

POLİLAKTİK ASİT/ POLİ (STİREN-KO-METİL METAKRİLAT) /HALLOYSİT NANOKOMPOZİTLERİNİN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE HALLOYSİT VE POLİLAKTİK ASİT MİKTARININ ETKİSİ

Dilan İSKENDER^{1*}, Ayla ALTINTEN²

¹ Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye, ORCID No : <https://orcid.org/0000-0002-5482-1854>

² Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Ankara, Türkiye, ORCID No : <https://orcid.org/0000-0002-2048-8811>

Anahtar Kelimeler	Öz
<p>Emülsiyon Polimerizasyonu Poli(Stiren-ko-Metil metakrilat), Halloysit, Polilaktik Asit, Biyobozunur Polimer.</p>	<p><i>Bu çalışmada stiren (St) ve metil metakrilat (MMA) monomerlerinden emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile poli(stiren-ko-metil metakrilat) (P(St-ko-MMA)) sentezlenmiştir. (P(St-ko-MMA))'ya kullanım ömrü süresince mekanik ve termal özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla dimetil sülfoksit (DMSO) ile modifiye edilmiş nano takviye malzemesi olan modifiye halloysit nanotüp (m-HNT) ve biyobozunur özellik kazandırmak amacıyla polilaktik asit (PLA) katılmıştır. In-situ ve çözelti harmanlama yöntemleri ile kütlece 30:70 ve 50:50 oranlarında PLA/P(St-ko-MMA) içeren kütlece %5 ve %10 oranlarında m-HNT kullanılarak PLA/P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozit sentezi gerçekleştirilmiştir. Kopolimer ve nanokompozitlerin % monomer dönüşümleri ve viskozite ortalama molekül ağırlıkları hesaplanmış ardından karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kopolimer ve nanokompozitlerin termal özellikleri termogravimetrik analiz (TGA), yapısal özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve mekanik özellikleri Shore D ile gözlemlenmiştir. PLA'nın nanokompozit üzerindeki etkisini gözlemleyebilmek için plaka haline getirilen numuneler kaktüs toprağı ve humuslu toprağı gömülmüştür. Çalışmanın sonunda HNT ve PLA miktarındaki değişimlerin ve nanokompozit sentezleme yöntemlerinin nanokompozitlerin özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Karakterizasyon çalışmalarında nanokompozitlerin artan HNT katkısı ile termal ve mekanik özelliklerinin arttığı görülmüştür. Çözelti harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin mekanik dayanım konusunda daha iyi özellikler sergilediği fakat termal dayanım konusunda kullanılan nanokompozit sentezi yöntemlerinin birbirine üstünlüğü olmadığı görülmüştür. PLA miktarının artışı mekanik ve termal dayanımı negatif yönde etkilediği görülmüş fakat biyobozunma konusunda pozitif etkisi olduğu saptanmıştır.</i></p>

THE EFFECT OF THE AMOUNT OF HNT AND PLA ON THE PROPERTIES OF POLYLACTIC ACID/ POLY (STYRENE-CO-METHYL METHACRYLATE)/HALLOYSITE NANOCOMPOSITES

Keywords	Abstract
<p>Emulsion Polymerization Poly(Styrene-co-Methyl Methacrylate), Halloysite, Polylactic Acid, Biodegradable Polymer.</p>	<p><i>In this study, poly(styrene-co-methyl methacrylate) (P(St-co-MMA)) was synthesized from styrene (St) and methyl methacrylate (MMA) monomers by emulsion polymerization method. Modified halloysite nanotube (m-HNT), a nano-reinforcing material modified with dimethyl sulfoxide (DMSO), and polylactic acid (PLA) were added to (P(St-co-MMA)) to give it biodegradable properties. PLA/P(St-co-MMA)/HNT using 5% and 10% m-HNT containing 30:70 and 50:50 mass ratios of PLA/P(St-co-MMA) by in-situ and solution blending methods HNT nanocomposite synthesis was carried out. The % monomer conversions and viscosity average molecular weights were calculated, and characterization studies were carried out. Thermal properties of copolymers and nanocomposites were observed by thermogravimetric analysis (TGA), structural properties were observed by scanning electron microscopy (SEM), and mechanical properties were observed by Shore D. For observe the effect of PLA on the nanocomposite, the plated samples were buried in cactus and humus soils. Finally, the effects of the amount of HNT and PLA and nanocomposite synthesis methods on the properties of nanocomposites were investigated. In characterization studies, it was observed that the thermal and mechanical properties of nanocomposites increased with increasing HNT</i></p>



Bu eser, Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>) hükümlerine göre açık erişimli bir makaledir.

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

addition. It has been observed that nanocomposites produced by the solution blending method exhibit better properties in terms of mechanical strength, but nanocomposite synthesis methods used in thermal resistance are not superior to each other. It was observed that the increase in the amount of PLA negatively affected the mechanical and thermal strength, but it was found to have a positive effect on biodegradation.

Araştırma Makalesi		Research Article	
Başvuru Tarihi	: 07.06.2023	Submission Date	: 07.06.2023
Kabul Tarihi	: 17.10.2023	Accepted Date	: 17.10.2023

* Sorumlu yazar: dilanarslan12.95@gmail.com
<https://doi.org/10.31796/ogummf.1311032>

1. Giriş

Polimerler canlı doğanın yanı sıra cansız doğada da çok fazla bulunmaktadır. Yer kabuğunun büyük bir kısmı polimer şeklinde bulunan silisyum-4-oksit ve alüminyum oksitten oluşmuştur (Basan, 2013). Teknoloji ilerledikçe var olan polimerlerden daha iyi özelliklere sahip farklı tiplerde polimerler geliştirilmektedir. Bu gelişimin en yaygın olan yollarından biri ise polimer kompozit malzemelerdir. Polimerler ve polimer esaslı kompozit malzemeler tıp, ilaç sanayisi, inşaat sanayi, uzay uçak sanayi, moleküler biyoloji gibi birçok alanda önemli yere sahiptir (Yalçınkaya, 2008). Günümüzde kompozit malzemeye talep ve ilgiler her geçen gün artış göstermektedir. Bu artışın sonucu olarak gerek endüstride gerekse gündelik hayatta alışagelmış birçok alaşımların yerini kompozit malzemeler almaya başlamıştır ve önemi giderek artmaktadır. Polimer/kil nanokompozitler katkı malzemesi içermeyen polimerle karşılaştırıldığında mekanik ve termal özellikler, gaz-bariyer, yanma dayanımı gibi özelliklerin daha iyi performans sergilemesinden dolayı fazlasıyla tercih edilme nedeni olmuştur (Ramani ve Dahoe, 2014). Khezri ve diğ. (2012) yaptığı çalışmada, miniemülsiyonda ters atom transfer radikal polimerizasyonu (RATRP) yöntemini kullanarak Kil/P(St-ko-MMA) nanokompoziti sentezlemişlerdir. Sentezledikleri nanokompozit ve saf kopolimerlerin termal kararlılığını karşılaştırdıklarında nanokompozitlerin termal kararlılığının saf kopolimerlerden daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Bhanvase ve diğ. (2014) tarafından yapılan çalışmada, emülsiyonlaştırıcı sodyum dodesil sülfat (SDS) ve başlatıcı potasyum persülfat (KPS) varlığında ultrason destekli yarı kesikli emülsiyon kopolimerizasyonu yöntemi ile MMA ve St'nin kopolimerizasyonunun kinetik çalışmaları incelenmiştir. Sıcaklığın, akustik yoğunluğun, başlatıcı yüklemesinin, yüzey aktif madde ve monomer dönüşüm konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Polimerizasyon derecesi sıcaklık, başlatıcı, monomer ve yüzey aktif madde konsantrasyonlarının artışı ile arttığını gözlemlemişlerdir. Buruga ve Kalathi (2019) yaptıkları çalışmada monomer olarak stiren ve metil metakrilat, stabilizatör olarak HNT kullanarak ultrason destekli Pickering nanoemülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle

P(St-ko-MMA) nanosferleri sentezlemişlerdir. Sentezlenen kopolimer nanosfer parçacıkları mükemmel bir küresel şekil, iyi stabilite, yüksek molekül ağırlığı ve mükemmel termal özellikler sergilediği tespit edilmiştir. Solorio-Rodríguez ve Vega-Rios (2019) yaptığı çalışmada, eriyik harmanlama yöntemi ile P(St-ko-MMA) kopolimerine değişik oranlarda (kütlece %50, %75 ve %90) amorf PLA katarak PLA/P(St-ko-MMA) harmanı elde etmişlerdir. 195 °C'de tek vidalı bir ekstrüder aracılığı ile PLA_x/P(St-ko-MMA)_y harman peletleri kullanılarak filamentler üretilmiştir. PLA_x/P(St-ko-MMA)_y harmanlarının termal ayrışması amorf PLA ve P(St-ko-MMA) kopolimeri ile karşılaştırıldığında daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. PLA_x/P(St-ko-MMA)_y harmanları amorf PLA'dan daha yüksek bir young modülüne sahiptir. Özellikle PLA₉₀/P(St-ko-MMA)₁₀ harmanının young modülü P(St-ko-MMA)'e oldukça yakın çıkmıştır. Buruga ve Kalathi (2018) yaptıkları çalışmada, camlar için ultrason destekli çözelti harmanlama yöntemi ile HNT esaslı polimerik nanokompozit kaplamalar (PS/HNT ve PMMA/HNT) sentezlemişlerdir. Kaplanacak malzemeler dört farklı soda-kireç türüne daldırılarak kaplanmıştır. Kaplanmış cam numuneleri doğal spektral özelliklerini değiştirmeden, kaplanmamış numunelere kıyasla daha yüksek çizilme direnci ve yüzey hidrofobikliği sergilediği gözlemlenmiştir. Nanokompozitlerin mekanik özellikleri saf polimere kıyasla artmıştır ve kaplamaların termal ve çizilme direncindeki iyileşme HNT'nin polimer matrisine dahil edilmesine bağlanmıştır.

Dünyamızın çevre kirlilikleri giderek artmaktadır. Plastikten kaynaklanan çevre kirliliği büyük bir paya sahiptir. Plastik atıkları ortadan kaldırmak için çeşitli yollar arasında biyolojik bozunma ve biyolojik geri dönüşüm çekici çözümler olarak görünmekte ve biyolojik olarak bozunabilir polimerlerin atık sorununun çözümünde yaygın olarak kullanımı kabul edilen bir görüş haline gelmiştir (Fukushima ve diğ., 2009). Biyobozunur polimerler, son zamanlarda bilim camiasında büyük ilgi görmektedir ve günümüzde en bilinen biyobozunur polimer PLA'dır. Biyolojik olarak parçalanabilen sentetik polimerler ailesinde PLA, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen, iyi geliştirilmiş, ticari olarak temin edilebilen biyobazlı ve biyolojik

olarak parçalanabilen alifatik termoplastik bir polyesterdir (Nofar ve diğ., 2021).

Bu çalışmada St ve MMA monomerleri kullanılarak P(St-ko-MMA) kopolimeri sentezi emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Katkı malzemesi olarak tüpsü yapıya sahip HNT kullanılmıştır. Nano boyuttaki HNT organosülfür bileşiği olan DMSO ile yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Deneyler 70 °C sıcaklıkta sentezlenen polimerin kalitesi için sabit tutulmaya çalışılmıştır. Değişik oranlarda PLA/P(St-ko-MMA) ve HNT kullanarak in-situ ve çözelti harmanlama yöntemleri ile PLA/P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitleri sentezlenmiştir. Çalışmada yapıya katılan HNT ile malzemenin kullanım ömrü süresince mekanik ve termal dayanımın artırılması, kullanılan PLA ile de çevre kirliliğinin hızlı artış göstermesine neden olan polimerler yerine doğada kısa sürede bozunabilen ve çevreyi az kirleten biyobozunur malzeme üretilmesi amaçlanmıştır. Elde edilen nanokompozitlerin % monomer dönüşümleri ve viskozite ortalama molekül ağırlıkları hesaplanıp ardından termal özellikleri termogravimetrik analiz (TGA), yapısal özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve sertliği Shore D cihazları ile karakterize edilerek bu malzemelerin yüzey, termal ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

2. Materyal ve Yöntem

P(St-ko-MMA) kopolimeri ve PLA/P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozit sentezinde kullanılan kimyasal maddeler, Halloysit (Sigma-Aldrich, nanotüp 30-70 nm x 1-3 µm), PLA (Total-Corbion, Luminy LX175, %96), Stiren (Merck, %99), Metil metakrilat (Merck, >%99), Potasyum persülfat (Merck, %99), Toluene (Merck, %99,5), Metanol (Merck, %99,9), Dimetil sülfoksit (Merck, 99%), Tetrahidrofuran (Merck, %99,5) olarak sıralanabilir.

2.1. HNT Modifikasyonu

HNT'nin yapıya daha iyi şekilde katılabilmesi için DMSO ile arasında yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. HNT'nin yüzey modifikasyonu için 10 g HNT ve 100 ml DMSO 250 ml'lik cam erlene konulup ultrasonik homojenizatörde 5 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra geri soğutucu takılarak manyetik karıştırıcı ile 8 saat boyunca 150 rpm hızda karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işlemi bittikten sonra elde edilen numune vakum yardımı ile süzülmüştür. Süzme işleminden sonra numune içindeki DMSO'yu uzaklaştırmak amacıyla izopropil alkol ile iki kere yıkama işlemi yapıp süzülmüştür. Süzülen kil bir gün boyunca oda sıcaklığında bekletildikten sonra vakum etüvde 50 °C'de 5 saat kurutma işlemine tabi tutulmuştur (Silis, 2019).

2.2. Kopolimer ve Nanokompozit Sentezi

Emülsiyon polimerizasyonu ile kopolimer ve in-situ üretim yöntemi ile nanokompozitlerin sentezi rodajlarına sırasıyla geri soğutucu, azot gazı ve termometre bağlanmış dört boyunlu cam balon reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktörün ısıtılması için mantolu ısıtıcı kullanılmıştır. Monomer olarak molce eşit oranda (1:1) St ve MMA, başlatıcı olarak KPS (başlatıcı/monomer molar oranı 1/400), emülsiyon yapıcı madde olarak SDS, dağıtma ortamı olarak da deiyonize su kullanarak emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile P(St-ko-MMA) kopolimeri sentezlenmiştir. Nanokompozit sentezinde in-situ ve çözelti harmanlama olmak üzere iki farklı üretim metodu kullanılmıştır. In-situ yönteminde takviye malzemesi yapıya kopolimerleşmenin en başında katılarak nanokompozit yapıyı fiziksel olarak güçlendirirken, çözelti harmanlama yönteminde ise sentezlenmiş kopolimere çözücü yardımıyla dışarıdan takviye malzemesi eklenmektedir. Bu iki yöntem kullanılarak mekanik ve termal dayanım üzerindeki etkileri gözlemlenmiştir. Nanokompozitler elde edildikten sonra viskozite ortalama molekül ağırlıkları ve % monomer dönüşümleri hesaplanmıştır. Nanokompozit malzemelerin karakterizasyon yöntemi ile termal, yapısal, yüzey ve mekanik karakterizasyon özellikleri incelenmiştir. Termal özellikleri termogravimetrik analiz (TGA), yapısal özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve mekanik özellikleri Shore D sertlik ölçüm yöntemi ile analiz edilmiştir.

2.3. PLA/P(St-ko-MMA)/HNT Nanokompozit Sentezi

Bu çalışmada 1,59 g SDS ve HNT (kütlece %5 ve %10) bir behere alınarak manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Ardından HNT'nin iyi dağılabilmesi için 10 dakika daha ultrasonik homojenizatörde karıştırılıp ardından karışıma 1,29 g KPS başlatıcısı, molce eşit oranda (1:1) 17,85 ml St ve 17,25 ml MMA eklenerek 5 dakika daha manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır ve karıştırma işlemi sonunda oluşan çözelti dört boyunlu cam balon reaktöre alınarak mantolu ısıtıcıya yerleştirilmiştir. 4 saat boyunca 70 °C'de sıcaklık sabit tutularak polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Deney süresince düzenli olarak her saat deney düzeneğinden 5 ml'lik numuneler alınarak 50 ml metanol içerisinde çöktürülerek P(St-ko-MMA)/%5 HNT ve P(St-ko-MMA)/%10 HNT nanokompozitleri sentezlenmiştir. Daha sonra sentezlenen bu nanokompozitlerin viskozite ortalama molekül ağırlıkları ve % monomer dönüşümü değerleri hesaplanmıştır.

Sentezlenen bu nanokompozitlere kütlece %30 ve %50 oranlarında PLA eklenerek in-situ ve çözelti harmanlama yöntemleri ile 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/HNT ve 50:50 PLA/P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitleri elde edilmiştir. In-situ yöntemi ile

30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT nanokompozit sentezlemek için 1,2 gr PLA, 8,4 ml tetrahidrofuran (THF) ve 3,6 ml dimetilformamid (DMF) bir behere alınıp PLA çözünene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Aynı zamanda işlem sürerken daha önce in-situ yöntemi ile sentezlenmiş olan P(St-ko-MMA)/%5 HNT'den 2,8 gr alınıp üzerine 21 ml THF eklenip manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra PLA bulunan erlen içerisinde karışım boşaltılmıştır. Elde edilen karışımlar petri kaplarına dökülüp, oda sıcaklığında bekletilerek 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT nanokompozit plakalarının oluşması sağlanmıştır. Daha sonra aynı işlemler farklı miktardaki malzemeler ile 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT, 50:50 PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT ve 50:50 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT nanokompozit plakaları elde etmek için tekrarlanmıştır.

Çözelti harmanlama yöntemi ile 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT nanokompoziti sentezlemek için ise bir behere 1,2 gr PLA, 8,4 ml THF ve 3,6 ml DMF bir behere alınıp PLA manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bir yandan da emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenen P(St-ko-MMA)'dan 2,8 gr tartılıp, bir behere alınıp üzerine 21 ml THF ve 0,14 gram m-HNT eklenip ultrasonik homojenizatörde karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra PLA bulunan erlen içerisinde karışım boşaltılmıştır. Daha sonra elde edilen karışımlar petri kaplarına dökülmüştür. Petriler oda sıcaklığında bekletilerek plakaların oluşması sağlanmıştır. Daha sonra aynı işlemler farklı miktardaki malzemeler ile 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT, 50:50 PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT ve 50:50 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT nanokompozit plakaları elde etmek için tekrarlanmıştır.

2.4. Oluşturulan Plakaların Toprağa Gömülmesi

Çözelti harmanlama ve in-situ yöntemleri ile sentezlenen nanokompozitlerden yaklaşık 50 mm çapında 2 mm kalınlığında plakalar hazırlanmıştır. Bu plakalar tartılıp ilk ağırlıkları kaydedildikten sonra her bir plaka polimer kaybını en aza indirebilmek adına ince filelere sarılmış toprak yüzeyinden 6 cm derinlik ayarlanarak gömülmüştür. Toprak içeriklerine göre mikroorganizma türlerinin değişmesi ve bu mikroorganizmalarında % biyobozunurluk değerlerini etkilemesinden dolayı humuslu ve kaktüs olmak üzere 2 çeşit toprak kullanılmıştır. Toprağa gömülen plakalar eşit derecede güneş ışığına maruz bırakılmış ve bozunma döneminde toprağın nemini koruyabilmek için haftada bir kez 500 ml su verilmiştir. 6 ay boyunca 30 günde bir plakalar topraktan çıkartılarak saf su ile yıkanıp, 1,5 saat 60 °C'de vakum etüv ile kurutulmuş ve ardından tartılarak değerleri kaydedilmiştir.

3. Deneysel Sonuçlar

3.1. % Monomer Dönüşüm Sonuçları

Emülsiyon polimerizasyonu esnasında deney süresince her saat başı düzenli olarak 5 ml'lik numuneler alınarak 50 ml metanol içerisinde çöktürülmüştür. Çöktürülen numuneler daha sonra vakum altında süzülüp, etüvde kurutulduktan sonra tartılarak % monomer dönüşüm değerleri hesaplanmıştır ve Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Sentezlenen Kopolimer ve Nanokompozitlerin % Monomer Dönüşüm Değerleri

Reaksiyon süresi	P(St-ko-MMA)	P(St-ko-MMA)/HNT	
		%5 HNT	%10 HNT
1.Saat	59,61	69,48	66,90
2.Saat	61,85	72,57	69,95
3.Saat	63,68	75,83	78,77
4.Saat	65,88	76,39	79,89

Tablo 1 incelendiğinde P(St-ko-MMA) kopolimeri ve kütlece %5 HNT ve %10 HNT içerikli P(St-ko-MMA)/HNT sentezi sırasında reaksiyonun birinci saatinden itibaren monomer dönüşümünün kademeli olarak arttığı görülmüştür. HNT katkılı nanokompozitlerde % monomer dönüşümü saf kopolimere göre daha yüksek çıkmıştır.

3.2. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı Sonuçları

Emülsiyon polimerizasyonu sonunda elde edilen numunelerin Ubbelohde viskozimetresi ve Mark-Houwink Eşitliği ($[\eta] = K \bar{M}_v^\alpha$) kullanılarak viskozite ortalama molekül ağırlık (\bar{M}_v) değerleri hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir (Silis, 2019).

Tablo 2. Sentezlenen Kopolimer ve Nanokompozitlerin Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı Sonuçları

Numune	Yöntem	\bar{M}_v (g/mol)
P(St-ko-MMA)	Emülsiyon Polimerizasyonu	407551
P(St-ko-MMA)/%5 HNT	In-situ	145086
P(St-ko-MMA)/%10 HNT	In-situ	135138

Tablo 2'de görüldüğü gibi P(St-ko-MMA) kopolimerinin in-situ yöntemiyle sentezlenmiş HNT katkılı nanokompozitlere göre viskozite ortalama molekül ağırlık değeri daha yüksek çıkmıştır. P(St-ko-MMA) kopolimerinin molekül ağırlığı 407551 g/mol bulunmuştur. Polimerler yapıları gereği uzun zincirlidir ve bu uzun zincirlerden dolayı yüksek molekül ağırlığına sahiptir. Nanokompozit sentezi sırasında polimere kil gibi nano boyutlardaki yapıların takviye edilmesi polimerizasyon sırasında uzun zincirlerin oluşumunu engeller (Silis, 2019). Böylelikle sentezlenen nanokompozitlerin zincir yapısı daha kısa olduğu için

kopolimere göre molekül ağırlığı düşüktür. Bu çalışmada sentezlenen P(St-ko-MMA) kopolimerlerine HNT katkı malzemeleri takviye edildikçe oluşan nanokompozitlerin zincir yapılarının kopolimere göre daha kısa ve molekül ağırlıklarının daha düşük olduğu görülmüştür. Eklenen HNT miktarı arttıkça molekül ağırlığı düşmüştür. Benzer bir sonuç PS/SBA-15 kompozitlerinin in-situ emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile sentezlendiği Chen ve diğ. (2012) tarafından yapılan çalışmada da elde edilmiştir. SBA-15 miktarının artmasıyla polimerin molekül ağırlığı azalmış, monomer dönüşümü ise artmıştır. Reaksiyon ortamında bulunan mezogözenekli silikanın serbest radikal hareketini engellediğini, böylece zincir büyümesini kısıtlandığını belirtmişlerdir. Ne kadar çok silika parçacığı kullanılırsa, molekül ağırlığının o kadar düşük olduğu görülmüştür.

3.3. Sertlik Analizi Sonuçları

Nanokompozitlerin sertlikleri oluşturulan plakaların Bareiss HPE II markalı Shore D sertlik cihazıyla ölçülerek bulunmuştur. Sertlik sonuçları Tablo 3'te verilmiştir. In-situ ve çözelti harmanlama yöntemleri ile sentezlenmiş nanokompozitlerde HNT'nin artışıyla birlikte sertlik değerinin arttığı gözlemlenmiştir. Sertlikteki bu artış daha homojen bir dağılımın elde edildiğini göstermiş ve daha yüksek sertlik sonuçları elde edilmiştir. Ayrıca %30 PLA içeren nanokompozitler %50 PLA içeren nanokompozitlere göre daha iyi mekanik dayanım göstermiştir. PLA miktarının artışı mekanik dayanımı negatif yönde etkilemiştir. Bu konuda Mendoza-Duarte ve diğ. (2021) tarafından yapılan bir çalışmada P(St-ko-MMA)'nın uyumlulaştırıcı bir madde olarak önemli bir role sahip olduğu ve PLA'nın işlenebilirliğini artırdığı belirtilmiştir. Eriyik harmanlama yöntemi ile 15 dakika karıştırma süresinde hazırladıkları kütlece 99/1 ve 70/30 PLA/P(St-ko-MMA) örneklerinden PLA içeriği fazla olan örneğin mekanik dayanımı daha düşük çıkmıştır. Ancak her iki örneğinde mekanik dayanımı saf PLA'dan daha yüksek çıkmıştır. Teo ve Chow (2016) tarafından yapılan bir başka çalışmada PLA/PMMA/HNT (kütlece 70/30 PLA/PMMA) nanokompozitleri eriyik harmanlama yöntemi ile sentezlenmiş ve PLA'nın PMMA ile harmanlanmasından sonra darbe dayanımının yaklaşık %13,4 oranında arttığı gözlemlenmiştir. Bunun nedenini sert parçacıkların sertleştirme etkisi olarak belirtmişlerdir. PLA/PMMA karışımının darbe dayanımı HNT ilavesi ile daha da iyileşmiş ve 5 phr HNT ilavesi durumunda karışımın darbe dayanımı %9,6 oranında artmıştır. Darbe dayanımının artmasını, HNT'lerin darbenin neden olduğu çatlak parçasını engellemede rol oynamasına bağlamışlardır. Tuna ve Akkoyun (2022) tarafından yapılan bir çalışmada ise dört farklı oranda PLA/Poliamid 6 (PA6) (20:80, 30:70, 40:60, 70:30) içeren polimer karışımları arasında PLA oranının

artmasıyla mekanik özelliklerin zayıfladığı gözlemlenmiştir.

Nanokompozit elde etme yöntemleri kendi içinde karşılaştırıldığında ise çözelti harmanlama yöntemi ile sentezlenen nanokompozitlerin in-situ yöntemi ile elde edilen nanokompozitlere göre daha iyi mekanik dayanıma sahip olduğu görülmüştür. Çözelti harmanlama yöntemi ile HNT'nin homojen dağılımının daha iyi sağlandığı düşünülmektedir.

Tablo 3. Sentezlenen Kopolimer ve Nanokompozitlerin Shore D Sertlik Değerleri

	Numune	Yöntem	Sertlik Değeri
Kütlece 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)	PLA/P(St-ko-MMA)	Emülsiyon Polimerizasyonu	19,3
	PLA/P(St-ko-MMA) /%5 HNT	Çözelti Harmanlama	24,1
	PLA/P(St-ko-MMA) /%10 HNT	Çözelti Harmanlama	25,5
	PLA/P(St-ko-MMA) /%5 HNT	In-Situ	21,2
Kütlece 50:50 PLA/P(St-ko-MMA)	PLA/P(St-ko-MMA) /%10 HNT	In-Situ	23,9
	PLA/P(St-ko-MMA)	Emülsiyon Polimerizasyonu	17,8
	PLA/P(St-ko-MMA) /%5 HNT	Çözelti Harmanlama	18,7
	PLA/P(St-ko-MMA) /%10 HNT	Çözelti Harmanlama	23,8
Kütlece 70:30 PLA/P(St-ko-MMA)	PLA/P(St-ko-MMA) /%5 HNT	In-Situ	18,4
	PLA/P(St-ko-MMA) /%10 HNT	In-Situ	21,9

3.4. Toprağa Gömme Testi Sonuçları

Toprağa gömülerek ayda bir çıkartılıp tartımı alınan nanokompozitlerin 6. ay sonundaki % kütle kaybı değerleri Tablo 4'te verilmiştir. Bu çalışmada humuslu toprağa gömülen plakalarda kaktüs toprağına gömülen plakalara kıyasla daha fazla kütle kaybı gözlemlenmiştir. Bu durum da humus bakımından zengin toprağın bozunma için daha iyi bir ortam sağladığı görülmüştür. HNT katkısı arttıkça saf kopolimere kıyasla daha fazla bozunma meydana gelmiştir. Bunun nedenine killerin ester bağlar kırma konusunda etkili olduğu ve miktarı arttıkçada bozunmayı arttırdığı söylenebilir (Fukushima ve diğ., 2013).

Tablo 4. Kopolimer ve Nanokompozitlerin % Kütle Kaybı Değerleri

Yöntem	Numune	Humuslu	Kaktüs	Humuslu	Kaktüs
		Toprak 30:70	Toprağı 30:70	Toprak 50:50	Toprağı 50:50
Emülsiyon Polimerizasyonu	PLA/P(St-ko-MMA)	10,90	6,04	19,67	10,38
In-situ	PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT	19,10	12,48	29,00	16,36
	PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT	21,62	12,56	23,15	22,27
Çözelti harmanlama	PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT	15,65	7,79	20,88	11,97
	PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT	17,34	9,12	24,81	11,92

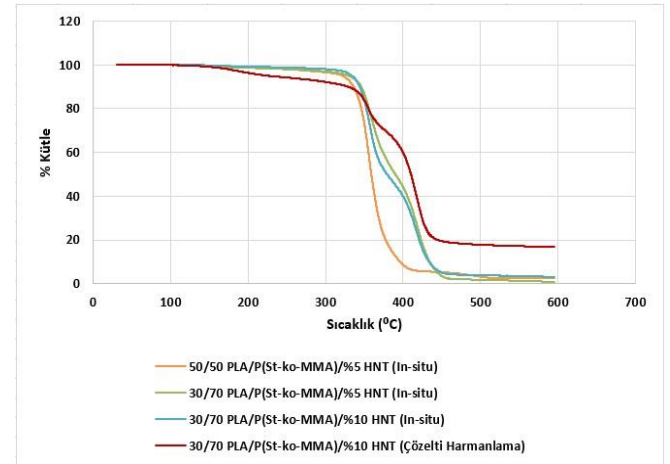
Ayrıca bozunmanın PLA miktarının artışıyla doğru orantılı olduğu tespit edilmiştir. %50 oranında PLA katkılı nanokompozitlerde biyobozunma miktarı daha fazla çıkmıştır. Genel olarak PLA'nın bozunması iki aşamalı bir süreçle gerçekleşir. Bozunmanın ilk aşamaları sırasında, yüksek moleküler ağırlıklı PLA zincirleri, daha düşük moleküler ağırlıklı oligomere hidrolize olur. Bu reaksiyon asitler veya bazlar tarafından hızlandırılabilir ve ayrıca hem sıcaklıktan hem de nemden etkilenir (Gürler, 2019). Toprak içerisindeki mikroorganizmalar bu düşük moleküler ağırlıklı bileşenleri karbondioksit (CO₂), su ve humusa dönüştürerek bozunma sürecini başlatır. Bu nedenle, humus toprağının içerdiği mikroorganizmalar ve plakaların gömülmüş olduğu saksıların hafta bir sulanarak eşit derecede güneş ışına maruz bırakılması PLA'nın bozunmasını artıran faktörlerdendir. Nanokompozit sentezinde kullanılan in-situ ve çözelti harmanlama yöntemleri kendi içinde kıyaslandığında ise in-situ ile üretilen plakalarda % kütle kaybı miktarının daha yüksek olduğu görülmüştür.

3.5. Termogravimetrik Analiz Sonuçları

Elde edilen P(St-ko-MMA) ve PLA/P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitlerinin TGA analizleri Perkin Elmer STA 6000 markalı TGA-FTIR cihazı ile yapılmıştır. Şekil 1'de verilen TGA termogramlarından in-situ ve çözelti harmanlama yöntemiyle sentezlenen nanokompozitlerin başlangıç bozunma sıcaklığı, bitiş bozunma sıcaklığı, %50 kütle kaybı sıcaklığı ve bozunmadan kalan kütle miktarı değerleri okunarak Tablo 5'te verilmiştir.

Silis (2019)'in yapmış olduğu çalışmada yarı kesikli reaktörde emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile P(St-ko-MMA) kopolimeri sentezlemiştir. Daha sonra sentezlediği kopolimeri TGA'ya tabii tutmuş ve saf kopolimerin 310 °C civarlarında bozunmaya başladığını ve 438 °C'de bozunmanın bittiğini gözlemlemiştir. Saf P(St-ko-MMA) kopolimerine ait bu değerler referans alınıp yapılan bu deneysel çalışmada in-situ yöntemi ile sentezlenen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT, 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT ve çözelti harmanlama yöntemi ile sentezlenen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT nanokompozitleri ile kıyaslandığında başlama ve bitiş bozunma sıcaklıklarının HNT takviyesiyle arttığı görülmüş ve sentezlenen nanokompozitlerin saf kopolimere göre termal dayanımının daha iyi olduğu

sonucuna varılmıştır. Fakat in-situ yöntemi ile sentezlenen eşit oranda PLA ve P(St-ko-MMA) içeren HNT katkılı 50:50 PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT nanokompozitinin bitiş bozunma sıcaklığının saf kopolimere göre daha düşük çıkmış ve artan PLA'nın termal dayanımı olumsuz yönde etkilediği düşünülmüştür. Ertaş ve diğ. (2019) yapmış olduğu çalışmada eriyik harmanlama ve ardından sıkıştırma kalıplama yöntemini kullanarak doğal elyaf dolgululu PLA-HNT nanokompozitleri sentezlemiştir.



Şekil 1. Sentezlenen Nanokompozitlere ait TGA Termogramları

Çalışmada saf PLA'nın TGA'sı incelendiğinde saf PLA'nın %5 kütle kaybı sıcaklığının 334.8 °C, %10 kütle kaybı sıcaklığının 344.9 °C ve maximum kütle kaybı sıcaklığının 373.4 °C olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca Zhao ve diğ. (2013) yapmış olduğu çalışmada PLA'nın termal bozunmasını azot atmosferi altında gerçekleştirilen TGA ile ağırlık kaybı açısından araştırmış ve saf PLA'nın tek aşamalı termal bozunmasının başlangıç sıcaklığının 320 °C olduğunu görmüştür. Yapılan bu deneysel çalışmada ise in-situ ve çözelti harmanlama yöntemleri ile sentezlenmiş PLA/P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitlerinde PLA'nın bozunma sıcaklıkları 417 °C olup bütün nanokompozitlerde aynı çıkmıştır. Ertaş ve diğ. (2019)'nin ve Zhao ve diğ. (2013)'nin yapmış olduğu çalışmalarda saf PLA'nın bozunma sıcaklığının 320 °C-373 °C aralığında olup bu çalışmada 417 °C olması kırılmalı yapıya sahip PLA'nın katılan HNT ile termal dayanımının arttığı görülmüştür.

Tablo 5. Nanokompozitlerin TGA Sonuçları

Numune	Yöntem	Başlangıç Bozunma Sıcaklığı (°C)		Bitiş Bozunma Sıcaklığı (°C)	%50 Kütle Kaybı Sıcaklığı (°C)	Bozunmadan Kalan Kütle Miktarı (%)
		1.	2.			
50:50 PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT	In-Situ	362	-	406	359	2,39
30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT	In-Situ	365	417	445	388	0,83
30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT	In-Situ	359	417	449	378	3,13
30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT	Çözelti Harmanlama	360	417	448	407	16,73

Çözelti harmanlama yöntemi ile sentezlenen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT nanokompozitinde ve in-situ yöntemi ile sentezlenen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT ve 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT nanokompozitleri incelendiğinde bu üç nanokompozitin TGA diyagramında iki aşamalı bir bozunma profili gözlemlenmiştir. Bu nanokompozitlerin ilk başlangıç bozunma sıcaklıkları birbirine çok yakın ve P(St-ko-MMA)'ya aittir. İkinci bozunma sıcaklığı her üç nanokompozitte de 417 °C olup PLA'nın bozunmasını göstermektedir. In-situ yöntemi ile sentezlenen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitlerini kendi içinde kıyaslandığında yapısına eklenen HNT miktarının artmasıyla termal dayanımın arttığı, %10 HNT içerikli nanokompozitin %5 HNT içerikli nanokompozite göre daha yüksek sıcaklıklara kadar dayanabildiği görülmüştür.

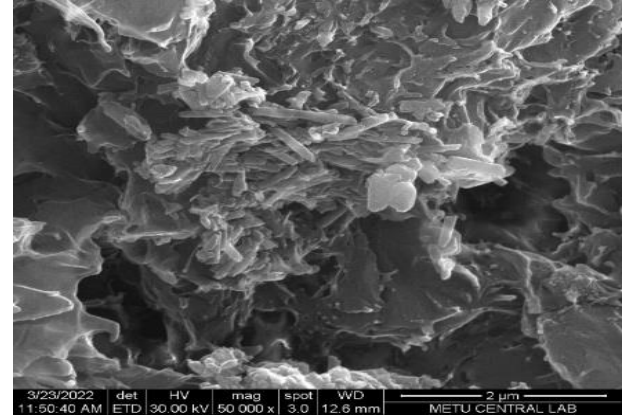
Sonuç olarak yapıya eklenen HNT'nin miktarının artması termal dayanımını bir miktar arttırdığı gözlemlenmiştir. 50:50 PLA/P(St-ko-MMA)/%5 HNT nanokompozitinde ise PLA miktarının artışıyla termal dayanımın düşmesi PLA'nın nanokompozitin termal dayanımını negatif yönde etkilediği şeklinde yorumlanmıştır. In-situ ve çözelti harmanlama olmak üzere her iki yöntemle sentezlenen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT nanokompozitlerinin başlangıç ve bitiş bozunma sıcaklık değerleri kıyaslandığında değerlerin birbirine çok yakın olduğu gözlemlenmiştir. Bu sebeple termal dayanım konusunda her iki yöntemin birbirine üstünlüğü olmadığı görülmüştür.

3.6. Taramalı Elektron Mikroskopu Sonuçları (SEM)

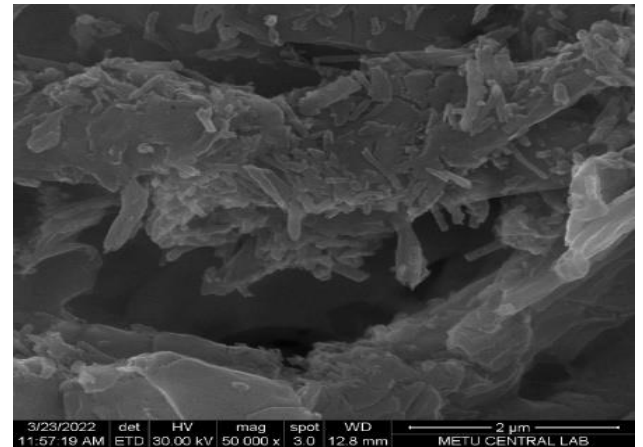
HNT, dış yüzeyi negatif yüklü siloksan (Si-O-Si) gruplarından, iç yüzeyi pozitif yüklü alüminol (Al-OH) gruplarından oluşan içi boş tüpsü geometriye sahiptir.

Şekil 2'de çözelti harmanlama yöntemi ile

Şekil 3'de in-situ yöntemi ile sentezlenmiş olan 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT nanokompozitlerine ait SEM analizlerinden görüntülere yer verilmiştir. Bu görüntülerde HNT'nin tüpsü yapısını koruduğu ve nanokompozitlerde çoklu tabakalar ve çeşitli boyutlarla homojen bir dağılım sergilediği görülmüştür.



Şekil 2. Çözelti Harmanlama Yöntemi ile Sentezlenen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT Numunesi SEM Görüntüsü (2µm)



Şekil 3. In-situ Yöntemi ile Sentezlenen 30:70 PLA/P(St-ko-MMA)/%10 HNT Numunesi SEM Görüntüsü (2µm)

4. Sonuç ve Tartışma

Sonuç olarak bu çalışmada, PLA/P(St-ko-MMA) /HNT nanokompozitlerinin mekanik, termal ve yüzey özelliklerinin artan HNT ile arttığı görülmüştür. Modifiye edilmiş HNT katkı malzemesinin polimer matris içerisinde düzgün bir dağılım sergilemesi ve polimer dokusuna girebilmesi önem taşımaktadır. Ayrıca katılan PLA miktarları kendi arasında kıyaslandığında PLA miktarının artışı mekanik ve termal dayanımı negatif yönde etkilediği görülmüş fakat biyobozunma konusunda pozitif etkisi olduğu saptanmıştır. Çözelti harmanlama yöntemiyle

sentezlenen nanokompozitlerde iyi mekanik dayanım görülür iken biyobozunmada in-situ yöntemiyle sentezlenen nanokompozitler daha iyi performans sergilemiştir. Ayrıca nanokompozit sentezinde kullanılan in-situ ve çözelti harmanlama yöntemlerinin termal dayanım konusunda ise birbirine üstünlüğü olmadığı görülmüştür. Yapılan çalışmada yapıya katılan HNT ile malzemenin kullanım ömrü süresince mekanik ve termal dayanımın artırılması, kullanılan PLA ile de atıklar nedeniyle çevre kirliliğinin hızlı artış göstermesine neden olan petrol bazlı polimer kullanım miktarının azaltılarak doğada kısa sürede bozunabilen ve çevreyi az kirleten biyobozunur malzeme üretilmesi amacına ulaşılmıştır. HNT aynı zamanda PLA'dan kaynaklanan biyobozunmayı hızlandırmıştır.

Teşekkür

TGA ve SEM analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Araştırmacıların Katkısı

Bu çalışmada; D. İSKENDER ve A. ALTINTEN, bilimsel araştırmanın deneylerinin yapılması, deney sonuçlarının yorumlanması, makalenin oluşturulması konularında katkı sağlamıştır.

Çıkar Çatışması

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir.

Kaynaklar

Basan, S. (2013). Polimer kimyası. Ankara: Gazi Kitabevi.

Bhanvase, B. A., Sonawane, S. H., Pinjari, D. V., Gogate, P. R. & Pandit, A. B. (2014). Kinetic studies of semibatch emulsion copolymerization of methyl methacrylate and styrene in the presence of high intensity ultrasound and initiator. *Chemical Engineering and Processing*, 85, 168-177. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2014.08.014>

Buruga, K. & Kalathi, J. T. (2018). A facile synthesis of halloysite nanotubes based polymer nanocomposites for glass coating application. *Journal of Alloys and Compounds*, 735, 1807-1817. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.211>

Buruga, K. & Kalathi, J. T. (2019). Synthesis of poly (styrene-co-methyl methacrylate) nanospheres by ultrasound-mediated pickering nanoemulsion polymerization. *Journal of Polymer Research*, 26, 210. Doi: <https://doi.org/10.1007/s10965-019-1871-9>

Chen, Z., Song, C., Bai, R., Wei, Z. & Zhang, F. (2012). Effects of mesoporous SBA-15 contents on the properties of polystyrene composites via in-situ

emulsion polymerization. *Journal of Polymer Research*, 19, 9846-9854. Doi: <https://doi.org/10.1007/s10965-012-9846-0>

Ertaş, M., Altuntas, E. & Cavdar, A. D. (2019). Effects of halloysite nanotube on the performance of natural fiber filled poly(lactic acid) composites. *Polymer Composites*, 1-10. Doi: <https://doi.org/10.1002/pc.25284>

Fukushima, K., Abbate, C., Tabuani, D., Gennari, M. & Camino, G. (2009). Biodegradation of poly (lactic acid) and its nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 1646-1655. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.07.001>

Fukushima, K., Tabuani, D., Arena, M., Gennari, M. & Camino, G. (2013). Effect of clay type and loading on thermal, mechanical properties and biodegradation of poly(lactic acid) nanocomposites. *Reactive and Functional Polymers*, 73, 540-549. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2013.01.003>

Gürler, N. (2019). Çapraz bağlı nişasta ve iki tabakalı polilaktik asit (PLA) biyofilmlerinin hazırlanarak, yapısal, mekanik ve kontrollü kompost ortamında biyobozunumlarının incelenmesi (Doktora Tezi). Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

Hamad, K., Kaseem, M. & Deri, F. (2010). Rheological and mechanical properties of poly(lactic acid)/polystyrene polymer blend. *Polymer Bulletin*, 65, 509-519. Doi: <https://doi.org/10.1007/s00289-010-0354-2>

Khezri, K., Haddadi-Asl, V., Mamaqani, H. & Kalajahi M. (2012). Synthesis of clay-dispersed poly (styrene-co-methyl methacrylate) nanocomposite via miniemulsion atom transfer radical polymerization: A reverse approach. *Journal of Applied Polymer Science*, 124, 2278-2286. Doi: <https://doi.org/10.1002/app.35279>

Mendoza-Duarte, M. E., Estrada-Moreno, I. A., Garcia-Casillas, P. E. & Vega-Rios, A. (2021). Stiff-elongated balance of PLA-based polymer blends. *Polymers*, 13, 4279. Doi: <https://doi.org/10.3390/polym13244279>

Nofar, M., Salehiyan, R. & Ray, S. S. (2021). Influence of nanoparticle and their selective localization on the structure and properties of polylactide-based blend nanocomposites. *Composites Part B*, 215, 108845. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108845>

- Ramani A. & Dahoe A. E. (2014). On flame retardancy in polycaprolactam composites by aluminium diethylphosphinate and melamine polyphosphate in conjunction with organically modified montmorillonite nanoclay. *Polymer Degradation and Stability*, 105, 1-11. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.03.020>
- Silis, H. T. (2019). Yarı kesikli bir reaktörde poli(stiren-ko-metilmetakrilat)/halloysit nanokompozit sentezi ve karakterizasyonu (Yüksek Lisans Tezi). Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Solorio-Rodríguez, L. E. & Vega-Rios, A. (2019). Filament extrusion and its 3D printing of poly (lactic acid) / poly (styrene-co-methyl methacrylate) blends. *Applied Sciences*, 9, 5153. Doi: <https://doi.org/10.3390/app9235153>
- Teo, Z. X. & Chow, W. S. (2016). Impact, thermal, and morphological properties of poly(lactic acid)/poly(methyl methacrylate)/halloysite nanotube nanocomposites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55(14), 1474-1480. Doi:<https://doi.org/10.1080/03602559.2015.1132464>
- Tuna, S. & Akkoyun, M. (2022). Correlation Between Surface, Thermal, Mechanical and Morphological Properties of Polylactic Acid/Polypropylene and Polylactic Acid/Polyamide 6 Blends. *International Journal of Engineering Research and Development*, 14(1), 84-94. Doi: <https://doi.org/10.29137/umagd.950070>
- Yalçınkaya, S. E. (2008). Nanokil-polimer kompozitlerinin sentez ve karakterizasyonu (Yüksek Lisans Tezi). Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Zhao, H., Cui, Z., Sun, X., Turng, L. H. & Peng, X. (2013). Morphology and properties of injection molded solid and microcellular polylactic acid/polyhydroxybutyrate-valerate (PLA/ PHBV) blends. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 2569-2581. Doi: <https://doi.org/10.1021/ie301573y>