



PMMA/PLA/Clay biodegradable nanocomposite synthesis and characterization

Tuba Uzunoğlu¹ , Ayla Altınten^{2*}

¹Graduate School of Natural and Applied Sciences, Gazi University, 06500, Ankara, Türkiye

²Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Gazi University, 06570, Ankara, Türkiye

Highlights:

- PMMA/PLA/Bentonite and PMMA/PLA/Halloysite biodegradable nanocomposite synthesis
- Synthesis of nanocomposites by in-situ and solution blending methods
- Thermal, mechanical strength and biodegradability properties of nanocomposites

Keywords:

- PMMA
- PLA
- Bentonite
- Halloysite
- Emulsion polymerization

Article Info:

Research Article

Received: 17.02.2023

Accepted: 09.12.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1252214

Acknowledgement:

This study was supported by Gazi University Scientific Research Projects with the project numbered 06/2020-02. FTIR, TGA, DSC and SEM analysis were performed in METU Central Laboratory.

Correspondence:

Author: Ayla Altınten
e-mail: altinten@gazi.edu.tr
phone: +90 312 582 3508

Graphical/Tabular Abstract

In this study, PMMA/PLA/Bentonite and PMMA/PLA/Halloysite nanocomposite synthesis and characterization were performed, and their schematic illustration is given in Figure A.

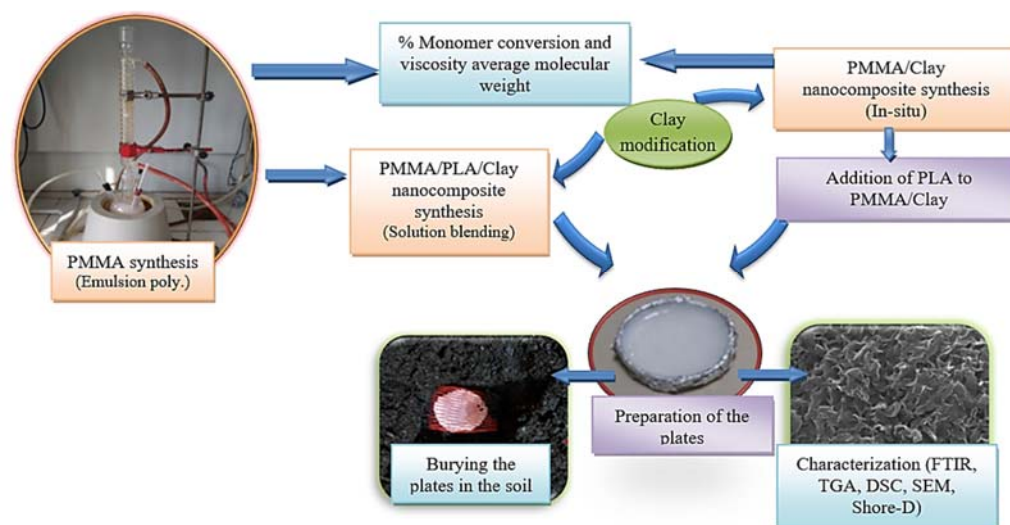


Figure A. Schematic illustration of the PMMA/PLA/Clay nanocomposite synthesis and characterization

Purpose: In this study, it is aimed to create a more environmentally friendly product by reducing the amount of petroleum-based polymer use and ensuring that biodegradable material is destroyed in nature in a short time.

Theory and Methods: PMMA/Bentonite and PMMA/HNT nanocomposites were synthesized using PMMA polymer obtained from MMA monomer by emulsion polymerization method and inorganic additives (bentonite, HNT) in different ratios (5 wt.% and 10 wt.%). The nanocomposites were synthesized by in-situ and solution blending methods. Biodegradable PMMA/PLA, PMMA/PLA/Bentonite, and PMMA/PLA/HNT were obtained by mixing the obtained PMMA and PMMA/clay nanocomposites with PLA at the ratio of PMMA:PLA 50:50 (by weight). The mechanical, surface, and thermal properties of these materials were investigated. In addition, the synthesized samples were buried in two different soils, and the effects of clay additives and production methods on biodegradability were observed for 6 months.

Results: According to Shore-D analysis, it has been determined that the hardness values of nanocomposites are much higher than those of pure polymer. HNT and bentonite additives increased the thermal stability of the nanocomposites compared to the pure polymer. Compared to the in-situ method, it was observed that the nanocomposites synthesized by the solution blending method showed better distribution in the structure and degraded faster in the soil; the cactus soil created a better degradation ambient than the humus soil.

Conclusion: Depending on the solid waste problem, which is one of today's problems, it is thought that it will be beneficial to prevent this problem if a wider usage area is opened to PLA to benefit from the biodegradable feature of PLA in the packaging industry, which constitutes a large part of the waste load in the environment. In this study, it has been concluded that HNT and bentonite nano additives added to the PMMA/PLA structure increase the thermal and mechanical strength of the material throughout its lifetime and accelerate biodegradation as a result of increasing the water retention property of the nanomaterial.



PMMA/PLA/Kil biyobozunur nanokompozit sentezi ve karakterizasyonu

Tuba Uzunoğlu¹, Ayla Altınten^{2*}

¹Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 06500, Ankara, Türkiye

²Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06570, Ankara, Türkiye

Ö N E Ç I K A N L A R

- PMMA/PLA/Bentonit ve PMMA/PLA/Halloysit biyobozunur nanokompozit sentezi
- In-situ ve çözeltide harmanlama yöntemleriyle nanokompozit sentezi
- Nanokompozitlerin termal, mekanik dayanım ve biyobozunurluk özellikleri

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 17.02.2023

Kabul: 09.12.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1252214

Anahtar Kelimeler:

PMMA,
PLA,
bentonit,
halloysit,
emülsiyon polimerizasyonu

ÖZ

Yapılan bu çalışmada, metil metakrilattan emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle elde edilen polimetil metakrilat (PMMA) ve farklı oranlarda (kütlece %5 ve %10) bentonit ve halloysit (HNT) kullanılarak PMMA/Bentonit ve PMMA/HNT nanokompozitleri in-situ (yerinde) ve çözeltide harmanlama yöntemleriyle sentezlenmiştir. Sentezlenen PMMA ve PMMA/kil nanokompozitleri PMMA:Polilaktik asit (PLA) oranı kütlece 50:50 olacak şekilde PLA ile karıştırılarak biyobozunur PMMA/PLA, PMMA/PLA/Bentonit ve PMMA/PLA/HNT elde edilmiştir. Sentezlenen nanokompozitlerin karakterizasyon incelemeleri; Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri ve Shore-D sertlik testi ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kil katkılarının ve üretim yöntemlerinin biyobozunurluk üzerine etkilerini gözlemlemek üzere sentezlenen numuneler humuslu toprak ve kaktüs toprağı olmak üzere iki farklı toprağı gömülmüş ve altı ay süre ile izlenmiştir. Elde edilen nanokompozitler ile saf polimer kıyaslandığında; nanokompozitlerin sertlik değerlerinin saf polimerden çok daha yüksek olduğu, termal dayanıklılıklarının HNT ve bentonit katkıları ile artmış olduğu tespit edilmiştir. In-situ üretim yöntemi ve çözeltide harmanlama üretim yöntemi ile sentezlenen nanokompozitler kıyaslandığında; çözeltide harmanlama ile üretilen nanokompozitlerin toprakta daha hızlı bozunduğı ve yapıda daha iyi dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca kaktüs toprağının humuslu toprağı göre daha iyi bir bozunma ortamı oluşturduğu ve bentonitin HNT'ye göre bozunmayı daha fazla hızlandırdığı gözlemlenmiştir.

PMMA/PLA/Clay biodegradable nanocomposite synthesis and characterization

H I G H L I G H T S

- PMMA/PLA/Bentonite and PMMA/PLA/Halloysite biodegradable nanocomposite synthesis
- Synthesis of nanocomposites by in-situ and solution blending methods
- Thermal, mechanical strength and biodegradability properties of nanocomposites

Article Info

Research Article

Received: 17.02.2023

Accepted: 09.12.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1252214

Keywords:

PMMA,
PLA,
bentonite,
halloysite,
emulsion polymerization

ABSTRACT

In this study, PMMA/Bentonite and PMMA/HNT nanocomposites were synthesized by in-situ and solution blending methods by using polymethyl methacrylate (PMMA) obtained from methyl methacrylate by emulsion polymerization method and bentonite and halloysite (HNT) at different ratios (5 wt.% and 10 wt.%). Biodegradable PMMA/PLA, PMMA/PLA/Bentonite, and PMMA/PLA/HNT were obtained by mixing the synthesized PMMA and PMMA/clay nanocomposites with a polylactic acid (PLA) with PMMA:PLA weight ratio of 50:50. Characterization studies of synthesized nanocomposites; Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Scanning Electron Microscope (SEM) analyzes, and Shore-D hardness test was performed. In addition, to observe the effects of clay additives and production methods on biodegradability, the synthesized samples were buried in two different soils, humus soil and cactus soil, and monitored for six months. When the obtained nanocomposites were compared with the pure polymer, it was determined that the hardness values of the nanocomposites were much higher than the pure polymer, and their thermal stability increased with HNT and bentonite additives. When nanocomposites synthesized by the in-situ production method and solution blending production method are compared, it was determined that nanocomposites produced by the solution blending method degrade faster in the soil and show better distribution in the structure. In addition, it was observed that cactus soil created a better degradation environment than humus soil, and bentonite accelerated degradation more than HNT.

*Sorumlu Yazar/Yazarlar / Corresponding Author/Authors : tuubazngl@gmail.com, *altinten@gazi.edu.tr / Tel: +90 312 582 3508

1. Giriş (Introduction)

Teknolojinin ilerlemesinin avantajları olduğu kadar dezavantajları da vardır. Hayatımızı kolaylaştıran birçok ürün kullanıldıktan sonra, atık haline dönüşmektedir. Bu sebeple atıkların biyobozunurlukları gün geçtikçe önem kazanmakta ve çevre dostu ürünler ön plana çıkmaktadır [1]. Farklı yaklaşımlardan kaynaklanan katı plastik atıklarının neden olduğu çevresel kirliliği ortadan kaldırmak büyük bir zorluktur. Çevre kirliliği sorununu çözmek için kullanılan bazı geri dönüşüm yaklaşımları kısmen başarılı olmuştur. Bu nedenle, bir alternatif yaklaşım, petrokimya temelli polimerlerin yerine kısmen veya tamamen biyobozunur polimer kullanmaktır. Bununla birlikte, çoğu biyopolimer daha pahalıdır ve sınırlı özelliklere sahiptir, bu nedenle farklı uygulamalarda genellikle kullanılmazlar ve bu yüzden biyobozunur olmayan polimerin biyobozunur polimerlere dönüştürülmesi gerekmektedir. Biyobozunur olmayan polimerleri biyobozunur polimerlere dönüştürmek için en umut verici yaklaşımlardan biri, polimerlerin karıştırılmasıdır [2].

Polimetil metakrilat (PMMA), yüksek ışık geçirgenliği, son derece uzun hizmet ömrü, UV ışığına ve hava koşullarına karşı yüksek direnç ve sınırsız renklendirme seçenekleri gibi spesifik özellikleri nedeniyle diğer plastiklerden ayrılmaktadır. PMMA şeffaf bir polimer malzemedir ve aynı zamanda estetiği ve çizilmelere karşı direnci nedeniyle cama bir alternatif olarak kabul edilir. Bu malzeme aynı zamanda yüksek boyutsal stabiliteye sahiptir. PMMA teorik olarak %92-93 ile plastik malzemelerden elde edilebilecek maksimum ışık geçirgenliğine sahiptir. PMMA, camın yerine geçen şeffaf bir plastik malzemedir ve cam gibi görünürlük ve parlaklık sağlar. Bu nedenle, ambalaj uygulamalarında şeffaf, hafif ve dayanıklı özellikleri nedeniyle tercih edilir. PMMA, ambalaj sektörünün yanı sıra otomotiv, mobilya ve elektronik endüstrilerinde de farklı amaçlar için kullanılır. Örneğin, araba farları, gösterge panelleri ve mobilya aksesuarları gibi çeşitli ürünlerde kullanılabilir. PMMA, çeşitli nano dolgular ile birleştirilerek nanokompozit malzemeler elde edilebilir. Bu tür nanokompozitler, PMMA'nın özelliklerini geliştirerek çeşitli uygulama alanlarında kullanılacak daha işlevsel ve özel malzemeler oluşturabilir.

Bentonit, ticari olarak suyla temas geçince kolayca şişebilen, asitle aktifleşebilen, sondaj çamurlarını yoğunlaştıran ve geniş yüzey alanına sahip bir kil mineralidir. Bentonitin, çeşitli endüstriyel işlemlerde kullanımı, yapısı ve kimyasal bileşimine bağlı olarak değişmektedir. Tane boyu ve şekli, yüzey kimyası ve alanı, rengi, aşındırma gücü, viskozitesi, plastisitesi, absorpsiyon, adsorpsiyon vb. özellikleri farklı sanayi alanlarında kullanımını önemli derecede etkilemektedir [3].

Doğada halloysitin nanotüp formunda bulunması sebebiyle son dönemlerde halloysit nanotüpleri (HNT) ile birlikte nanokompozit elde edilmesi önem kazanmaktadır. HNT'ler, polimer kompozit oluşturulmasında kullanılan ideal malzemelerdir. Bu durumun nedeni ise, HNT'lerin sert yapıda olması, yüksek en ve boy oranında olmaları, ekonomik olmaları ve biyoyuyuma sahip olmalarıdır [4, 5].

Polilaktik asit (PLA), biyobozunur ve biyolojik olarak parçalanabilir bir polimer türüdür. Bu özelliği nedeniyle çeşitli uygulama alanlarında büyük öneme sahiptir. PLA'nın biyobozunur özelliği, geleneksel plastiklerin çevresel etkilerini azaltma çabalarında büyük bir adım olarak kabul edilir. Bu tür karışımlar, plastik atık sorununu azaltabilir, toprak ve su kirliliğini engelleyebilir, deniz ekosistemlerini koruyabilir ve daha

sürdürülebilir ürünlerin geliştirilmesine katkıda bulunabilir. Gıda ve diğer ürünlerin ambalajında kullanılan malzemelerin çevresel etkisini azaltmak amacıyla biyolojik olarak parçalanabilir alternatifler aranmaktadır. Geleneksel plastikler, doğada yüzlerce yıl boyunca çözünmeyebilir ve ciddi çevresel sorunlara neden olabilir. Biyobozunur PLA-PMMA karışımları, doğada daha hızlı çözünebileceği için plastik atık sorununu azaltabilir. Biyobozunur PLA-PMMA uygulamaları, malzemenin çevresel alanda daha sürdürülebilir ve etkili bir şekilde kullanılmasını mümkün kılar.

Shimpi vd. [6] yaptıkları çalışmada, sentetik polimerlerin çevresel sorunlarını, kontrollü koşullar altında biyodegradasyon kullanarak çözmüşlerdir. P.chrysosporium mantarı aracılığıyla organo modifiye montmorillonit (OMMT) varlığının nanokompozitlerin biyobozunma hızını artırdığını tespit etmişlerdir. Nikolic vd. [7] çalışmasında; polistiren ve nişasta kopolimerlerine dayanan malzemelerin gıda ambalajında, su kirliliği arıtımında ve tekstil endüstrisinde kullanımından dolayı biyolojik olarak parçalanabilirliklerini incelemişlerdir. Teknik özelliklerini koruyabilen, ancak aynı zamanda daha çevre dostu olabilen modifiye edilmiş, biyolojik olarak bozunabilir polistiren türevlerinin bozunma modellerini incelemek için, yeni tip başlatıcı / aktivatör çifti (potasyum persülfat / farklı aminler), ticari olarak temin edilen üç farklı türde toprakta (humus bakımından zengin toprak, kaktüs toprağı ve orkide toprağı) gömme yöntemi ile altı ay süre ile biyodegradasyona tabi tutmuşlardır. Farklı tür topraklardaki bozunma oranları incelendiğinde en yüksek bozunmanın kaktüs yetiştiriciliği toprağında olduğu ve kopolimerdeki polistirenin payı ile biyobozunma derecesi arasında negatif korelasyon olduğu tespit edilmiştir. Hao vd. [8] yaptıkları çalışmada, kütlece 50/50 oranında PLA/PMMA karışımlarına farklı silika konsantrasyonlarında nanosilika ekleyerek eriyecek karışımlar hazırlamışlardır. Silika konsantrasyon etkisi ve silika ile bileşen arasındaki tercihli öncelikli adsorpsiyonunun PLA/PMMA karışımlarının termo-mekanik ve reolojik özellikleri üzerindeki etkileri sistematik olarak araştırılmıştır. DSC sonuçları, PLA/PMMA/silika nanokompozitlerinin katı durumda karışabilirliğini göstermekte ve nanosilika eklenmesi camı geçiş sıcaklığını artırdığı gibi, aynı zamanda camı geçiş genişliğini de arttırmaktadır. Ayrıca, PLA moleküllerinin nanosilika yüzeyine seçilerek adsorbe olduğu ve bu durumun karışım yapısında krater bulunması ve matris yapısıyla değiştiği tespit edilmiştir. Faz ayırma sıcaklığının ve stabilitesinin nanosilika varlığında geliştiği sonucuna varılmıştır. Kurt vd. [9] yaptıkları çalışmada, PMMA/organo modifiye montmorillonit kil (OMTAB) nanokompozitlerini sentezledikten sonra karakterizasyonlarını, termal ve optik özelliklerini incelemişlerdir. Organokillerin ve hazırlanan nanokompozitlerin tabakalar arası mesafeleri X-ışını Difraksiyonu (XRD) ile incelenerek, kil dağılımının polimer matrisi içinde ekfoliye dağılımı sergilediği tespit edilmiştir. Nanokompozitlere ait termal davranış ve termal bozunma aktivasyon enerjisi özellikleri Termogravimetrik Analiz (TGA) kullanılarak araştırılmış, polimerik matris içinde kil oranı artış gösterdikçe, nanokompozit malzemenin termal kararlılığında da artış olduğu saptanmıştır. Buruga ve Kalathi [10] çalışmalarında mükemmel yapıları ve uyumlu özellikleri ile ön plana çıkan HNT ile ultrason destekli çözeltide harmanlama yöntemiyle polistiren (PS)/HNT nanokompozitleri elde etmişlerdir. Çalışmada nanokompozit sentezi için; toluen, tetrahidrofur (THF), kloroform, dikloro metan (DCM), benzen ve karbon tetraklorür (CCl₄) çözücülerini kullanılmış olup bu çözücü maddelerin nanokompozitlerin morfolojik yapıları ve termal stabiliteyi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Analiz sonuçlarına göre, çözeltide harmanlama yöntemi için toluenin en uygun çözücü olduğu, HNT ilavesiyle camı geçiş sıcaklığının arttığı ve

nanokompozitteki homojen dağılımın HNT miktarı artmasıyla arttığı gözlemlenmiştir. Wu vd. [11] yaptıkları çalışmalarında eriyik harmanlama yöntemiyle ürettikleri PLA/PMMA/SiO₂ nanokompozitlerinin performanslarını incelemek için, çekme ve Izod darbe testleri, ışık geçirgenliği ve bulanıklık ölçümleri, termomekanik analiz ve izotermal kristalleşme davranışı belirleme analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Yapılan çalışma sonucunda, nanosilika içeren nanokompozitlerin saf PLA'ya göre kopma uzamasının ve darbe mukavemetinin arttığı, ayrıca ışık geçirgenliğini artırıp bulanıklığı azaltması sebebiyle LED sektöründe kullanılabilme potansiyelinin olduğu belirtilmiştir. Fathima vd. [12] yaptıkları çalışmada çapraz bağlama maddesi olarak polietilen glikol ve plastikleştirici olarak polivinil alkolün kullanıldığı bir PLA matrisine nanokitosan (NCS) %0,5, %1 ve %2 oranlarında gömülerek kompozit filmler oluşturmuşlardır. Karışım, çözücü döküm yoluyla film olarak dökülmüştür. PLA/NCS ve polietilen glikol arasındaki etkileşim, çekme mukavemeti ve ısıyla yapıştırma özelliklerini önemli derecede etkilemektedir. PLA/NCS filmlerinin aerobik mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal etkileri tespit edilmiştir. Malzemenin mekanik özelliklerini artırıp, antimikrobiyal bariyer görevi görerek ambalajlama sektöründe kullanılmasının ürünlerin raf ömrünü uzatabileceği sonucuna varılmıştır. Khan vd. [13] düşük yoğunluklu polietilen (LDPE):PLA ve LDPE:PLA:OMMT polimer nanokompozitlerinin biyolojik bozunması ile ilgili yaptıkları çalışmada PLA'yı polikondenzasyon yöntemi kullanarak sentezlemişlerdir. Montmorillonit (MMT)'nin yüzey modifikasyonu aminopropiltrietoksilasyon ve oktaadesil amin karışımı kullanılarak yapılmış (OMMT) ve nanokompozitler eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanmıştır. 16rRNA tekniği ile izole edilen mezofilik bakterinin LDPE:PLA ve LDPE:PLA:OMMT polimer nanokompozitlerini biyolojik olarak parçalayabildiğini ve 50 günlük inkübasyon süresinin ardından LDPE:PLA30% (%17,5) ve LDPE:PLA30%:OMMT4.5phr (%19,20) nanokompozitlerinin maksimum bozulma yüzdesi gösterdiğini belirtmişlerdir. OMMT'in suyun polimer matrisine nüfuz etmesini sağlayan büyük bir d-aralığına (21 angstrom) sahip olduğunu ve polimer matris içerisindeki bakterilerin büyümesini arttırdığı için OMMT ilavesinin polimer nanokompozitin bozunmasında bir artışa katkıda bulunduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca inkübasyon sonrasında mekanik özelliklerde düşüş olduğunu belirtmişlerdir. Sudhakar vd. [14] ambalaj uygulamaları için organik olarak modifiye edilmiş polimer kil nanokompozitlerin termo-mekanik özellikleri üzerine bir araştırma yapmışlardır. Çalışmada nano-dolgu maddesi olarak kil, biyolojik olarak parçalanabilirliklerini arttırmak için ticari olarak iyi bilinen bazı sentetik ve doğal polimerlere eklenmiştir. PMMA, poli(vinil klorür) (PVC), poli(vinil asetat) (PVAc) ve doğal polimer selüloz asetat bütirat (CAB) gibi sentetik polimerlerin özellikleri üzerinde kilin etkisi incelenmiştir. DSC sonuçları, organik olarak modifiye edilmiş polimer kil nanokompozitlerinin (PCC) camı geçiş sıcaklığında saf polimerlere göre bir düşüş göstermiştir. XRD spektrumları, PCC'de geliştirilmiş interkalasyonlu yapıların oluşumunu ortaya çıkarmıştır. PCC'nin gerilme mukavemeti, organo-kil yüklemesindeki artışla artmıştır. Biyolojik bozunma çalışmaları, PCC'de saf polimerlere göre gelişmiş hidrolitik bozunmayı ortaya çıkarmıştır. Bu nedenle, sentezlenen bu PCC'ler, özelliklerinden önemli ölçüde ödün vermeden, saf sentetik polimerlerden daha çevre dostudur ve bu da onu ambalaj endüstrileri için uygun kılar.

Yapılan bu çalışmada polimer sentezi esnasında ortamda kilin de bulunmasıyla gerçekleşen in-situ üretim yöntemi ile çözeltide harmanlama üretim yöntemi kıyaslanmaktadır. Çalışmada, PMMA ile birlikte PLA kullanılan petrol türevli PMMA polimerinin kullanım miktarının azaltılması ve nanokil katkısıyla kullanım ömrü süresince malzemenin termal ve mekanik dayanımının

yüksek olması amaçlanmıştır. Bununla birlikte kil katkısı su tutma özelliği sayesinde malzemenin kullanım ömrü sonunda PLA varlığı ile gerçekleşecek olan biyobozurluğu hızlandıracaktır.

Bu çalışmada kütlece farklı oranlarda (%5 ve %10) modifiye edilmiş HNT ve bentonit kil minerallerinin takviye edici madde olduğu, metil metakrilattan emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle elde edilen PMMA ve biyobozunur polimer olan PLA polimerleriyle in-situ ve çözeltide harmanlama yöntemleriyle PMMA/PLA/Bentonit ve PMMA/PLA/HNT biyobozunur nanokompozitleri sentezlenmiştir. Bentonit modifikasyonu için setiltrimetilamonyum bromür (CTAB), HNT modifikasyonu için ise dimetil sülfoksit (DMSO) kullanılmıştır. Çalışma süresince PMMA:PLA oranı kütlece 50:50 olarak alınmıştır. Polimerik malzemelerin molekül ağırlıkları ve yüzde monomer dönüşümleri bulunmuştur. Elde edilen nanokompozitlerin mekanik özelliklerini belirlemek için Shore-D sertlikleri ölçülmüştür. Nanokompozitlerin karakterizasyon analizleri için ise yapı özellikleri için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), termal kararlılıkları için Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) yüzey morfolojilerini incelemek için Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) yöntemleri kullanılmıştır. Son olarak elde edilen polimerik nanokompozitlerin farklı toprak türlerine (humuslu toprak ve kaktüs toprağı) gömülmesi ve belirli aralıklarla çıkarılıp tartılmasıyla kütle kaybindan faydalanılarak biyobozunurlukları izlenmiştir.

2. Deneysel Metot (Experimental Method)

PMMA/PLA esaslı biyobozunur nanokompozit sentezinde kullanılan kimyasal maddeler; Halloysit (Sigma-Aldrich-685445, nanotüp 30-70 nm x 1-3 µm), Bentonit (Sigma-Aldrich-682659, nano toz), Setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) (Merck, >99%), Dimetil sülfoksit (DMSO) (Merck, 99%), Metilmetakrilat (Merck, >99%), Sodyum dodesilsülfat (SDS) (Merck, 99%), Potasyum persülfat (KPS) (Merck, 99%), Tetrahidrofur (THF) (Merck, 99,5%), N, N Dimetilformamid (DMF) (Merck, 99,8%), Metanol (İsolab, >99,8%), Etanol (Merck, >99,9%), Toluen (Sigma-Aldrich, >99,5%), PLA (Total-Corbion, Luminy LX175, 96%), Kloroform (Merck, 99,4%) olarak sıralanabilir.

2.1. Bentonit ve HNT Modifikasyonu (Bentonite and HNT Modification)

Organokil sentezlerinde, bentonit ve HNT killeri kullanılmadan önce sırasıyla CTAB katyonik yüzey aktif maddesi ve DMSO kullanılarak literatüre uygun şekilde modifikasyon işlemlerine tabi tutulmuşlardır [15, 16]. Bentonitin katmanlarının arasını açıp organofilik hale getirmek için yapılan modifikasyon işleminde; 800 mL saf suyun üzerine 10 g bentonit eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda karıştırılarak homojen bir karışım elde edilmiştir. Aynı bir beherde, kilin katyon değişim kapasitesi (KDK) değeri ile hesaplanan yüzey aktif madde (CTAB) miktarının kütlece %2 fazlası, 200 mL saf su içerisinde çözülmüş ve homojen kil karışımına eklenmiştir. Elde edilen organokil, deiyonize su ile üç defa yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur. HNT yüzey modifikasyonu işleminde 100 mL DMSO ve 10 g HNT karışımı önce 5 min ultrasonik homojenizatörde daha sonra geri soğutuculu sistemde ısıtıcı manyetik karıştırıcı kullanılarak 150°C sıcaklıkta 150 rpm hızında 8 h boyunca karıştırılmıştır. İşlem sonunda elde edilen çözelti süzülümüş, iki kez izopropil alkol ile yıkanmış ve vakum etüvde kurutulmuştur.

2.2. Emülsiyon Polimerizasyonu Yöntemiyle PMMA Sentezi (PMMA Synthesis by Emulsion Polymerization Method)

Polimetil metakrilat (PMMA) sentezi, metil metakrilat (MMA) monomeri kullanılarak emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile

gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmanın polimer sentezi aşamasında, dört boyunlu cam balon reaktör kullanılmıştır. Deney düzeneği Şekil 1'de verilmiştir. Polimerleşme deneyleri; 75°C'de, metil metakrilata göre 1:200 molar oranlı KPS (1,268 g) başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 2,82 g emülsiyon yapıcı madde SDS (MMA'ya göre kütlece %3'lük) ve kullanılacak olan başlatıcı bir beher içerisine alınıp üzerine 250 mL deiyonize su eklenmiştir. Çözelti manyetik karıştırıcıda 500 rpm'de 10 min boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra çözelti içerisine 100 mL MMA eklenip 5 min daha karıştırılmaya devam edilmiştir. Hazırlanan karışım 4 boyunlu cam balon reaktöre alınmıştır. Reaktör karıştırıcı-mantolu ısıtıcıya yerleştirilmiştir. Reaktöre, azot gazı girişi, geri soğutucu ve termometre yerleştirilmiştir. Sentez esnasında inert ortam sağlaması amacıyla sistemden azot gazı geçirilmektedir. Reaktör 75°C'ye ısıtılmıştır. Daha sonra bu sıcaklıkta 5 h süresince polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Molekül ağırlığı ve % monomer dönüşümü hesaplamalarında kullanılmak üzere, deney esnasında reaktörden düzenli olarak bir saat aralıklarla 5 mL numune çekilerek 50 mL metanolde çöktürülmüştür. Deney sonunda kalan numunenin tamamı ayrı bir beherde metanolde çöktürülmüştür. Metanolde çöktürülen numuneler birkaç gün oda sıcaklığında bekletilmiş, daha sonra vakum pompa süzme sisteminde süzülüş ve birkaç kez deiyonize su ile yıkanmışlardır. Süzme işleminden sonra elde edilen numuneler ilk olarak birkaç gün desikatörde bekletilip, daha sonrasında vakum etüvde 70°C'de yaklaşık 4 h süresince kurutulmuştur. Kurutulmuş numuneler tartıldıktan sonra, viskozite ortalama molekül ağırlıkları ve yüzde monomer dönüşümleri hesaplanmıştır.



Şekil 1. Deney düzeneği (The experimental system)

2.3 Nanokompozit Sentezi (Nanocomposite Synthesis)

PMMA/Bentonit ve PMMA/HNT nanokompozitleri, emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle elde edilmiş olan PMMA polimeri ve kütlece %5 ve %10 bentonit ve HNT katkı maddeleri kullanılarak iki farklı üretim yöntemiyle sentezlenmiştir. Özellikle biyobozunurluğun

gözlenebilmesi açısından çok düşük katkı oranları tercih edilmemiştir. Nanokompozit üretim yöntemi olarak in-situ (yerinde) ve çözeltide harmanlama yöntemleri kullanılmıştır. Elde edilen PMMA polimeri ve PMMA/kil nanokompozitleri, PMMA:PLA oranı kütlece 50:50 olacak şekilde PLA ile karıştırılarak biyobozunur PMMA/PLA, PMMA/PLA/Bentonit ve PMMA/PLA/HNT elde edilmiştir. Elde edilen polimerik nanokompozitlerin mekanik özelliklerini belirlemek için Shore-D sertlikleri ölçülmüştür. Termal dayanımları ve yüzey karakterizasyonları TGA, DSC ve SEM analizleri ile incelenmiştir. Biyobozunma çalışmaları için tüm numuneler iki farklı toprak tipine (kaktüs toprağı ve humuslu toprak) gömülmüştür ve biyobozunmaları belirli zaman dilimlerinde topraktan çıkartılarak düzenli tartımlarla altı ay süre ile gözlemlenmiştir.

2.3.1. In-situ (yerinde) üretim yöntemiyle nanokompozit sentezi (Nanocomposite synthesis by in-situ method)

2,82 g SDS, 250 mL deiyonize su ve belirli miktarda (monomere göre kütlece %5 ya da %10) modifiye edilmiş nano katkı (bentonit ya da HNT) bir beher içerisine alınıp 10 min 500 rpm'de manyetik karıştırıcıda, daha sonra 10 min ultrasonik homojenizatörde karıştırılmıştır. Karışımın içerisine 1,268 g KPS ve 100 mL MMA eklenmiştir ve 5 min daha karıştırılmaya devam edilmiştir. Hazırlanan karışım 4 boyunlu cam balon reaktöre alınmıştır. Reaktör karıştırıcı-mantolu ısıtıcıya yerleştirilmiştir. Bu aşamadan sonra PMMA sentezinde kullanılan deney prosedürü uygulanmıştır. Bu yöntem ile üretilen polimerik nanokompozitlerle daha sonra PLA karıştırılarak nanokompozit plakaların elde edilmesi sağlanmıştır. Erlen içerisine 2 g PLA, 14 mL THF ve 6 mL DMF alınmıştır ve 60°C'de 350 rpm'de PLA çözünene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bir beherde 2 g PMMA/Bentonit (kütlece %5, %10) veya PMMA/HNT (kütlece %5, %10) ve 15 mL THF oda sıcaklığında polimerik nanokompozit çözünene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra PMMA nano katkı karışımı bulunan beher, PLA bulunan erlen içerisine boşaltılmıştır. Manyetik karıştırıcıda 15 min süre ile karıştırılmıştır. Elde edilen karışımlar 50 mm çapında petrilere dökülmüştür. Oda sıcaklığında bekletilerek plakaların oluşması sağlanmıştır. Plakaların hazırlanması Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Plaka hazırlanması (Preparation of the plates)

2.3.2. Çözeltide harmanlama üretim yöntemiyle nanokompozit sentezi (Nanocomposite synthesis by solution blending method)

Çözeltide harmanlama yönteminde, emülsiyon polimerizasyonu ile üretilen PMMA polimeri kullanılmıştır. Erlen içerisine 2 g PLA, 14 mL THF ve 6 mL DMF alınmıştır ve 60°C'de 350 rpm'de PLA çözünene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bir beherde 2 g PMMA ve 15 mL THF oda sıcaklığında PMMA çözünene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra içerisine; polimere göre kütlece %5 ve %10 Bentonit ya da HNT ilave edilmiştir ve manyetik karıştırıcıda 15 min daha sonra ultrasonik homojenizatörde 10 min karıştırılmıştır. Daha sonra PMMA/kil karışımı çözünmüş PLA ile birleştirilmiştir ve manyetik karıştırıcıda 15 min süre ile karıştırılmıştır. Elde edilen karışımlar 50 mm çapında petrilere

dökülmüştür. Oda sıcaklığında bekletilerek plakaların oluşması sağlanmıştır.

2.3.3. Plakaların toprağa gömülmesi (Burying the plates in the soil)

İki farklı yöntemde üretilen plakaların biyolojik bozunmaları kütle azalmasıyla izlenmiştir [7, 17]. Yaklaşık olarak 50 mm çapında ve 2 mm kalınlığında plakalar halinde hazırlanan nanokompozit numuneler; önce tartılmış daha sonra koruyucu filelere konularak iki farklı toprak içerisine yaklaşık olarak 6 cm derinliğinde gömülmüşlerdir. Farklı toprak numunelerindeki mikroorganizmaların farklı biyodegradasyon yeteneğine sahip olduğu bilindiği için deneyler kaktüs toprağı ve humuslu toprak içerisinde gerçekleştirilmiştir. Ticari olarak temin edilen toprak içerikleri Tablo 1’de verilmiştir. Oda koşullarında yapılan çalışmada toprağın nemini korumak için düzenli aralıklarla (haftada bir kez) 100 mL su verilmiştir. Ayrıca saksılar eşit derecede güneş ışığına maruz kalacak şekilde konumlandırılmışlardır. Altı ay boyunca 60 günde bir numuneler topraktan çıkarılıp saf su ile yıkayıp, kurutulmuş ve tartılmıştır.

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

3.1. % Monomer Dönüşümü ve Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı Sonuçları

(% Monomer Conversion and Viscosity Average Molecular Weight Results)

Emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle üretilen saf PMMA sentezi ve in-situ üretim yöntemiyle üretilen PMMA/%5 Bentonit, PMMA/%10 Bentonit, PMMA/%5 HNT, PMMA/%10 HNT nanokompozit sentezi esnasında her saat başı reaktörden 5 mL’lik numuneler alınıp 50 mL metanol içerisinde çöktürülmüştür. Çöktürülen bu numuneler süzülüp kurutulduktan sonra tartılmış ve yüzde monomer dönüşümleri hesaplanmıştır. Son numuneler için % monomer dönüşüm değerleri Tablo 2’de verilmiştir. Yüzde monomer dönüşümü oranları incelendiğinde; in-situ üretim yöntemiyle üretilen bentonit kil katkılı numunelerin saf PMMA numunesine göre daha yüksek yüzde monomer dönüşümüne sahip olduğu tespit edilmiştir. Bentonit takviyesinin yüzde monomer dönüşümünü olumlu yönde etkilediği sonucu elde edilmiştir. Kamrupi ve Dolui [18] tarafından yapılan bir çalışmada

polistiren/bentonit nanokompozitleri su ve süperkritik CO₂ ortamında emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Bu çalışmada da kil miktarının artmasıyla birlikte % dönüşümün arttığı sonucuna ulaşılmıştır. Bunun nedeni kil miktarı arttıkça nanokompozit parçacıklarının partikül boyutunun küçülüp, sayısının artmasıdır. Bir başka deyişle; kil yüzdesindeki artışla birlikte yerinde polimerizasyona uğrayan nanokil merkezli monomer damlacıklarının sayısı artmış olacak ve dolayısıyla % monomer dönüşümü artacaktır. In-situ üretim yöntemiyle üretilen %5 HNT katkılı numunenin saf PMMA numunesine göre daha yüksek yüzde monomer dönüşümüne sahip olduğu tespit edilmiştir, fakat HNT takviyesi miktarının arttıkça yüzde monomer dönüşümünü olumsuz yönde etkilediği görülmüştür.

Viskozite ortalama molekül ağırlık hesaplamaları için, deney sonunda alınan numunelerden, çözücü olarak kloroform kullanılarak seyreltik polimer çözeltileri hazırlanmıştır. 25°C’deki su banyosunda Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak akış süreleri ölçülmüş ve her bir polimer numunesi için indirgenmiş viskoziteler (η) konsantrasyona karşı grafiği geçirilerek kayma değerinden mutlak viskozite ($[\eta]$) bulunmuştur [19]. Mark-Houwink Eşitliği ($[\eta]=KM^a$) kullanılarak viskozite ortalama molekül ağırlık (M_w) değerleri hesaplanmıştır ve sonuçlar Tablo 2’de verilmiştir. Bu eşitlikte kullanılan K ve a, 25°C sıcaklıkta polimetil metakrilat polimeri ve kloroform çözücüsü için; $K=3,4 \times 10^{-5}$ ve $a=0,83$ olarak alınmıştır [20]. Uzun zincir yapısına sahip polimerler yüksek molekül ağırlığında yapılarıdır. Polimerizasyon ortamında kil gibi inorganik nano malzemelerin varlığı uzun zincir oluşumunu önler. Numunelerin molekül ağırlıkları incelendiğinde; genel olarak nano katkı miktarının artmasıyla numunelerin molekül ağırlıkları azalmıştır.

3.2. FTIR Analizi Sonuçları (FTIR Analysis Results)

PMMA, PLA ve modifiye edilmiş bentonit ve modifiye edilmiş HNT katkılı nanokompozitlerin fonksiyonel gruplarını gözlemlemek için FTIR karakterizasyon analizleri Bruker IFS 66/S cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 3’de verilmiştir. Polimerik yapılar için C=O karakteristik gerilme pikleri PMMA için yaklaşık 1725 cm⁻¹ ve PLA için 1750 cm⁻¹ civarında gözlenmiştir [21]. Nanokompozitlerin yapılarında bulunan PMMA

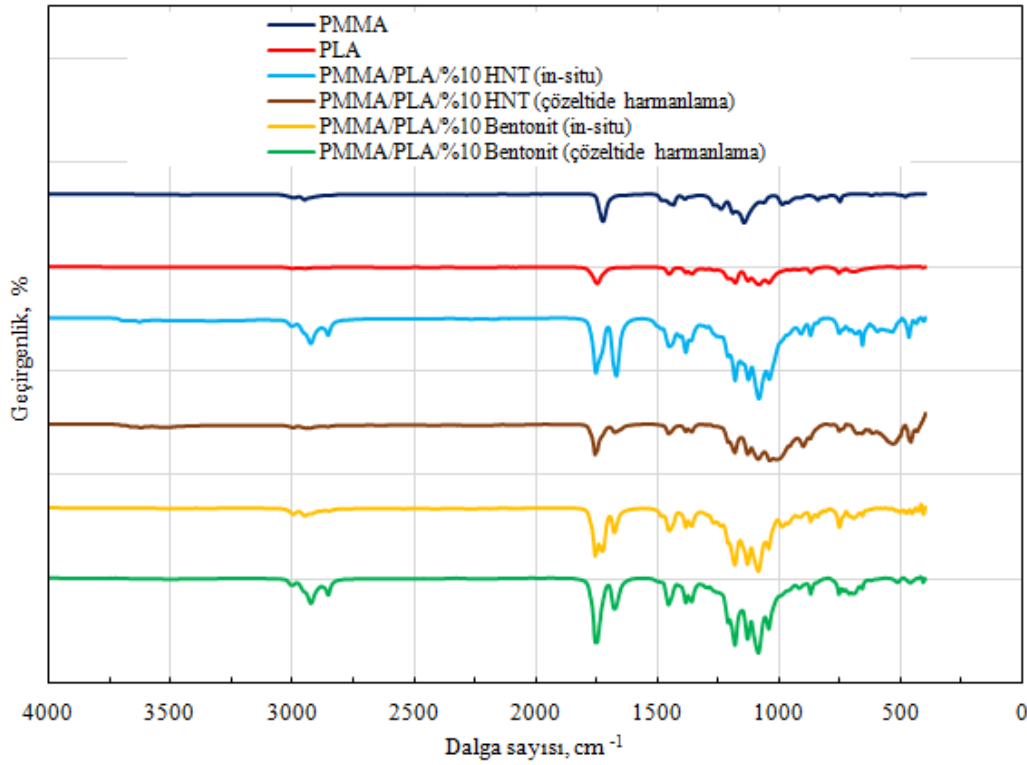
Tablo 1. Topraklara ait özellikler (Soil properties)

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

Tablo 2. Saf PMMA ve in-situ yöntemiyle üretilen nanokompozitlerin % monomer dönüşümü ve viskozite ortalama molekül ağırlıkları

(% monomer conversion and viscosity average molecular weights of pure PMMA and nanocomposites produced by in-situ method)

Numune	Monomer Dönüşümü (%)	Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı (g/mol)
Saf PMMA	77,71	534.725
PMMA/%5 Bentonit	79,74	335.097
PMMA/%10 Bentonit	80,62	315.691
PMMA/%5 HNT	92,89	366.458
PMMA/%10 HNT	74,33	417.973



Şekil 3. PMMA, PLA ve nanokompozitlere ait FTIR spektrumları (FTIR spectrum of PMMA, PLA and nanocomposites)

ve PLA için karakteristik pik olan ester grubuna ait C=O fonksiyonel grupları birbiri üzerine çakışmış şekilde oluşmuştur ve pikin uç kısmında çatallaşma oluşmuştur.

Polimer ve nanokompozitlerin yapılarında, mevcut polimerlerin yapısında bulunan karakteristik -CH₃ grupları için yaklaşık 3000 cm⁻¹'de gözlenen C-H gerilme pikleri, 1384 ve 1360 cm⁻¹'de gözlenen metil salınma spektrumları ve 1455 cm⁻¹'de C-CH₃ simetrik bükülme pikleri elde edilmiştir. Polimer ve nanokompozitler için C-O bağlarına ait gerilmeler ise 1064-1240 cm⁻¹ bölgesinde gözlenmiştir. Ayrıca -CH₂ gruplarına ait C-H gerilme pikleri ise 2850-2950 cm⁻¹ bölgesinde gözlenmiştir [22].

Nanokompozitlerin içerisinde bulunan modifiye bentonit için karakteristik olan 1650 cm⁻¹ bölgesinde gözlenmesi beklenen yüzey modifikasyonuna bağlı amin gruplarına ait N-H bükülme piki 1677 cm⁻¹ civarında gözlenmiştir [13, 23]. HNT içerikli nanokompozitlerde 460 cm⁻¹ ve 522 cm⁻¹ civarında gözlenen pikler HNT'den gelen sırasıyla Si-O-Si ve Al-O-Si deformasyon pikleridir [24]. Modifiye kil yapısı için diğer karakteristik piklerin, kompozitlerin içerisinde daha fazla oranda bulunan PLA ve PMMA polimeri için belirlenmiş olan karakteristik pikler ile çakışmış olduğu düşünülmektedir. Nanokompozitler için 1044 cm⁻¹ ve 1086 cm⁻¹ 'de gözlenen şiddetli pikler tetrahedral yapıdaki Si-O-Si grubunun gerilme titreşim pikleridir [23].

3.3. TGA Analizi Sonuçları (TGA Analysis Results)

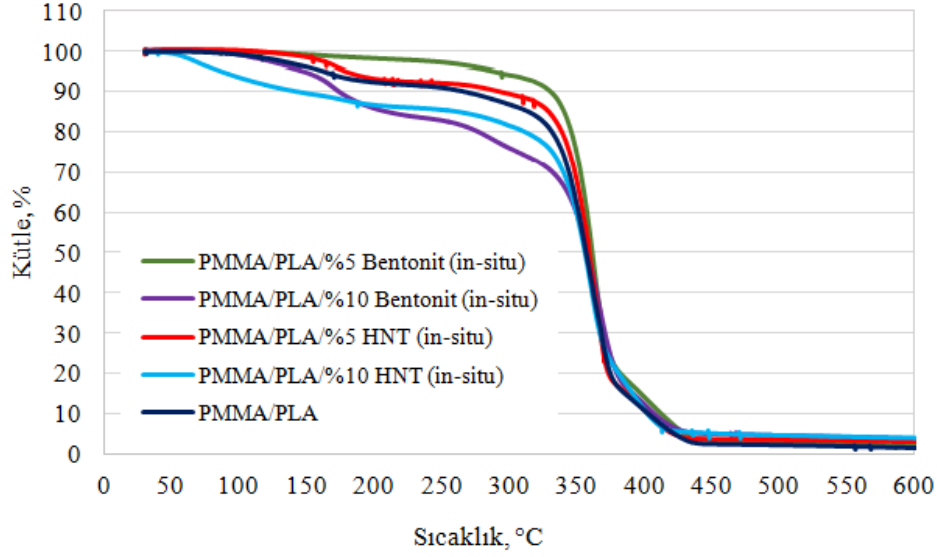
Elde edilen polimerin ve polimerik nanokompozitlerin TGA analizleri Perkin Elmer STA 6000 TGA-FTIR cihazında gerçekleştirilmiştir. Analizler azot gazı ortamında, 25 °C - 600 °C aralığında ve 10°C/min ısıtma hızında yapılmıştır. PMMA/PLA ve in-situ (yerinde) yöntemiyle ve çözültide harmanlama yöntemiyle sentezlenen nanokompozitlerin TGA termogramları Şekil 4 ve

Şekil 5'te verilmiştir. Bu termogramlardan bozunmaya başladıkları sıcaklık, %50 kütle kaybının olduğu sıcaklık, bozunmanın bittiği noktadaki sıcaklık ve bozunmamış kütle miktarları okunmuş ve bu değerler Tablo 3'de verilmiştir.

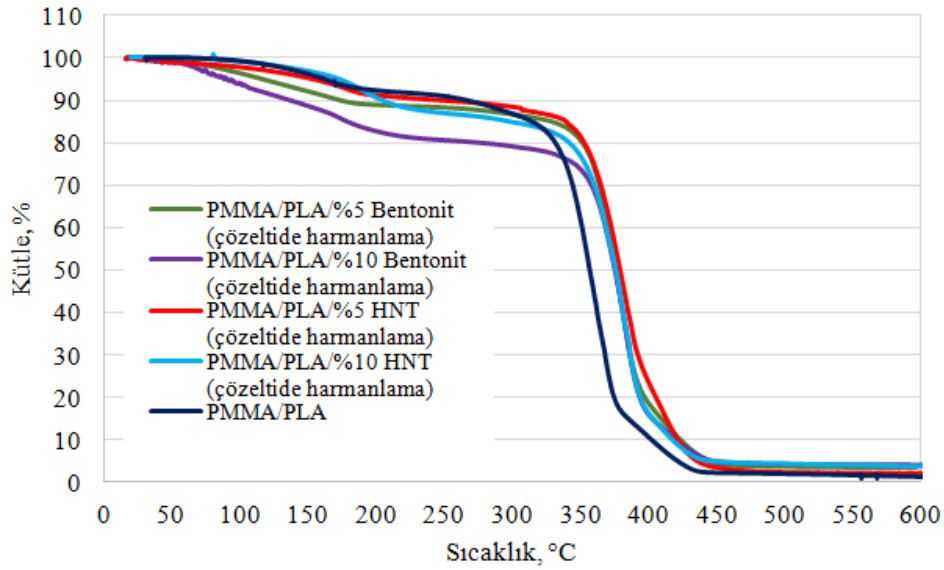
PMMA/PLA ve in-situ yöntemiyle elde edilmiş nanokompozitlerin TGA termogramları incelendiğinde (Şekil 4) devamlı bir kütle kaybının söz konusu olduğu görülmüştür. PMMA/PLA polimerinin ilk kütle kaybı 310°C civarında gerçekleşirken, bentonit ve HNT katkılı nanokompozitlerde ise ilk kütle kayıplarının polimere göre daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştikleri tespit edilmiştir. Fakat çözültide harmanlama üretim yöntemi ile elde edilen nanokompozitlere ait TGA termogramları incelendiğinde (Şekil 5) 150-200°C aralığında polimerik nanokompozitlerin ilk aşamada az bir miktar kütle kaybına uğradıkları tespit edilmiştir. Nanokompozit numuneler içerisinde kalan ve yeterince uzaklaştırılmamış olan uçucu bileşenlerin ilk olarak yapıdan ayrılması bu kütle kaybının nedeni olarak düşünülmektedir. In-situ ve çözültide harmanlama yöntemleri ile üretilen polimerik nanokompozitlerde yapıya giren bentonit ve HNT miktarlarının artmasıyla, bozunmadan kalan madde miktarının da arttığı gözlemlenmiştir. Çözültide harmanlama yöntemiyle üretilen numunelerin başlangıç bozunma sıcaklıklarındaki daha yüksek orandaki artış bu yöntemle elde edilen nanokompozitlerin in-situ yöntemiyle elde edilen nanokompozitlere oranla daha yüksek termal dayanıma sahip olduklarını düşündürmektedir. Ayrıca in-situ yöntemiyle elde edilen HNT katkılı polimerik nanokompozitlerde katkı miktarının %5'in üzerine çıkmasının, termal dayanıklılığı olumsuz yönde etkilediği görülmüştür.

3.4. DSC Analizi Sonuçları (DSC Analysis Results)

Sentezlenen polimerin ve polimerik nanokompozitlerin DSC analizleri TA Instruments DSC250 cihazında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4. In-situ yöntemiyle üretilen nanokompozitlerin TGA termogramı
(TGA thermogram of nanocomposites produced by in-situ method)



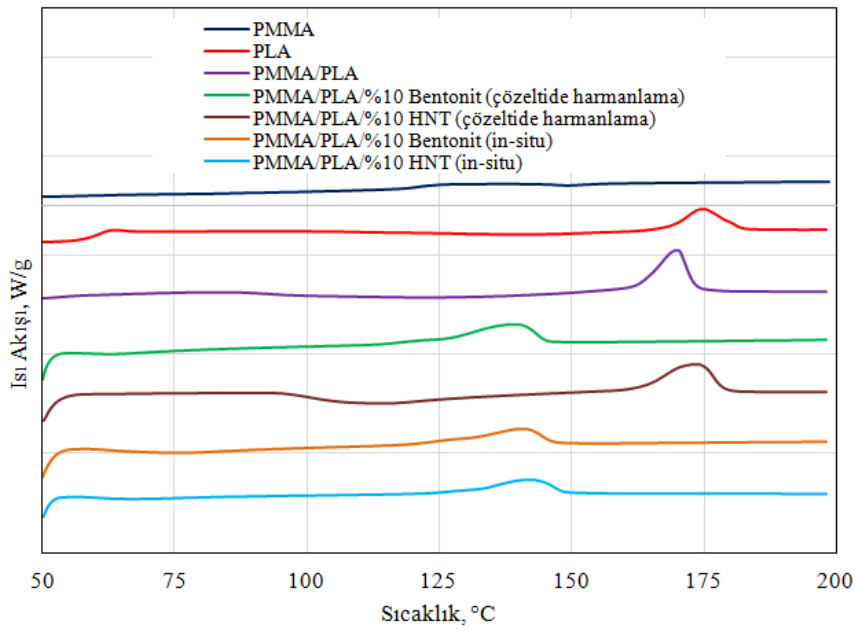
Şekil 5. Çözültide harmanlama yöntemiyle üretilen nanokompozitlerin TGA termogramı
(TGA thermogram of nanocomposites produced by solution blending method)

Analizler azot gazı ortamında ve 10°C/min ısıtma hızında yapılmıştır. PMMA, PLA, PMMA/PLA, in-situ ve çözültide harmanlama yöntemleriyle üretilen %10 HNT ve %10 bentonit katkılı polimerik nanokompozitlere ait DSC grafikleri Şekil 6'da verilmiş olup, grafiklerden okunan camsı geçiş (T_g) ve erime sıcaklıkları (T_m) Tablo 4'te verilmiştir. Emülsiyon polimerizasyonu ile üretilen saf PMMA ve saf PLA için camsı geçiş sıcaklıkları sırasıyla 110,10°C ve 59,53°C olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara benzer şekilde Hao vd. [25] yaptıkları çalışmada PMMA'nın camsı geçiş sıcaklığını 109°C ve saf PLA'nın camsı geçiş sıcaklığını ise 60°C olarak bulmuşlardır. Bir başka çalışmada ise T_g PMMA için 103,81°C ve PLA için 50,10°C olarak bulunmuştur [22]. Kütlece 50:50 oranında PMMA/PLA numunesi için camsı geçiş sıcaklığı 54,21°C olarak bulunmuştur. PMMA'ya PLA'nın dahil edilmesi camsı geçiş sıcaklığını düşürmüştür. Benzer bir sonuç Mazuki vd. [26] tarafından yapılan

çalışmada da elde edilmiştir. Bu durumu PMMA'nın ester grubu ile PLA arasındaki dipol-dipol kuvvetleri etkileşiminden kaynaklanabileceği şeklinde açıklamışlardır. HNT ve bentonit katkılı nanokompozitlere ait DSC grafikleri incelendiğinde ise camsı geçiş sıcaklığı sadece çözültide harmanlama üretim yöntemiyle üretilen PMMA/PLA/%10 HNT numunesinin analizinde 97°C olarak tespit edilmiş olup diğer numunelere ait grafiklerde gözlenmemiştir. Bu durum şu şekilde açıklanabilir; interkalasyon söz konusu olduğunda DSC eğrisinde T_g kaybolmuş gibi görünebilmektedir, çünkü moleküller iki boyutlu galeriye hapsoldüklerinden geçişler mevcut oldukları halde T_g gözlenmemektedir [27]. PMMA/PLA/%10 HNT numunesi dikkate alındığında kil katkı maddesinin eklenmesiyle ısıl kararlılığın olumlu yönde etkilendiği ve numunenin daha dayanıklı hale geldiği yani termal kararlılığın arttığı söylenebilir. Bunun nedeni, iyi dağılmış nanokil katmanlarının, ayrıışan ürünlerin

Tablo 3. PMMA/PLA ve nanokompozitlere ait TGA sonuçları (TGA results of PMMA/PLA and nanocomposites)

Yöntem	Numune	Başlangıç bozunma sıcaklığı (°C)	Bitiş bozunma sıcaklığı (°C)	Bozunmadan kalan kütle miktarı(%)	%50 kütle kaybı sıcaklığı (°C)
Emülsiyon polimerizasyonu	PMMA/PLA	310	435	1,31	357
In-situ	PMMA/PLA/%5 Bentonit	315	436	1,10	358
	PMMA/PLA/%10 Bentonit	334	442	3,65	361
	PMMA/PLA/%5 HNT	333	438	2,97	360
	PMMA/PLA/%10 HNT	312	417	3,86	356
Çözeltide harmanlama	PMMA/PLA/%5 Bentonit	345	448	4,37	375
	PMMA/PLA/%10 Bentonit	355	452	3,24	383
	PMMA/PLA/%5 HNT	339	445	2,62	380
	PMMA/PLA/%10 HNT	344	449	3,50	384

**Şekil 6.** PMMA, PLA, PMMA/PLA ve nanokompozitlerin DSC grafikleri (DSC plots of PMMA, PLA, PMMA/PLA and nanocomposites)**Tablo 4.** DSC analiziyle bulunan camısı geçiş ve erime sıcaklıkları (Glass transition and melting temperatures found by DSC analysis)

Yöntem	Numune	T _g (°C)	T _m (°C)
Emülsiyon polimerizasyonu	PMMA	110,10	-
Saf	PLA	59,53	174,71
Emülsiyon polimerizasyonu	PMMA/PLA	54,21	169,98
In-Situ	PMMA/PLA/%10 Bentonit	-	140,61
In-Situ	PMMA/PLA/%10 HNT	-	142,20
Çözeltide Harmanlama	PMMA/PLA/%10 Bentonit	-	139,02
Çözeltide Harmanlama	PMMA/PLA/%10 HNT	97	173,48

matristen kaçması için fiziksel bir engel görevi görmesidir [18]. Kurt vd. [9] PMMA/OMTAB nanokompozitini inceledikleri çalışmalarında, kil katkısı arttıkça malzemenin termal dayanıklılığının arttığı sonucunu elde etmişlerdir. Başka bir çalışmada ise DSC sonuçlarına göre HNT katkısının camısı geçiş sıcaklığını artırdığı bildirilmiştir [10].

3.5. SEM Analizi Sonuçları (SEM Analysis Results)

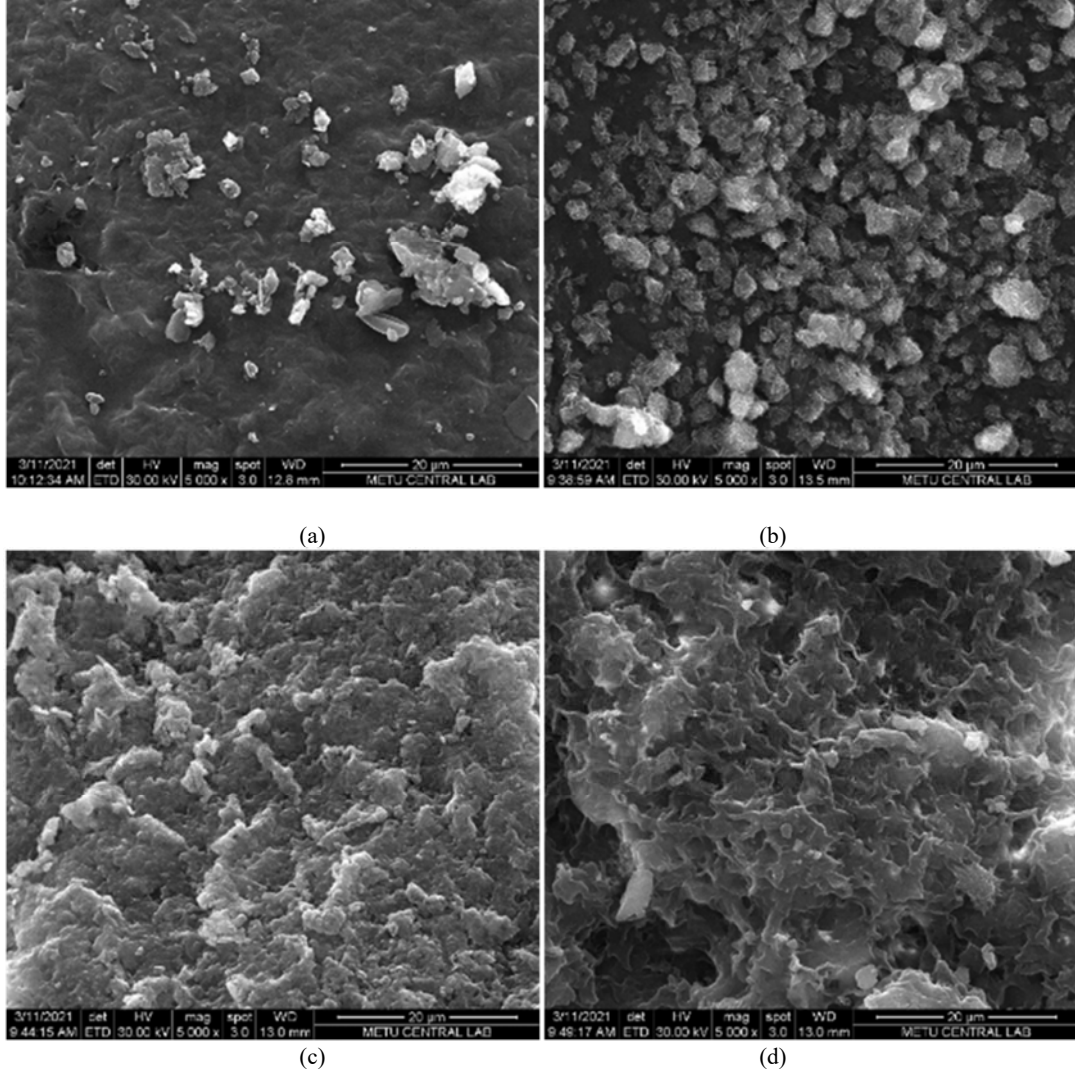
Matris yapısına takviye edici malzeme olarak modifiye edilmiş HNT ve bentonit eklenmesinin sonucunda yapıda gelişen fiziksel

değişiklikleri ve polimerik nanokompozitlerin yüzeysel yapılarını incelemek amacıyla QUANTA 400F Field Emission SEM cihazı ile SEM görüntüleri elde edilmiştir. In-situ ve çözeltide harmanlama üretim yöntemleriyle sentezlenen polimerik nanokompozitlerin SEM görüntüleri Şekil 7'de verilmiştir. In-situ üretim yöntemiyle sentezlenen polimerik nanokompozit numunelerdeki dağılım, çözeltide harmanlama üretim yöntemiyle sentezlenen polimerik nanokompozit numunelere göre daha net şekilde görülmektedir. Ayrıca polimerik nanokompozitlerde dağılımının homojen olmadığı görülmüştür. Kil miktarı arttıkça aglomerasyonun arttığı görülmektedir.

3.6. Sertlik Analizi Sonuçları (Hardness Analysis Results)

PMMA polimeri, in-situ ve çözeltide harmanlama üretim yöntemleriyle sentezlenen kil katkılı polimerik nanokompozitlerin sertlik ölçüm analizleri Bareiss HPE II marka Shore-D sertlik analizi cihazı ile ASTM D2240 standardına göre yapılmıştır.

Analiz sonuçları Tablo 5’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde kil katkılı polimerik nanokompozitlerin mekanik dayanımlarının saf polimere oranla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Polimerik nanokompozit sentezleme yöntemleri kıyaslandığında in-situ üretim yöntemiyle sentezlenen nanokompozitlerin çözeltide harmanlama üretim yöntemiyle sentezlenen nanokompozitlere



Şekil 7. SEM görüntüsü (20 µm) (a) PMMA/PLA/%10 Bentonit (in-situ) (b) PMMA/PLA/%10 HNT (in-situ) (c) PMMA/PLA/%10 Bentonit (çözeltide harmanlama) (d) PMMA/PLA/%10 HNT (çözeltide harmanlama)
(SEM image (20 µm) (a) PMMA/PLA/10% Bentonite (in-situ) (b) PMMA/PLA/10% HNT (in-situ) (c) PMMA/PLA/10% Bentonite (solution blending) (d) PMMA/PLA/10% HNT (solution blending))

Tablo 5. Nanokompozitlerin Shore D sertlik değerleri (Shore D hardness values of nanocomposites)

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

oranla daha yüksek mekanik dayanıma sahip oldukları görülmüştür. HNT kil katkılı polimerik nanokompozitlerin sertlik değerlerinin, bentonit kil katkılı polimerik nanokompozitlere göre daha fazla olduğu görülmüştür. Ayrıca bentonit kil katkılı nanokompozitler ve HNT kil katkılı nanokompozitler kendi içlerinde kıyaslandığında; genel olarak katkı miktarının artmasıyla sertlik değerinin arttığı sonucuna varılmıştır.

3.7. Biyobozunurluk Sonuçları (Biodegradability Results)

Yapılan çalışmada biyobozunurluk kütle azalmasıyla izlenmiştir. Farklı toprak numunelerindeki mikroorganizmaların farklı biyodegradasyon yeteneğine sahip olduğu bilindiği için deneyler kaktüs toprağı ve humuslu toprak içerisinde yapılmıştır. Biyobozunurluğun izlenebilmesi amacıyla kaktüs toprağına ve humuslu toprağına gömülen tüm numune çeşitleri, altı ay boyunca 60 günde bir tartılmış olup % kütle kayıpları Tablo 6 ve Tablo 7’de verilmiştir. Kil içermeyen PMMA/PLA numunelerinde kütle kaybı kaktüs toprağına %6,16, humuslu toprakta ise %2,36 iken bentonit ve HNT içeren nanokompozit numunelerindeki kütle kaybının kaktüs toprağına %14,19-36,45, humuslu toprakta ise %2,78-28,94 arasında değiştiği belirlenmiştir. Kaktüs toprağının humuslu toprağına göre biyobozunurluk için daha iyi bozunma ortamı sağladığı ve kil katkısının saf polimere göre bozunma miktarını artırdığı ve %10 kil katkı maddesi içeren nanokompozitlerin %5 kil katkılı nanokompozitlere göre toprakta bozunma miktarının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. PLA parçalanması esnasında öncelikle PLA zincirleri hidroliz olur ve sıcaklık, nem ve asit/baz yardımıyla mikroorganizmalar parçalanmayı hızlandırır. Ayrıca parçalanma için PLA’da bulunan ester bağlarının hidrolizinin hızlanması da bir başka önemli noktadır [17, 27]. Kil katkısı arttıkça, kütle kaybının artması killerin ester bağları üzerine olan etkisine bağlanmaktadır. Kullanılan killerin ester bağları kırma üzerine aynı oranda etki etmemesi sebebiyle ise bentonit ve HNT katkılı nanokompozitlere ait kütle kayıpları incelendiğinde farklı sonuçlar elde edildiği gözlemlenmiştir. Yöntemler arasında

kıyaslama yapıldığında ise çözeltide harmanlama yöntemiyle elde edilen polimerik nanokompozitlerin in-situ yöntemi ile sentezlenen diğer nanokompozitlere göre daha yüksek oranda bozunduğu ve modifiye bentonit içeren nanokompozitlerin modifiye HNT içerenlere göre daha hızlı bozunduğu sonucu elde edilmiştir. Biyobozunmanın hızlanmasının, katkı maddesi olarak kullanılan kilin yapıda su tutma kapasitesini artırmasına bağlı olduğu düşünülmektedir [28, 29]. Elde edilen sonuçlar ile örtüşen Nikolic vd. [7] tarafından yapılan ve altı ay süren başka bir çalışmada, farklı aktivatörler kullanılarak hazırlanan 11 adet PS-aşı-nişasta kopolimer numunesi ticari olarak temin edilen humus bakımından zengin toprak, kaktüs ve orkide toprağı olmak üzere üç farklı tip toprak kullanılarak biyolojik bozunmaya tabi tutulmuştur. Topraktaki biyolojik bozunma sonucu kaybedilen numune kütesinin humus bakımından zengin toprakta %12,02-62,61, kaktüs toprağına %51,54-81,30 ve orkide toprağına ise %10,23-63,39 arasında değiştiği gözlemlenmiş ve kullanılan toprak çeşitleri arasında en iyi biyobozunmanın kaktüs toprağına gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır. Doğal çevrede var olan mikroorganizma topluluğunun biyobozunma üzerinde büyük etkiye sahip olduğu açıktır. Rosli vd. [17] tarafından yapılan potansiyel takviye lifi olarak selüloz-aşı-polimetil metakrilat (cell-g-PMMA) liflerinin, polilaktik asit-doğal kauçuk/sıvı doğal kauçuk (PLA-NR/LNR) biyokompozitlerinin mekanik, morfolojik, termal ve biyolojik olarak parçalanabilirlik özellikleri üzerindeki etkilerinin araştırıldığı bir başka çalışmada PLA-NR/LNR/cell-g-PMMA biyokompozitlerinin altı ay süresince kompost ortamında biyobozunmaları kütle kaybı ile takip edilmiştir. Biyokompozitler kütlece % 2,5-10 cell-g-PMMA içerecek şekilde hazırlanmıştır. Altı ay sonunda PLA-NR/LNR için kütle kaybı %3,5 iken biyokompozitlerdeki kütle kaybı %5-6,5 arasında gerçekleşmiştir. Biyokompozit içerisindeki cell-g-PMMA oranının artmasıyla biyobozunma azalmıştır. Yüksek su absorpsiyonu, PLA’nın hidroliz yoluyla bozunmasını teşvik eder, bu da numune bozunmasını artırır. Yüksek lif yüklemesinde cell-g-PMMA ile PLA arasındaki kimyasal bağların oluşumu PLA’nın hidrolize olma yeteneğini kesintiye uğratar ve sonuç olarak bozunma yavaşlar.

Tablo 6. Kaktüs toprağına gömülen numunelere ait % kütle kaybı sonuçları (% mass loss results of samples buried in cactus soil)

Kaktüs Toprağı				
Yöntem	Numune	2. ay Kütle kaybı (%)	4. ay Kütle kaybı (%)	6. ay Kütle kaybı (%)
Emülsiyon polimerizasyonu	PMMA/PLA	2,19	4,30	6,16
In-situ	PMMA/PLA/%5 Bentonit	5,34	10,22	15,09
	PMMA/PLA/%10 Bentonit	9,34	19,09	28,43
	PMMA/PLA/%5 HNT	4,65	9,29	14,19
	PMMA/PLA/%10 HNT	4,99	10,31	15,45
Çözeltide harmanlama	PMMA/PLA/%5 Bentonit	10,10	20,21	30,10
	PMMA/PLA/%10 Bentonit	12,22	24,24	36,45
	PMMA/PLA/%5 HNT	5,38	10,76	16,24
	PMMA/PLA/%10 HNT	8,78	17,36	25,53

Tablo 7. Humuslu toprağına gömülen numunelere ait % kütle kaybı sonuçları (% mass loss results of samples buried in humus soil)

Humuslu Toprak				
Yöntem	Numune	2. ay Kütle kaybı (%)	4. ay Kütle kaybı (%)	6. ay Kütle kaybı (%)
Emülsiyon polimerizasyonu	PMMA/PLA	0,65	1,40	2,36
In-situ	PMMA/PLA/%5 Bentonit	4,65	8,97	13,84
	PMMA/PLA/%10 Bentonit	7,36	14,64	22,08
	PMMA/PLA/%5 HNT	0,89	1,90	2,78
	PMMA/PLA/%10 HNT	1,12	2,33	3,45
Çözeltide harmanlama	PMMA/PLA/%5 Bentonit	8,04	15,99	24,32
	PMMA/PLA/%10 Bentonit	9,62	19,05	28,94
	PMMA/PLA/%5 HNT	1,66	3,22	4,87
	PMMA/PLA/%10 HNT	2,53	5,06	7,58

4. Kısaltmalar (Abbreviations)

CAB	: Selüloz asetat bütirat
CTAB	: Setil trimetil amonyum bromür
DCM	: Dikloro metan
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HNT	: Halloisit nanotüp
KDK	: Katyon değişim kapasitesi
KPS	: Potasyum persülfat
LDPE	: Düşük yoğunluklu polietilen
LNR	: Sıvı doğal kauçuk
MMA	: Metilmetakrilat
NCS	: Nanokitosan
NR	: Doğal kauçuk
OMMT	: Organo modifiye montmorillonit
OMTAB	: Organo modifiye montmorillonit kil
PCC	: Polimer kil nanokompozitleri
PLA	: Polilaktik asit
PMMA	: Polimetil metakrilat
PS	: Polistiren
PVAc	: Poli(vinil asetat)
PVC	: Poli(vinil klorür)
SDS	: Sodyum dodesil sülfat
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopisi
TGA	: Termogravimetrik Analiz
THF	: Tetrahidrofur
XRD	: X-ışını Difraksiyonu

5. Sonuçlar (Conclusions)

PLA biyobozunur, termoplastik ve yenilenebilir kaynaklardan olması, kolay işlenebilmesi, yüksek mekanik performansı, toksik özelliğinin çok düşük ya da hiç olmaması gibi özelliklerinden dolayı ticari alanda çokça tercih edilmektedir. PLA'nın dezavantajlarından olan düşük termal kararlılık özelliğini iyileştirmek için yapılan bu çalışmada HNT ve bentonit inorganik katkıları kullanılmıştır. Aynı zamanda PLA'nın kırılma yapısı PLA'nın direkt kullanım alanını kısıtlamaktadır. Günümüz problemlerinden olan katı atık sorununa bağlı olarak çevredeki atık yükünün büyük kısmını oluşturan ambalaj endüstrisinde PLA'nın biyobozunur özelliğinden yararlanmak amacıyla PLA'ya daha geniş kullanım alanı açılırsa bu problemin önüne geçilmesinde fayda sağlayacağı düşünülmektedir. PMMA'ya PLA katkısı hem petrol bazlı polimer kullanım miktarını azaltacak hem de biyobozunurluk özelliği kazandıracaktır.

Yapılan bu çalışmada PMMA/PLA yapısına katılan HNT ve bentonit nano katkılarıyla kullanım ömrü süresince malzemenin ısı ve mekanik dayanımının artırılması hedeflenmiştir. Aynı zamanda yapıda kilin bulunmasının toprağa gömme testinde nanomalzemenin su tutma özelliğini artırması sonucunda biyobozunmayı hızlandıracağı düşünülmüştür. Sentezlenen nanokompozitler ile saf polimer kıyaslandığında; nanokompozitlerin sertlik değerlerinin saf polimerden çok daha yüksek olduğu, termal dayanıklılıklarının HNT ve bentonit katkıları ile artmış olduğu tespit edilmiştir. Shore D sertlik değerleri in-situ üretim yöntemi ile sentezlenen PMMA/PLA/%5 HNT ve PMMA/PLA/%10 Bentonit için sırasıyla 35,3 ve 35,1 olarak en yüksek sertlik değerleri elde edilmiştir. PMMA/PLA numunesi ile kıyaslandığında sertliğin yaklaşık olarak iki kat arttığı sonucuna ulaşılmıştır. TGA sonuçlarına göre çözeltide harmanlama üretim yöntemi ile sentezlenen PMMA/PLA/%10 Bentonit numunesinin en iyi termal dayanıma sahip olduğu görülmüştür. DSC sonuçlarına göre camsı geçiş sıcaklığı PMMA/PLA için 54,21°C iken çözeltide harmanlama üretim yöntemi ile sentezlenen PMMA/PLA/%10 HNT numunesi için 97°C olarak elde edilmiştir. Ancak DSC'de diğer

nanokompozit numunelerine ait camsı geçiş sıcaklıkları gözlenmemiştir. In-situ üretim yöntemi ve çözeltide harmanlama üretim yöntemi ile sentezlenen nanokompozitler biyobozunma açısından kıyaslandığında; çözeltide harmanlama ile üretilen nanokompozitlerin toprakta daha hızlı bozunduğu tespit edilmiştir. Ayrıca kaktüs toprağının humuslu toprağa göre daha iyi bir bozunma ortamı oluşturduğu ve bentonitin HNT'ye göre bozunmayı daha fazla hızlandığı gözlemlenmiştir. Kil içermeyen PMMA/PLA numunelerinde kütle kaybı kaktüs toprağında %6,16, humuslu toprakta ise %2,36 iken bentonit ve HNT içeren nanokompozit numunelerindeki kütle kaybının kaktüs toprağında %14,19-36,45, humuslu toprakta ise %2,78-28,94 arasında değiştiği belirlenmiştir. Çözeltide harmanlama üretim yöntemi ile sentezlenen PMMA/PLA/%10 Bentonit numunesi %36,45 kütle kaybı ile en yüksek biyobozunmayı kaktüs toprağında göstermiştir. Tüm sonuçlar göz önüne alındığında çözeltide harmanlama üretim yöntemi ile sentezlenen PMMA/PLA/%10 Bentonit numunesinin termal dayanım ve biyobozunurluk açısından en iyi sonucu verdiği söylenebilir. Sertlik açısından ise in-situ üretim yöntemi öne çıkmaktadır.

Elde edilen veriler doğrultusunda inorganik kil katkısı hem mekanik ve ısı dayanıma olan olumlu etkisi hem de biyobozunmayı hızlandırıcı etkisi ile dikkat çekmektedir. Petrol bazlı polimer kullanım miktarını azaltarak ve biyobozunur hale getirilen ürünün doğada kısa sürede yok olmasını sağlayarak daha çevreci ürün oluşturulması amacıyla ulaşılmıştır. Sentezlenen ürünün çevredeki atık yükünün büyük kısmını oluşturan ambalaj endüstrisinde potansiyel uygulama alanı bulabileceği düşünülmektedir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından 06/2020-02 nolu proje ile desteklenmiştir. FTIR, TGA, DSC ve SEM analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Kaynaklar (References)

- Aslan H.Ç., Kaya M.A., Production of thermoplastic starch for polymer blending and determination of morphological, thermal, and rheological properties of thermoplastic starch/polyethylene blends, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 38 (3), 1547-1560, 2023.
- Singh S.K., Chowdhury A., Thakur R.R., Mangaraj S., Sami R., Aljahani A.H., Aljuraide N.I., Helal M., Development and characterization of polyvinyl chloride/poly lactic acid blend based biodegradable polymeric films, *Materials Express*, 13, 632-643, 2023.
- İpekoğlu B., Kurşun İ., Bilge Y. ve Barut A., Türkiye bentonit potansiyeline genel bir bakış, 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 51-57, 16-17 Ekim, 1997.
- Kambla R., Ghag M., Gaikawa, S. and Panda B.K., Halloosite nanotubes and application: A review, *Journal of Advanced Scientific Research*, 3 (2), 25-29, 2012.
- Bel T., Arslan C., Baydoğan N., Production of PMMA/microsphere/montmorillonite nanocomposite, PMMA/microsphere/halloosite nanocomposite by atom transfer radical polymerization technique and comparison of mechanical properties, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34 (20), 687-700, 2019.
- Shimpi N., Borane M., Kadam M. and Mishra S., Effect of organically modified montmorillonite (OMMT) on biodegradation of PS:PLA and PS:PLA:OMMT using phanerochaete chrysosporium, *Polymer Composites*, 38 (7), 1292-1301, 2017.
- Nikolic V., Velickovic S. and Popovic A., Biodegradation of polystyrene-graft-starch copolymers in three different types of soil, *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 9877-9886, 2014.
- Hao X., Kaschta J., Pan Y., Liu X. and Schubert D.W., Intermolecular cooperativity and entanglement network in a miscible PLA/PMMA blend in the presence of nanosilica, *Polymer*, 82, 57-65, 2016.

9. Kurt, A., Çağlayan, Z. ve Bektaş, H.S., Poli(metil metakrilat)/kil nanokompozitlerin hazırlanması ve bazı fiziksel özelliklerinin araştırılması, *Sigma: Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 32 (1), 71-80, 2013.
10. Buruga K. and Kalathi J.T., 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, 2017.
11. Wu J. H., Kuo M.C. and Chen C.W., Physical properties and crystallization behavior of poly(lactide)/poly(methyl methacrylate)/silica composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 132, 42378, 2015.
12. Fathima P. E., Panda S. K., Ashraf P. M., Varghese T.O. and Bindu J., Poly(lactic acid)/chitosan films for packaging of Indian white prawn (*Fenneropenaeus indicus*), *International Journal of Biological Macromolecules*, 117, 1002–1010, 2018.
13. Khan M.S., Dhavan P.P., Ratna D., Sonawane S.S., Shimpi N.G., LDPE:PLA and LDPE:PLA:OMMT polymer composites: Preparation, characterization, and its biodegradation using *Bacillus* species isolated from dumping yard, *Polymers Advanced Technologies*, 32, 3724-3739, 2021.
14. Sudhakar Y.N., Selvakumar M., Bhat D.K., Investigations on thermo-mechanical properties of organically modified polymer clay nanocomposites for packaging application, *Polymers and Polymer Composites*, 29 (8), 1191-1199, 2021.
15. Öney F., Polistiren Kil Nanokompozitinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Ankara, 2011.
16. Silis H.T., Yarı-Kesikli Bir Reaktörde Poli(Stiren-ko-Metilmetakrilat)/Halloysit Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2019.
17. Rosli N.A., Ahmad I., Anuar F.H., Abdullah I., Application of polymethylmethacrylate-grafted cellulose as reinforcement for compatibilised polylactic acid/natural rubber blends, *Carbohydrate Polymers*, 213, 50-58, 2019.
18. Kamrupi I.R., Dolui S.K., Synthesis of polystyrene/bentonite clay nanocomposites by emulsion polymerization in aqueous and in supercritical carbon dioxide medium, *Journal of Composite Materials*, 45 (23), 2437-2446, 2011.
19. Altınten A., Orman F., Temperature controlled synthesis of polystyrene/clay nanocomposites and their characterizations, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32 (2), 303-312, 2017.
20. Wagner H.L., The Mark-Houwink-Sakurada Relation for Poly(Methyl Methacrylate), *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 16 (2), 165-173, 1987.
21. Ramesh S., Leen K. H., Kumutha K. and Arof A.K., FTIR studies of PVC/PMMA blend based polymer electrolytes, *Spectrochimica Acta Part A*, 66 (4-5), 1237-1242, 2006.
22. Dusankova M., Pummerova M. and Sedlarik V., Microspheres of essential oil in polylactic acid and poly(methyl methacrylate) matrices and their blends, *Journal of Microencapsulation*, 36 (3), 305–316, 2019.
23. Abdelkrim S., Mokhtar A., Djelad A., Bennabi F., Souna A., Bengueddach A. and Sassi M., Chitosan/Ag-bentonite nanocomposites: preparation, characterization, swelling and biological properties, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30, 831-840, 2019.
24. Chang P.R., Xie Y., Wu D., Ma X., Amylose wrapped halloysite nanotubes, *Carbohydrate Polymers*, 84, 1426-1429, 2011.
25. Hao X., Kaschta J., Liu X., Pan, Y., Schubert D.W., Entanglement network formed in miscible PLA/PMMA blends and its role in rheological and thermo-mechanical properties of the blends, *Polymer*, 80, 38-45, 2015.
26. Mazuki N.F., Nagao Y., Kufian M.Z., Samsudin A.S., The influences of PLA into PMMA on crystallinity and thermal properties enhancement-based hybrid polymer in gel properties, *Materials Today: Proceedings*, 49, 3105-3111, 2022.
27. Şengül B., Poli(Laktik Asit)/Tabakalı Silikat Nanokompozitlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Gıda Ambalajı Olarak Uygulanabilirliğinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2013.
28. Ebadi-Dehaghani H., Barikani M., Borhani S., Bolvardi B., Khonakdar H.A., Jafari S.H., Aarabi A., Biodegradation and hydrolysis studies on polypropylene/poly(lactide)/organo-clay nanocomposites, *Polymer Bulletin*, 73, 3287-3304, 2016.
29. Fukushima K., Abbate C., Tabuani D., Gennari M., Camino G., Biodegradation of poly(lactic acid) and its nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 94, 1646–1655, 2009.

