirilen nanokompozitler tartılıp yüzde monomer dönüşümleri hesaplanmasında kullanılmıştır (Resim 5.7).



Resim 5.7. In-situ üretim yöntemiyle PS/HNT %5 – PS/HNT %10 ve PS/B %5 – PS/B%10 nanokompozit sentezi

In-situ (yerinde) yönteminde kullanılan kimyasallar ve miktarları Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. In-situ (yerinde) yönteminde kullanılan kimyasallar ve miktarları

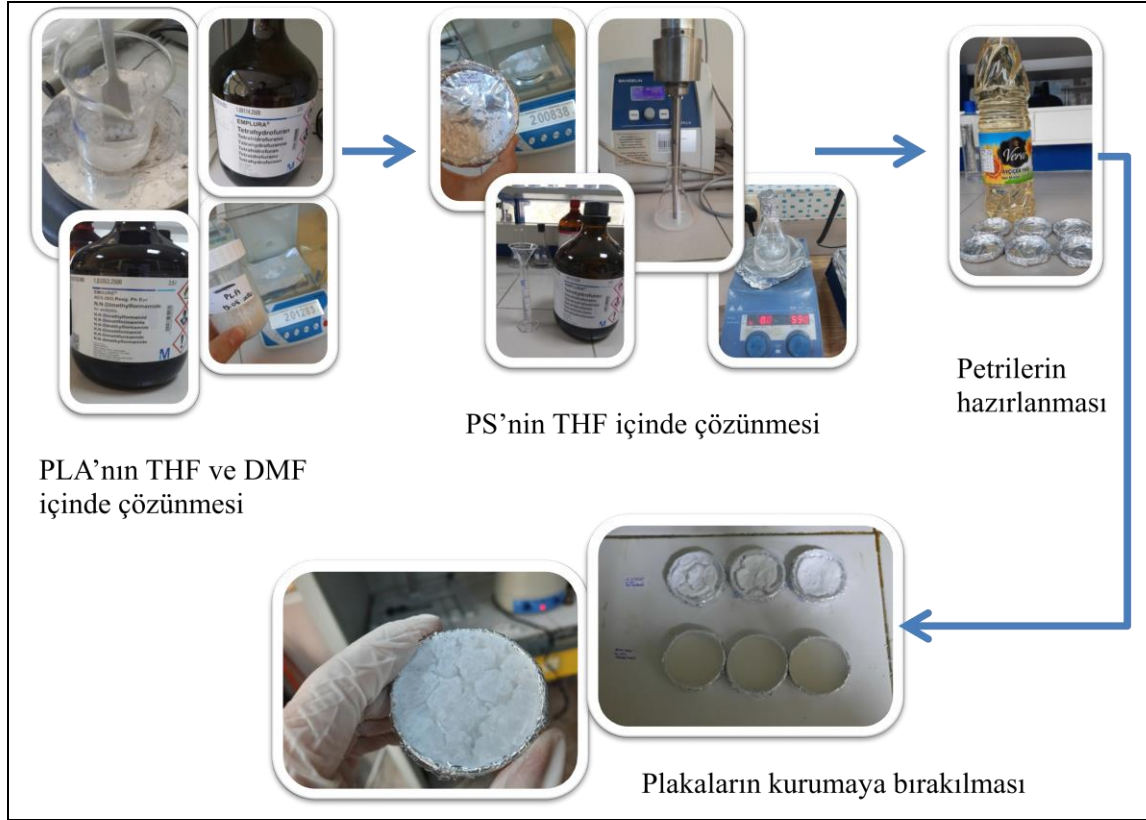
Kullanılan Kimyasal	Kullanılan Kimyasalın Miktarı
Deiyonize su	250 ml
Sodyum dodesilsülfat (SDS)	2,718 g
Halloysit (HNT %5)	4,53 g
Halloysit (HNT %10)	9,06 g
Bentonit (B %5)	4,53 g
Bentonit (B %10)	9,06 g
Benzoil peroksit (BPO)	1,0535 g
Stiren	100 ml
Metanol	(50 ml x 5) + 200 ml

In-situ (yerinde) üretim yöntemiyle üretilen nanokompozitlere PLA eklenerek PS/PLA/HNT %5 – PS/PLA/HNT %10 ve PS/PLA/B %5 - PS/PLA/B %10 nanokompozit sentezi

Elde edilen PS/HNT %5, PS/HNT %10, PS/B %5 ya da PS/B %10 nanokompozit malzemelere PS:PLA oranı kütlece 50:50 olacak şekilde polilaktik asit (PLA) eklenerek PS/PLA/HNT %5, PS/PLA/HNT %10, PS/PLA/B %5 ya da PS/PLA/B %10 nanokompozitleri sentezlenmiştir. PLA ekleme işleminde ilk olarak 2 gram PLA; 14 ml tetrahidrofuran (THF) ve 6 ml dimetilformamid (DMF) içerisinde 60°C’ de manyetik karıştırıcıda 350 rpm’de karıştırılarak çözülmüştür. Bir yandan üretilen da PS/kil nanokompozit numunesinden 2 gr alınıp 15 ml tetrahidrofuran (THF) içerisinde oda sıcaklığında çözülmüştür. THF içerisinde çözünen nanokompozit, çözülmüş PLA üzerine eklenip 5 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi bittikten sonra karışım 50 mm çapındaki küçük petrilere dökülüp kurutulmaya bırakılmıştır. Kuruyan numuneler plaka haline gelmiştir. Bu plakaların alüminyum folyodan kolaylıkla çıkabilmesi için alüminyum folyolar az miktarda yağ ile yağlanmıştır (Resim 5.8). Bu aşamada ek olarak kullanılan kimyasalar Çizelge 5.3’ de verilmiştir.

Çizelge 5.3. Kullanılan kimyasallar ve miktarları

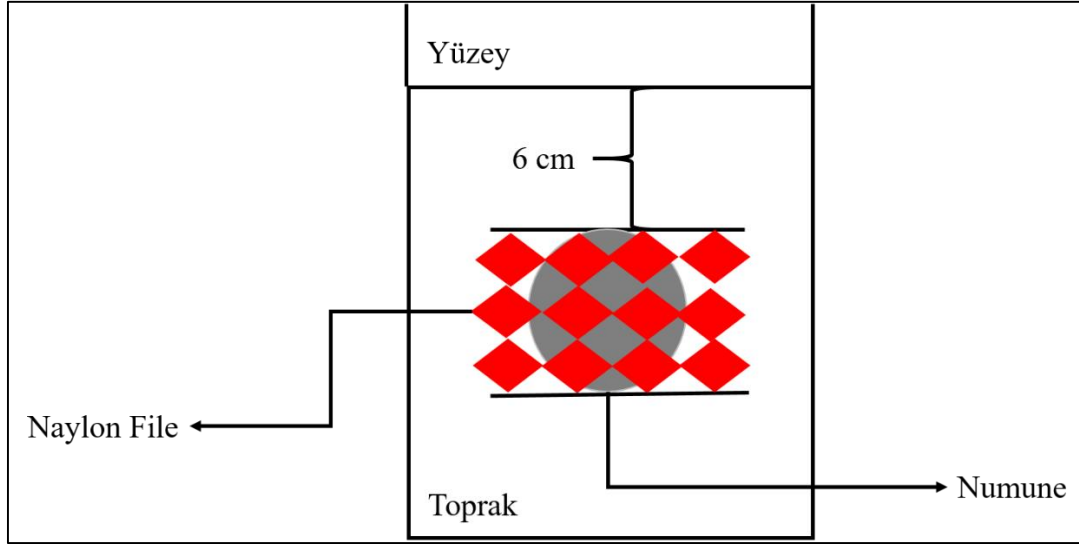
Polistiren (PS)/kil	2 g
Polilaktik asit (PLA)	2 g
Tetrahidrofuran (THF)	14 ml +15 ml
Dimetil sülfoksit (DMF)	6 ml



Resim 5.8. PS/PLA/HNT %5 – PS/PLA/HNT %10 ve PS/PLA/B %5 – PS/PLA/B %10 nanokompozitlerinin sentezi

5.3.9. Toprağa gömme testi

Nanokompozit numuneleri yaklaşık olarak 50 mm çapında ve 2 mm kalınlığında plakalar halinde hazırlanarak önce hassas terazide tartılmış daha sonra koruyucu filelere konularak toprak içerisine yaklaşık olarak 6 cm derinliğine gömülmüşlerdir. Biyobozunurluk işlemi için kullanılan düzeneğin şeması Şekil 5.2' de verilmiştir.



Şekil 5.2. Toprağa gömme deney düzeneği şeması

Koruyucu fileler toprak altındaki bozunma süresince polimer kaybını minimum yapmak için kullanılmıştır. Farklı toprak numunelerindeki mikroorganizmaların farklı biyodegradasyon yeteneğine sahip olduğu bilindiği için deneyler 5 farklı toprak (kaktüs toprağı, humuslu toprak, naip köyü kiraz bahçesi toprağı, karacakılavuz köyü toprağı, nusratlı köyü toprağı) içerisinde gerçekleştirilmiştir. Oda koşullarında, eşit derecede güneş ışığına maruz bırakılan saksılardaki toprağın nemini korumak için düzenli aralıklarla (haftada bir kez) 100 ml su verilmiştir. Altı ay boyunca 60 günde bir numuneler topraktan çıkarılıp saf su ile yıkanıp, kurutulmuş ve tartılmıştır. Biyolojik bozunma kütle azalmasıyla izlenmiştir (Şekil 5.3).



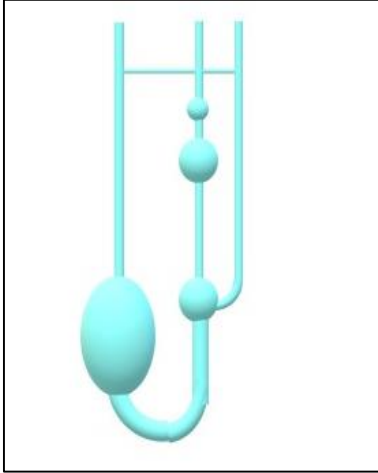
Şekil 5.3. Toprağa gömme testi parametreleri

5.4. Deneysel Yöntemlerde Yapılan Temel Ölçümler

Nanokompozitlerin sentezi sırasında dört boyunlu reaktörden 1 saat zaman aralıklarıyla çekilen 5 ml’lik numunelerin vakum pompa ile süzülüp, kurutulup, havanda dövülerek toz hale getirilmesinin ardından elde edilen ürünlerin yüzde monomer dönüşümleri ve viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplanmıştır.

5.4.1. Viskozite ortalama molekül ağırlığı

Viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplanması için termostatlı su banyosu düzeneği içerisinde Ubbelohde viskozimetresi kullanılmıştır (Şekil 5.4). Kullanılan polimer için uygun çözücü olan toluen ve uygun sıcaklık 25 °C seçilmiştir. Viskoziteyi etkileyen parametrelerden biri olan sıcaklığın, sistemde sabit kalmasına dikkat edilmiştir.



Şekil 5.4. Ubbellohde viskozimetresi

İlk olarak Ubbellohde viskozimetresi ile 20 ml saf toluen için ölçüm yapılır ve süre ölçülerek kaydedilir. Kaydedilen süre referans (t_0) olarak kabul edilir. Farklı derişimlere sahip (%1, %0,8, %0,6, %0,5, %0,4) seyreltik çözeltiler için aynı işlem uygulanarak her bir çözelti için akış süreleri tabloya kaydedilir. Bulunan akış süreleri kullanılarak bağıl viskozite hesaplanır. 20 ml toluen içerisinde 0,2 gram toz numune çözündürülerek Ubbellohde viskozimetresine alınır ve termostatl su banyosu içerisinde 25 °C için akış süreleri belirlenir. Her bir çözeltinin seyreltilmesi için eklenmesi gereken toluen miktarları Çizelge 5.4’ de verilmiştir.

Çizelge 5.4. Çözeltinin seyreltilmesi için eklenmesi gereken toluen miktarı

Çözeltinin Molaritesi (g/100 ml)	Eklenmesi Gereken Çözücü (toluen) Miktarı (ml)
1,0	20 ml
0,8	+5 ml
0,6	+8,3 ml
0,5	+6,7 ml
0,4	+10 ml

Yapılan bu analizler sonucunda Eş. 5.1 kullanılarak bağıl viskozite (η_r) değerleri hesaplanmış, bulunan bağıl viskozite sonuçlarından Eş. 5.2 kullanılarak spesifik viskoziteye (η_{sp}) geçilmiştir.

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

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

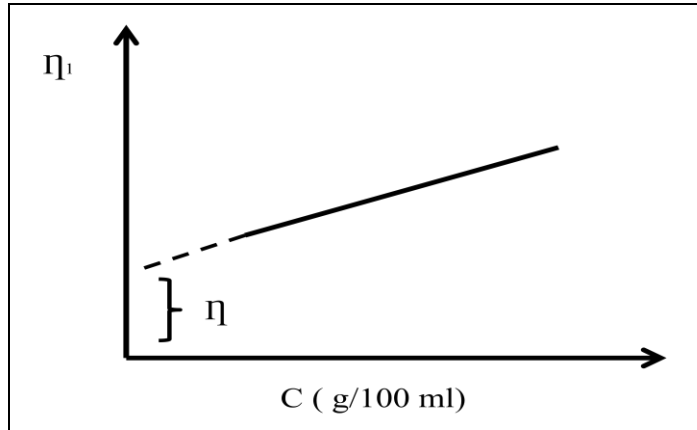
Spesifik viskozite hesabından sonra her bir çözelti için Eş. 5.3 kullanılarak indirgenmiş viskoziteler hesaplanmıştır.

$$\eta_I = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (5.3)$$

Hesaplanan indirgenmiş viskoziteler konsantrasyona karşı grafiğe geçirilerek Şekil 5.5’de oluşan grafik denkleminde elde edilen kayma değeri bize mutlak viskozite (η) değerini verir. Mutlak viskozite değeri Mark- Houwik Eşitliğinde yerine yazılır ve polimerlerin viskozite ortalama molekül ağırlık değerleri Eş. 5.4’e göre hesaplanır.

$$\eta = K \times (M_v)^a \quad (5.4)$$

Eş. 5.4’ de verilen K ve a değerleri çözücünün sıcaklığına, polimerin ve çözücünün cinsine bağlı olarak değişmektedir. Polistiren ve toluen çözücüsü 25 °C için K: $7,5 \times 10^{-5}$ ve $a=0,75$ olarak belirlenmiştir [41].



Şekil 5.5. İndirgenmiş viskozite - konsantrasyon grafiği

5.4.3. Yüzde monomer dönüşüm hesabı

Deneyler esnasında monomer olarak kullanılan stirenin reaksiyon süresince yüzde monomer dönüşümünü hesaplarken; 5 saat boyunca, 4 boyunlu reaktörden her saat başı çekilen (5 ml) ve metanol (50 ml) içerisinde çöktürülen numuneler, süzildükten sonra kurutulup tartımları alınmıştır. Tartılan numuneler kullanılarak % monomer dönüşümleri aşağıda verilen Eş. 5.5’e göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \left[\frac{P}{St+SDS+BPO+K} \right] \times \left(\frac{V_T}{V_N} \right) \times 100 \quad (5.5)$$

P: Polimer ağırlığı (g)

St: Reaksiyon başlangıcındaki St monomer miktarı

SDS: Reaksiyon başlangıcındaki SDS miktarı (g)

BPO: Reaksiyon başlangıcındaki BPO miktarı (g)

K: Modifiye edilmiş kil miktarı (g)

V_T : Polimerleşme reaksiyonunun toplam hacmi (ml) (250 ml deiyonize su + 100 ml PS = 350 ml)

V_N : Alınan numunenin hacmi (5 ml)

5.4.4. Biyobozunurluk ölçümü

Biyobozunurluk ölçümleri için toprağa gömülen numuneler 2 ayda 1 kez topraktan çıkarılıp, suda yıkanıp etüvde 50 °C’de 1 saat boyunca tutulduktan sonra hassas terazide tartılmış ve % kütle kaybı Eş. 5.6’a göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Kütle Kaybı} = \frac{A_i - A_s}{A_i} \times 100 \quad (5.6)$$

A_i = Numunenin ilk ağırlığı (g)

A_s = Numunenin son ağırlığı (g)

5.4.5. Karakterizasyon çalışmaları

Üretilen nanokompozitlerin termal, yapısal ve mekanik analizleri yapılmış ayrıca yapıya katılan modifiye haloysit (HNT) ve bentonitin (B) yapısal analizleri incelenmiştir. Yapılan

karakterizasyon analizlerin aşağıda verilmiştir;

- X Işını Difraksiyonu (XRD)
- Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)
- Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)
- Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)
- Termogravimetrik Analiz (TGA)
- Shore D sertlik analiz cihazı

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı Hesaplanması

Viskozite ortalama molekül ağırlığının belirlenmesinde Çizelge 6.1’de verilen çözücü (toluen) miktarları içerisinde üretilen nanokompozitler seyreltilmiştir. Seyreltik hale getirilen çözeltiler Ubbellohde viskozimetresine konup termostatlı su banyosu içerisinde alınarak 25 °C sıcaklık altında akış süreleri ölçülmüştür (Resim 6.1).



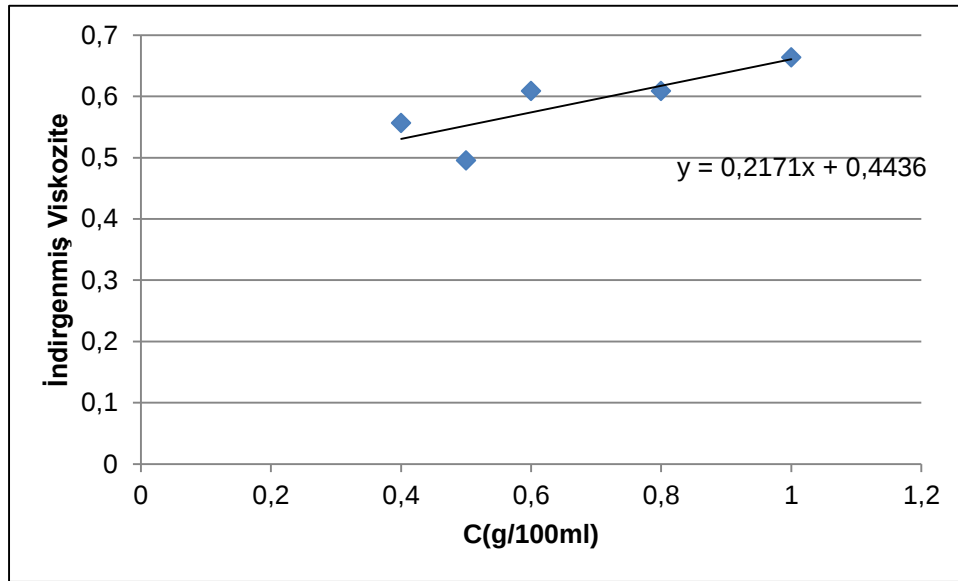
Resim 6.1. Termostatlı su banyosunda Ubbellohde viskozimetresi

Saf toluen referans alınarak akış süresi 238 sn olarak kaydedilmiştir. Her bir çözelti için akış süreleri ölçülmüş, ölçülen süreler kullanılarak bağıl (η_r), mutlak (η), spesifik (η_{sp}), indirgenmiş (η_I) viskozite ve viskozite ortalama molekül ağırlıkları ($\bar{M}_v$) hesaplanmıştır.

Örnek olarak in-situ üretim yöntemiyle üretilen PS/B (%5) nanokompoziti için Çizelge 6.1’de viskozite ortalama molekül ağırlığı tablosu ve Şekil 6.1’de indirgenmiş viskozite-konsantrasyon grafiği verilmiştir.

Çizelge 6.1. In-situ üretim metoduyla elde edilen PS/B(%5) 5.saat numunesi için viskozite ortalama molekül ağırlığı (t_0 : Toluen için akış süresi)

C(g/100ml)	t (sn)	t_0 (sn)	Bağıl Viskozite $[\eta_r]$	Spesifik Viskozite $[\eta_{sp}]$	İndirgenmiş Viskozite $[\eta_l]$	Mutlak Viskozite $[\eta]$	M_v (g/mol)
1,0	396	238	1,6638	0,6638	0,6638	0,4436	106964,67
0,8	354		1,4873	0,4873	0,6091		
0,6	325		1,3655	0,3655	0,6092		
0,5	297		1,2478	0,2478	0,4957		
0,4	291		1,2226	0,2226	0,5567		



Şekil 6.1. In-situ yöntemiyle üretilen PS/B(%5) numunesi için ortalama molekül ağırlık grafiği

Elde edilen bu grafiğin kayma değeri (Bkz. Şekil 6.1) olan 0,4436 bu değer bize mutlak viskoziteyi verir. Mark Houwink eşitliğinden (Eş. 5.4) faydalanılarak okunan bu değerden viskozite ortalama molekül ağırlığı 106964,67 g/mol olarak bulunmuştur. Her bir nanokompozit ve saf PS için bu değerler hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 6.2' de verilirken, viskozite ortalama molekül ağırlıklarının belirlenmesi için yapılan hesaplamalar ve tablolar EK-3' de verilmiştir.

Çizelge 6.2. In-situ yöntemiyle üretilen nanokompozitlerin ve saf PS'nin viskozite ortalama molekül ağırlıkları

Numune	Yöntem	Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı M_v (g/mol)
Saf PS	Emülsiyon Polimerizasyonu	182489,22
PS/B (%5)	In-situ	106964,67
PS/B (%10)	In-situ	109641,45
PS/HNT (%5)	In-situ	112106,89
PS/HNT (%10)	In-situ	148829,32

Polimerler uzun zincirlere sahip oldukları için molekül ağırlıkları yüksektir. Saf PS' de uzun zincirlerden oluştuğu için yüksek molekül ağırlığına sahiptir. Genel olarak ortamda inorganik nano yapıların bulunması yani polimerlere nano partiküllerin eklenmesi polimerizasyon sırasında uzun zincir oluşumuna engel olur. Bu yüzden nanokompozit yapıların zincir uzunluğu polimerlere göre daha kısadır. Çizelge 6.2 incelendiğinde nanokompozitlerin saf PS' ye göre daha düşük molekül ağırlıklarına sahip olduğu görülmektedir.

6.2. % Monomer Dönüşüm Hesabı

Deney sırasında kullanılan dört boyunlu reaktörden, her saat başı 5 ml'lik numuneler çekilip 50 ml'lik metanol içerisinde çöktürülmüştür. Bu numuneler daha sonra süzülüp kurutulmuştur. Emülsiyon polimerizasyon yöntemiyle üretilen saf polistiren ve in-situ yöntemiyle üretilen nanokompozitlerin yüzde monomer dönüşüm hesabını yapabilmek için Eş. 5.5 kullanılmış ve tartım sonuçları Çizelge 6.3'de, yüzde monomer dönüşüm sonuçları Çizelge 6.4'de verilmiştir.

Çizelge 6.3. Sentezlenen polimer ve nanokompozitlerin tartım sonuçları

Reaksiyon Süresi	Saf PS	In-Situ PS/B(%5)	In-Situ PS/B(%10)	In-Situ PS/HNT(%5)	In-Situ PS/HNT(%10)
1.saat	0,94253 g	0,96353 g	1,08076 g	0,97597 g	1,16705 g
2.saat	1,01721 g	1,02184 g	1,10250 g	1,03298 g	1,18956 g
3.saat	0,95700 g	1,08817 g	1,16513 g	1,09102 g	1,19932 g
4.saat	0,98264 g	1,09579 g	1,13276 g	0,99814 g	1,20037 g
5.saat	1,00470 g	1,09968 g	1,17568 g	1,01725 g	1,21646 g

Çizelge 6.4. Sentezlenen polimer ve nanokompozitlerin yüzde monomer dönüşümleri

Reaksiyon Süresi	Saf PS	In-Situ PS/B(%5)	In-Situ PS/B(%10)	In-Situ PS/HNT(%5)	In-Situ PS/HNT(%10)
1.saat	% 70,00	% 68,271	%73,220	% 69,152	% 78,609
2.saat	% 75,53	% 72,402	%74,692	% 73,192	% 80,125
3.saat	% 71,06	% 77,102	%78,936	% 77,304	% 80,783
4.saat	% 72,97	% 77,642	%76,743	% 70,723	% 80,853
5.saat	% 74,60	% 77,918	%79,650	% 72,077	% 81,937

Numunelerin sonuçlarına göre, reaksiyonun birinci saatinin sonunda yüzde monomer dönüşümlerinin yüksek bir orana ulaştığı görülmüştür. Saf polimere göre kil içeren nanokompozitlerin yüzde monomer dönüşümlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür.

6.3. Yapılan Karakterizasyon Çalışmaları

Bu bölümde üretilen nanokompozitlere ve nano boyutlu katkılara ait karakterizasyon çalışmalarına yer verilmiştir.

6.3.3. Killere ait X-Işını kırınım analizi (XRD) sonuçları

X-Işını difraksiyonu yöntemi, malzemelere gönderilen elektromanyetik ışınların, malzemelerden kırılması ile dalga boyu ve malzemenin yapı özelliklerinin tespit edildiği, polimerlerin kristal yapılarının yanı sıra atom ve moleküllerin dizilişleri hakkında bilgi edinildiği bir yöntemdir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan killerin organofilik hale getirilmesindeki amaç; kil tabakalarının arasındaki mesafenin açılmasıdır. Bu açılmayı ve bentonit ve halloysit killerinin modifiye işlemlerinin başarılı olup olmadığı gözlemlemek için EK-4' de verilen XRD analiz sonuçlarından faydalanılmıştır.

Grafiklerden yola çıkarak; piklerin tepe noktalarına ait açılı değerleri okunmuş ve Eşitlik 6.1'deki Bragg yasası kullanılarak tabakalar arasındaki uzaklık hesaplanmıştır.

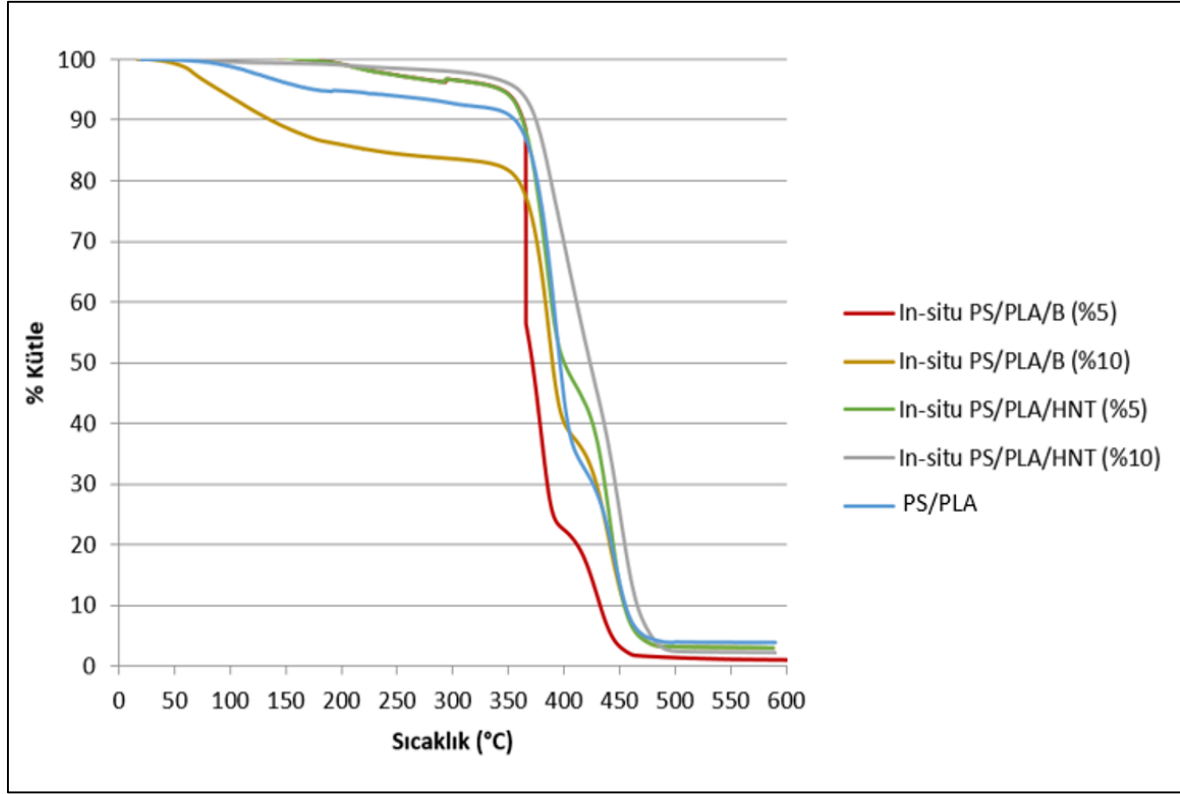
$$d = \frac{n \times \text{dalga boyu}}{2 \times \sin \theta} \quad (6.1)$$

Hesaplamalar sonucunda, modifiye edilmemiş bentonit için tabakalar arası mesafe 16,51 Å iken modifiye edilmiş bentonit için tabakalar arası mesafe 33,80 Å olarak elde edilmiştir [46]. Modifiye edilmemiş halloysit için dehidrat piki $2\theta=11,82^\circ$ 'de görülmüştür bu pik için tabakalar arası mesafe 7,486 Å olarak hesaplanmıştır. Modifiye edilmiş halloysit için $2\theta=7,888^\circ$ 'de pik görülmüştür ve Bragg yasası kullanılarak tabakalar arası mesafe 11,199 Å olarak hesaplanmıştır [19]. Modifiye edilmiş halloysit ve bentonit katmanlarının sırasıyla yaklaşık olarak 1,5 ve 2 kat açıldığı ve modifikasyon işleminin başarı ile sonuçlandığı XRD analizi sayesinde görülmüştür.

6.3.4. Nanokompozitlere ait TGA Sonuçları

Üretilen nanokompozit örneklerinin TGA analizleri ODTÜ-MERLAB'da Perkin Elmer Pyris 1 TGA cihazı kullanılarak 25 °C – 600°C sıcaklık aralığında, 10°C/dakika ısıtma hızında, azot ortamında yapılmıştır.

Şekil 6.2' de PS/PLA ve in-situ yöntemiyle sentezlenen nanokompozitlere ait sıcaklık değişimi - kütle kayıpları verileri kullanılarak TGA diagramları çizilmiştir. Bu diagramlar kullanılarak nanokompozitlerin %50 madde kaybının olduğu sıcaklık, bozunmaya başladığı ve bittiği sıcaklık, bozunmadan kalan kütle miktarları belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 6.5'e işlenmiştir. Ayrıca Şekil 6.3'de çözültide harmanlama yöntemiyle sentezlenen nanokompozitlere ait sıcaklık değişimi - kütle kayıpları verileri kullanılarak TGA diagramları çizilmiştir ve bu diagramlardan yola çıkılarak nanokompozitlerin %50 madde kaybının olduğu sıcaklık, bozunmaya başladığı ve bittiği sıcaklık, bozunmadan kalan kütle miktarları belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 6.6'ya işlenmiştir.



Şekil 6.2. In-situ (yerinde) üretim yöntemiyle üretilen nanokompozitler ve PS/PLA'ya ait TGA termogramı

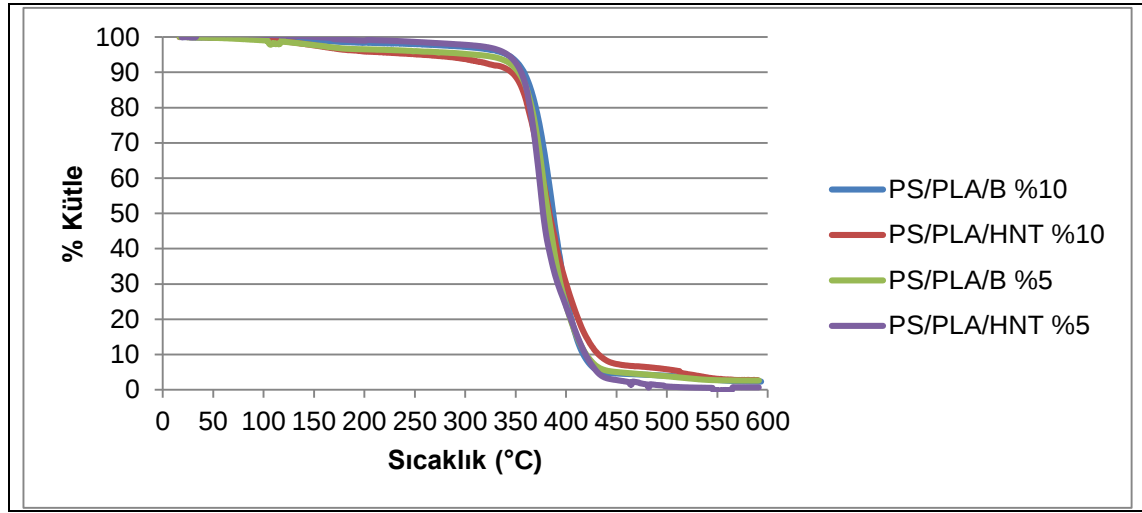
Çizelge 6.5. In-situ (yerinde) üretim yöntemiyle ve emülsiyon polimerizasyonu ile üretilen nanokompozitler ve PS/PLA'nın TGA sonuçları

Numune	Başlangıç Bozunma Sıcaklığı (°C)	Bitiş Bozunma Sıcaklığı (°C)	%50 Kütle Kaybı Sıcaklığı	Bozunmadan Kalan Kütle Miktarı (%)
In-situ PS/PLA/B %5	337	452	370	2,98
In-situ PS/PLA/B %10	348	473	388	3,24
In-situ PS/PLA/HNT %5	347	481	396	3,29
In-situ PS/PLA/HNT %10	356	486	442	3,36
PS/PLA	345	461	395	3,19

In-situ yöntemiyle üretilen nanokompozitlere ait TGA eğrilerine bakılarak oluşturulan grafiklerde sürekli bir kütle kaybının yaşandığı görülmüştür. PS/PLA bakıldığında ilk kütle kaybının 345 °C olduğu görülmüş ve HNT içeren nanokompozitlerde ise ilk kütle kaybı daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmiştir. Aynı zamanda çizelgede yapıya katılan B ve HNT miktarı arttıkça bozunmadan kalan madde miktarının arttığı görülmüştür. Ayrıca B

katkılı nanokompozitler kendi içinde kıyaslandığında, %10 B miktarı içeren nanokompozitin termal dayanımının %5 B içeren nanokompozitlere göre daha iyi olduğu görülmüştür.

TGA termogramları incelendiğinde HNT içeren nanokompozitlerin PS/PLA' ya göre bozunmaya başlama ve bitiş sıcaklıklarının daha yüksek olduğu yani daha yüksek sıcaklıklara kadar dayanabildiği görülmüştür. Bu nedenle bentonite kıyasla nanokompozite HNT eklemenin termal dayanımı az da olsa arttırdığı görülmüştür.



Şekil 6.3. Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen nanokompozitlere ait TGA termogramı

Çizelge 6.6. Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen nanokompozitlerin TGA sonuçları

Numune	Başlangıç Bozunma Sıcaklığı (°C)	Bitiş Bozunma Sıcaklığı (°C)	%50 Kütlesel Kayıp Sıcaklığı	Bozunmadan Kalan Kütlesel Miktarı (%)
Çözeltide Harmanlama PS/PLA/B %5	327	421	381	2,34
Çözeltide Harmanlama PS/PLA/B %10	339	423	386	2,62
Çözeltide Harmanlama PS/PLA/HNT %5	334	430	377	1,39
Çözeltide Harmanlama PS/PLA/HNT %10	348	435	383	2,77

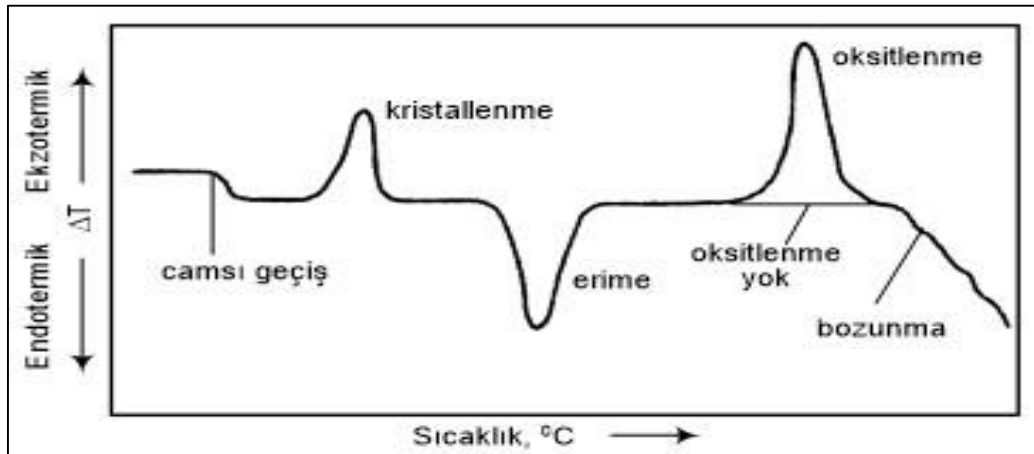
Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen nanokompozitlere ait TGA eğrilerine bakılarak oluşturulan çizelge de yapıya katılan B ve HNT miktarı arttıkça; bozunmaya başlama ve bitiş sıcaklığının arttığı, bozunmadan kalan madde miktarının arttığı görülmüştür. Aynı zamanda haloysitin bentonite göre termal dayanımı daha çok arttırdığı görülmüştür.

In-situ yöntemiyle elde edilen numunelerin başlangıç bozunma sıcaklıklarındaki daha yüksek orandaki artış çözeltide harmanlama yöntemiyle elde edilen nanokompozitlere oranla daha yüksek termal dayanıma sahip olduklarını düşündürmektedir.

Nanokompozitlere ait bireysel TGA termogram grafikleri EK 5’de verilmiştir.

6.3.5. Nanokompozitlere ait DSC sonuçları

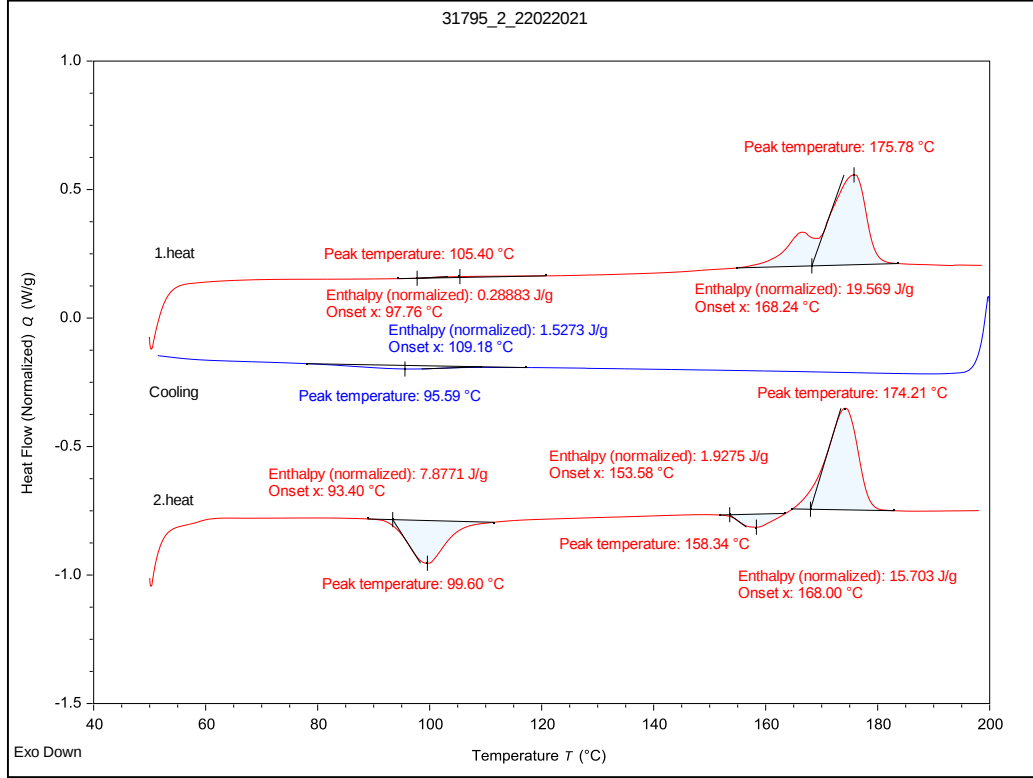
DSC analizinden elde edilen termogramlar sayesinde T_g (camsı geçiş sıcaklığı), T_c (kristalizasyon sıcaklığı), T_m (erime sıcaklığı) değerleri elde edilebilmektedir. PS’nin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 100 °C erime sıcaklığı (T_m) 200-250 °C’dir, PLA’nın camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 60 °C, erime sıcaklığı (T_m) ise 150-190 °C’dir. Termogramlarda sıcaklığa bağlı faz değişimleri Şekil 6.4 ’de verilmiştir.



Şekil 6.4. DSC analizinde sıcaklığa bağlı faz değişimleri

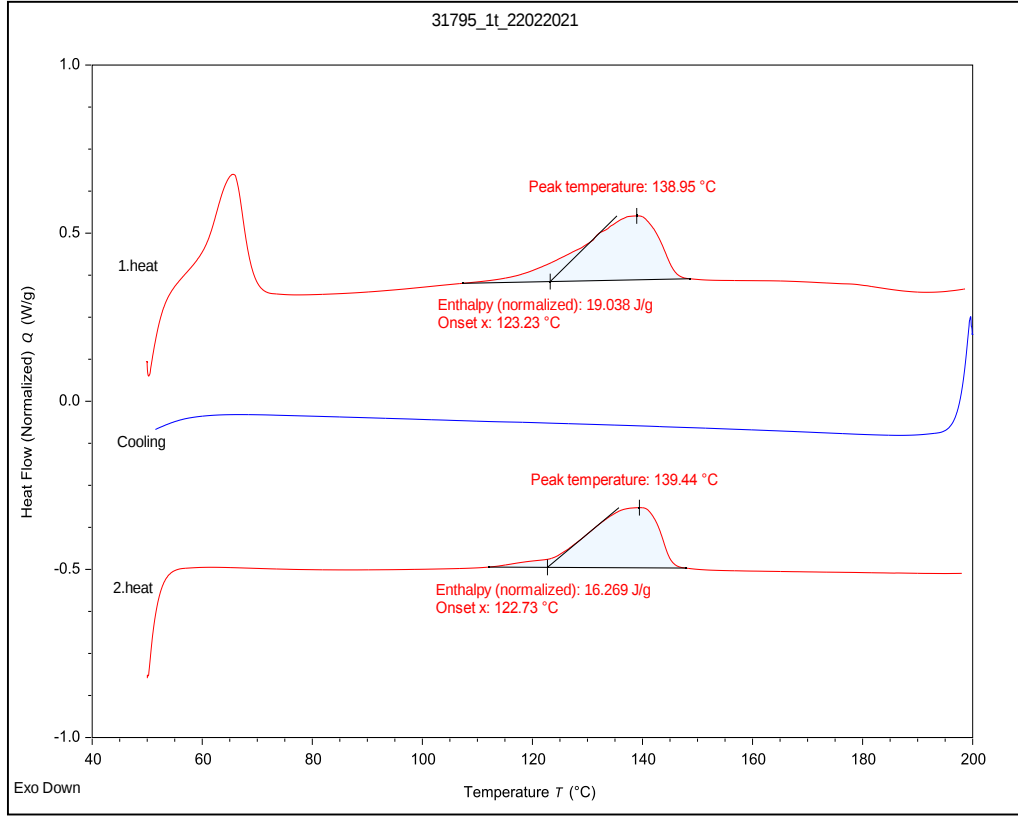
Numunelerin ısıtma ve soğutma işlemleri arasındaki faz geçişlerini incelenmek üzere ODTÜ MERLAB’da, TA Instrument DSC250 cihazı kullanılmıştır. Numunelerin termal analizleri 50°C- 600°C sıcaklık aralığında ve azot gazı varlığında gerçekleştirilmiştir. Bütün numunelerin analizleri sırasında ise 10°C/dakika ısıtma hızı kullanılmıştır. Şekil 6.5

ve Şekil 6.6'da çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen kütlece %10 HNT ve %10 B katkılı PS/PLA/HNT ve PS/PLA/B nanokompozitlerinin DSC diyagramları verilmiştir.



Şekil 6.5. Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen PS/PLA/HNT (%10) nanokompozitine ait DSC eğrileri

Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen kütlece %10 HNT içeren PS/PLA/HNT nanokompozitine ait DSC grafiği (Şekil 6.5) incelendiğinde 99,60 °C bir camısı geçiş sıcaklığı gösterir. Zincir esnekliği ile doğrudan ilişkili olan T_g 'nin PLA'nın camısı geçiş sıcaklığından yüksek olduğu görülmektedir bunun sebebinin PLA'nın zincir hareketliliğinin düşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Nanokompozite ait kristalizasyon sıcaklık (T_c) değeri 158,34 °C olarak okunmuştur. DSC eğrisine bakıldığında ard arda gelen çift tepeli erime sıcaklığı piki görülmüştür. Buna sebep olan PS ve PLA'nın erime sıcaklıklarının (T_m) birbirine yakın olmasıdır. Erime sıcaklığı (T_m) 168 °C olarak okunmuştur.



Şekil 6.6. Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen PS/PLA/B (%10) nanokompozitine ait DSC eğrileri

Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen kütlece %10 B içeren PS/PLA/B nanokompozitine ait DSC grafiğine (Şekil 6.6) bakıldığında camı geçiş sıcaklığı görülmemiştir. Camı geçiş sıcaklığı T_g 'nin grafik üzerinde kaybolmuş gibi gözükmesi interkalasyondan (kristal haldeki maddelerde tabakaların arasına molekül veya iyonların geri döndürülecek şekilde girmesi) kaynaklandığı düşünülmektedir. Erime sıcaklığı (T_m) 122.73 °C olarak okunmuştur.

Sonuçlar incelendiğinde HNT katkısı içeren nanokompozitin termal dayanımının daha yüksek olduğu görülmüştür. Buna neden olarak düşünülen HNT'lerin bozunma sıcaklığının çok yüksek (400°C) olmasıdır [43].

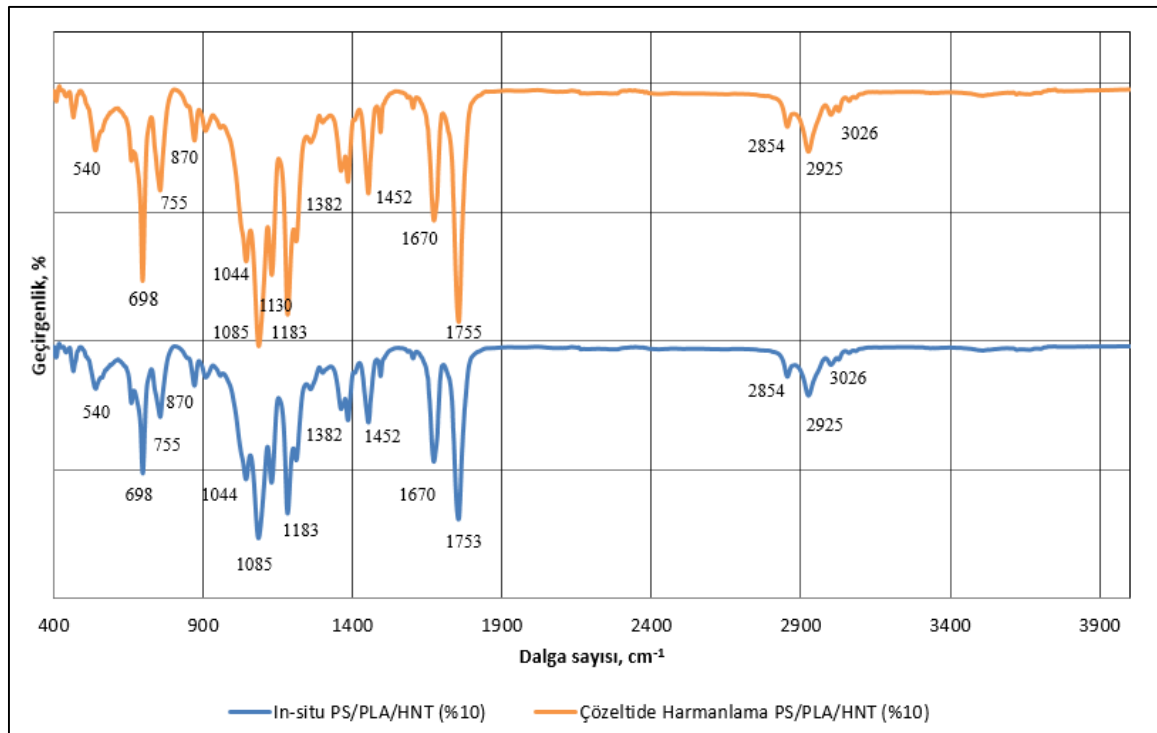
6.3.6. Nanokompozitlere ait FTIR Sonuçları

In-situ ve çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen biyobozunur nanokompozitlerin yapısal özelliklerini incelemek amacıyla Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi

(FTIR) analizi ODTÜ-MERLAB'da Perkin Elmer 400 markalı cihaz kullanılarak yapılmıştır.

PS/PLA/ HNT %10 içeren nanokompozitlere ait FTIR spektrumları

In-situ (yerinde) üretim metoduyla elde edilen PS/PLA/HNT (%10) ve çözeltide harmanlama üretim metoduyla elde edilen PS/PLA/HNT (%10) nanokompozitlerine ait FTIR grafiği Şekil 6.7' de verilmiştir.



Şekil 6.7. In-situ (yerinde) üretim metoduyla elde edilen PS/PLA/HNT (%10) ve çözeltide harmanlama üretim metoduyla elde edilen PS/PLA/HNT (%10) nanokompozitlerine ait FTIR grafiği

HNT katkılı nanokompozitlere ait FTIR spektrumları incelendiğinde polistirene ait C-H bükülmesi 1085 cm^{-1} civarlarında gözlenmiştir. 1452 cm^{-1} 'de görülen aromatik halkadaki C=C bağı gerilmesi yapıda stiren monomerinin (dolayısıyla da benzenin) varlığını gösteren piklerdir. 3026 cm^{-1} civarında gözlenen pik aromatik C-H bağı gerilmesine aittir [46]. Polilaktikasit içerisindeki ester fonksiyonel grubuna ait C=O bağı gerilmesi 1670 ve 1753 cm^{-1} 'de, C-O-C gerilmesinden kaynaklı pik ise 1183 cm^{-1} civarında görülmüştür [44,45-47]. 698 cm^{-1} 'de Si-O bağına ait görülen pik ise HNT' nin yapıya katılmasıyla oluşan gerilme titreşimleri olarak değerlendirilmiştir [48]. 755 cm^{-1} 'de Al-O titreşimleri

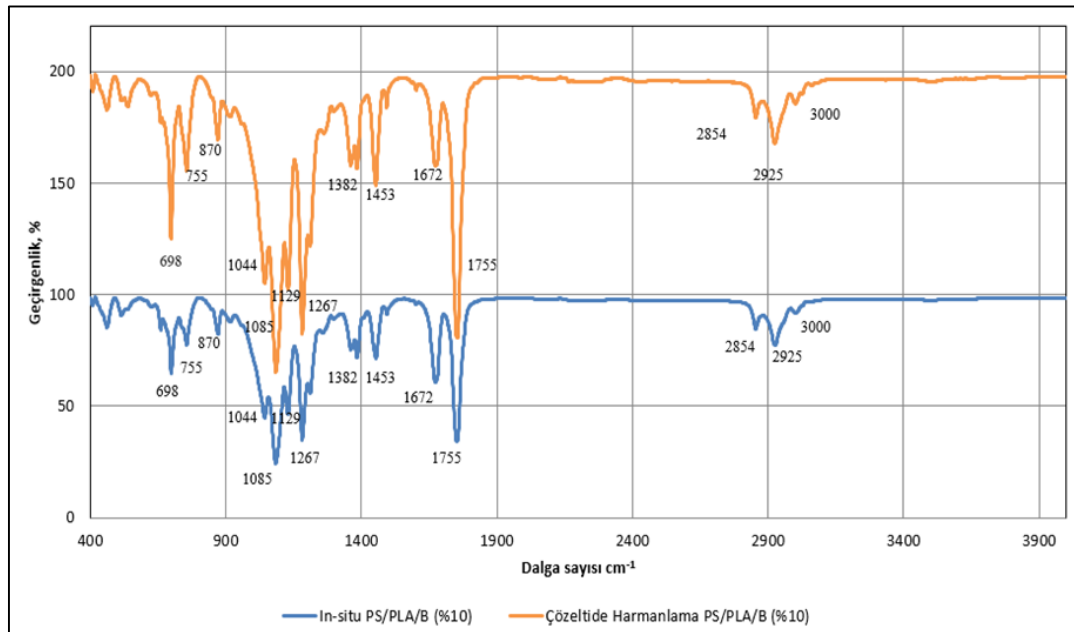
görülmektedir [49]. HNT katkılı spektrumlara ait pik pozisyonları deneysel ve literatür olmak üzere Çizelge 6.7’ de özetlenmiştir.

Çizelge 6.7. HNT katkılı nanokompozitlerin spektrumlarına ait pik pozisyonları

Bağ	Dalga Boyu (cm ⁻¹)	
	Deneysel	Literatür
C-H gerilmesi	2854, 2925	2800-2970
C-H gerilmesi (Aromatik Halka)	3026	3000-3100
C-H bükülmesi	1085,1044	650-1100
C=C gerilmesi (Aromatik Halka)	1452	1450-1600
C-O-C gerilmesi	1183	1000-1300
C=O gerilmesi	1670, 1753	1870-1650
Si-O	698	600-775
Al-O	755	700-757

PS/PLA/ B %10 içeren nanokompozitlere ait FTIR spektrumları

In-situ (yerinde) üretim metoduyla elde edilen PS/PLA/B (%10) ve çözeltide harmanlama üretim metoduyla elde edilen PS/PLA/B (%10) nanokompozitlerine ait FTIR grafiği Şekil 6.8’ de verilmiştir.



Şekil 6.8. In-situ (yerinde) üretim metoduyla elde edilen PS/PLA/B (%10) ve çözeltide harmanlama üretim metoduyla elde edilen PS/PLA/B (%10) nanokompozitlerine ait FTIR grafiği

B katkılı nanokompozitlere ait FTIR spektrumları incelendiğinde bentonite ait karakteristik tepeler görülmektedir. Bentonitin yapıya girmesiyle; 755 cm^{-1} ' de Al-O ve 698 cm^{-1} ' de Si-O fonksiyonel grubuna ait pik oluşumu görülmüştür.

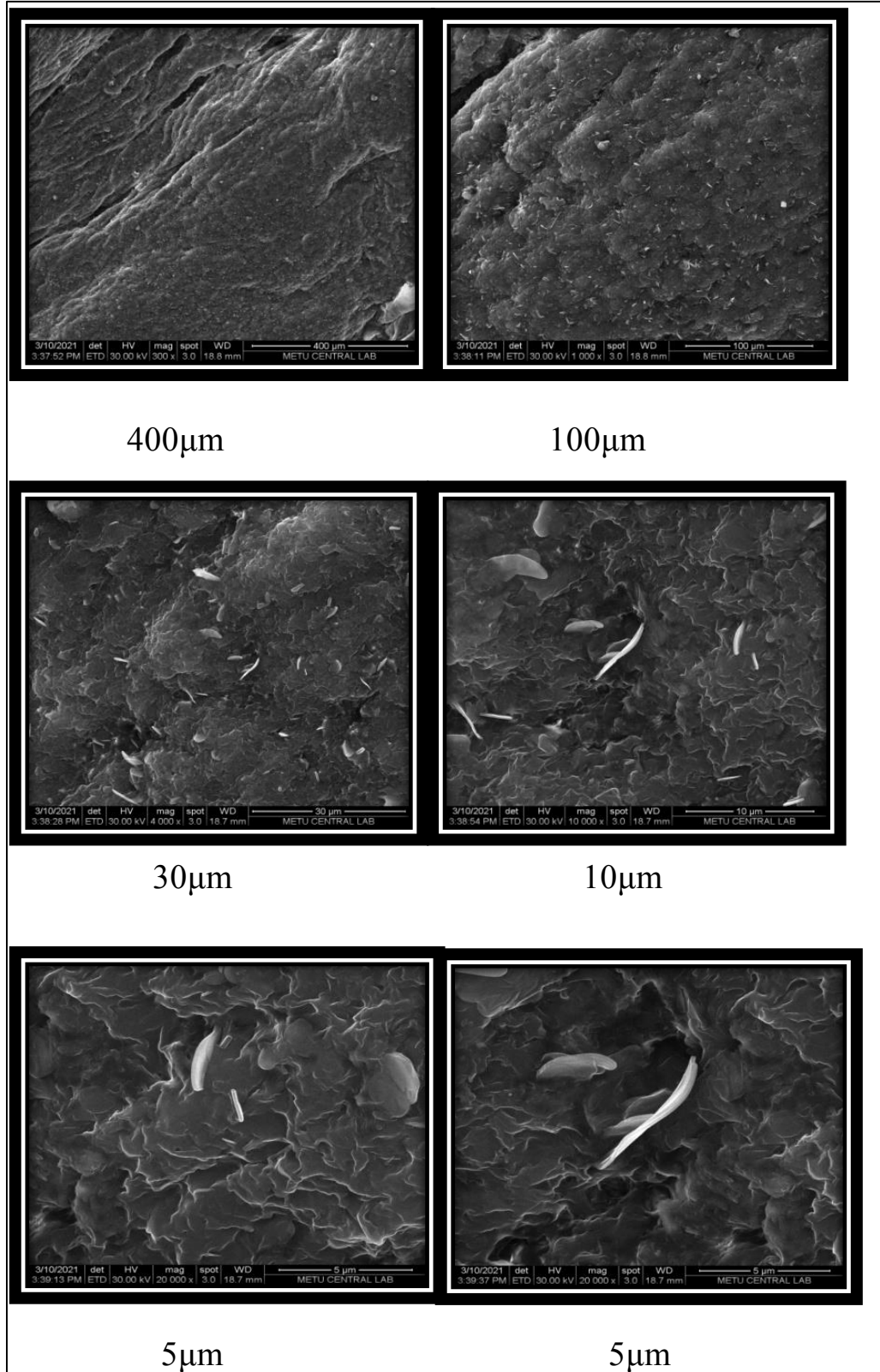
Polilaktik asitten (PLA) gelen C-H bağı gerilme bölgesine ait pikler ise 2854 cm^{-1} ve 2925 cm^{-1} 'de gözlenmiştir [50]. Yapıda polimer varlığını ispatlayan 1453 cm^{-1} aromatik C=C bağı gerilimine ait piklerdir. Polilaktikasit içerisindeki ester fonksiyonel grubuna ait C=O bağı gerilmesi $1672, 1755\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür [45]. B katkılı spektrumlara ait pik pozisyonları Çizelge 6.8' de özetlenmiştir.

Çizelge 6. 8. B katkılı nanokompozitlerin spektrumlarına ait pik pozisyonları

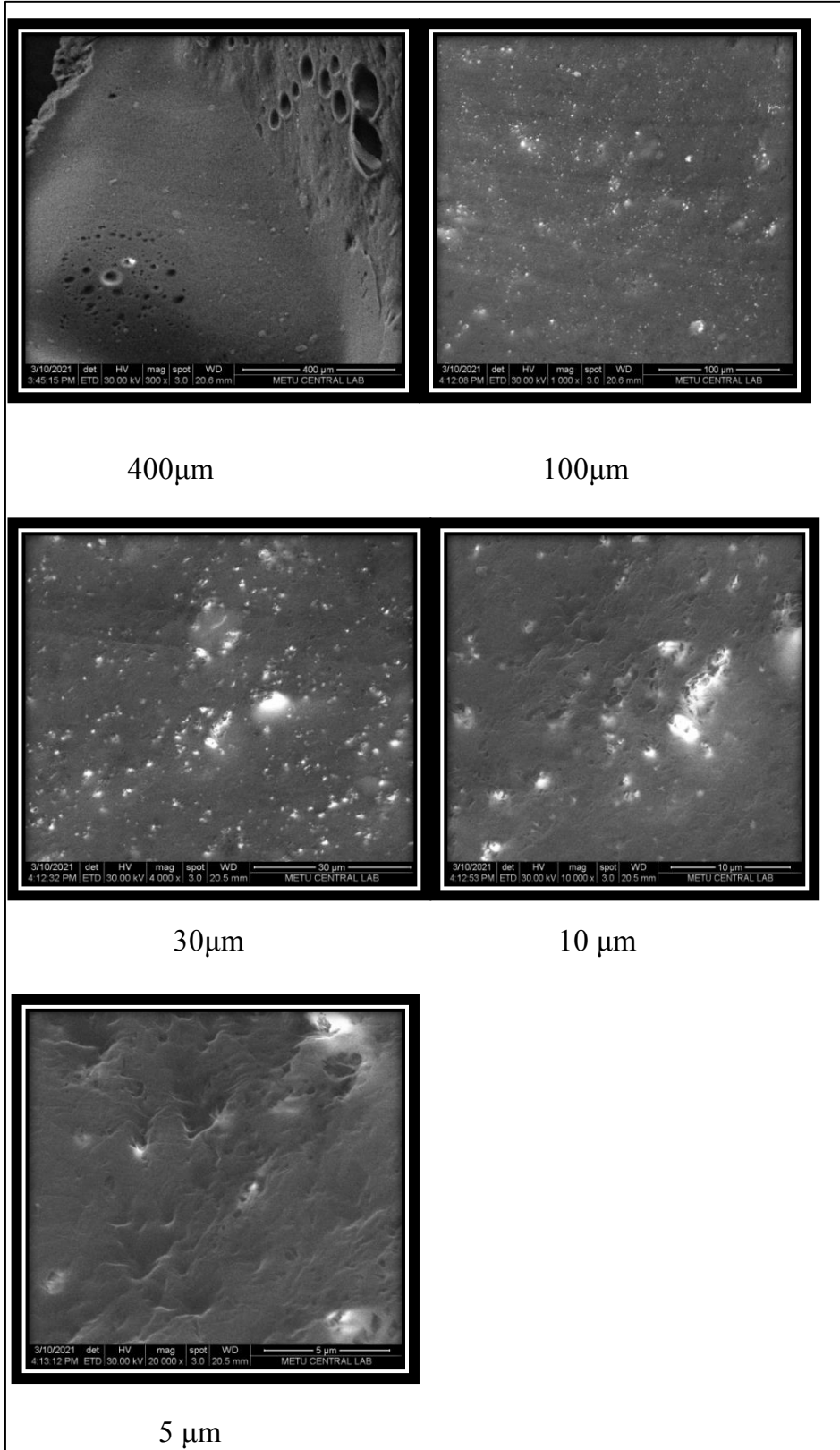
Bağ	Dalga Sayısı (cm^{-1})	
	Deneysel	Literatür
C-H gerilmesi	2854, 2925	2800-2970
C-H bükülmesi	1085, 1044	650-1100
C=C gerilmesi (Aromatik Halka)	1453	1450-1600
C=O gerilmesi	1672, 1755	1650-1870
C-O-C gerilmesi	1267	1000-1300
Si-O	698	600-775
Al-O	755	700-757

6.3.7. Nanokompozitlere ait SEM analizi sonuçları

Numunelerin yüzeylerinin yapısal özellikleri incelenmek üzere ODTÜ MERLAB'da, QUANTA 400F Field Emission SEM cihazı kullanılmıştır. Resim 6.2 ve Resim 6.3'de In-situ ve çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen kütlece %10 HNT katkılı PS/PLA/HNT nanokompozitinin SEM görüntüleri verilmiştir.



Resim 6.2. In-situ yöntemiyle üretilen PS/PLA/HNT (%10) nanokompozitine ait SEM görüntü



Resim 6.3. Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen PS/PLA/HNT (%10) nanokompozitine ait SEM görüntüleri

Üretim yöntemleri kıyaslandığında in-situ yöntemiyle üretilen nanokompozitlere ait SEM görüntüleri incelendiğinde organokil katkıların polimer malzemede dağılımı net bir şekilde gözlenmektedir fakat çözeltide harmanlama yönteminde dağılmış yapının varlığı net bir şekilde görülememektedir. In-situ yöntemiyle üretilen PS/PLA/B (%10), PS/PLA/B (%5), PS/PLA/HNT (%5) ve çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen PS/PLA/B (%10) nanokompozitlerine ait SEM görüntüleri EK-6’da verilmiştir.

6.3.8. Sertlik analizi sonuçları

In-situ ve çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen kütlece %5 ve %10 halloysit ya da bentonit içeren PS/PLA/HNT ve PS/PLA/B nanokompozitlerin sertlik ölçümleri Bareiss HPE II marka Shore D sertlik cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Nanokompozitlerin mekanik dayanımlarını kıyaslamak için sertlik sonuçları Çizelge 6.9’da gösterilmiştir.

Çizelge 6. 9. Shore D Sertlik Sonuçları

Yöntem	Numune	Shore D Sertlik
Emülsiyon Polimerizasyonu	PS	13,3
	PS/PLA	14,4
Çözeltide Harmanlama	PS/PLA/B(%5)	14,5
	PS/PLA/B(%10)	16,0
	PS/PLA/HNT(%5)	14,6
	PS/PLA/HNT(%10)	22,5
In-Situ	PS/PLA/B(%5)	20,3
	PS/PLA/B(%10)	25,8
	PS/PLA/HNT(%5)	23,0
	PS/PLA/HNT(%10)	28,4

Sonuçlar incelendiğinde nanokompozitlerin mekanik dayanımlarının saf polimerlere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Sertlik ölçüm sonucunda; kil oranı arttıkça sertlik değerlerinin arttığı ve bu durumda malzemenin mekanik dayanımının arttığı görülmüş olup aynı zamanda bentonite kıyasla halloysit kil katkılı nanokompozitlerin sertlik değerlerinin daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır. Halloysit (HNT) kil katkılı nanokompozitlerin ağırlıkça yüzdeleri karşılaştırıldığında %10 HNT içeriğine ait nanokompozitin mekanik dayanımının daha yüksek olduğu görülmüştür. Shore D tablosunda yöntemler kıyaslandığında ise in-situ metodunun kullanıldığı numunelerin sertlik değerlerinin daha büyük olduğu gözlenmiştir.

6.4. Biyobozunurluk Sonuçları

Biyobozunurluk işlemi için hazırlanan numuneler, naylon file içerisinde 6 cm derinliğe gömülerek biyobozunmaya bırakılmıştır. Altı ay boyunca izlenen numuneler iki ayda bir topraktan çıkarılmış ve tartılarak numunelere ait kütle kaybı belirlenmiştir.

Sentezlenen nanokompozitlerin hepsi iki farklı çeşitteki toprak tiplerine gömülürken, çözeltide harmanlama yöntemiyle oluşturulan nanokompozitler Tekirdağ'ın üç farklı köyünden alınan ve toprak analizleri Toprak Mahsulleri ofisinde yaptırılan topraklara gömülmüştür. Satın alınan kaktüs toprağı ve humuslu toprak analizlerinin aynısı Naip, Karacakılavuz ve Nusratlı köyünden alınan topraklar içinde yapılmış olup, kaktüs ve humuslu toprağın özellikleri Çizelge 6.10'da, Tekirdağ toprak analiz sonuçları EK-7' de verilmiştir. Üretilen nanokompozitler ve gömüldükleri toprak çeşitleri numune numaraları ile birlikte Çizelge 6.11'de verilmiştir.

Çizelge 6.10. Kaktüs toprağı ve humuslu toprağın özellikleri

Toprak Adı	Toprak Özellikleri					
	pH (20°C)	Elektriksel İletkenlik (Ec)	Toplam Azot (NO ₃ -N)	Toplam Fosfor (P)	Toplam Potasyum (K)	Toplam Kalsiyum (Ca)
Humus katkılı toprak	5,5-6	1-1,2 mmhos/cm	40-50 mg/kg,	15-20 mg/kg,	70-100 mg/kg,	Ca:40-60 mg/kg,
Kaktüs toprağı	5-7,5	1 mmhos/cm	100000 mg/kg,	2000 mg/kg,	3200 mg/kg,	2200 mg/kg

Çizelge 6.11. Numuneler ve gömüldükleri toprak çeşitleri

Numune No	Numune Adı	Toprak Çeşitleri				
		Kaktüs Toprağı	Humuslu Toprak	Naip Köyü Kiraz Bahçesi	Karacakılavuz Köyü	Nusratlı Köyü
01	PS/PLA	X				
02	PS/PLA		X			
03	In-situ PS/PLA/B(%5)	X				
04	In-situ PS/PLA/B(%5)		X			
05	In-situ PS/PLA/B(%10)	X				
06	In-situ PS/PLA/B(%10)		X			
07	In-situ PS/PLA/HNT(%5)	X				
08	In-situ PS/PLA/HNT(%5)		X			
09	In-situ PS/PLA/HNT(%10)	X				
10	In-situ PS/PLA/HNT(%10)		X			
11	Çözeltide Harmanlama PS/PLA/B(%5)	X				

Çizelge 6.11. (devam) Numuneler ve gömüldükleri toprak çeşitleri

12	Çözeltide Harmanlama PS/PLA/B(%5)		X			
13	Çözeltide Harmanlama PS/PLA/B(%5)			X		
14	Çözeltide Harmanlama PS/PLA/B(%5)					X
15	Çözeltide Harmanlama PS/PLA/B(%10)	X				
16	Çözeltide Harmanlama PS/PLA/B(%10)		X			
17	Çözeltide Harmanlama PS/PLA/B(%10)			X		
18	Çözeltide Harmanlama PS/PLA/B(%10)					X
19	Çözeltide Harmanlama PS/PLA/HNT(%5)	X				
20	Çözeltide Harmanlama PS/PLA/HNT(%5)		X			
21	Çözeltide Harmanlama PS/PLA/HNT(%5)				X	
22	Çözeltide Harmanlama PS/PLA/HNT(%5)					X
23	Çözeltide Harmanlama PS/PLA/HNT(%10)	X				
24	Çözeltide Harmanlama PS/PLA/HNT(%10)		X			
25	Çözeltide Harmanlama PS/PLA/HNT(%10)				X	
26	Çözeltide Harmanlama PS/PLA/HNT(%10)					X

Altı ay boyunca belirli periyotlarla sulanan ve her iki ayda ölçümleri alınan numunelerin tartım sonuçları numune numaraları ile birlikte Çizelge 6.12’de verilmiştir.

Çizelge 6.12. Numunelerin tartım sonuçları

Numune No	İlk tartım (g)	2.Ay tartım (g)	4.Ay tartım (g)	6.Ay tartım (g)	Kütle Kaybı (%)
01	1,50707	1,42588	1,41396	1,40190	6,98
02	1,34726	1,29891	1,26414	1,23059	8,66
03	0,83796	0,81449	0,81032	0,80555	3,87
04	0,97494	0,94268	0,93854	0,93350	4,25
05	1,89699	1,58761	1,49873	1,40150	26,12
06	1,34810	1,27306	1,21643	1,14714	14,90
07	1,73650	1,36021	1,29740	1,25309	27,84
08	1,20636	1,15113	1,11569	1,07140	11,19
09	1,10429	0,97486	0,95427	0,93660	15,18

Çizelge 6.12. (devam) Numunelerin tartım sonuçları

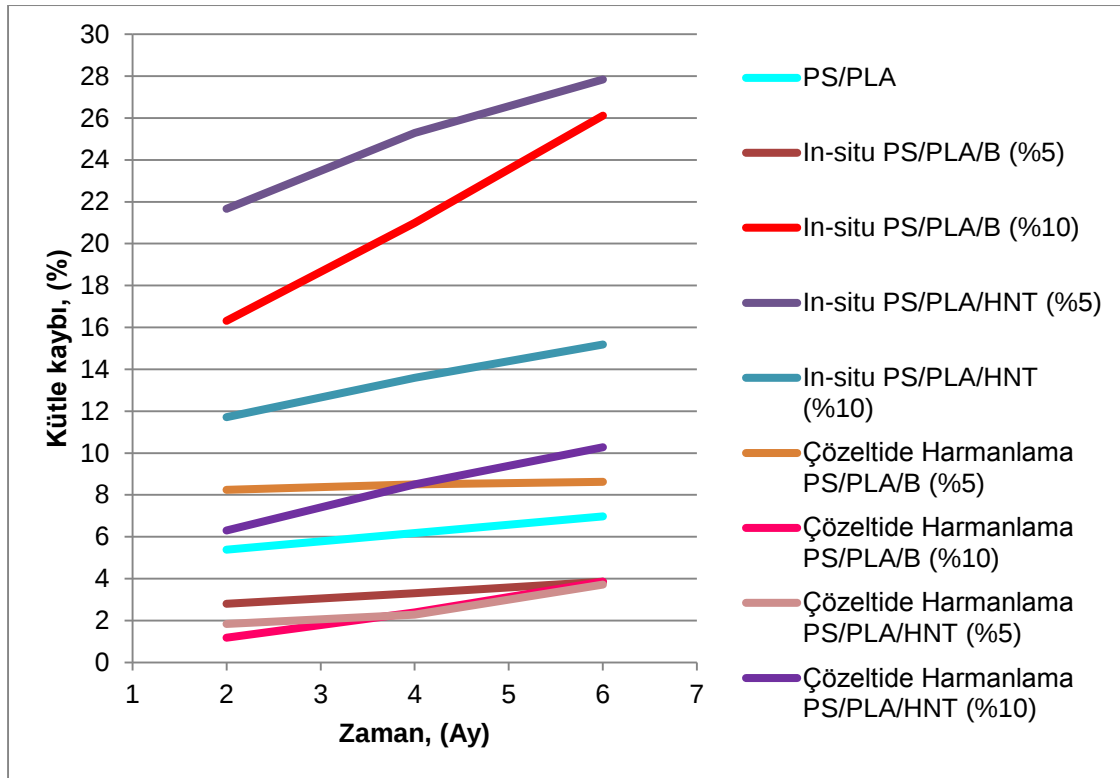
10	1,27544	1,19468	1,10794	1,02714	19,47
11	0,85803	0,78726	0,78512	0,78410	8,62
12	0,93803	0,87284	0,86987	0,86420	7,87
13	0,91974	0,86670	0,86523	0,86235	6,24
14	0,82895	0,80325	0,79354	0,78859	4,87
15	0,90716	0,89649	0,88549	0,87222	3,85
16	0,71418	0,68588	0,67526	0,66399	7,03
17	0,57076	0,56497	0,54198	0,52474	8,06
18	0,63342	0,60258	0,60103	0,59955	5,35
19	0,85608	0,84042	0,83657	0,82426	3,72
20	0,73816	0,72436	0,72365	0,72035	2,41
21	0,97862	0,96933	0,96241	0,95107	2,82
22	0,58125	0,55525	0,54068	0,52940	8,92
23	0,85732	0,80332	0,78452	0,76920	10,28
24	0,69870	0,68383	0,67549	0,66622	4,65
25	0,95342	0,87164	0,86925	0,86569	9,20
26	1,03931	0,96995	0,92379	0,89840	13,56

Oluşturulan Çizelge 6.12'den de görüldüğü gibi, toprağa gömülen her numune için biyobozunma söz konusudur. Kaktüs toprağı ve humuslu toprağa gömülen nanokompozitler; eklenen organokil çeşidi, üretim yöntemleri ve toprak tiplerine göre kıyaslanmıştır. Eklenen organokil çeşitlerine göre kıyaslama yapıldığında HNT içeren numunelerin daha fazla biyobozunmaya uğradığı görülmüştür. Üretim yöntemlerine göre kıyaslama yapıldığında in-situ yöntemiyle üretilen nanokompozitlerde daha fazla biyobozunma görülmüştür. İki toprak tipi kıyaslandığında ise kaktüs toprağı kullanılan numunelerde daha fazla biyobozunma görülmüştür. En fazla biyobozunma oranı %27,83 ile kaktüs toprağında olan %5 HNT katkılı numunede görülmüştür. Tekirdağ'dan üç köyden (Naip Köyü, Karacakılavuz Köyü, Nusratlı Köyü) alınan toprak tiplerine ise sadece çözeltide harmanlama yöntemiyle elde edilen nanokompozitler konulmuş ve biyobozunma sonuçlarından en çok bozunmanın %13,56 ile Nusratlı köyünden alınan toprakta %10 HNT katkılı numunede olduğu görülmüştür.

Biyobozunurluk sırasında toprakta bulunan mikroorganizmalar sayesinde gerçekleşen parçalanmalar; nem, sıcaklık gibi faktörlerden etkilenmektedir. Bu yüzden toprağın belirli periyotlarla sulanmasına ve güneş ışığına maruz kalmasına dikkat edilmiştir. PLA'nın toprak içerisinde parçalanması sırasında PLA'ya ait zincirlerin hidroliz olmasıyla düşük molekül ağırlıklı zincirler oluşur ve bu zincirler en son aşamada CO₂, humus ve suya

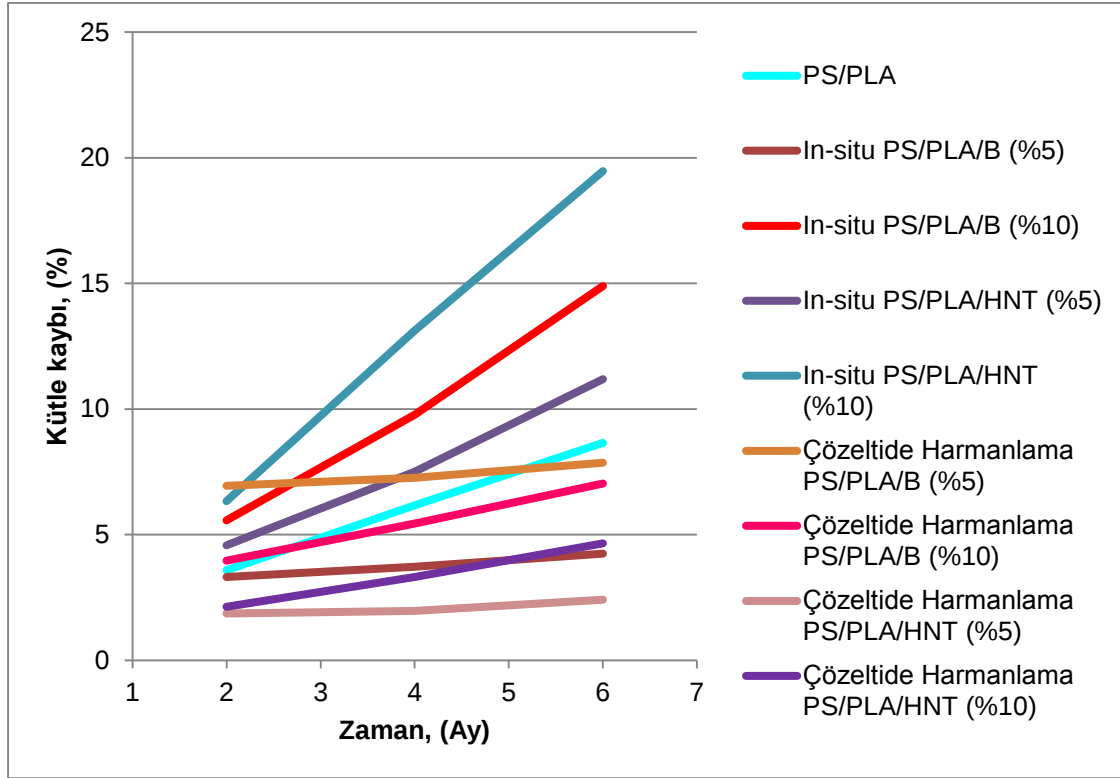
dönüşürler. Böylelikle PLA matrisinin hidrolizine yardımcı herhangi bir unsur PLA'nın toprak içerisindeki bozunmasını arttırabilir. PLA'nın yapısında bulunan ester gruplarının hidrolizi modifiye olmuş killerin içerisinde bulunan hidroksil (-OH) grupları sayesinde hızlanmaktadır. Killerin yapısında su tutması bozunmayı hızlandıran etmenlerdendir, bu nedenle kil miktarının artmasıyla biyobozunurluk artmıştır [50].

Biyobozunmaya bırakılan numunelerin toprak çeşitlerine göre kütle kaybı-zaman grafiği çizilmiştir. Kaktüs toprağına gömülen numunelere ait grafik Şekil 6.9'da, humuslu toprağına gömülen numunelere ait grafik Şekil 6.10'de verilmiştir.



Şekil 6.9. Kaktüs toprağına gömülen numunelerin kütle kaybı-zaman grafiği

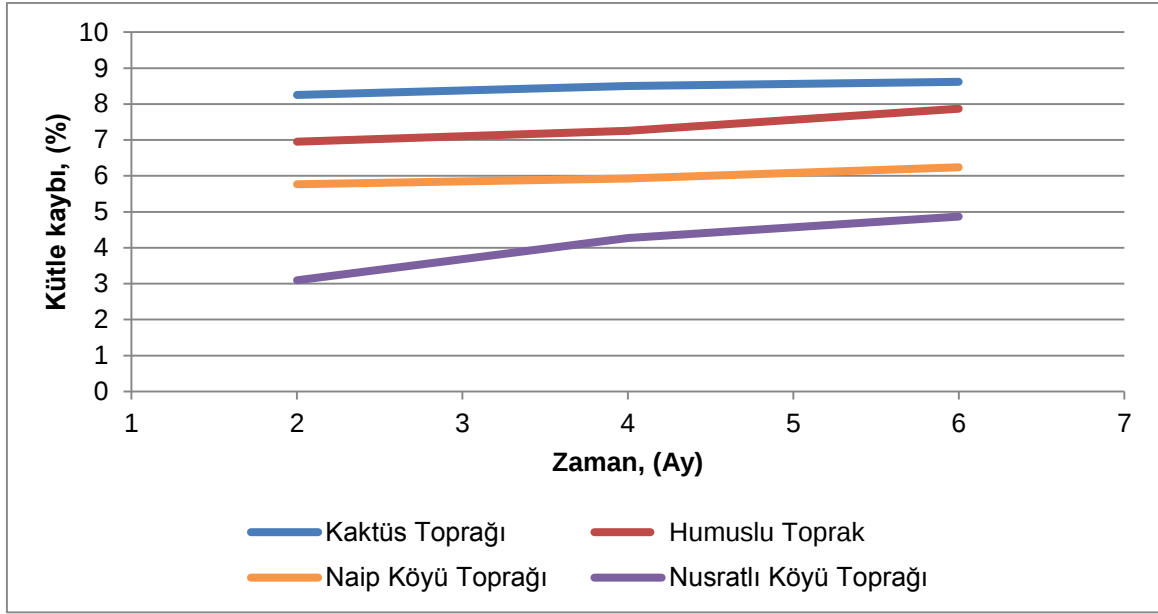
Kaktüs toprağına gömülen numunelerin kütle kaybı-zaman grafiğine bakıldığında en çok biyobozunmaya uğrayan %27,83 biyobozunma oranı ile in-situ üretim yöntemiyle üretilen PS/PLA/HNT (%5) numunesine ait olduğu görülmüştür.



Şekil 6.10. Humuslu toprağa gömülen numunelerin kütle kaybı-zaman grafiği

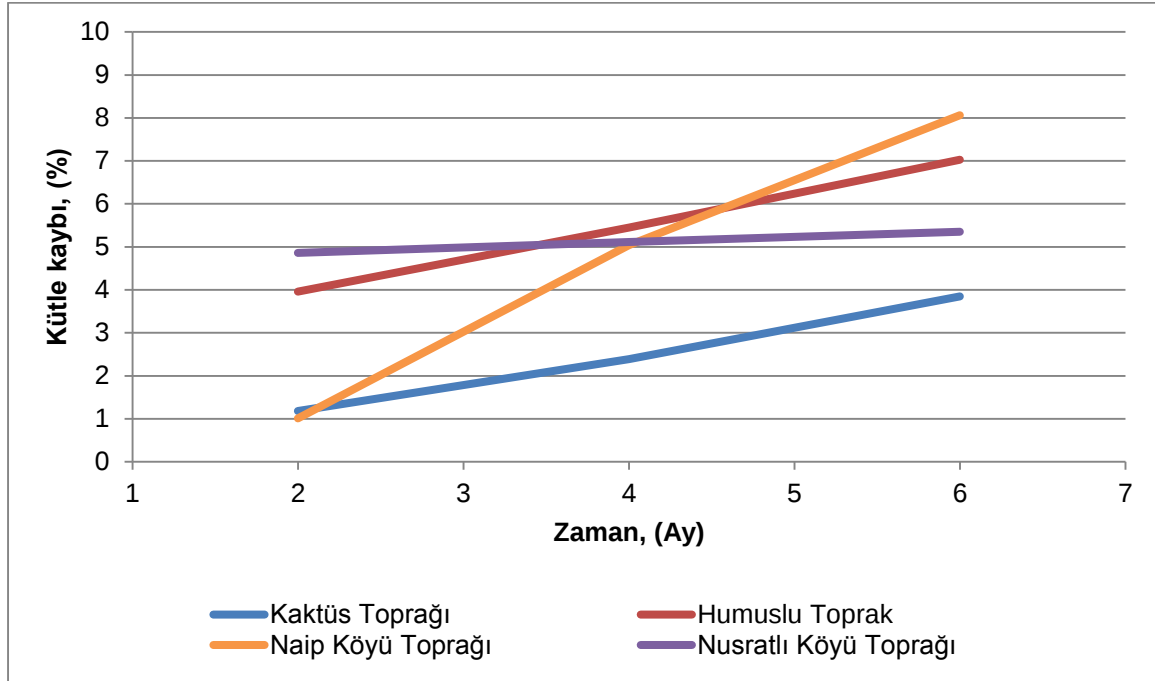
Humus bakımından zengin toprağa gömülen numunelerin kütle kaybı-zaman grafiğine bakıldığında en çok biyobozunmaya uğrayan %19,47 biyobozunma oranı ile in-situ üretim yöntemiyle üretilen PS/PLA/HNT (%10) numunesine ait olduğu görülmüştür.

Biyobozunmaya uğrayan çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen nanokompozitlerin kütle kaybı-zaman grafiği Şekil 6.11, 6.12, 6.13 ve 6.14’de verilmiştir.



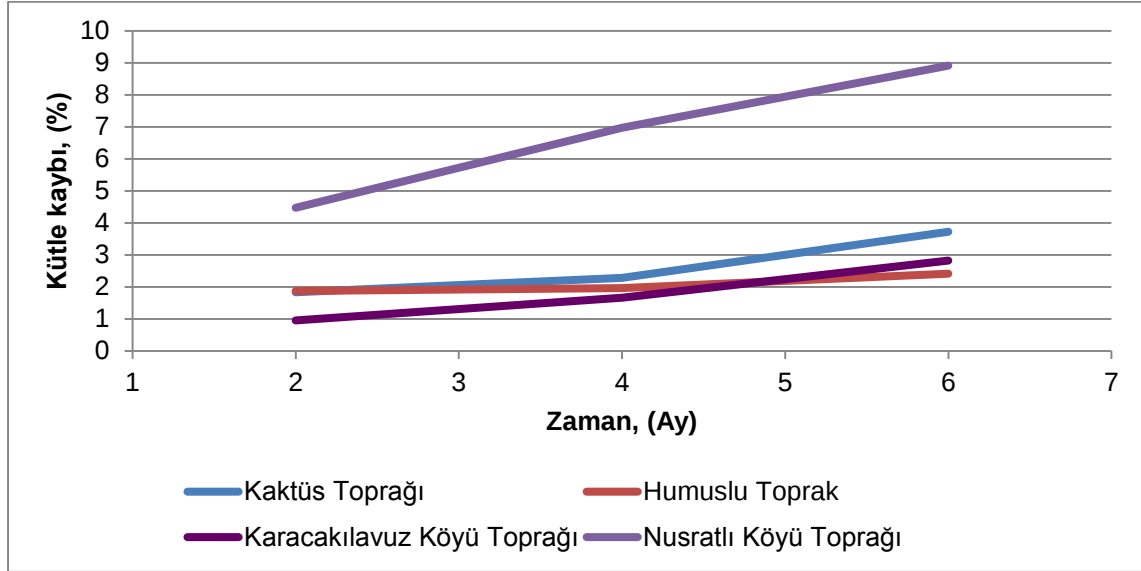
Şekil 6.11. Çözelti harmanlama yöntemiyle üretilen PS/PLA/B (%5) numunesine ait kütle kaybı-zaman grafiği

Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen PS/PLA/B (%5) numunesine ait kütle kaybı-zaman grafiğine bakıldığında en çok kütle kaybının kaktüs toprağına gömülmüş numunede olduğu görülmektedir.



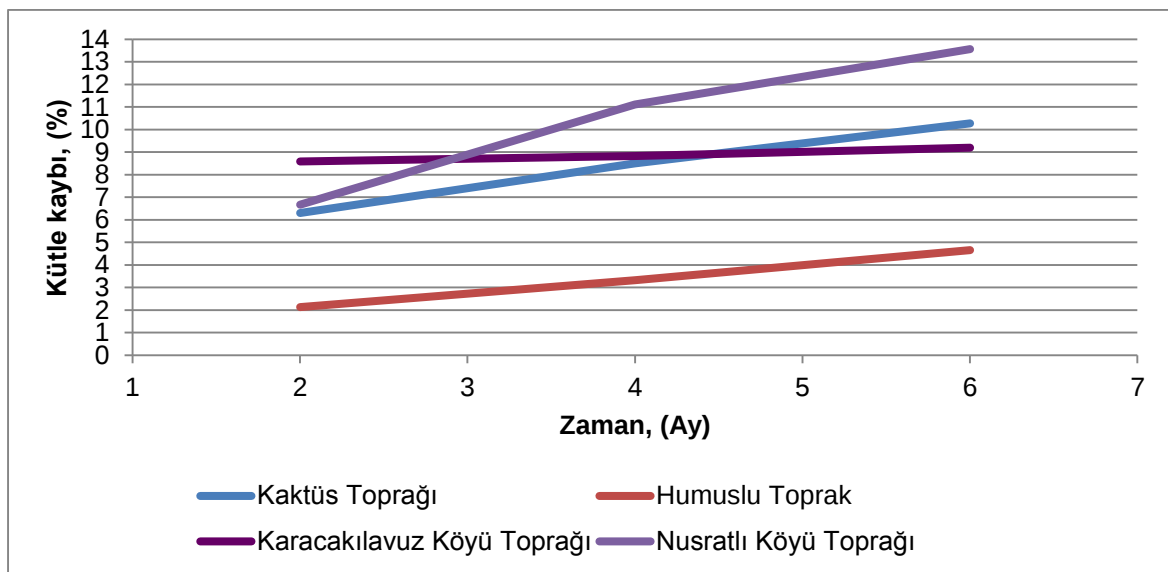
Şekil 6.12. Çözelti harmanlama yöntemiyle üretilen PS/PLA/B (%10) numunesine ait kütle kaybı-zaman grafiği

Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen PS/PLA/B (%10) numunesine ait kütle kaybı-zaman grafiğine bakıldığında en çok kütle kaybının naip köyü toprağına gömülmüş numunede olduğu görülmektedir.



Şekil 6.13. Çözelti harmanlama yöntemiyle üretilen PS/PLA/HNT (%5) numunesine ait kütle kaybı-zaman grafiğı

Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen PS/PLA/HNT (%5) numunesine ait kütle kaybı-zaman grafiğine bakıldığında en çok kütle kaybının nusratlı köyü toprağına gömülmüş numunede olduğu görülmektedir.



Şekil 6.14. Çözelti harmanlama yöntemiyle üretilen PS/PLA/HNT (%10) numunesine ait kütle kaybı-zaman grafiğı

Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen PS/PLA/HNT (%10) numunesine ait kütle kaybı-zaman grafiğine bakıldığında en çok kütle kaybının nusratlı köyü toprağına gömülmüş numunede olduğı görölmektedir.

7. SONUÇLAR

Bu yüksek lisans tez çalışmasında; ilk olarak emülsiyon polimerizasyon yöntemiyle ve iki farklı nanokompozit üretim methoduyla (çözeltide harmanlama yöntemi ve in-situ üretim yöntemi), %5 ve %10 olmak üzere nano boyutlu katkı malzemeleri içeren PS/HNT ve PS/B nanokompozitleri sentezlenmiştir. Polimerizasyon reaksiyonunda başlatıcı olarak BPO kullanılmıştır ve başlatıcı/monomer molar oranı 1/200 alınmıştır. BPO kullanılmadan önce saflaştırılma işlemine tabii tutularak nemin uzaklaştırılması ve safsızlıkların arındırılması sağlanmıştır. Başlatıcı olarak seçilen BPO ve emülsiyonlaştırıcı olarak kullanılan SDS (monomere göre kütlece %3 oranında) tüm deneylerde eşit miktarda kullanılmıştır. Deneyler, karıştırıcılı mantolu ısıtıcıda, 80°C sıcaklıkta, dört boyunlu reaktör içerisinde 5 saat boyunca saflaştırılmış BPO + SDS +stiren+ deiyonize su kullanılarak emülsiyon polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir.

Nanokompozitlerin sentezlenmesinde takviye edici olarak kullanılan HNT, DMSO ile modifiye edilmiş ve B ise kullanılmadan önce CTAB ile modifiye edilmiştir. Bu sayede polimer içerisindeki dağılım iyileştirilmiş ve nanomalzemeler hidrofilik halden organofilik hale getirilmiştir. Modifikasyonun başarısı XRD analizi ile gözlenmiştir.

Modifiye edilen HNT ve B tabakaları arasındaki mesafenin ne kadar açıldığı daha önce yapılmış olan benzer çalışmalarda [46,19] XRD analiz sonuçları ile değerlendirilmiştir. B için tabakalar arası mesafe 16,51 Å iken CTAB ile modifiye edilmiş B’de tabakalar arası mesafe 33,80 Å olduğu görülmüştür [46]. Diğer bir katkı olan HNT için ise tabakalar arası mesafe 7.486 Å iken DMSO ile modifiye edilmiş, HNT’de tabakalar arası mesafe 11,199 Å olduğu görülmüştür [19]. Modifikasyon sonucunda halloysit ve bentonit katmanlarının sırasıyla yaklaşık olarak 1,5 ve 2 kat açıldığı ve modifikasyon işleminin başarı ile sonuçlandığı XRD analizi ile görülmüştür [46,19].

Kütlece farklı yüzdelere sahip (%5 ve %10) HNT ve B içeren PS/HNT ve PS/B nanokompozitleri in-situ ve çözeltide harmanlama yöntemleri ile sentezlenmiştir. Üretilen nanokompozitlerin sentezi sırasında reaktörden düzenli bir şekilde alınan numuneler kullanılarak yüzde monomer dönüşüm hesapları yapılmış ve viskozite ortalama molekül ağırlıkları tayin edilmiştir.

In-situ yöntemi ile üretilen farklı yüzdelerde B ve HNT takviyesi içeren nanokompozitlerin yüzde monomer dönüşüm sonuçları incelendiğinde; saf polimere göre kil içeren nanokompozitlerin yüzde monomer dönüşümlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Nanokompozit yapısındaki B miktarının artması ile yüzde monomer dönüşümü doğru orantılı bir şekilde artarken, diğer bir takviye malzemesi olan HNT'nin kullanım oranına bağlı olarak artışlar değişmiştir.

Tez çalışmasında saf PS ve in-situ yöntemiyle sentezlenen nanokompozitlere ait viskozite ortalama molekül ağırlık tayini için termostatlı su banyosu düzeneği içerisinde Ubbelohde viskozimetresi kullanılmıştır. Polistiren için çözücü olarak toluen seçilmiştir. Viskozite ortalama molekül ağırlık deneyleri 25°C'de yapılmıştır. Viskoziteyi etkileyen parametrelerden biri olan sıcaklığın, sistemde sabit kalmasına dikkat edilmiş, PS ve nanokompozitlere ait viskozite ortalama molekül ağırlıkları hesaplanmış ve nanokompozitlerin saf PS'ye göre daha düşük molekül ağırlığına sahip olduğu görülmüştür. Buna sebep olarak; saf polimer uzun zincir yapısına sahipken, polimerizasyon reaksiyonu ortamına eklenen kil, nanotüp gibi takviye edicilerin polimerlerde uzun zincir oluşumuna engel olması gösterilmektedir. Bu nedenle meydana gelen nanokompozit yapıların zincir uzunluğu polimerle kıyasla daha kısadır ve böylelikle nanokompozitler saf PS'ye göre daha düşük molekül ağırlıklarına sahiptir. Takviye edicilerin eklenmesiyle daha kısa zincirli yapıların oluşmasının yanı sıra nanokompozit malzemenin mekanik dayanımı artar.

Üretilen nanokompozitlerin termal dayanımı hakkında bilgi edinmek için TGA analizleri yapılmıştır. Bu analiz sayesinde malzemelerin bozunma başlangıç ve bozunma bitiş sıcaklıkları, bozunmadan kalan madde miktarları ve %50 kütle kaybı sıcaklıkları elde edilen eğrilerinden tespit edilmiştir. TGA analizlerinde, çözeltide harmanlama yöntemiyle sentezlenen nanokompozitlerde yapıya katılan HNT ve B miktarının artışının, bozunmaya başlama sıcaklığını arttırdığı ve bozunmadan kalan madde miktarını arttırdığı görülmüştür. Ayrıca yapıya eklenen HNT'nin B'ye göre termal dayanımı daha çok arttırdığı gözlemlenmiştir.

Emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile üretilen PS/PLA nanokompozitine bakıldığında başlangıç bozunma sıcaklığı 345 °C civarında olduğu görülmüş ve PS/PLA nanokompozitine kıyasla in-situ yöntemiyle üretilen HNT içerikli nanokompozitler için

başlangıç bozunma sıcaklığının daha yüksek sıcaklıklarda seyir ettiği gözlemlenmiştir. B için ise %10 katkılı nanokompozitin başlangıç bozunma sıcaklığı PS/PLA kıyasla daha yüksekken %5 B içerikli nanokompozitin başlangıç bozunma sıcaklığının düştüğü görülmektedir. Ayrıca HNT içerikli nanokompozitlerin diğer nanokompozitlere kıyasla bitiş bozunma sıcaklığının daha yüksek olduğu görülmüştür. Böylelikle B' e kıyasla nanokompozite HNT eklemenin termal dayanımı az da olsa arttırdığı görülmüştür. Termal dayanımın kil oranına bağlı olarak değiştiğini söyleyen Shimpi ve arkadaşları [51] yapmış olduğu çalışmada farklı oranlarda PLA (%10-%30) ve farklı oranlarda modifiye edilmiş montmorillonit (OMMT) kullanarak PS/PLA ve PS/PLA/OMMT nanokompozitlerini hazırlamışlardır. Üretilen nanokompozitlerin termal davranışları TGA ile analiz edilmiş ve analiz sonucunda PS/PLA/OMMT nanokompozitlerinin termal stabilitesinin artan OMMT konsantrasyonu ile arttığı görülmüştür. Böylelikle nanokompozit içerisindeki kil miktarının artmasıyla nanokompozitlerin termal kararlılığının arttığını ispatlamışlardır.

DSC analizinde, ısıtma-soğutma-ısıtma işlemleri sırasında gerçekleşen faz geçişleri sonucunda T_g (camsı geçiş sıcaklığı), T_c (kristalizasyon sıcaklığı), T_m (erime sıcaklığı) değerleri elde edilmiştir. Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen %10 HNT içeren nanokompozite ait DSC grafiği incelendiğinde T_g 99,60 °C, T_c 158,34 °C olarak okunmuştur. Grafiğe bakıldığında T_m (168°C) sıcaklığında gözükken çift piklerin varlığının sebebi saf PS ve PLA'nın erime sıcaklıklarının birbirine yakın değerlerde olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen %10 B içeren nanokompozite DSC eğrileri incelendiğinde T_g görülmemiş T_m 122.73 °C olarak okunmuştur. Camsı geçiş sıcaklığının grafik üzerinde kaybolmuş gibi gözükmesinin interkalasyondan kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca PS/PLA/B (%10) nanokompozitinde T_c kristalleşme sıcaklığının olmadığı görülmüştür. Buna sebep olarak PS uzun zincirinin PLA'nın kristalleşmesini engellediği ya da polimer içerisine dağılmış kil tabakalarının polimer zincirinin hareketini kısıtlamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Literatürde DSC analizi sonucunda kristalizasyon sıcaklığı görünmeyen ya da çift tepeli erime sıcaklığı piklerine sahip olan çeşitli çalışma sonuçları bulunmaktadır. Şengül [48] yaptığı çalışmada halloysit, bentonit ve montmorillonit olmak üzere üç farklı çeşit kil kullanarak PLA/tabakalı silikat kompozitlerini çözelti döküm yöntemi ile hazırlamıştır. %1, %3, %5 ve %10 oranlarında kil içeren nanokompozitlere ait termal dayanım hakkında

bilgi DSC analizi ile elde edilmiştir. PLA/HNT %5, PLA/B %5 numunelerinin DSC eğrilerinde T_g görülmemiş olup bu duruma interkalasyonun sebep olduğu vurgulanmıştır. Şengül, DSC analizi sonucunda elde ettiği çift tepeli erime sıcaklığı pikinin PS ve PLA'nın erime sıcaklıklarının birbirine yakın olmasından kaynaklandığını belirtmiştir.

Her iki üretim yöntemiyle üretilen %10 HNT ve % 10 B içerikli nanokompozitler için yapısal özellikler FTIR analizi ile değerlendirilmiştir. HNT katkılı nanokompozitlere ait yapılan FTIR analizleri sonucunda; polistiren varlığını gösteren 3026 cm^{-1} gözlenen aromatik C-H bağı gerilmesi ve 1452 cm^{-1} 'de görülen aromatik halkadaki C=C bağı gerilmesidir. Ayrıca polistirene C-H bükülmesi sırasıyla 1085 cm^{-1} civarlarında gözlenmiştir.

HNT'nin yapıya katılması ile 698 cm^{-1} 'de Si-O bağına, 755 cm^{-1} 'de Al-O bağına ait pikler görülmüştür. Polilaktikasit içerisindeki ester fonksiyonel grubuna ait C=O bağı gerilmesi 1670 ve 1753 cm^{-1} 'de, C-O-C gerilmesinden kaynaklı pik ise 1183 cm^{-1} civarında görülmüştür. HNT' den gelen piklere ait verilerin yer aldığı Lin ve arkadaşlarının [6] yaptığı bir çalışmada, emülsiyon polimerizasyonu ile üretilen PS/HNT nanokompozitlerinin FTIR sonuçları incelendiğinde, C-H gerilmesine ait pikler $2840\text{-}2920\text{ cm}^{-1}$ 'de ayrıca HNT' ye ait Si-O karakteristik piki $1113\text{-}1032\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında görülmüştür.

B katkılı nanokompozitlere ait yapılan FTIR analizleri sonucunda; bentonite ait olan karakteristik pikler Si-O ve Al-O fonksiyonel gruplarına ait pikler olup sırasıyla 698 cm^{-1} ve 755 cm^{-1} 'de görülmüştür. Polilaktikasit içerisindeki ester fonksiyonel grubuna ait C=O bağı gerilmesi 1672 , 1755 cm^{-1} 'de görülmüştür. 2854 cm^{-1} ve 2925 cm^{-1} 'de polilaktik asitten gelen C-H bağı gerilme bölgesine ait pikler gözlenmiştir. Yapıda polimer varlığını ispatayan aromatik C=C bağı gerilimine ait pik 1453 cm^{-1} 'de görülmüştür.

Ortaya çıkan nanokompozitlerin stabilitesini ve özelliklerini iyileştirmek için kil miktarının ve sonikasyon süresinin süreç üzerindeki etkilerini araştıran Buruga ve arkadaşları [8] başlatıcı olarak KPS, emülsiyon yapıcı olarak SDS kullanarak ultrason destekli emülsiyon kopolimerizasyonu ile Poli(stiren-ko-metilmetakrilat)-HNT nanokompozitleri hazırlamış ve kullandıkları nanomalzemenin polimer matrisi içerisindeki dağılımını SEM analizi ile gözlemlemişlerdir. Analiz sonuçları HNT'nin çubuk şeklindeki yapısını göstermiş ve

ultrason kullanılmadan sentezlenen numunelerde topaklanma olduğunu göstermiştir. Ayrıca ultrason süresinin de polimer matrisindeki dağılımı etkilediği görülmüştür. 30 dakikalık ultrasona tabi tutulan numunede partiküller iyi dağılım göstermezken, 60 dakikalık bir sonikasyona maruz bırakılan numunenin analiz sonuçları, dolgunun polimer matrisi içerisindeki dağılımının düzgün olduğunu ortaya koymuştur. Bu çalışmada yapılan SEM analizlerinde HNT'nin çubuklu yapısı gözlemlenmiştir. Ayrıca in-situ yöntemiyle sentezlenen nanokompozitlere ait SEM görüntüleri incelendiğinde HNT'lerin polimer matrisi içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı gözlemlenmiş fakat çözeltide harmanlama yönteminde dağılmış yapının varlığı net bir şekilde görülememiştir. Bentonit katkısı içeren nanokompozitlerde ise çeşitli boyutlarda dağılmış yapının varlığı net bir şekilde görülememektedir. Bunun nedeninin üretilen nanokompozitlerin plaka şeklinde olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü SEM analizleri plaka yapılı malzemeler için net bir görüntü sağlayamamaktadır.

Üretilen nanokompozitlerin mekanik dayanımları Shore-D sertlik analizi ile değerlendirilmiştir. Çözeltide harmanlama ve in-situ yöntemiyle sentezlenen nanokompozitlerin mekanik dayanımlarının saf polimerlere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Nanokompozitlerin içerisindeki kil oranı arttıkça sertlik değerlerinin arttığı ve buna bağlı olarak mekanik dayanımlarının arttığı gözlenmiştir. Kullanılan organokiller kendi arasında kıyaslandığında; bentonite göre halloysit kil katkılı nanokompozitlerin mekanik dayanımı daha çok arttırdığı sonucuna varılmıştır. Üretim yöntemleri kıyaslandığında ise in-situ metodunun kullanıldığı numunelerin sertlik değerlerinin daha büyük olduğu gözlenmiştir. Benzer bir çalışma yapan Özden [3], in-situ yöntemi ve eriyik harmanlama yöntemi olmak üzere iki farklı üretim yöntemi kullanarak ürettiği PS/MMT nanokompozit örneklerinin mekanik, ısı ve yapısal özelliklerini incelemiştir. Mekanik özellikleri hakkında bilgi sahibi olmak için Shore-D sertlik analizleri yapılan numunelerin sertlik değerlerinin kil miktarına bağlı olduğunu ortaya koymuştur. Farklı oranlarda kil içeren (%0,73 ve %1,6) nanokompozitler üretim yöntemlerine göre mekanik özellikler açısından farklılık göstermiş, in-situ yönteminin mekanik özellikler bakımından yüksek kil oranında çok verimli olmadığını görmüştür.

Nikolic ve arkadaşları [4], emülsiyon ve süspansiyon yöntemi ile ürettiği polistiren-nişasta kopolimerlerinin biyobozunurluğunu 6 ay boyunca toprağa gömme yöntemi ile incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada kaktüs toprağı, orkide ve humus bakımından zengin

toprak tiplerine maruz bırakılan numunelerin biyolojik bozunması kütle kaybı olarak incelenmiş ve kaktüs yetiştiriciliğinde kullanılan toprakta en yüksek biyobozunma oranının olduğunu görmüşlerdir. Yaptığımız çalışmada ise biyobozunmanın kütle kaybı olarak incelendiği iki farklı toprak tipi olan kaktüs toprağı ve humus bakımından zengin toprak çeşitleri kullanılmıştır. Toprak içerisinde biyobozunmaya yardımcı olan mikroorganizmalar sıcaklık, nem gibi faktörlerden etkilendiği için biyobozunma için farklı toprak tiplerine bırakılan numuneler güneş ışığına maruz bırakılmış ve belirli periyotlar ile sulanmıştır. Yapıdaki PLA'nın toprak içerisinde parçalanmasıyla PLA'nın yapısında bulunan büyük zincirler hidrolize uğrayarak düşük molekül ağırlıklı zincirler oluşturmuştur ve son olarak bu zincirler humus, CO₂ ve suya dönüşmüştür. Killerin yapısında su tutma özelliğinden dolayı mikroorganizmalar tarafından parçalanmış PLA'nın daha hızlı bir şekilde bozunduğu düşünülmektedir. PLA'nın yapısında bulunan ester gruplarının hidrolizi modifiye olmuş killerin içerisinde bulunan hidroksil (-OH) grupları sayesinde hızlanmaktadır Buna bağlı olarak nanokompozitlerde bulunan kil miktarının artmasıyla biyobozunurluğun arttığı görülmüştür [50]. Her iki ayda bir topraktan çıkarılarak tartılan numunelerin tartımları sonucunda biyolojik bozunmanın en yüksek oranda görüldüğü toprak tipi kaktüs toprağıdır ve en fazla biyobozunma oranı %27,83 ile kaktüs toprağında olan in-situ yöntemiyle üretilen PS/PLA/HNT (%5) numunesinde görülmüştür. Üretim yöntemleri kıyaslandığında ise; in-situ üretim metoduyla üretilen nanokompozitler daha fazla biyobozunmaya uğramıştır.

Tekirdağ'dan üç farklı köyden alınan toprak örneklerine bırakılan çözeltilerde harmanlama yöntemiyle elde edilen nanokompozitlerden en fazla biyobozunmaya uğrayan numunenin %13,56 ile Nusratlı köyü toprağına bırakılan %10 HNT katkılı numune olduğu görülmüştür. Bu numunenin toprak altında kırılması ile kırılan parçalarla artan yüzey alanı sayesinde biyobozunmanın daha fazla gerçekleştiği düşünülmektedir.

Günümüzde değişen tüketim davranışları ve tüm dünyanın mücadele ettiği pandemi döneminde tek kullanımlık plastik malzeme miktarının artmasının yanı sıra ambalajlı ürünlerin daha sık tercih edilmesi nedeniyle atık miktarları doğal kaynaklar üzerinde baskı oluşturmaktadır [52]. Doğal kaynakların verimli kullanılması, oluşan atık miktarlarının önlenmesi, petrol türevli ürünlerin kullanımının azaltılması çevre kirliliği problemlerinin önüne geçilmesi için önemli basamaklardır. Bu sebeple son yıllarda kullanılan plastik ve petrokimyasal kaynaklı ambalaj malzemeleri yerine biyobozunur özellikte ve yenilenebilir

kaynaklardan üretilmiş olan çevre dostu ambalajların kullanımına yönelik birçok çalışma yapılmıştır. Yapılan bu tez çalışmasında, petrol türevli ambalaj malzemelerinin yerine biyobozunur özelliğe sahip, çevre dostu ambalaj malzemesi üretmek için PLA kullanılmıştır. Bu sayede çalışmada petrol türevli olan polistiren polimerinin kullanım miktarının azalması sağlanmış, yapıya katılan killer ile termal, mekanik dayanım sağlanmış ve bunlar karakterizasyon analizleri ile incelenmiştir. Sonuç olarak in-situ yöntemiyle üretilen PS/PLA/HNT nanokompozitlerinin termal ve mekanik dayanımlarının daha iyi olduğu görülmüştür. Ayrıca biyobozunurluk işlemleri sonucunda kaktüs toprağına bırakılan numunelerin biyolojik bozunmasının daha iyi olduğu görülmüş ve biyolojik bozunmanın gerçekleşmesi, çevre kirliliğine sebep olan sentetik polimerlerin yerini biyobozunur polimerlerin alması gerektiğini ispatlamıştır.

8. ÖNERİLER

PS/PLA/HNT ve PS/PLA/B nanokompozitlerinin üretimi için gerçekleşen polimerizasyon reaksiyonunda kullanılan karıştırıcı mantolu ısıtıcının sıcaklığının, polimerizasyon reaksiyonu boyunca aniden yükselmemesi için daha kontrol edilebilir bir sistem kullanılması nanokompozit ve polimer sentezi için daha iyi koşullar oluşturabilir.

Çözeltide harmanlama yöntemi kullanılarak üretilen naokompozitlerde, ultrasonik homojenizatörde karıştırılarak polimerik yapıya dağılması sağlanan HNT'nin yapıdaki dağılımını arttırmak için karıştırma süresinin arttırılması sağlanabilir.

Polimerizasyon reaksiyonunu hızlandırmak için kullanılan SDS emülsiyonlaştırıcısı doğayı kirleten bir maddedir ve bu yüzden çevre kirliliği oluşturmayacak bir emülsiyonlaştırıcı madde kullanımı daha çevreci bir yaklaşım olabilir.

Nanokompozitlerin biyobozunurluklarını incelemek için kullanılan toprağa gömme yöntemi yerine madde kaybını en aza indirmek için kompost cihazı kullanımı tercih edilebilir.

KAYNAKLAR

1. Shimpi, N., Borane, M., Kadam, M. and Mishra, S. (2015). Effect of Organically Modified Montmorillonite (OMMT) on Biodegradation of PS:PLA and PS:PLA:OMMT Using *Phanerochaete chrysosporium*. *Polymer Composite*, 37-275.
2. Buruga, K. and Kalathi J. T. (2017). Effects of solvents on structure, morphology and thermal stability of polystyrene-HNT's nanocomposites by ultrasound assisted solution casting method. *Materials Today: Proceedings*, 4, 9434-9439.
3. Özden, G. (2004). *Synthesis and characterization of polystyrene clay nanocomposites*, Yüksek Lisans Tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 35-37, 65.
4. Nikolic, V., Velickovic, S. and Popovic, A. (2014). Biodegradation of polystyrene-graft-starch copolymers in three different types of soil. *Environmental Science and Pollution Research Journal*, 21, 9877–9886.
5. Ibrahim, S., Rehim, M. and Turkey, G. (2018). Dielectric study of polystyrene/polycaprolactone composites prepared by miniemulsion polymerization. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 119, 56-61
6. Lin, Y., Ng, K. M., Chan, C. M., Sun, G. and Wu, J. (2011). High-impact polystyrene/halloysite nanocomposites prepared by emulsion polymerization using sodium dodecyl sulfate as surfactant. *Journal of Colloid and Interface Science*, 358, 423-429.
7. Buruga, K. and Kalathi, J. T. (2019). Performance of halloysite nanotube/poly(styrene-co-methylmethacrylate) nanocomposite coatings for the protection of soda-lime glass. *Journal of Alloys and Compounds*, 774, 370-377.
8. Buruga, K. and Kalathi J.T. (2017). Ultrasound assisted synthesis of poly (styrene-co-methylmethacrylate)- HNT's nanocomposites by in-situ emulsion copolymerization and its characterization. *Materials Today: Proceedings*, 4, 7467-7475.
9. Kamrupi, I. R. and Dolui, S. K. (2011). Synthesis of polystyrene/bentonite clay nanocomposites by emulsion polymerization in aqueous and in supercritical carbon dioxide medium. *Journal of Composite Materials*, 45, 2473-2446.
10. Kurt. A., Yavuz. R., Bozdağ. G., (2013). Polistiren-kil nanokompozitlerin sentezi, termal ve optik özelliklerinin incelenmesi. *Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 3, 58-70.
11. Bayramoğlu. G. ve Eşiyok. S., (2017). Polistiren-fosfin oksit modifiye kil nanokompozitleri. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 17, 440-448.

12. Mohamed, A., Gordon, S. H. and Biresaw, G. (2007). Poly(lactic acid)/Polystyrene bioblends characterized by thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, and photoacoustic infrared spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 1689-1696.
13. Karakehya, N. ve Bilgiç, C., (2020). Yıldız şekilli Poli(L-Laktik Asit) nanokompozitlerin yerinde polimerizasyon yöntemiyle hazırlanması ve incelenmesi. *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(2), 631-642.
14. Naim, A., Farha, A. and Mansour, S., (2020). Thermal degradation of polystyrene (PS) nanocomposites loaded with sol gel-synthesized ZnO nanorods. *Polymers*, 12, 1935.
15. Ghadiri, H. (2017). *Polimetil metakrilat/çinko oksit nanokompozit sentezi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 22-23.
16. Saçak, M. (2020). *Polimer Teknolojisi* (Beşinci Baskı). Ankara: Gazi Kitapevi, 29-34,35-38, 156-161, 172-173.
17. Beşergil, B. (2008). *Polimer Kimyası* (İkinci Baskı). Ankara: Gazi Kitapevi, 40-45.
18. İnternet: Endüstriyel Polimerleşme WEB: <http://blog.kmu.edu.tr/bbcarbas/wp-content/uploads/sites/70/2018/02/6.-%C3%9Cnrite.pdf> , Son Erişim Tarihi: 06.02.2018
19. Silis, T (2019). *Yarı kesikli bir reaktörde poli(stiren-ko-metilmetakrilat)/halloysit nanokompozit sentezi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 28-30.
20. Beşergil, B. (2016). *Kompozitler Temel İlkeler* (Birinci Baskı). Ankara: Gazi Kitapevi, 172-173.
21. Öney, F. (2011). *Polistiren kil nanokompozit sentezi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 30-33.
22. Eser, N. (2010). *Bazı halloysit-polimer nanokompozitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 8-10.
23. Gürel, S. (2017). *Optimum koşullarda stiren/metil metakrilat kopolimeri ile nanokompozit üretimi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 63-64.
24. Lee, S.Y. and Kim, S.J. (2002), Delamination behavior of silicate layers by adsorption of cationic surfactants, *Journal of Colloid and Interface Science*, 248, 231-238.

25. Akçay, D. (2006). *Poli(metil metakrilat)/bentonit nanokompozitin kütle polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenmesi ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 54-55.
26. Toprakezer, F. (2009). *Nanokompozit sentezinde kullanılacak Na-Bentonit kilinin saflaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 14-16.
27. Cerit, E. (2013). *Farklı polimer-na-bentonit nanokompozitlerin sentezlenmesi ve yapısal karakteristikleri*, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 12-13.
28. Canbaz, E. (2008). *Biyopolimer/kil nanokompozitlerinin üretimi ve karakterizasyonu*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 8-9.
29. Tekin, V. (2007). *Eş-anlı polimerizasyon ile kil modifikasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 12-13.
30. Çetintaş, M. (2011). *In-situ polymerization of polystyrene-clay nanocomposites*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Enstitüsü, İstanbul, 8-9.
31. Quji, H.A.A. (2013). *Polistiren/magnezyum hidroksit nanokompozit sentezi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 34-36, 41.
32. Katmer, Ş. Ve Karataş, Ç. (2012). Plastik enjeksiyon kalıplama şartlarının polistiren düz parçalardaki kalıntı gerilmelere etkileri. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 27, 501-507.
33. Anapa, H. (2003). *Plastiklerin gaz enjeksiyon metodu ile üretiminde işlem parametrelerinin tasarım ve imalata etkisinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 22-26.
34. Gu, L., Nessim, E. and Macosko, C. (2017). Reactive compatibilization of poly(lactic acid)/polystyrene blends and its application to preparation of hierarchically porous poly(lactic acid). *Polymer*, 134, 104-116.
35. Gümüş, H. (2016). *Polilaktik asit ve polihidroksibutirat biyopolimer nanokompozit karışımlarının hazırlanması ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bartın, 8-11.
36. İnternet: PLA Plastik- PLA Malzemesi Hakkında Bilmeniz Gerekenler WEB: <https://3detay.com/pla-plastik-pla-malzemesi-hakkinda-bilmeniz-gerekenler/>, Son Erişim Tarihi: 19.07.2019
37. Tuna, B. (2013). *Geri dönüştürülmüş PLA 'nın özelliklerinin reaktif harmanlama ile zincir uzatıcılar kullanılarak geliştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 20-23.

38. İnternet: Termal Analiz Metotları WEB: <https://kimya.aku.edu.tr/wp-content/uploads/sites/125/2017/02/termal-analiz.ppt>, Son Erişim Tarihi: 02.2017
39. Karagöz, T. (2009). *Poliolefin-kil nanokompozitler için modifiye organo killerin sentezi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 54-55.
40. Arıcıoğlu, M.K. (2000). *Polimer malzemelerin mekanik analiz yöntemleri*. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 5-6.
41. Brandrup, J., Immergut, E.H. and Grulke, E. A. (1999). *Polymer handbook* (Fourth Edition), New York: Wiley & Sons, 30.
42. Ağırman, M. (2020) *Çeltik lifi takviyeli polilaktik asit matrisli biyobozunur kompozit malzemenin termal, mekanik ve akustik özelliklerinin araştırılması*. Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, 72.
43. Buruga, K. and Jagannathan, T. K. (2017). Ultrasound assisted synthesis of poly (styrene-co-methylmethacrylate)-HNT's nanocomposites by in-situ emulsion copolymerization and its characterization. *Materials Today: Proceedings*, 4, 7467-7465.
44. Zhou, Y., Lei, L., Yang, B., Li, J. and Ren, J. (2018). Preparation and characterization of polylactic acid (PLA) carbon nanotube nanocomposites. *Polymer Testing*, 68, 34-38.
45. Akarsu, U. (2011). *Biyobozunur polimer nanokompozit geliştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 54-56.
46. 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.
47. Nakayama, N. and Hayashi, T. (2007). Preparation and characterization of poly(Llactic acid)/TiO₂ nanoparticle nanocomposite films with high transparency and efficient photodegradability, *Polymer Degradation and Stability*, 92: 1255-1264.
48. Chen, C., Jia, Z., Wang, Z., Lu, H. and Guan, Z. (2015). Micro characterization and degradation mechanism of liquid silicone rubber used for external insulation, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 22: 315.
49. Bilgiç, C. ve Bilgiç, Ş. (2019). Application of fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy to analysis of clays, *Nevşehir Bilim ve Teknolojisi Dergisi*, 37-46, 42-43.
50. Şengül, B. (2013) *Poli(laktik asit)/tabakalı silikat nanokompozitlerin hazırlanması, karakterizasyonu ve gıda ambalajı olarak uygulanabilirliğinin incelenmesi*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 90-93.

51. Shimpi, N., Borane, M., Kadam, M. and Mishra, S. (2014). Preparation, Characterization, and Biodegradation of PS:PLA:OMMT Nanocomposites Using *Aspergillus niger*. *Polymer Composite*, 37-275.
52. Koncagül, M. (2021). *Şehir hastanelerinde atık yönetimi ve covid-19'un hastanelerde atık miktarı ve dağılımına etkisinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1-2.

EKLER

EK-1. Organokil sentezinde kullanılan CTAB miktarının hesaplanması

1 gram kilin yer değiştirme tepkimesine gireceği yüzey aktif madde miktarı Katyon Değişim Kapasitesi (KDK) değeri kullanılarak bulunur.

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

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

$$\text{CTAB} = \frac{145 \text{ meq}}{100 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ eq}}{1000 \text{ meq}} \times \frac{364,46 \text{ g CTAB}}{1 \text{ eq}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}}$$

$$\text{CTAB} = 528,47$$

Çizelge 1.1. 1 gram kil ile tepkimeye girecek yüzey aktif madde miktarı

Yüzey Aktif Madde	Yüzey Aktif Madde Miktarı (mg)
CTAB	528,47

EK-2. Başlatıcı ve emülsiyon yapıcı miktarlarının belirlenmesi

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

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

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

$$\frac{\text{Başlatıcı}}{\text{Monomer}} = \frac{1}{200}$$

Kullanılacak başlatıcı (BPO) miktarı için :

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

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

$$? = 0,00434 \text{ mol Benzoil peroksit (BPO)}$$

$$0,00434 \text{ mol BPO} \times 242,23 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1,0535 \text{ g BPO}$$

Kullanılacak emülsiyon yapıcı (SDS) miktarı için:

Stirene göre kütlece %3 SDS kullanılmıştır.

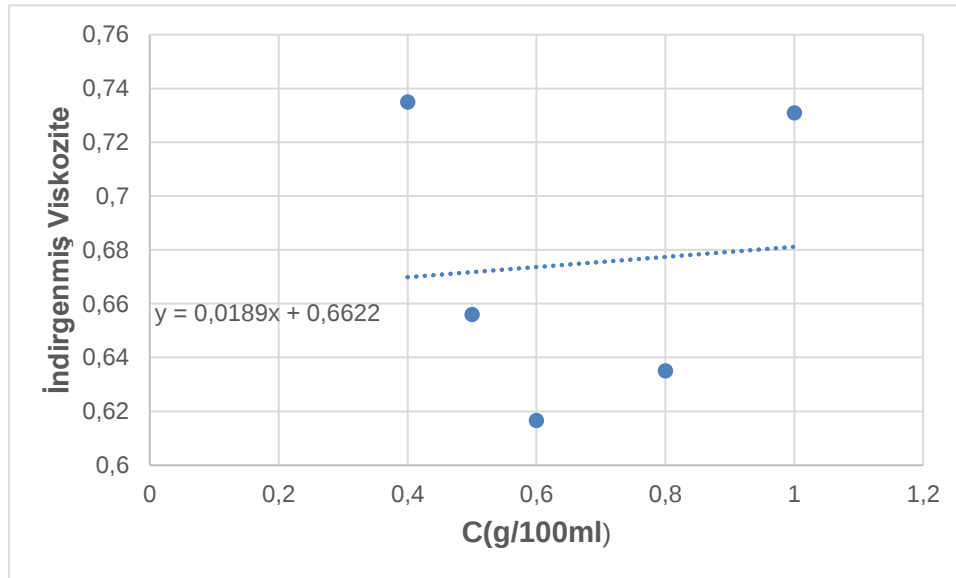
$$100 \text{ ml} \times 0,906 \frac{\text{g}}{\text{ml}} = 90,6 \text{ g stiren}$$

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

EK-3. Viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplamaları

Çizelge 3.1. Saf PS için viskozite ortalama molekül ağırlığı (t_0 : Toluene için akış süresi)

Saf PS' nin 5.saat numunesi için Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı Hesaplamaları Sonuçları							
C(g/100ml)	t (sn)	t_0 (sn)	Bağıl Viskozite $[\eta_r]$	Spesifik Viskozite $[\eta_{sp}]$	İndirgenmiş Viskozite $[\eta_i]$	Mutlak Viskozite $[\eta]$	M_v (g/mol)
1,0	412	238	1,731	0,731	0,731	0,6622	182489,22
0,8	359		1,508	0,508	0,635		
0,6	326		1,37	0,37	0,6166		
0,5	316		1,328	0,328	0,656		
0,4	308		1,294	0,294	0,735		



Şekil 3.1. In-situ yöntemiyle üretilen ps için ortalama molekül ağırlık grafiği

$$[\eta] = K \times M_v^a \quad (\text{Mark- Houwink Eşitliği})$$

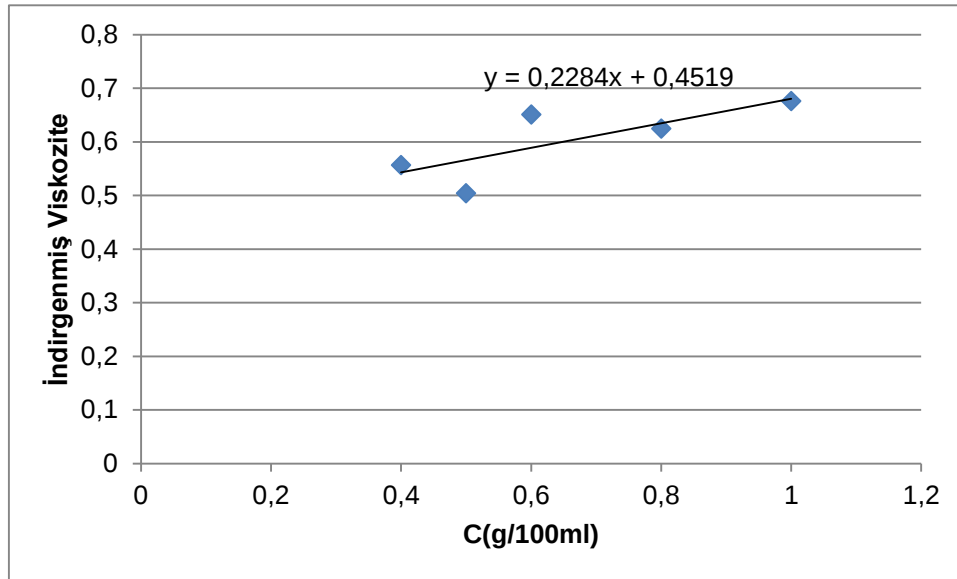
$$0,6622 = 7,5 \times 10^{-5} \times M_v^{0,75}$$

$$M_v = 182489,22 \text{ g/mol}$$

EK-3. (devam) Viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplamaları

Çizelge 3.2. In-situ (yerinde) üretim metoduyla elde edilen PS/B (%10) 5.saat numunesi için viskozite ortalama molekül ağırlığı (t_0 : Toluene için akış süresi)

In-situ (yerinde) üretim metoduyla elde edilen PS/B(%10) 5.saat numunesi için Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı Hesaplamaları Sonuçları							
C(g/100ml)	t (sn)	t_0 (sn)	Bağıl Viskozite $[\eta_r]$	Spesifik Viskozite $[\eta_{sp}]$	İndirgenmiş Viskozite $[\eta_I]$	Mutlak Viskozite $[\eta]$	M_v (g/mol)
1,0	399	238	1,6764	0,6764	0,6764	0,4519	109641,45
0,8	357		1,5000	0,5000	0,6250		
0,6	331		1,3907	0,3907	0,6511		
0,5	298		1,2521	0,2521	0,5042		
0,4	291		1,2226	0,2226	0,5567		



Şekil 3.2. In-situ yöntemiyle üretilen PS/B (%10) numunesi için ortalama molekül ağırlık grafiği

$$[\eta] = K \times M_v^\alpha \quad (\text{Mark- Houwink Eşitliği})$$

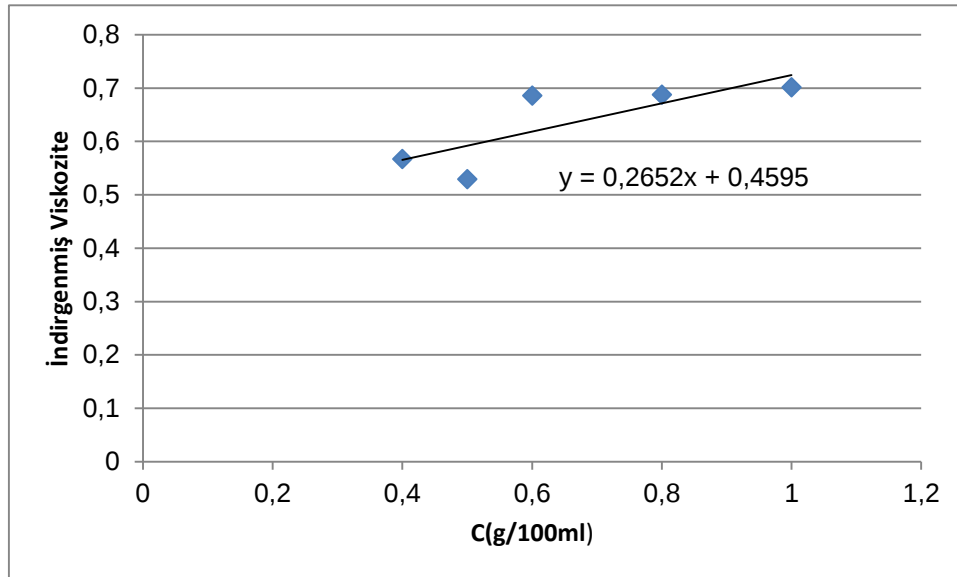
$$0,4519 = 7,5 \times 10^{-5} \times M_v^{0,75}$$

$$M_v = 109641,45 \text{ g/mol}$$

EK-3. (devam) Viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplamaları

Çizelge 3.3. In-situ (yerinde) üretim metoduyla elde edilen PS/HNT(%5) 5.saat numunesi için viskozite ortalama molekül ağırlığı (t_0 : Toluene için akış süresi)

In-situ (yerinde) üretim metoduyla elde edilen PS/HNT(%5) 5.saat numunesi için Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı Hesaplamaları Sonuçları							
C(g/100ml)	t (sn)	t_0 (sn)	Bağıl Viskozite $[\eta_r]$	Spesifik Viskozite $[\eta_{sp}]$	İndirgenmiş Viskozite $[\eta_l]$	Mutlak Viskozite $[\eta]$	M_v (g/mol)
1,0	405	238	1,7016	0,7016	0,7016	0,4595	112106,89
0,8	369		1,5504	0,5504	0,6880		
0,6	336		1,4117	0,4117	0,6862		
0,5	301		1,2647	0,2647	0,5294		
0,4	292		1,2268	0,2268	0,5672		



Şekil 3.3. In-situ (yerinde) yöntemiyle üretilen PS/HNT (%5) numunesi için ortalama molekül ağırlık grafiği

$$[\eta] = K \times M_v^\alpha \quad (\text{Mark- Houwink Eşitliği})$$

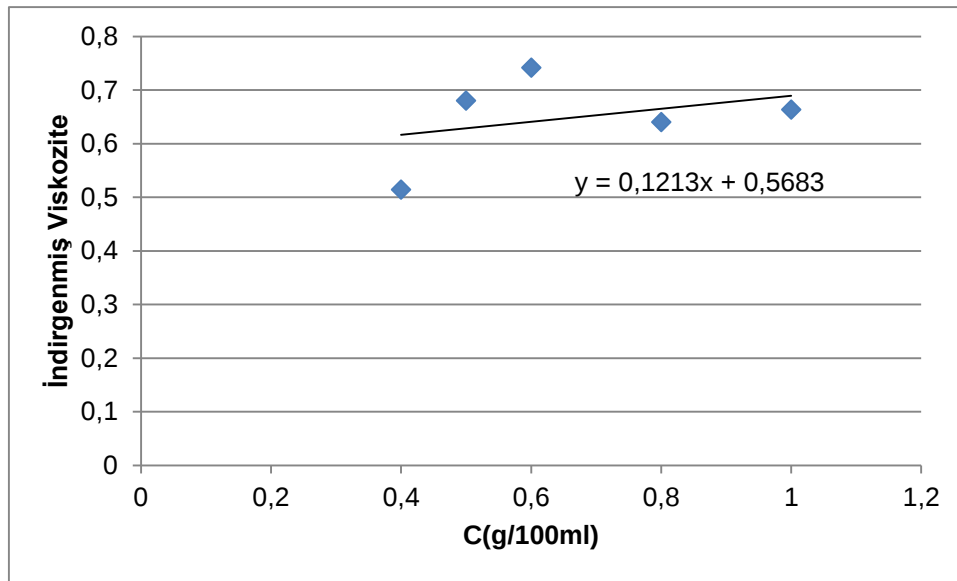
$$0,4595 = 7,5 \times 10^{-5} \times M_v^{0,75}$$

$$M_v = 112106,89 \text{ g/mol}$$

EK-3. (devam) Viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplamaları

Çizelge 3.4. In-situ (yerinde) üretim metoduyla elde edilen PS/HNT(%10) 5.saat numunesi için viskozite ortalama molekül ağırlığı (t_0 : Toluene için akış süresi)

In-situ (yerinde) üretim metoduyla elde edilen PS/HNT(%10) 5.saat numunesi için Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı Hesaplamaları Sonuçları							
C(g/100ml)	t (sn)	t_0 (sn)	Bağıl Viskozite $[\eta_r]$	Spesifik Viskozite $[\eta_{sp}]$	İndirgenmiş Viskozite $[\eta_l]$	Mutlak Viskozite $[\eta]$	M_v (g/mol)
1,0	396	238	1,6638	0,6638	0,6638	0,5683	148829,32
0,8	360		1,5126	0,5126	0,6407		
0,6	344		1,4453	0,4453	0,7422		
0,5	319		1,3403	0,3403	0,6806		
0,4	287		1,2058	0,2058	0,5147		



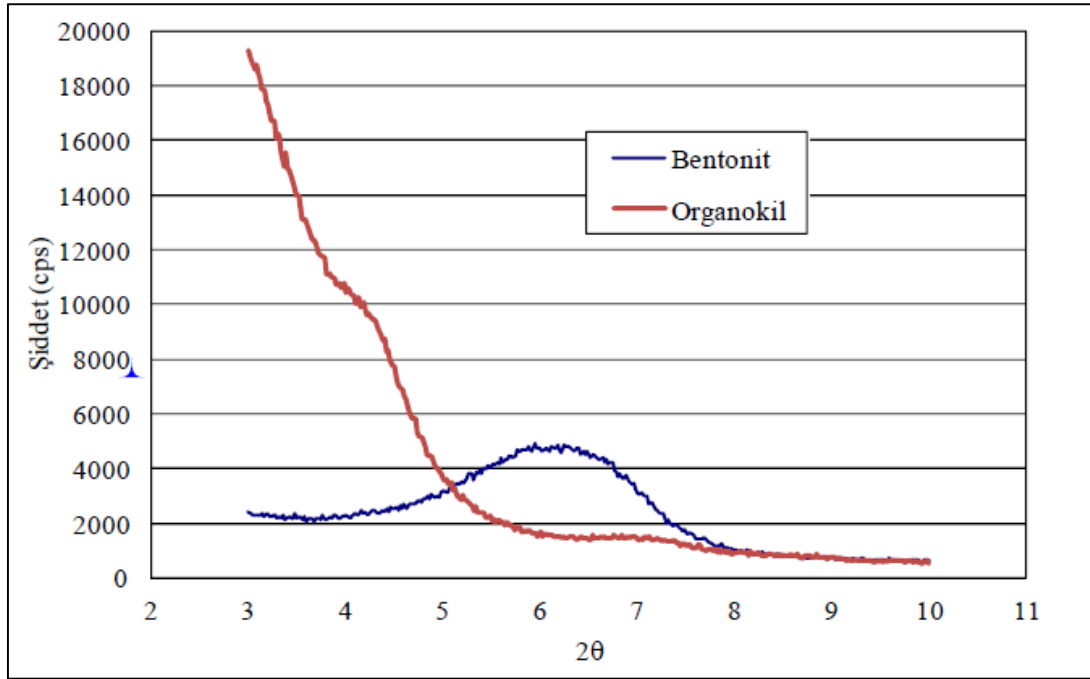
Şekil 3.4. In-situ (yerinde) yöntemiyle üretilen PS/HNT (%10) numunesi için ortalama molekül ağırlık grafiği

$$[\eta] = K \times M_v^\alpha \quad (\text{Mark-Houwink Eşitliği})$$

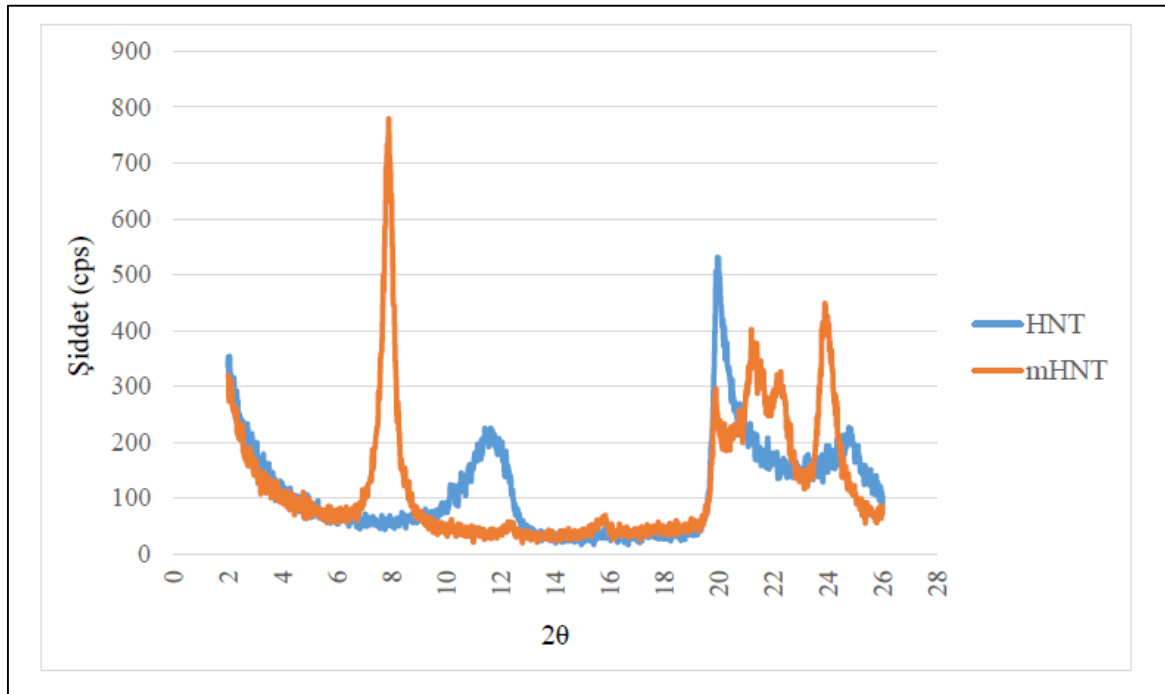
$$0,5683 = 7,5 \times 10^{-5} \times M_v^{0,75}$$

$$M_v = 148829,32 \text{ g/mol}$$

EK-4. XRD analizlerine ait spektrumlar

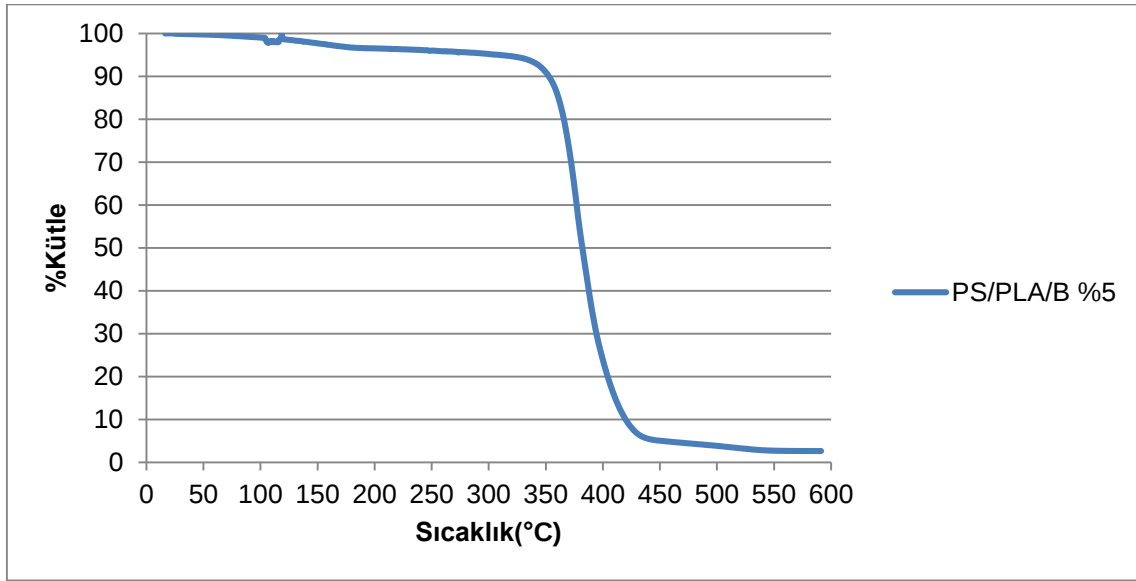


Şekil 4.1. Bentonit ve organokilin XRD spektrumu [46]

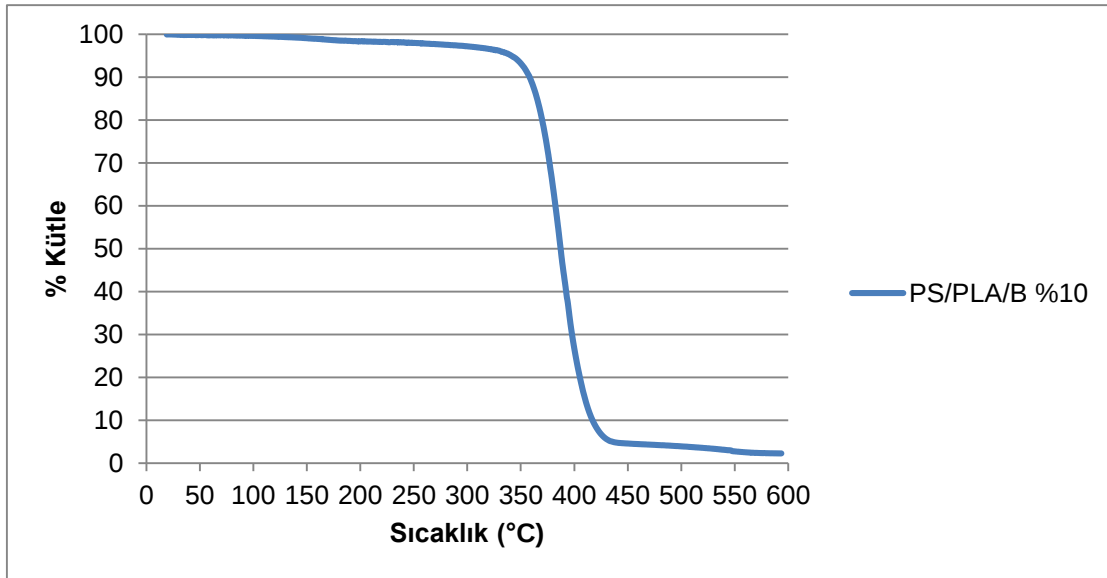


Şekil 4.2. Halloysit ve modifiye halloysitin XRD spektrumu [19]

EK-5. TGA analizlerine ait termogramlar

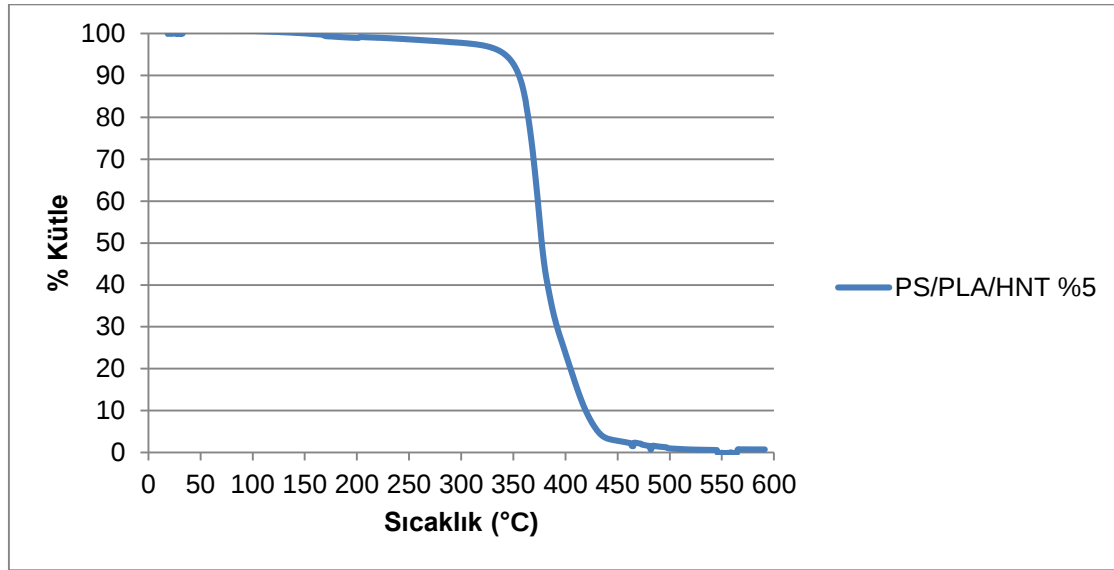


Şekil 5.1. Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen PS/PLA/B (%5) nanokompozitine ait TGA termogramı

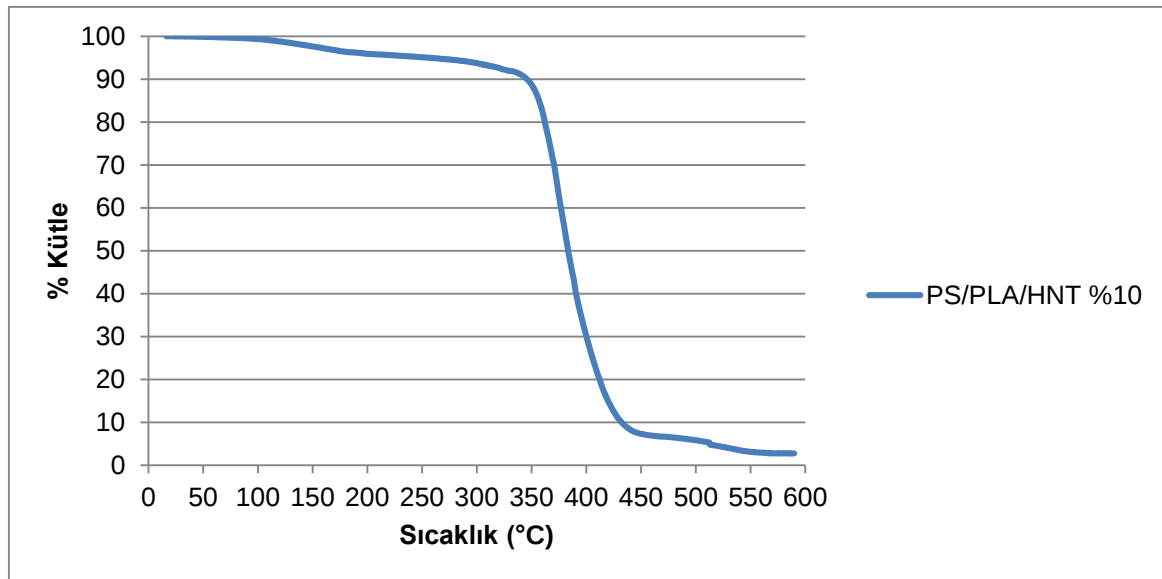


Şekil 5.2. Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen PS/PLA/B (%10) nanokompozitine ait TGA termogramı

EK-5. (devam) TGA analizlerine ait termogramlar

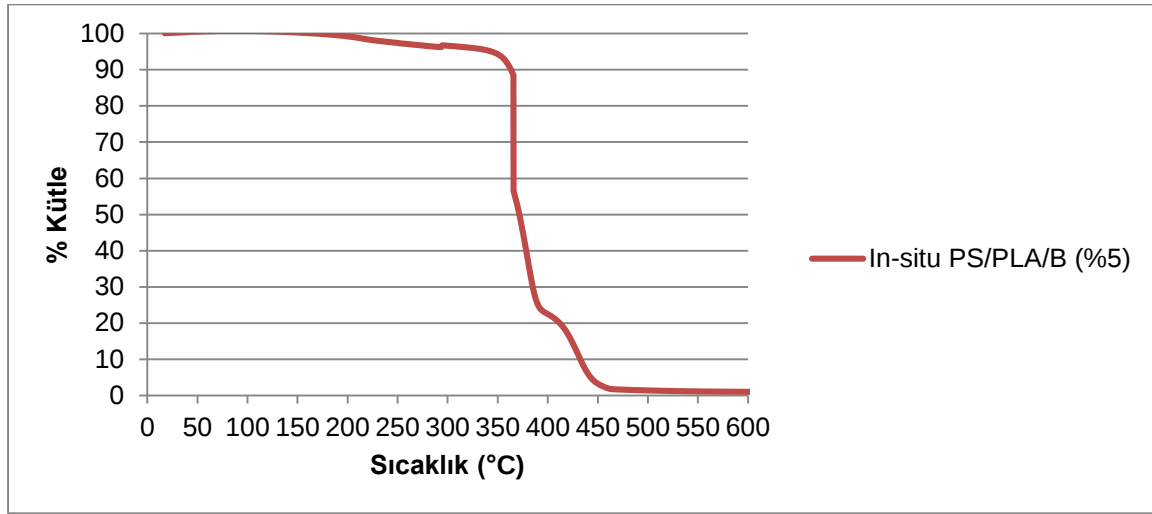


Şekil 5.3. Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen PS/PLA/HNT (%5) nanokompozitine ait TGA termogramı

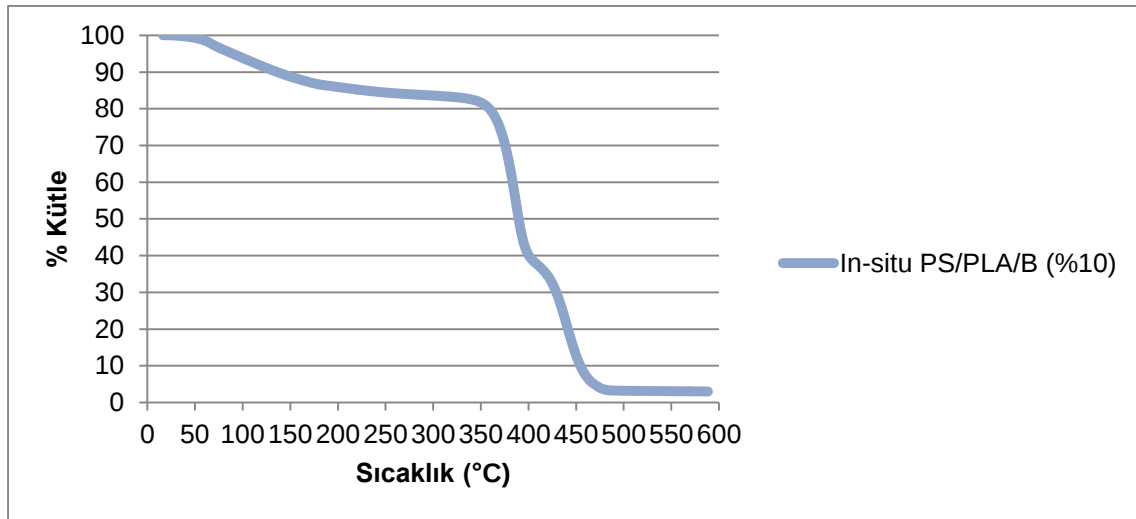


Şekil 5.4. Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen PS/PLA/HNT (%10) nanokompozitine ait TGA termogramı

EK-5. (devam) TGA analizlerine ait termogramlar

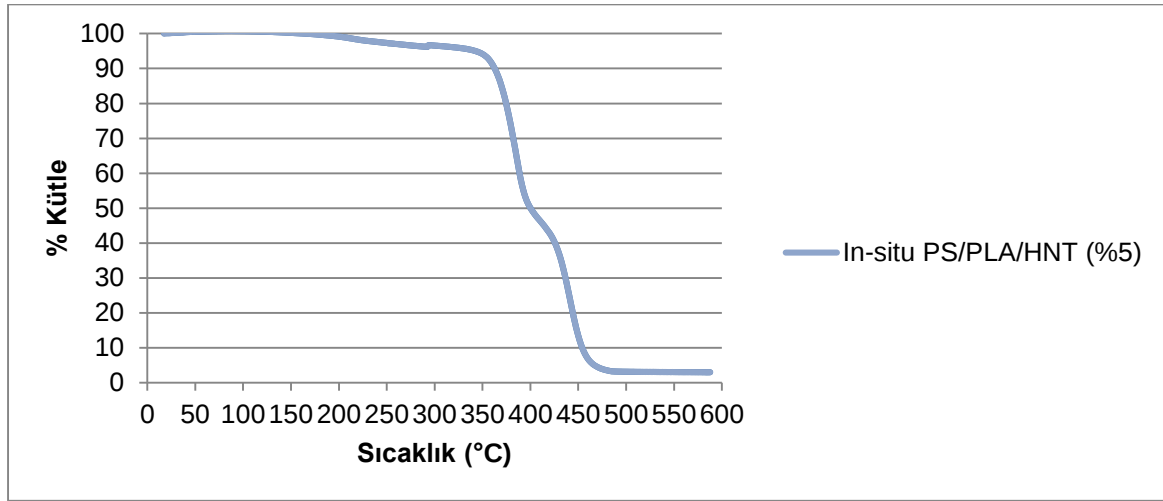


Şekil 5.5. In-situ (yerinde) yöntemiyle üretilen PS/PLA/B (%5) nanokompozitine ait TGA termogramı

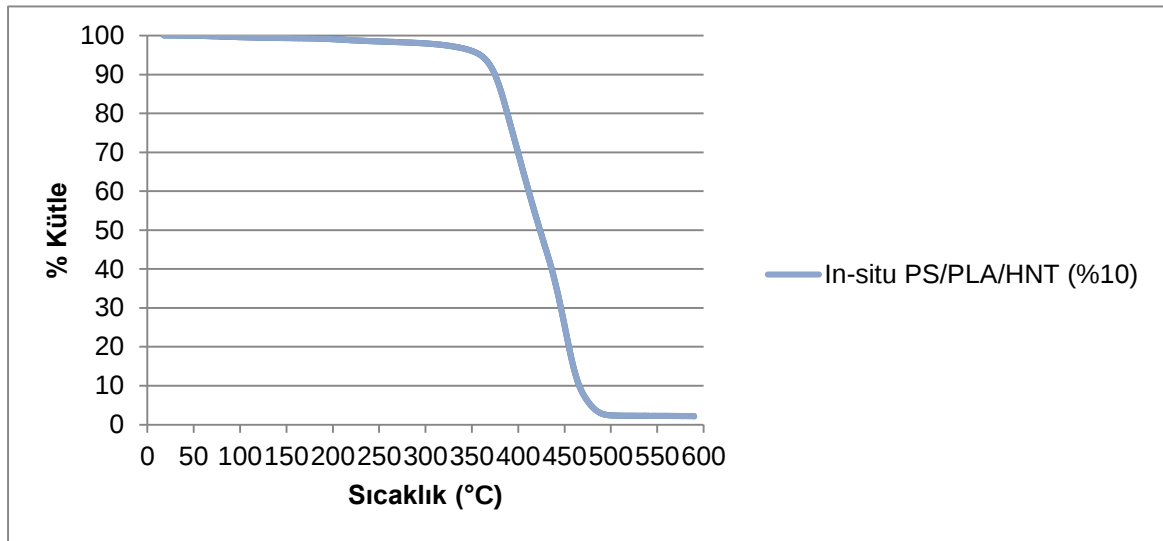


Şekil 5.6. In-situ (yerinde) yöntemiyle üretilen PS/PLA/B (%10) nanokompozitine ait TGA termogramı

EK-5. (devam) TGA analizlerine ait termogramlar

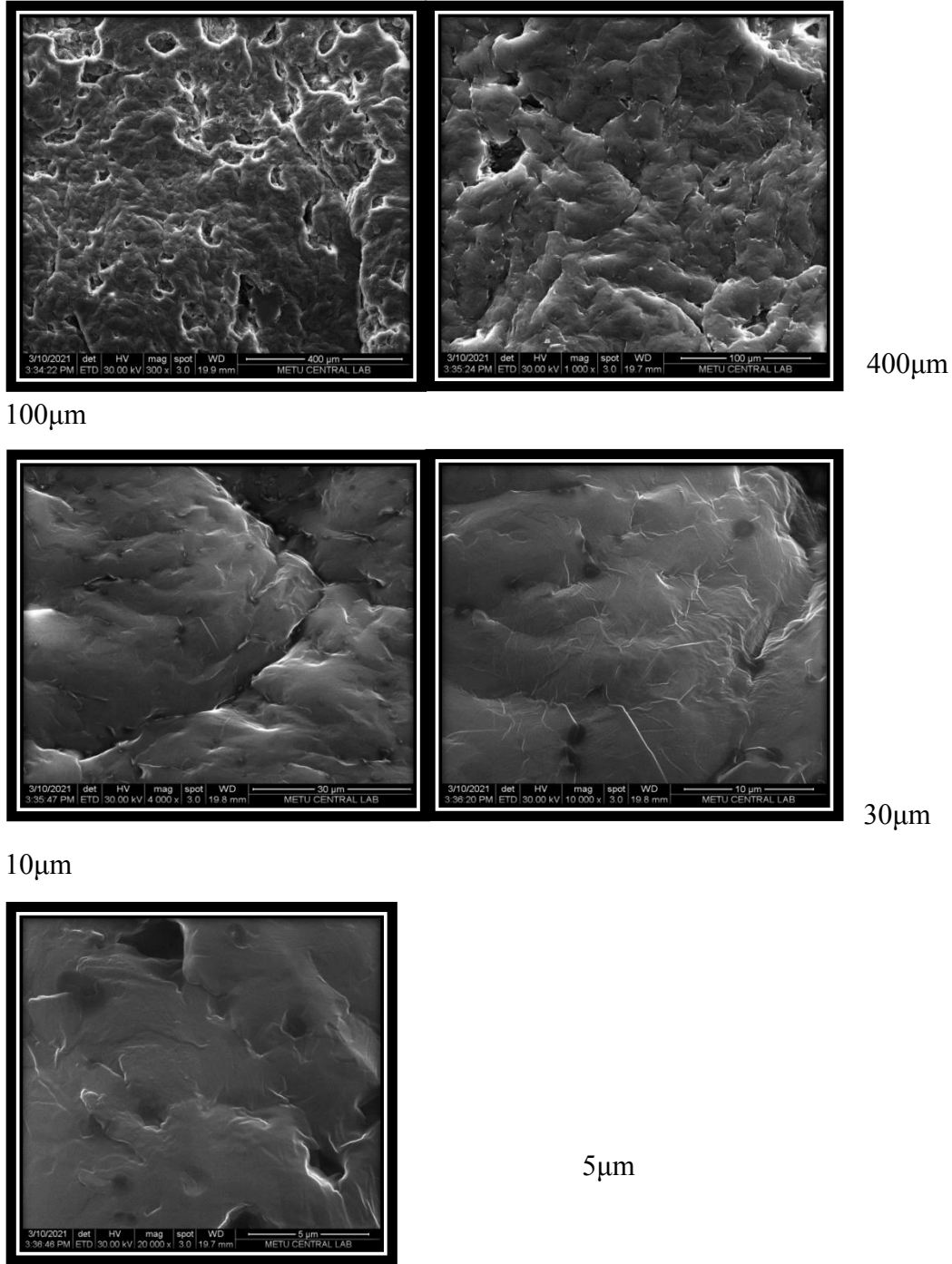


Şekil 5.7. In-situ (yerinde) yöntemiyle üretilen PS/PLA/HNT (%5) nanokompozitine ait TGA termogramı



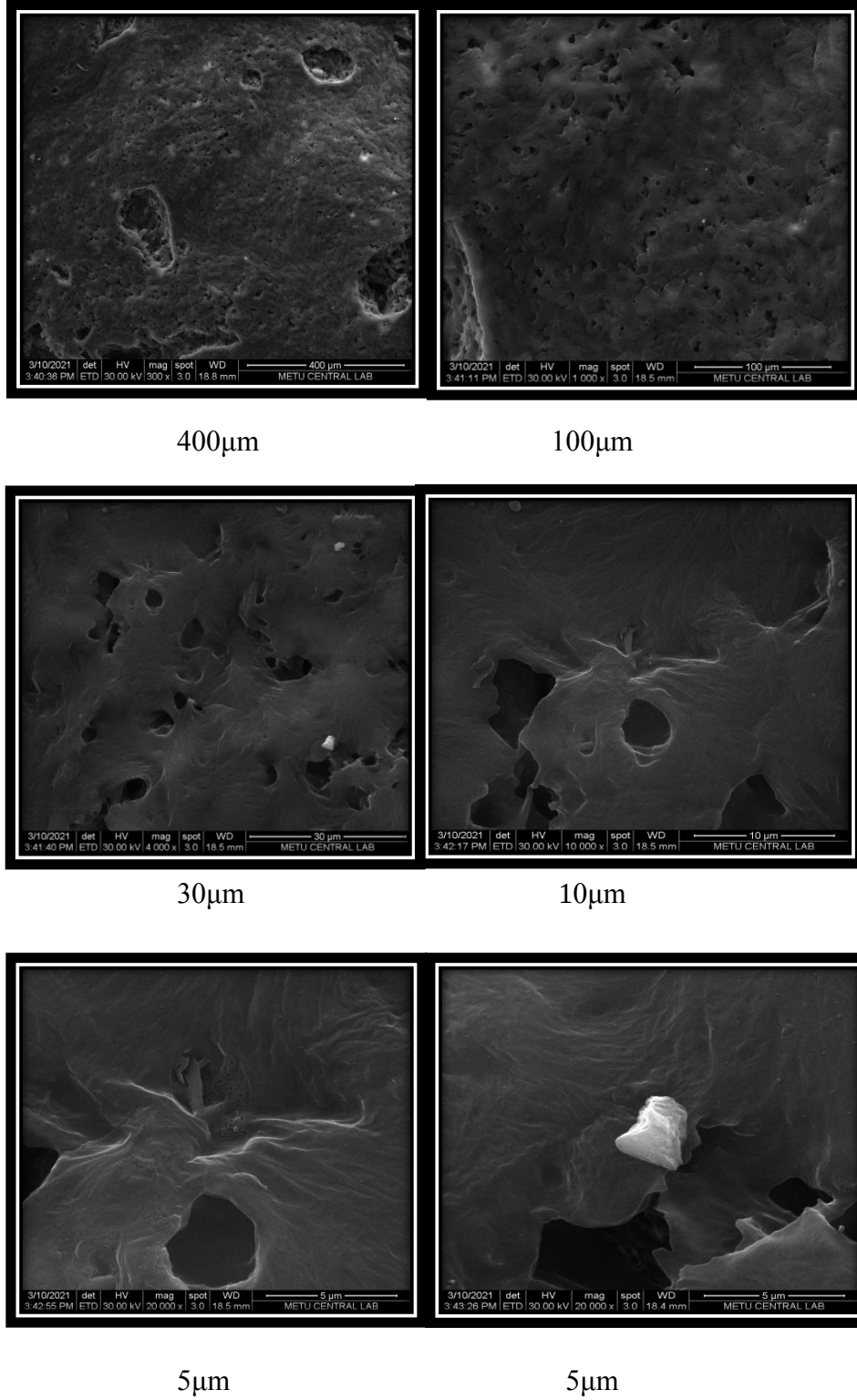
Şekil 5.8. In-situ (yerinde) yöntemiyle üretilen PS/PLA/HNT %10 nanokompozitine ait TGA termogramı

EK-6. In-situ yöntemiyle üretilen kütlece %10 B içerikli PS/PLA/B nanokompozitine ait SEM görüntüleri



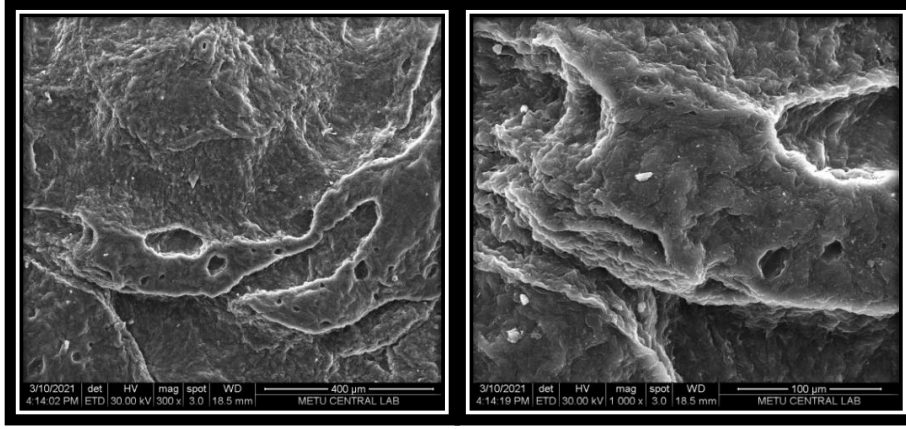
Resim 6.1. In-situ yöntemiyle üretilen içerikli PS/PLA/B (%10) nanokompozitine ait SEM görüntüleri

EK-6. (devam) Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen kütlece %10 B içerikli PS/PLA/B nanokompozitine ait SEM görüntüleri



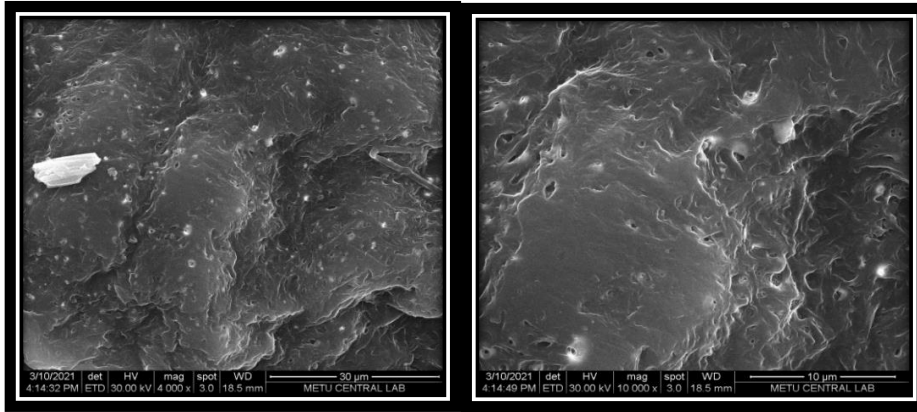
Resim 6.2. Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen içerikli PS/PLA/B (%10) nanokompozitine ait SEM görüntüleri

EK-6. (devam) In-situ yöntemiyle üretilen kütlece %5 B içerikli PS/PLA/B nanokompozitine ait SEM görüntüleri



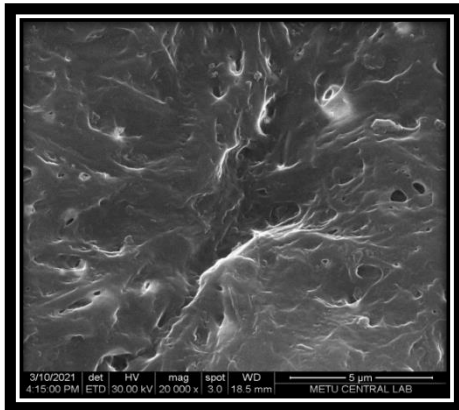
400µm

100µm



30µm

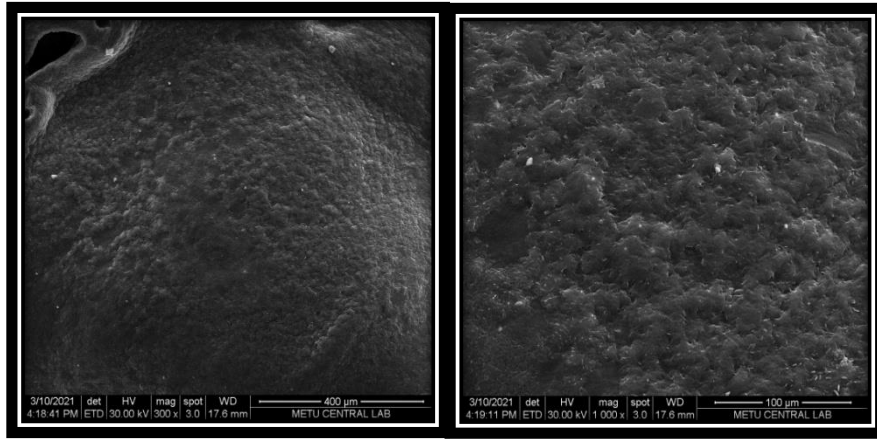
10µm



5µm

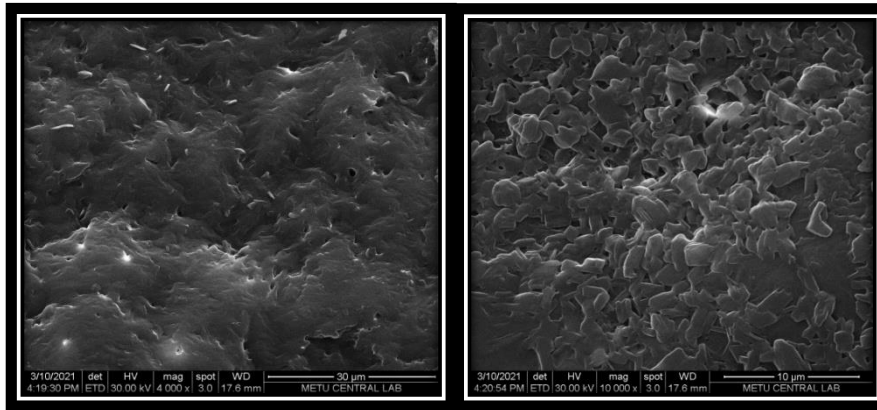
Resim 6.3. In-situ yöntemiyle üretilen içerikli PS/PLA/B (%5) nanokompozitine ait SEM görüntüleri

EK-6. (devam) In-situ yöntemiyle üretilen kütlece %5 HNT içerikli PS/PLA/HNT nanokompozitine ait SEM görüntüleri



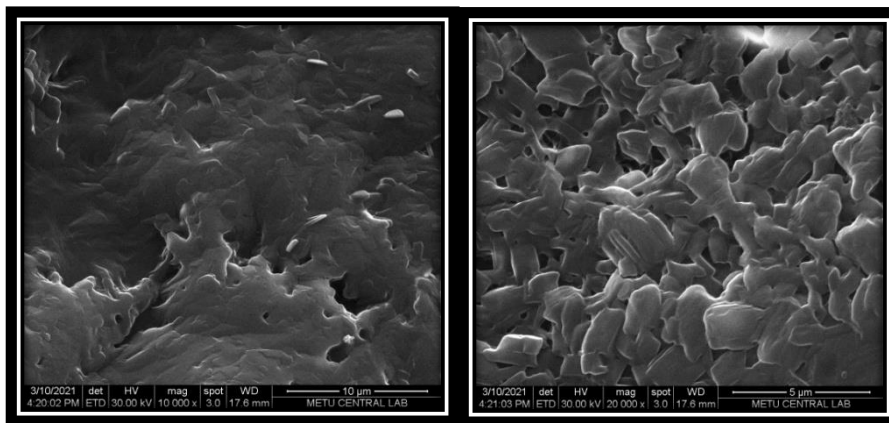
400µm

100µm



30µm

10µm



10µm

5µm

Resim 6.4. In-situ yöntemiyle üretilen PS/PLA/HNT (%5) nanokompozitine ait SEM görüntüleri

EK-7. Biyobozunurluk için yapılan toprak analizleri

	T.C TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ BİLİMSEL VE TEKNOLOJİK ARAŞTIRMALAR UYGULAMA VE ARAŞTIRMA MERKEZİ ANALİZ RAPORU	
---	--	---

Rapor No:

Rapor Tarihi:

Müşterinin adı/adresi: Süleymanpaşa Belediyesi

Numunenin adı ve tarifi: Toprak 1-2-3

Numunenin kabul tarihi: 26.01.2020

Analiz Başlama-Bitiş Tarihi: 26.01.2020-03.02.2020

Açıklamalar:-

Raporun Sayfa Sayısı:

SONUÇLAR

NUMUNE KODU	KULLANILAN YÖNTEM	ANALİZ SONUCU
Numune 1,2,3	Olsen ve Ark.,1954; Jackson, M. 1958; Lindsay WL, Norvel WA (1978)	Ekteki gibidir.

Resim 7.1. Toprak analiz raporu-1

EK-7. (devam) Biyobozunurluk için yapılan toprak analizleri

	T.C TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ BİLİMSEL VE TEKNOLOJİK ARAŞTIRMALAR UYGULAMA VE ARAŞTIRMA MERKEZİ	
ANALİZ RAPORU		

Rapor No:

Rapor Tarihi:

Numune Adı	Toplam Organik Karbon (%)	Toplam Azot (%)	Organik Azot (%)	pH (1:2)
Naip	1,5	0,23	0,20	8,02
Karacakalavuz	1,2	0,19	0,17	8,22
Nusrath	1,4	Sonuç alınmadı	0,10	7,70

Resim 7.2. Toprak analizi raporu-2

EK-7. (devam) Biyobozunurluk için yapılan toprak analizleri

	T.C TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ BİLİMSEL VE TEKNOLOJİK ARAŞTIRMALAR UYGULAMA VE ARAŞTIRMA MERKEZİ ANALİZ RAPORU	
---	--	---

Rapor No:

Rapor Tarihi:

Sample	Type	Na ppm	Mg ppm	K ppm	K ₂ O ppm	Ca ppm
1 naipköy	1	34,54	167,13	426,55	513,82	3624,20
	2	35,55	164,40	438,72	528,48	3955,45
	3	35,55	171,95	435,88	525,06	3909,30
	<x>	35,21	167,83	433,72	522,46	3829,65
2 karacaklavuz	1	49,93	398,48	407,30	490,63	2879,77
	2	50,41	375,26	412,97	497,46	2956,32
	3	50,47	403,23	409,81	493,66	2810,17
	<x>	50,27	392,32	410,03	493,92	2882,09
3 nusratlı	1	30,81	219,45	200,86	241,96	3523,54
	2	32,49	222,39	210,75	253,87	3576,78
	3	31,22	226,43	203,68	245,35	3396,98
	<x>	31,51	222,76	205,10	247,06	3499,10

Sample	Type	P ppm	P ₂ O ₅ ppm	Fe ppm	Cu ppm	Mn ppm	Zn ppm
1 naipköy	1	31,96	73,23	13,16	3,37	18,00	0,78
	2	31,74	72,73	13,64	3,48	17,73	0,78
	3	32,64	74,79	13,33	3,55	16,88	0,78
	<x>	32,12	73,60	13,37	3,46	17,54	0,78
2 karacaklavuz	1	73,60	168,65	55,78	2,94	61,82	1,34
	2	73,98	169,52	52,94	3,10	59,63	1,32
	3	74,38	170,43	50,14	3,08	58,66	1,32
	<x>	73,98	169,52	52,95	3,04	60,04	1,33
3 nusratlı	1	1,18	2,70	7,52	1,16	13,91	0,21
	2	1,02	2,34	7,41	1,12	13,49	0,21
	3	0,80	1,83	7,59	1,17	13,37	0,21
	<x>	1,00	2,29	7,51	1,15	13,59	0,21

Resim 7.3. Toprak analizi raporu-3



GAZİ GELECEKTİR..