

Yıldız-Şekilli Poli(L-Laktik Asit) Nanokompozitlerin Yerinde Polimerizasyon Yöntemiyle Hazırlanması ve İncelenmesi

Naile Karakehya^{1*}, Ceyda Bilgiç²

¹ Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir Meslek Yüksekokulu, Çevre Koruma Teknolojileri Bölümü, Eskişehir

² Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir

Geliş / Received: 05/03/2020, Kabul / Accepted: 25/08/2020

Öz

Poli(L-laktik asit) (PLLA) bir diğer adıyla poli(L-laktit), yenilenebilir kaynaklardan üretilen biyobozunur termoplastik bir polimerdir. Bu çalışmada çeşitli nano-dolgu maddeleri kullanılarak in-situ (yerinde) polimerizasyon yöntemi ile üç farklı PLLA nanokompozit hazırlanmıştır. Poli(L-laktik asit), L-laktit halka açılma polimerizasyonu ile elde edilmiştir. Başlatıcı olarak pentaeritritol, katalizör olarak kalay-2-etilheksanoat ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) kullanılarak yıldız-şekilli PLLA sentezlenmiştir. Dolgu maddeleri sisteme katalizör ekleme aşamasında katılmıştır. Kullanılan nano-seviyedeki dolgu maddeleri nanokristalin selüloz (NCC), organo-montmorillonit (OMMT) ve çok duvarlı karbon nanotüptür (CNT). Ağırlıkça %2 dolgu maddesi içeren nanokompozitlerin ısıl özellikleri termogravimetrik analiz (TGA) ile incelenmiştir. Yüzde 5 ve yüzde 50 ağırlık kaybı, maksimum ağırlık kaybı sıcaklıkları ve 500 °C'deki çar miktarı belirlenmiştir. Hazırlanan nanokompozitlerin yüzey görüntüsü ve kristal yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışın kırınım (XRD) yöntemiyle incelenmiştir. Bu çalışmada elde edilen saf PLLA'nın ısıl bozunma sıcaklık aralığı 250-300 °C'dir ve bozunma iki adımda gerçekleşmektedir. Saf PLLA ve PLLA nanokompozitler 220 °C'ye kadar ısıl kararlılıklarını korumaktadırlar.

Anahtar Kelimeler: poli(laktik asit), yerinde polimerizasyon, nanokompozit, XRD, TGA

Characterization Star-Shaped Poly(L-Lactic Acid) Nanocomposites Prepared by In-Situ Polymerization Method

Abstract

Poly(L-lactic acid) (PLLA) also known as poly(L-lactide) is a biodegradable thermoplastic polymer produced from renewable sources. In this study, three different PLLA nanocomposites were prepared by in-situ polymerization method using various nano-fillers. Poly (L-lactic acid) was obtained by L-lactide ring opening polymerization. Star-shaped PLLA synthesized using pentaerythritol as the initiator and tin-2-ethylhexanoate ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) as the catalyst. Fillers were added to the system during the catalyst addition step. The nano-level fillers used are nanocrystalline cellulose (NCC), organo-montmorillonite (OMMT) and multi-walled carbon nanotube (CNT). Thermal properties of nanocomposites containing 2% (by weight %) filler were investigated by thermogravimetric analysis (TGA). The 5% and 50% weight loss, maximum weight loss temperatures and char amount at 500 °C were determined. Surface images and the crystallinity of the prepared nanocomposites were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) method. The thermal decomposition temperature range of pure PLLA obtained in this study is 250-300 °C and degradation takes place in two steps. Pure PLLA and PLLA nanocomposites maintain their thermal stability up to 220 °C.

Keywords: poly(lactic acid), in-situ polymerization, nanocomposites, XRD, TGA

1. Giriş

Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen polimerler (PLA ve selüloz gibi), biyomedikalden savunma sanayisine kadar birçok değişik alanda kullanılmaktadır (Thakur and Thakur, 2014). Poli(laktik asit), doğal (tarımsal) kaynaklardan üretilen, eriyik olarak harmanlanabilen ve enjeksiyonla kalıplanabilen hidrofobik bir polimerdir. Petrol bazlı polimerlere karşı çevre dostu bir alternatif olabilir. Geleneksel olarak polimerik maddelere, nihai ürünün özelliklerini geliştirmek veya maliyeti düşürmek için sentetik veya doğal dolgu maddeleri katılır. Ancak bu dolguların eklenmesinin elde edilen malzeme üzerinde ağırlık artışı, matlık, ısıl ve mekanik özelliklerde kötüleşme gibi bazı istenmeyen etkilerinin olduğu bilinmektedir (Pavlidou and Papaspyrides, 2008). Bu da daha zayıf malzemelerin elde edilmesine neden olmaktadır (Pan et al., 2004). Diğer taraftan yeni bir kompozit sınıfı olan nanokompozitlerde, dağılmış taneciklerinin en az bir boyutu nanometre seviyesindedir ve polimere ağırlıkça %5 veya çok daha az miktarlarda katılırlar (Alexandre and Dubois, 2000). Böylece dolgu maddesi eklenmesiyle polimerin özelliklerinde oluşan olumsuzlukların önüne geçilmiş olur.

PLA, birçok kaynaktan üretilen, toksik olmayan biyo-uyumlu bir polimerdir. PLA günümüzde cerrahi dikişler, ilaç taşıyıcı sistemler, implantlar, yara örtüsü ve doku mühendisliği gibi birçok tıbbi uygulamada kullanılmaktadır (Lee et al., 2001). PLA sentezi, laktik asit monomerinin işlenmesini ve polimerizasyonunu içerir. Genellikle kondenzasyon polimerizasyonu veya halka açılması polimerizasyonu tercih edilir. Laktik asit kiral bir molekül olduğundan, PLA'nın poli(L-laktit) (PLLA), poli(D-laktit) (PDLA)

ve poli(DL-laktit) (PDLLA) gibi stereoizomerleri vardır (Lopes et al., 2014). Bazı biyomedikal uygulamalarda ve gıda ambalajlarında biyobozunur malzemenin kısa sürede bozunması istenebilir. Lineer yapıdaki PLA'nın bozunma süresi biraz uzundur, hatta bazı koşullarda birkaç yılı bulabilir. Bu nedenle bozunma süresini kısaltmak için yapılan işlemlerden biri yıldız-şekilli PLLA sentezidir (Teng et al., 2015). Kim ve arkadaşları, L-laktitin, pentaeritritol varlığında kalay oktoat ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) katalizörü ile halka açılması polimerizasyonunda yüksek molekül ağırlıklı yıldız-şekilli (dört kollu) PLLA elde etmiştir. Yıldız-şekilli bir PLLA'nın üç veya daha fazla lineer kolu vardır ve lineer PLA'ya göre daha düşük bir kristaliniteye sahiptir (Kim et al., 1993). Günümüzde çok-kollu PLA üretiminde en çok kullanılan yöntem polimerizasyonda multifonksiyonel başlatıcılar kullanmaktır. Çok-kollu PLA sentezinde başarısı en yüksek kombinasyon ise multifonksiyonel hidroksil bileşikleri ile birlikte kalay-2-etilheksanoat kullanımındadır (Finne and Albertsson, 2002). Dolayısıyla bu çalışmada da aynı kombinasyon tercih edilmiştir.

Günümüzde, polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında yaygın olarak üç metot kullanılmaktadır. Bunlar, yerinde (in situ) polimerizasyon yöntemi, çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ve eriyik harmanlama yöntemidir. Yerinde polimerleşme, polimer-kil nanokompozit sentezlemede kullanılan ilk metottur.

Bu çalışmanın amacı, çeşitli nano-dolgu maddelerinin PLLA nanokompozitlerin ısıl özellikleri üzerindeki etkisini incelemektir. Daha ekonomik ve çevre dostu nanokompozitlerin geliştirilebilmesi için nano-dolguların özelliklerinin ve etkilerinin bilinmesi önemlidir. Bu bağlamda üç farklı

nano-katkı maddesi ile hazırlanan PLLA nanokompozitlerin yapısal ve ısıl özellikleri SEM, XRD ve TGA yöntemleri ile incelenecek ve sonuçlar literatürdeki benzer çalışmalar ile karşılaştırılacaktır.

2. Materyal ve Metot

Materyal: Çalışmada kullanılan 3,6-dimetil-1,4-dioksan-2,5-dion (L-laktit), pentaeritritol ($C_5H_{12}O_4$), kalay-2-etil heksanoat ($Sn(Oct)_2$), çok duvarlı karbon nanotüp (çap 10-40 nm, uzunluk 0,5-1,5 mm, >95% Karbon), hekzadesil trimetil amonyum bromür (HTAB), asetik asit, metilen mavisi, benzen, etanol, kloroform, sodyum klorit, potasyum hidroksit ve sülfürik asit Sigma-Aldrich'ten temin edilmiş ve herhangi bir işlem uygulanmadan olduğu gibi kullanılmıştır.

Organo-montmorillonit hazırlamak için ilk önce Tokat/Reşadiye bölgesinden alınan bentonit sedimentasyon işlemi ile saflaştırılmıştır. Bu işlem için, 50 gram ham kilin üzerine 2,5 litre saflaştırılmış su eklenmiş ve çözününceye dek karıştırılmıştır. Karışım, oda sıcaklığında üç gün bekletildikten sonra kabın orta bölgesi pipetle dikkatlice çekilerek başka bir kaba aktarılmıştır. Böylece dipte kalan çökelti uzaklaştırılmıştır. Diğer kaba aktarılan kil çözeltisine tekrar saf su eklenmiş ve karıştırılmıştır. Bu işlem dipte çökelti kalmayana dek defalarca tekrarlanmıştır. En son çöktürme işlemi de yapıldıktan sonra kil çözeltisi 6000 rpm'de 20 dk santrifüjlenmiş ve elde edilen açık sarı renkli montmorillonit (MMT), 90 °C'de etüvde kurutulmuştur. MMT öğütüldükten sonra katyon değişim kapasitesi (KDK) belirlenmiştir. KDK'nin belirlenmesi için metilen mavisi adsorpsiyonu yöntemi kullanılmıştır. KDK değeri 100 gram kil için 110 mmol olarak belirlenmiştir. Daha sonra MMT'ten 20 gram

alınarak üzerine 1 litre ve 2 M NaCl çözeltisi eklenmiştir. Karışım oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı kullanılarak 500 rpm'de 24 saat karıştırılmıştır. Vakum filtrasyonla süzildükten sonra defalarca saflaştırılmış su ile yıkanan Na-MMT, etüvde kurutulmuş ve öğütülmüştür. Na-MMT'ten, OMMT hazırlamak için katyon değişim kapasitesinin (110mmol/100 g kil) 1,5 katı kadar HTAB içeren çözeltide 60 °C'de 24 saat karıştırılmıştır. Elde edilen organo-montmorillonit saf su ile defalarca yıkanmıştır (Karakehya and Bilgiç, 2014). Nanokristalin selüloz üretiminde ise Antalya/Beymelek bölgesindeki seralardan alınan domates bitkisinin sapları kurutulmuş ve selüloz izolasyonu için bir dizi işleme tabi tutulmuştur. Domates bitkisi sapları 90 °C'de etüvde kurutulduktan sonra, bir Retsch (SK 100) rotorlu öğütücü ile toz haline getirilmiştir. Eleme işleminden sonra tanecik boyutu 90 µm'nin altındaki kısım 90 °C'de 6 saat daha kurutulduktan sonra selüloz ekstraksiyon çalışmalarında kullanılmak üzere oda sıcaklığında ve cam şişelerde saklanmıştır. Selüloz ekstraksiyonu için 25 gram domates bitkisi sapı 450 ml benzen/etanol (hacimce 2:1 oranında) karışımında oda sıcaklığında 20 saat karıştırılmıştır. Vakum filtrasyonla süzildükten sonra defalarca saflaştırılmış su ile yıkanmış ve 55 °C'de etüvde kurutulmuştur. Sonrasında ağartma işlemi için ağırlıkça % 1,4 sodyum klorit içeren ve asetik asit kullanılarak pH'ı 4'e ayarlanan 1000 ml saf su çözeltisinde 70 °C'de 4 saat karıştırılmıştır. Tekrar vakum filtrasyon ve yıkama işlemi uygulanmıştır. Ağartma işlemi 4 kez tekrarlanmıştır. Açık sarı renkli tortu, potasyum hidroksit çözeltisinde (600 ml ve ağırlıkça % 5 KOH) 90 °C'de 4 saat karıştırılmıştır. Elde edilen selüloz santrifüjle çözeltiden uzaklaştırılmış ve defalarca saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra selüloz

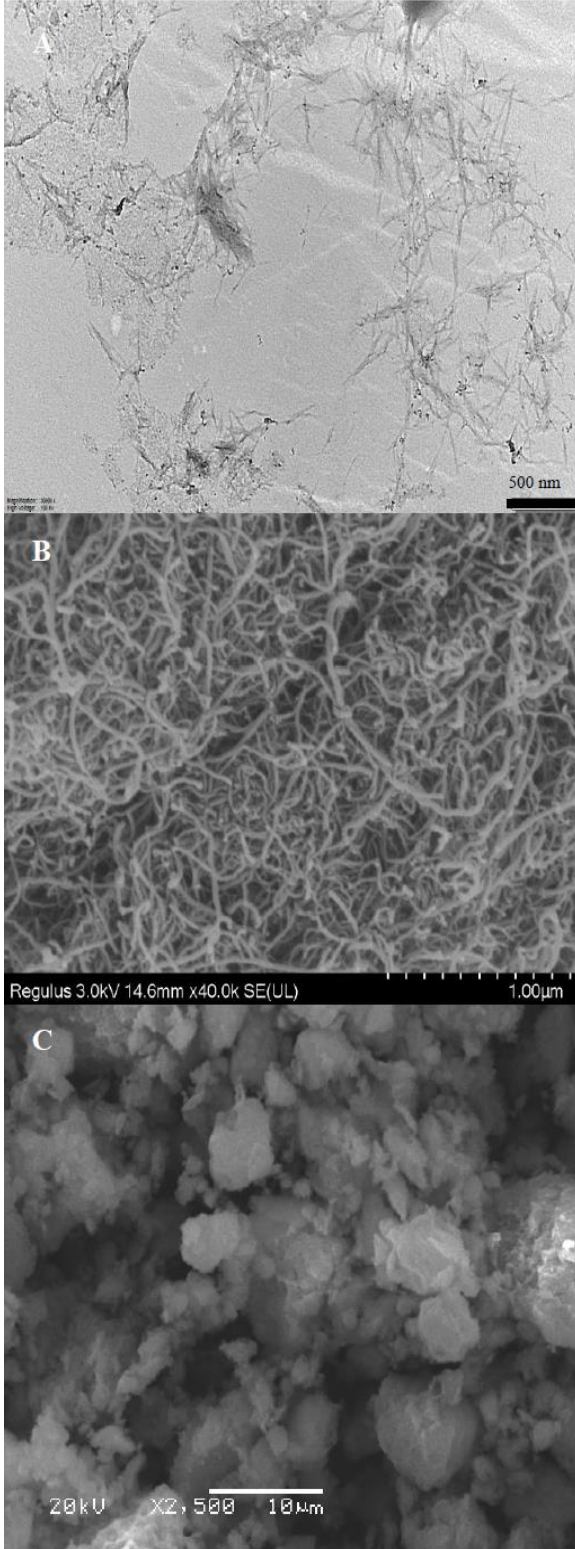
dondurularak kurutulmuştur (Christ ALPHA 24 LD plus freeze dryer). Nanokristalin selüloz üretimi için ağırlıkça % 60 sülfürik asit içeren 90 ml sülfürik asit çözeltisine 6 gram selüloz konulmuştur. Karışım çalkalamalı su banyosunda (Nüve ST 30) 40 °C’de ve 110 rpm çalkalama hızında 40 dakika bekletilmiştir. Bu süre sonunda karışımın hacimce on katı soğuk su eklenerek hidroliz durdurulmuştur. Elde edilen süspansiyon 10 °C’de ve 7000 rpm’de 15 dk santrifüjlenmiştir (Thermo SL 8R). Kalıntıları uzaklaştırmak için nanokristalin selüloz (NCC) saf suya karşı diyaliz edilmiştir. Daha sonra süspansiyon buz banyosunda 30 dakika soniklenmiş, ardından dondurularak kurutulmuştur (Karakehya and Bilgiç, 2019). Hazırlanan NCC daha sonraki nanokompozit hazırlama çalışmalarında kullanılmak üzere cam şişelerde depolanmıştır.

PLA nanokompozitlerin sentezi: 20 gram L-laktit dimeri, 3 boyunlu 100 mL’lik cam balona konulduktan sonra üzerine molce %0,05 pentaeritritol ve yine molce %0,3 Sn(Oct)₂ eklenmiştir. Cam balondan sürekli azot gazı geçirilerek balonun içindeki hava uzaklaştırılmıştır. Üç farklı nano-katkı malzemesi kompozit üretiminde kullanılmıştır. Bunlar organo-montmorillonit (OMMT), nanokristalin selüloz (NCC) ve çok duvarlı karbon nanotüptür (CNT). Bu güçlendirici katkı malzemeleri, L-laktik miktarının ağırlıkça %2’si kadar eklenmiştir. Tüm kimyasallar ve güçlendirici dolgu maddesi eklendikten sonra balon, vakum uygulanarak kapatılmıştır. Bu balon ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerindeki ve 90 °C’deki yağ banyosuna yerleştirilmiştir. Bu sıcaklıkta 20 dakika sürekli karıştırıldıktan sonra sıcaklık 145 °C’ye yükseltilmiş ve bu şekilde 12 saat daha karıştırılmıştır. Elde edilen nanokompozit malzeme kloroform yardımı

ile çözülerek balondan çıkarılmış ve etüvde kurutulmuştur. Üretilen nanokompozitler içeriklerine göre kodlanmıştır. PLLA, saf poli(L-laktik asit)’in kısaltmasıdır. PLLA-NCC, PLLA-OMMT, PLLA-CNT kısaltmaları ise sırasıyla nanokristalin selüloz, organo-montmorillonit ve karbon nanotüp ile güçlendirilmiş nanokompozitleri ifade etmektedir. Bu çalışmada tüm nanokompozitler ağırlıkça %2 oranında dolgu maddesi (NCC, OMMT veya CNT) içermektedirler.

Karakterizasyon: XRD ve TGA analizleri için saf PLLA ve PLLA nanokompozitler, sıvı azot bağlantılı bir bilyeli öğütücü (Retsch CryoMill) kullanılarak toz haline getirilmiştir. Eleme işleminden sonra, 150-200 µm arasındaki fraksiyon TGA analizi için, 60 µm’nin altındaki fraksiyon XRD analizi için kullanılmıştır. Numunelerin XRD desenlerinin belirlenmesi için Rigaku Ultima-IV difraktometre cihazı ile CuKα radyasyonu (40kV/30mA) kullanılmıştır. Ölçümler 0.02° dk⁻¹ tarama hızında 5° ile 50° (2θ) arasında kaydedilmiştir. Bu çalışmada TGA, azot atmosferi altında 30 °C ila 600 °C arasında dakikada 10 °C tarama hızında bir Perkin Elmer Pyris 1 termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. NCC’nin geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüsü, JEOL 1220 JEM cihazında 20000 büyütmede kaydedilmiştir. CNT, PLLA ve PLLA nanokompozitlerin SEM görüntüleri Hitachi Regulus 8230 cihazında, OMMT’in SEM görüntüsü ise JEOL JSM 5600 cihazında kaydedilmiştir. Bu çalışmada kullanılan nano-dolgu maddelerinin elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 1’de verilmiştir. Şekil 1 A, selülozun nano boyuta başarılı bir şekilde indirildiğini göstermektedir. Şekil 1 B, CNT için üretici firmanın verdiği bilgileri doğrulamaktadır. Şekil 1 C’den OMMT’nin,

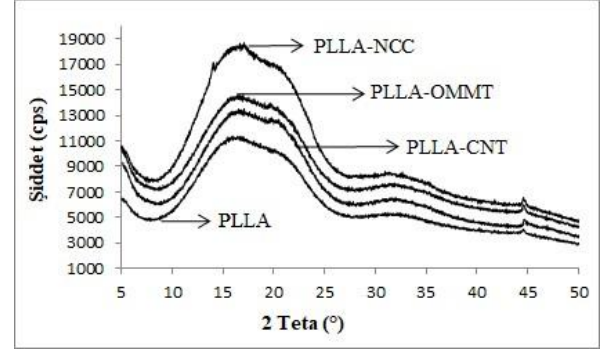
üst üste istiflenmiş pürüzsüz tabakalar şeklinde bir yapı sergilediği görülmektedir.



Şekil 1. A, NCC'nin TEM görüntüsü. B, CNT'nin SEM görüntüsü. C, OMMT'nin SEM görüntüsü

3. Bulgular

Nano-katkı maddelerinin PLLA içindeki dağılımı incelemek için yapılan XRD analizinden elde edilen kırınım desenleri Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. PLLA ve PLLA nanokompozitlerin XRD spektrumları

Saf PLLA ve PLLA nanokompozitlerin benzer kristal yapıya sahip olduğu ve ağırlıkça %2 oranında eklenen nano-dolguların PLLA matrisinin kristal özelliklerini çok fazla değiştirmede Şekil 2'de görülmektedir. Tüm desenler yayvan pikler içermektedir ve kristal PLLA yapısının göstergesi olan keskin pikler gözlemlenmemiştir. Benzer sonuçlar Liu vd. (2012) tarafından da bildirilmiştir. Numunelerin tümünde 6 ve 20°'de kısmen çakışan iki kırınım piki gözlenmektedir. PLLA'nın 16°'deki amorf polimerler için karakteristik olan geniş piki (Kaczmarek et al., 2013; Silverajah et al., 2012), bu çalışmada hazırlanan nanokompozitlerde de aynı şekilde görülmektedir. Park vd. (2015), hazırladıkları çok duvarlı karbon nanotüp/PLA nanokompozitlerde, dolgu maddesinin ağırlıkça %3 oranında eklenmesinde dahi PLA'nın XRD desenlerinde önemli bir değişim gözlenmediğini bildirmişlerdir.

Isıl kararlılık polimerler için çok önemli bir parametredir. Hem polimerlere uygulanan

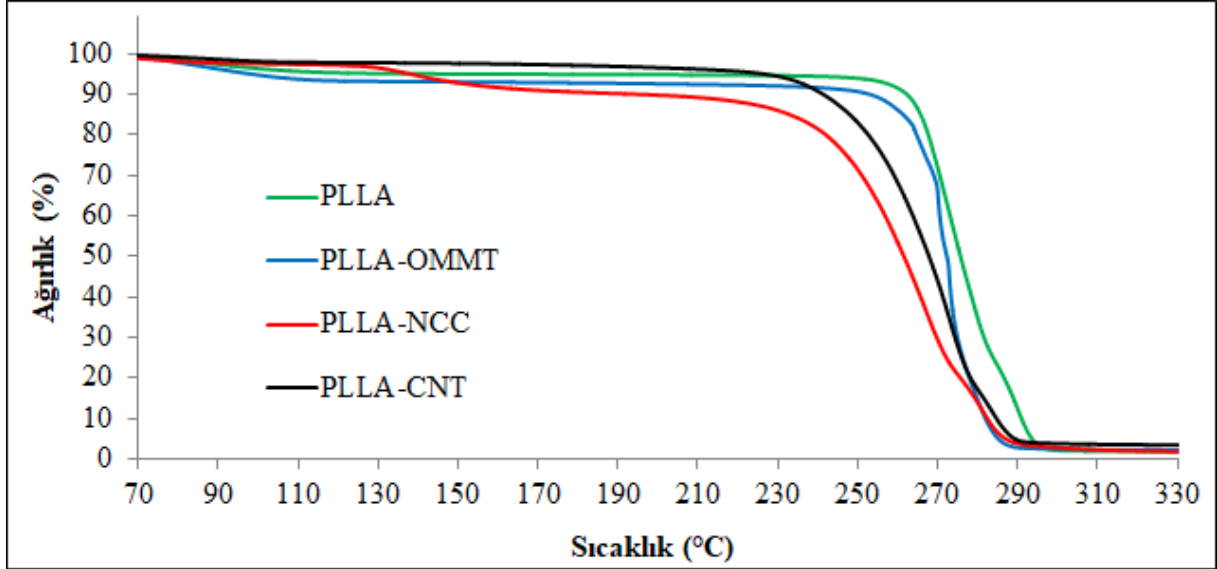
işlemlerde hem de polimerin kullanıldığı çevre koşullarında ulaşılabilecek maksimum sıcaklığı belirler. PLLA ve PLLA nanokompozitlerin azot atmosferinde ısı bozunma davranışlarını incelemek için yapılan TG analizlerden elde edilen sıcaklığa karşı ağırlık değişimi eğrileri Şekil 3'te verilmiştir. Nano-katkıların PLLA'nın ısı bozunma özelliklerini oldukça etkilediği görülmektedir. Tüm nanokompozitlerin TGA eğrileri saf PLLA'ya göre sola kaymıştır. Bu da nanokompozitlerde ısı bozunmanın daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiğini göstermektedir. PLLA ve PLLA nanokompozitlerin sıcaklığa karşı ağırlık kaybı hızı (DTG) Şekil 4'te verilmiştir. Bu grafik, maksimum ağırlık kaybının olduğu sıcaklıkları gözlemlemeyi kolaylaştırır. Daha önce yapılan birçok çalışmadan PLA'nın bozunmaya yaklaşık 320 °C'de başladığı ve bozunmanın yaklaşık 400 °C'de tamamlandığı, ayrıca bozunmanın tek adımda gerçekleştiği görülmektedir (Kang et al., 2018; Zhang et al., 2015).

Şekil 4 incelendiğinde Saf PLLA'nın bozunmaya yaklaşık 250 °C'de başladığı ve bozunmanın yaklaşık 300 °C'de tamamlandığı görülmektedir. Yıldız şekilli PLLA'nın bozunma sıcaklık aralığı azalan kristallik nedeniyle düz zincirli PLA'ya göre çok daha düşüktür (Srisa-ard and Baimark, 2010). Tüm numunelerin 100 °C civarında gösterdiği ağırlık kaybı fiziksel bağlı suyun uzaklaşmasındandır.

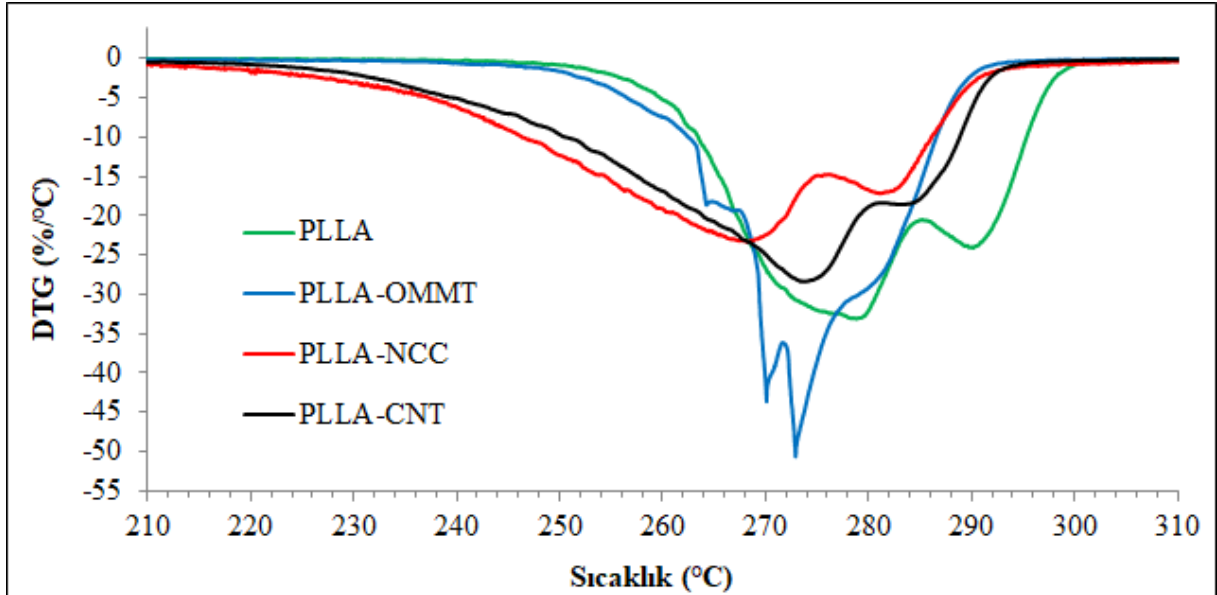
Şekil 4'te görüldüğü üzere PLLA, PLLA-NCC ve PLLA-CNT'nin bozunma süreci iki basamakta gerçekleşmektedir ve bu numunelerin bozunma eğrileri birbirine çok benzemektedir. Arvanitoyannis ve arkadaşları, bu iki basamaklı bozunmayı, PLLA zincir uçlarında bulunan -OH

gruplarının tetiklediği post-kondenzasyonla/çapraz bağlanmayla açıklamışlardır (Arvanitoyannis et al., 1995). Post-kondenzasyonda, inert atmosferde ısının etkisiyle polimer içindeki kirlilikler uzaklaşır ve zincir uzunluğu artar. PLA için benzer bir DTG grafiği Kaewpirom ve Worrarat tarafından sunulmuştur (Kaewpirom and Worrarat 2014). PLLA'nın bozunmasındaki temel mekanizma ester gruplarının hidrolizi ile bağlantılıdır (Ma et al., 2014). En keskin ve en kuvvetli DTG piklerini PLLA-OMMT sergilemiştir, bozunma basamaklarının sıcaklığı açıkça okunabilmektedir (270 °C ve 273 °C). PLLA-OMMT'nin TGA eğrisi saf PLLA'ya göre sola kaymıştır. Yüksek sıcaklıklarda killerin PLA deformasyonunu hızlandığı başka araştırmacılar tarafından da gözlemlenmiştir (Chang et al., 2002). En düşük ısı özellikler PLLA-NCC'de gözlenmiştir. Nanokristalin selüloz çok fazla -OH grubuna sahip olduğundan polimerizasyon esnasında PLLA'nın dallanmasını arttırarak zincir uzunluklarını kısaltmış olabilir. Böylece ısı kararlılığı daha düşük bir ürün elde edilmiş olur. PLLA-CNT'nin ısı kararlılığının saf PLLA'dan daha düşük olmasının nedenlerinden biri CNT'nin yüksek ısı iletkenliği olabilir. CNT, kolayca ısınarak yüksek sıcaklığa ulaştığından çevresindeki moleküllerin erken bozunmasına yol açabileceği düşünülmektedir (Ahmad et al., 2020).

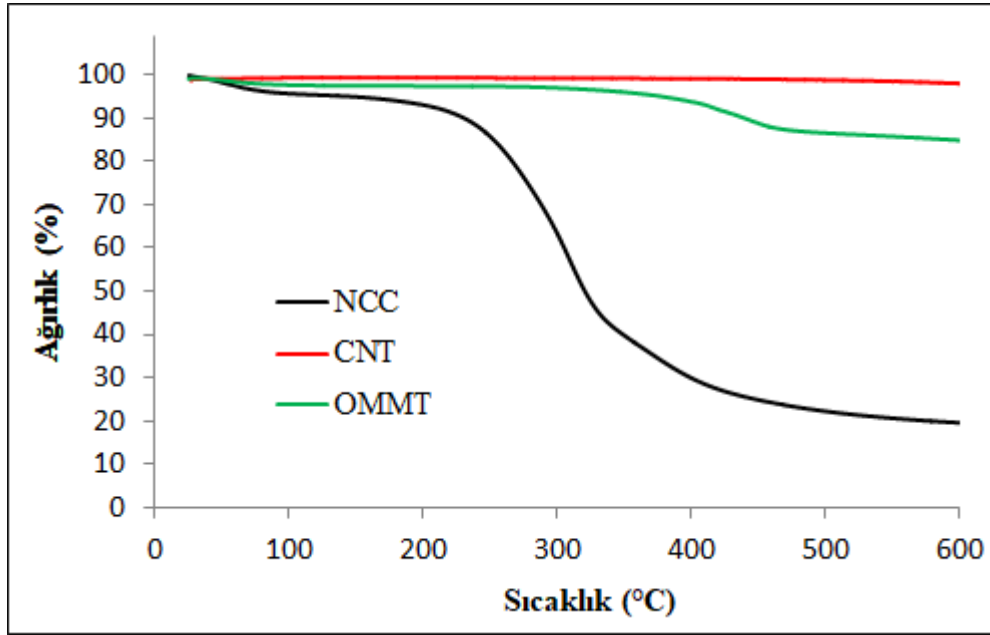
Ayrıca belirtmek gerekir ki bu çalışmada nano-katkı maddeleri polimere ağırlıkça %2 oranında katılmıştır. NCC, OMMT ve CNT'nin PLLA'nın ısı özellikleri üzerindeki etkisini daha iyi kavrayabilmek için ileriki çalışmalarda daha yüksek veya daha düşük nano-katkı maddesi oranlarının çalışılması daha kapsamlı bir değerlendirme yapma şansı tanyacaktır.



Şekil 3. PLLA ve PLLA nanokompozitlerin TGA eğrileri



Şekil 4. PLLA ve PLLA nanokompozitlerin DTG eğrileri



Şekil 5. OMMT, CNT ve NCC'nin TGA eğrileri

Nanokompozit hazırlanmasında kullanılan nano-katkıların TGA eğrileri Şekil 5'te verilmiştir. CNT'nin ısıl kararlılığı çok yüksektir ve 500 °C'de sergilediği ağırlık kaybı %1 civarındadır. Isıl bozunmaya karşı direnci en düşük olan nano-katkı maddesi ise NCC'dir. TGA ölçümlerine göre 500 °C'ye gelindiğinde NCC, başlangıçtaki ağırlığının sadece %22'sini koruyabilmiştir. Şekil 3 incelendiğinde ısıl direnci en düşük nanokompozit örneğinin de PLLA-NCC olduğu görülmektedir. OMMT'nin ağırlık kaybı daha çok tabakaları arasına yüklenen organik katyonik sürfaktandan (HTAB) kaynaklanmaktadır. OMMT'nin 500 °C'ye kadar sergilediği ağırlık kaybı yaklaşık %14'tür.

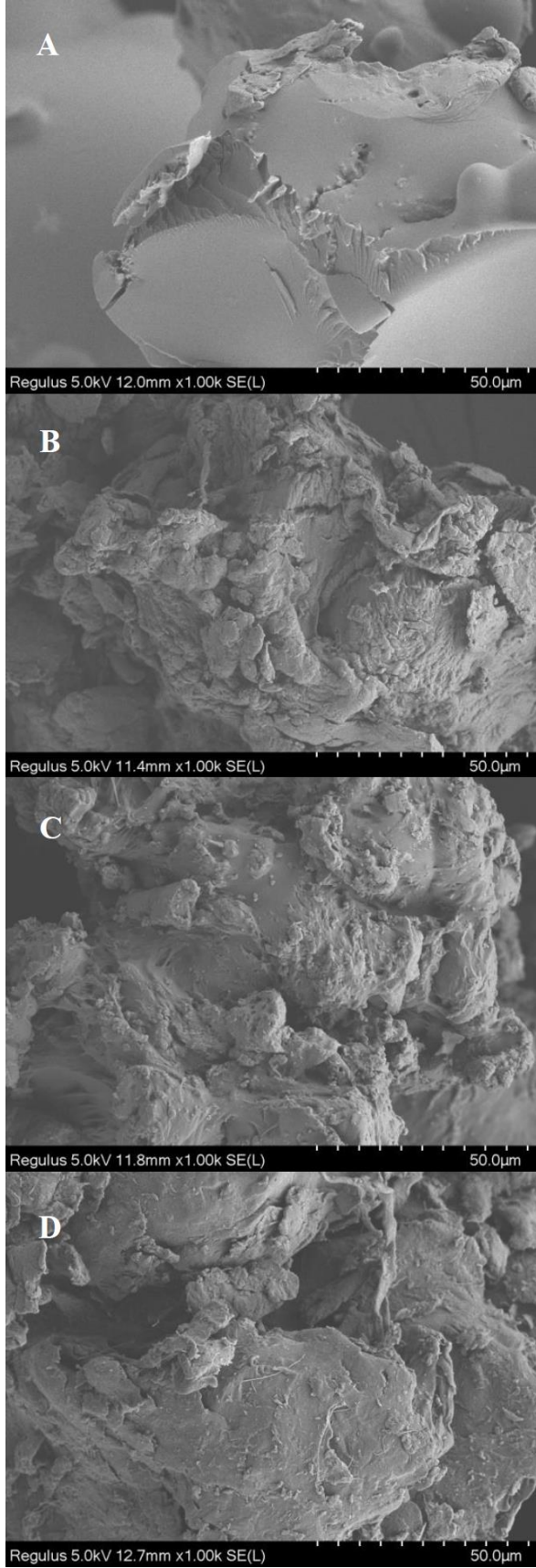
Yüzde 5 ($T_{5\%}$) ve yüzde 50 ($T_{50\%}$) ağırlık kaybı ve maksimum (T_{max}) ağırlık kaybı sıcaklıkları ve 500 °C'deki çar miktarı ($M_{\text{çar}}$) Çizelge 1'de verilmiştir. Buradaki $T_{5\%}$ genellikle bozunmanın başladığı sıcaklık (onset) olarak kabul edilir. Çizelge 1'e göre bozunmaya en geç başlayan ve 500 °C'deki kalıntısı (çar miktarı) en fazla olan nanokompozit PLLA-CNT'dir. Tüm

nanokompozitlerin ağırlıkça %50 bozunma sıcaklığı saf PLLA'den en az 3,4 °C (PLLA-OMMT) en fazla 14,1 °C (PLLA-NCC) daha düşüktür.

Çizelge 1. PLLA ve PLLA nanokompozitlerin ısıl kararlılığı

Numune	$T_{5\%}$	$T_{50\%}$	T_{max}	$M_{\text{çar}}$
PLLA	141,2	275,7	278,9	1,4
PLLA-OMMT	97,7	272,3	272,9	1,4
PLLA-NCC	137,7	261,6	268,3	1,1
PLLA-CNT	226,2	267,9	273,7	3,0

$T_{5\%}$, $T_{50\%}$ ve T_{max} : °C, $M_{\text{çar}}$: Ağırlıkça %



Şekil 6. Saf PLLA ve PLLA nanokompozitlerin SEM görüntüleri. A, saf PLLA; B, PLLA-OMMT; C, PLLA-NCC; D, PLLA-CNT

Saf PLLA ve PLLA nanokompozitlerinin SEM görüntüleri Şekil 6'da verilmiştir. Saf PLLA'nın SEM görüntüsünden (Şekil 6 A) pürüzsüz bir yüzey görülmektedir. Ayrıca kırma işleminden kaynaklanan çatlaklar bulunmaktadır. PLLA-OMMT'nin yüzeyi (Şekil 6 B) saf PLLA'ya göre daha engebelidir ve yer yer yumrular gözükmemektedir. Şekil 6 B'ye dayanarak OMMT'nin PLLA içinde iyi bir dağılım gösterdiği söylenebilir. Eğer OMMT polimer içinde yeterince iyi bir dağılım göstermeseydi, PLLA ile OMMT arasındaki saçılma yoğunluğu farkından dolayı büyük kil kümeleşmeleri SEM görüntüsünde rahatlıkla görülebilirdi (Chang et al., 2002). PLLA-NCC ve PLLA-CNT'nin SEM görüntülerinde de benzer şekilde engebeli bir yüzey yapısı görülmektedir. Özellikle PLLA-CNT'nin SEM görüntüsü yakından incelendiğinde (Şekil 6 D) CNT'nin PLLA içinde çok iyi dağıldığı görülmektedir.

4. Sonuç

Bu çalışmada, polimer matris olarak kullanılan poli(L-laktik asit) (PLLA), yenilenebilir kaynaklardan elde edilen laktik asitten halka açılma polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Çalışmada kullanılan Sn-temelli katalizör, diğer ağır metal içeren katalizörlere göre çok daha az toksiktir. PLLA sentezi esnasında nano-seviyedeki dolgu maddeleri eklenerek çeşitli nanokompozit malzemeler hazırlanmıştır. Sentezlenen saf PLLA polimerinin ve ağırlıkça %2 dolgu maddesi içeren nanokompozitlerin yapısal ve termal özellikleri belirlenerek, saf PLLA ve kendi aralarında kıyaslanmıştır.

Saf PLLA ve nanokompozitlerin XRD analizlerinde PLLA'nın kristalliğinin eklenen nano-dolgulardan etkilenmediği

görülmektedir. Benzer sonuçlara birçok çalışmada rastlanmaktadır (Gazzotti et al., 2017; Zhou et al., 2018). Nanokompozitlerin ve saf PLLA'nın ısıl kararlılıkları TGA ve DTG ile karakterize edilmiştir. Bu çalışmada PLLA ve PLLA nanokompozitlerin TGA termogramlarından elde edilen bozunma sıcaklıkları ve 500 °C'deki çar miktarı verilmiştir. TGA eğrileri incelendiğinde saf PLLA'nın 250-300 °C arasında bozunmaya uğradığı görülmektedir. Nanokompozitlerin ilk bozunma sıcaklıkları kendi içinde kıyaslandığında, PLLA-CNT için ilk bozunma sıcaklığının daha yüksek değere, PLLA-NCC ve PLLA-OMMT için daha düşük değerlere kaydığı görülmektedir. PLA'nın polimer endüstrisindeki işlem sıcaklığı 220 °C'dir (Das et al., 2010). Şekil 4'de görüldüğü üzere bu çalışmada elde edilen saf PLLA ve PLLA nanokompozitlerin 220 °C'ye kadar bozunma hızı çok düşük seviyededir. Şekil 3'e göre en düşük ısıl kararlılığı gösteren PLLA-NCC bile 220 °C'ye kadar ağırlığının %88'ini korumaktadır. PLLA-CNT'nin 500 °C'deki çar miktarının saf PLLA'dan daha yüksek, PLLA-NCC'nin çar mikratının ise saf PLLA'dan daha düşük olduğu söylenebilir. Bu çalışmada genel olarak bakıldığında nanokompozitlerin, saf PLLA polimerinin bozunma sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başladığı görülmüştür. PLLA için T_{5%}, 141 °C iken nanokompozitler için bu değerler 98–226 °C arasındadır. Örneklerin %50'sinin bozduğu sıcaklık olan T_{50%} ise PLLA için 276 °C iken bu değer nanokompozitler için 267-272 °C arasında değişmektedir. NCC'nin polimerin bozunmasını hızlandıran etki gösterdiği görülmüştür.

Yerde (in-situ) polimerizasyon yöntemiyle nanokompozit hazırlanması, çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ve eriyik harmanlama

gibi kimyasallar ve ek işlemler gerektirmediğinden daha basit, ekonomik ve çevre dostu bir yöntemdir. Bununla birlikte, literatürde birçok çalışmada nano-dolgu maddesinin hazır PLA'ya çözeltilerin birleştirilmesi yöntemiyle veya eriyik harmanlama yöntemiyle katıldığında polimerin ısıl özelliklerini geliştirdiği gözlenmiştir (Zaidi et al., 2010; Khoo et al., 2016; Zhou et al., 2018). Ancak nano-dolgu PLA sentezi esnasında katıldığında dolgu maddesinin sahip olduğu fonksiyonel gruplar sentez esnasında polimerin zincir oluşumunu etkileyerek ısıl kararlılığını bir miktar aşağı çekmektedir. Daha sonraki çalışmalarda nano-dolgu maddelerinin PLLA'nın mekanik ve yüzey özelliklerinin üzerindeki etkisi incelenebilir. Bu şekilde nano-dolgu maddeleri için daha detaylı bir fayda analizi yapılabilir.

Teşekkür: Bu çalışma finansal olarak Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca desteklenmiştir (Proje Numarası: 201544004, 2015-555).

5. Kaynaklar

Ahmad, A.F., Aziz, S.A., Obaiys, S.J., Zaid, M.H.M., Matori, K.A., Samikannu, K., Aliyu, U.S., 2020. "Biodegradable Poly (lactic acid)/Poly (ethylene glycol) Reinforced Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposite Fabrication, Characterization, Properties, and Applications", *Polymers*, 12, 427-448.

Alexandre, M., Dubois, P., 2000. "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials", *Materials Science and Engineering*, 28, 1-63.

- Arvanitoyannis, I., Nakayama, A., Kawasaki, N., Yamamoto, N., 1995. "Novel star-shaped polylactide with glycerol using stannous octoate or tetraphenyl tin as catalyst: 1. Synthesis, characterization and study of their biodegradability", *Polymer*, 36(15), 2947-2956.
- Chang, J.H., An, Y.U., Sur, G.S., 2002. "Poly (Lactic Acid) Nanocomposites with Various Organoclays. I. Thermomechanical Properties, Morphology, and Gas Permeability", *Journal of Polymer Science Part B*, 41, 94-103.
- Das, K., Ray, D., Banerjee, I., Bandyopadhyay, N.R., Sengupta, S., Mohanty, A.K., Misra, M., 2010. "Crystalline morphology of pla/clay nanocomposite films and its correlation with other properties", *Journal of Applied Polymer Science*, 118, 143-151.
- Finne, A., Albertsson, A.-C., 2002. "Controlled Synthesis of Star-Shaped L-Lactide Polymers Using New Spirocyclic Tin Initiators", *Biomacromolecules*, 3, 684-690.
- Gazzotti, S., Farina, H., Lesma, G., Rampazzo, R., Piergiovanni, L., Ortenzi, M.A., Silvani, A., 2017. "Polylactide/cellulose nanocrystals: The in situ polymerization approach to improved nanocomposites", *European Polymer Journal*, 94, 173-184.
- Kaczmarek, H., Nowicki, M., Vuković-Kwiatkowska, I., Nowakowska, S., 2013. "Crosslinked blends of poly(lactic acid) and polyacrylates: AFM, DSC and XRD studies", *Journal of Polymer Research*, 20, 91-103.
- Kaewpirom, S., Worrarat, C., 2014. "Preparation and Properties of Pineapple Leaf Fiber Reinforced Poly(lactic acid) Green Composites", *Fibers and Polymers*, 15, 1469-1477.
- Kang, H., Li, Y., Gong, M., Guo, Y., Guo, Z., Fang, Q., Li, X., 2018. "An environmentally sustainable plasticizer toughened polylactide", *RSC Advances*, 8, 11643-11651.
- Karakehya, N., Bilgiç, C., 2014. "Surface characterisation of montmorillonite/PVC nanocomposites by inverse gas chromatography", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 51, 140-147.
- Karakehya, N., Bilgiç, C., 2019. "Preparation of nanocrystalline cellulose from tomato stem and commercial microcrystalline cellulose: a comparison between two starting materials", *Cellulose Chemistry and Technology*, 53, 993-1000.
- Khoo, R.Z., Ismail, H., Chow, W.S., 2016. "Thermal and Morphological Properties of Poly (lactic acid)/Nanocellulose Nanocomposites. *Procedia Chemistry*", 19, 788-794.
- Kim, S.H., Han, Y.-K., Ahn, K.-D., Kim, Y.H., Chang, T., 1993. "Preparation of star-shaped polylactide with pentaerythritol and stannous octoate", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 194, 3229-3236.
- Lee, S. H., Kim, S.H., Han, Y.K., Kim, Y.H., 2001. "Synthesis and degradation of end-group-functionalized polylactide", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 39, 973- 985.
- Liu, D.Y., Yuan, X.W., Bhattacharyya, D., 2012. "The effects of cellulose nanowhiskers on electrospun poly(lactic acid) nanofibres", *Journal of Materials Science*, 47(7), 3159-3165.

- Lopes, M.S., Jardini, A.L., Filho, R.M., 2014. "Synthesis and Characterizations of Poly (Lactic Acid) by Ring-Opening Polymerization for Biomedical Applications", *Chemical Engineering Transactions*, 38, 331-336.
- Ma, P., Jiang, L., Ye, T., Dong, W., Chen, M., 2014. "Poly melt free-radical grafting of maleic anhydride onto biodegradable poly(lactic acid) by using styrene as a comonomer", *Polymers*, 6(5), 1528-1543.
- Pan, M., Shi, X., Li, X., Hu, H., Zhang, L., 2004. "Morphology and properties of pvc/clay nanocomposites via in situ emulsion polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, 94, 277-286.
- Park, S.G., Hay, A.A., Lim J.K., 2015. "Biodegradable Poly(Lactic Acid)/Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposite Fabrication Using Casting And Hot Press Techniques", *Archives of Metallurgy and Materials*, 60(2), 1557-1559.
- Pavlidou, S., Papaspyrides, C.D., 2008. "A review on polymer-layered silicate nanocomposites", *Progress in Polymer Science*, 33, 1119-1198.
- Silverajah, V.S.G., Ibrahim, N.A., Yunus, W.M.Z.W., Hassan, H.A., Chieng, B.W., 2012. "A Comparative Study on the Mechanical, Thermal and Morphological Characterization of Poly(lactic acid)/Epoxidized Palm Oil Blend", *International Journal of Molecular Sciences*, 13, 5878-5898.
- Srisa-ard, M., Baimark, Y., 2010. "Effects of arm number and arm length on thermal properties of linear and star-shaped poly(D,L-lactide)s", *Journal of Applied Sciences*, 10(17), 1937-1943.
- Teng, L., Xu, X., Nie, W., Zhou, Y., Song, L., Chen, P., 2015. "Synthesis and degradability of a star-shaped polylactide based on L-lactide and xylitol", *Journal of Polymer Research*, 22(5), 1-7.
- Thakur, V.K., Thakur, M.K., 2014. "Processing and characterization of natural cellulose fibers/thermoset polymer composites", *Carbohydrate Polymers*, 109, 102-117.
- Zaidi, L., Kaci, M., Bruzaud, S., Bourmaud, A., Grohens, Y., 2010. "Effect of natural weather on the structure and properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites", *Polymer Degradation and Stability*, 95, 1751-1758.
- Zhang, H., Huang, J., Yang, L., Chen, R., Zou, W., Lina, X., Qu, J., 2015. "Preparation, characterization and properties of PLA/TiO₂ nanocomposites based on a novel vane extruder", *RSC Advances*, 5(6), 4639-4647.
- Zhou, Y., Lei, L., Yang, B., Li, J., Ren, J., 2018. "Preparation and characterization of polylactic acid (PLA) carbon nanotube nanocomposites", *Polymer Testing*, 68, 34-38.