

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİLAKTİK ASİT MONTMORİLLONİT
NANOKOMPOZİTİ HAZIRLANMASI

İhsan BAŞARAN

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: **20/07/2012**

Tez Danışmanı:

Yrd. Doç. Dr. Ayhan ORAL

ÇANAKKALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

İHSAN BAŞARAN tarafından **YRD. DOÇ. DR. AYHAN ORAL** yönetiminde hazırlanan “**POLİLAKTİK ASİT MONTMORİLLONİT NANOKOMPOZİTİ HAZIRLANMASI**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Ayhan ORAL

Danışman

Doç. Dr. Ömer Faruk Öztürk

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. M. Atilla TAŞDELEN

Jüri Üyesi

Sıra No :

Tez Savunma Tarihi: 20/07/2010

Prof. Dr. İsmet KAYA

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

İhsan BAŞARAN

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanılma sürecinde değerli bilgileri ve tecrübeleriyle bana yol gösteren danışmanım Yrd. Doç. Dr. Ayhan Oral'a teşekkürü bir borç bilirim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasındaki yardımlarından ötürü Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Kimya bölümü Polimerik Malzeme Arş. Labaoratuvarındaki Doç. Dr. Sermet Koyuncu, Arş. Gör. Fatma Baycan Koyuncu, Emre Sefer, Salih Can Suner ve Işıl Bayram'a teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans dönemimdeki zaman süresince bana kazandırdıkları bilgilerden ve diğer tüm desteklerinden dolayı Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Edebiyat Fak. Kimya Bölümündeki bütün hocalarıma teşekkür ederim.

Ayrıca desteklerinden ötürü Hakan Bilgili'ye (Ege Üni), Dr. Yeliz Yıldırım'a (Ege Üni.), Prof. Dr. Metin Hayri Acar'a (İTÜ), M.Ali Oral'a (Arçelik), Uzm. Bayram KIZILKAYA'ya (Çanakkale Onsekiz Mart Üni) Öğr.Gör.Özgür ÖZAY'a (Çanakkale Onsekiz Mart Üni), Doç Dr. Ömer Faruk Öztürk'e (Çanakkale Onsekiz Mart Üni) teşekkür ederim.

Tüm eğitim hayatım boyunca rahat bir çalışma ortamı sağlamak için hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan ve yardımlarını hiçbir durumda esirgemeyen sevgili aile bireylerime bu anlayışlı ve sabırlı tutumlarından dolayı onlara sonsuz teşekkür ederim.

İhsan BAŞARAN

SİMGELER VE KISALTMALAR

PLS : Polimer/tabakalı silika

CEC : Katyon deęim kapasitesi

mEq/100g : 100g'daki madde miktarının mili ekuvalent cinsinden değeri

PLA : polilaktik asit

PCL : Polikaprolakton

PBS : Polibütülen süksinat

PAA: Poli asit anhidrid;

PBS: Polibütülen süksinat

PCA: Polisiyanoakrilat

PCL:Polie-kaprolakton

PDLLA: Poli (DL-laktid)

Poli DL-lactic acid

PEA: Poliesteram

PEC: Poliester karbonat

PES: Polietilen süksinat

PGA: Poliglikolid

Poli(glycolic asit)

PGALA: Poli(glycolide-*ko*-laktid), Poli(glikolik asit-*ko*-laktik acid)

PHA: Poli(hidroksialkanoat)

PHB: Poli(hidroksibütirat)

PLLA: Poli (L-laktid), Poly(L-laktik asit)

POE: Polyortoester

HAP : Hidroksiapatit

Mbar : milibar

$^{\circ}\text{C}$: santigrad derece

d_{001} = kil tabakaları arası mesafe

CCa : Cloiste Ca^{++}

CCa/Sn : Sn ile modifiye edilmiş Cloiste Ca^{++}

T_g = Camsı geçiş sıcaklığı

T_c = Kristalleşme sıcaklığı

T_m = Erime Sıcaklığı

ΔH_{cc} = Kristalleşme entalpisi

ΔH_m = Erime entalpisi

TGA = Termogravimetrik analiz

DSC = Differansiyel taramalı kalorimetri

TEM = Geçişli elektron mikroskobu

GPC = jel geçirgenlik kromatografisi

ÖZET

POLİLAKTİK ASİT MONTMORİLLONİT NANOKOMPOZİTİ HAZIRLANMASI

İhsan BAŞARAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Ayhan ORAL

07/20/2012, 49

Bu tez çalışmasının hedefi aralanmış ve dağılmış yapı gibi iyi nanokompozit yapısında ve molekül ağırlığı artırılmış Poli(laktik asit) (PLA)/montmorillonit (MMT) nanokompoziti hazırlamaktır. Bu amaç için ilk olarak bir MMT Cloisite Ca⁺⁺, kili hem polimerizasyon başlatıcısı hem de PLA/MMT nanokompoziti için nano dolgu maddesi olarak kullanılabilmesi için katyon değişim metodu ile Sn⁺⁺ iyonlarıyla modifiye edilmiştir. Polimerizasyon yöntemiyle PLA/MMT nanokompoziti hazırlamak üzere L-laktik asit ve bu modifiye edilen kil (CCa/Sn) kullanılmıştır. Sn atomlarının kil tabakaları arasında varlığı nedeniyle polimerizasyonun CCa/Sn tabakaları arasında yürümesi ve PLA zincirlerinin burada büyümesi ve bunun da aralanmış ve dağılmış yapıda nanokompozitler oluşması sağlayacağı düşünülmüştür. Nanokompzit yapısı X-Işını saçılması (XRD) ve geçişli electron mikroskobu (TEM) analizleriyle ile karakterize edilmiştir. Kilin polimerin molekül ağırlığına etkisi jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile, ve nanokompozitlerin termal davranışları da termogravimetrik (TGA) ile belirlenmiştir. Polimer ve nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), kristalleşme sıcaklığı (T_c) ve erime sıcaklığı (T_m), DSC analizi ile belirlenmiştir.

Anahtar sözcükler: montmorillonit, nanokompozit, polilaktik asit

ABSTRACT

PREPARATION OF POLYLACTIC ACID MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITE

İhsan Başaran

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School

Chemistry Thesis, Master of Science

Advisor : Dr. Ayhan ORAL

20/07/2012, 49

In this thesis, the objective is to obtain Poly(lactic acid) (PLA)/montmorillonite (MMT) nanocomposite (NC) with increased molecular weight and fine NC structure like exfoliated or intercalated. For this purpose first a MMT, Cloisite Ca⁺⁺ is modified by Sn⁺⁺ ions via ion exchange method for clays in order to use this MMT as both polymerization initiator and nanofiller for PLA/MMT nanocomposite. L-lactic acid and that modified MMT(CCa/Sn) are used to prepare PLA/MMT nanocomposite by in-situ polymerization method. Because of Sn atoms between the clay layers, the polymerization is expected to proceed between MMT layers and PLA chains are expected to grow here and provide intercalated and exfoliated NC structures. The nanocomposite structure is characterized by X-Ray Diffraction (XRD) and Transmission electron microscopy (TEM) analysis. The effect of clay on molecular weight is examined by gel permeation chromatography (GPC) analysis of NC, thermal behaviors of NC are determined by thermogravimetric analysis (TGA). Polymer's and nanocomposites' glass transition temperature (T_g), crystallization temperature T_c , melting temperature (T_m) are determined via differential scanning calorimetry (DSC).

Keywords: montmorillonite, nanocomposite, polylactic acid

İÇERİK

	Sayfa No
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	viii
BÖLÜM 1 GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2 GENEL BİLGİLER.....	2
2.1 Polimer.....	2
2.2 Biyopolimerler.....	2
2.2.1 Biyomedikal uygulamalar.....	4
2.2.1.1 Biyomateryaller.....	4
2.2.1.2 Cerrahi alanda kullanımı.....	5
2.2.1.3 İlaç üretiminde.....	6
2.2.1.4 Doku mühendisliğinde.....	7
2.2.2 Ekolojik uygulamaları.....	8
2.2.3 Polilaktik asit.....	9
2.3. Polimerizasyon türleri ve PLA polimerizasyonu.....	10
2.3.1 Katılma (Zincir) polimerizasyonu.....	10
2.3.2 Kondenzasyon (Basamaklı) polimerizasyonu.....	10
2.4 PLA polimerizasyonu.....	11
2.4.1 Laktik asit kondenzasyonu.....	11
2.4.2 Azeotropic dehidrasyon ve kondenzasyon.....	12
2.4.3 Laktidin halka açılması polimerizasyonu ile.....	12
2.5 Nanokompozit Dolgu Maddeleri ve Tabakalı Silikalar.....	12
2.6 Polimer/Kil Nanokompozit Çeşitleri.....	15
2.6.1 Mikro Kompozit.....	15
2.6.2 Aralanmış (Intercalated) Yapı.....	15
2.6.3 Dağılmış (Exfoliated) Yapı.....	16
2.7 Kil Modifikasyonu.....	16
2.8 PLS Nanokompozit hazırlama yöntemleri.....	18

2.8.1 Çözücü Yöntemi.....	18
2.8.2 Polimerizasyon yöntemi.....	19
2.8.3 Eritme yöntemi.....	20
2.9 PLS Nanokompozitleri hazırlanan polimerler.....	20
2.9.1 Biyopolimer nanokompozit uygulamaları.....	21
2.9.1.1 PLA nanokompozit çalışmaları.....	22
BÖLÜM 3 MATERYAL VE YÖNTEM.....	24
3.1 Kullanılan kimyasallar.....	24
3.2 Kullanılan cihazlar ve aletler.....	24
3.3 Kil modifikasyonu.....	25
3.4 PLA hazırlanması.....	25
3.5 PLA/montmorillonit nanokompozitlerinin hazırlanması.....	26
BÖLÜM 4 ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	28
4.1 Kil içerisindeki Sn ⁺² miktarının hesaplanması.....	28
4.2 XRD ile Yapı karakterizasyonu.....	28
4.3 TEM Analizi sonuçları.....	33
4.4 Molekül ağırlığı ve dönüşüm (%)......	36
4.5 Termal Analiz.....	38
4.5.1 TGA.....	38
4.6 DSC Analizi.....	39
BÖLÜM 5 SONUÇ VE ÖNERİLER.....	43
KAYNAKLAR.....	44
Tablolar Listesi.....	I
Şekiller Listesi.....	II
ÖZGEÇMİŞ.....	III

BÖLÜM 1**GİRİŞ**

Polimerik malzemeler üretilmeye başlamasından sonra 20.yy'ın son dönemlerinden itibaren plastik, ambalaj ve çeşitli malzemeler üretiminde çok hızlı bir şekilde yaygınlaşmıştır. Üretiminin kolay olması, kolaylıkla işlenebilir olması, düşük maliyetli, kaliteli ve estetik olması çabuk yaygınlaşmasında önemli rol oynamıştır. Genellikle bu plastikler, polivinil klorür, polistiren, polietilen gibi petrokimyasal kaynaklı polimerlerden üretilmektedir (Ray ve ark, 2003). Bir yandan da bu polimerlerin çevreyi olumsuz yönde etkilediği de bir gerçektir. Uzun zamanda bozunan bu plastik atıklar küresel ısınmaya yol açan karbondioksit gazının yanı sıra yaydığı zehirli gazlar da oldukça zararlıdır. Buna çözüm olarak bu polimerlerin yerine daha kısa zamanda bozunan biyoyumlu polimerlerin kullanımı sağlanılmaya çalışılmaktadır (Okamoto, 2005). Bu polimerlerin söz konusu olan bir takım dezavantajı ise polimer mekanik olarak yeterince iyi olmaması ve üretim maliyetinin yüksek olmasıdır. Son yıllarda bu dezavantajları değiştirmek amacıyla bu polimerleri çeşitli dolgu maddeleriyle karıştırarak polimer kompozitleri geliştirilmeye başlanılmıştır ve polimerlerin özellikleri istenildiği gibi değiştirilmiştir. Bu geliştirmelerde dolgu maddelerinin boyutu özellikle önemlidir. Nano boyuttaki dolgu maddesi, mikro boyuttaki dolgu maddesine göre daha avantajlı olduğu görülmüştür (LeBaron ve ark. 1998).

Son yıllarda polimer/tabakalı silika nanokompozitleri(PLS) hem endüstri alanında hem de akademik alanda büyük ölçüde ilgi görmektedir, çünkü bu nanokompozitler diğer makro kompozitler ve katkısız polimer ile karşılaştırıldığında daha gelişmiş özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Bu özellikler genel olarak, yüksek modül özellikleri, kristallik, sertlik ve ısı dayanıklılığının artması, gaz geçirgenliğinin azalması, biyobozunur polimerlerin biyobozunurluğunun artırması gibi çeşitli mekanik, termal ve bariyer özellikleridir (Okamoto, 2005; Ray ve ark, 2003; Ray ve ark, 2005; Ahmed ve ark. 2009; Oral, 2009; Jamshidian,2010; Yang ve ark, 2007; LeBaron ve ark. 1998;).

BÖLÜM 2**GENEL BİLGİLER****2.1 Polimer**

Polimer nanokompozitlerinin temel bileşeni polimerdir.

Polimerler, genel anlamda çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu makro molekül olarak tanımlanır. Polimer kelimesi çok anlamına gelen poly- ve tanecik, küçük parça anlamına gelen –meros kelimelerinden türemiştir. Monomer molekülleri polimerizasyon reaksiyonlarıyla polimer molekülüne dönüşürler. Bir polimer molekülünde onlarca, yüzlerce, binlerce adet monomerden gelen birim bulunabilir (Saçak 2004).

Günümüzde üretilen polimerlerden en yaygın kullanılanları polivinil klorür, polistiren, polietilen... gibi polimerler petrokimyasal polimerlerdir ve doğada uzun süre bozunmadan kalmaktadır. (Ray ve ark, 2003) Son yıllarda çevre kirliliği ve küresel ısınma endişeleri nedeniyle, petrokimyasal polimerlerden farklı çevreye minimum zararı bulunan çevre dostu olan biyopolimerler üzerinde çalışılmakta ve geliştirilmektedir (Petersson ve ark. 2006).

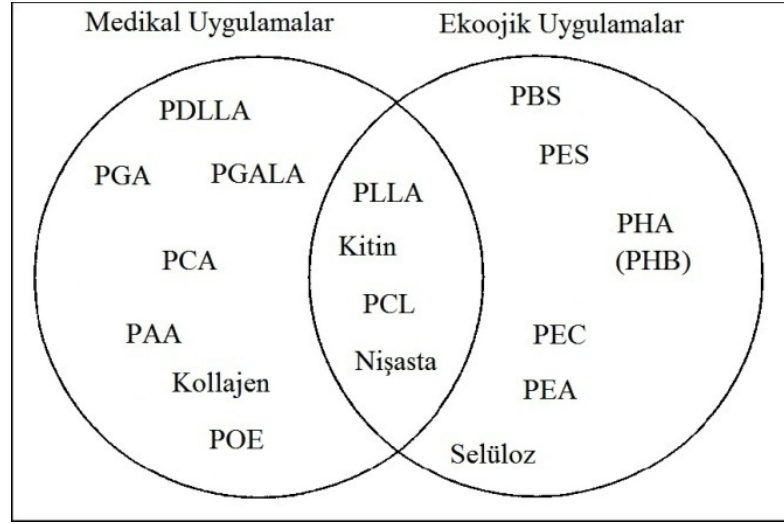
2.2 Biyopolimerler

Polimerin bozunması, genellikle polimer moleküllerinin ana zincirlerin veya yan zincirlerin termal aktiviteler, oksidasyon fotoliz, radyoliz, hidroliz gibi etkiler ile gerçekleşir. Bazı polimerler, canlı hücreler veya mikroorganizmaların bulunduğu biyolojik çevre şartlarında bozunmaya uğrarlar. Bu biyolojik çevreler içerisine deniz, toprak, nehir, göl, insan ve hayvan bedeni girer (Chandra ve ark. 1998; Amass ve ark. 1998).

Biyopolimerler, bu biyolojik çevrelerde hem enzimatik hem de enzimatik olmayan yollarla parçalanabilir. Her ne kadar mikroorganizmalar tarafından hidrolitik veya oksidatif bozulan bu polimer biyopolimer olarak adlandırılrsa da bu tanımlama biyopolimerler kategorisinde bulunan PLA için tam anlamıyla geçerli değildir. Çünkü PLA, enzimatik olarak bozunabildiği gibi ortamda su buharı olduğunda oda sıcaklığında dahi enzim olmaksızın hidrolize uğrayarak parçalandığı bilinir. PLA, vücudumuzda monomerlerine ve

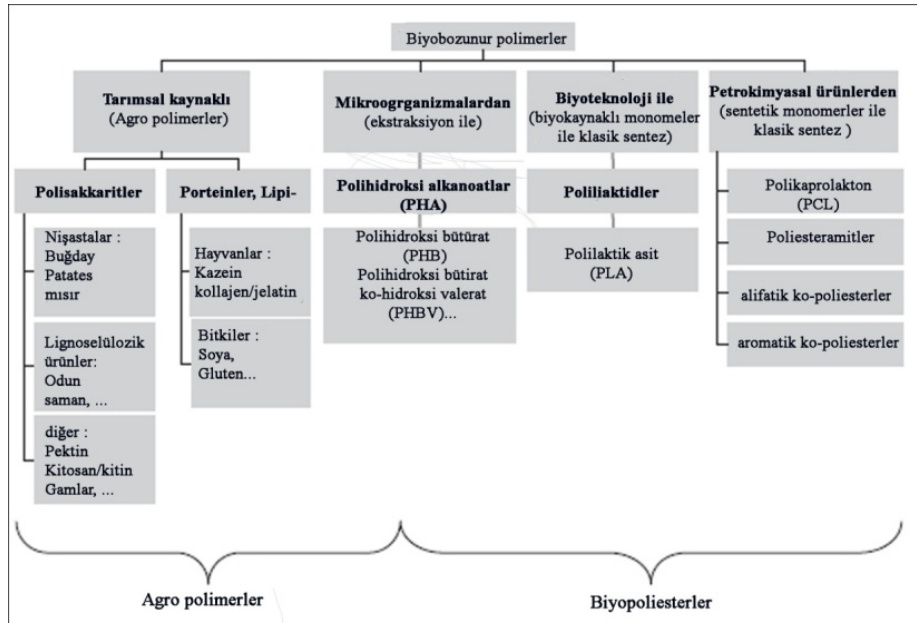
oligomerlerine parçalanır ve polimerden hiçbir iz kalmaz. Yani enzimatik olmayan yollarla da olsa biyolojik çevrede kaybolur . Bu nedenle son olarak biyopolimerleri daha geniş anlamıyla; biyolojik çevrelerde, insan vücudunda belli bir süre sonra tamamen kaybolan polimerler olarak tanımlanarak bir tanım karmaşasının oluşmaması sağlanmıştır (Ikada ve ark. 2000).

Kullanılan biyopolimerlerin iki ana uygulama nedeninden bahsedilir. Bunlardan bir tanesi tıp alanında hastaların tedavileri için olan biyomedikal polimerler, diğeri iste çevreyi daha temiz tutmayı amaçlayan ekoojik polimerlerdir.Şekil 2.1’de gösterildiği üzere biyopolimerlerden bazıları bu amaçların sadece bir tanesi için kullanılmaktayken bazılarıysa her iki amaç için de kullanılabilir.Şekil 2.1



Şekil 2.1 Biyopolimerlerin uygulamala alanları

Şekil 2.2’da ise biyopolimerleri doğada kendiliğinde bulunan (polisakkaritler, proteinler) agro polimerler ve çeşitli yöntemlerle sonradan elde edilen PLA, PHA, aromatik ve alifatik kopoliesterler gibi biyopolimer poliesterler olarak iki ana grupta sınıflandırılmıştır (Averous 2004).



Şekil 2.2 Biyopolimerlerin sınıflandırılması

2.2.1 Biyomedikal uygulamalar

2.2.1.1 Biyomateryaller

Tıbbi işlemler için kullanılmak üzere bir çok polimer kullanılmaktadır (Benicewicz ve ark 1990; Piskin 1994). Kullanılan polimerler arasında vücudumuzda direkt yaşayan hücrelere temas edenlere biyomateryaller denilmektedir. Biyomateryaller tıptaki yaygın örnekleri, tek kullanımlık araçlar (örn. şırınga, kan poşeti, sonda.. gibi), ameliyat yardımcı malzemeler (örn. dikiş, yapıştırıcı, dolgu), doku değişimi için protezlerin (örn. göz lensleri, diş protezleri, göğüs protezleri), yapay organlardır (örn. Yapay böbrek, kalp, damar nakli). Bu biyomateryallerin kullanılabilmesi için devletin belirlemiş olduğu bir takım (zehirsiz olma, steril edilebilme, dayanıklılık ve fonksiyonelel olma, biyouyumlu olma) kriterlere uygun olması gerekmektedir (Ikada ve ark. 1999).

Son yıllarda biyomedikal polimerler, oldukça ilgi görmüştür (Benicewicz ve ark 1990; Piskin 1994). Bu ilginin en azından iki tane nedeni vardır. Bir tanesi diğer malzemeler ile vücut dokusuna temas ettiğinde ters ve zehirleyici etkiler yaratmayan, böylesine iyi biyouyumluluk gösteren materyaller geliştirilmesinin zor olmasıdır. Günümüzde eğer biyomateryalin yaşayan hücrelere teması birkaç saat, gün, veya hafta gibi kısa olacaksa yeterli derecede biyouyumlu olabilecek biyopolimer malzeme

hazırlanılabilir ve güvenle kullanılabilir. Bir diğer neden ise hiçbir insanın bünyesinde yabancı bir maddenin bulunmasını istememesidir, çünkü yabancı maddenin yaratabileceği enfeksiyon riskleri mevcuttur.

2.2.1.2 Cerrahi alanda kullanımı

Biyopolimerlerin tıp alanında kullanımı yeni başlayan bir uygulama değil, aslında uzun bir geçmişe sahiptir. Biyopolimerlerin tıp alanındaki mevcut ve olası uygulamaları tablo 2.1’de gösterilmektedir. Tablo 2.2’de güncel olarak tıpta kullanılmakta ya da araştırılma aşamasında olan sentetik biyopolimerlerin listesi bulunur. Görüldüğü üzere çoğu uygulamalar ameliyat üzerinedir.

Tablo 2.1 Biyopolimerlerin medikal uygulamaları

Fonksiyon	Amaç	Örnekler
Birleştirme	Dikiş atmak	Bağırsak ve damar birleştirilmesi
	Düzeltilmek,sabitlestirmek	Kemik kırılmalarının düzeltilmesi
Kapatma	Yapıştırma	Ameliyatlarda yapıştırma
	Kaplama	Yaraların üzerinin kapatılması Kanama durdurulması
İskele kurmak	Tıkama	Damar embolizasyonunda
	Hücre çoğaltmak	Deri yenilenmesi Kan damarı yenilenmesi
Kapsülleme	Doku rehberliği	Sinirlerin yenilenmesi
	Kontrollü ilaç salınımı	Süreklilikli ilaç salınımları

Biyopolimerlerin en geniş alanda ve en uzun süredir kullanımı dikişlerdir. Hayvan bağırsağından alınan kollajen fiberler, uzun süredir absorplayabilen dikişler olarak kullanılmaktadır (Privalova ve ark. 1990). Sentetik biyopolimer, cerrahi dikiş olarak ilk kez 1970 yılında Amerika’da kullanılmıştır (Benicewicz ve ark. 1990). Bu amaç için ticari olarak kullanılan biyopolimerler içerisinde günümüzde oldukça fazla üretilmekte olan poli(glikolid), glikolid L-Laktid (90:10) kopolimeri bulunur.

Biyopolimerlerin cerrahide diğer geniş kullanım alanları; hemostaz, doku hasarlarının kapatılması ve dokuların birleştirilmesidir (Ikada ve ark. 1999). Sıvı tipte ürünler, çoğunlukla bu alanda kullanılmaktadır. Hemostasis, kapatma veya yapıştırma gereken dokuya sıvı olan polimer uygulandığında jelleşir hasarlı bölgeyi kapatır ve kanamayı durdurur, bir açığı kapatır veya ayrılmış iki dokuyu birleştirir. Jelleşen bu materyale uygulanan dokunun iyileşmesinden sonra gerek kalmaz ve bu materyalin biyobozunur olması ve insan vücudu tarafından zararsız biçimde absorblanabilmesi istenilir.

Biyopolimerlerin cerrahi alanda bir başka kullanımını da kırık kemiklerin onarılmasıdır. Günümüzde bu amaç için vida, iğne, bağ görevinde metaller daha yaygın olarak kullanılır. Fakat kırılan kemiğin iyileşmesinin ardından metallerden yapılan bu malzemelerin çıkarılması için bir ameliyat daha gerekmektedir.

Tablo 2.2 Medikal alanda kullanılan ve araştırılmakta olan sentetik biyopolimerlerden bazılarının özellikleri ve kullanım alanları.

Polimerler	Yapı	Bozunma süresi	Tıbbi uygulamaları
Poli(glikolid)	Kristalin	2-3 ayda %100	Dikiş, yumuşak doku tedavileri
Poli(glikolid-ko- L- laktik asit)	Amorf	50-100 günde %100	Dikiş, Kırılma tedavisi, diş protezi
Poli(L-laktid)	Yarıkristalin	1-2 yılda %50	Kırılma tedavileri, bağ çoğaltılması
Poli(L-laktik asit-ko- ε-kaprolakton)	Amorf	3-12 ayda %100	Dikiş
Poli (ε-kaprolakton)	Yarıkristalin	4 yılda %50	kontraseptif protez
Poli(p-dioksan)	Yarıkristalin	30 haftada %100	Dikiş, Kırılma tedavileri

Bu tarz malzemelerin biyopolimerlerden yapılması hastaların yararına olacaktır. Çünkü yeni bir operasyona daha gerek duyulmayacaktır (Ikada ve ark. 1999).

2.2.1.3 İlaç üretiminde

İlaç tedavilerinde ilacın vücuda yayılımının daha etkili bir yoldan yapıldığı ilaç salınımı sistemi (drug delivery system) adı verilen yöntem, 1960'larda polimerlerin kullanılmasıyla Amerika'da başladı. İlaç salınım sisteminin hedefi, ilaçların belirlenen sürede, en uygun dozda ve hastalığın merkez bölgesine dışarıdan tetikli, çoğunlukla deriden ve mukoz membranından kontrollü salınmasıdır. Polimerler bu yeni teknoloji için oldukça uygundur. İlaç bir enjeksiyondan salındığında polimer, ilaç taşıyıcısı olarak görev yapar ve polimerin vücut metabolizması tarafından absorblanabilmesi tercih edilir. Çünkü ilaç salınımı işlemi bittikten sonra artık polimere ihtiyaç duyulmaz. Bu nedenle biyopolimerler, oldukça fazla kullanılırlar, özellikle de ilaçların metabolizmaya enjeksiyon ile sürekli salınımında. Bu uygulama için biyopolimerler kullanılarak absorblanabilir nanoküreler, mikroküreler, silindirler ve diskler hazırlanır. İlacı içerisinde bulunduran ve fiziksel difüzyon ile ilacı salan ve ardından absorblanan ilaç taşıyıcılarının bir çoğu mikroküre şeklindedir. Bu tür mikroküreler glikolid-laktid kopolimeri kullanılarak çözücü-uçurma yöntemiyle hazırlanabilmektedir. Doğada kendiliğinden bulunan biyopolimerler de sürekli ilaç salınımında ilaç taşıyıcısı olara kullanılmaktadır(Ikada ve ark. 1999).

2.2.1.4 Doku mühendisliğinde

Doku mühendisliği, hasarlı dokuların veya kaybolan dokuların yenilenmesi için hücreler ve hücre büyüme faktörlerinin (growing factor) kullanıldığı gelişmekte olan bir teknolojidir. Doku kaybının ilaç ile tedavi edilemeyecek kadar fazla olduğu durumlarda iskelelere (scaffolds) de ihtiyaç duyulmaktadır. Günümüzde hastalıklı dokular ve organlar, yapay organlarla veya organ nakli ile değiştirilmektedir. Her iki yöntemde de bazı sıkıntılar görülmektedir. Kullanılan yapay organların çoğu ağır yabancı madde-insan vücudu enfeksiyonlarına engel olamamaktadır ve görevini tam olarak yerine getirememektedir. Bunun aksine organ nakli ile yer değiştirilen organlar, normal insan organları kadar sağlıklı bir şekilde vücuda biyouyumluluk gösterir. Fakat bazen hastalar bu organ nakilleriyle birlikte bağışıklık sistemiyle ilgili olarak yapılan ilaç tedavilerinin yan etkilerinden şikayetçi olmaktadır. Organ nakillerinin bir başka problemi de organ donörlerinin az olmasıdır.

Doku mühendisliğinin şimdiki amacı bu problemleri diğer yapay organlara göre daha biyouyumlu ve sorunsuz biyolojik dokular ve organlar geliştirerek çözmektir.

Doku rejenarasyonu ve onarımı için hücre çoğaltılması ve çeşitlendirilmesinde gerekli olacak iskelelerin üretilmesi için biyopolimerlere ihtiyaç duyulmaktadır.

2.2.2 Ekolojik uygulamaları

Biyopolimerlerin plastik endüstrisindeki bir diğer önemli uygulama amacı da çevreyi daha temiz tutmaktır.

Plastik atıklara çözüm için öne çıkan ilk seçenek tekrar kullanılabilir hale getirmektir fakat yalnızca belirli bazı plastik ürünler uygun yöntemlerle geri dönüştürülebilir ve çoğunun da geri dönüştürülmesi oldukça zordur. Bu durumda atıklar çoğunlukla yakılmaktadır ve bunun sonucunda olarak yine çevreyi kirletmektedir. Biyolojik olarak bozunurken hayvanlara ve bitkilere zarar verecek yan ürünler açığa çıkarmayan polimerik malzemeler, çevre dostu malzemeler olarak adlandırılır.

Tablo 2.3 Biyopolimerlerin ekolojik uygulamaları

Uygulama	Alanlar	Örnek
Endüstriyel Uygulamalar	Tarım	geçici kullanım için saksılar, gübreleme ve böcek ilaçları için kanal yapımı
Kaplama	Gıda ambalajı	Ambalajlar, konteynırlar, ambalaj bandı, şişeler, kaplar, filmler, poşetler, altılı içecek halkaları...
	Temizlik	Çocuk bezi, kadın hijyeni ürünleri
	Günlük gereksinimler	Çöp poşeti, plastik içecek kapları

Bu nedenle yanında bazı gereklilikleri de getiren biyopolimerlerin üretimi büyük ilgi görmektedir. Bunların maliyetlerinin düşük, mekanik özellikler bakımından yeterli ve bozduğunda hayvanlara ve bitkilere zarar vermemesi gerekir.

Biyopolimerlerin çevre koruma amacı altında istenilen uygulama alanları tablo 2.3'de gösterilmektedir. Görüldüğü üzere uygulamalar, oldukça geniş alanları kapsamaktadır.

2.2.3 Polilaktik asit

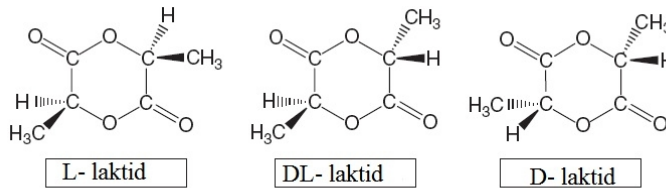
PLA, şeker pancarı, mısır gibi %100 yenilenebilen kaynaklardan elde edilen laktik asitten üretilen çok yönlü, biyopolimer alifatik poliesterdir. İyi özelliklere sahip bir polimer olsa da üretim maliyeti nedeniyle endüstriyel kullanımı sınırlıdır (Lipinsky ve ark. 1986). PLA ilk kez 1932 yılında Carothers tarafından (Du Pont'da) bulunmuştur. İlk kullanımı ise Amerika'da 1974 yılında ameliyat dikişi malzemesi şeklinde olmuştur (Mehta ve ark. 2005).

PLA'nın diğer biyopolimerlere göre yenilenebilir kaynaklardan oluşması, enerji tasarrufu sağlaması, hidroliz ve alkoliz yoluyla laktik asite parçalanması, toprağa karıştığında gübre etkisi yapması, kolay modifikasyonlar ile fiziksel özelliklerinin değiştirilebilmesi yönlerinde daha avantajlıdır (Dorgan ve ark. 2000).

Süt asidi de denilen laktik asit, bir asimetrik karbon atomu ve D ve L izomerleri olmak üzere iki tane optik olarak aktif konfigürasyonu bulunan basit bir karboksil asittir. Laktik L izomer asit aynı zamanda metabolizmanın fiziksel aktivitelerinde üretilmektedir.

Laktik asit, karbonhidratların bakteriyel fermantasyonu ile oldukça fazla miktarlarda üretilmektedir. Bakteriler arasında en çok kullanılan ve en verimli D ve L laktik asit izomerlerinin üretimini sağlayan bakteri türü *Lactobacilli*'dir. Şeker kaynağı için genel olarak mısırdan patatesten glukoz ve maltoz, şeker pancarı ve şeker kamışından sukroz kullanılır. Laktik asit fermantasyonları yaklaşık 40°C'de ve çok düşük O₂ konsantrasyonlarında yapılır.

Laktik asidin halkalı dimerine laktid denir. Laktid, L-laktid (LL-laktid), D-laktid (DD-laktid) ve mezo laktid (DL-laktid) olmak üzere 3 farklı izomerik yapılarda bulunabilir, D-laktid ve L-laktidin bir arada olduğu razemik karışım şeklinde de bulunabilir (Şekil 2.3). Düşük molekül ağırlıklı PLA'nın düşük basınçta depollimerizasyonu ile L, D ve mezo laktidler oluşur (Averous 2004).



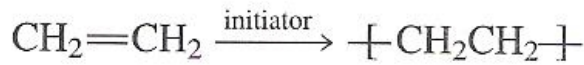
Şekil 2.3 Laktidin farklı izomer yapıları

2.3. Polimerizasyon türleri ve PLA polimerizasyonu

Polimerler, değişik kimyasal tepkimelerden yaralanılarak sentezlenebilir. Bu tepkimeler, genel işleyiş mekanizmaları açısından; kondenzasyon polimerizasyonu, katılma polimerizasyonu adları verilen iki temel polimerizasyon yöntemi altında toplanırlar. Polimerleşmeye yatkın kimyasal maddeler, bu iki mekanizmadan birisini izleyerek katılırlar. Polimerizasyon mekanizmasının, özellikle polimerizasyonun zamana bağlı davranışının bilinmesi (polimerizasyon kinetiği) aranılan özellikleri taşıyan ve istenilen türde polimer üretimi açısından önemlidir (Saçak 2004).

2.3.1 Katılma (Zincir) polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonda monomerler doğrudan birbirine katılarak makromolekül zincirini oluştururlar. Bu türde genellikle doymamış bağlar içeren etilen, stiren, vinil klorür vb. gibi dien veya vinil monomerlerinin polimerizasyonu söz konusudur. Zincir polimerizasyonu serbest radikaller, iyonlar (katyon veya anyon) veya koordinasyon kompleks sistemler üzerinden yürüyebilir. Bu durumlarda bu polimerizasyon türleri radikalik, anyonik, katyonik polimerizasyon olarak çeşitlenirler. Bütün bu zincir polimerizasyon yöntemlerinin en önemli ortak özelliği, polimer zincirinin çok kısa bir süre sonra dahi (0,1 saniye gibi) yüksek molekül ağırlığına ($10^5 - 10^7$) ulaşmasıdır. Reaksiyonun başlamasından çok kısa bir süre sonra dahi, ortamda çok az fakat çok yüksek molekül ağırlıklı polimer ve çok miktarda monomer vardır. Reaksiyon süresinin artmasıyla monomer-polimer dönüşümü artar, ancak oluşan polimerin molekül ağırlığı değişmez (Saçak 2004).

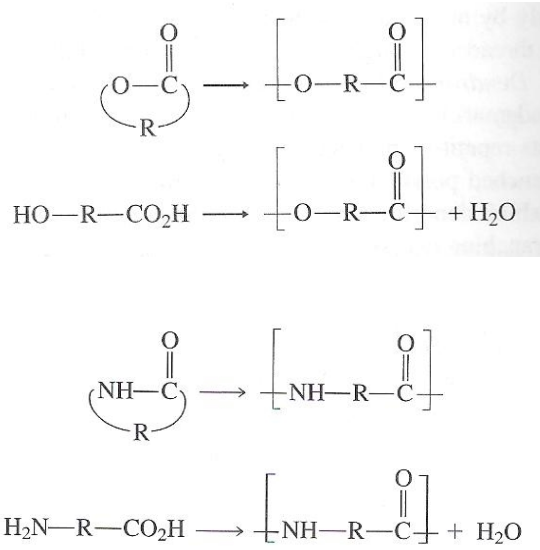


Şekil 2.4 Katılma polimerizasyonu

2.3.2 Kondenzasyon (Basamaklı) polimerizasyon

Kondenzasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki polifonksiyonel monomerin genellikle küçük bir molekül ayrılmasıyla (kondenzasyon) reaksiyona girmesi sonucu elde edilir. Kondenzasyon polimerizasyonunda en önemli koşul monomerlerin polifonksiyonel oluşudur. “-OH”, “-COOH”, “-NH₂” gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler, esterleşme, amidleşme, vb. reaksiyonlarla, genellikle H₂O, NH₃, CO₂, N₂,

gibi küçük moleküllerin ayrılmasıyla kondenzasyon polimerlerini oluştururlar (Saçak 2004).



Şekil 2.5 Kondenzasyon (Basamaklı) Polimerizasyon

2.4 PLA polimerizasyonu

Farklı molekül ağırlıklı PLA sentezleri için polimerizasyon yöntemle ve katalizör sistemleri geliştirilmiştir (Şekil 2.6).

2.4.1 Laktik asit kondenzasyonu

Bu metot, en ekonomk PLA sentezi yöntemi olsa da bu teknik ile yüksek molekül ağırlıklı PLA eldesi zordur. Zincirler, hidroksil ve karboksilik asit uçlarına etkileyen esterleşmeyi artırıcı maddeler (esterifacation promoting agent) ile büyütülebilir. Kullanılan bu zincir büyütücü maddelerin biyopolimer olmama, zehirli etkilerinin olması gibi dezavantajları bulunmaktadır (Auras ve ark. 2004).

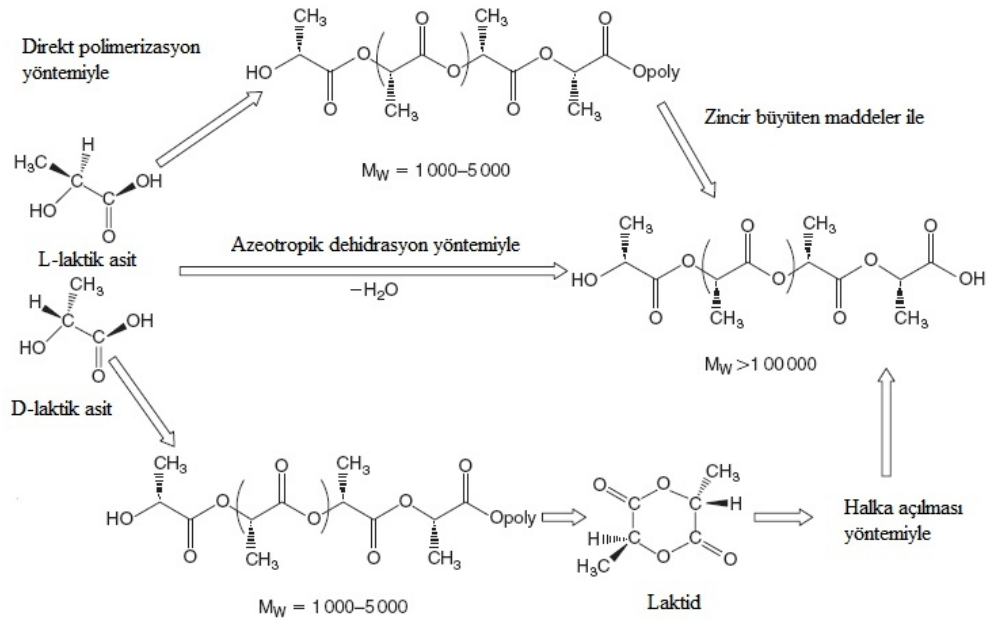
Hilitunen ve ark. laktik asit kondenzasyonu ile PLA sentezinde esterleşme reaksiyonunun verimliliğini artırmak için katalizör olarak çeşitli protonik asitler (H_2SO_4 , H_3PO_3) ve metal bileşikleri (ZnCl_2 , $\text{Al}(\text{acac})$, Sb_2O_3 , $\text{Sn}(\text{II})(\text{Oct})_2\dots$) kullanmıştır. En yüksek M_n ve D-laktik asit içeriğinin olduğu PLA polimerizasyon katalizörü H_2SO_4 , sıcaklık 180°C 'dir. Protonik asitlerin yanı sıra aynı koşullarda sülfürik asit kadar olmasa da metal bileşiklerinin de M_n 'nı arttırdığı görülmüştür (Hilitunen ve ark.). Bunlardan kalaylı bileşikler, zehirleyici etkileri olmadığı için en avantajlıdır.

2.4.2 Azeotropic dehidrasyon ve kondenzasyon

Bu yöntem ile zincir büyüten maddeler kullanılmadan uzun PLA zincirleri ve yüksek molekül ağırlıklı PLA ($M_w \geq 300000$) elde edilebilir. Bu teknikte düşük basınç altında laktik asit, katalizör kaynayan ve refluks olan aprotik bir çözücü içerisinde dehidrasyonu ile yapılır.(Averous 2004).

2.4.3 Laktidin halka açılması polimerizasyonu ile

Bu yöntem ile yüksek molekül ağırlıklı ve saf PLA elde edilir($M_w \geq 100000$) (Stridberg ve ark. 2001). Laktid halka açılması polimerizasyonu ile yüksek molekül ağırlıklı PLA elde edilişi genellikle kalay (Mehta ve ark.2005), çinko (Williams ve ark. 2003), demir (Stolt ve ark. 1999), alüminyum (dubious ve ark. 1991) gibi bir geçiş metali bileşiği varlığında elde edilmektedir(Averous 2004). Katalitik etkinliği, zehirleyici olmayışı nedeniyle kalay bileşikleri tercih edilmektedir.

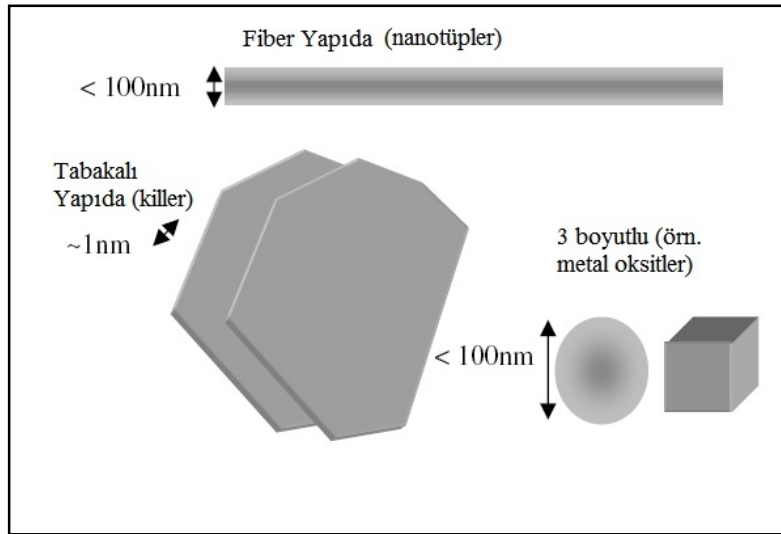


Şekil 2.6 PLA polimerizasyonu

2.5 Nanokompozit Dolgu Maddeleri ve Tabakalı Silikalar

Polimer nanokompozitlerin diğer önemli bileşeni de dolgu maddeleridir. Dolgu maddelerinin kimyasal yapısı, şekil, boyut... gibi özellikleri malzemenin özelliklerini etkilemektedir (Ajayan ve ark. 2003).

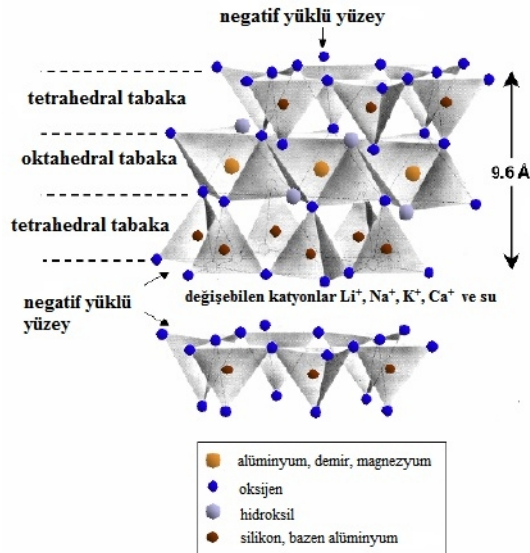
Nano boyuttaki dolgu malzemeleri diğer mikro ve makro dolgu malzemeleri gibi polimerde kırılmaya yol açacak gerilmelere neden olmaz ve polimerin kırılma dayanıklılığını artırmaz, bunun yanı sıra nano boyuttaki dolgu materyali polimer/dolgu maddesi için çok yüksek geniş alanı sağlar ve etkileşimleri güçlendirir (Ajayan ve ark. 2003). Polimer nanokompozitleri için çeşitli nano dolgu maddeleri kullanılmaktadır. Farklı geometrik şekillerde, fiber yapıda, tabakalı, üç boyutlu nano dolgu materyalleri mevcuttur. Bunlar genel olarak, karbon nanotüpler (Mitchell ve ark 2002; Pötschke ve ark 2003; Andrews ve ark, 2004), nano selüloz kristalleri (Mohanty ve ark), metal oksitler (TiO_2 , Al_2O_3 , CuO , SiO_2) (Ajayan ve ark. 2003) ve tabakalı silikalardır (Giannelis 1996; Ray ve ark. 2003; Biswas ve ark 2001). Karbon nanotüpler, polimere üstün mekanik, termal ve elektriksel özellikler katar. Bunlardan tabakalı silikalar yani killer, diğer nano dolgu materyallerine göre daha ucuz ve kolayca bulunabilir olan bir dolgu maddesidir. Şekil 2.7’de dolgu maddelerinin geometrik şekillerine göre örnek gösterimleri bulunmaktadır. Tabakalı silikalar, diğer kompozit sistemlerine göre çok düşük kil oranlarında (<5%) bile polimerin termal, mekanik, bariyer özelliklerini geliştirebilmektedir (Ray ve ark. 2003).



Şekil 2.7 Nano dolgu maddelerinin boyutları ve şekillerine göre sınıflandırılması

Gelişmiş polimer özelliklerinin ana sebebi polimer matrisi ile tabakalı silika arasındaki etkileşimlerin diğer kompozitlere oranla daha güçlü olmasıdır. Tabakalı silikalar, genellikle 1nm tabaka kalınlığına ve çok geniş en ve yüksekliğe (örn. 10-1000) sahiptir. PLS nanokompozitleri hazırlanırken sıkça kullanılan tabakalı silikalar genel anlamda 2:1 tabakalı veya filossilikatlar (phyllosilicates) başlığı altında toplanırlar (Brindly ve ark 1980). Yapısal olarak silika merkez atomlu iki tetrahedral yapının arasında köşeleri

ortak kullanılan alüminyum (alimünasilikat) veya magnezyum hidroksit (magnezyasilikat) oktahedral tek tabakasından oluşur. Bu tabakalar arasındaki etkileşimler düşüktür (Vaia ve ark. 2001). Alüminyumun silika ile (Al^{3+} ile Si^{4+}), magnezyumun alüminyum ile (Mg^{2+} ile Al^{3+}) veya demirin alüminyum ile (Fe^{+2} ile Al^{3+}) izomorfik yer değiştirmesi nedeniyle tabakalar arasında negatif yükler oluşur ve buradaki negatif yükler Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^+ gibi katyonlar ile dengelenerek tabakalar bir arada tutulur. Bu yük dengeleyici katyonlar, katyon değişimi ile farklı katyonların killere eklenmesini mümkün kılar. Her kil için değişen katyon değişim kapasitesi (CEC) de bu tabakalar arasında değişebilecek olan katyonları, mEq/100g cinsinden gösterir. Bu değerler genellikle 60-120 arasında değişir (Grim 1968). Şekil 2.8’de ve tablo 2.4’de tabakalı silika yapısına ait bilgiler verilmiştir. MMT, hektorit ve saponit en çok kullanılan tabakalı silikalardır.



Şekil 2.8 Tabakalı Silika yapısı

Tabakalı silikalar tetrahedral değişkenli (tetrahedral-substituted) ve oktahedral değişkenli (octahedral-substituted) olarak iki farklı yapıda olabilirler. Tetrahedral değişkenli yapıda negatif yük, silika yüzeyinde bulunur ve bu nedenle polimer matrisi bunlar ile oktahedral değişkenli yapılara göre daha kolay etkileşebilir.

Tablo 2.4 Sıkça kullanılan tabakalı silikaların kimyasal yapılar ve karakteristik parametreleri.

2:1 tabakalı silikalar	Kimyasal Formül	Cec, mEq/100g	Partikül uzunluğu/nm
Montmorillonit	$Mx(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	110	100-150
Hektorit	$Mx(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	120	200-300
Saponit	$MxMg_6(Si_{8-x}Al_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	86.6	50-60

2.6 Polimer/Kil Nanokompozit Çeşitleri

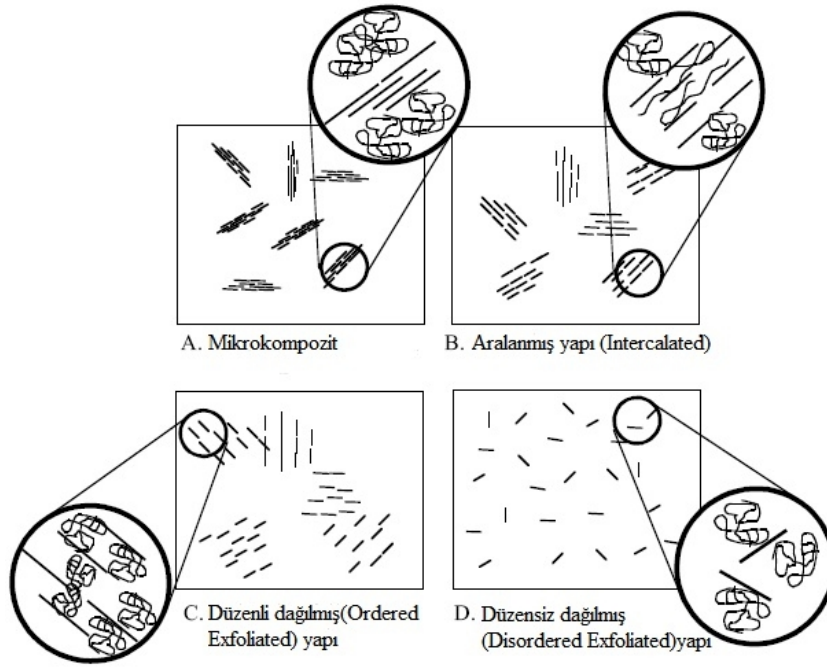
Killerin nanokompozitler ile polimere sağladığı gelişmiş özellikler polimer zincirleri ve kil tabakaları arasındaki etkileşim ve dağılımla doğrudan ilişkilidir. Özellikle PLS nanokompozitlerinde kilin polimer matrisi içerisindeki dağılım şekillerine göre oluşan nanokompozitler farklı biçimlerde tanımlanırlar, bu yapıların görünümleri şekil 2.9’de gösterilmektedir.

2.6.1 Mikro Kompozit

Kil tabakaları polimer matrisi içerisinde taktoid adı verilen formda bulunur ve polimer zinciri ve kil farklı fazlarda bulunurlar. Bu şekildeki kompozitler mikrokompozit olup polimere sıkı (rijit) bir yapı kazandırır da dayanıklılık, esneklik ve sertlik özelliklerini iyileştirmezler hatta bazen düşürür (Le Baron ve ark 1999).

2.6.2 Aralanmış (Intercalated) Yapı

Polimer zincirlerinin kil tabakaları arasına girdiği ve kil tabakaları arasındaki mesafeyi bir miktar genişlettiği fakat tabakaların kristal düzenlerinin halen tam olarak bozulmadığı, nanokompozitlerde gözlenen morfolojik yapıdır (Ray ve ark 2003) .



Şekil 2.9 Nanokompozit türleri

(A) taktoid yapıdaki killer ve mikro kompozit, (B) aralanmış yapı, (C) Kıl tabakalarının tamamen ayrıldığı ve düzenli olan ayrılmış (exfoliated) yapı, (D) Kıl tabakalarını tamamen ayrılıp düzensiz dağıldığı dağılmış (exfoliated) yapı.

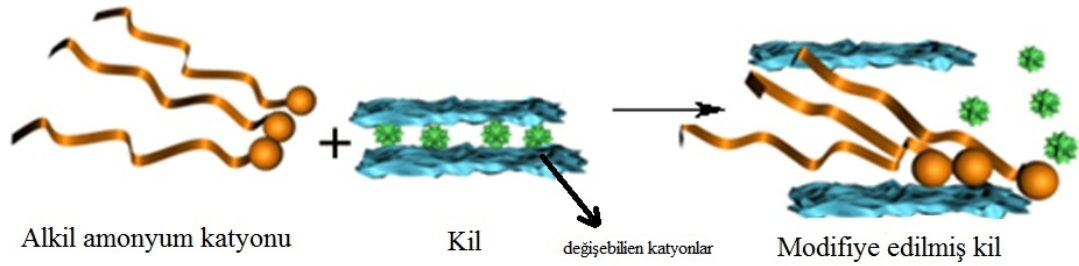
2.6.3 Dağılmış (Exfoliated) Yapı

Kıl tabakalarının polimer faz içinde, düzenli yığışım yapısının tamamen bozularak maksimum dağılım gösterdiği durumdur. Dağılmış yapıdaki kıl nanokompozitleri polimerin tüm mekanik, termal ve bariyer özelliklerinde geliştirme gösterir. Bu tür nanokompozitler en iyi şekilde, polimerizasyon (Paul ve ark. 2003) yöntemi veya eriyik harmanlama (Melt intercalation) (Ray ve ark. 2002) yöntemleriyle hazırlanılmaktadır.

2.7 Kıl Modifikasyonu

Tabakalı silikalar genelde sulu Na^+ ve K^+ iyonları içerir, killer bu ilk durumlarında yalnızca polietilen oksit (Aranda ve ark 1992) poli vinil alkol (Francis 1973) gibi hidrofilik polimerler ile karıştırılabilir haldedirler. Tabakalı silikaları hidrofobik polimerler, özellikle de biyopolimer matrisleri ile karıştırılabilir hale getirmek için hidrofilik silika yüzeylerinin organofilik olarak değiştirilmelidir. Bu killere organik modifiye tabakalı silikalar (OMLS) denir. Genellikle bu birincil, ikincil, tersiyer ve quartarner alkil amonyum veya alkilfosfonyum katyonları (yüzey aktifleri) kullanılarak katyon değiştirme yöntemiyle

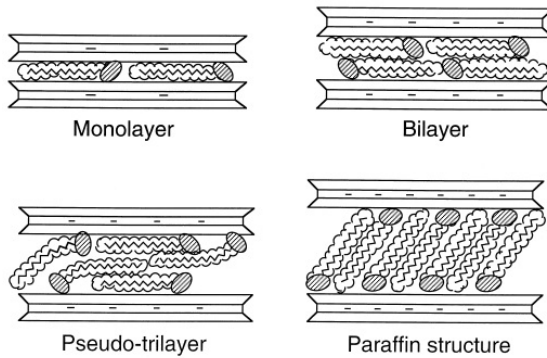
yapılır. Bu değişim şekil 2.10'de gösterilmiştir. Alkil amonyum ve alkil fosfonyum katyonları, kil tabakalar arası mesafenin artmasını sağlar. Tabakalar arası mesafenin artışı alkil amonyum katyonlarının zincir uzunluğuna ve kilin CEC miktarına bağlıdır. Ayrıca bu katyonlar polimer matrisi ile reaksiyona girebilecek fonksiyonel gruplar sağlar hatta polimerizasyon yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerde monomerlerin polimerizasyonunu kil yüzeyinden başlatarak kil ile polimerin birbiriyle etkileşimlerini güçlendirir (Blumstein 1965; Messersmith ve ark 1995; Paul ve ark 2003).



Şekil 2.10 Kil modifikasyonu

Düşük yük yoğunluğu durumunda yüzey aktif, kil tabakaları arasında yatay konumda ve tek tabaka (monolayer) olarak konumlanır, yük yoğunluğu arttıkça çift tabaka (bilayer), üç tabaka (trilayer) halinde konumlanır. Daha fazla CEC ($>120\text{mEq}/100\text{g}$) ve daha uzun yüzey aktif zincirleriyle yapılan modifikasyonlarda, istiflenme parafin tipinde olur. Yüzey aktiflerin pozitif uçlarının da alkil gruplarından ziyade tabaka yüzeylerine yakında olduğu görülür ve bu yapılar şekil 2.11'de gösterilmektedir (LeBaron ve ark 1999) .

Bu modifikasyon yöntemiyle Fukushima ve Inagaki kili dioktadesildimetilamonyum yüzey aktifi kullanarak naylon monomerlerinin killer arasına karışabilmesini sağlamışlardır. (Fukushima ve ark. 1987) .



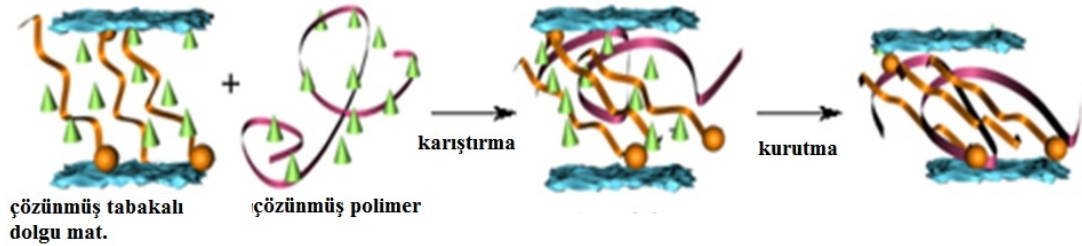
Şekil 2.11 Yüzey aktiflerin kil tabakaları arasındaki farklı konumlanmaları

2.8 PLS Nanokompozit hazırlama yöntemleri

Tabakalı silikalar, OMLS ve polimerlerin farklı kombinasyonları ile PLS nanokompozit hazırlanmasına ilişkin her birine uygun çeşitli teknikler literatürde bulunmaktadır. Bu teknikler, başlangıç maddelerine ve uygulanan işlemlere göre üç ana kategoride toplanır.

2.8.1 Çözücü Yöntemi

Bu yöntem çözünen polimer ve tabakalı silikaların çözücünde şişmesiyle uygulanabilir. İlk olarak tabakalı silika, su, toluen, kloroform gibi bir çözücünde karıştırılır, polimerin çözeltisinin de bu karışıma eklenmesiyle polimer zinciri tabakalar arasındaki çözücüyle yer değiştirerek tabakalar arasına girer ve son olarak çözücünün uçurulmasıyla aralanmış (intercalated) nanokompozit yapısı oluşur. (Ray ve ark. 2005). Bu yöntem şekil 2.12’de gösterilmektedir. Bu metot düşük polaritede olan veya hiç polar olmayan polimerlerin tabakalı silikalar ile aralanmış yapıda nanokompozit oluşturulması için ve ince film üretilen kurumsal alanlar için iyi bir yöntemdir. Fakat endüstriyel açıdan bakıldığında bu metot, kullanılan yüksek miktardaki çözücüler nedeniyle, çevreyle hiç dost olmadığı ve maliyet olarak da pek ekonomik olmadığı görülür (Ray ve ark. 2005; Okamoto 2005).



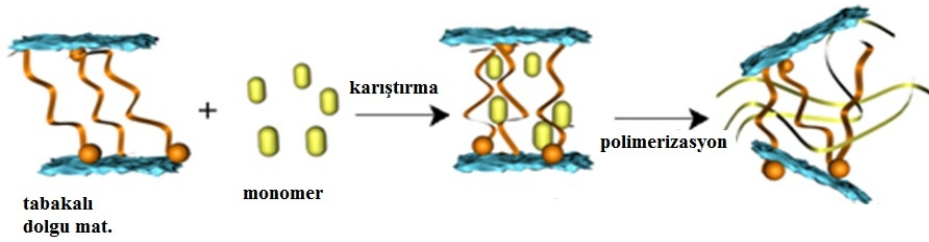
Şekil 2.12 Çözücü yöntemi ile PLS nanokompozit hazırlanması.

(Turuncu yapılar organik yüzey aktifleri, yeşil yapılar çözücüyü, kırmızı yapı polimer zinciri ve mavi tabakalar da kil tabakalarını temsil etmektedir.)

2.8.2 Polimerizasyon yöntemi

Çözücü yöntemiyle polimer kil nanokompozitleri hazırlamak sadece belirli polimerlere uygun olan bir yöntemdir. Çözücüsüz yöntemlerle ise daha önceden elde edilemeyen polimer kil nanokompozitleri elde edilebilir. Bu yöntemlerden bir tanesi de ilk

aşamada sıvı monomerin veya monomer çözeltisinin tabakalı silika ile karıştırılarak polimerazsyonun da killer arasında başlayıp devam etmesine dayanan polimerizasyon yöntemidir. Bu yöntem ile polimer kil nanokompoziti hazırlanışı şekil 2.13’de gösterilmektedir. Bu yöntemde istenilirse monomer ile birlikte başlatıcı sistemi de yöntemin ilk aşamasında eklenebilir, hatta katyon değiştirme yöntemiyle başlatıcı daha önceden kil tabakaları arasına yerleştirilebilir (Ray ve ark. 2005). Bu yöntemde kil tabakalarının birbirinden tamamen koparak dağılmış (exfoliated) yapıda nanokompozit hazırlamak daha mümkündür (Paul ve ark. 2003).

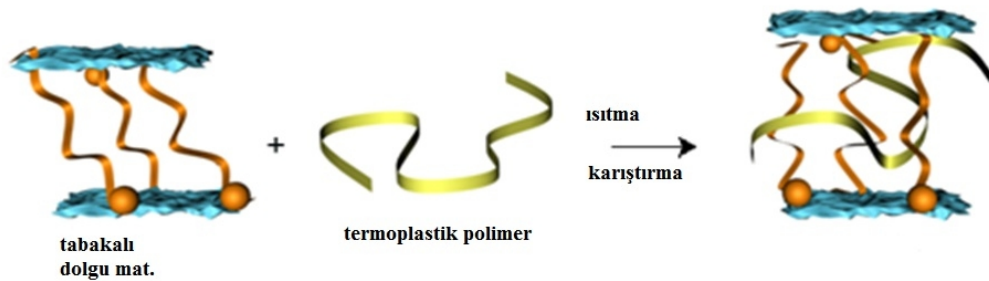


Şekil 2.13 polimerizasyon yöntemiyle PLS nanokompoziti hazırlanması.

(Turuncu yapılar organik yüzey aktifleri, sarı yapılar monomer ve polimer zincirini, mavi tabakalar da kil tabakalarını temsil etmektedir.)

2.8.3 Eritme yöntemi

Bu yöntem, hazır polimerin eritilmesi ve tabakalı silikanın bu şekilde polimer ile karıştırılmasına dayanır. Şekil 2.14’de gösterilmiştir. Çözücü yönteminin dezavantajları da göz önünde bulundurulduğunda, eritme metodu PLS aralanmış yapıda nanokompoziti hazırlanması için oldukça yaygınlaşmıştır (Ray ve ark 2005). Özellikle de ekstrüzyon ve injekte kalıplama (inject molding) işlemleri ile endüstriyel yönden uygunluğu nedeniyle bu alanda en çok tercih edilen yöntemdir (Okamoto 2005).



Şekil 2.14 Eritme yöntemiyle polimer tabakalı silika nanokompoziti hazırlama yöntemi. (Turuncu yapılar organik yüzey aktifleri, sarı yapılar polimer zinciri ve mavi tabakalar da kil tabakalarını temsil etmektedir.)

2.9 PLS Nanokompozitleri hazırlanan polimerler

Genel olarak metil metakrilat (Blumstein 1965), akrilik asit (Bilingham ve ark 1997), akrilonitril (Blumstein ve ark.), stiren (Zax ve ark 2000), akrilamit (Churochkina ve ark 1998), tetrafloro etilen (Wheeler ve ark.) gibi monomerlerin vinil polimerleri ve bunlara ek olarak polivinil piridin (Foumaris ve ark 1999), poli(etilen glikol) (Parfitt ve ark 1970), poli(vinil alkol) (Zhao ve ark.) gibi bir takım vinil polimerlerin ve kopolimerlerinin PLS nanokompozitleri hazırlanılabilir. Birçok poliamitin (Dabrowski ve ark 1999; Bourbigot ve ark. 2000), poli ε-kaprolakton, polietilen tereftalat (Long ve ark.), polikarbonat,(Huang ve ark.) polietilen oksit (Hackett ve ark.), polietilen imin (Wei ve ark.), polidimetil siloksan (Burnside ve ark.), ve buna benzer birçok kondenzasyon polimerlerinin ve kopolimerlerinin PLS nanokompozitleri hazırlanılabilmektedir. Bu petrokimyasal kaynaklı polimerlerin haricinde PLA, PBS, PCL gibi biyopolimerlerin de PLS nanokompozitleri çalışılmaktadır (Ray ve ark. 2002).

2.9.1 Biyopolimer nanokompozit uygulamaları

Biyonankompozitler, oldukça dikkat çeken birkaç uygulamanın, materyal bilimi, nanoteknoloji ve biyolojinin çalışmalarıyla bir araya getirilen ürünlerdir . Çeşitli biyopolimerin, killer, hidroksiapatit (HAP), metal partikülleriyle oluşturduğu nanokompozitleri bulunur. Nanokompozitleri hazırlanılarak bu biyopolimerlerin mekanik, bariyer ve termal özellikleri değiştirilir, geliştirilir (Ruiz-Hitzky ve ark. 2005). Biyopolimerlerin ilgi gördüğü alanların hepsinde (medikal, cerrahi, ekolojik alanlar.) biyopolimer nanokompozitleri de aynı şekilde ilgi görmektedir (Rohan ve ark. 2007). Yamaguchi ve çalışma arkadaşları kitosan hidroksiapatit nanokompozitleri üzerine çalışmışlardır. Kemik onarımlarında kullanılabilen bu nanokompozitler, istenilen şekli alabilen esnek mekanik özelliklerde olmuştur(Yamguchi ve ark. 2001). Bozunabilen ilaç salınımı sistemlerinde en fazla tercih edilen polimerler, biyopolimer alifatik poliesterlerdir. Glikolik asit, glikolid, laktik asit, laktid homopolimerleri ve kopolimerleri fiber nano materyaller, HAP, killer ile nanokompozitleri hazırlanarak özellikleri incelenmektedir. Esneklik ve sertlik gibi mekanik özellikleri geliştirilen biyopolimerlerin nanokompozitleri kemik değişimi ve onarımında cerrahi de kullanılmaktadır. PGA'in suda çözünmesi kullanımını sınırlamaktadır. Messersmith and Giannelis MMT'i aminolurik asit ile modifiye ettikten sonra sıvı ε-kaprolakton ile karıştırdıktan sonra 170°C'de 48 saat polimerizasyon ile nanokompozitini hazırlamışlardır (Messersmith ve ark.1993). Aynı çalışmacılar başka bir çalışmasında ε-kaprolaktonu Cr³⁺ iyonları ile değiştirilmiş MMT

içerisinde polimerizasyon yöntemiyle 100°C’de 48 saat sürede nanokompozitini hazırlamışlardır (Messersmith ve ark.1995).

Pantoustier ve ark. polimerizasyon yöntemiyle PCL nanokompoziti hazırlamışlardır. Hem MMT hem de dodekanoik asit ile modifiye edilmiş MMT kullanılarak nanokompozitler hazırlanmıştır. İlk olarak MMT 70°C’de vakum altında 3 saat kurutulduktan sonra belirli miktarda kaprolakton eklenip 1 saat karıştırılmıştır. Daha sonrasında katalizörün ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) kuru toluendeki çözeltisi mol cinsinden $[\text{monomer}]/[\text{Sn}]=300$ olacak şekilde eklenmiştir. Polimerizasyon 24 saat oda sıcaklığında sürdürülmüştür. Kaprolaktonun doğal MMT ile polimerizasyonu ile elde edilen PCL 4800g/mol molekül ağırlığında ve dar molekül ağırlığı dağılımıyla ($M_w/M_n \cong 1$) elde edilmiştir. Aynı çalışma MMT olmadan denendiğinde polimerizasyon gözlenmemiştir. Araştırmacılar bunun nedeninin MMT’nin asidik kil yüzeyinin $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ‘ın katalizör sistemindeki lewis asitlerinin yerine polimerizasyonda bu görevi yaptığını düşünmektedirler. Dodekanoik asit ile modifiye edilmiş MMT ile hazırlanan PCL nanokompozitinin yine dar molekül ağırlığı dağılımıyla birlikte 7800g/mol molekül ağırlığında elde edilmiştir. Her iki nanokompozitin WAXD(geniş açı x-ışınları saçılımı) sonuçlarına göre aralanmış yapı nanokompozitler olduğu anlaşılmıştır (Pantoustier ve ark. 2002).

PBS termoplastik polimeri, her ne kadar termal ve kimyasal dayanıklılık, ısıyla işlenebilirlik, biyouyumluluk gibi özellikleri bulunsa da bazı diğer yumuşaklık, gaz bariyer, esneklik gibi özellikleri uygulamalar için yetersiz olabilmektedir. Okamoto ve ark. PBS/MMT nanokompozitlerini basit eritme yöntemiyle hazırlayarak bir çok uygulama için uygun hale getirmişlerdir. Nanokompozitler hazırlanmadan önce MMT, oktadesilamonyum ile modifiye edilmiştir.

Maiti ve ark. PHB aralanmış yapıda nanokompozitleri organik modifiye edilmiş tabakalı silikalar ile hazırlanmıştır. Saf PHB’ye göre daha iyi biyouyumluluk ve mekanik özellikler görülmüştür (Maiti ve ark. 2003).

Park ve ark. biyobozounur termoplastik nişasta ile tabakalı silika nanokompozitleri, eritme yöntemiyle hazırlanmıştır. Kullanılan tabakalı silikalar arasında doğal MMT (Na^+ MMT; Cloisite Na^+) ve metil kuyruklu bis-2-hidroksietil amonyum katyonları ile modifiye edilmiş MMT (Cloisite 30B) bulunmaktadır. Nişasta/Cloisite Na^+ nanokompozitinin

nişasta/Cloisite 30B nanokompozitine ve saf nişastaya oranla daha yüksek gerilme kuvveti, termal kararlılık ve bariyer özellik gösterdiği belirlenmiştir (Park ve ark. 2002).

Ruiz-Hitzky ve ark. tarafından biyopolimer kitosanın Na^+ MMT ile yararlı fonksiyonel özelliklere sahip güçlü nanokompozitleri hazırlanmış ve incelenmiştir. Bu nanokompozitin hazırlanışı katyonik kitosanın kil tabakaları arasına katyon değişim tekniği ile yerleştirilmesine dayanır (Darder ve ark. 2003).

2.9.1.1 PLA nanokompozit çalışmaları

Shu-ying Gu ve ark. PLA organik modifiye MMT ile eritme yöntemini kullanarak nanokompozitini hazırlamış ve mekanik özelliklerini incelemiştir (Shu-ying Gu ve ark 2007). Gümüş ve ark. PLA organokil aralanmış yapı ve dağılmış yapı nanokompozitlerini plastikleştirici olarak PEG kullanarak hazırlamış, nanokompozit morfolojisini ve termal özelliklerini incelemiştir (Gümüş ve ark. 2011). Jollands ve ark. PLA/Cloisite 30B organik modifiye montmorillonit kullanarak eritme yöntemiyle nanokompozitler oluşturmuştur. Farklı kil oranlarının nanokompoziti gerilme kuvveti incelenmiş ve morfolojisi de X-ışını saçılması ile karakterize edilmiştir (Jollands ve ark 2010). Katiyar ve ark. PLA 'in Mg-Al tabakalı hidroksit ve katyonik organik modifiyeli MMT Cloiste 30B ile eritme yöntemiyle nanokompozitlerini hazırlamıştır. Bu iki dolgu maddesiyle yapılan nanokompozitlerin molekül ağırlıkları, termal kararlılığı, film geçirgenlikleri, morfolijisi incelenmiştir (Katiyar ve ark.2011). Pluta ve ark. %3 MMT Na^+ ve organik modifiye edilmiş MMT içeren PLA/kil nanokompozitini eritme yöntemiyle hazırlamıştır. Morfolijilerini ve termal özelliklerini saf PLA ile karşılaştırmışlardır. Çalışmalarda işlem sıcaklıklarının yapısal karakteristiğe olan etkisi incelenmiştir (Pluta ve ark. 2002). Ren ve ark. Doğal MMT'i organik katyon ile modifiye ederek eritme yöntemiyle PLA/organokil nanokompoziti hazırlamıştır. Uyumlaştırıcı olarak kullanılan PEG ve dolgu maddesi organo MMT'in nanokompozit özelliklerine etkisi incelenmiştir. Nanokompozitlerde tabakalar arası genişlemeyi XRD analizi ile karakterize etmişlerdir. Ayrıca termal özellikleri de saf PLA ile karşılaştırılmıştır. (Ren ve ark. 2008).Ogata ve ark. organik olarak modifiye ettikleri doğal MMT'i çözücü yöntemiyle PLA nanokompoziti oluşturup, nanokompozit yapıları ve termal özellikleri incelenmiştir (Ogata ve ark. 1997). Krikorian ve ark. PLA üç farklı organik modifiyeli MMT kullanarak çözücü yöntemiyle PLA/kil nanokompozitleri hazırlayıp nanokompozit yapılarını, mekanik özelliklerini karşılaştırmışlardır (Kirokan ve ark. 2003). Paul ve ark. laktid ile organik modifiye montmorillonitler $\text{Sn}(\text{Oct})_2$

katalizörüyle polimerizasyon yöntemiyle nanokompozitler hazırlanmıştır. Dağılmış yapıda nanokompozitler, XRD ve TEM analizleri ile karakterize edilmiştir. Nanokompozitlerin, normal polimere göre daha geç sıcaklıkta bozunmaya başladığı TGA analizi ile gösterilmiştir. DSC analizi ile cloisite 30B ile hazırlanan nanokompozitin kili çıkarılmış PLA'ya göre daha düşük erime entalpisinin olduğu görülmüştür (Paul ve ark. 2003). Katiyar ve ark., polimerizasyon yöntemiyle hem laktid hem de laktik asidin katalizör sistemleriyle PLA/kil nanokompozitlerini hazırlamışlardır. Organik modifiye edilmiş kil ile hazırlanan nanokompozit yapısı dağılmış yapıda olurken, Modifiye edilmemiş MMT ile hazırlanan nanokompozitlerin yapısı da aralanmış yapıda olduğu XRD ile karakterize edilmiştir (Katiyar ve ark. 2011).

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan kimyasallar

L-laktik asit (LLA Sigma Aldrich), Diklorometan (DCM, Merck), Cloisite Ca⁺⁺ (CCa, Rockwood products), Kalay(II) klorür (SnCl₂, Sigma Aldrich), Metanol (MeOH, Merck).

3.2 Kullanılan cihazlar ve aletler

Polimerizasyon sırasında açığa çıkan su buharının uzaklaştırılması için vakum kontrollü Vacumbrand CVC 3000 cihazı kullanılmıştır.

Örnekler hazırlandıktan sonra suyun ve çözücülerin uzaklaştırılması için Nüve EV 018 vakum etüvü kullanılmıştır.

Nanokompozitlerin yapısının belirlenmesinde genellikle kullanışlı ve kolayca bulunabilen XRD analizlerinden yararlanılır. XRD sonuçları Siemens D5000 h/h difraktometresi (λ : 1.5406 Å) ile alınmıştır. Bu çalışmada kil tabakalarının arasındaki d mesafesi ve buna bağlı olarak bağli olarak, hazırlanan nanokompozit yapıları (aralanmış yapı, dağılmış yapı..) karakterize edilmiştir. Kil tabakaları arası mesafe, Bragg eşitliğinden ($n\lambda = d.2\sin\theta$) yararlanılarak hesaplanmıştır. XRD analizleri Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi Enstitüsü'nden alınmıştır.

XRD'den sonra nanokompozit yapılarının aydınlatılması için TEM görüntüleri alınmıştır. Nanokompozitlerin TEM analizleri Philips-FEI Tecnai G2 F20 S-Twin 200 kV cihazı ile alınmıştır.

CCa ve modifiye edilen Cloisite Ca⁺⁺ (CCa/Sn) 'ın PLA molekül ağırlığına etkisinin incelenmesi amacıyla, saf polimerin ve nanokompozitlerin molekül ağırlıkları hesaplanmıştır. Bu amaç için jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) kullanılmıştır. GPC için hazırlanan nanokompozit örnekleri analizden önce santrifüjlenerek killerden arındırılmıştır ve GPC sonuçları Agilent Model 1100 ile alınmıştır.

Nanokompozitlerin ve saf polimerin termal kararlılıkları TGA ile analiz edilmiştir. TGA, TA Instruments TGA Q500 cihazı ile 10 °C /dk ısıtma hızı ile azot gazı altında (akış hızı 100 mL/min⁻¹) gerçekleştirilmiştir.

Kilin modifiye edilmesinden sonra kil tabakaları arasına geçen Sn miktarı, Perkin Elmer Optima 800 ICP cihazı ile belirlenmiştir.

Polimer ve nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), soğuk kristalleşme sıcaklığı (T_{cc}), soğuk kristalleşme entalpisi (ΔH_{cc}), erime sıcaklığı (T_m), erime entalpisi (ΔH_m), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) (DSC, TA2920, TA instruments) 5°C/dk ısıtma hızı ile belirlenmiştir.

3.3 Kil modifikasyonu

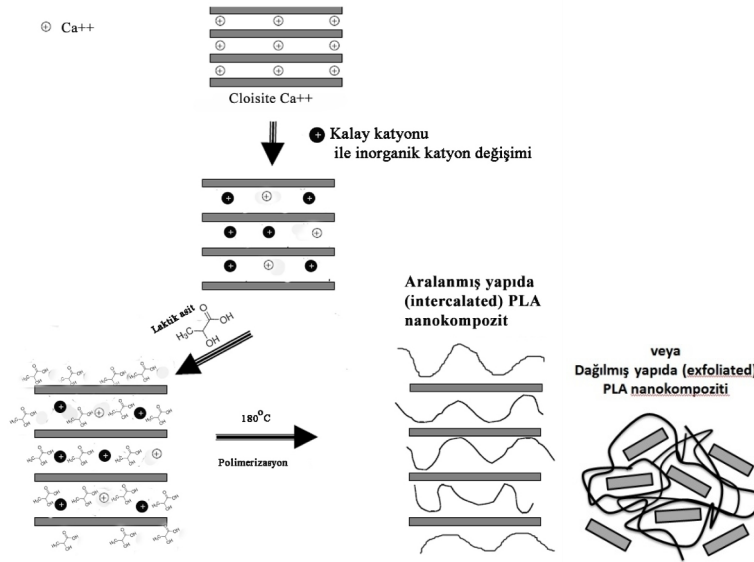
CCa kili, aseton içerisinde kalay(II)klorür ile karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi bir hafta oda sıcaklığında sürdürülmüştür. Karıştırma sonunda süspansiyon karışımlar santrifüjlenip kil tabakaları arasına girmeyen kalay(II)klorür, kalay iyonları ve klorür iyonları uzaklaştırmak amacıyla 3'er kez asetonla yıkanarak tekrar santrifüjlenmiştir. Asetonun büyük bir kısmı dekantasyon ile uzaklaştırılmıştır. Geri kalan asetonun uzaklaştırılması için kil, oda sıcaklığında 2 gün, vakum etüvünde 40°C'de 2 gün kurutulmuştur.

3.4 PLA hazırlanması

LLA 65°C'de ve 200mbar basınç altında iki gün süre ile suyu uzaklaştırılmıştır. Daha sonra sıcaklık 180°C'ye çıkarılarak aynı basınç altında 1 gün süreyle polimerizasyon yapılmıştır. Oluşan ürün PLA, DCM'de çözülüp metanol içerisinde çöktürülmüştür. PLA, süzildikten sonra 2 gün oda sıcaklığında 1 gün vakum etüvünde 40°C'de kurutulmuştur. Çok küçük molekül ağırlıklı oligomerler varsa metanolde çöktürüldüğünde uzaklaştırılmıştır. LLA 65°C'de 200 mbar'da 1 gün kurutulduktan sonra üzerine belirlenen oranlarda SnCl₂ eklenmiştir ve bu maddeler birlikte karıştırılarak 1 gün 65°C'de ve 200mbar'da kurutulmuştur. Daha sonra sıcaklık 180°C'ye çıkarılarak aynı basınç altında 1 gün süreyle polimerizasyon yapılmıştır. Sonraki işlemler katalizörsüz hazırlanan PLA ile aynıdır.

3.5 PLA/montmorillonit nanokompozitlerinin hazırlanması

LLA 65°C'de 200 mbar'da 1 gün süreyle suyu uzaklaştırıldıktan sonra üzerine belirlenen oranda CCa/Sn eklenmiştir ve bu maddeler birlikte karıştırılarak 1 gün 65°C'de ve 200mbar'da kurutulmuştur. Daha sonra sıcaklık 180°C'ye çıkarılarak aynı basınç altında 1 gün süreyle polimerizasyon yapılmıştır. Oluşan nanokompozit, DCM'de çözülüp metanol içerisinde çöktürülmüştür. nanokompozit, süzildükten sonra 2 gün oda sıcaklığında 1 gün vakum etüvünde 40°C'de kurutulmuştur. Çok küçük molekül ağırlıklı oligomerler varsa metanolde çöktürüldüğünde uzaklaştırılmıştır. Aynı prosedür CCa/Sn yerine kil olarak CCa kullanılarak da yapılmıştır. Tablo 3.1'de hazırlanan PLLA ve PLLA nanokompozitlerinin bileşenleri, kil veya katalizör miktarları ve ürün kodları verilmiştir.



Şekil 3.1 Kil modifikasyonu ve nanokompozit hazırlanışı

Aynı işlemler modifiye kil yerine yalnızca CCa ile ve yalnızca SnCl₂ kullanılarak da tekrarlanmıştır. Hiçbir kil veya başlatıcı kullanılmadığında L-laktik asit 65°C'de ve 200 mbar'da 2 gün kurutulduktan sonra sıcaklık 180°C'ye çıkarılmıştır ve 1 gün polimerizasyon sürdürülmüştür. Daha sonra yine aynı işlemlerle L-laktik asit ile ağırlıkça %3 ve %5 oranında CCa/Sn ile nanokompozit hazırlanmıştır (Tablo 3.1).

Tablo 3.1 Hazırlanan PLLA ve PLLA/MMT nanokompozitleri bileşenleri

Kod	Monomer	Kil veya başlatıcı	Miktar (%)
PLLA	L-laktik asit	-	-
PLLA-2	L-laktik asit	SnCl ₂	1
PLLA/CCa	L-laktik asit	CCa	1
PLLA/M-1	L-laktik asit	CCa/Sn	1
PLLA/M-3	L-laktik asit	CCa/Sn	3
PLLA/M-5	L-laktik asit	CCa/Sn	5

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 Kil içerisindeki Sn⁺² miktarının hesaplanması

Cloistie Ca⁺⁺'nin silika tabakaları arasındaki Ca⁺² iyonları Sn⁺² iyonlarıyla değiştirmek istenilmiştir. Bu tabakalar arasına geçen Sn⁺² miktarının hesaplanabilmesi için, modifikasyon aşamasında SnCl₂ eklendikten hemen sonra ve modifikasyon işlemi sonlandığında çözüldüden belli miktarda 2 örnek alınmıştır ve kalay konsantrasyonu farkından çözümlerdeki Sn⁺² analiz edilmiştir. Bu analizlerden 2g kilin tabakaları arasında 0,1051g Sn⁺² veya kil tabakaları arasında 44meq/100g Sn⁺² iyonu olduğu hesaplanmıştır.

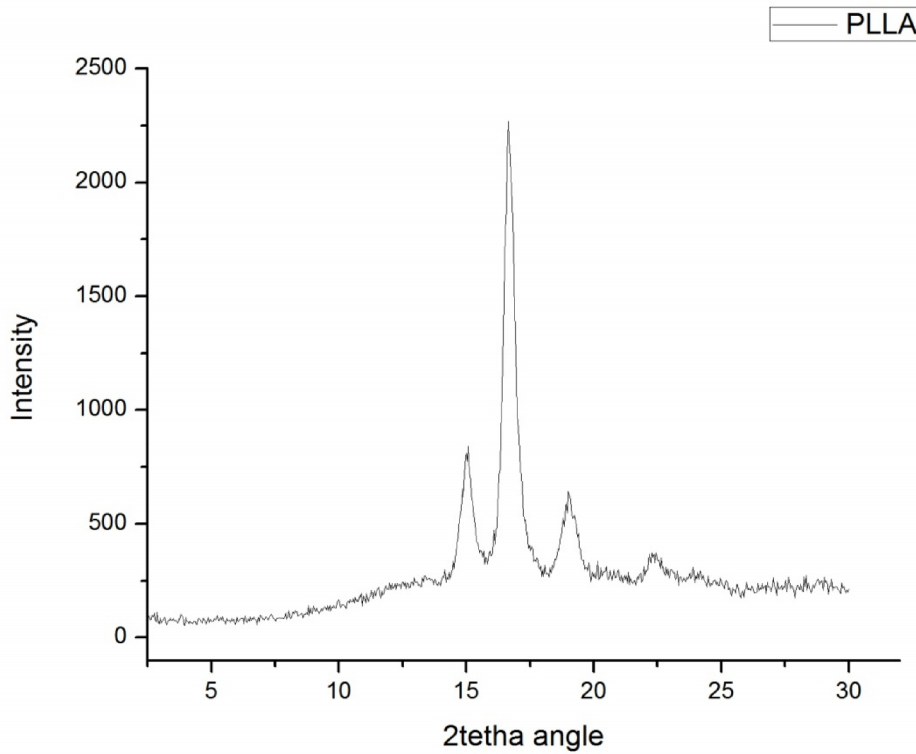
4.2 XRD ile Yapı karakterizasyonu

XRD analizi ile nanokompozitlerdeki killerin tabakalar arası mesafeleri belirlenmesine bağlı olarak nanokompozit yapıları belirlenmiştir.

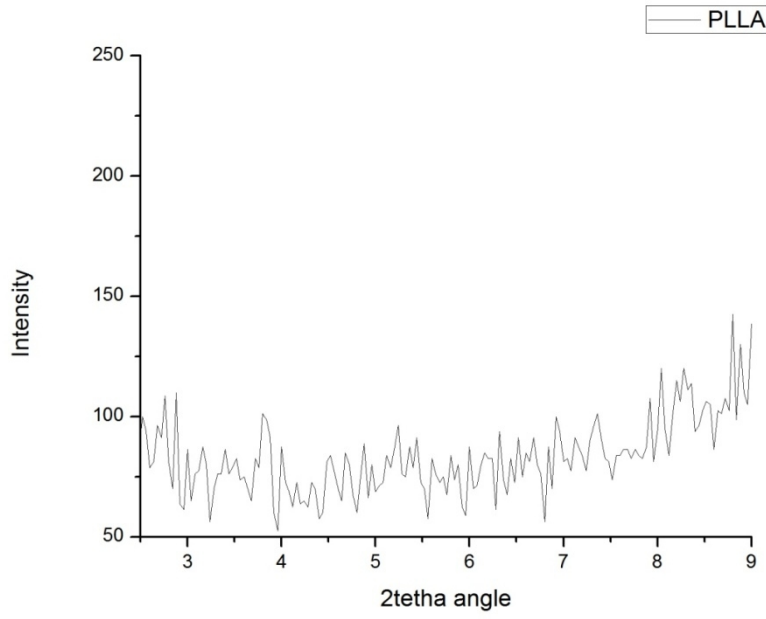
PLLA, PLLA/M-1 ve PLLA/M-3, PLLA/M-5'in XRD örnekleri incelenmiştir (Şekil 4.1 – şekil 4.7). CcCa karakteristik d₀₀₁ = 15.5 Å'dir. Dolgu maddesi içermeyen PLLA'da kil olmadığı için karakteristik pik gözlenmemiştir. PLLA/M-1'nin XRD saçılma piki 5.15° 2 θ açısında ve d₀₀₁ mesafesi 17,16 Å'dir. %1 oranında kil içermesi nedeniyle saçılma pikinin şiddeti düşüktür. %3 CcCa/Sn içeren PLLA/M-3 XRD saçılma piki 5.18° 2 θ açısında ve d₀₀₁ mesafesi 17,05 Å'dir. Saçılma pikinin şiddeti kil oranı daha fazla olduğundan PLLA/M-1'e göre daha şiddetlidir. %5 CcCa/Sn içeren PLLA/M-5 nanokompozitinin XRD saçılma piki 5.20° 2 θ açısında ve d₀₀₁ mesafesi 16,04 Å'dir. Nanokompozitlerdeki killerin tabakalar arası mesafeleri (17,05 Å, 17,16 Å, 16,04 Å) CcCa'nın killer arası mesafesine (15,5 Å) göre arttığı gözlenmiştir. Saçılma pikinin şiddeti kil oranı diğer nanokompozitlerden daha fazla olduğundan PLLA/M-1'e ve PLLA/M-3'e göre daha şiddetlidir. XRD analizi sonucuna göre PLLA/M-1 nanokompozitinde silika tabakaları arası mesafenin en fazla arttığı görülmüştür. MMT ile yapılan önceki bazı çalışmalarda buna benzer sonuçlar elde edilmiştir. Paul ve ark.'nın PLA organik modifiye montmorillonit Cloisite 30B nanokompozit çalışmasında kil ve nanokompozitler için alınan XRD diyagramlarında kilin tabakalar arası mesafesi 18.6 Å iken PLA/Cloisite 30B nanokompozitlerinde mesafe 38.6 Å'a kadar çıkmıştır. Kil yüzdesi arttıkça saçılma

piklerinin şiddeti de artmıştır (Paul ve ark. 2003). Chow ve ark.'nın PLA organik modifiye MMT nanokompozitleri hazırladığı çalışmadaki XRD sonuçlarına göre organik modifiye edilen MMT'in tabakalar arası mesafesi 25.3 Å iken PLA/organik modifiye MMT nanokompozitindeki tabakalar arası mesafe 35.1 Å olarak ölçülmüştür (Chow ve ark. 2008).

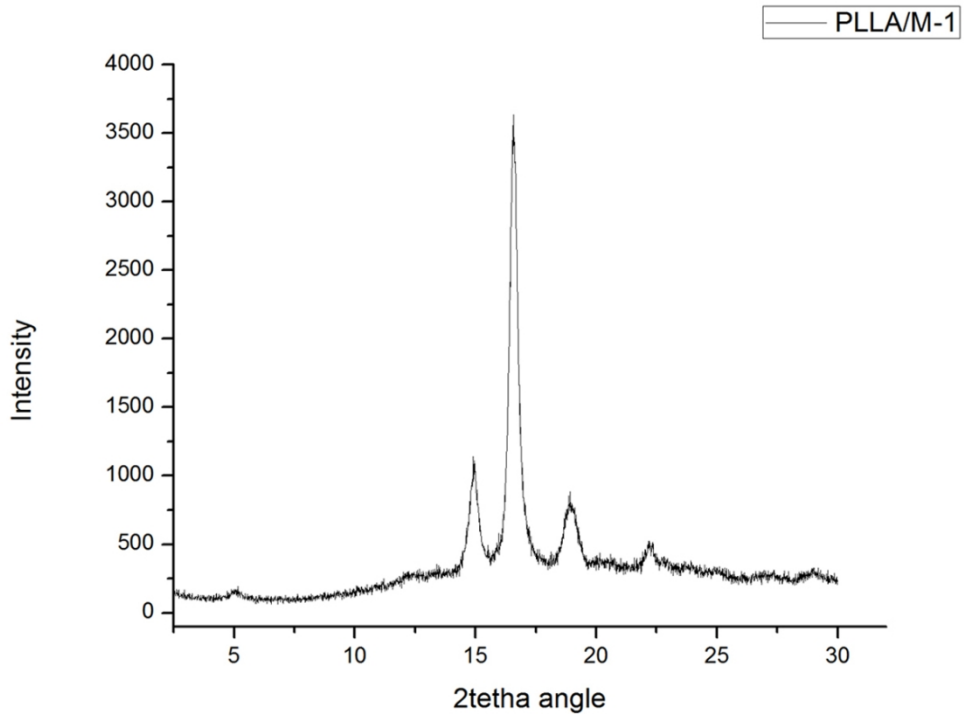
Nanokompozitlerde killerin miktarının artması kil tabakalarının birikmelerine yol açar ve tabakaların birbirinden uzaklaşmasının zorlaşmıştır. Bu nedenle kil miktarı arttıkça tabakalar arası mesafe artışı daha az olmuştur. Nanokompozitlerdeki kil tabakalar arası mesafeler tablo 4.1'de verilmiştir. PLLA/M-1, PLLA/M-3 ve PLLA/M-5 nanokompozitlerinde PLA zincirlerinin kil tabakaları arasında büyüerek tabakalar arası mesafeyi artırdığı anlaşılmaktadır. Bu XRD sonuçları ile nanokompozitlerin yapısının aralanmış yapıda (intercalated) olduğu söylenebilir.



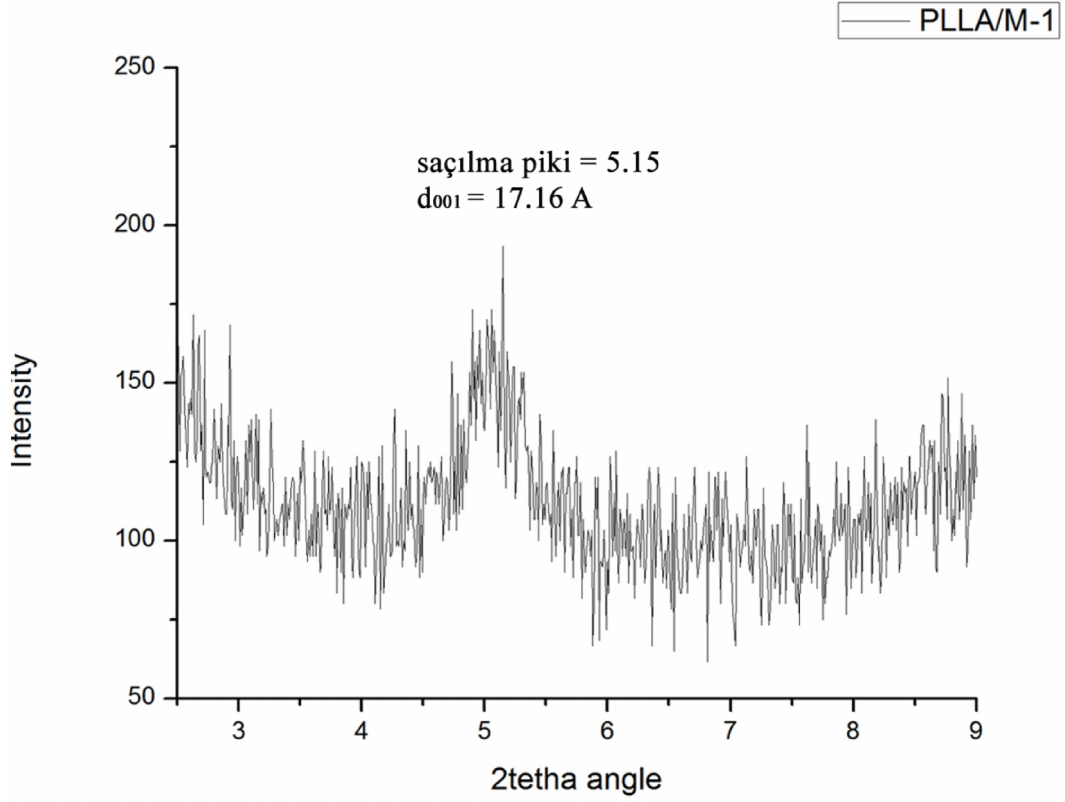
Şekil 4.1 PLLA için 2.5° – 30° açıları arasındaki XRD diyagramları



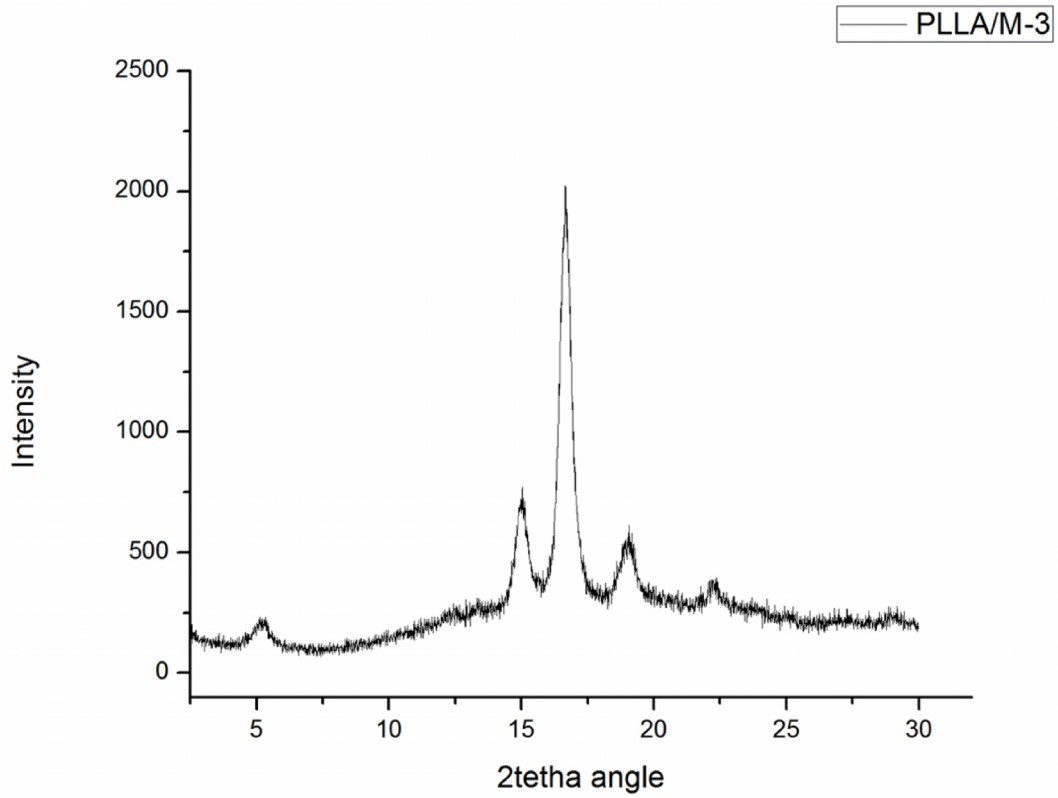
Şekil 4.2 PLLA için $2.5^{\circ} - 9^{\circ}$ 2θ açıları arasındaki XRD diyagramı



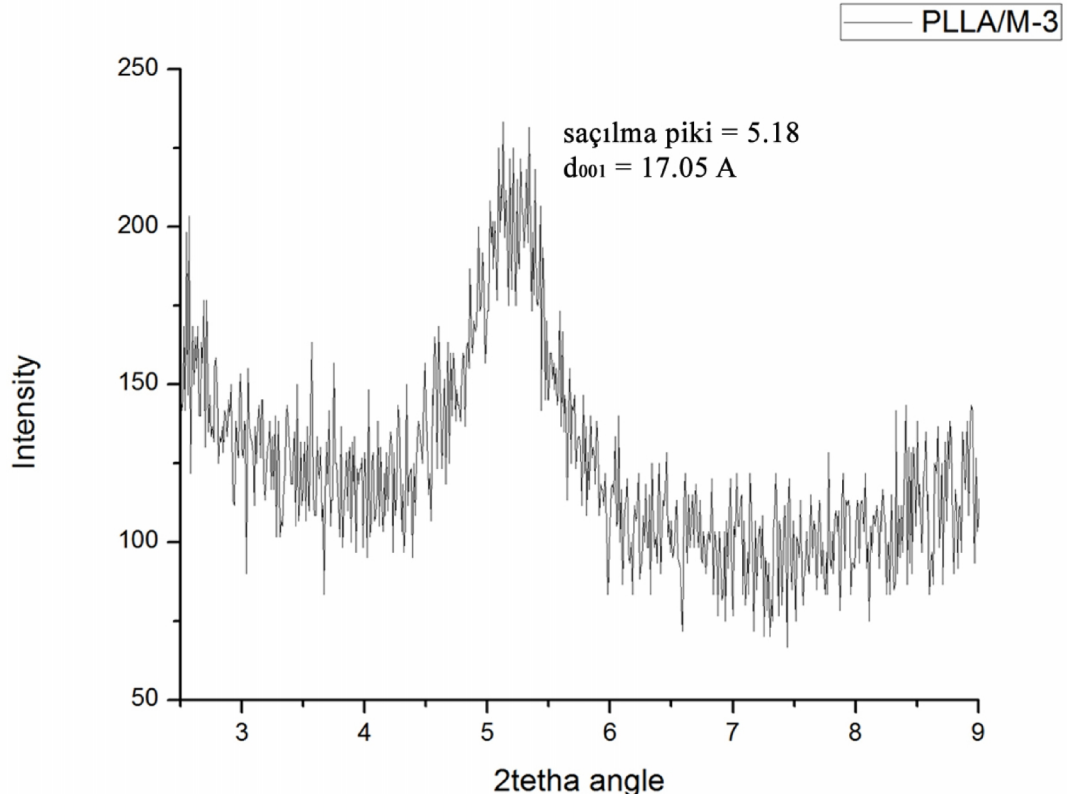
Şekil 4.3 PLLA/M-1 için $2.5^{\circ} - 30^{\circ}$ açıları arasındaki XRD diyagramları



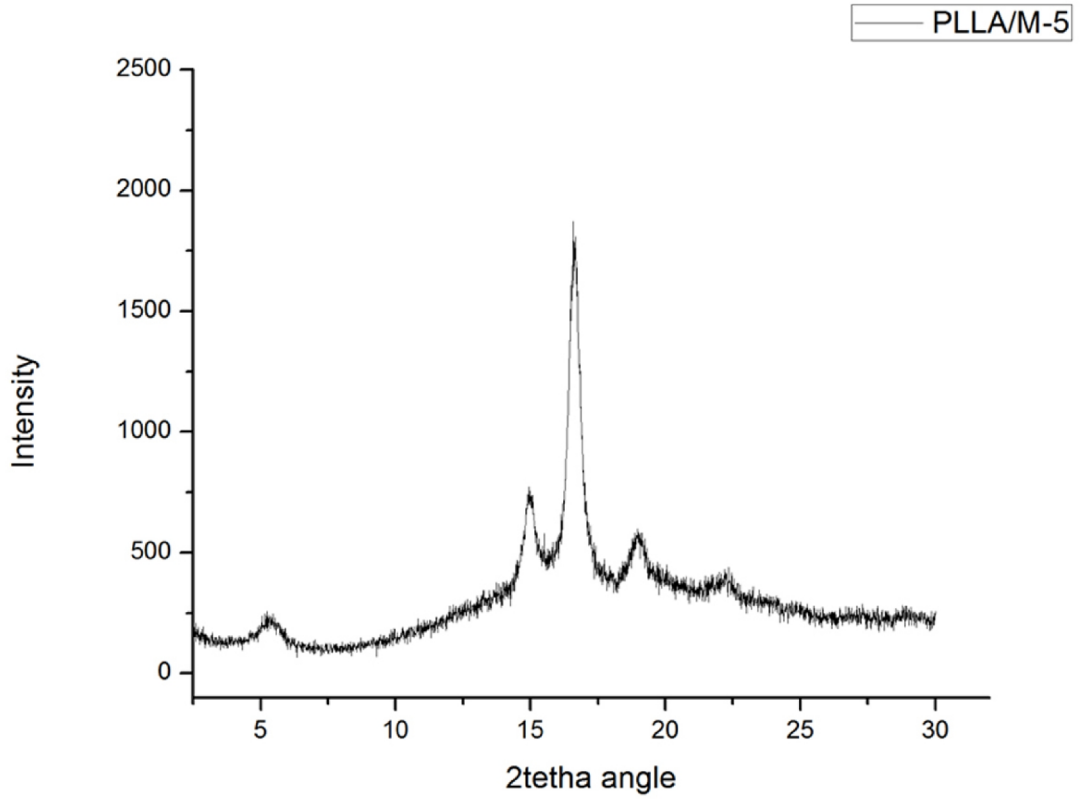
Şekil 4.4 PLLA/M-1 için $2.5^\circ - 9^\circ$ 2θ açıları arasındaki XRD diyagramı



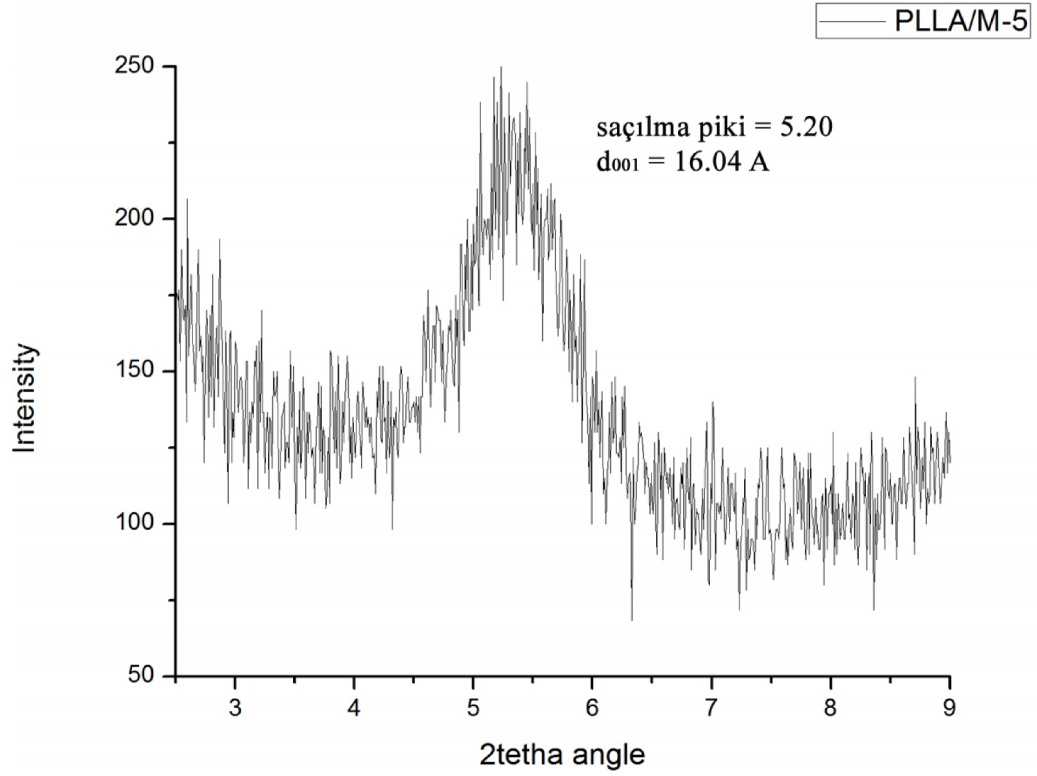
Şekil 4.4 PLLA/M-3 için $2.5^\circ - 30^\circ$ açıları arasındaki XRD diyagramları



Şekil 4.5 PLLA/M-3 için $2.5^\circ - 9^\circ$ 2θ açıları arasındaki XRD diyagramı



Şekil 4.6 PLLA/M-5 için $2.5^\circ - 30^\circ$ açıları arasındaki XRD diyagramları



Şekil 4.7 PLLA/M-5 için 2.5° – 9° 2θ açıları arasındaki XRD diyagramı

Tablo 4.1 CcA ve Nanokompozitlerde killerin tabakalar arası uzaklıkları

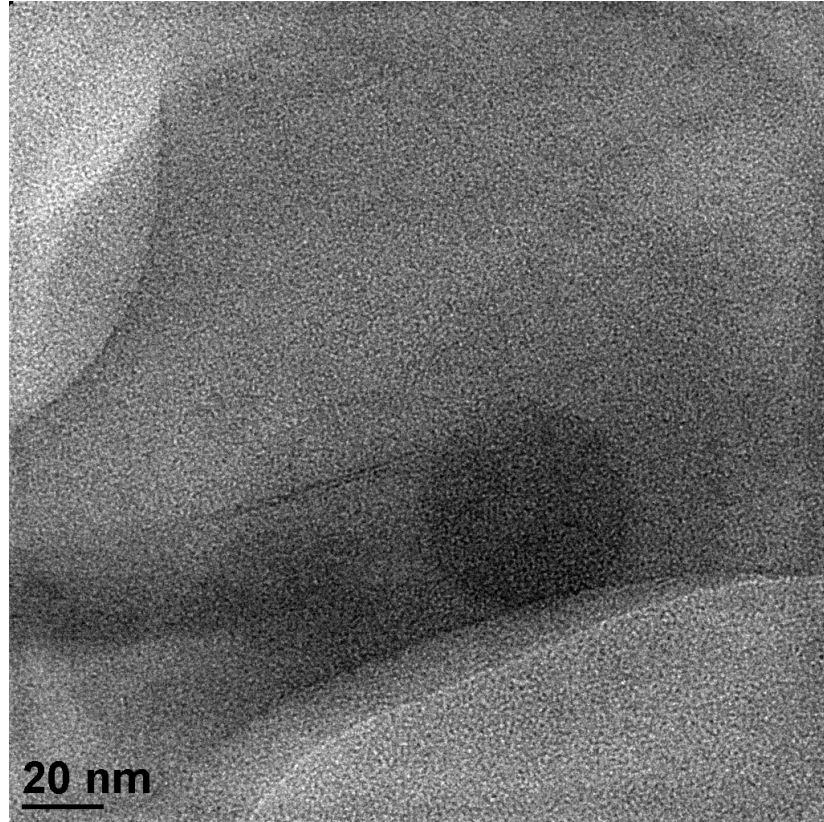
Örnek	2 θ açısı	d ₀₀₁ (Å)
CcA	5.70	15.50
PLLA/M-1	5.15	17.16
PLLA/M-3	5.18	17.05
PLLA/M-5	5.20	16.99

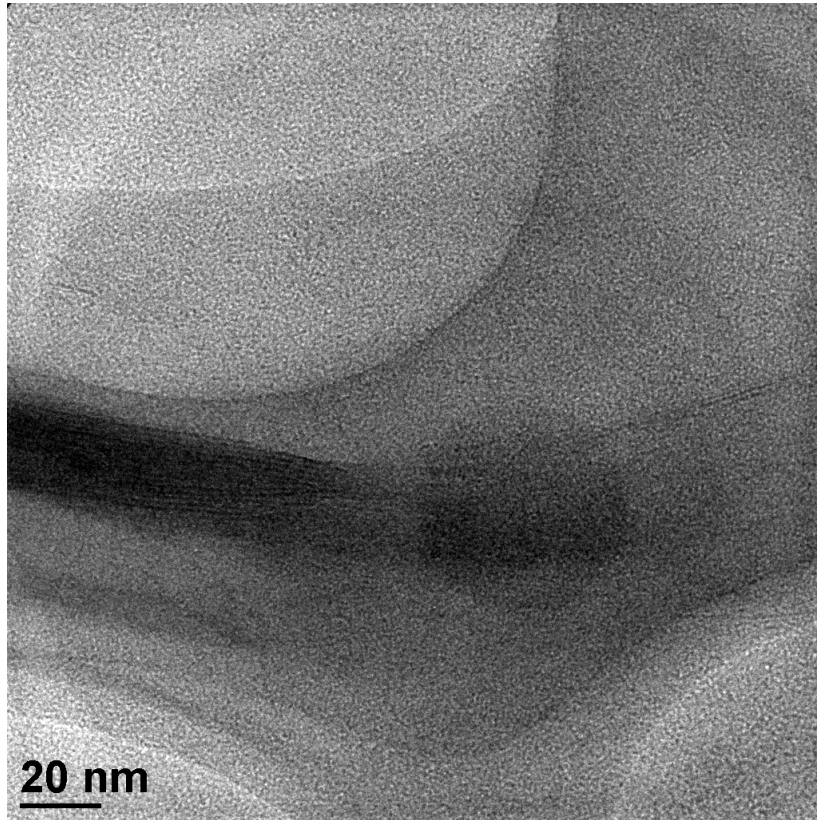
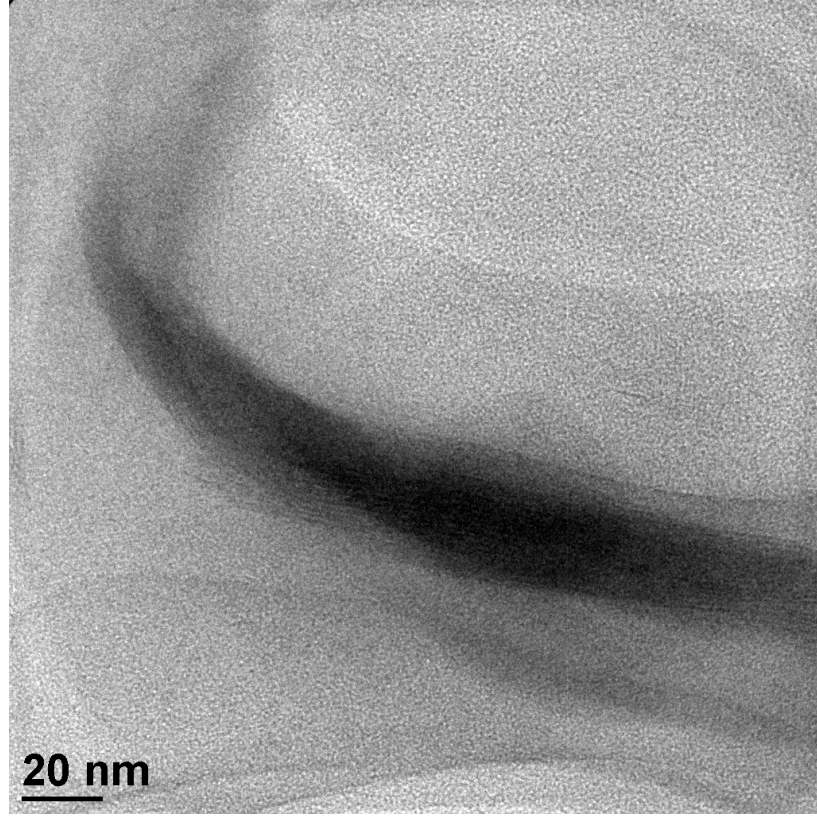
Nanokompozit yapısının daha iyi aydınlatılması için TEM fotoğraflarından yararlanılmıştır.

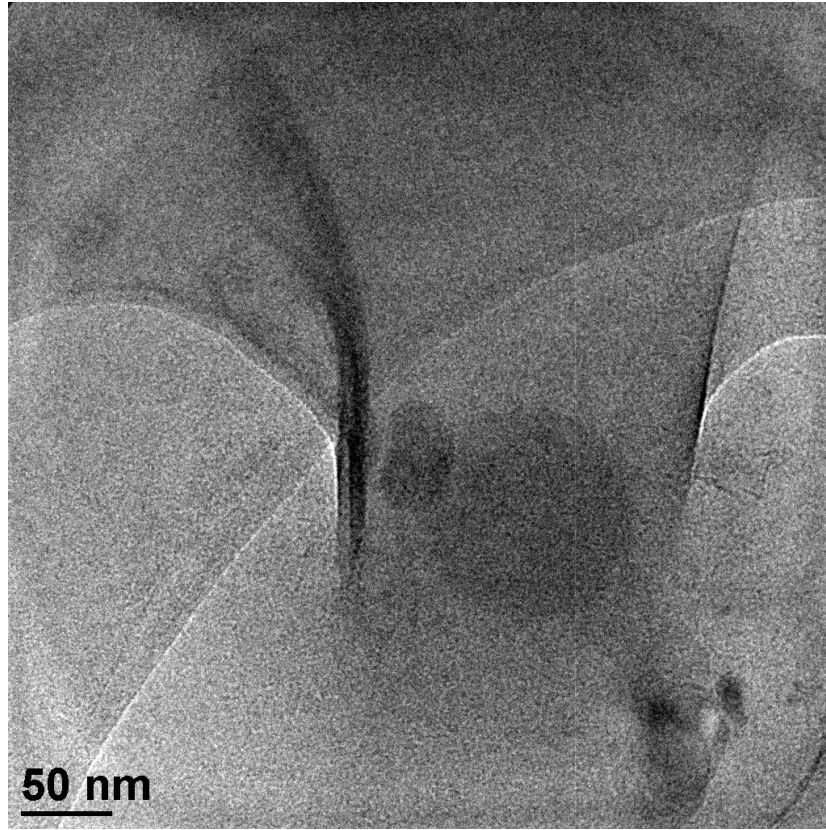
4.3 TEM Analizi sonuçları

XRD ile yapı analizinde alınan örnek miktarının azlığı ve örnek içerisindeki dolgu maddesinin miktarının çok az olması nedeni ile kompozit malzemenin yapısının aydınlatılması için tek başına yeterli olamamaktadır. İlave analiz teknikleri (özellikle TEM) kullanılarak yapının aydınlatılması gerekmektedir (Ray ve ark. 2003).

CCa/Sn ile hazırlanan nanokompozitlerin (PLLA/M-1, PLLA/M-3, PLLA/M-5) TEM görüntüleri Şekil 4.5’de gösterilmektedir. TEM fotoğrafları incelendiğinde nanokompozit yapılarının hem dağılmış, hem de aralanmış yapıda olduğu anlaşılmaktadır. PLA zincirinin kalay katalizörlüğünde tabakalar arasında büyümesiyle kil tabakaları arası açılarak tamamen dağılma gözlenmiştir. Bununla birlikte PLA aynı koşullarda katalizör olmadan da polimerleşmektedir. Yani tüm polimerizasyon kil tabakaları arasında başlayıp devam etmemiştir ve dolayısıyla nanokompozitlerde dağılmış yapıyla birlikte aralanmış yapı bölümleri oluşmuştur. Nanokompozitlerin her bölgesinde tamamen dağılma olmadığı için XRD sonuçlarında tabakalar arasının tamamen açılmadığını gösteren pikler bulunmaktadır.







Şekil 4.8 Nanokompozitlerin TEM görüntüleri.

4.4 Molekül ağırlığı ve dönüşüm (%)

Polimerizasyon yüzde dönüşümünü artırmak için esterleşme tepkimesinde açığa çıkan su moleküllerinin reaksiyon ortamından uzaklaştırılması gerekmektedir. İşlemlerde kullanılan L-laktik asit %80'lik olduğundan içerisinde bulunan suyun da reaksiyon öncesi uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu nedenle monomer, polimerizasyon işleminden önce 200 mbar'da 65°C'de 24 saat boyunca kurutulmuştur. M_n , GPC'de polistiren kalibrasyonuna göre hesaplanmıştır. Yapılan nanokompozit ve polimerler çalışmalarının yüzde dönüşümleri ve M_n 'ı tablo 4.1'de gösterilmektedir.

Tablo 4.1 Molekül ağırlığı ve dönüşüm (%)

Kod	Monomer	Kil veya başlatıcı	Yüzde kil veya başlatıcı	Dönüşüm (%)	M _n g/mol
PLLA	L-laktik asit	-	-	54	3400
PLLA-2	L-laktik asit	SnCl ₂	%1	46	6600
PLLA/CCa	L-laktik asit	CCa	%1	51	4700
PLLA/M1	L-laktik asit	M-1	%1	47	4850

Katalizör veya herhangi bir kil kullanılmadan laktik asit kondenzasyon ile hazırlanan PLA'nın en düşük molekül ağırlığına sahip olduğu görülmüştür (3400 g/mol). Buna karşın yalnızca CCa, polimerin molekül ağırlığını %38 oranında artırdığı görülmüştür. Laktik asidin SnCl₂ katalizörü kullanılarak sentezlenen polimerinin en yüksek molekül ağırlığına sahip olduğu görülmüştür. Katalizörsüz sentezlenen PLA'ya göre molekül ağırlığı %94 oranında artmıştır. CCa/Sn, hazırlanan polimerlerin molekül ağırlığını katalizörsüz sentezlenen PLA'inkine göre %42 oranında, CCa ile hazırlanan PLA nanokompozitine göre %3 oranında arttırdığı görülmüştür (PLLA/M1 > PLLA/CCa > PLLA). Buradan killerin tabakaları arasındaki Sn⁺²'nin laktik asit kondenzasyon polimerleşmesini katalizlediği anlaşılmaktadır. Yapılan önceki çalışmalarda kalay ve çinko bileşikleri katalizörleri varlığında laktik asit polimerizasyonu ile katalizörsüz kondenzasyona göre daha yüksek molekül ağırlıklı PLA elde edilmiştir (Kricherdof ve ark. 1990; Dahlman ve ark. 1990).

CCa/Sn yerine aynı oranda SnCl₂ kullanılarak sentezlenen PLA'nın molekül ağırlığı daha yüksek bulunmuştur. Bunun nedeni kilin içerisindeki Sn miktarı ile SnCl₂'ye göre çok daha az olmasındandır

CCa kil tabakaları arasında Ca⁺² iyonları ve modifiye edildiğinde Sn⁺² iyonları Lewis asiti olarak görev yapmış ve PLA molekül ağırlıklarını artırmıştır. Bu bulguya benzer bir durum önceki çalışmalardan Hiltunen ve ark. 'nın yaptığı çalışmada, laktik asit ile ZnCl₂ ve Sn(Oct)₂ gibi bazı metal bileşikleriyle katalizlenerek hazırlanan düşük molekül ağırlıklı PLA'ların molekül ağırlığı değerlerinin, katalizörsüz sentezlenen PLA'nın molekül ağırlığından daha yüksek bulunmuştur. Metal iyonları Lewis asidi olarak esterleşme reaksiyonunda katalizör görevi yapmıştır (Hiltunen ve ark 1997).

Reaksiyon dönüşümleri yapılan çalışmalarda genellikle birbirine yakın değerlerde hesaplanmıştır. Reaksiyon dönüşüm yüzdesinin %50'lerde olması reaksiyonlardaki vakum

sırasında bir miktar laktik asidin de vakum ile kaybindan ve esterleşme ile oluşan suyun tam olarak uzaklaştırılmaması nedeniyle polimerleşemeyen çok düşük molekül ağırlıklı oligomerlerin metanolde çöktürme işleminde kaybolmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

4.5 Termal Analiz

4.5.1 TGA

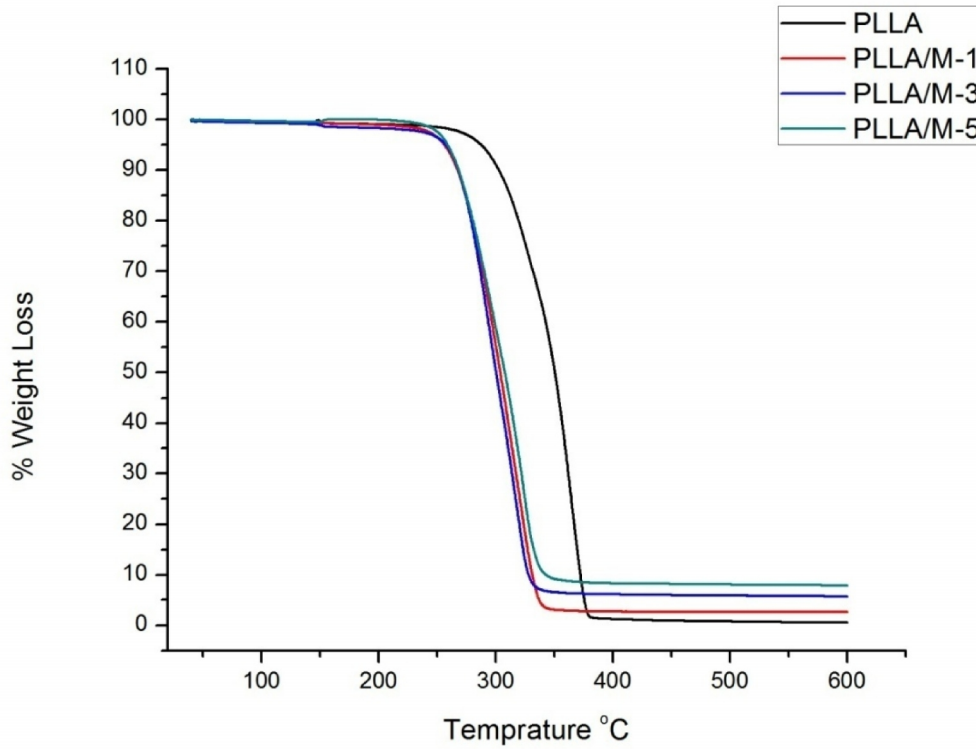
Nanokompozitlerin ve saf polimerin termal kararlılıkları TGA ile karakterize edilmiştir. Bu çalışmadaki saf polimerin (PLLA), %1, %3 ve %5 modifiye edilmiş kil içeren nanokompozitlerin (PLLA/M-1, PLLA/M-3, PLLA/M-5) termal bozunma sıcaklıkları karşılaştırılmıştır. Bu ürünlerin TGA analizleri sonucundan (Şekil 4.6) yararlanılarak, %5'nin, %50'sinin ve %95'nin bozunduğu sıcaklıklar Tablo 4.2'de verilmiştir. Bu çalışmada, genel olarak bakıldığında nanokompozitler, PLLA saf polimerinin bozunma sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başladığı görülmüştür. PLLA için $T_5 = 286^\circ\text{C}$ iken nanokompozitler için bu değerler $254 - 259^\circ\text{C}$ arasındadır. Örneklerin %50'sinin bozunduğu sıcaklık olan T_{50} ise PLLA için 346°C iken bu değer nanokompozitler için $300-307^\circ\text{C}$ arasında değişmektedir. Hazırlanan modifiye MMT'ler, polimerin bozunmasını hızlandıran etki göstermiştir. Artan kil içeriğine göre nanokompozitlerle bakıldığında, %1 modifiye kil içeren PLLA/M-1'in $T_5 = 254^\circ\text{C}$, %3 modifiye kil içeren PLLA/M-3'in $T_5 = 257^\circ\text{C}$, %5 modifiye kil içeren PLLA/M-5'in $T_5 = 254^\circ\text{C}$ ve %1 modifiye kil içeren PLLA/M-1'in $T_{50} = 298^\circ\text{C}$, %3 modifiye kil içeren PLLA/M-3'in $T_{50} = 299^\circ\text{C}$, %5 modifiye kil içeren PLLA/M-5'in $T_{50} = 307^\circ\text{C}$ olduğu görülür. Nanokompozitlerde, kil miktarı arttıkça termal kararlılığın biraz arttığı anlaşılmaktadır. Oral ve ark. 'nın poli(siklohekzanoksit) cloisite 30B nanokompozit çalışmasında killerin içerisinde bulunan asidik bölgelerin polimerin bozunmasına katalitik etki yapması nedeniyle nanokompozitlerin, saf polimere göre daha önce bozunmaya başladığı görülmüştür. Kil miktarının artmasıyla ise termal kararlılığın arttığı görülmüştür (Oral ve ark. 2009). Jin-Hae Chang ve ark farklı yüzdelerde MMT içeren PLA/MMT nanokompozitleri hazırlmışlar ve nanokompozitlerin termal kararlılığı PLA'ya göre azaldığı görülmüştür (Jin-Hae Chang ve ark. 2002).

Tablo 4.2 PLLA ve nanokompozitlerinin bozunma sıcaklıkları

Örnek	T ₅ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₅ (°C)
PLLA	286	346	371
PLLA/M-1	254	298	333
PLLA/M-3	257	299	- *
PLLA/M-5	259	307	- *

T₅ = örneğin %5'nin bozunduğu sıcaklık, T₅₀ = örneğin %50'sinin bozunduğu sıcaklık, T₉₅ = örneğin %95'nin bozunduğu sıcaklıktır.

* % 95 'nin bozunduğu sıcaklık içerdiği kil miktarından dolayı ölçülememiştir.



Şekil 4.9 Polimer ve nanokompozitlerin TGA diyagramı

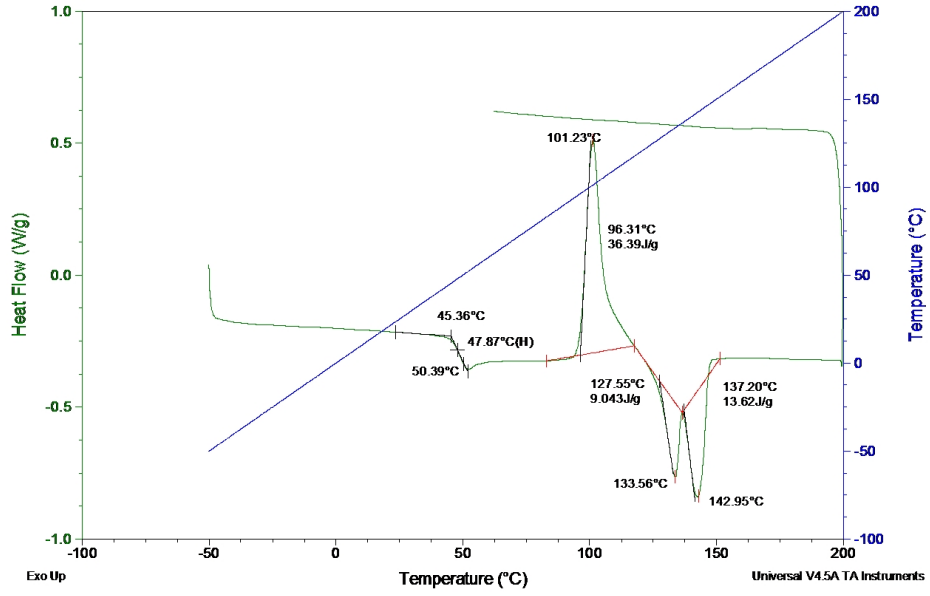
4.6 DSC Analizi

Polimer ve nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), soğuk kristalleşme sıcaklığı (T_{cc}), kristallik yüzdesi ve erime sıcaklığı (T_m), DSC analizi ile belirlenmiştir. Bu değerler tablo 4.3'de gösterilmiştir. T_g, zincir hareketliliği, molekül ağırlığı, sterik etki gibi faktörlere bağlı olarak değişebilmektedir (Ren ve ark. 2008). Bu çalışmada kil ile polimerin etkileşimleri PLA zincirlerinin hareketliliğini azaltarak T_g'nin artmasına neden

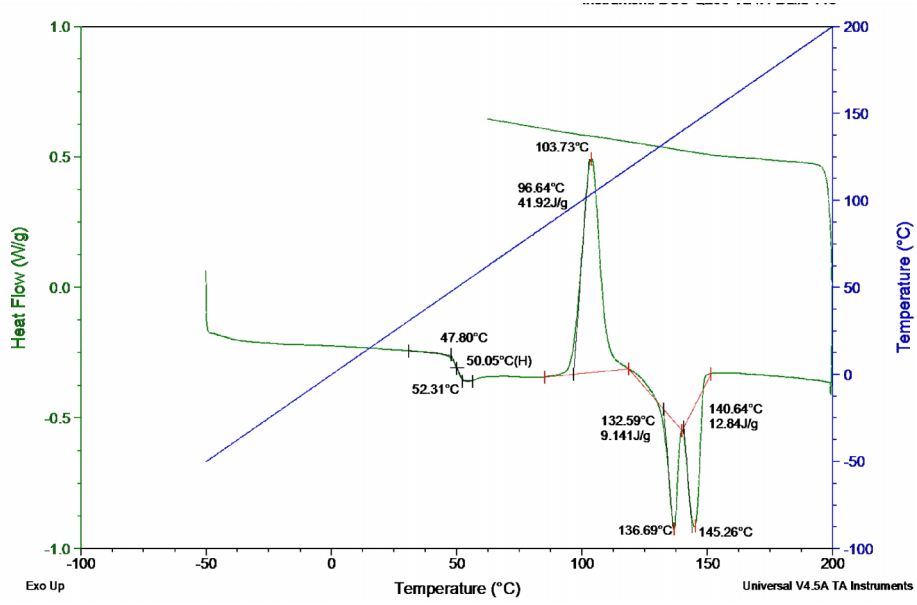
olmuştur. PLLA'nın T_g 'ı $48,8^{\circ}\text{C}$, PLLA/M-1 ve PLLA/M-2'nin sırasıyla $50,5$ ve $53,2^{\circ}\text{C}$ 'dir. DSC diyagramlarından PLA'nın T_c 'nin 101°C olduğu görülür. Bunun yanında PLLA/M-1'de yani CCa/Sn eklendiğinde T_c 'nin arttığı ve en yüksek T_{cc} (112°C) PLLA/M-3'te görülmüştür. CCa/Sn ilavesiyle nano dağılım sebebiyle ve CCa/Sn polimerde kristalleşmeyi artıran katkı maddesi (nucleating agent) gibi davranarak T_{cc} 'yi artırmıştır (Pan ve ark. 2008). Tablo 4.3'de CCa/Sn'nin %1'lik ilavesiyle ΔH_{cc} 'nin $36,39$ J/g'dan $41,90$ J/g'a arttığı ve %3 CCa/Sn ilavesinde artışın azaldığı ($\Delta H_{cc} = 40,32$ J/g) görülmektedir. Katkı maddelerinin kristallik arttırıcı bölgelerinin (nucleating agent sites) sayısı polimerin kristallik morfolojisini belirlemektedir. Bu bölgelerin çok olması ile, fazlaca küçük kristal bölgeler oluşturduğundan daha düşük derecede kristallik görülmeye başlanır. (Lee ve ark. 2003) .CCa/Sn'nin kristalleşmeyi artıran bölgelerinin fazlalığı küçük kristal bölümleri oluşturur ve CCa/Sn ilavesiyle artan kristallik, PLLA/M-3'te bir miktar azalmıştır. PLLA/M-5'te ise tekrar artmıştır. DSC diyagramında PLLA'nın erime sıcaklıklarının CCa/Sn ilavesiyle arttığı görülmüştür. T_{m1} , $133,5^{\circ}\text{C}$ 'den PLLA/M-1'de $145,3^{\circ}\text{C}$ 'ye ve PLLA/M-3'de $147,8^{\circ}\text{C}$ 'ye, T_{m2} , $142,9^{\circ}\text{C}$ 'den PLLA/M-1'de $145,3^{\circ}\text{C}$ 'ye PLLA/M-3'de $147,8^{\circ}\text{C}$ 'ye yükselmiştir. PLLA/M-5'de $138,7$ ve $146,8^{\circ}\text{C}$ 'ye düşmüştür. PLA ve CCa/Sn nanokompozitte, uzun PLA zincirlerinin yüksek sıcaklıklarda hareketliliğe karşı direncini arttırmıştır. Bu etkileşim, erime için gerekli olan moleküler gevşemenin geçikmesine neden olmuştur ve T_m değerlerinin nanokompozitlerde arttığı görülmüştür (Ren ve ark. 2008) .

Tablo 4.3 PLLA ve nanokompozitlerin T_g , T_c , ΔH_c , T_{m1} , T_{m2} , ΔH_{m1} , ΔH_{m2} , Değerleri

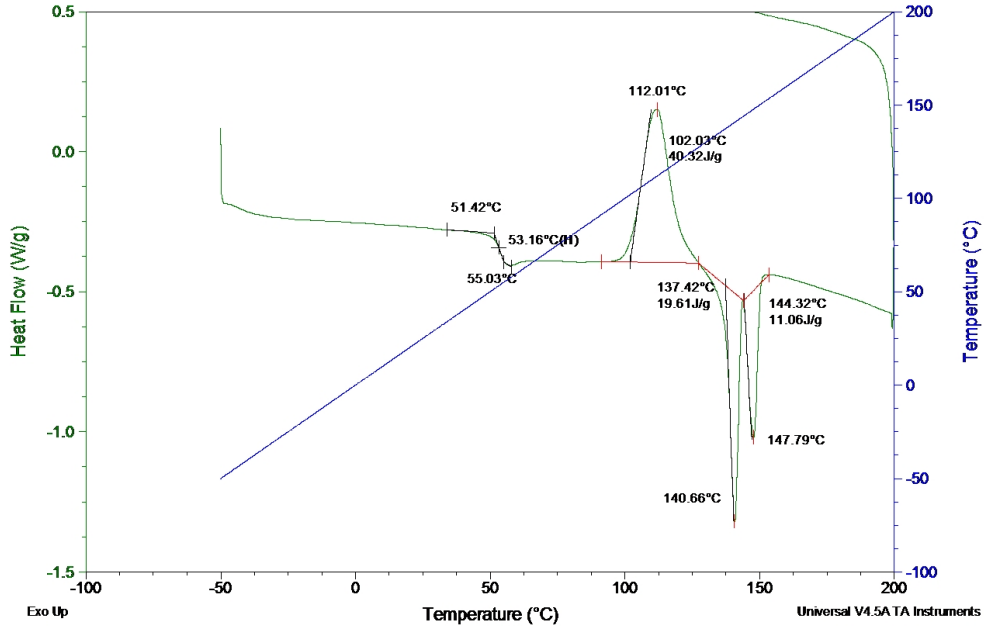
Örnek	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_{cc} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{m1} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_{m1} (J/g)	T_{m2} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_{m2} (J/g)
PLLA	48,8	101,2	133,5	9,04	142,9	13,63
PLLA/M-1	50,5	103,7	136,7	9,14	145,3	12,84
PLLA/M-3	53,2	112,0	140,6	19,61	147,8	11,06
PLLA/M-5	52,6	106,1	138,7	15,55	146,8	14,16



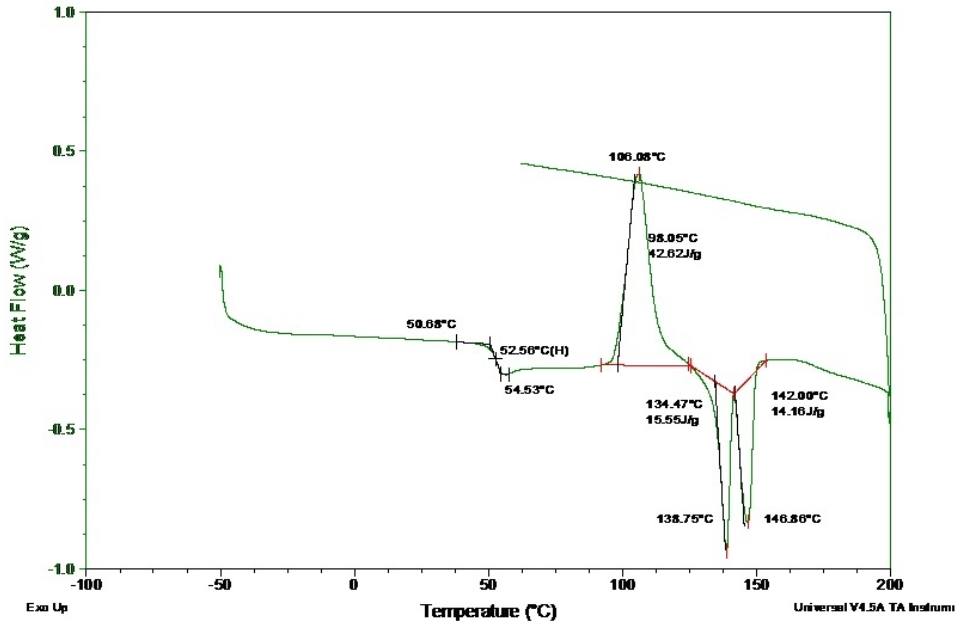
Şekil 4.10 PLLA DSC diyagramı



Şekil 4.11 PLLA/M-1 DSC diyagramı



Şekil 4.12 PLLA/M-3 DSC diyagramı



Şekil 4.13 PLLA/M-5 DSC diyagramı

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada da öncelikle kil tabakaları arasında Ca^{+2} iyonları bulunan Cloisite Ca^{+2} kilinin Ca^{+2} iyonları Sn^{+2} iyonlarıyla katyon değişimi metodu ile değiştirilmiş ve değişen kalay miktarı 44meq/100g kil olarak bulunmuştur. Kil tabakaları arasına geçen Sn^{+2} katyonları laktik asidin polimerizasyonun katalizleyerek PLA zincirlerinin CCa/Sn tabakaları arasında da büyümesini sağlamıştır. Bu büyüme sonucunda bazı kil tabakaları tamamen dağıtılarak dağılmış (exfoliated) yapılı nanokompozitler; veya tabakalar arası mesafeyi arttırarak aralanmış yapılı nanaokompozitler hazırlanmıştır. Bu yapılar XRD ve TEM analizleri ile belirlenmiştir. Kalay ve diğer bazı metallerin laktik asidin polikondezasyonunu katalizleyerek katalizörsüz elde edilen PLA polimerlerine göre daha yüksek molekül ağırlıklı polimerler oluşturmasından dolayı, CCa/Sn modifiye kili ile hazırlanan PLA'in katalizörsüz ve CCa ile hazırlanan molekül ağırlığı değerlerinden daha yüksek molekül ağırlığında PLA elde edilmiştir. Polimerizasyon ortamına ilave edilen maddelerin tamamı polimerizasyon dönüşümünü değiştirmemiş ve yaklaşık %50 civarlarında bulunmuştur. Hem CCa, hem de CCa/Sn ile hazırlanan nanokompozitlerin termal kararlılıkları saf PLA'ninkine göre daha düşüktür. İlave edilen kil miktarı arttıkça bu azalmanın miktarı da zayıflamıştır. CCa/Sn'nin polimerin erime sıcaklığı, kristalleşme sıcaklığı, kristallik yüzdesi ve DSC analizi ile belirlenmiştir. CCa/Sn, nanokompozitte kristalliği artırıcı etki göstererek camsı geçiş sıcaklığını, kristallenme entalpisini, kristallik yüzdesini artırmıştır. %3 CCa/Sn kullanılan PLLA/M-3'de fazla kil miktarı küçük kristal bölgeleri artırması nedeniyle kristalliğin artışı azalmıştır. CCa/Sn 'nin PLA zinciriyle iyi etkileşiminin sonu olarak erime sıcaklığının arttığı görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Ahmed J., Varshney S.K., 2011 Polylactides-Chemistry, Properties and Green Packaging Technology: A Review. *International Journal of Food Properties*, 14: 37–58.
- Ajayan P.M., Schadler L.S., Braun P.V., 2003. *Nanocomposite Science and Technology*. Wiley-Vch, Weinheim 77-106.
- Amass W., Amass A., 1998. A Review of Biodegradable Polymers: Uses, Current Developments in The Synthesis and Characterization of Biodegradable Polyesters, Blends of Biodegradable Polymers and Recent Advances in Biodegradation Studies. *Polymer International*, 47: 89-144
- Andrews R., Wisenberger M.C., 2004. Carbon Nanotube Polymer Composites. *Curr Opin Solid State Mater. Sci.*, 8: 31–7.
- Aranda P, Ruiz-Hitzky E., 1992. Poly(Ethylene Oxide)-Silicate Intercalation Materials. *Chem. Mater.*, 4: 1395–403.
- Auras R., Harte B., Selke S., 2004. An Overview Of Polylactides As Packaging Materials. *Macromol. Biosci.*, 4: 835 – 864.
- Avérous L., 2004 Biodegradable Multiphase Systems Based On Plasticized Starch: A Review. *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.*, 4 (3) : 231 – 274
- Billingham J., Breen C., Yarwood J., 1997. Adsorption Of Polyamine, Polyacrylic Acid and Poly(Ethylene Glycol) on Montmorillonite: An Situ Study Using ATR-FTIR. *Vib Spectrosc*, 14: 19–34.
- Biswas M., Sinha Ray S., 2001. Recent Progress in Synthesis and Evaluation of Polymer Montmorillonite Nanocomposites. *Adv. Polym. Sci.*, 155: 167–221.
- Blumstein A., 1965. Polymerization Of Adsorbed Monolayers: II. Thermal Degradation Of The Inserted Polymers. *J. Polym. Sci. A:3*: 2665–73.
- Blumstein R., Blumstein A., Parikh K.K., 1994. Synthesis and Properties of Polyacrylonitrile/Clay Nanocomposite. *Appl. Polym. Symp.*, 25: 81–9.
- Bourbigot S., LeBras M., Dabrowski F., Gilman J.W., Kashiwagi T., 2000. PA-6 Clay Nanocomposite Hybrid as Char Forming Agent in Intumescent Formulations. *Fire Mater.*, 24: 201–8.
- Brindly S.W., Brown G., 1980. Crystal Structure of Clay Minerals and Their X-Ray Diffraction. *Clay Minerals*, 16: 217-219

- Burnside S.D., Giannelis E.P., 1995. Synthesis and Properties of New Poly(Dimethylsiloxane) Nanocomposites. *Chem. Mater.*, 7: 1597–600.
- Chandra R., Rustgi R., 1998. Biodegradable polymers. *Prog. in Polym. Sci.*, 23: 1273-1335.
- Chow W.S. Lok S.K., 2008 Thermal Properties Of Poly(Lactic Acid)/Organo-Montmorillonite Nanocomposites. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 95: 627-632
- Churochkina N.A., Starodoubtsev S.G., Khokhlov A.R., 1998. Swelling And Collapse of the Gel Composites Based on Natural and Slightly Charged Poly(Acrylamide) Gels Containing Na Montmorillonite. *Polym. Gels Networks*, 6: 205–15.
- Dabrowski F., Bras M.L., Bourbigot S, Gilman J.W., Kashiwagi T., 1999. PA-6 montmorillonite nanocomposite in intumescent fire retarded EVA. Proceedings of the *Eurofillers' 99, Lyon-Villeurbanne, France*
- Dahlman J., Rafler G., Fechner K., Mehlis B., 1990. Synthesis and properties of biodegradable aliphatic polyesters. *British Polymer Journal*, 23(3): 235–240.
- Darder M., Colilla M., Ruiz-Hitzky E., 2003. Biopolymer-Clay Nanocomposites Based on Chitosan Intercalated in Montmorillonite. *Chem. Mater.*, 15: 3774-3780.
- Dorgan J.R., Lehermeier H., Mang M., 2000. Thermal And Rheological Properties of Commercial-Grade Poly(Lactic Acids)s. *J. Polym. Environ.*, 8: 1–9.
- Dubois P., Jacobs C., Jerome R., Teyssie P., 1991. Macromolecular Engineering of Polylactones and Polylactides. 4. Mechanism and Kinetics of Lactide Homopolymerization by Aluminum Isopropoxide. *Macromolecules*, 24: 2266 – 2270 .
- Fournaris K.G., Karakassides M.A., Petridis D., 1999. Yiannakopoulou K., Clay–Polyvinylpyridine Nanocomposites. *Chem. Mater.*, 11: 2372–2381.
- Fran Francis C.W., 1973. Adsorption of Polyvinylpyrrolidone on Reference Clay Minerals. *Soil Sci.* 115: 40–54.
- Grim R. E., 1968. *Clay Mineralogy*, (2nd ed.). McGraw Hill, New York, USA. 362.
- Gu S.-Y., Ren J., Dong B., 2007. Melt Rheology of Polylactide/Montmorillonite Nanocomposites. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 45: 3189–3196.

- Gumus S., Ozkoc G., Aytac A., 2012. Plasticized and Unplasticized PLA/Organoclay Nanocomposites: Short and Long-Term Thermal Properties, Morphology, and Nonisothermal Crystallization Behavior. *Journal of Applied Polymer Science*, 123: 2837–2848.
- Hackett E., Manias E., Giannelis E.P., 2000. Computer Simulation Studies of PEO/Layered Silicate Nanocomposites. *Chem. Mater.*, 12: 2161–2167.
- Hiltunen K., Seppala V., 1997. Effect of Catalyst and Polymerization Conditions on the Preparation of Low Molecular Weight Lactic Acid Polymers. *Macromolecules*, 30: 373-379
- Huang X., Lewis S., Brittain W.J., Vaia R.A., 2000. Synthesis of Polycarbonate-Layered Silicate Nanocomposites via Cyclic Oligomers. *Macromolecules* 33: 2000–2004.
- Hule R.A., Pochan D.J., 2007. Polymer Nanocomposites in Biodegradable Applications. *MRS Bulletin*, 32: 354-358.
- IYamaguchi I., Tokuchi K., Fukuzaki H., Koyama Y., Takakuda K., Monma H., Tanaka J., 2001. Preparation and Microstructure Analysis of Chitosan/Hydroxyapatite Nanocomposites. *J. Biomed. Mater. Res.*, 55(1): 20-27
- Ikada Y., Tsuji H., 2000. Biodegradable Polyesters for Medical and Ecological Applications *Macromol. Rapid Commun.*, 21: 117–132.
- Jollands M., Rahul K., 2010. Effect of Mixing Conditions on Mechanical Properties of Polylactide/Montmorillonite Clay Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 118: 1489–1493
- Katiyar V., Gerds N., Koch C.B., Risbo J., Christian H. Hansen B., Plackett D., 2011. Melt Processing of Poly(L-Lactic Acid) in the Presence of Organomodified Anionic or Cationic Clays. *Journal of Applied Polymer Science*, 122: 112–125.
- Ke Y.C., Long C., Qi Z., 1999. Crystallization, Properties, and Crystal and Nanoscale Morphology of PET–Clay Nanocomposites. *J Appl Polym Sci*, 71: 1139–1146.
- Kricheldorf H.R., Kreiser-Saunders I., 1990. Polylactones, 19. Anionic Polymerization of L-Lactide in Solution. *Die Makromolekulare Chemie*, 191(5): 1057-1066.
- Krikorian V. , Pochan D.J. 2003. Poly (L-Lactic Acid)/Layered Silicate Nanocomposite: Fabrication, Characterization, and Properties. *Chem. Mater.*, 15: 4317-4324.
- LeBaron P.C., Wang A., Pinnavaia T. J., 1999. Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: an Overview. *Appl. Clay Sci*, 15: 11-29.

- Lee W., Choy J.H., Kanatzidis M.G., 2000. a-RuCl₃/Polymer Nanocomposites: The First Group of intercalative Nanocomposites with Transition Metal Halides. *J. Am. Chem. Soc.*, 122: 6629–6640.
- Lipinsky E. S., R. G. Sinclair, 1986. Is Lactic Acid a Commodity Chemical? *Chem. Eng. Prog.*, 82(8): 26-32.
- Maiti P., Batt C.A., Giannelis E.P., 2003. Renewable Plastics: Synthesis and Properties of PHB Nanocomposites. *Polm. Mater. Sci. Eng.*, 88: 58-59.
- Mehta R., Kumar V., Bhunia H., Upahyay S .N., 2005. Synthesis of Poly(lactic acid): A Review . *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.* 45: 325 – 349
- Messersmith P., Giannelis E.P., J. 1995. Synthesis and Barrier Properties of Poly(Epsilon-Caprolactone)-Layered Silicate Nanocomposites. *Polym. Sci., Part A- Polym. Chem.*, 33(7): 1047-1057.
- Messersmith P.B., Giannelis E.P., 1993. Polymer-Layered Silicate Nanocomposites - In-Situ Intercalative Polymerization of Epsilon-Caprolactone in Layered Silicates. *Chem. Mater.*, 5: 1064-1066.
- Mitchell C.A., Bahr J.L., Arepalli S., Tour J.M., Krishnamoorti R., 2002. Dispersion of Functionalized Carbon Nanotubes in Polystyrene., *Macromolecules* 35: 8825–8830.
- Mohanty A.K., Drzal L.T., Misra M., 2003. Nano-Reinforcement of Bio-Based Polymers - the Hope and Reality. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 88: 60–61.
- Moon S., Lee C.W., Miyamoto M., Kimura Y., 2000. Melt Polycondensation of L-Lactic Acid with Sn(II) Catalysts Activated by Various Proton Acids: A Direct Manufacturing Route to High Molecular Weight Poly(L-lactic acid). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 38: 1673–1679.
- N. Pantoustier, B. Lepoittevin, M. Alexandre, D. Kubies, C. Calberg, R. Jerome, and P. Dubois, 2002. Biodegradable Polyester Layered Silicate Nanocomposites Based on Poly(epsilon-caprolactone). *Poly. Eng. Sci.*, 42: 1928 -1937
- Ogata N., Jimenez G., Kawai H., Ogihara T., 1997. Structure and Thermal/Mechanical Properties of Poly (l-lactide)-Clay Blend. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 35: 389–396
- Okamoto M., 2005. Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A review. *Handbook of Biodegradable Polymeric Materials and Their Applications* 1: 1-45.

- Oral A., Tasdelen M.A., Demirel A.L., Yağcı Y., 2009. Poly(cyclohexene oxide)/Clay Nanocomposites by Photoinitiated Cationic Polymerization via Activated Monomer Mechanism. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 47: 5328–5335.
- Pan P.J., Zhu B., Dong T., Inoue Y., 2008. Poly(L-Lactide)/Layered Double Hydroxides Nanocomposites: Preparation and Crystallization Behaviour. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 46: 2222-2233.
- Parfitt R.L., Greenland D.J., 1970. The Adsorption of Poly(Ethylene Glycols) on Clay Minerals. *Clay Miner.*, 8: 305–15.
- Park H.M., Li X., Jin C.Z., Park C.Y., Cho W.J, Ha C.S., 2002. Preparation and Properties of Biodegradable Thermoplastic Starch/Clay Hybrids *Macromol. Mater. Eng.*, 287: 553-558.
- Paul M.-A., Alexandre M., Dege'e P., Calberg C., Je'rome, R., Dubois P., 2003. Exfoliated Polylactide/Clay Nanocomposites by In-Situ Coordination–Insertion Polymerization. *Macromol. Rapid Commun.*, 24: 561–566
- Petersson L., Oksman K., 2006. Biopolymer Based Nanocomposites: Comparing Layered Silicates and Microcrystalline Cellulose as Nanoreinforcement. *Composites Science and Technology*, 66: 2187–2196
- Piskin, E. 1994. Biodegradable Polymers as Biomaterials. *J. Biomater. Sci. Polym.*, 6(9): 775-795
- Pluta, M., Galeski, A., Alexandre, M., Paul M.-A., Dubois P., 2002. Polylactide/Montmorillonite Nanocomposites and Microcomposites Prepared by Melt Blending: Structure and Some Physical Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 86: 1497–1506
- Potschke P., Bhattacharyya A., Janke A, Goering H., 2003. Melt-Mixing of Polycarbonate/Multi-Wall Carbon Nanotube Composites. *Compos Interfaces*, 10: 389–404.
- Privalova L.G., Zaikov G. E., 1990. Surgical Sutures. *Polym. Plast. Technol.*, 29: 445-467
- Ray S., Okamoto M., 2003. Polymer/layered silicate nanocomposite: A review from preparation to process. *Progress in Polymer Science* 28: 1539–1641.
- Ray S.S., Bousmina M. 2005. Biodegradable Polymers and Their Silicate Nanocomposites: In Greening the 21st Century Materials World. *Progress in Materials Science*, 50: 962–1079.

- Ray S.S., Maiti P., Okamoto M., Yamada K., Ueda K. 2002. New Poly(lactide)/Layered Silicate Nanocomposites. 1. Preparation, Characterization, and Properties. *Macromolecules*, 35: 3104-3110.
- Ren J., Yu T., Li H., Ren T., Yang S., 2008, Studies on Morphologies and Thermal Properties of Poly(lactic acid)/Polycaprolactone/Organic-Modified Montmorillonite Nanocomposites. *Polymer Composites*, 29(10): 1145-1151
- Ruiz-Hitzky E., Darder, M., Aranda, J.P., 2005. Functional Biopolymer Nanocomposites Based on Layered Solids. *Mater.Chem.*, 15: 3650-3662.
- Saçak, M., 2004, *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi. Ankara. 2-3.
- Stolt M., Sodergard A., 1999. Use of Monocarboxylic Iron Derivatives in The Ring-Opening Polymerization of L –Lactide. *Macromolecules* , 32 (20) : 6412 – 6417.
- Stridsberg K.M., Ryner M., Albertsson A.C., 2001. Controlled Ring-Opening Polymerization: Polymers With Designed Macromolecular Architecture. *Adv. Polym. Sci.* 157: 41 – 65.
- Vaia R.A., Giannelis E.P., 2001. Polymer Nanocomposites: Status and Opportunities. *MRS Bulletin*, 26: 394-401.
- Wei L., Rocci-Lane M., Brazis P., Kannevorf C.R., Kim Y.I, Wheeler A. 1958. Poly(vinyl alcohol)/Clay Nanocomposites. *US Pat*; 2,847,391.
- Williams C.K., Breyfogie L.E., Choi S.K., Nam W., Young V.G., 2003. A Highly Active Zinc Catalyst For The Controlled Polymerization of Lactide. *J . Am. Chem. Soc.* 125(37): 1 1350-1 1359.
- Yang, K., Wang X., Wang Y., 2007. Progress In Nanocomposite of Biodegradable Polymer. *J. Ind. Eng. Chem.*, 13(4): 485-500.
- Yoon, and J.D. Nam, 2003. Thermal And Mechanical Characteristics of Poly(L-Lactic Acid) Nanocomposite Scaffold. *Biomaterials*, 24: 2773-2778.
- Zax D.B., Yang D.K., Santos R.A., Hegmann H., Giannelis P., Manias E., 2000. Dynamical heterogeneity in nanoconfined poly(- styrene) chains. *J Chem Phys.* 112: 2945–51.
- Zhao X., Urano K., Ogasawara S., 1989. Adsorption of Poly(ethylene vinyl alcohol) From Aqueous Solution on Montmorillonite Clays. *Colloid. Polym. Sci.*, 267: 899–906.

Tablolar Listesi

	Sayfa No
Tablo 2.1 Biyopolimerlerin medikal uygulamaları.....	5
Tablo 2.2 Medikal alanda kullanılan ve araştırılmakta olan sentetik biyopolimerlerden bazılarının özellikleri ve kullanım alanları.....	6
Tablo 2.3 Biyopolimerlerin ekolojik uygulamaları.....	8
Tablo 2.4 Sıkça kullanılan tabakalı silikaların kimyasal yapılar ve karakteristik parametreleri.....	15
Tablo 3.1 Hazırlanan PLLA ve PLLA/MMT nanokompozitleri bileşenleri.....	27
Tablo 4.1 Cc ve Nanokompozitlerde katmanlar arası uzaklıkları.....	33
Tablo 4.1 Molekül ağırlığı ve dönüşüm (%)......	37
Tablo 4.2 PLLA ve nanokompozitlerinin bozunma sıcaklıkları.....	39
Tablo 4.3 PLLA ve nanokompozitlerin Tg, Tc, ΔHc, Tm ₁ , Tm ₂ , ΔHm ₁ , ΔHm ₂ , Değerleri.....	40

Şekiller Listesi

	Sayfa No
Şekil 2.1 Biyopolimerlerin uygulamala alanları.....	3
Şekil 2.2 Biyopolimerlerin sınıflandırılması.....	4
Şekil 2.3 Laktidin farklı izomer yapıları.....	9
Şekil 2.4 Katılma polimerizasyonu.....	10
Şekil 2.5 Kondenzasyon (Basamaklı) Polimerizasyonu.....	11
Şekil 2.6 PLA polimerizasyonu.....	12
Şekil 2.7 Nano dolgu maddelerinin boyutları ve şekillerine göre sınıflandırılması.....	13
Şekil 2.8 Tabakalı Silika yapısı.....	15
Şekil 2.9 Nanokompozit türleri.....	16
Şekil 2.10 Kil modifikasyonu	17
Şekil 2.11 Yüzey aktiflerin kil tabakaları arasındaki farklı konumlanmaları.....	18
Şekil 2.12 Çözücü yöntemi ile PLS nanokompozit hazırlanması.....	19
Şekil 2.13 polimerizasyon yöntemiyle PLS nanokompoziti hazırlanması.....	19
Şekil 2.14 Eritme yöntemiyle polimer tabakalı silika nanokompoziti hazırlama yöntemi.....	20
Şekil 3.1 Kil modifikasyonu ve nanokompozit hazırlanışı.....	26
Şekil 4.1 PLLA için $2.5^{\circ} - 30^{\circ}$ açıları arasındaki XRD diyagramları.....	29
Şekil 4.2 PLLA için $2.5^{\circ} - 9^{\circ}$ 2θ açıları arasındaki XRD diyagramı.....	30
Şekil 4.3 PLLA/M-1 için $2.5^{\circ} - 30^{\circ}$ açıları arasındaki XRD diyagramları.....	30
Şekil 4.4 PLLA/M-1 için $2.5^{\circ} - 9^{\circ}$ 2θ açıları arasındaki XRD diyagramı.....	31
Şekil 4.4 PLLA/M-3 için $2.5^{\circ} - 30^{\circ}$ açıları arasındaki XRD diyagramları.....	31
Şekil 4.5 PLLA/M-3 için $2.5^{\circ} - 9^{\circ}$ 2θ açıları arasındaki XRD diyagramı.....	32
Şekil 4.6 PLLA/M-5 için $2.5^{\circ} - 30^{\circ}$ açıları arasındaki XRD diyagramları.....	32
Şekil 4.7 PLLA/M-5 için $2.5^{\circ} - 9^{\circ}$ 2θ açıları arasındaki XRD diyagramı.....	33
Şekil 4.8 Nanokompozitlerin TEM görüntüleri.....	36
Şekil 4.9 Polimer ve nanokompozitlerin TGA diyagramı.....	39
Şekil 4.10 PLLA DSC diyagramı.....	41
Şekil 4.11 PLLA/M-1 DSC diyagramı.....	41
Şekil 4.12 PLLA/M-3 DSC diyagramı.....	42
Şekil 4.13 PLLA/M-5 DSC diyagramı.....	42

ÖZGEÇMİŞ

GENEL BİLGİLER

ADI	İHSAN
SOYADI	BAŞARAN
E-MAIL	ihsanbasaran@hotmail.com.tr
DOĞUM YERİ/TARİHİ	İSTANBUL / 24.05.1986

EĞİTİM BİLGİLERİ

	OKUL ADI/BÖLÜM	TARİH
LİSANS	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi / Kimya	2004-2010
YÜKSEK LİSANS	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi / Kimya	2010-2012

YABANCI DİLLER

DİL	SEVİYE
İNGİLİZCE	İLERİ SEVİYE (ÜDS : 80)
ALMANCA	BAŞLANGIÇ

İŞ DENEYİMİ

KURUM	GÖREV	TARİH
ÇANAKKALE DEVLET HASTANESİ	STAJER(BİYOKİMYA LAB.)	01.07.2009 / 10.08.2009