

**AMBALAJ SEKTÖRÜNDE KULLANILMAK ÜZERE
NANOKOMPOZİT GELİŞTİRİLMESİ**

ZEKİYE DİDEM DEMİRKAYA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MART 2013
ANKARA**

Zekiye Didem DEMİRKAYA tarafından hazırlanan “AMBALAJ SEKTÖRÜNDE KULLANILMAK ÜZERE NANOKOMPOZİT GELİŞTİRİLMESİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr.Nursel DİLSİZ

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Zakir RZAYEV

Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 07 / 03 / 2013

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Zekiye Didem DEMİRKAYA

**AMBALAJ SEKTÖRÜNDE KULLANILMAK ÜZERE NANOKOMPOZİT
GELİŞTİRİLMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Zekiye Didem DEMİRKAYA

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Mart 2013**

ÖZET

Anyonik killer sınıfından olan çift tabakalı hidroksitlerin (LDH) metal tabakaları pozitif yüklüdür ve yük dengesi ara katmanlardaki değişebilen anyonlar tarafından sağlanır. Genellikle çift tabakalı hidroksitlerin kimyasal kompozisyonu $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}(An^-)_x/n.yH_2O$ formülü ile ifade edilir. Buradaki M^{II} and M^{III} sırasıyla iki ve üç değerli metal katyonlarını ve A^n ara katmanlar arasındaki anyonları ifade eder.

Bu çalışmada Mg-Al- LDH ve dodesil sülfat iyonları ile modifiye edilen Mg-Al-LDH, Mg/Al oranı 2 ve 3 olarak birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. Daha sonra polilaktik asit (PLA)/ anyonik killerden çözelti dökme yöntemi ile nanokompozitler hazırlanmıştır.

Hazırlanan nanaokompozitlerin karakterizasyonunda temas açısı ölçümleri, yüzey enerji hesaplamaları, FTIR spektroskopisi, X-ışınımı kırınımı (XRD), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak incelenmiştir. PLA ve nanokompozitlerin oksijen gazı ve su buharı bariyer özellikleri ölçülmüştür.

Elde edilen bu veriler PLA/SDS-Mg-Al LDH (3:1) %5 nanokompoziti kil ve matrik uyumundan dolayı maksimum oksijen bariyer özelliği vermiştir. PLA'nın yapısına kil ilavesi ile polimerin oksijen bariyer özelliği %23.5 artmıştır.

Bilim Kodu : 912. 1.117

Anahtar Kelimeler : Çift katmanlı hidroksitler, Hidrotalsit, sodyum dodesil sülfat, Poli (laktik asit), Nanokompozit, Gıda ambalajları

Sayfa Adedi : 104

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

**DEVELOPMENT OF NANOCOMPOSITE FOR USE IN PACKAGING
INDUSTRY
(M.Sc.Thesis)**

Zekiye Didem DEMİRKAYA

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
March 2013**

ABSTRACT

Layered double hydroxides (LDH) are a class of anionic clays where the metal layers are positively charged and the charge balance is provided by the interlayer exchangeable anions. The chemical composition of LDHs is generally expressed with the $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}(An^-)_{x/n}.yH_2O$ formula where M^{II} and M^{III} represent divalent and trivalent metal cations, respectively, and A^{n-} represents the interlayer anion.

In this study, Mg-Al- LDH and Mg-Al LDH of modified with dodecyl sulfate (DS) ions were synthesized with Mg/Al ratio of 2 and 3 by co-precipitation method. Then, polylactide (PLA)/ anionic clays, nanocomposites were prepared by solution casting technique.

The characterization of nanocomposites prepared were investigated by using contact angle measurements, surface energy calculations, FTIR spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), atomic force microscopy (AFM) and transmission electron microscopy (TEM). Oxygen gas and water vapor barrier properties of PLA and nanocomposites were measured. It is obtained that PLA/SDS-Mg-Al LDH (3:1) %5 nanocomposite gave the maximum oxygen barrier property result due to the compatibility of clay and

polymer matrix. The clay content in PLA polymer enhanced the oxygen barrier property up to %23.5.

Science Code : 912. 1.117

Key Words : Layered double hydroxide, Hydrotalcite, Sodium dodecyl sulfate, Poly(lactic acid), Nanocomposite, Food packaging

Number of Pages : 104

Advisor : Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca ortaya çıkan her türlü probleme getirmiş olduğu bakış açısı ve yaklaşımları ile bana yol gösteren, iyi bir çalışma ortamı sağlayan değerli Hocam Prof. Dr. Nursel DİLSİZ'e;

Çalışmalarımda yardımları için Prof.Dr.Tuncer ÇAYKARA ve öğrencilerine;

Çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen her türlü değerli bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan ve manevi desteğini eksik etmeyen Burcu ŞENGÜL'e;

Temas açılı ölçümlerinde bilgi ve tecrübelerini aktaran Gözde ULTAV'a;

AFM ölçümlerindeki yardımları için Duygu ERYAŞAR'a;

Bu çalışma ve yüksek lisans öğrenimim boyunca her konuda desteğini esirgemeyen Songül AKNAR'a;

Yüksek lisans hayatım boyunca manevi desteklerini ve bilgilerini esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Selin KARACA, Selma KOÇ ve Mehmet Akif AKÇALI'ya

Tez çalışmamda oksijen ve su buharı geçirgenliği testlerinde yardımcı olan Koroza Ambalaj San. ve Tic. A.Ş.' de çalışan Gıda Güvenliği Sistem Yöneticisi Didem BOZYAYLA'ya;

Ve tüm yaşamım ve okul hayatım boyunca maddi manevi her konuda beni sonuna kadar destekleyen, hiçbir zaman yalnız bırakmayan sevgili annem, babam ve abim Onur DEMİRKAYA' ya;

Sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1.GİRİŞ.....	1
2.GENEL BİLGİLER.....	3
2.1.Kompozit Malzemeler	3
2.1.1.Kompozit malzemelerin kullanımının avantajları	3
2.1.2. Kompozit malzemelerin kullanımının dezavantajları.....	4
2.2.Polimer Nanokompozitler.....	4
2.2.1.Polimer nanokompozitlerin bileşenleri	5
2.2.2.Polimer nanokompozit hazırlama metodları.....	6
2.3.Biyobozunur Polimerler.....	10
2.3.1. Biyobozunur polimerlerin üretim yöntemlerine göre sınıflandırılması.....	11
2.4.Nanokompozit Ambalaj Malzemeleri.....	13
2.5.Polilaktik Asit (PLA).....	15
2.6.Çift Katmanlı Hidroksitler (LDHs).....	18
2.6.1.Çift katmanlı hidroksitlerin yapısı	18
2.6.2.Çift katmanlı hidroksitlerin sentez yöntemleri	20

Sayfa

2.6.3.Çift katmanlı hidroksitlerin uygulama alanları.....	24
2.7.Polimer Nanokompozit Filmlerin Ve Killerin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler.....	26
2.7.1.FT-IR spektroskopisi.....	26
2.7.2.X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi.....	27
2.7.3. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM).....	29
2.7.4.Atomik kuvvet mikroskobu (AFM).....	30
2.7.5.Oksijen geçirgenliği.....	31
2.7.6.Su buharı geçirgenliği.....	33
2.7.7.Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC).....	33
2.7.8. Yüzey ıslanabilirliğinin karakterizasyonu.....	34
2.8.Literatür Araştırması.....	39
3.DENEYSEL YÖNTEM.....	43
3.1.Kullanılan Malzemeler.....	43
3.2.Deneyde Kullanılan Cihazlar.....	43
3.3.Mg-Al Çift Tabakalı Yapının Üretilmesi.....	44
3.4.SDS-Mg-Al Çift Tabakalı Yapının Üretilmesi.....	45
3.5.Nanokompozit Üretimi.....	46
3.6. Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar.....	48
4.DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	50
4.1.Kimyasal Yapı Karakterizasyonu.....	50
4.1.1. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi sonuçları.....	50
4.1.2. FT-IR spektroskopisi analiz sonuçları.....	51
4.1.3. X-ışını kırınımı (XRD) analiz sonuçları.....	58
4.2.Yüzey Islanabilirliği Karakterizasyonu.....	64

	Sayfa
4.2.Yüzey Islanabilirliği Karakterizasyonu.....	64
4.2.1.Temas aç ı ölçümleri	64
4.2.2.Yüzey enerji hesaplamaları.....	68
4.3.Yüzey Karakterizasyonu.....	74
4.3.1. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) sonuçları.....	74
4.4.Termal Karakterizasyon.....	77
4.4.1. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) sonuçları.....	77
4.5.Geçirgenlik Karakterizasyonu.....	80
4.5.1.Oksijen geçirgenliği sonuçları.....	80
4.5.2.Su buharı geçirgenliği sonuçları.....	83
5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	85
KAYNAKLAR.....	87
EKLER.....	92
EK-1 Nanokompozit ve killerin XRD desenleri	93
EK-2 Saf PLA ve nanokompozitlerin su, formamid ve diiyodomethan temas aç ı değ erleri.....	99
EK-3 Nanokompozit film üretiminin örnek hesaplaması.....	103
ÖZGEÇMİŞ.....	104

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. PLA' nın fiziksel ve mekanik özellikleri.....	17
Çizelge 2.2. Su, formamit, diiyodametan ve etilen glikol sıvılarının serbest yüzey enerjilerinin, asidik bazik bileşenlerinin değerleri.....	39
Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan malzemeler	43
Çizelge 3.2. Elde edilen kil ve nanokompozitlerin kodlanması	48
Çizelge 4.1. Killerin yapısında bulunan katmanlar arasındaki mesafe	62
Çizelge 4.2. Saf PLA, PLA/LDH (3:1) ve PLA/SDS-LDH(3:1) nanokompozit malzemeler için temas açısı değerleri.....	69
Çizelge 4.3. Saf PLA, PLA/LDH (2:1) ve PLA/SDS-LDH(2:1) nanokompozit malzemeler için temas açısı değerleri.....	71
Çizelge 4.4. Saf PLA ve %3 kil içeren nanokompozit filmlerin yüzey pürüzlülük değerleri.....	76
Çizelge 4.5. Saf PLA ve PLA/Mg-Al LDH (3:1) nanokompozitlerin DSC verileri	78
Çizelge 4.6. Saf PLA ve nanokompozitlerin oksijen geçirgenlik değerleri.....	80

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Çözelti harmanlama yönteminin şematik gösterimi.....	6
Şekil 2.2. Yerinde polimerizasyon yönteminin şematik gösterimi.....	7
Şekil 2.3. Eriyik karıştırma yöntemi.....	8
Şekil 2.4. Biyobozunur ambalajlama malzemesinin doğal biyolojik çevrimi.....	11
Şekil 2.5. Polilaktik asitin yapısı.....	16
Şekil 2.6. Laktik asitin çeşitli yapıları	16
Şekil 2.7. Çift katmanlı hidroksitlerin iç yapısı.....	19
Şekil 2.8. Hidrotalsit mineralinin kristal yapısı.....	20
Şekil 2.9. İyon değişim reaksiyonun şematik yapısı.....	22
Şekil 2.10. Çift katmanlı hidroksitlerin temel endüstriyel uygulamaları.....	24
Şekil 2.11. (a) Bir kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi ve (b) kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi.....	28
Şekil 2.12. AFM sistemi ve denge çubuğunun şematik görünüşü.....	31
Şekil 2.13. DSC termogramı.....	34
Şekil 2.14. Sıvının, katı yüzeyle yaptığı üçlü temas çizgisi.....	35
Şekil 2.15. a) Hidrofilik ve b) süperhidrofobik bir yüzeyin su damlası ile yaptığı temas açısı görünüşü.....	36
Şekil 2.16. Kohezyon ve adezyon kuvvetleri.....	36
Şekil 2.17. Owens/Wendt yöntemi ile hesaplanan yüzey gerilim karakterleri.....	38
Şekil 3.1. Mg-Al LDH üretiminin şematik gösterimi.....	45
Şekil 3.2. SDS-Mg-Al LDH üretiminin şematik gösterimi.....	46

Şekil	Sayfa
Şekil 3.3. Nanokompozit film üretiminin şematik gösterimi.....	47
Şekil 4.1. Mg-Al LDH (3:1) için yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu 100 nm ölçekli görüntüsü.....	50
Şekil 4.2. Mg-Al LDH (3:1) için yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu 50 ve 10 nm ölçekli görüntüsü.....	50
Şekil 4.3. (a) 3:1 Mg-Al LDH ve (b) 3:1 SDS-Mg-Al LDH killerine ait FTIR spektrumu ($4000-1000\text{ cm}^{-1}$).....	51
Şekil 4.4. (a) 3:1 Mg-Al LDH ve (b) 3:1 SDS-Mg-Al LDH killerine ait FTIR spektrumu ($1000-500\text{ cm}^{-1}$).....	52
Şekil 4.5. a) Mg-Al LDH (3:1) ve b) Mg-Al LDH (2:1) killerin FTIR spektrumları.....	53
Şekil 4.6. a) SDS-Mg-Al LDH (3:1) ve b) SDS-Mg-Al LDH (2:1) killerin FTIR spektrumları.....	54
Şekil 4.7. a) Saf PLA ve b)%1, c)%3, d)%5, e)%10 konsantrasyonlardaki PLA/Mg- Al LDH (3:1) nanokompozit numunelerine ait FTIR spektrumu.....	55
Şekil 4.8. a) Saf PLA ve b)%1, c)%3, d)%5, e)%10 konsantrasyonlardaki PLA/SDS- Mg-Al LDH (3:1) nanokompozitlerine ait FTIR spektrumu.....	56
Şekil 4.9. a) Saf PLA ve b)%1, c)%3, d)%5, e)%10 PLA/ SDS-Mg-Al LDH (2:1) kompozitlerinin FTIR spektrumları.....	56
Şekil 4.10. a) Saf PLA ve b) Artan konsantrasyon oranlarında PLA/Mg-Al LDH (2:1) nanokompozitlerin FTIR spektrumları.....	57
Şekil4.11. Saf PLA filmin XRD deseni.....	58
Şekil 4.12. (a) Mg-Al LDH (3:1) ve (b) SDS-Mg-AL LDH(3:1) killerin XRD desenleri.....	59
Şekil 4.13. a)%10, b)%3, c)%1 konsantrasyonlardaki PLA/Mg-Al LDH (3:1) nanokompozitleri, d) Saf PLA ve e) Mg-Al LDH (3:1) kiline ait XRD desenleri.....	60

Şekil	Sayfa
Şekil 4.14. a)%10, b)%3, c)%1 konsantrasyonlardaki PLA/SDS-Mg-Al LDH (3:1) nanokompozitleri, d) Saf PLA ve e) SDS-Mg-Al LDH (3:1) kiline ait XRD desenleri.....	60
Şekil 4.15. (a) Mg-Al LDH (2:1) ve (b) SDS-Mg-AL LDH (2:1) killerin XRD desenleri.....	61
Şekil 4.16. a)%10, b)%3, c)%1 konsantrasyonlardaki PLA/SDS-Mg-Al LDH (2:1) nanokompozitlerine ait XRD desenleri.....	63
Şekil 4.17. a)%1, b)%3, c)%10 konsantrasyonlardaki PLA/Mg-Al LDH (2:1) nanokompozitlerine ait XRD desenleri.....	63
Şekil 4.18. Saf PLA ve PLA/ Mg-Al LDH (3:1) kompozitlerin deiyonize su ile yaptığı temas açısı değerleri.....	64
Şekil 4.19. a)Saf PLA, PLA/Mg-Al LDH (3:1) sırasıyla %1, %3,%5, %10 nanokompozitlerin deiyonize su ile yaptığı temas açısı görüntüleri.....	65
Şekil 4.20. Saf PLA ve PLA/SDS-Mg-Al LDH (3:1) kompozitlerin deiyonize su ile yaptığı temas açısı değerleri.....	65
Şekil 4.21. a)Saf PLA, PLA/SDS-Mg-Al LDH (3:1) sırasıyla %1, %3,%5, %10 nanokompozitlerin deiyonize su ile yaptığı temas açısı görüntüleri.....	66
Şekil 4.22. Saf PLA ve PLA/ Mg-Al LDH (2:1) nanokompozitlerin deiyonize su ile yaptığı temas açısı değerleri.....	66
Şekil 4.23. Saf PLA ve PLA/SDS- Mg-Al LDH (2:1) kompozitlerin deiyonize su ile yaptığı temas açısı değerleri.....	67
Şekil 4.24. Saf PLA, PLA/Mg-Al-LDH (3:1) ve PLA/SDS-Mg-Al-LDH(3:1) nanokompozitlerin toplam yüzey enerji grafiği.....	68
Şekil 4.25. Saf PLA, PLA/Mg-Al-LDH (3:1) ve PLA/SDS-Mg-Al-LDH (3:1) nanokompozitlerin dispers yüzey enerji grafiği.....	70
Şekil 4.26. Saf PLA, PLA/Mg-Al-LDH (3:1) ve PLA/SDS-Mg-Al-LDH (3:1) nanokompozitlerin polar yüzey enerji grafiği.....	70
Şekil 4.27. Saf PLA, PLA/Mg-Al-LDH (2:1) ve PLA/SDS-Mg-Al-LDH (2:1) nanokompozitlerin toplam yüzey enerji grafiği.....	72
Şekil 4.28. Saf PLA, PLA/Mg-Al-LDH (2:1) ve PLA/SDS-Mg-Al-LDH (2:1) nanokompozitlerin polar yüzey enerji grafiği.....	72

Şekil	Sayfa
Şekil 4.29. Saf PLA, PLA/Mg-Al-LDH (2:1) ve PLA/SDS-Mg-Al-LDH (2:1) nanokompozitlerin dispers yüzey enerji grafiği.....	73
Şekil 4.30. Saf PLA filmin AFM görüntüsü.....	74
Şekil 4.31. PLA/LDH (2:1) %3 nanokompozitin AFM görüntüsü.....	75
Şekil 4.32. PLA/SDS-LDH (2:1) %3 nanokompozitin AFM görüntüsü.....	75
Şekil 4.33. PLA/LDH (3:1) %3 nanokompozitin AFM görüntüsü.....	76
Şekil 4.34. PLA/SDS-LDH (3:1) %3 nanokompozitin AFM görüntüsü.....	76
Şekil 4.35. PLA/LDH 3:1 %1 Nanokompozitin DSC eğrisi	78
Şekil 4.36. PLA/LDH 3:1 %3 Nanokompozitin DSC eğrisi.....	79
Şekil 4.37. PLA/LDH 3:1 %10 Nanokompozitin DSC eğrisi.....	79
Şekil 4.38. Saf PLA filmi, PLA/Mg-Al LDH (2:1) %1 ve PLA/Mg-Al LDH (2:1) %5 nanokompozitlerin oksijen geçirgenlik değerleri.....	81
Şekil 4.39. Saf PLA filmi, PLA/Mg-Al LDH (3:1) %1 ve PLA/Mg-Al LDH (3:1) %5 nanokompozitlerin oksijen geçirgenlik değerleri.....	81
Şekil 4.40. Saf PLA filmi, PLA/SDS-Mg-Al LDH (2:1) %1 ve PLA/SDS-Mg-Al LDH 2:1 %5 nanokompozitlerin oksijen geçirgenlik değerleri.....	82
Şekil 4.41. Saf PLA filmi, PLA/SDS-Mg-Al LDH 3:1 %1 ve PLA/SDS-Mg-Al LDH 3:1 %5 nanokompozitlerin oksijen geçirgenlik değerleri.....	82
Şekil 4.42. Saf PLA filmi ve PLA/Mg-Al LDH (2:1) %1 ve PLA/Mg-Al LDH (2:1) %5 nanokompozitlerin su buharı geçirgenlik değerleri.....	83
Şekil 4.43. Saf PLA filmi ve PLA/Mg-Al LDH (2:1) %1 ve PLA/Mg-Al LDH (3:1) %1 nanokompozitlerin su buharı geçirgenlik değerleri.....	84

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
Å	Angstrom
°C	Derece Celcius
d	Atom düzlemleri arasındaki uzaklık
h	Planck sabiti
E	Enerji
T _c	Kristalleşme sıcaklığı, °C
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı, °C
T _m	Erime sıcaklığı, °C
γ	Yüzey Gerilimi
λ	Işın dalga boyu
θ	Temas Açısı
θ	X ışınlarının atom düzlemine çarpma açısı (XRD analiz yöntemi)
ΔH _c	Kristalleşme entalpisi (J/gr)
ΔH _m	Erime entalpisi (J/gr)

Kısaltmalar**Açıklama****AFM**

Atomik Kuvvet Mikroskobu

DS

Dodesil sülfat iyonları

DSC

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri

FTIR

Fourier transform infrared

LDH

Çift katmanlı hidroksitler

Mg-Al LDH (2:1) $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ içerikli anyonik kil**Mg-Al LDH (3:1)** $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ içerikli anyonik kil**PLA**

Polilaktikasit

SDS

Sodyum dodesil sülfat

SDS- Mg-Al LDH (2:1) $\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{0.25}(\text{OH})_2(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3)_{0.25}$ içerikli modifiye edilmiş kil**SDS- Mg-Al LDH (3:1)** $\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}(\text{OH})_2(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3)_{0.25}$ içerikli modifiye edilmiş kil**TEM**

Geçirimli elektron mikroskobu

XRD

X-ışınları difraktometresi spektrometresi

1.GİRİŞ

Polietilen, polipropilen, polivinil klorür her yıl toplam olarak 250 milyon ton civarında üretilmekte ve bunların % 30'u paketlenme malzemesi olarak kullanılıp hemen atık olarak çöp toplama alanlarında toplanmaktadır. Atık hale geldikten sonra bu polimer malzemenin toprakta fiziksel olarak doğal ortamda tamamen parçalanması 10 yılları aşkın bir süreyi bulmaktadır. Yenilenebilen kaynaklardan elde edilen biyoplastikler, petrol ya da doğal gazdan elde edilen sık kullanılan ticari polimerlerin var olduğu plastik endüstrisinde yer bulmaya başlamıştır. Özellikle son yıllarda, biyoplastiklerin hammadde yelpazesi hızlı bir biçimde gelişmiştir. Bu malzemelerin çok çeşitli uygulama alanları vardır. Örneğin, bazı meyve ve sebzelerin ambalajlanmasında su buharı geçirebilen PLA (polilaktik asit) film tercih edilebilmektedir.

Gıdaların ambalajlanması, gıdanın raf ömrünün uzatılması ve kalitesinin korunması için çok önemlidir. Gıda ambalajı gıdayı dış etkenlere karşı korumakta, oksijen, su buharı, karbon dioksit gibi gazların gıdaya geçiş hızını azaltmakta veya kontrol altına almaktadır. Gıdaların raf ömrü; ürünün özellikleri, üretim koşulları ve ambalaja bağlı olarak değişmektedir. Ambalaj malzemelerinin su buharı geçirgenliği, ışık geçirgenliği ve oksijen geçirgenliği gibi bariyer özellikleri gıdaların raf ömrünün uzatılması için çok önemlidir. Oksijen, gıdalarda yağların oksidasyonu, enzimsel kararma, mikroorganizma gelişmesi gibi birçok bozulma reaksiyonuna neden olmaktadır. Birçok gıda raf ömrünün uzun olması için oksijen geçirgenliği az olan ambalaj malzemesine ihtiyaç duymaktadır.

Biyobozunur polimerler atık sorununu azalttığı için tercih edilmektedir. Bununla birlikte bariyer ve mekanik özellikleri diğer plastiklere göre daha zayıftır. Nano parçacıkların biyobozunur plastiklere entegre edilmesiyle, tamamen farklı özelliklerde yeni malzemeler geliştirilmektedir.

Son yıllarda polimer/çift katmanlı hidroksit (LDH) kompozitler, inorganik bileşiklerin polimer matrisinde yüksek derecede dağılması nedeniyle termal, mekanik

ve optik özellikleri büyük ilgi çekmektedir. Birçok alanda LDH hakkında araştırmalar yapılmaktadır.

Bu çalışmada mekanik özellikleri yüksek biyobozunur ambalaj malzemesi elde edilmesi hedeflenmiştir. Öncelikle, Mg-Al LDH ve SDS-Mg Al LDH killeri molar oranı 3:1, 2:1 oranında birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenip daha sonra polilaktik asite takviye edilerek çözelti dökme yöntemiyle nanokompozit elde edilmiştir. Elde edilen bu killerin ve nanokompozitin karakterizasyonu yapılmıştır. Karakterizasyon için; yüzey enerjisi analizleri için temas açısı ölçümleri, XRD, FTIR, TEM, DSC, AFM, oksijen ve su buharı geçirgenlik testleri gerçekleştirilmiştir.

2.GENEL BİLGİLER

2.1.Kompozit Malzemeler

Kompozit malzeme tanımı, temel olarak iki veya daha fazla malzemenin bir arada kullanılmasıyla oluşturulan ve meydana geldiği malzemelerden farklı özelliklere sahip yeni tür malzemeleri belirtmek için kullanılmaktadır. Genel olarak ise kompozit malzeme denildiğinde elyaf ile güçlendirilmiş plastik esaslı malzemeler anlaşılmaktadır. İlk modern sentetik plastiklerin 1900'lerin başında geliştirilmesinin ardından, 1930'ların sonunda plastik malzemelerin özellikleri diğer malzeme çeşitleri ile boy ölçüşür düzeyde gelişmeye başlamıştır. Kolay biçim verilebilir olması, metallere oranla düşük yoğunlukta olması, üstün yüzey kalitesi ve korozyona karşı dayanımı plastiğin yükselmesindeki en önemli özelliklerdir. Birçok üstün özelliğinin yanı sıra, sertlik ve dayanıklılık özelliklerin düşük olması plastik malzemelerin güçlendirilmesi için çalışmalar yapılmasına neden olmuştur. Bu eksikliğin giderilmesi amacıyla 1950'li yıllerde polimer esaslı kompozit malzemeler geliştirilmiştir. Kompozitler, özellikle polimer kompozitler yüksek mukavemet, boyut ve termal kararlılık, sertlik, aşınmaya karşı dayanıklılık gibi özellikleriyle pek çok avantajlar sunarlar. Ayrıca kompozit malzemeler dayanıklılık ve sertlik yönünden metallerle yarışabilecek olmasına rağmen çok daha hafiftirler.

2.1.1.Kompozit malzemelerin kullanımının avantajları

- Farklı mekanik özellikler elde etmek için farklı birleşimlerde kompozit malzeme inşa edilebilir.
- Yüksek dayanıklılık/ yoğunluk oranı vardır.
- Yüksek modülüs/ağırlık oranı vardır.
- Kompozit malzemeler kimyasallara, korozyona ve hava şartlarına dayanıklıdır.
- Karmaşık parçaların tek olarak üretilebilmesinden dolayı parça sayısının azalmasını sağlarlar. Böylece üretim süresi kısalmaktadır.

2.1.2.Kompozit malzemelerin kullanımının dezavantajları

- Hammaddenin pahalı olmasıdır.
- Kompozitler kırılğan malzeme olmalarından dolayı kolaylıkla zarar görürler, onarılmaları yeni problemler yaratabilir.
- Malzemenin kalitesi üretim yöntemlerinin kalitesine bağlıdır, standartlaşmış bir kalite yoktur.
- Malzemelerin sınırlı raf ömürleri vardır. Bazı tür kompozitlerin soğutularak saklanması gerekmektedir.
- Kompozitler onarılmadan önce çok iyi olarak temizlenmeli ve kurutulmalıdır. Bazı durumlarda bu zor olabilir.
- Bazı kurutma teknikleri uzun zaman alabilmektedir [1].

2.2.Polimer Nanokompozitler

Polimerlerin farklı türde doğal ya da sentetik dolgu maddeleri ile harmanlanması işlemi, ekonomikliği ve kolaylığı nedeniyle kompozit malzemeler olarak tanımlanan yeni malzemelerin üretiminde en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Elde edilen polimer kompozit malzemelerin, uzun yıllardır hem endüstriyel amaçlı kullanımları bilinmekte hem de bilimsel olarak üretim süreçleri ve yapısal özelliklerinin incelenmesi süregelmektedir. Kompozit malzemelerin yeni bir sınıfı olan nanokompozitler seramik, metal, plastik gibi genel malzeme grupları için, moleküler seviyede yapısı düzenlenmiş kompozit malzemelerin isimlendirilmesinde kullanılmakta ve en az biri nanometre (10^{-9} m) seviyesinde boyutlara sahip, farklı yapıdaki iki veya daha fazla fazın bileşimi olarak tanımlanmaktadır.

Polimer nanokompozit olarak adlandırılan malzeme grubu ise; polimer içerisinde dağıtılmış nano boyutlu organik ya da anorganik, doğal ya da sentetik ikinci bir faz veya katkı/dolgu (tanecik, elyaf, tabaka vs.) maddesi gibi yapılar içeren plastik kompozitleri tanımlamakta ve ayrıca “nano dolgulu polimer kompozitler” ya da “anorganik-organik hibrit malzemeler” olarak da adlandırılmaktadır.

Polimer nanokompozitlerin geliştirilmesi ile birlikte, konvansiyonel dolgular (cam elyafı, kalsit, karbon siyahı vb.) ile hazırlanan plastik kompozit malzemelerde karşılaşılan bazı problemler de büyük ölçüde ortadan kaldırılmıştır. Bu bakımdan polimer nanokompozitlerin ticari kompozit ürün tasarımındaki önemi hızla artmaktadır.

Polimer nanokompozitlerin üstün fiziksel özellikleri yanında endüstriyel/ticari polimer işleme yöntemleri ile kolaylıkla şekillendirilebilir olmaları ve genellikle yüksek yoğunluklu olan anorganik kompozit dolgu maddelerinden çok az miktarlarda kullanılması sebebiyle konvansiyonel kompozitlere göre çok daha hafif malzemeler üretilebilmesi de, bu yeni malzemelerin diğer önemli üstünlüklerindendir.

2.2.1. Polimer nanokompozitlerin bileşenleri

Termoplastik ya da termoset polimerlerin nano boyutlu dolgu maddeleri ile harmanlanarak hazırlanan nanokompozitler başlıca üç ana bileşenden oluşur. Bunlar;

- Matris (asıl malzeme oluşturan polimer)
- Nano boyutlu dolgu/katkı maddesi
- Uyumlaştırıcı (bazı durumlarda polimer fazı ile dolgu maddesi arasında ara yüzey etkileşimleri sağlamak ya da bu etkileşimleri arttırmak amacıyla kullanılan madde).

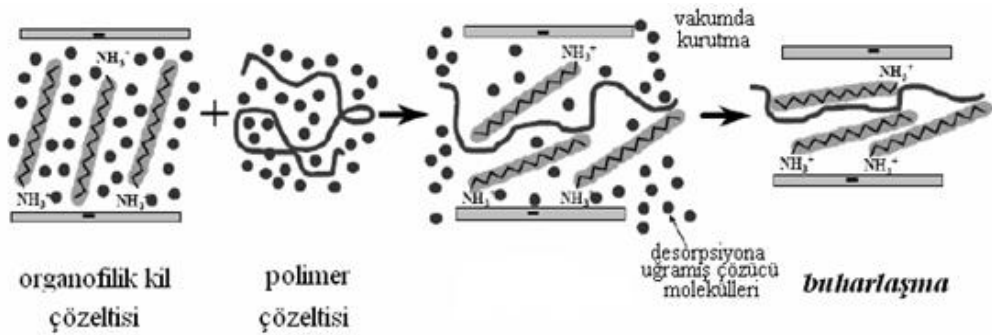
Polimer nanokompozitlerin bileşenleri arasındaki etkileşimler ve uyumluluk, nanokompozit ürünlerin şekillendirilmesi ve bu malzemelerin fiziksel performansları üzerinde de doğrudan etkilidir. Bu anlamda, polimer nanokompozitlerde, farklı yapıdaki bileşenler için, “polimer-dolgu”, “polimer-uyumlaştırıcı” ve “uyumlaştırıcı-dolgu” arasındaki etkileşimlerin bilinmesi, malzemenin yapısal, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesinde oldukça önemlidir. Bunların yanında dolgu olarak kullanılan malzemenin tanecikleri arasında da fiziksel etkileşimler (dolgu-dolgu etkileşimi) mevcuttur ve tüm bu etkileşimlerin toplamı, polimer nanokompozitin mikro yapısının oluşumunu belirler [2].

2.2.2. Polimer nanokompozit hazırlama metodları

Polimer/kil nanokompozitlerini hazırlamak için dört yöntem kullanılır. Bunlar; eriyik halde karıştırma yöntemi, in-situ polimerizasyonu, çözelti ortamında hazırlama yöntemleri ve sol-jel tekniğidir.

Çözelti Ortamında Hazırlama

Çözeltiden nanokompozit hazırlamada; kil, polimerin çözülebileceği bir çözücü içerisinde dağıtılır. Kil tabakaları arasındaki etkileşimler zayıf olduğu için dağılım kolay gerçekleşir. Daha sonra polimerin bu tabakalar arasına adsorplanması sağlanır ve çözücünün buharlaştırılması ile polimer nanokompozit elde edilmiş olur. Bu yöntem genelde epoksi-kil nanokompozitleri sentezlenirken kullanılan bir yöntemdir. Dezavantajı ise kullanılan çözücünün miktarının fazla olmasıdır.

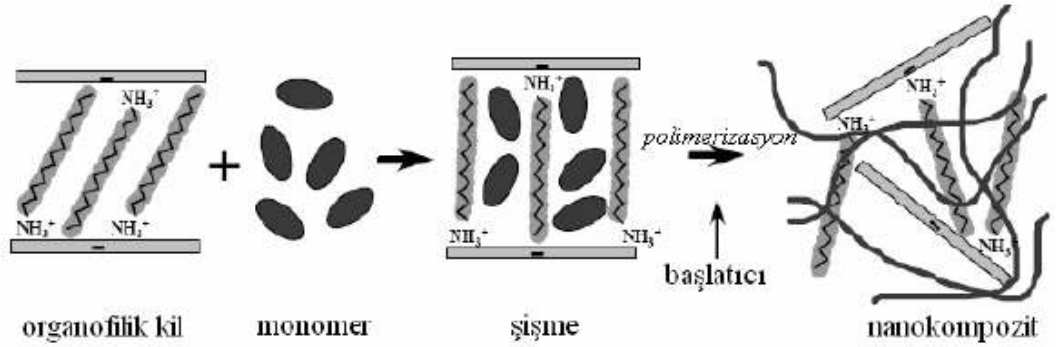


Şekil 2.1. Çözelti harmanlama yönteminin şematik gösterimi

Çözelti harmanlama yönteminin şematik gösterimi Şekil 2.1.'de gösterilmiştir. Şekil 2.1.'de görüldüğü üzere polimerin çözünmüş halde bulunduğu çözücü sistemlerinde silikat tabakaları da şişmiş durumdadır. Polimer çözeltisi ve tabakalı silikat çözeltileri bir araya getirildiği zaman polimer zincirleri kil tabakaları arasına girerek çözücü molekülleri ile yer değiştirirler.

Yerinde (In-Situ) Polimerizasyon Yöntemi

Yerinde polimerizasyon yöntemi ilk defa Toyota grubu tarafından ϵ -kaprolaktam monomeri ile kilden Nylon-6 nanokompoziti üretilirken kullanılmıştır. Bu teknik termoset polimer matrisinde nanokompozit oluşturulmasında en etkili yöntem olarak belirlenmiştir. Elde edilen nanokompozitin ısıl deformasyon sıcaklığı normal polimere göre yaklaşık 87 °C kadar artmıştır. Bu yöntem çözeltide harmanlama yöntemine benzemekle beraber ondan ayrılan yanı çözücünün rolünün polar haldeki monomere geçmesidir. Kısacası, nano boyuttaki partiküller, monomer içerisinde dağılırlar ve sonuçta oluşan karışım standart polimerleşme yöntemleriyle polimerleştirilir. Polimerizasyon reaksiyonları kil tabakaları arasında gerçekleşir ve kil tabakalarının birbirlerinden ayrılma olasılığı artar. Yerinde polimerizasyon yönteminin şematik gösterimi Şekil 2.2.'de gösterilmiştir.



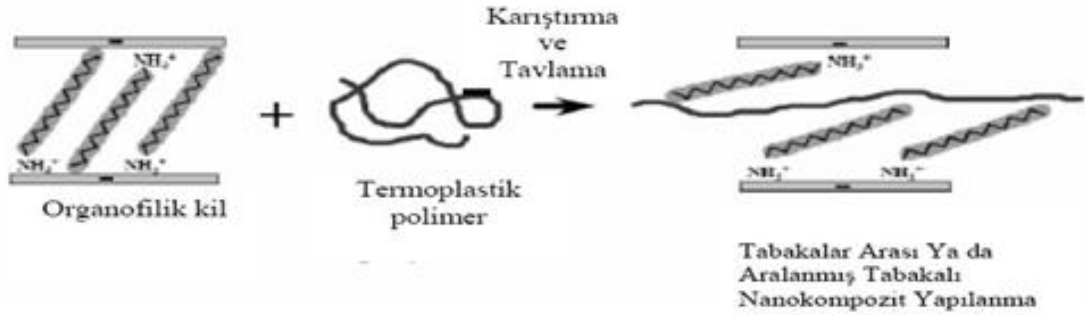
Şekil 2.2. Yerinde polimerizasyon yönteminin şematik gösterimi

Şekil 2.2.'de görüleceği üzere yerinde polimerizasyon yönteminde tabakalı silikat, monomer içerisinde şişmiş hale gelir ve monomer, tabakalar arasında polimerleşmeye başlar, böylece nanokompozit oluşmuş olur. Polimerleşme ısı ya da radyasyon ile uygun bir başlatıcı yardımıyla başlar [3].

Eriyik Halde Karıştırma Yöntemi (Melt Blending)

Eriyik karıştırma yöntemi, yumuşama noktasının üzerinde ısıtılmış polimerin paralel kuvvet uygulanarak tabakalı silikat ile karıştırma işlemidir (Şekil 2.3.). Bu işlem

sırasında polimer zincirleri kil tabakaları arasına girer. Polimer nanokompozit elde etmek için birçok yöntem olmasına rağmen, çift vidalı ekstruderlerde eriyik akış yöntemi kullanılarak yapılan nanokompozitler silikat tabakalarının daha iyi dağılmasını sağlamaktadır.



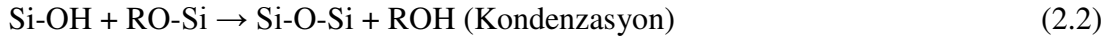
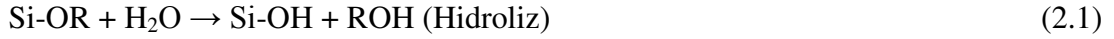
Şekil 2.3. Eriyik karıştırma yöntemi

Son zamanlarda polimer/kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında kullanılan en yaygın bir yöntem eriyik karıştırma yöntemidir. Çünkü çözücü ile hazırlanan nanokompozitlerde, killer çözücüyü çok fazla absorbladıkları için polimerler kil tabakaları arasına rahat giremez. Kil tabakaları arasına giren polimerler çözücü moleküllerinin ortamdaki çıkmasına neden olurlar. Çıkan çözücü molekülleri sistem içinde gezerek sistemin entropisinin değişmesine neden olurlar.

Eriyik halde karıştırma yönteminde iki zorluk söz konusudur; uygun tabaka aralığı için yüzey aktif madde (kilin modifikasyonu) ve polimer /kil dağılımının homojen olması için gerekirse uyumlaştırıcı kullanılmalıdır [4].

Sol-gel Tekniği

Sol-gel prosesi tozsuz cam ve seramik üretiminde yıllarca kullanılmıştır. Hibrid organik-inorganik bileşiklerin senteziyle kimyasal sensörlerin, optik cihazların, fonksiyonallaştırılmış kaplamaların ve biyosensörlerin geliştirilmesinde etkili olmuştur. Sol-gel prosesi genel olarak "R"nin bir alkil grubu olduğu ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \dots$), metal alkoksit $\text{M}(\text{OR})_3$ prekürsörleri içerir. Bu prekürsörlerin hidroliz ve kondenzasyonu bir oksit ağına oluşmasına neden olur:



Toplam reaksiyonu şu şekilde yazabiliriz:



Sol-gel prosesinde ilk adım, genellikle kontrollü asid veya baz katalizörüyle kolloidal bir süspansiyonun (sol) oluşumudur ve alkol veya diğer hidrolitik olmayan çözücülerde metal alkoksit prekürsörlerinin kısmi kondenzasyonudur. İleri kondenzasyon bileşenlere, pH ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak kolloidal partiküllerin dispersiyonuna veya viskoz bir jel oluşumuna neden olabilir. Yüksek H₂O/Si oranında bazik katalizörle yüksek kondenzasyon olurken, düşük H₂O/Si oranında asid katalizörüyle hidroliz az dallanmış polimer sollar verir [5].

Sol-jel Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları

Avantajlar: Düşük sıcaklıklarda çalışılabilmesi, saf maddelerin sıvı çözeltilerinin kullanılabilmesi, düşük sıcaklıkların kullanılmasıyla yüksek sıcaklıklarda buharlaşmadan doğacak kayıpların engellenmesi, çalışma için basit kaplar ve ortam için atmosferik şartların yeterli olması, organik çözücülerin kullanılabilmesi, solların viskozitelerinin düşük olmasından dolayı ince kaplama filmlerinin hazırlanmasını kolaylaştırır.

Dezavantajlar: Saf madde kullanıldığından hammadde pahalıdır, jelleşme sırasında veya jellerin kurutulması sırasında büyük büzülmenin meydana gelmesi, oksit ağında çok fazla gözenegin bulunması, bunların kontrol edilemediğinde büyük sorunlara yol açması, istenmeyen fakat ortamda oluşabilen hidroksil ve organik kalıntılarının ayrılmasının zorluğudur [6].

2.3.Biyobozunur Polimerler

American Society for Testing Materials (ASTM) tarafından yapılan tanıma göre, biyobozunur polimerler, doğada bulunan bakteri, mantar, alg, maya ve diğer mikroorganizmaların etkisi ile çözünebilen polimerlere denir.

Biyobozunur polimerler ikiye ayrılır;

- Doğal olarak canlı organizma tarafından üretilen selüloz, nişasta, deri, çitin, çitosan, bakteriyel polyester vb.
- Sentetik olarak üretilen ama biyobozunurluğu kanıtlanmış poli (laktik asit) (PLA), poli (ε-kaprolakton) (PCL), poli (glikolik asit) (PGA).

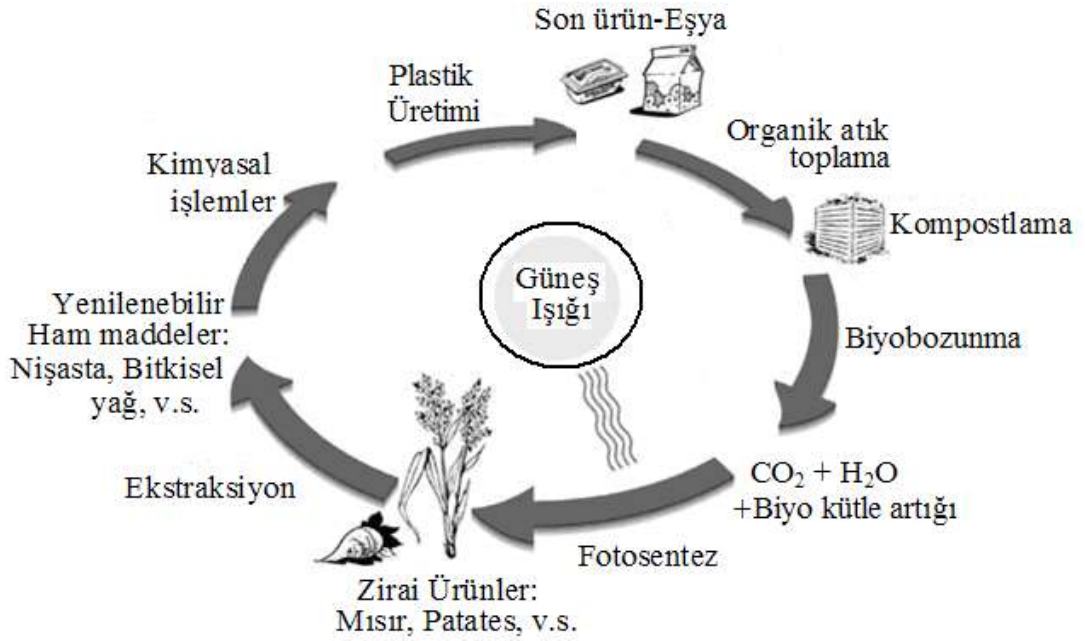
Biyobozunmanın gerçekleşmesi için temel olarak üç ana koşulun sağlanması gerekir. Bu koşullar organizma, substrat ve çevre etkisidir. Bunlardan herhangi biri sağlanamadığı zaman biyobozunma gerçekleşemez [7].

Biyobozunur polimerlerin bozunma prosesi karmaşıktır ve 2 aşamadan meydana gelir;

I. Aşama: Ürünün fiziksel, ısı veya mekaniksel olarak bozunmasıdır. Mekaniksel nedenlerle kırılma şeklinde, UV radyasyonla kimyasal olarak, mikrobiyolojik veya kemirgen canlılar tarafından biyolojik olarak parçalanabilir. Bu aşamada ürün veya malzeme küçük parçalar haline gelir.

II. Aşama: Biyobozunmadır. Bu aşama mikroorganizma enzimleri etkisiyle gerçekleşir ve sonuçta malzeme karbondioksit, metan, su ve biyolojik kütleye dönüşerek mineralize olur [8].

Biyobozunur ambalajlama malzemesinin doğal biyolojik çevrimi Şekil 2.4.'de verilmiştir [7].



Şekil 2.4. Biyobozunur ambalajlama malzemesinin doğal biyolojik çevrimi

2.3.1. Biyobozunur polimerlerin üretim yöntemlerine göre sınıflandırılması

a) Birinci Nesil Biyobozunur Polimerler: Alçak yoğunluklu polietilen (LDPE) ile birlikte %5-20 nişasta ve pro-oksidatif ve oto-oksidatif katkı maddelerinden oluşmuştur. Bunlar ekstrüzyon işlemi sırasında karıştırılır. Nişasta herhangi bir kimyasal etkileşim olmadan LDPE matrisinde homojen olarak dağıtılır. Nişastanın mikrobiyal enzimlerle biyobozunumu sonucunda LDPE'nin mekanik özelliklerinde kayıplar ortaya çıkar ve LDPE oksijen ile kimyasal bozunmaya uğrar. Birinci nesil polimerlerin toprakta bozunma süreleri 3-5 yıl kadardır.

b) İkinci Nesil Biyobozunur Polimerler: İkinci nesil ürünler, etilen akrilikasit (EAA), polivinil alkol (PVOH) ve vinilasetat (VA) gibi hidrofilik kopolimer ilave edilmiş alçak yoğunluklu polietilen (LDPE) ve jelatinize edilmiş nişastadan (%40-75) meydana gelmiştir. Nişastanın bozunması 40 günde tamamlanmasına rağmen, filmin tümünün bozunması için en az 2-3 yıla gerek vardır.

c) Üçüncü Nesil Biyobozunur Polimerler: Üçüncü nesil ürünler tamamen biyobazlı materyallerdir ve üretim yöntemlerine göre 3'e ayrılırlar.

1-Biyokütleden doğrudan doğruya ekstrakte edilen polimerler: Bitkisel ve hayvansal ürünlerden elde edilirler. Selüloz, nişasta ve kitin gibi polisakkaritler ile kazein, peynirsuyu proteinleri, kollajen, soya proteinleri örnek olarak verilebilir. En yaygın olarak kullanılan gıda ambalaj materyalleri selüloz esaslı kâğıt ve kartondur.

2-Biyokütle monomerlerinden klasik kimyasal sentez ile üretilen polimerler: Biyoesaslı yapılardan üretilen biyopoliesterler arasında polilaktik asit (PLA) , ticari potansiyeli en fazla olan hammaddedir ve günümüzde oldukça büyük boyutta üretim yapılmaktadır. Genellikle mısır nişastası ve laktik asidin polimerizasyonu ile polilaktik asit elde edilmektedir. Bu polimer enzimatik ve kimyasal hidrolizasyona duyarlıdır. Doğada tamamen ayrışabilen polilaktik asit, bazı özellikleri bakımından PET (polietilenterefitalat) ve PS (polistiren) ile benzerlik gösterdiği için bunların yerine kullanılabilir. Sertliği, gerilme direnci, şeffaf ve parlak olması, katı ve sıvı yağlara karşı kimyasal direncinin yüksek olması PLA' nın diğer olumlu yönleridir. PLA ile nişastanın karıştırılması ile kırılabilirlik artmaktadır. Günümüzde daha çok içecek bardakları, gıda ambalajlama tepsileri, fırın ürünleri için termoform kaplar, ekmek ve makarna torbaları kullanım alanlarıdır. Polilaktatlar ve diğer polyesterler örnek olarak verilebilir.

3-Doğal ya da genetik olarak modifiye edilmiş organizmalar tarafından direkt üretilen polimerler: Bu grup polimerler başlıca mikrobiyal poliesterlerden olan polihidroksialkonatlar (PHA)'dan oluşur. Polipropilen ile benzer özellikler gösteren polihidroksialkonatların en önemli üyesi polihidroksibütirat (PHB)'dır. Kristal yapıda, zayıf mekanik özellikte ve yüksek fiyatlıdır. Günümüzde bazı ülkelerde PHA esaslı şişe ve film üretimi yapılmaktadır. Yoğurt ve benzeri ürün kalıbı olarak kullanımı için araştırmalar devam etmektedir.

PHA'lar toprakta ve denizde bulunan bakteri ve mantarlara maruz kaldığından bozulmaktadırlar. Mikroorganizmalar plastik yüzeyinde gelişmeye başlar ve enzim salgılar böylece bozunma başlar. 7 hafta içinde bozunma tamamlanır.

d) Oxo-biyobozunur plastik ambalaj filmleri: Bu ambalaj filmleri, katkı yolu ile sonradan bozunur özellik kazandırılan polipropilen (PP), polietilen (PE) ve benzeri gibi fosil kaynaklı polimerlerdir. Kullanılan katkı maddeleri filme istenilen raf ömrünü de kazandırmaktadır.

Normalde 50-100 yıl sürecek olan geri dönüşüm süreci böylelikle 2-3 yıl içerisinde tamamlanmış olur. Filmlerin biyobozunur özelliği ortam özellikleri, film kalınlığı ve baskı, kaplama ve benzer proseslerdeki ilave maddelerin varlığı ile değişim göstermektedir.

Dünyada olduğu gibi ülkemizde de HDPE market poşetleri, LDPE mağaza torbaları, çöp torbaları ile oxo-biyobozunur plastik ambalaj filmlerinin kullanımı başlamıştır. Dünyada galoş, eldiven, kargo zarfları, bakliyat ambalajları, taze sebze- meyve ambalajları, zirai malç filmler, kağıt havlu-tuvalet kağıdı ambalajları, bazı gıda ambalajlarında ve çeşitli kaplarda (tabak, çatal, bıçak, pipet, bardak) uygulamalar görülmektedir [8].

2.4.Nanokompozit Ambalaj Malzemeleri

Nanoteknoloji uygulamaları, ambalaj malzemesinin yapısının molekül düzeyinde değiştirilmesine olanak sağlar. Araştırmacılar molekülleri yeniden tasarlayarak pek çok fonksiyonu bir araya getirebilmektedir. Gaz ve sıvı geçirgenlikleri iyileştirilebilmektedir. Nano parçacıkların ilavesi ile ürünlerde ışık geçirgenliği, alev direnci, mekanik özellikleri ve gazlara karşı bariyer özellikleri geliştirilir. Gıdanın tazeliğini sağlamak ve donmuş ürünün daha önce çözünüp çözünmediğini görmek bu ambalajlarla mümkündür. Nano yapılandırılmış malzemeler ile oksijen absorblayıcı, antimikrobiyal ve gaz geçirgenliği olan filmler elde edilmektedir. Ambalajın içindeki kirli havayı dışarı atmak için nanokompozit film tabakası kullanılabilir. Nanokompozit polimerler radyasyon kürlenme işlemi ile daha güçlü ve dayanıklı filmler elde edilebilmektedir.

Gıda Ambalajlarında Nanoteknolojik Uygulama Alanları

- Ambalajlamanın geliştirilmesi
- Nanokatkılar
- Aktif paketlemeyle raf ömrünü uzatma
- Akıllı paketleme
- Antibakteriyal veya kendi kendini temizleyen ambalajlar
- Nakliye sırasında ürün durumunu izleme

Nanoteknoloji gıda ambalajı için 3 farklı kategoride kullanılmaktadır:

1.Aktif özellikte ve akıllı nano ambalajlar

Aktif paketleme ambalajlanmış gıdanın kalitesini korumak, raf ömrünü uzatmak veya gıda güvenliğini ve duyuşal özellikleri geliştirmek için yapılan uygulamalar olarak tanımlanmaktadır. Aktif paketleme uygulamaları; O₂ temizleyiciler, CO₂ temizleyici ve vericiler, nem kontrol ajanları ve antimikrobiyal paketleme teknolojilerinden oluşmaktadır.

Akıllı paketleme tekniklerinin birçoğunda sensörler ve indikatörler kullanılmaktadır. Son yıllarda vakum ambalajlama ve modifiye atmosferle paketleme sistemlerindeki gaz oranlarının izlenmesinde optik sensörlerin kullanımı artmıştır. Nanosensörlerin ambalaj malzemesine entegre edilmesiyle akıllı nano ambalajlar geliştirilmekte ve gıdaların farklı özelliklerini takip etmek mümkün olmaktadır.

2.Nanokompozit ambalaj malzemeleri

Nano yapıdaki kilin polimerlere eklenmesiyle polimerin mekanik ve termal özellikleri, nem stabilitesi, alev ve hava direncini artırmak amacıyla ağırlıkça çok az miktardaki nanokil polimer matris içine ilave edilir. Plastik veya film içinde dağılan nano parçacıklar oksijen, karbondioksit ve nemin gıdaya geçmesini önleyecek

önemli bir bariyer oluşturmaktadırlar. Bu amaçla kullanılan nanokil aynı zamanda malzemenin hafif, yırtılmaz ve yüksek ısı dirençli olmasını sağlamaktadır.

3. Biyobozunur nanokompozit ambalaj malzemeleri

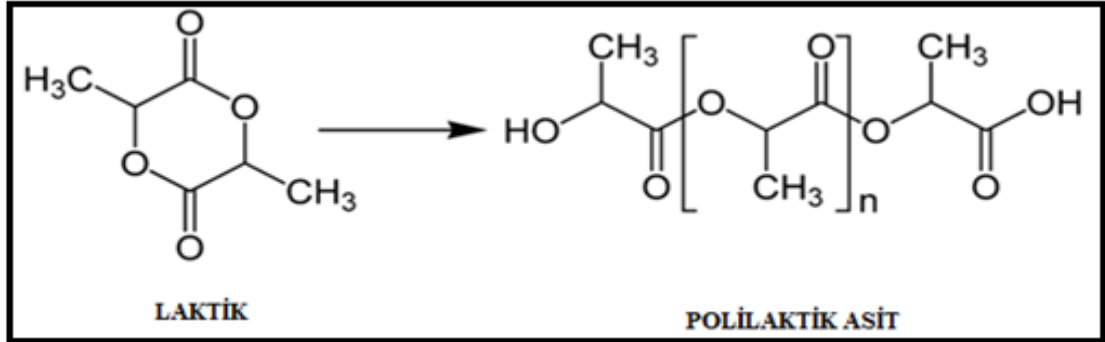
Biyopolimer ambalajlama materyallerinin gıda kalitesinin geliştirilmesi ve üründeki mikrobiyal gelişmeyi azaltarak raf ömrünün uzatılması gibi bazı faydalı özelliklere sahiptir. Bu materyaller sadece neme, su buharına, gazlara ve çözünen maddelere karşı bariyer olarak değil, aynı zamanda bazı aktif maddelerin taşıyıcısı olarak da hizmet ederler. Ayrıca antioksidanlar, antifungal ajanlar, antimikrobialler, renk maddeleri ve diğer gıda bileşenleri gibi büyük bir katkı çeşidinin birleştirilmesi için mükemmel araçlardır. Doğal biyopolimerler biyolojik olarak parçalanması ve yenilenebilir olmasının yanında yenilebilir olduğu için de sentetik polimerlerin üzerinde avantajlara sahiptir.

Biyo nanokompozitler mekaniksel, termal ve gaz bariyeri özelliklerini geliştiren nano yapı malzemelerdir. Biyo nanokompozitlerin gıda ambalajlamada kullanılması sadece gıdayı koruyup raf ömrünü uzatmaz; aynı zamanda plastiklerin ambalaj materyali olarak kullanımını azalttığı için daha çevre dostudur. Bir ambalajlama materyalinin biyobozunurluğu biyopolimer matrisi içerisine kil gibi inorganik partiküllerin ilavesiyle geliştirilebilir ve tabakalı silikatların modifikasyonunda kullanılan sürfektanlar ile de kontrol edilebilir. Ancak günümüzdeki biyobozunur filmler zayıf mekaniksel ve bariyer özellikleri gösterdiğinden geleneksel plastiklerin yerine konulmadan ve böylece dünyanın atık sorununa yardımcı olmadan önce özelliklerinin oldukça geliştirilmesi gerekir [9].

2.5.Polilaktik Asit (PLA)

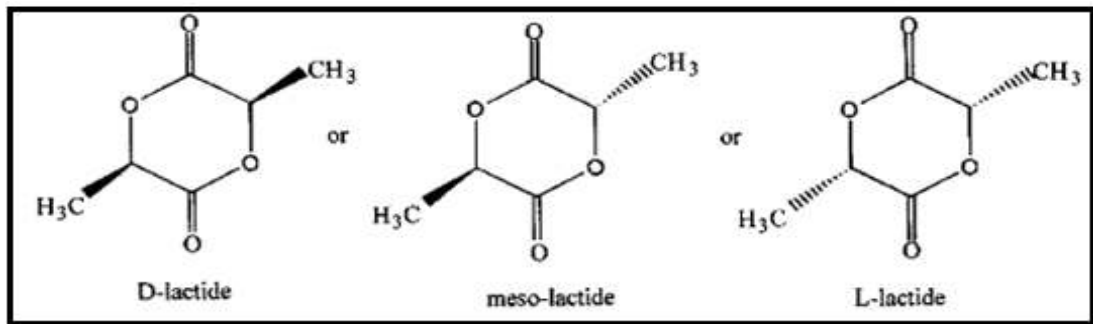
Polilaktik asit, genellikle α -hydroxy asitlerin oluşturduğu alifatik poliesterler grubuna girer, biyobozunur ve (compostable) gübrelenebilir. Termoplastik, yüksek dayanım, yüksek modül ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilen bir polimer olmasıyla endüstriyel paketleme alanında veya medikal araçlarda kullanılabilir.

Standart ekipmanlarla şekil vermek, film veya iplik üretmek kolaydır. Polilaktik asitin yapısı Şekil 2.5.'de verilmiştir.



Şekil 2.5. Polilaktik asitin yapısı

Polilaktik asidin yenilenen birimi olan laktik asit, üç farklı biçimde olabilir: *D-enantiyomer*, *L-enantiyomer*, ve *meso-izomeri* (Şekil 2.6.). Meso-laktid izomeri monomerin üretildiği çözeltiden kolayca çıkarılabilir ve geriye sadece D- ve L-izomerleri kalır. Ancak ticari PLA'nın omurgasında genellikle mezo-izomeri bulunur çünkü bu izomer PLA'nın proses edilmesini kolaylaştırır. Polimer zincirinin omurgasındaki D- ve L-enantiyomerlerinin oranı, PLA polimerine farklı özellikler veren önemli bir etmendir. Bu özelliği sayesinde PLA'yı farklı fiziksel özelliklerde üretmek ve istenilen performans değerini elde etmek mümkündür.



Şekil 2.6. Laktik asitin çeşitli yapıları [10]

PLA'nın görünüşü saydamdır. Yoğunluğu katı amorf PLA'nın $\sim 1,25 \text{ g/cm}^3$, saf kristal PLLA'nın ise $1,37\text{--}1,49 \text{ g/cm}^3$ olarak belirlenmiştir. PLA'nın camsı geçiş sıcaklığı 45°C üzerinde belirlenmiştir. PLLA, poli (*meso*-laktik) ve PDLA için

sırasıyla; 61°, 46°, ve 53 °C’dir. Erime sıcaklığı ise PLA’ nın yapısına göre 130-230 °C’dir. PLA’ nın fiziksel ve mekanik özellikleri Çizelge 2.1.’de verilmiştir [11].

Çizelge 2.1. PLA’ nın fiziksel ve mekanik özellikleri

Özellik	Değer	Birim
Erime İndeksi	4-8	g/10 dk
Gerilme Direnci	3,5	GPa
Uzama	6,0	%
Erime Sıcaklığı	130-230	°C
Camsı Geçiş Sıcaklığı	58	°C
Yoğunluk	~1,25	g/cm ³
Bozunma Süresi	18-24	Ay

Polilaktik Asitin Seçilme Nedenleri

- Toprağa bırakılınca kısa zamanda çürümesi,
- Plastik malzemelerin gösterdiği üstün mekanik ve termal özellikleri göstermesi,
- Son yıllarda satış fiyatlarının aşağıya çekilmesiyle birlikte sıcaklığa dayanıklı, yüksek mukavemet direncine sahip petrole bağımlı olmayan ümit vadeden bir ambalaj malzemesi olarak öne çıkması,
- İşleme kolaylığı, transparan, sert ve elastik oluşu,
- PLA nın geri dönüşümünden sonra kolay bir hidroliz prosesi ile laktik asit monomerine dönüştürülüp yeniden orijinal PLA üretimi gerçekleştirilebilmesi,
- Ziraatte kullanılan film örtüleri, ambalaj malzemeleri, plastik torbalar, ofis ürünleri, tek kullanımlık çatal, tabak, bardak malzemeleri gibi birçok ürünün hammaddesi olarak kullanılması nedeniyle en çok tercih edilen biyobozunur polimer olmasıdır [7].

2.6.Çift Katmanlı Hidroksitler (LDH)

Çift katmanlı hidroksitler (LDH) başlangıçta mineraloji ve inorganik kimya olarak iki farklı yönden ele alınmıştır. Beyaz toz haline kolayca öğütülmüş yumuşak bir katı mineral olan hydrotalcite İsveç’ te 1842 yılında keşfedildi. Doğada çeşitli şekillerde meydana gelen hidroksikarbonat magnezyum / alüminyum katmanlı malzemelerdir.

1930 yılında, Mg^{+2} iyonlarının düşük pH içinde $Al(OH)_3$ de çöktürülmesi ile $Mg(OH)_2$ oluştuğu bildirilmiştir. Bu olay çeşitli kompleks yapıların oluşturulmasına katkı sağlamıştır. Feitknecht (1942) bu malzemelere, M (II) ve M (III) iyonları içeren alkali solüsyonların ilavesi ile ilgili bilgileri yayınlamıştır. Bu malzemelere çift katmanlı hidroksitler denilmiştir.

Allmann (1968) ve Taylor (1969) tek kristal XRD vasıtasıyla aynı katmanda bulunan bütün katyonların yerlerini ve anyonlarla birlikte su moleküllerinin ara katmanlardaki yerlerini göstermişlerdir. Bu Feitknecht’in hipotezini çürütmüştür.

1998 yılında AFM (atomik kuvvet mikroskopi) ve STM (taramalı tünel mikroskopi) kullanılarak; hassas yapısını, atomlar arası mesafelerin ve açılarını, yapılarındaki anyonların ve LHDs yüzeylerinin belirlenmesi mümkün olmuştur. 2005 yılında kararlı hal koşulları altında LDHs sentezlenmiştir [12].

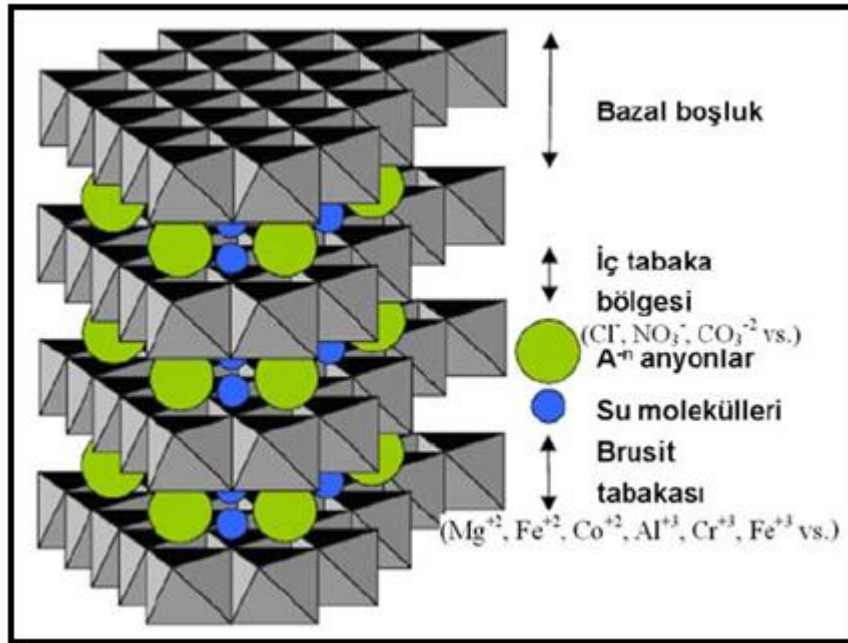
Son yıllarda polimer / çift katmanlı hidroksit (LDH) kompozitler, inorganik bileşiklerin polimer matrisinde yüksek derecede dağılması nedeniyle termal, mekanik ve optik özellikleri büyük ilgi çekmektedir [13].

2.6.1.Çift katmanlı hidroksitlerin yapısı

Genel formülü $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ olan çift katmanlı hidroksitler doğal olarak oluşabildikleri gibi sentezleme yoluyla da elde edilebilen anyonik killerdir. M^{+2} ve M^{+3} sırasıyla 2 ve 3 değerlikli katyondur. x değeri $M^{+3}/(M^{+2}+M^{+3})$ molar oranına eşittir ve $0.2 < x < 0.33$ arasında değişmektedir A , tabakalar arasındaki

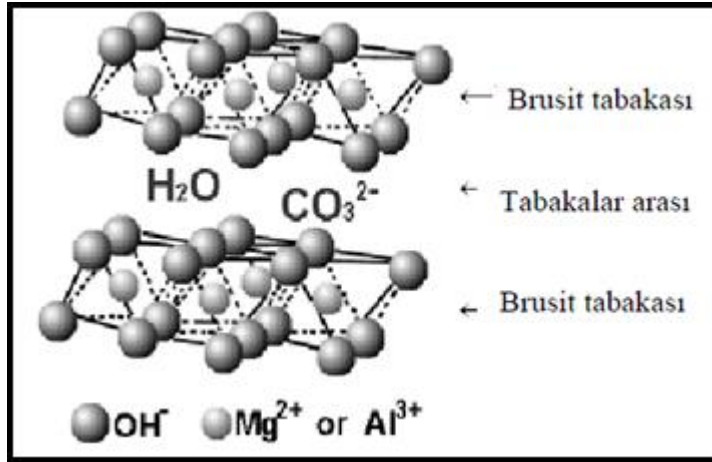
m değerlikli anyondur. M^{+2} (Mg^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} vs.) ve M^{+3} (Al^{+3} , Cr^{+3} , Fe^{+3} vs.) iyonları benzer iyonik çapa sahiptirler çift katmanlı hidroksitlerin anyon değiştirme kapasitesi ve yük yoğunluğu M^{+2}/M^{+3} oranı ile kontrol edilebilmektedir.

Şekil 2.7.'de çift katmanlı hidroksitlerin yapısı ve tabakalar arasındaki anyonlar gösterilmektedir. M^{+2} veya M^{+3} 'ün oktahedral birimleri birbirine bağlanarak sınırsız tabakalar oluşturmaktadır. Bu tabakalar birbirleri ile hidrojen bağlarıyla bağlıdır.



Şekil 2.7.Çift katmanlı hidroksitlerin iç yapısı

Örneğin; $M^{+2}=Mg^{+2}$ ve $M^{+3}=Al^{+3}$ olduğu zaman genel formülü $[Mg^{+2}_6.Al_2^{+3}(CO_3)(OH)_{16}.4H_2O]$ olan hidrotalsit üretilmektedir. Hidrotalsit, magnezyum ve alüminyum'un seyreltik sulu çözeltisinin birlikte çökmesiyle kolayca sentezlenmektedir. Hidrotalsit mineralinin kristal yapısı Şekil 2.8.'de gösterilmektedir. Magnezyum ve alüminyum hidroksit tabakalarını içeren hidrotalsit pozitif yüklüdür. Bu pozitif yük tabakalar arasında yer alan anyonlar tarafından dengelenmektedir.



Şekil 2.8.Hidrotalsit mineralinin kristal yapısı [14]

Mg_nAl çift katmanlı hidroksitlerin, katmanlardaki moleküller temel alınarak yapılan stokiyometrik hesaplamalarda en istikrarlı oran n sayısı için 3 (yani x=0.25) olduğu hesaplanmıştır. Çift katmanlı hidroksitlerin sentezlenmesinde (ara katmanlar benzoat veya tereftalat anyonlar kullanılan) optimum sıcaklıkta yapılabilmesi için Mg/ Al =2 oranındadır ancak çift katmanlı hidroksitlerin hidrotermal koşullar altında oluşabilmesi için (AlOOH ilavesiyle) Mg/Al oranı 3 olur.

2.6.2.Çift katmanlı hidroksitlerin sentez yöntemleri

1.Birlikte Çöktürme Yöntemi

- Düşük Doygunlukta Çöktürme
- Yüksek Doygunlukta Çöktürme
- Çekirdeklerine Ayırmayı İçeren Yöntem ve Yaşlandırma Adımları
- Üre Hidroliz Yöntemi

2. İyon Değiştirme Yöntemi

3. Yapısal Hafıza Etkisi Kullanarak Yeniden Hidrasyon

4. Hidrotermal Yöntemler

5. İkincil Enterklasyon (Ön Destekleme Yöntemi)

6. Enterklasyon Yöntemi İçeren Dağılma ve Yeniden Çöktürme İşlemi

7. Diğer Yöntemler

- Tuz- Oksit (Hidroksit) Yöntem

- Denge Dışı Yaşlandırma Yöntemi
- Geleneksel Olmayan Yaşlandırma Yöntemleri
- Yüzey Sentezi
- Kalıplı Sentez
- Çeşitli Yöntemler [15].

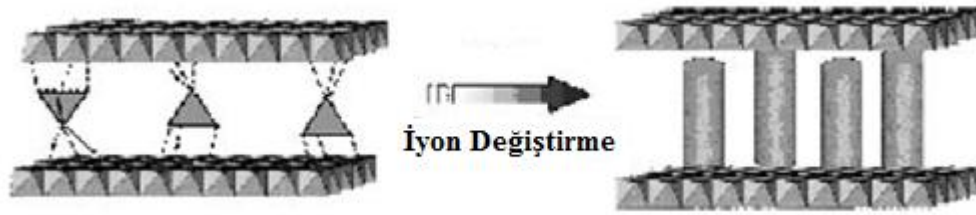
Birlikte Çöktürme Yöntemi

Birlikte çöktürme yöntemi, büyük miktarda çift katmanlı hidroksitlerin hazırlanmasında en kullanışlı yöntemdir. Bu yöntemle çöktürme, M^{II} ve M^{III} tuzları içeren çözelti ile birlikte alkali hidroksit (NaOH, KOH, vb.) ya da karbonat ile titre edilerek yapılır. Ardışık çöktürme iyonlarının oluşması ve saf çift katmanlı hidroksit olarak her işlemin sonunda doğrudan elde edilmesi mümkün değildir. Çöktürme işleminden sonra yaşlandırma, yıkama ve kurutma işlemleri uygulanır. Yüksek kristal bir malzeme elde etmek için istenen her ürünün deneysel koşullarını optimize etmek gereklidir.

Sabit pH ve düşük doygunlukta çöktürme tekniği çift tabakalı hidroksitlerin hazırlanmasında en çok kullanılan yöntemdir. Genellikle pH 7-10 arasına ayarlanır ve doymuş çözeltinin sıcaklığı suyun kaynama noktası civarında tutulur. Yavaş kristal büyümesi ile kristal madde üretirken düşük yoğunluktaki çökelti tercih edilirken yüksek yoğunlukta az kristalli çift katmanlı hidroksitler yüksek sayıda çekirdeklerin yerleşmesi ile oluşur [16].

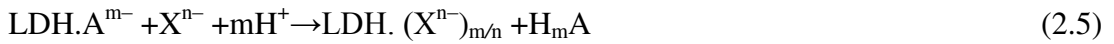
İyon Değiştirme Yöntemi

İyon değiştirme yöntemi birlikte çöktürmenin uygulanmadığı durumlarda tercih edilir. Örneğin; iki veya üç değerlikli metal katyonları veya anyonlar içeren dengesiz alkali çözeltiler veya metal iyonlar ile misafir anyonlar arasındaki direkt reaksiyonlarda iyon değiştirme yöntemi daha uygundur. Bu yöntem, iyonların değişimi ile birlikte anyonlar önceden oluşmuş çift katmanlı hidroksitlerin ara katmanlarındaki bölgelerinde özel anyon sütunlarını oluşturur (Şekil 2.9.).



Şekil 2.9. İyon değişim reaksiyonunun şematik yapısı

Genelde iyon değişim yöntemi iki işlemde gerçekleşmektedir:



İlk işlemde klor, nitrat, perklorat gibi katmanlarla birlikte zayıf bir elektrostatik etkileşime sahip kimyasal bağ yapabilen anyonlar mevcuttur. İkinci işlemde karbonat, karboksilat, veya tereftalat gibi asit etkileşimlerine duyarlı anyonları içerir. Bu yöntemi ilk olarak öneren Bish, karbonat anyon değişimini; klorür, nitrat, bromür ve sülfat maddeleri kullanarak göstermiştir.

İyon değişimi birçok parametreye bağlıdır. Bunlar;

- Anyonların birleşme eğilimi
- İyonların değişim ortamı
- pH Değeri
- Katmanların kimyasal bileşimi [15].

Genellikle anyonların iyon değiştirebilirliği iyonik çap azaldıkça ve yük artmasıyla artar. Çift katmanlı hidroksitlerin anyon değiştirebilirlik sıralaması büyükten küçüğe $\text{CO}_3^{-2} > \text{HPO}_4^{-2} > \text{SO}_4^{-2} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ şeklinde gerçekleşmektedir [14].

Yapısal Hafıza Etkisi Kullanarak Yeniden Hidrasyon

Çift katmanlı hidroksitlerde ara katmanlardaki (metal oksitlerin karışımı sonucu mekanik yolla giderilemeyen) hidroksil grupların ve anyonların kalsinasyon işlemi

ile giderilmesidir. Çift katmanlı hidroksitlerin su ve anyonlara maruz kaldığından katmanların yapısının yenilenmesinde kalsinasyon özellikle dikkat çekmektedir.

Çift katmanlı hidroksitlerin kimyasal kompozisyonu ve kalsinasyon sıcaklığı yeniden yapılanma üzerinde önemli etkiye sahiptir. Çift katmanlı hidroksitlerin bellek etkisi üst kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla azalır çünkü spinellerin istikrarlı biçimlerinin geliştirilmesinin sonucu tetrahedral pozisyonlarda bulunan iki değerlikli katyonların katı durumdaki difüzyonu kalsinasyon sıcaklığının artmasına neden olur [15].

Hidrotermal Yöntemler

Genellikle çift katmanlı hidroksitler için düşük afiniteli organik anyon türlerinin tabakalar arasına girmesi gerekli olduğunda ve iyon değişimi ve çöktürme yöntemlerinin uygulanamadığı zamanlarda kullanılmaktadır. Bu metot, çözünmeyen magnezyum ve alüminyum hidroksitleri ana çözelti olarak kullanıldığı için etkilidir ve yalnızca istenen organik anyonlar hidrotermal şartlar altında tabakalar arasında oluşabilmektedir. Hidrotermal sentez metoduyla sentezlenen çift katmanlı hidroksitlerin tane boyutunu ve dağılımını kontrol etmek mümkündür. Sıcaklık, materyalin kristal yapısında etkilidir ve muamele süresi arttıkça su içeriği azalmaktadır. Hidrotermal proses, düzenli kristal yapılar için 120 °C ve düzensiz kristal yapılar için 100 °C sıcaklıkta gerçekleşmektedir [14].

İkincil Enterklasyon (Ön Destekleme Yöntemi)

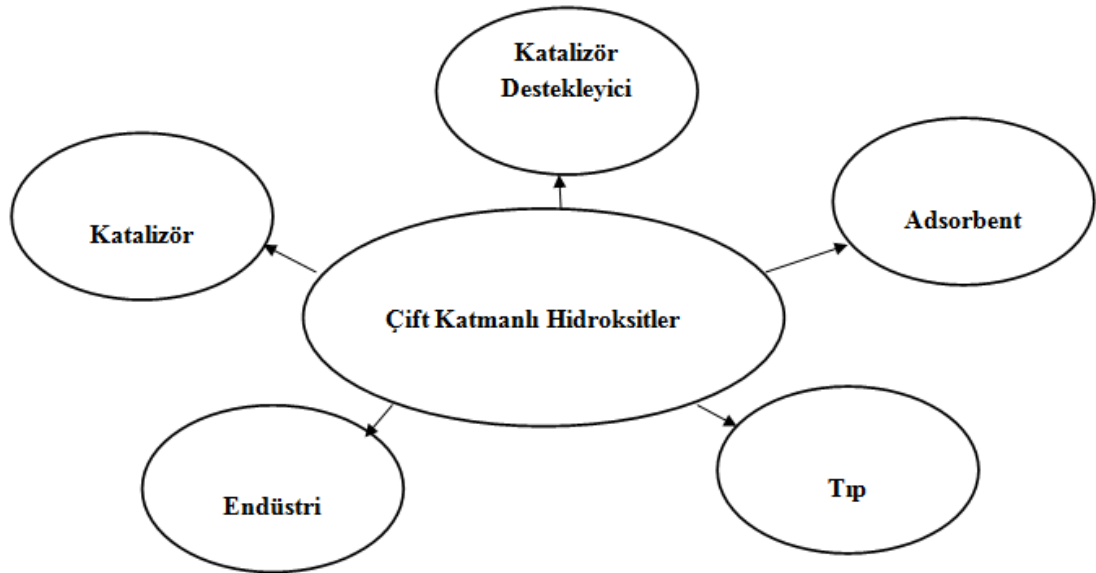
Bu yöntem iyon değişim yönteminin gelişmişidir. Kinetik açıdan bakıldığında, sayısız çözüm koşulları nedeniyle iyon değişim reaksiyonun basamak hızının kararlılığı ara katmanlara gelen anyonların difüzyonu belirler. Eğer işlemin temel aralığı olduğundan çok küçük ise ara tabakalar içine difüzyon olmuş büyük anyonları engelleyebilir. Bu nedenle büyük anyonların, çift katmanlı hidroksitlerin ara katmanlardaki bölgelerine direk enterklasyonu zordur.

Enterklasyon Yöntemi İçeren Dağılma ve Yeniden Çöktürme İşlemi

Bu yöntem öncü çift tabakalı hidroksitlerin karbonat kullanılarak ara katmanlarda karboksilat içeren çift katmanlı hidroksitlerin hazırlanmasına imkân verir. Bu uygun karboksil asit sulu çözeltisi ilavesi ile öncülerin dağıtılmasını içeren basit bir işlemdir ve temel bir çözelti ile karışımı yeniden çöktürme takip eder. Bu yöntem; birlikte çöktürme, iyon değiştirme gibi geleneksel yöntemlerle birlikte sıkça gözlenen atmosferdeki karbon dioksit veya metal tuzlardan kaynaklanan karbonat ve diğer anyonların artışı ile enterklasyon da oluşan problemleri önler. Diğer sentez yöntemlerin aksine azot veya diğer inert atmosfer altında işlem yapmaya ihtiyaç yoktur [15].

2.6.3.Çift katmanlı hidroksitlerin uygulama alanları

Çift katmanlı hidroksitler, birçok endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır ve muhtemelen gelecekte beklenmeyen tüm alanlarda bulunacaktır (Şekil 2.10.).



Şekil 2.10. Çift katmanlı hidroksitlerin temel endüstriyel uygulamaları [16]

Çift katmanlı hidroksitler pozitif yüklü ana katmanlarının içinde çeşitli ince hidroksit tabakaları ve anyon değişim geçiren yapıya sahiptir. Bu yapıları arsenik, krom, fosfat

gibi çeşitli oksianyonların kirlenmiş sulardan uzaklaşmasına imkân verir [17]. Örneğin yapılan bir çalışmada $[\text{Mg}_6\text{Fe}_2^{+3}(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ kimyasal formülüne sahip Mg-Fe-Hidrotalsit (FeHT) ile sulardan arsenit gideriminde kullanım için adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Yeryüzünde bol bulunması ve ekonomik olarak sentezlenebilmesi çift tabakalı hidroksitlerin avantajlarından. Çift tabakalı hidroksitlerin bir diğer avantajı, belirli oksianyonlar için geleneksel anyon değiştirme reçinelerinden daha yüksek anyon değiştirme kapasitesine sahip olmasıdır. Ayrıca tekrar kullanmak için çabuk bir şekilde tamamen rejenere edilebilmektedir [18]. Geleneksel yöntemlerin aksine çift katmanlı hidroksitlerle oksianyonların giderilmesinde çeşitli avantajlar sunmaktadır. Bu nedenle son yıllarda bu konu üzerinde birçok araştırma yapılmaktadır.

Çift tabakalı hidroksitlerin esnekliği bu malzemelere ilginin artmasına yol açmıştır. Bu malzemeler ucuz ve çeşitli kataliz destekleyicilerinin kaynaklarının çok yönlü ve potansiyel olarak geri dönüşümlü olması nedeniyle sentezleri göreceli olarak daha kolaydır. Özellikle çeşitli metal oksitlerden elde edilen büyük yüzey alanlarına sahip ($100\text{--}300\text{m}^2/\text{g}$) çift katmanlı hidroksitlerin metal iyonların dağılımının homojen olması, termal kararlılık göstermesi ve yeniden yapılanabilmesinin kontrol edilmesi mümkündür. Bu özelliklerinden dolayı son zamanlarda kataliz uygulamaları hakkında birçok araştırma yapılmıştır.

Çift katmanlı hidroksitlerin en eski tıbbi uygulamaları çoğunlukla antiasit ve antipepsin ajanlarıdır ve gelecekte bu alandaki taleplerin artması beklenmektedir. Son zamanlarda çift katmanlı hidroksitler, diğer önemli tıp uygulamalarında özellikle ilaç formülasyonlarında yer almaktadır. Son çalışmalarda enterklasyon ve çift katmanlı hidroksitleri içeren ilaçların aktif bileşenlerinin kontrollü salınımı, biyouyumluluk avantajları, değişen kimyasal bileşimi, anyonik ilaçlardaki enterklasyon yeteneği gibi konuların üzerinde yoğunlaşmıştır [15].

Çift katmanlı hidroksitler birçok önemli biyomolekülle birlikte; oligomerler, tek veya çift zincirli DNA ve nükleotide benzeyen basit moleküller gibi negatif yüklü yapıların arasına girebilir. Özellikle tek veya çift zincirli DNA' lar çeşitli alanlarda

büyük potansiyel uygulamalara sahiptirler; gen tedavisindeki biyo algının genişletilmesi ve yüksek yoğunluklu bilgi depolama gibi. Ancak DNA zincirleri üretim süreçleri ve depolama sırasında meydana gelen bozulma ve denatürasyon karşı son derece hassastır. Bu yapılarla çift katmanlı hidroksitlerle oluşturulan nano melez yapılar daha sağlam olurlar [19].

2.7.Polimer Nanokompozit Filmlerin Ve Killerin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler

2.7.1.FT-IR spektroskopisi

Infrared ışınlarının molekülün titreşim hareketleri tarafından absorplanması nedeniyle titreşim spektroskopisi de denir.

FT-IR spektroskopisi, moleküllerin elektromanyetik spektrum görünür bölge ile mikrodalga bölgeleri arasındaki bölgede kendilerine özgü dalga boylarında absorpsiyon yapma özelliklerine dayanır. Spektrumun infrared bölgesi, ışının 12800 ile 10 cm^{-1} dalga sayılı veya 0,78 ile 1000 μm dalga boylu kısmını kapsar.

Bir molekülün infrared ışınını absorplayabilmesi için molekülün titreşim veya dönme hareketi sonucunda, molekülün dipol momentinde net bir değişme meydana gelmelidir. Sadece bu şartlar altında, ışının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir ve moleküldeki hareketlerin birinin genliğinde bir değişmeye neden olur.

Işının frekansı molekülün doğal titreşim frekansına uyarsa, moleküler titreşimin genliğinde bir değişme meydana getiren net bir enerji alışverişi gerçekleşir; bu da ışının absorpsiyonu demektir [20].

2.7.2.X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi

Kristallerin atomlarının geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe hakkındaki çoğu bilgi bu yöntemle elde edilmektedir. Bundan dolayı x-ışınları kırınımı (XRD) kristalin bileşiklerin kalitatif olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir.

XRD çalışmalarında, dalga boyu sabit x-ışınları kullanılır. X-ışınları kaynağı olarak x-ışını tüpleri kullanılmaktadır. Dalga boyu sabit x-ışınları elde etmek için, ısıtılan bir tungsten filamandan ısı tahriki ile yayınlanan elektronlar elektromanyetik bir alan içinde hızlandırılır. Hızlandırılarak yüksek enerji kazandırılan bu elektron demeti bir anota (bakır gibi) çarptığında, elektronlar anotun elektron kabuklarına girerler. Yüksek enerjili elektron demeti çekirdeğe yakın kabuktaki bir elektrona çarparak onu yerinden çıkartırsa, elektron kaybından dolayı atom kararsız hale geçer ve boş kalan elektronun yeri daha yüksek enerjili kabuktaki bir elektron tarafından doldurulur. Bu elektron geçişinden kaynaklanan enerji farkı, karakteristik x-ışını fotonu olarak yayınlanır. Yayınlanan enerji,

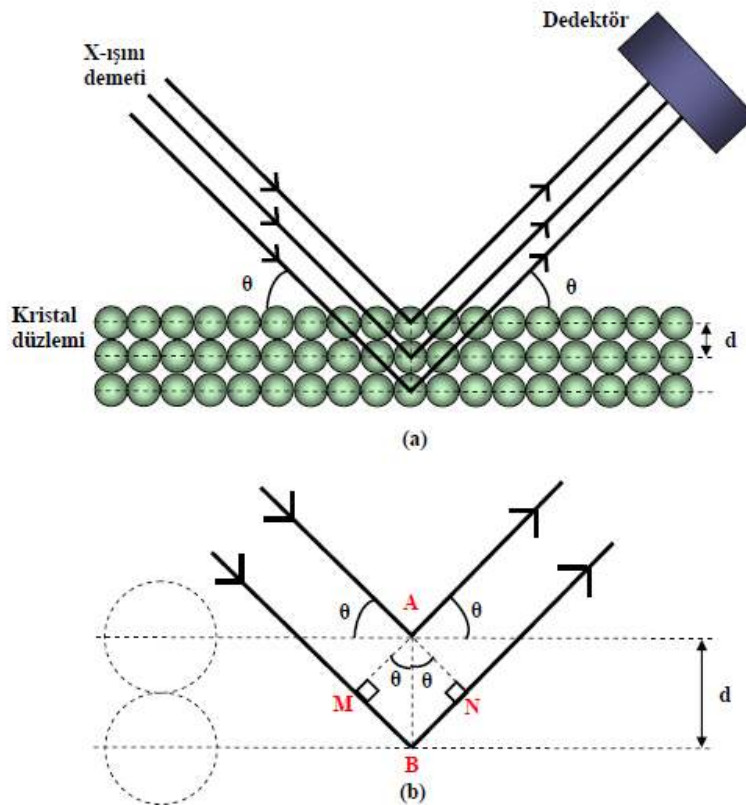
$$E = hc/\lambda \quad (2.6)$$

bağıntısıyla belirlenir. Burada; h: planck sabiti ($6,62 \times 10^{-34}$ J.s), c: ışık hızı (3×10^8 m/s), λ ise x-ışınının dalga boyudur.

Bir yarıktan geçirildikten sonra paralel hale getirilen x-ışınları, daha sonra döner bir masa üzerine yerleştirilmiş kristal düzlemine gelir (Şekil 2.11.). Gelen x-ışınları kristal yüzeyinin altındaki atom düzlemlerine ulaşır. Düzensiz yapıda (amorf) bir kristal düzlemine gelen x-ışını demeti kristal düzlemlerine herhangi bir açıyla çarparsa, kırınım gerçekleşmez. Çünkü kristal düzlemlerinden yansıyan x ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları farklı olduğundan, söz konusu ışınlar arasında faz farkı oluşur ve bu ışınlar birbirlerini iptal ederler. Bunun sonucu olarak herhangi bir kırınım (difraksiyon) piki gözlenmez.

X-ışını demetinin atom düzlemlerine Bragg açısı olarak bilinen belirli bir açı ile çarpması durumunda ise yansıyan ışınlar tarafından alınan yol, dalga boyunun (λ) tam katlarına eşit olacağından, ışınlar aynı faza sahip olur. Kırınımına uğrayan, yani

atom düzlemlerinden yansıyan x-ışınlarının aynı fazda olması durumunda difraksiyon deseni oluşur. Difraksiyon deseni elde edebilmek için; x-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı (θ), atom düzlemleri arasındaki uzaklık (d) ve gelen x-ışınlarının dalga boyu (λ) arasında belirli bir bağıntının bulunması gerekir. Bir x-ışını demetinin birbirine paralel atom düzlemlerine θ açısı altında çarpması durumunda kırınım meydana gelir. Yani kristal düzlemi, düzenli tek kristal yapısında ise, x-ışınları kristal düzleminde aynı fazda saçılır. Bunun sonucu olarak kırınım gözlenir.



Şekil 2.11. (a) Bir kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi ve (b) kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi

Kırınımın meydana gelişi Şekil 2.11.a' da gösterilmektedir. Burada farklı kristal düzlemlerinden yansıyan ışınların dedektöre geldiğinde aynı faz içinde olması gerekir. Bunun gerçekleşebilmesi için de Şekil 2.11.'deki MBN yol farkının λ dalga boyuna veya λ 'nın tam katlarına eşit olması gerekir. Yansıyan ışınlar, ancak bu durumda aynı fazda olurlar. Kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları

arasındaki farklar Şekil 2.11.b’de ayrıntılı bir biçimde görülmektedir. Buna göre, x-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark;

$$MBN = MB + BN \quad (2.7)$$

olarak yazılabilir. AMB ve ANB dik üçgenlerinden;

$$\sin \theta = \frac{MB}{d} = \frac{BN}{d} \quad (2.8)$$

$$MB = BN = d \sin \theta \quad (2.9)$$

şeklinde yazılır. Buradan, x-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark,

$$MB + BN = 2d \sin \theta \quad (2.10)$$

olarak bulunur. Kırınımın gerçekleşmesi için bu yol farkının λ veya λ ’nın tam katlarına eşit olması gerekir. Bu nedenle;

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (2.11)$$

bağıntısı elde edilir. Burada; Bragg açısı (gelen ışınlarla atom düzlemlerinin yaptığı açı) ve λ (kullanılan x-ışınının dalga boyu) bilinirse d (atom düzlemleri arasındaki uzaklık) hesaplanabilir. Bragg kanunu olarak bilinen bu bağıntı x-ışını kırınımı için gerekli koşulu ifade eder [21].

2.7.3. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

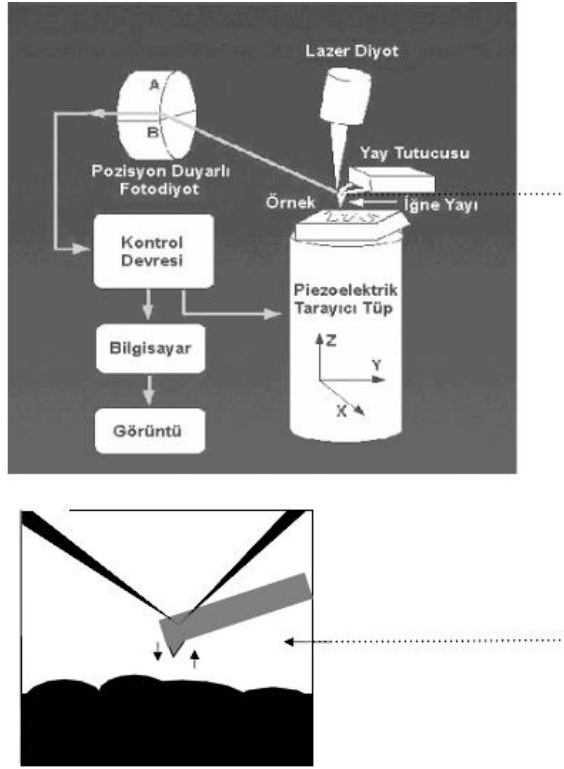
TEM, biyoloji, tıp, madde bilimleri ve yeryüzü bilimlerinden elde edilen örnekleri 600.000 kez büyütürken içyapılarını görüntüler. TEM yüksek elektron ışını saçan bir katod ve düzenleyici bir manyetik lensten oluşur. Kısmen iletilen elektron ışınları çok ince olan katı numunenin (50–200 nm) içyapısı ile ilgili bilgiler verir. Daha

sonra seri halindeki manyetik lenslerle CCD (yükü-çift cihaz) kamerasına benzer floresan ekran, fotografik ekran ya da hassas sensörlere çarpma kadar büyütülür ve son olarak da bir monitör ya da bilgisayarda görüntülenir [22].

2.7.4. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

AFM yüzey topografisini angstrom mertebesinde 100 mikrona kadar ölçebilen bir metottur. Çok hassas bir iğnenin yüzeyi taramasıyla atomlar arası kuvvetler nanonewton hassasiyetinde ölçülebilir. Atomik ve nanometrik ölçekte ölçüm yapılarak yüzeyin özelliklerini haritalamak için yaygın kullanılan bir yöntemdir ve nanoteknoloji için vazgeçilmezdir. Elektronik, telekomünikasyon, biyoloji, kimya, otomotiv, uzay-havacılık ve enerji gibi endüstrilerde kullanılmaktadır [23].

AFM tipi ile örnek arasında akım değil, elektrostatik, van der Waals, sürtünme ve magnetik kuvvet gibi güçler söz konusudur. Bundan dolayı AFM sayesinde her türlü örnek incelenebilir. Bu sistemde kuvvete karşı duyarlı bir ucu iğneli (tip) denge çubuğu numune üzerinde tarama yapar (Şekil 2.12.). AFM’de silisyum, silisyum oksit veya silisyum nitrürden yapılmış keskin bir tip (iğne), genellikle silisyum oksitten yapılan kantilever adı verilen ve belli bir kuvvet sabitine sahip denge çubuğuna bağlanmıştır. Denge çubuğu yüzeye yaklaştırıldığında, tip ile yüzey arasında yukarıda bahsedilen güçlerin oluşumu nedeniyle denge çubuğunda küçük oynamalar olur ve bu oynamaların optik araçlarla ölçülmesi ile yüzey morfolojisi tespit edilir. Söz konusu denge çubuğunun yüzeyi taraması tipin sürekli olarak yüzeyle teması ile mümkündür. Ancak bu durumda yüzeyin hasar görmesi ve görüntünün bozulması kaçınılmaz olur. Bunu önlemek için tip yüzeye sadece çok kısa sürelerle periyodik olarak temas edip sonra tekrar yüzeyden uzaklaşır [21].



Şekil 2.12. AFM sistemi ve denge çubuğunun şematik görünüşü

2.7.5.Oksijen geçirgenliği

Gıda maddeleri özelliklerine göre oksijen, nem, ışık, koku, ısı gibi etmenlerin etkisiyle mikrobiyolojik, biyolojik, kimyasal ve fiziksel bozulmalara uğrarlar. Bu nedenle ambalaj materyali seçiminde ambalajlanacak ürünün duyarlı olduğu etmenler göz önünde bulundurularak ambalaj materyalinin oksijen, karbondioksit, nem, ışık, koku ve aroma maddeleri geçirgenlik özelliğinin çok iyi bilinmesi gerekmektedir. Ambalaj materyallerinin geçirgenlik değerlerinin bilinmesi ve gıda ambalajlamada göz önünde bulundurulması ürün kalitesi ve uzun süreli raf ömrü sağlamak açısından önemlidir.

Oksijen gıda maddelerinde birçok kimyasal, enzimatik ve mikrobiyolojik reaksiyonların başlamasına neden olduğundan kontrol edilmesi gereken en önemli parametredir. Polimerlerde gaz geçirgenliği basınca bağlıdır. Sıcaklık artışı gazlarda çözünürlüğü azaltmasına rağmen polimer membranlarında madde geçişini daha

uygun hale getirir. Bunun yanında oksijen varlığında oksidatif tepkimelerin başlamasına ve hızlanmasına neden olur.

Geçirgenliği Etkileyen Faktörler

Gıda moleküllerinin polimer membranlarından geçişini etkileyen bazı faktörler bulunmaktadır. Bu faktörler;

a) Polimerik Faktörler: Polimer matrislerinin kimyasal kompozisyonu, polaritesi, serbest hacim (boşluk) miktarı, kristal-amorf yapısı, fiziksel yaşlandırma işlemi, yoğunluğu, gerdirilme işlemi ve kullanılan dolgu maddeleri geçirgenliği etkiler. Polar yapılı polimerlerin polar yapılı molekülleri çekme özelliği çok yüksektir. Polar polimer matrislerinde, polar organik moleküllerin daha çok çözünmelerine bağlı olarak difüzyon katsayısında bir artış görülebilmektedir. Serbest hacim polimer matrislerinde bulunan boşlukları ifade etmekte olup bu boşluklar polimerlerden geçiş yapmak isteyen maddeler için yol oluşturmaktadır. Serbest hacim miktarı arttıkça difüzyon dolayısıyla geçirgenlikte artacaktır. Polimerler kristal ve amorf yapılardan oluşur. Kristal yapı arttıkça geçirgenlik düşmektedir. Fiziksel yaşlandırma ve gerdirilme işlemi ile yoğunluğun yüksek olması serbest hacim oranını azaltacağından geçirgenliği düşürürken, dolgu maddelerinin kullanımı geçirgenliği arttırmaktadır.

b) Çevresel Faktörler: Sıcaklık ve bağıl nem önemli faktörlerdir. Sıcaklık özellikle küçük moleküllerin geçirgenliğini etkiler. Sıcaklığın yükselmesiyle molekül hareketliliği artar ve buna bağlı olarak yoğunlukta azalma olur. Polimer membranı ise difüzyona daha elverişli hale gelir. Sabit sıcaklıkta farklı bağıl nemdeki ortamlarda tutulan gıdaların denge nem miktarları ortamın bağıl nemine bağlı olarak artar. Bu nedenle su buharı geçirgenliğinde ortamın bağıl nemi önemli bir parametredir.

c) Gıda ile ilgili Faktörler: Konsantrasyon ve molekül büyüklüğü önemli faktörlerdir. Difüzyon konsantrasyon oranlarıyla gerçekleşen bir işlemdir. Yüksek konsantrasyonlu moleküller, düşük konsantrasyonlu bölgeye doğru geçiş yaparak

dengeye ulaşırlar. Küçük moleküllü gaz bileşenlerinin difüzyon katsayısı, büyük moleküllü bileşenlere göre daha yüksektir [24].

2.7.6.Su buharı geçirgenliği

Gıda ambalajı uygulamaları için kullanılan saf biyobozunur polimerler, su gibi düşük dirençli çözücülerde genellikle yetersiz kalırlar. Son derece yüksek yüzey-hacim oranına ($700\text{--}800\text{ m}^2/\text{g}$) sahip montmorillonit, saponit gibi nanokillerin nano boyutta dağılımı düşük içerikli katkılarda (ağırlık olarak %5 den az) polimer matrisinde mekanik, gaz bariyer ve optik özelliklerinde önemli gelişmeler göstermektedir [25].

Polimerin yapısal özellikleri aktif maddelerin geçiş hızını ve miktarını etkileyebilir ve çeşitli koşullarda altında mekanik, fizikokimyasal ve bariyer özellikleri değişiklik gösterir. Bunu geliştirmek için ilk olarak yapıların modifiye edilmesi ve yapısal özelliklerinin incelenmesi gerekir. Çünkü başarılı bir aktif paketleme için yüksek oksijen ve su buharı transferi veya filmlerin düşük mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi gerekir [26].

Nem miktarı dengesi fiziksel ve kimyasal bozunmaya neden olduğundan su buharı bariyer özelliği ambalajların raf ömrünü korumak veya uzatmak için büyük önem taşımaktadır. Su buharı bariyeri, ambalaj malzemelerinde birim alan ve zamandaki su buharı nüfuzunun miktarını gösteren su buharı geçirgenliği katsayısı [$\text{kg m m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$] ile ölçülür [27].

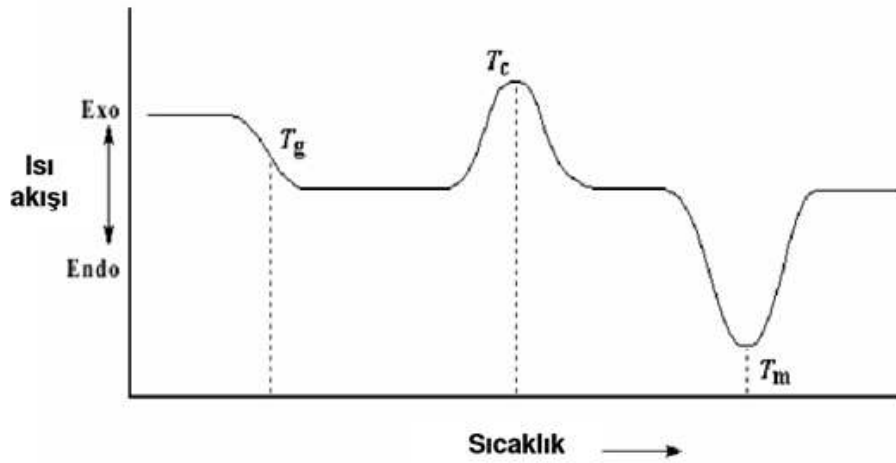
2.7.7.Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri, numune ve referansın ısı akışı arasındaki farkı, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen termal bir yöntemdir.

Bu tür termal analizde örnek madde ve referans madde belli bir sıcaklık programı altında kontrollü olarak ısıtılır veya soğutulur. Bu esnada eğer referans maddede

fiziksel ya da kimyasal bir değişiklik oluyorsa ya enerji açığa çıkacak ya da enerji absorplanacaktır. Dolayısıyla da referans madde ve örnek sıcaklıklarını aynı düzeyde tutmak için sistem tarafından örnekten ısı alınması veya örneğe ısı verilmesi gerekir. Bu ısı alış verişı örnek maddenin geçirdiğı dönüşümde söz konusu olan enerji değişimiyle aynıdır.

Diferansiyel taramalı kalorimetre ile camsı geçiş sıcaklığı, termal bozunma sıcaklığı, çapraz bağlanma sıcaklığı, erime sıcaklığı ve kristalleşme sıcaklığı ölçülebilir. Şekil 2.13.'de örnek bir DSC termogramı verilmiştir [28].



Şekil 2.13. DSC termogramı

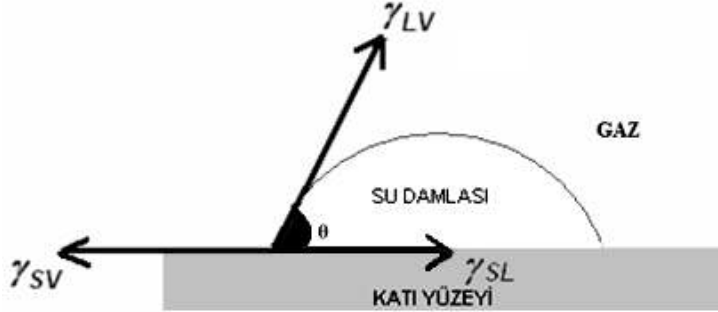
(T_g:Camsı geçiş sıcaklığı, T_c:Kristallenme sıcaklığı, T_m:Erime sıcaklığı)

2.7.8. Yüzey ıslanabilirliğinin karakterizasyonu

Temas Açısı

Temas açısı, düz ve yatay bir düzlem üzerinde duran katı üzerine bir sıvı damlası oluşturmakla ölçülür. Temas açısı θ , polimer yüzeyindeki test sıvılarının, polimer yüzeyindeki yüzey gerilimi ölçülerek bulunmuştur. Temel olarak, katı üzerindeki verilen saf sıvının, Young denkleminden (Eş.2.14), hesaplanan dengeli temas açısı θ , tek bir değer vermelidir. Küçük hacim limitinde, sıvının makroskopik şekli yerçekimi kuvvetinden bağımsızdır ve düz yüzeyde küresel bir şekil verir. Pratik

olarak, ilerleyen ve gerileyen açı değerleri üçlü çizgiye dayanır (Şekil 2.14.). Temas açısı çeşitlilikleri, yüzey pürüzlülüğüne ve kimyasal heterojenliğe bağlıdır.



Şekil 2.14. Sıvının, katı yüzeyle yaptığı üçlü temas çizgisi

Serbest yüzey enerjisindeki değişim ΔG^s , katı üzerine temas eden sıvının alanındaki değişim ΔA ise,

Denge anında aşağıdaki eşitlikler yazılabilir;

$$\lim_{\Delta A \rightarrow 0} \Delta G / \Delta A = 0 \quad \Delta G^s = \Delta A (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + \Delta A \gamma_{LV} \cos(\theta - \Delta\theta) \quad (2.12)$$

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos \theta = 0 \quad (2.13)$$

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (2.14)$$

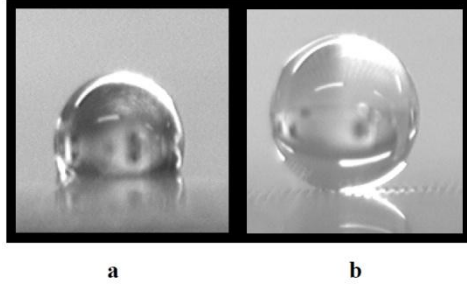
γ_{SL} sıvı-buhar fazı arasındaki, γ_{SV} katı-buhar fazındaki, γ_{LV} katı-sıvı arasındaki yüzey gerilimini temsil etmektedir. Eş.2.14'de gösterilen denklem Young eşitliği olarak bilinmektedir. Bu eşitlik damlanın temas açısı ve üçlü fazın ara yüzey gerilimleri arasındaki ilişkiyi belirtmektedir.

Katı-hava ara yüzey gerilimi, katı-sıvı yüzey geriliminden büyük ise ($\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$), $\cos\theta$ pozitif olacaktır. Bu durumda sıvı yüzeyi ıslattır ve temas açısının 90° ile 0° arasında olduğunu gösterir. Bu yüzeylere **hidrofilik** denir.

Katı-sıvı ara yüzey gerilimi, katı-hava yüzey geriliminden büyük ise ($\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$), $\cos\theta$ negatif olacaktır. Bu durumda sıvı yüzeyi ıslatmaz ve temas açısının 90° ile 150° arasında olduğunu gösterir. Bu yüzeylere **hidrofobik** denir.

Temas açısının 150° 'den büyük olan yüzeylere ise **süperhidrofobik** denir [29].

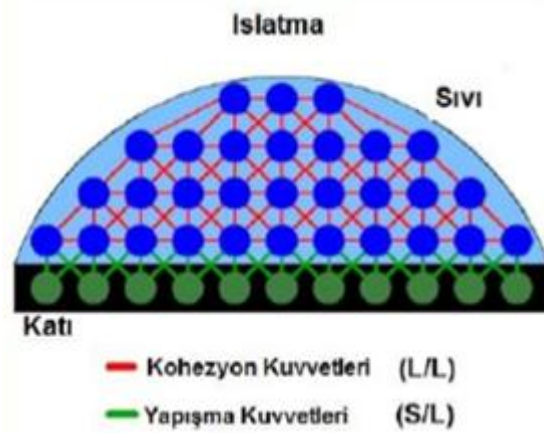
Hidrofilik ve süperhidrofobik bir yüzeyin su damlası ile yaptığı temas açısı görünüşü Şekil 2.15'de görülmektedir.



Şekil 2.15. a) Hidrofilik ve b) süperhidrofobik bir yüzeyin su damlası ile yaptığı temas açısı görünüşü

Yüzey Enerji Hesaplamaları

Temas açısı (θ), sıvının katı ve gaz ile meydana getirdiği yüzey gerilmelerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Şekil 2.16.'da bu kuvvetler gösterilmektedir. Su atomları arasında kohezyon kuvvetleri oluşurken, katı yüzey ve su damlası arasında yapışma kuvvetleri oluşmaktadır. Bu kuvvetlerin bulunmasında ise Young denklemi (Eş. 2.14) kullanılmaktadır.



Şekil 2.16. Kohezyon ve adezyon kuvvetleri

Young denkleminde yola çıkılarak sıvıların katı yüzeyler ile yaptıkları temas sonucunda ortaya çıkan yüzey enerjileri hesaplanabilmektedir. Yüzey enerjisi, yüzeye damlatılan sıvının disperse ve polar bileşenlerinin toplamı olarak ifade edilmektedir.

γ : Serbest yüzey enerjisi

γ_d : Serbest yüzey enerjisinin disperse terimi

γ_p : Serbest yüzey enerjisinin polar terimi

γ_s : Katı yüzeyin serbest yüzey enerjisi, genellikle ikinci sıvı olarak diiyodometan kullanılmaktadır.

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (2.15)$$

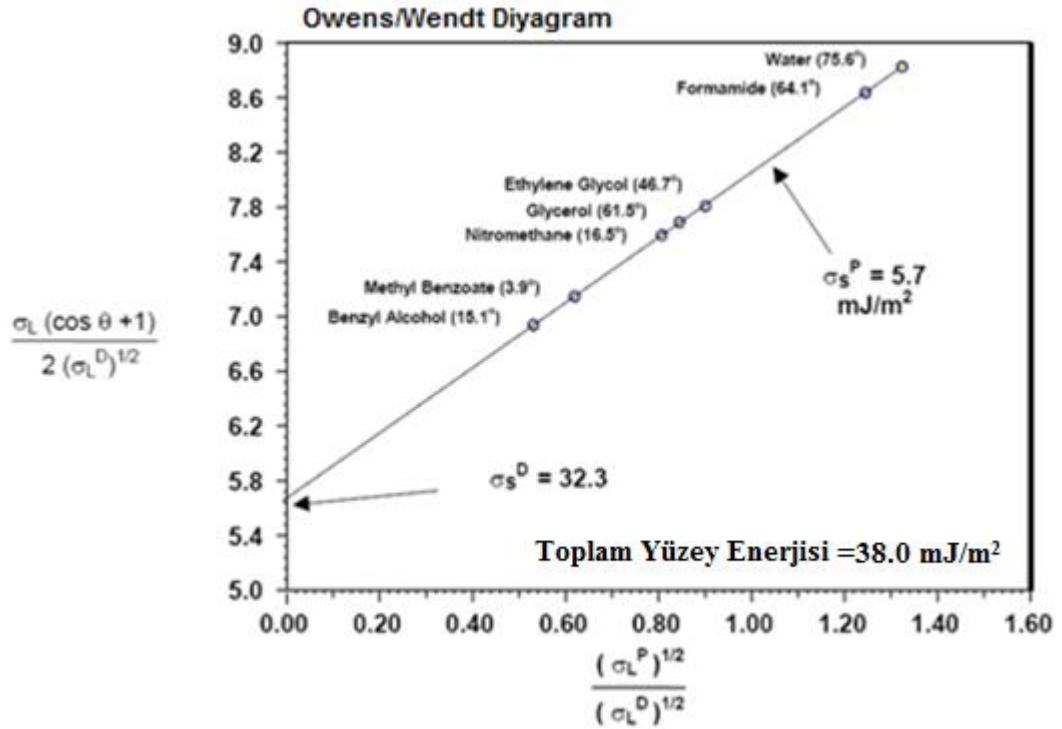
$$(1 + \cos \theta_1) \gamma_1 = 2(\gamma_s^d \gamma_1^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_1^p)^{1/2} \quad (2.16)$$

$$(1 + \cos \theta_2) \gamma_2 = 2(\gamma_s^d \gamma_2^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_2^p)^{1/2} \quad (2.17)$$

Yukarıda ifade edilen eşitliklerde “1” alt indisi ile ifade edilen terimler 1. sıvı için; “2” alt indisi ile ifade edilen terimler ise diğer sıvı ile meydana gelen yüzey gerilmesine karşılık gelmektedir. Her iki eşitlikte de “s” alt indisi ile gösterilen terimler, disperse ve polar bileşenleri bilinen sıvıların gerilim bileşenleridir. θ terimi ise bu farklı sıvılar ile meydana gelen temas açısını göstermektedir. Bu bilgiler ışığında, katı yüzeyin farklı sıvılar ile meydana getirdiği yüzey gerilimi hesabında 2 eşitlik ve 2 bilinmeyen olduğundan yüzeyin çeşitli sıvılar ile oluşturduğu gerilim değeri hesaplanabilmektedir. Şekil 2.17’de örnek verilmiştir.

Eş.2.16 veya Eş.2.17 içerisinde bilinen terimler yazılıp eşitlik yeniden derlendiğinde Eş.2.18 elde edilir.

$$\gamma_{LV}[1 + \cos \theta] / 2(\gamma_{LV}^p)^{1/2} = (\gamma_s^d)^{1/2}(\gamma_{LV}^d / \gamma_{LV}^p)^{1/2} + (\gamma_s^p)^{1/2} \quad (2.18)$$



Şekil 2.17.Owens/Wendt yöntemi ile hesaplanan yüzey gerilim karakterleri

Eş.2.18 incelendiğinde, denklem formunun $Y=MX+N$ formuna sahip olduğu görülmektedir. Bu bağlamda, birden fazla sıvı ile elde edilen noktaların birleştirilmesi ile bir doğru denklemi elde edilmektedir. Bu doğru denkleminin M ve N terimleri sıvının dispersive ve polar terimlerini ifade etmekte; bunların toplamı ise toplam yüzey enerjisini vermektedir. Elde edilen noktalara uydurulan denkleminin doğruluğu, nokta sayısının artışı ile birlikte artacağından birden fazla sıvı ile ölçüm yapmak sonuçların doğruluğu açısından büyük önem taşımaktadır.

Temas açısı ve yüzey gerilimi ile ilgili olarak;

1. Su gibi yüzey gerilimi bilenen bir sıvı ile deneyler yapılır ise bir katının yüzey enerjisi kolaylıkla öğrenilebilir.
- 2.Düşük temas açısı yüksek yüzey enerjisi, iyi yapışma ve ıslanabilirlik demektir.
- 3.Katı yüzeylerin kirletilmesi temas açısını arttırmaktadır. Düşük yüzey enerjisine sahip yüzeylerde, ıslanabilirlik azalmaktadır. Eğer yüzeyi kirletilmiş bir katıda boya vb. yapışma işleri yapılacak ise temizlenmelidir.
- 4.Su, oda şartlarında, 72,8 mN/m yüzey gerilimine sahiptir. Birçok sıvı 20-50 mN/m arasında düşük yüzey gerilimlerine sahiptir. Birçok katı 100 mN/m nin altında yüzey

enerjisine sahiptir, bazen 10 mN/m. altında olanlarda mevcuttur. Genellikle kullanılan polimerler 20 ile 50 mN/m arasında yüzey gerilimine sahiptir (Çizelge 2.2.).

5.Sıcaklık ve nem gibi çevre koşulları yüzey gerilimini etkilemektedir. Yüzey pürüzlülüğü ve yüzeyin homojen olması da temas açısını etkilemektedir [30].

Çizelge 2.2. Su, formamit, diiyodametan ve etilen glikol sıvılarının serbest yüzey enerjilerinin, asidik bazik bileşenlerinin değerleri [31]

Sıvı	$\gamma_s^{\text{toplama}}$	γ^{LW}	γ^{A}	γ^{B}	γ^{AB}
Su	72,8	21,8	25,5	25,5	51
Formamid	58	39	39,6	2,28	19
Diiodamethan	50,8	50,8	0	0	0
Etilen glikol	48	29	47	1,92	19

2.8.Literatür Araştırması

Mi Ra Kang ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada MgAl-LDH, Mg/Al molar oranı 2.0, 2.5, 3.0 oranında birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. Çift katmanlı yapının özellikleri, morfolojisi, kompozisyonu incelenmiştir. Sentezde kullanılan değişik molar oranlarının yapıya olan etkisi incelenmiştir. Mg/Al oranı düştüğünde tabakalar arasındaki mesafe azalmaktadır. Oranın artmasıyla tabakalar arasındaki elektrostatik etkileşim artmaktadır ve yük tutma kapasitesi artar. Bu nedenle en iyi molar oran 3 olarak belirlenmiştir. Molar oran daha da artıkça elektrostatik etkileşim zayıflamaya başlamaktadır. Birlikte çöktürme yönteminde en etkili parametre pH ve sıcaklık değeridir. pH üzerine etkisi incelendiğinde; pH >10 üzerinde LDH partikül büyüklüğü ve verimi önemli ölçüde azaldığı görülmüştür. LDHs önemli kristalleri nedeniyle katalizör, alev geciktiriciler, stabilizatörler, tıbbi malzemeler vb. gibi geniş uygulama alanları vardır. Yüksek ayarlanabilir özellikleri sayesinde LDHs, çok fonksiyonlu polimer / kristal nanokompozit katmanlarının hazırlanmasında yeni ortaya çıkan sınıf olarak kabul edilmektedir [32].

Ming-Feng Chiang, Tzong-Ming Wu yaptıkları bir çalışmada; MgAl-LDH, (Mg/Al=2) birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. PLLA ve LDH arasındaki kimyasal uyumluluğu artırmak için, LDH yüzeyi polilaktid ile karboksil uç grup (PLA-COOH) kullanılarak iyon değiştirme prosesi ile organik olarak modifiye edilmiştir. Daha sonra, PLLA/ LDH nanokompoziti PLLA ve LDH (P-LDH)'nin tetrahidrofuranla çözeltisi ile hazırlanmıştır. XRD, TEM, SEM, FTIR, TG/DTA kullanılarak nanokompozitin yapısı incelenmiştir. Ölçülen mekanik özellikler ağırlıkça %12 PLLA/P-LDH nanokompozitin saf PLLA kıyasla önemli gelişmeleri olmuştur. PLLA/P-LDH'nin bozulmaya başlayan sıcaklık ve bozulma aktivitesi enerjisi P-LDH miktarının artmasıyla azalmaya başladığı tespit edilmiştir. Bu özellik ambalaj malzemeleri için istenen bir özelliktir[33].

Naiqiu Zhao ve arkadaşları yaptıkları çalışmada; MgAl-LDH birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Dodesil sülfat iyonları (DS) ile modifiye edilen çift tabakalı yapı, elektrospinning işlemi ile PLA ile nanokompozit elde edilmiştir. XRD, FTIR, DTA, SEM, TEM analizleri ile nanokompozit incelenmiştir. Yapılan testlerde; TEM'de PLA matrisinde LDH partiküllerinin yüksek derecede dağılımı ve homojenliği gözükmemektedir. LDHs miktarının artmasıyla PLA' nın erime noktasının azaldığı tespit edilmiştir. Bu özellik membranlar için istenen bir özelliktir. Polimer / LDHs kompozit materyali çevre dostu sistemler için uygulamalarda önerilebilir [34].

Erika Nieddu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada; PLA ile %5 ve %10 oranında farklı nano killerle (montmorillonite, Bentone vb.) kompozit hazırlanmıştır. XRD, SEM, DSC, TGA, FTIR, tensile test yöntemiyle nanokompozit incelenmiştir. Nanokompozitlerin mekanik özelliklerinin geliştiği görülmüştür. Polimerin bozulma oranı; kil ve matris arasındaki iyi dağılıma, kil oranına ve kil kalitesine bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir [35].

Kuo-Chung Chenga ve arkadaşları yaptıkları çalışmada; PLA, alüminyum trihidrat (ATH) ve modifiye edilmiş montmorillonit (MMT) çift vidalı mikro ekstruder kullanarak doğrudan eritilerek nanokompozit hazırlanmıştır ve XRD, LOI (sınırlayıcı

oksijen indeksi), TEM, TGA analizleri incelenmiştir. MMT ve ATH polimerin termal bozunma aktivasyon enerjisini artırdığı gözlenmiştir. ATH polimerin alev geciktirme özelliğini artırırken MMT kırılabilirlik özelliğini azaltmıştır [36].

De-Yi Wang ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada; polipropilen/organomodifiyeli Mg-Al LDH kompoziti çift vidalı mikro ekstruder kullanarak doğrudan eritilerek nanokompozit hazırlanmıştır. Oluşturulan nanokompozit XRD, TEM, SEM, TGA ve mikro ölçekli yanma kalorimetrisi (MCC) incelenmiştir. MCC sonuçlarına göre, Mg-Al-LDH 'ın PP içine eklenmesiyle özgül ısı yayılma hızı, ısı yayılma kapasitesi verimliliği azalmıştır ve kompozitin alev geciktiriciliği geliştirilmiştir. PP/O-Mg-Al-LDH'in alev geciktirici özelliği MgAl-LDH'in artan konsantrasyon oranı ile iyileştirilmiştir. TEM sonuçlarına göre yapının homojen olmadığı görülmüştür. Homojen dağılmamanın nedeni LDH ve PP'in polarite farklı olması olabilir. PP'in polar olmayan karakteri polar LDH ile ve PP içinde LDH'in pul pul dökülmesine sebep olması ile büyük bir uyumluluk problemine sebep olmaktadır. TGA sonucuna göre; O-MgAl-LDH bulunduran polimer kompozitlerin polimer matrisinin daha düşük sıcaklarda bozunmaya başladığını göstermektedir. Aynı zamanda maksimum bozunmaya başlama sıcaklığı da daha düşüktür. Sonuç olarak; PP/MgAl-LDH nanokompozitinin yanma geciktirici özelliği eklenen MgAl-LDH oranı arttıkça artmıştır. Bu sonuçlar, gelecekteki çalışmalar için alevin geciktirilmesinde etkili olan LDH'in ve diğer alev geciktiriciler arasında büyük potansiyele sahip olacağını göstermektedir [37].

Jiawei Wang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada; LDH'in CO₂ adsorpsiyonunda kullanımı genel olarak yüksek sıcaklık şartları altında incelenmiştir. Eksfoliyon ve sentetik aşılama yoluyla amin modifiyeli LDH sentezi üzerinde çalışılmıştır. LDH'lar ara tabaka kısmında yük dengeleyici iyonlarla pozitif yüklenmiş tabakalar ile oluşturulur. Dodesil sülfat (DS) modifiyeli LDH'ları öncü olarak kullanılmıştır ve (3-aminopropil) trietoksilan (APTS) ile birlikte N-setil-N,N,N-trimetilamonyum bromit (CTAB) eklenmiştir. Sonuç olarak, amin modifiyeli LDH'lar eksfoliyon ve aşılama yoluyla sentezlenmiş ve 25-80 °C de CO₂ için adsorbent olarak çalışılmıştır. Bu çalışma, amin modifiyeli LDH'ların CO₂ adsorpsiyon verisi bildirilen ilk çalışmadır.

En yüksek CO₂ adsorpsiyon kapasitesi 80 °C ve 1 bar'da Mg Al N₃ ile 1.75 mmol g⁻¹ olarak kaydedilmiştir. Herhangi bir sıcaklıkta LDH'ların sadece birincil amin grupları en fazla adsorpsiyon oranına sahip olduğu görülmüştür. Yanma karbonları yakalama prosesleri için 80 °C'de ve uygun adsorpsiyon oranında oldukça yüksek kapasitesi, amin modifiyeli LDH'ları kullanım için uygun kılar [38].

Longchao Du ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada; polipropilen karbonat (PPC) / MgAl-LDH yapraklanmış nanokompozitler, organik modifiyeli MgAl-LDH (OMgAl-LDH) sikloheksanon yapılarına PPC çözelti eklenmesi yöntemiyle sentezlenmiştir. OMgAl-LDH katmanlarının PPC matris içinde nano dispersiyonu, OMgAl-LDH yapısının XRD difraksiyonundaki piklerde ve TEM görüntüsünde gözden kaybolduğu görülmüştür. TGA verileri, %1 OMgAl-LDH ile yapılan PPC/MgAl-LDH nanokompozitlerin termal bozulma sıcaklığının %20 ağırlık kaybının karşılaştırma noktası olarak seçildiğinde saf PPC reçinesine göre 10°C daha yüksek olduğunu gösterir. Yapılan mekanik test, %5 LDH içeren PPC/MgAl-LDH nanokompozitlerinin gerilme kuvvetinin saf PPC reçinesinden %72, basit karıştırılmış örnekten (%5 LDH içeren) % 30 daha fazla olduğunu ve bu değer 36.9 MPa olduğunu ayrıca Young modülünün de %57 ve %21 daha fazla olduğunu ve bu değer 1303 MPa olduğunu göstermektedir.

TGA sonucuna göre, sadece küçük miktarlardaki OMgAl-LDH yapraklanmış yapıdaki PPC/MgAl-LDH nanokompozitinin termal kararlılığını artırmıştır. Bunun sebebi LDH katkısının PPC reçinesinin gelişmiş termal kararlılığını engellemesinin yanında bozunmasına karşın negatif katalitik etki yapmasıdır. Örneğin, %1 OMgAl-LDH içeren PPC/MgAl-LDH nanokompoziti, saf PPC reçinesine göre 10 °C daha fazla termal bozulma sıcaklığına sahiptir ancak %20 ağırlık kaybı karşılaştırma noktası olarak seçildiğinde %5 OMgAl-LDH içeren nanokompozit ise saf PPC ile hemen hemen aynı termal bozunma sıcaklığına sahiptir. Sonuç olarak polipropilen karbonat zincirlerinin, sikloheksanon içinde organik modifiyeli MgAl-LDH ara tabakaları içine çözelti ekleme metoduyla başarılı bir şekilde PPC/MgAl-LDH nanokompoziti sentezlenmiştir [39].

3.DENEYSEL YÖNTEM

3.1.Kullanılan Malzemeler

Deneyde kullanılan malzemelerin içeriği ve tedarik edilen firmalar Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan malzemeler

Malzemenin Adı	Malzemenin İçeriği	Tedarik Edilen Firma
Polilaktik Asit	Yoğunluk: 1,25 Kaynama Noktası: 145-155 °C Bozunma Sıcaklığı: 240-250 °C Camsı Geçiş Sıcaklığı: 48-50 °C	PLE005 ISOICHEM
Sodyum Hidroksit Pelleti	NaOH, $\geq$ % 97	Sigma-Aldrich
Alüminyum Nitrat	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\geq$ %98	Sigma-Aldrich
Magnezyum Nitrat	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq$ %98	Sigma-Aldrich
Sodyum Karbonat	Na_2CO_3	Sigma-Aldrich
Sodyum Dodesil Sülfat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$, >99%	Sigma-Aldrich
Kloroform	CHCl_3 , %99-99,4	Sigma-Aldrich

3.2.Deneyde Kullanılan Cihazlar

Vakum Etüvü

Nanokompozit hazırlamak için killer ve PLA pelletleri, 0-1000 mbar arasında çalışabilen Binder marka vakum etüvü kurutulmuştur.

Ultrasonik Banyo

Nanokompozitlerde takviye elemanı ve matrisin homojen dağılımını sağlamak amacıyla Sonorex ultrasonik banyo kullanılmıştır.

pH Metre

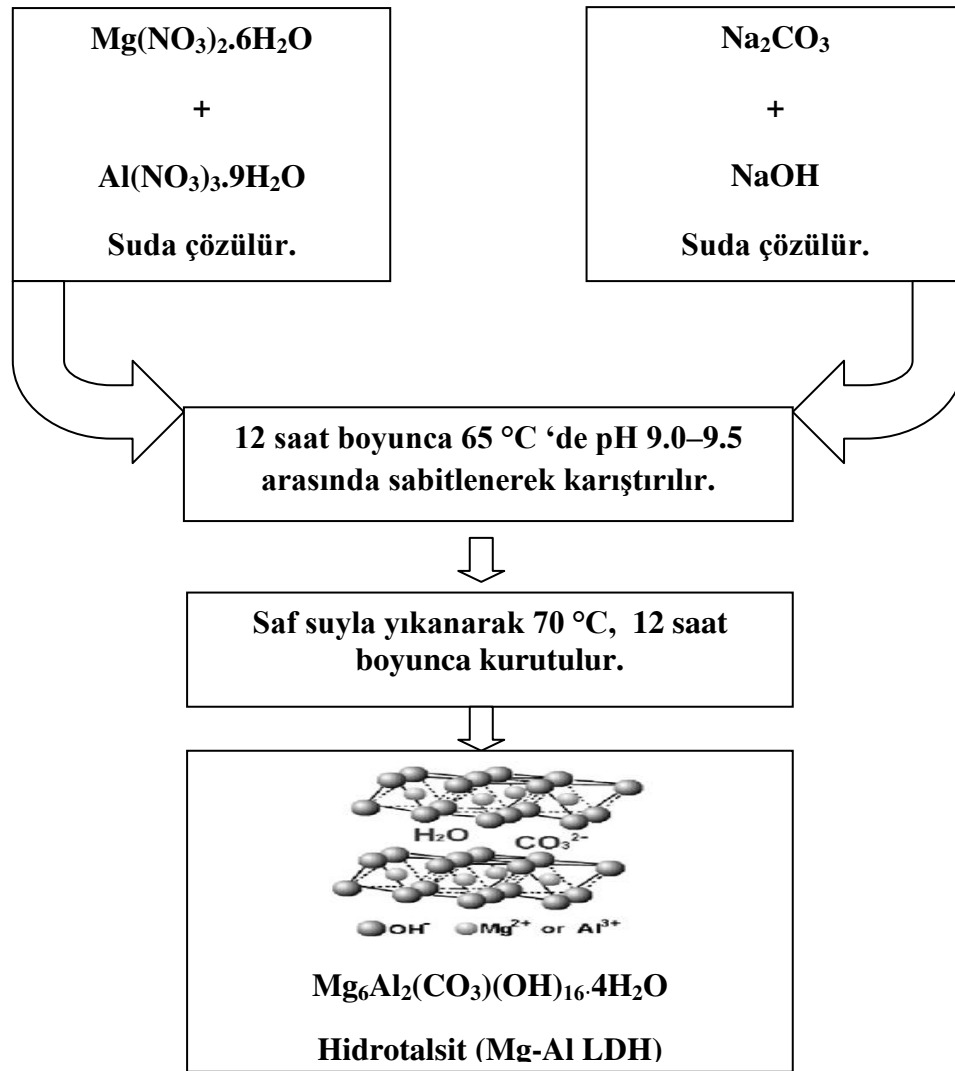
Killerin sentezi sırasında pH ölçümü için Hanna instruments HI 9024 model pH metre kullanılmıştır.

3.3.Mg-Al Çift Tabakalı Yapının Üretilmesi

Çift katmanlı yapının sentezlenmesinde birlikte çöktürme yöntemi tercih edilmiştir. Birlikte çöktürme yöntemi çift katmanlı hidroksitlerin hazırlanmasında en kullanışlı yöntemdir. Reaksiyonun önemli parametreleri sıcaklık ve pH'dır. pH ayarı tabakalı yapının tabakalar arası mesafenin oluşmasında etkilidir.

Hidrotalsit olarak bilinen MgAl çift katmanlı yapı; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.075 mol) ve $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.025 mol) maddelerinin 100 ml suda ve Na_2CO_3 (0.025 mol) ve NaOH (0.2 mol) 100 ml suda çözünerek karıştırılır. Bu karışım 12 saat boyunca 65 °C 'de pH 9.0–9.5 arasında sabitlenerek karıştırılır. Karışımın pH'ı, 1M NaOH kullanılarak ayarlanmıştır. Elde edilen çift tabakalı kil saf suyla yıkanarak 70 °C'de 12 saat boyunca kurutulur [31].

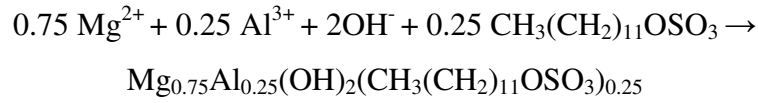
Mg-Al LDH üretiminin şematik gösterimi Şekil 3.1.'de gösterilmiştir.



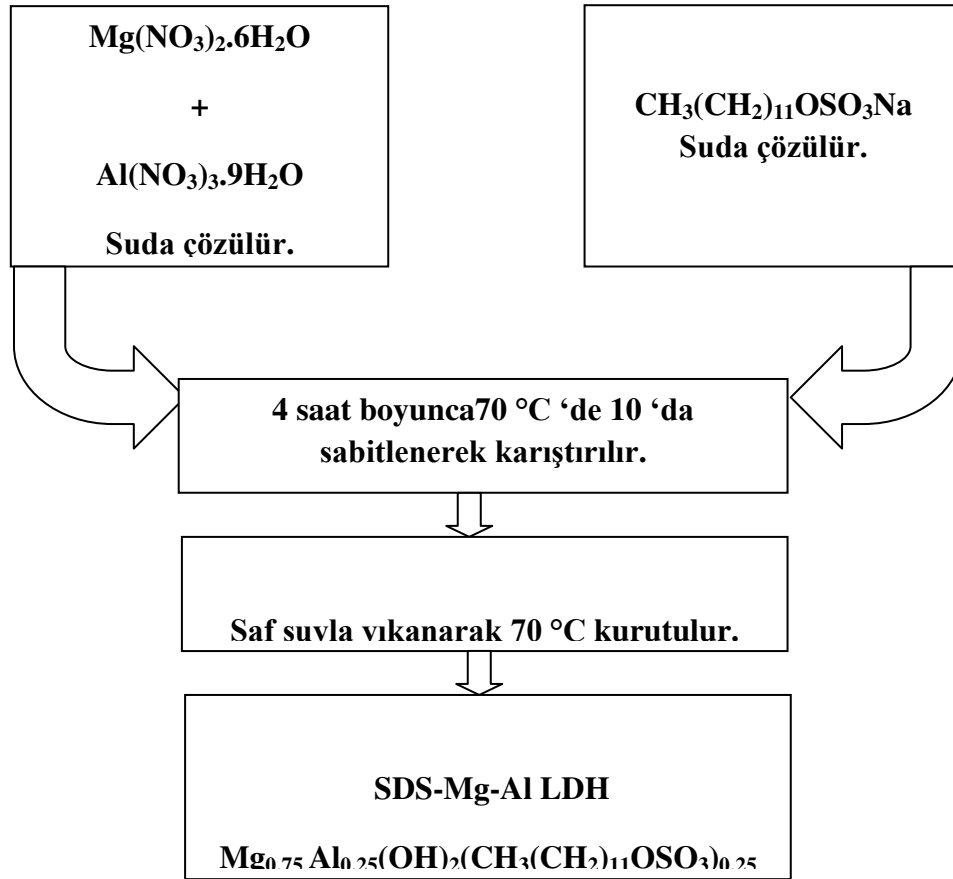
Şekil 3.1. Mg-Al LDH üretiminin şematik gösterimi

3.4.SDS-Mg-Al Çift Tabakalı Yapının Üretilmesi

4 g Mg(NO₃)₂.6H₂O ile 1.95 g Al(NO₃)₃.9H₂O molar oranı 3:1 (Mg⁺²/ Al⁺³) karıştırılarak saf su ile 50 ml lik ve 3 g SDS saf su ile 100 ml lik çözelti haline getirilip manyetik karıştırıcıda çözünene kadar karıştırılmıştır. Homojen hale getirilen bu 2 çözelti birbiri ile manyetik karıştırıcıda 70⁰C'de 4 saat pH 10'da sabitlenerek karıştırılmıştır. pH değerini ayarlamak için 4 M'lık NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Süzülen karışım saf su ile yıkandıktan sonra 70 ⁰C'de kurutulur [35].



SDS-Mg-Al LDH üretiminin şematik gösterimi Şekil 3.2.'de gösterilmiştir.



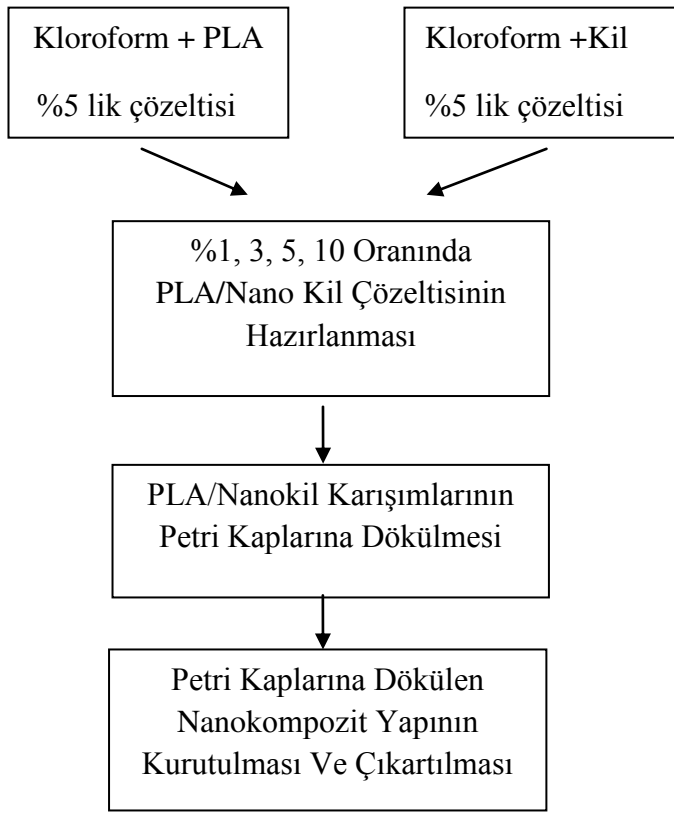
Şekil 3.2. SDS-Mg-Al LDH üretiminin şematik gösterimi

Her iki kil içinde ($\text{Mg}^{+2}/\text{Al}^{+3}$) molar oranı 3:1 ve 2:1 olarak hazırlanmıştır.

3.5. Nanokompozit Üretimi

Elde edilen çift tabakalı yapı ve PLA hesaplanan miktarlarda tartılır. Vakumlu etüvde 400 mBar basınç ve 80°C de 3 saat boyunca tutulur. Etüvden çıkarılan numunelere hemen kloroform konularak çözeltiler hazırlanır. Mg- Al LDH/ kloroform çözeltisi mekanik ve ultrasonik karıştırıcıda karıştırılır. PLA sadece mekanik karıştırıcıda karıştırılır. Kil çözeltiler ultrasonik banyoda yaklaşık 45-60 dk

karıştırılarak boyutlarının küçülmesi ve kloroformla homojen karışım oluşturmaları sağlanır. PLA ve Mg-Al LDH çözeltilerinden hesaplanan oranlarda alınarak ağırlıkça %1, 3, 5, 10'luk derişimler hazırlanır. Bu hazırlanan derişimler 2 saat boyunca ultrasonik banyoya konularak PLA'nın içinde çift tabakalı yapının dağılması sağlanır. PLA'nın yapısının bozulmaması için ultrosanik banyonun sıcaklığı buz konularak düşürölür ve 4 °C civarında sıcaklıkta tutulur. Elde edilen karışimler petri kaplarına dökölür ve kurutulup çıkartılır (Şekil 3.3.).



Şekil 3.3. Nanokompozit film üretiminin şematik gösterimi

Elde edilen kil ve nanokompozit numunelerinin kodlanması Çizelge 3.2.'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Elde edilen kil ve nanokompozitlerin kodlanması

Malzeme Kodu	Açıklama
PLA	Polilaktik asit
Mg-Al LDH (2:1)	$Mg_4Al_2(CO_3)(OH)_{12} \cdot 3H_2O$
Mg-Al LDH (3:1)	$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$
SDS- Mg-Al LDH (2:1)	$Mg_{0.5}Al_{0.25}(OH)_2(CH_3(CH_2)_{11}OSO_3)_{0.25}$
SDS- Mg-Al LDH (3:1)	$Mg_{0.75}Al_{0.25}(OH)_2(CH_3(CH_2)_{11}OSO_3)_{0.25}$
PLA/ Mg-Al LDH (2:1)	Polilaktik asit ile Mg-Al LDH (2:1) nanokompoziti
PLA/ Mg-Al LDH (3:1)	Polilaktik asit ile Mg-Al LDH (3:1) nanokompoziti
PLA/ SDS-Mg-Al LDH (2:1)	Polilaktik asit ile SDS-Mg-Al LDH (2:1) nanokompoziti
PLA/ SDS-Mg-Al LDH (3:1)	Polilaktik asit ile SDS-Mg-Al LDH (3:1) nanokompoziti

3.6. Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Sentezlenen Mg-Al LDH (3:1) kilin yapısının incelenmesi için TEM kullanılmıştır. Elde edilen kilden 0.1 gram alınarak 100 ml suda çözülmüştür ve ultrasonik banyoda tamamen dağılması sağlanmıştır [40]. Numune ependorfta 15 dakika karıştırılan örnekten şırınga yardımıyla bir damla karbon film kaplı bakır ızgaraya (EMS, C-film Cu grid 300 mesh) koyularak bir gece süreyle kurumaya bırakılmıştır. Bir adet örnek 200 kV’da çalışan Jeol marka 2100F Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobunda (HRTEM) incelenmiştir.

FT-IR Spektroskopisi

Hazırlanan killer ve nanokompozit numunelerin yüzeylerindeki kimyasal yapı değişimlerinin incelenmesi için Nicolet 6700 FT-IR model cihazda 400-4000 cm^{-1} aralığında ölçümleri yapılmıştır.

X-Işını Kırınımı (XRD)

Hazırlanan killer ve nanokompozitler, Rigaku Ultima-IV model x-ışını kırınım cihazı kullanılarak incelenmiştir.

Temas Açısı ve Yüzey Enerjisi

Saf PLA, PLA/MgAl LDH, PLA/SDS-MgAl LDH nanokompozit filmlerinin yüzey ıslanabilirlik özelliklerini belirlemek ve yüzey enerji hesaplamalarını yapmak amacıyla numunelerin yüzeyine deiyonize su, formamid ve diiyodometan sıvıları damlatılarak temas açıları KRÜSS DSA-100 cihazında ölçülmüştür. Bu ölçümler yapılırken her bir numunenin 3 farklı yerinden ölçüm alınarak ortalama temas açısı değeri belirlenmiştir.

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Nanokompozit filmlerin yüzey topografileri XE-100E AFM cihazıyla taranmıştır. Alınan topografik görüntüler doğrultusunda nanopartiküllere yapılan yüzey modifikasyonunun etkisi ve polimer matris içerisinde nanopartiküllerin dağılımı incelenmiştir.

Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC)

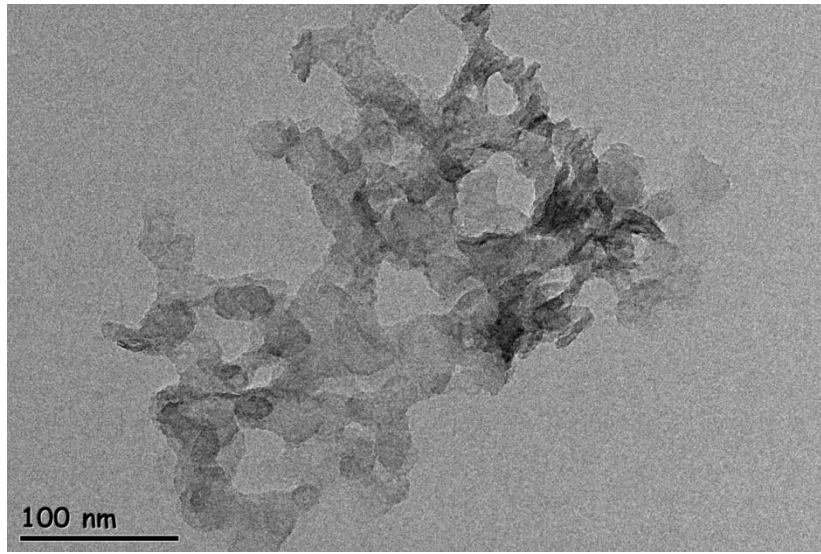
Saf PLA ve nanokompozit filmlerinin termal özelliklerini belirlemek amacıyla 25-200 °C aralığında DSC analizleri yapılmıştır. Numunelerin termogramları 10 °C/dak sıcaklık artışı ile Scinco DSC-N-650 cihazında ölçülmüştür. Numunelerin erime sıcaklıkları (T_m), kristalizasyon sıcaklıkları (T_c), kristalizasyon entalpileri (ΔH_c) ve erime entalpileri (ΔH_m) ölçülmüştür.

4.DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

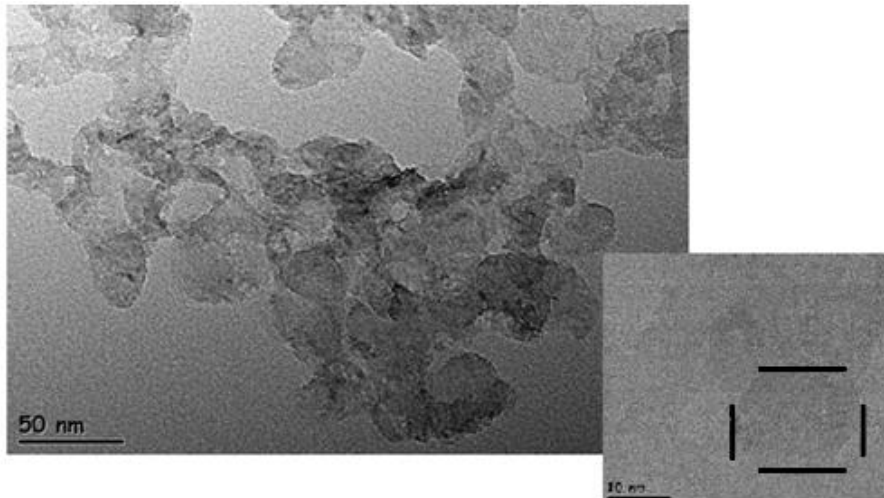
4.1.Kimyasal Yapı Karakterizasyonu

4.1.1. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi sonuçları

3:1 oranında sentezlenen Mg-Al LDH'ın morfolojisini belirlemek için TEM analizi yapılmıştır. Şekil 4.1. ve Şekil 4.2'de Mg-Al LDH'ın TEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.1. Mg-Al LDH (3:1) için yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu 100 nm ölçekli görüntüsü

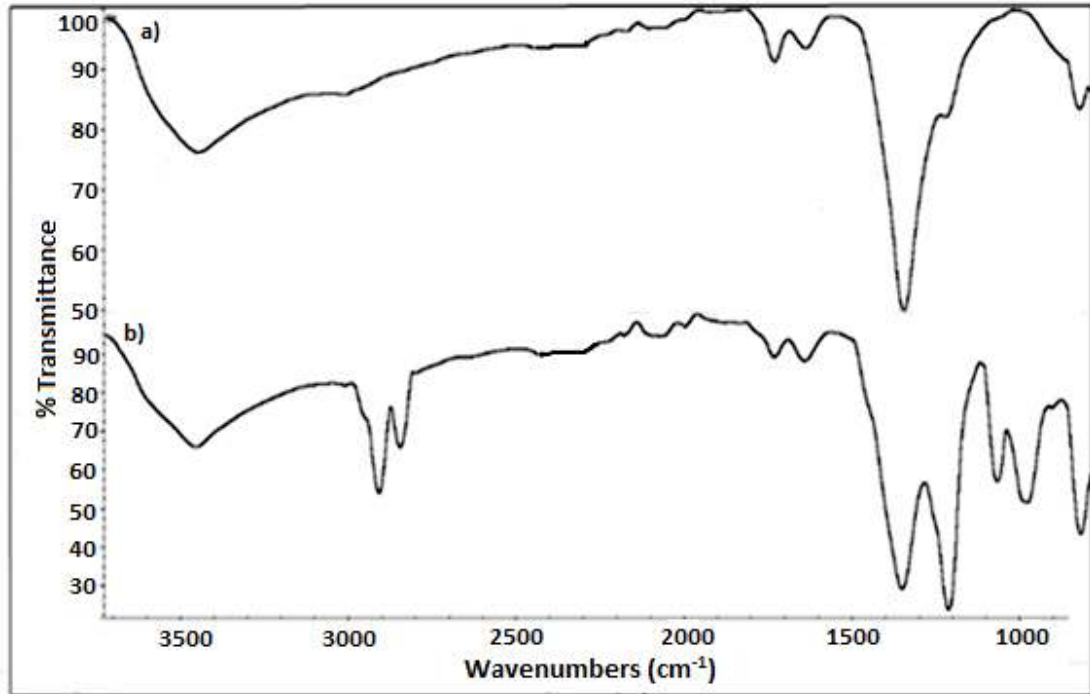


Şekil 4.2. Mg-Al LDH (3:1) için yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu 50 ve 10 nm ölçekli görüntüsü

TEM görüntülerinde; sulu çözeltinin yoğun olması nedeniyle partiküllerin bir araya gelip toplandığı görülmüştür. Şekil 4.2.'de TEM görüntüsünde hidrotalsitin (Mg-Al LDH) hekzagonal yapısının olduğu değerlendirilmiştir ve bu yapının boyutları 15-25 nm boyutlarında ölçülmüştür.

4.1.2. FT-IR spektroskopisi analiz sonuçları

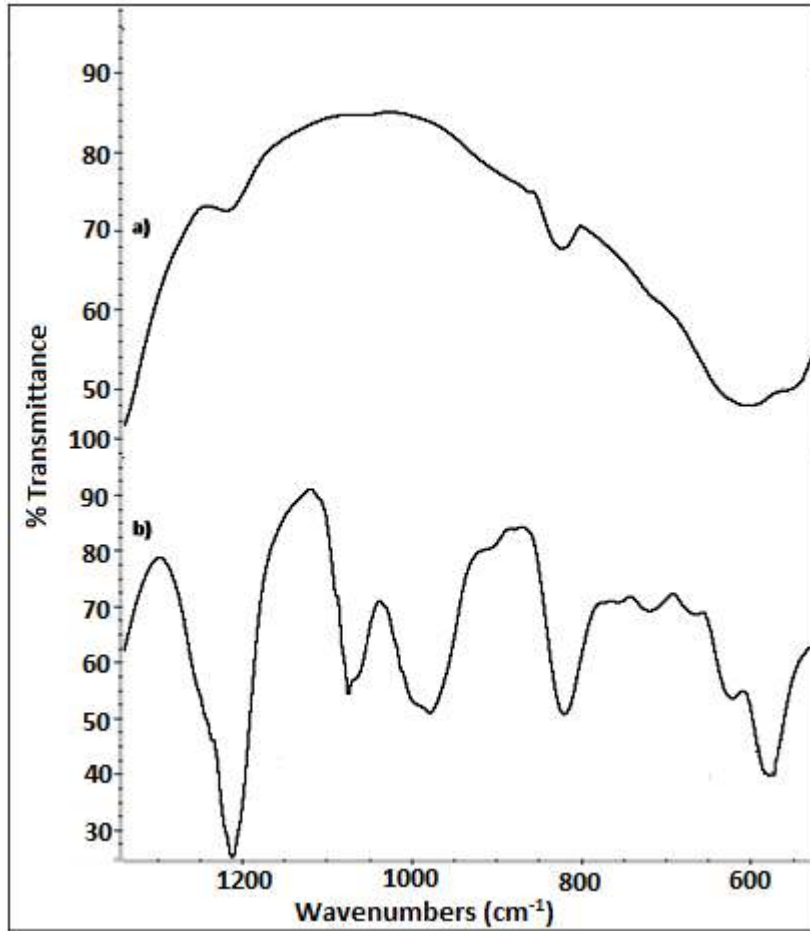
Şekil 4.3' de, 3:1 oranında sentezlenen Mg-Al LDH ve SDS-Mg-Al LDH killerinin 3500 cm^{-1} - 1000 cm^{-1} arasındaki FTIR spektrumları verilmiştir. Her iki kil numunesinde O-H gerilme titreşiminden kaynaklanan en geniş absorpsiyon piki 3500 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. Hidrotalsit için; 3467 cm^{-1} ve 3597 cm^{-1} de sırasıyla Al-OH ve Mg-OH/Al-OH bağlarının etkileşim pikleri görülmektedir. Mg katyonlarının etkileşimleri nedeniyle Al-OH bağlarında küçük bir frekans yükselmesine neden olmaktadır bu nedenle 3467 cm^{-1} noktasında hafif bir pik yapmaktadır [41].



Şekil 4.3. (a) 3:1 Mg-Al LDH ve (b) 3:1 SDS-Mg-Al LDH killerine ait FTIR spektrumu (4000 cm^{-1} - 1000 cm^{-1})

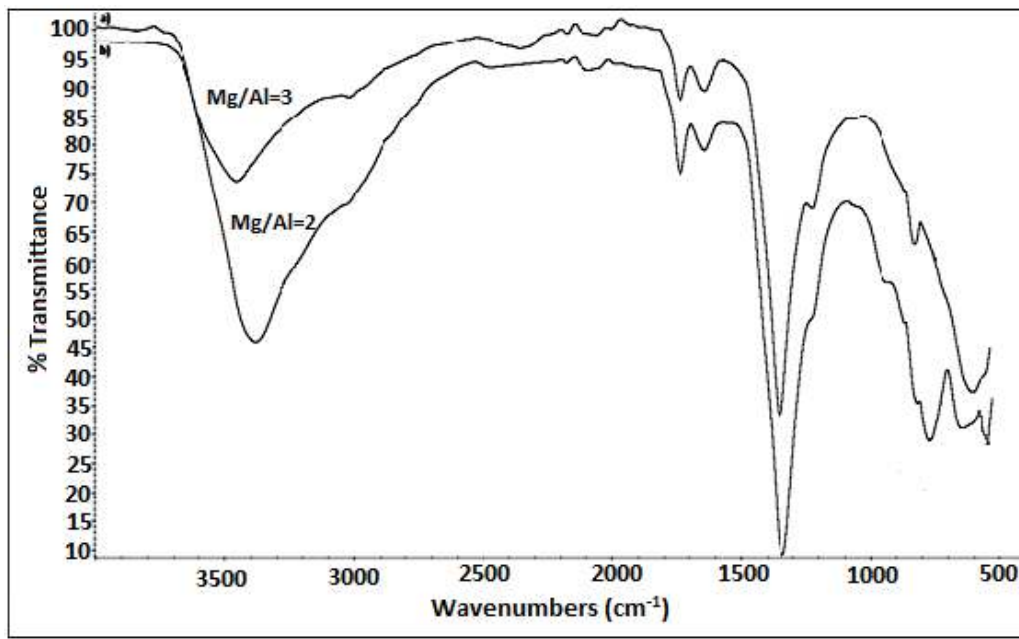
Her iki kil numunesinde 1640 cm^{-1} de $\delta(\text{H-OH})$ titreşiminden kaynaklanan pikler görülmektedir. Mg-Al LDH (3:1) kilinde 1360 cm^{-1} de $-\text{CO}_3^{-2}$ gerilme titreşimleri kaynaklanan pikler oluşmuştur.

Şekil 4.4' de, 3:1 oranında sentezlenen Mg-Al LDH ve SDS-Mg-Al LDH killerinin $1000\text{ cm}^{-1} - 500\text{ cm}^{-1}$ arasındaki FTIR spektrumları verilmiştir. SDS-Mg-Al LDH (3:1) kili incelendiğinde 1224 cm^{-1} de kildeki sülfatın gerilme titreşimlerinden dolayı oluşan bir pik gözlenmiştir. $2845\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$ de $-\text{CH}_2-$ veya $-\text{CH}_3-$ 'ün asimetrik ve simetrik titreşimlerinden kaynaklanan iki pik göstermektedir. MgAl-LDH'nin DS anyonlarıyla reaksiyona girdiği ve organik olarak modifiye edilmiş katmanlı bileşenler olduğu gözlenmiştir [42].



Şekil 4.4. (a) 3:1 Mg-Al LDH ve (b) 3:1 SDS-Mg-Al LDH kilerine ait FTIR spektrumu ($1000 - 500\text{ cm}^{-1}$)

Killerin yapısında bulunan Mg ve Al pikleri 1000-400 cm^{-1} arasında belirlenmektedir. Şekil 4.4.a'da Mg-Al LDH (3:1) kili incelendiğinde; 830 cm^{-1} 'de $\nu_2 \text{CO}_3^{-2}$, 635 cm^{-1} Mg-Al etkileşimi, 553 cm^{-1} Al-OH etkileşimi gözlenmiştir. Şekil 4.4.b'de SDS-Mg-Al LDH (3:1) kilinde; 1065 cm^{-1} ve 939 cm^{-1} de $\nu_{\text{S=O}}$ asimetrik etkileşimi görülmektedir. 833 cm^{-1} de CO_3^{-2} , 759 cm^{-1} de Al-OH etkileşimi, 667 cm^{-1} de $\nu_4 \text{CO}_3^{-2}$ yapılarının pikleri gözlenmiştir [41,42].

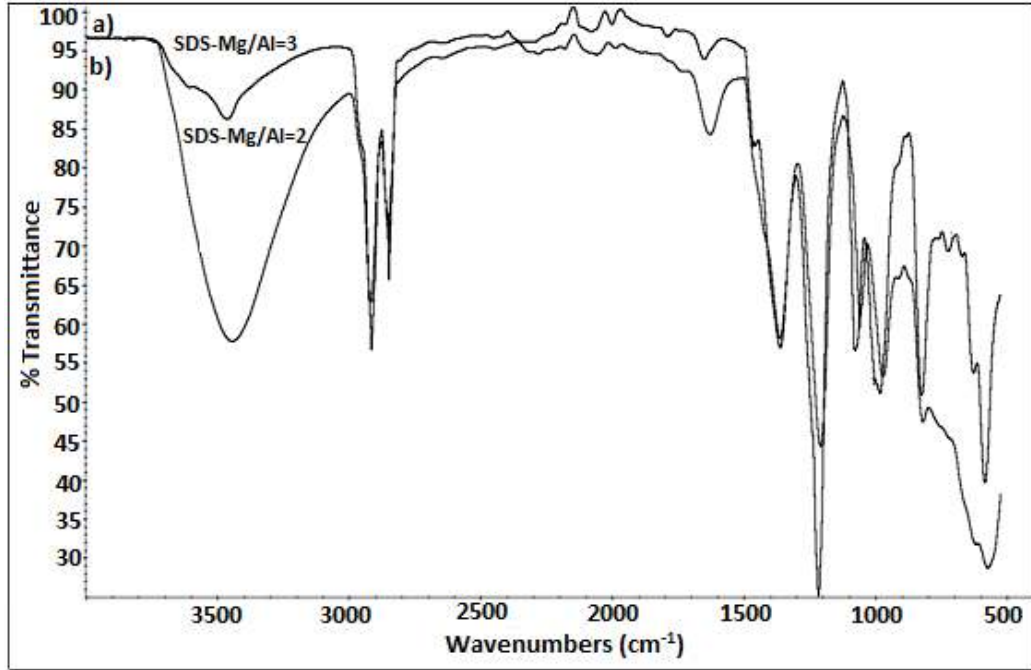


Şekil 4.5. a) Mg-Al LDH (3:1) ve b) Mg-Al LDH (2:1) killerin FTIR spektrumları

Şekil 4.5.'de Mg-Al LDH (3:1) ve Mg-Al LDH (2:1) killerin FTIR spektrumları verilmiştir. Birlikte çöktürme yöntemiyle molar oran 3:1, 2:1 olarak sentezlenen Mg-Al çift katmanlı hidroksitlerin FTIR spektrumları incelendiğinde ise yapının aynı grupları içerdiği ve benzer pikler verdiği görülmüştür. 3500 cm^{-1} , -OH gerilmesinde Mg/Al=2 oranında kilin daha geniş bir pik vermiştir. Diğer piklerde ise belirgin bir değişim olmadığı gözlenmiştir.

Sodyum dodesil sülfat ile modifiye edilen killerin farklı molar oranları Şekil 4.6.'da verilmiştir. Bu grafik incelendiğinde 3500 cm^{-1} deki -OH gerilmesi 2:1 molar oranı ile sentezlenen kilde daha geniş ve keskin bir pik verdiği görülmüştür. 1195 cm^{-1} - SO_3^{-2} gerilmesi, 939 ve 1065 cm^{-1} deki S=O asimetrik titreşimlerinde 3:1 oranındaki

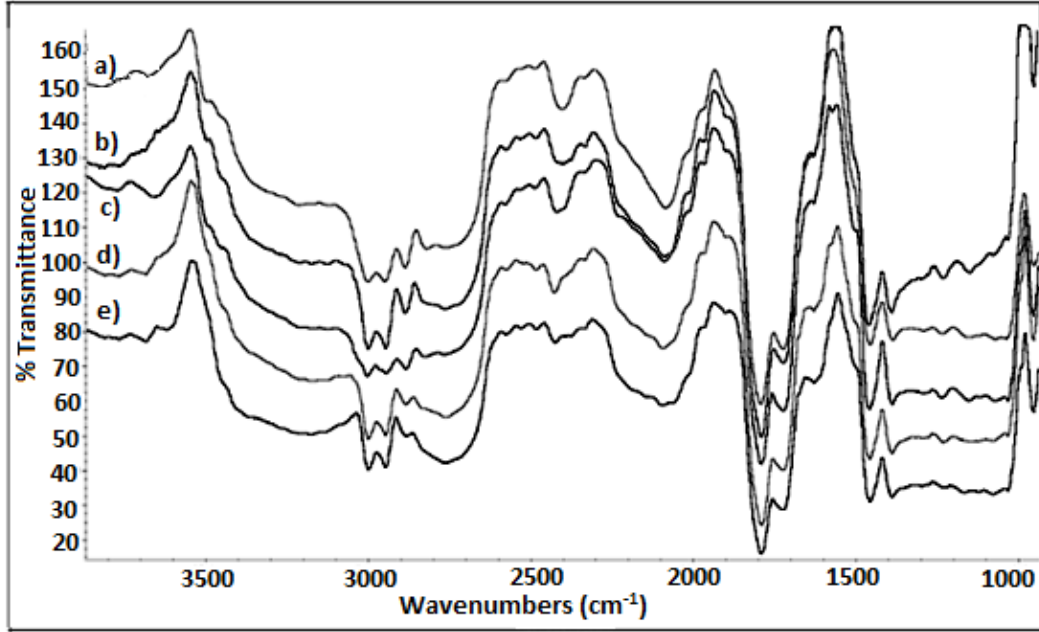
kilde daha şiddetli pikler vermiştir. Mg ve Al etkileşimine ait piklerde 3:1 oranında sentezlenen kilde daha net olduğu görülmektedir.



Şekil 4.6. a) SDS-Mg-Al LDH (3:1) ve b) SDS-Mg-Al LDH (2:1) killerin FTIR spektrumları

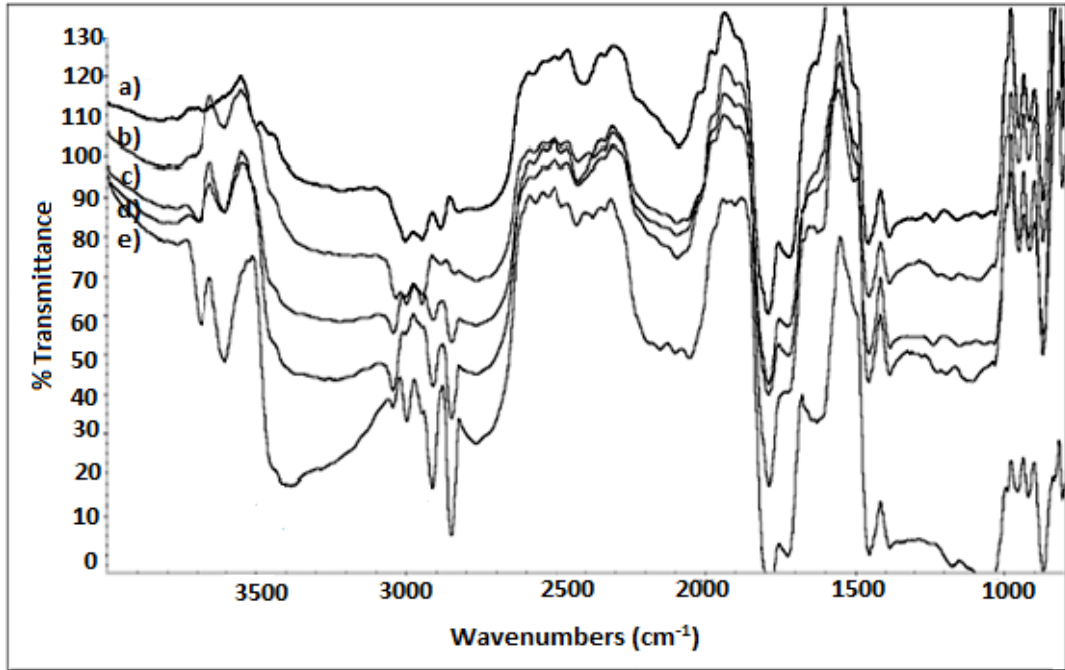
Saf PLA ve PLA/Mg-Al LDH (3:1) nanokompozit numunelerin farklı oranlarına ait FTIR spektrumu Şekil 4.7.'de verilmiştir. Şekil 4.7.'de FTIR pikleri incelendiğinde; 3500 cm^{-1} de -OH gerilme titreşimleri, 2970 cm^{-1} de -CH₃' nin asimetrik gerilme titreşimleri, 1750 cm^{-1} de -C=O gerilme titreşimleri görülmektedir.

-OH gerilme titreşimlerinden kaynaklanan pikte, nanokompozitteki kil konsantrasyonu arttıkça piklerin yayvanlaştığı ve %10 konsantrasyonda en geniş pik görülmüştür. Nanokompozit malzemelerin FTIR spektrumlarında kil konsantrasyonu arttıkça CH₂'nin asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerinin oluşturduğu piklerde keskinliğinin arttığı gözlenmiştir. 1750 cm^{-1} de pikte kil konsantrasyonu arttıkça C=O çift bağı gerilme titreşimlerinin daha yayvan pik verdiği belirlenmiştir.

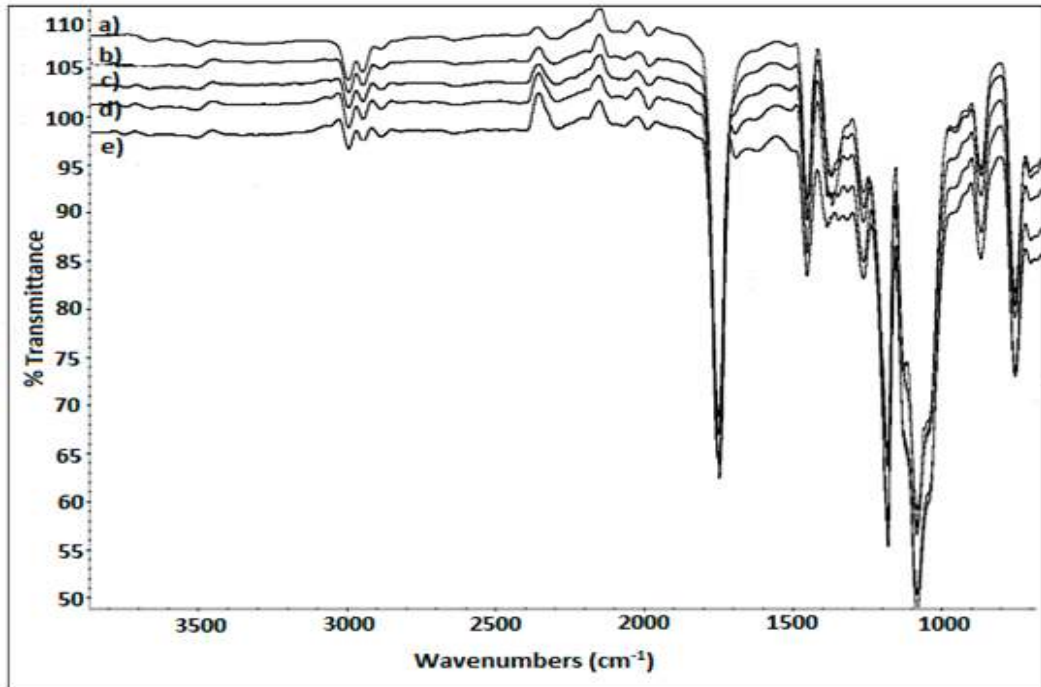


Şekil 4.7. a) Saf PLA ve b)%1, c)%3, d)%5, e)%10 konsantrasyonlardaki PLA/Mg-Al LDH (3:1) nanokompozit numunelerine ait FTIR spektrumu

Saf PLA ve PLA/SDS-Mg-Al LDH (3:1) nanokompozit numunelerin farklı oranlarına ait FTIR spektrumu Şekil 4.8.'de verilmiştir. FTIR pikleri incelendiğinde; 3500 cm^{-1} de -OH gerilme titreşimleri, 2900 cm^{-1} de -CH₂' nin asimetric gerilme titreşimleri, 2850 cm^{-1} de -CH₂' nin simetric gerilme titreşimleri, 1750 cm^{-1} de -C=O gerilme titreşimleri görülmektedir. CH₃ gerilme titreşimlerinden kaynaklanan piklerde kil konsantrasyonu arttıkça piklerin keskinliğinde belirgin bir değişme olmadığı görülmüştür. Kil konsantrasyon arttıkça C=O çift bağı gerilme titreşimlerinin daha keskin pikler verdiği gözlenmiştir.



Şekil 4.8. a) Saf PLA ve b)%1, c)%3, d)%5, e)%10 konsantrasyonlardaki PLA/SDS-Mg-Al LDH (3:1) nanokompozitlerine ait FTIR spektrumu

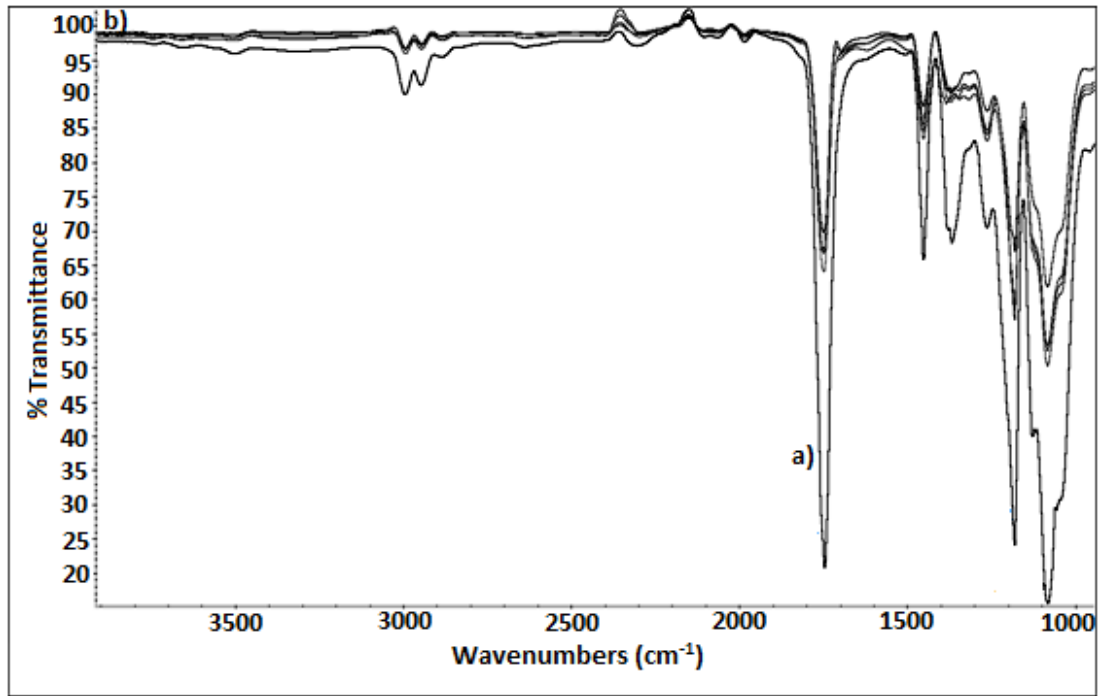


Şekil 4.9. a) Saf PLA ve b)%1, c)%3, d)%5, e)%10 PLA/ SDS-Mg-Al LDH (2:1) kompozitlerinin FTIR spektrumları

PLA'nın yapısında;

2845-2960 cm^{-1} arasında $-\text{CH}_2$ veya $-\text{CH}_3$ titreşimleri küçük pikler yapmıştır. 1750 cm^{-1} karboksil ve 1080 cm^{-1} C-O-C grupları şiddetli pik meydana gelmiştir. 1450 cm^{-1} de metil grubundan kaynaklanan C-H etkileşimi vardır. 1043 cm^{-1} de C-CH₃ grubundan kaynaklanan etkileşim vardır [43].

Şekil 4.9.'da Saf PLA ve PLA/SDS-Mg-Al LDH (2:1) nanokompozit numunelerin farklı oranlarına ait FTIR spektrumu verilmiştir. 3500 cm^{-1} de $-\text{OH}$ gerilme titreşimi çok küçük bir pik şeklinde görülmektedir. Kompozit malzemenin içindeki kil miktarının artmasıyla; 1065 cm^{-1} ve 939 cm^{-1} sodyum dedosil sülfattan kaynaklanan S=O asimetrik titreşim piklerinin genişlediği, Al ve Mg oluşturduğu miktarda çok az bir artışın olduğu belirlenmiştir.



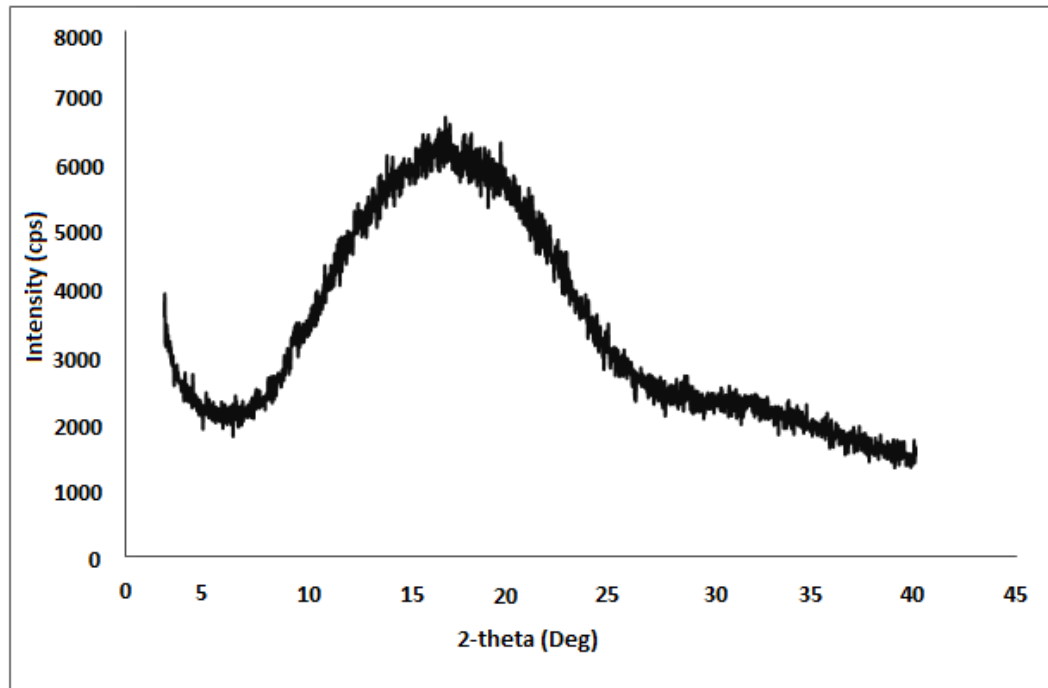
Şekil 4.10. a) Saf PLA ve b) Artan konsantrasyon oranlarında PLA/Mg-Al LDH (2:1) nanokompozitlerin FTIR spektrumları

Saf PLA ve PLA/ Mg-Al LDH (2:1) nanokompozit numunelerin farklı oranlarına ait FTIR spektrumu Şekil 4.10.'da verilmiştir.

Şekil 4.9 ve 4.10 incelendiğinde; killerin yapısında 3500 cm^{-1} de bulunan geniş – OH etkileşimin nanokompozitlerde neredeyse yok denecek kadar az bir pik verdiği gözlenmiştir. Mg/Al oranının 2 olduğu kompozitler de iyon yapısının değişik olması nedeniyle OH gurubu, PLA'nın yapısında bulunan 1750 cm^{-1} karboksil, 1080 cm^{-1} C-O-C, 1450 cm^{-1} de metil grubundan kaynaklanan C-H grupları ile reaksiyonu girmiş olmasından bu durum kaynaklanmış olabilir. Şekil 4.10.a'da PLA'nın yapısında bulunan piklerin şiddetinin nanokompozit yapılarda azaldığı görülmektedir.

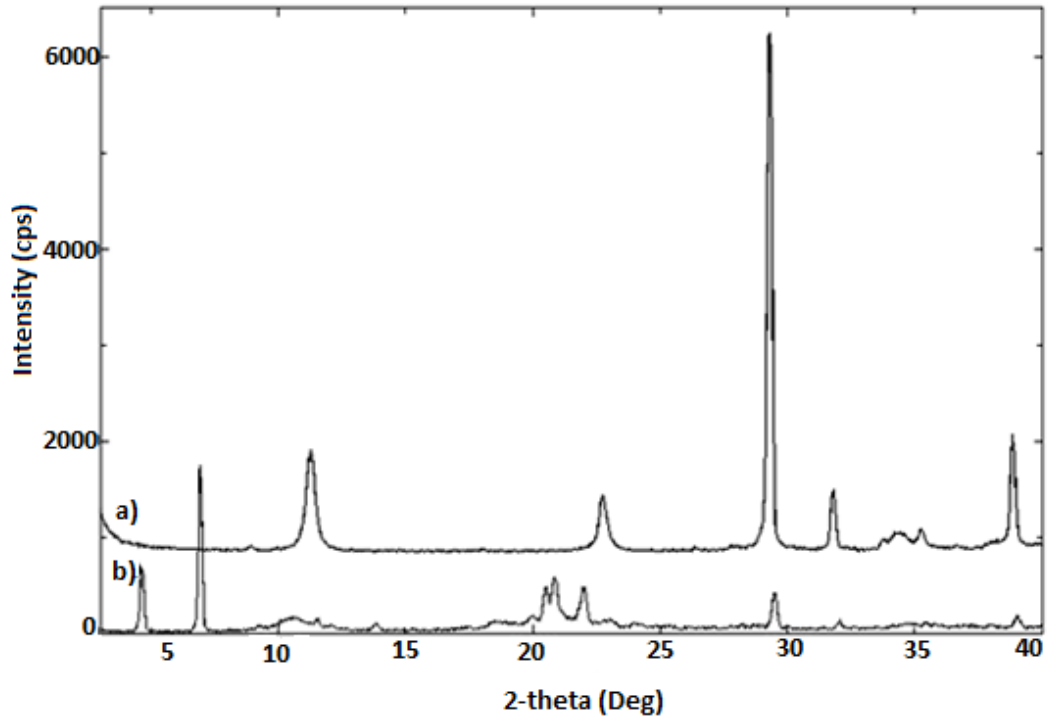
4.1.3. X-ışını kırınımı (XRD) analiz sonuçları

XRD analizleri $2\theta=3-40^\circ$ aralığında $2^\circ/\text{dk}$ tarama hızıyla yapılmıştır. PLA, killer ve kompozitlerin XRD desenleri verilmiştir.



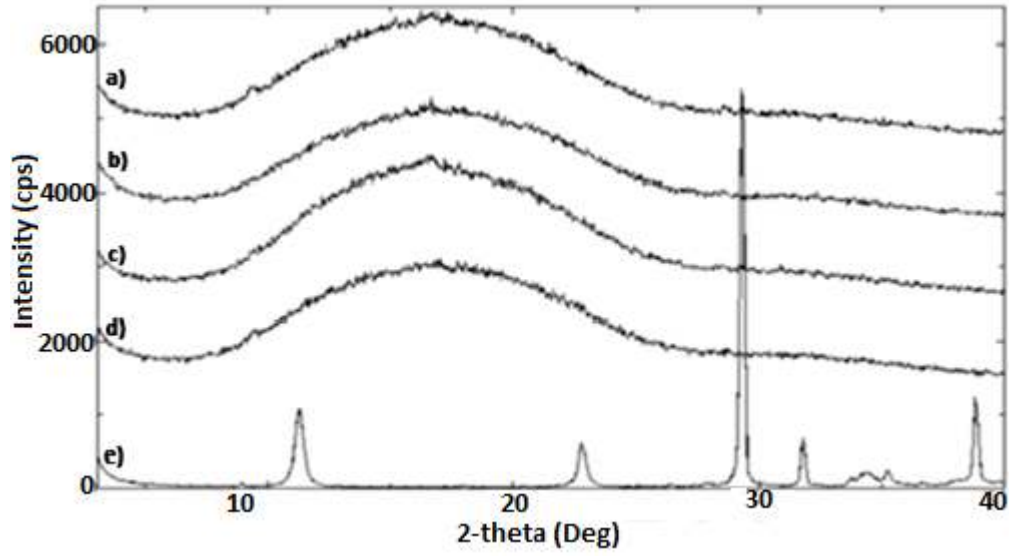
Şekil4.11. Saf PLA filmin XRD deseni

Şekil 4.11.' de var olan geniş pik PLA'nın yarı kristal yapısını yansıtmaktadır [34].



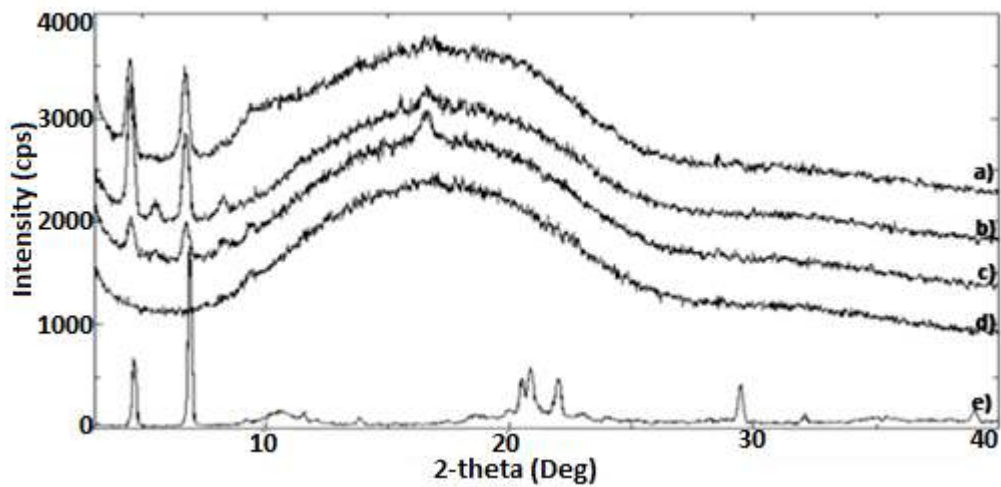
Şekil 4.12. (a) Mg-Al LDH (3:1) ve (b) SDS-Mg-AL LDH(3:1) killerin XRD desenleri

Şekil 4.12’de Mg-Al LDH (3:1) ve SDS-Mg-AL LDH(3:1) killerin XRD desenleri verilmiştir. Bu desenler incelendiğinde; $2\theta=11,2^\circ$ de güçlü bir kırınım olmuştur. Braggs eşitliğine göre, d_{003} şeklinde katmanlar arasında uyan, Mg-Al LDH (3:1) katmanları arasındaki mesafe $7.9 \text{ \AA}$ ’dır [33]. DS anyonu ilave edildikten sonra elde edilen SDS-Mg-Al LDH (3:1)’de bu aralık $18.96 \text{ \AA}$ artmıştır. Bu artışın nedeni Mg-Al LDH (3:1) yapısına katmanları arasına DS anyonlarının girerek tabakalar arası mesafenin açılmasına neden olmuştur [34].



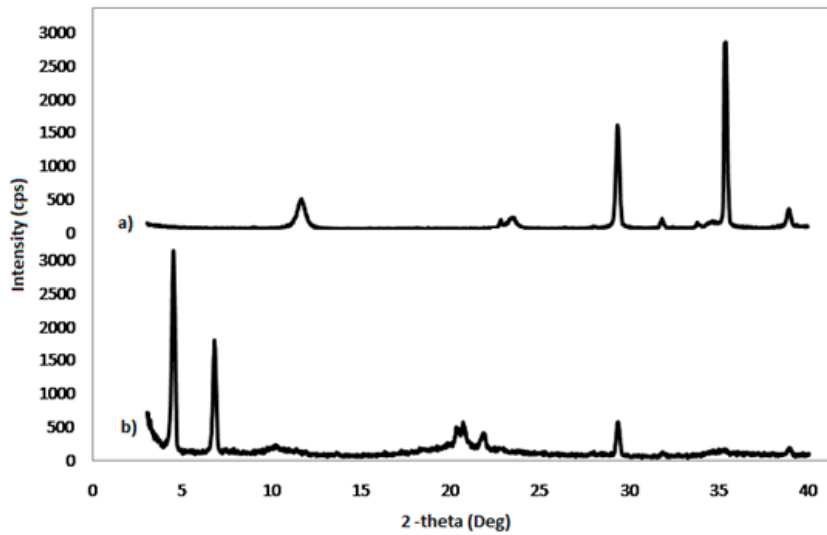
Şekil 4.13. a)%10, b)%3, c)%1 konsantrasyonlardaki PLA/Mg-Al LDH (3:1) nanokompozitleri, d) Saf PLA ve e) Mg-Al LDH (3:1) kiline ait XRD desenleri

Şekil 4.13.'de Mg-Al-LDH kilin, saf PLA, Mg-Al-LDH %1, Mg-Al-LDH %3, Mg-Al-LDH %10'a ait XRD sonuçları görülmektedir. Saf halde keskin pikler gösteren Mg-Al-LDH, %1, %3, %10'luk PLA'nın yapısına katıldığında yapraklanmış nanokompozit (exfoliated) oluşması sebebiyle keskin pikler kaybolmuş ve homojen bir dağılım elde edilmiştir. Saf PLA filmi için karakteristik pik $2\theta=17^\circ$, kil içeren nanokompozit yapılarda gözlenmemiştir.



Şekil 4.14. a)%10, b)%3, c)%1 konsantrasyonlardaki PLA/SDS-Mg-Al LDH (3:1) nanokompozitleri, d) Saf PLA ve e) SDS-Mg-Al LDH (3:1) kiline ait XRD desenleri

Şekil 4.14. 'de ise SDS-Mg-Al-LDH kilin yapısı, saf PLA, SDS-Mg-Al-LDH %1, SDS-Mg-Al-LDH %3, SDS-Mg-Al-LDH %10'a ait XRD sonuçları görülmektedir. $2\theta=8^\circ$ ye kadar tabakalanmış (intercalated) yapı gözlenmektedir. Bunun sebebi kilin tabakalar arası dağılımının homojen olmamasıdır. Saf halde keskin pikler gösteren SDS-Mg-Al LDH, %1,%3,%10'luk oranlarda PLA ile oluşturduğu nanokompozit filmlerde $2\theta=8^\circ$ den sonra yapraklanmış yapının oluşması sebebiyle keskin piklerin kaybolduğu görülmüştür. Saf PLA filmi için karakteristik pik $2\theta=17^\circ$, kil içeren nanokompozit yapılarda gözlenmiştir.



Şekil 4.15. (a) Mg-Al LDH (2:1) ve (b) SDS-Mg-AL LDH (2:1) killerin XRD desenleri

Şekil 4.15.'de Mg-Al LDH (2:1) ve SDS-Mg-AL LDH (2:1) killerin XRD desenleri verilmiştir. Mg-Al LDH (2:1) kiline ait XRD kırınım deseni incelendiğinde $2\theta=11.591^\circ$ de güçlü bir kırınım olduğu gözlenmiştir. İki tabaka arasındaki uzaklık 7.628 Å olarak ölçülmüştür. T. Witzke ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada Mg- Al LDH (2:1) kiline ait tabakalar arası mesafe 7.637 Å olarak ölçülmüştür [44]. XRD sonuçlarına göre Mg- Al LDH (2:1) kili sırasıyla $2\theta=11.591^\circ$ $d=7.628$ Å, 23.43° $d=3.794$ Å, 35.3361° $d=2.53798$ Å olarak üç şiddetli pik ölçülmüştür. Mg-Al LDH (2:1) kiline ait literatürdeki XRD verileri ile karşılaştırıldığında verilerin uyumlu olduğu gözlenmiştir [45].

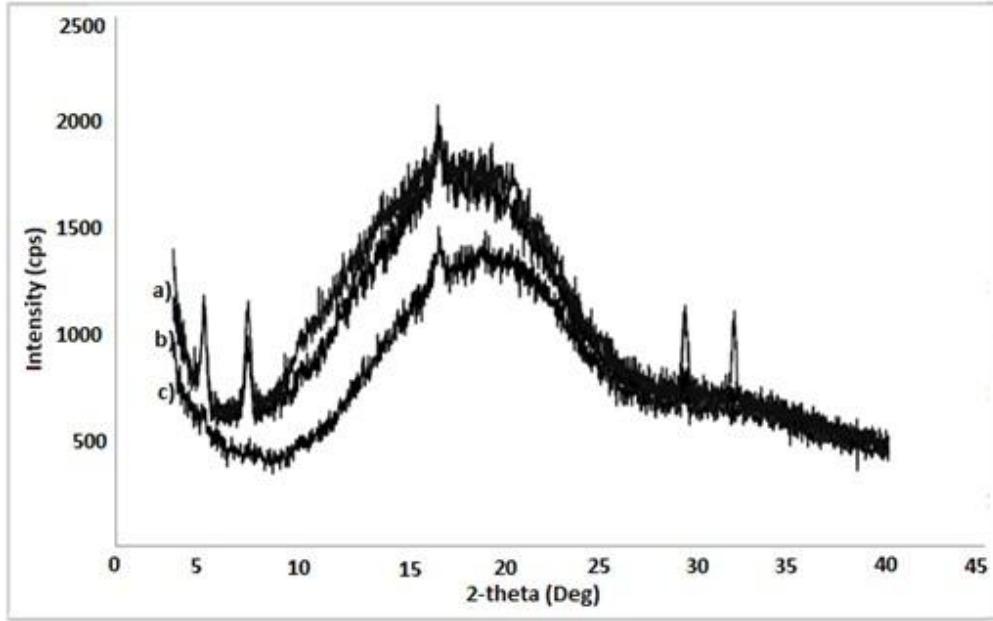
SDS- Mg-Al LDH (2:1) kiline ait XRD kırınım deseni incelendiğinde $2\theta=4.487^\circ$ de güçlü bir kırınım olduğu gözlenmiştir. İki tabaka arasındaki uzaklık $19.678 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. SDS-Mg-Al LDH (3:1) kilinde bu mesafe $18.96 \text{ \AA}$ olarak ölçülmüştür. N. Zhao ve arkadaşının yaptığı çalışmanın sonucu da bu azalmayı desteklemektedir [46].

Elde edilen killerin yapısında bulunan katmanlar arasındaki mesafeler Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Killerin yapısında bulunan katmanlar arasındaki mesafe

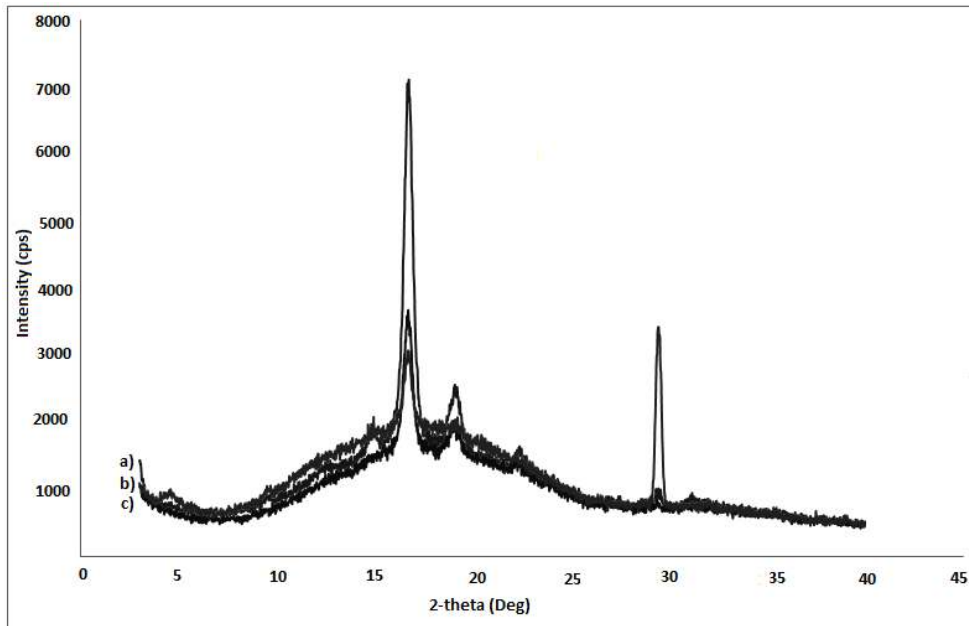
Numune Adı	Basal Spacing (d_{003})
Mg-Al LDH (2:1)	$7.628 \text{ \AA}$
Mg-Al LDH (3:1)	$7.9 \text{ \AA}$
SDS-Mg-Al LDH (2:1)	$19.678 \text{ \AA}$
SDS-Mg-Al LDH (3:1)	$18.96 \text{ \AA}$

PLA/SDS-Mg-Al LDH (2:1) nanokompozitlerine ait XRD desenleri Şekil 4.16.'da verilmiştir. Bu desenler incelendiğinde %1 SDS-Mg-Al LDH (2:1) kil miktarı ile sentezlenen nanokompozit de sadece PLA'nın kristal yapısı gözlenmektedir. Kil miktarının artması ile SDS-Mg-Al LDH (2:1) yapısında bulunan kristal yapıların nanokompozit içinde oluştuğu gözlenmiştir. PLA/SDS-Mg-Al LDH (2:1) nanokompozitin %10 kil oranında sırasıyla $2\theta=4.605^\circ$, 6.857° , 29.412° , 31.939° kilden kaynaklanan kristal yapılar gözlenmiştir.



Şekil 4.16. a)%10, b)%3, c)%1 konsantrasyonlardaki PLA/SDS-Mg-Al LDH (2:1) nanokompozitlerine ait XRD desenleri

PLA/SDS-Mg-Al LDH (2:1) nanokompozitlerinde tabakalanmış yapı görülmüştür. PLA/SDS-Mg-Al LDH (2:1) nanokompozitinde %1 oranında kil miktarında sadece $2\theta=16.5^\circ$ pik göstermiştir ve diğer kompozitlere göre daha homojen bir dağılım olduğu görülmüştür.



Şekil 4.17. a)%1, b)%3, c)%10 konsantrasyonlardaki PLA/Mg-Al LDH (2:1) nanokompozitlerine ait XRD desenleri

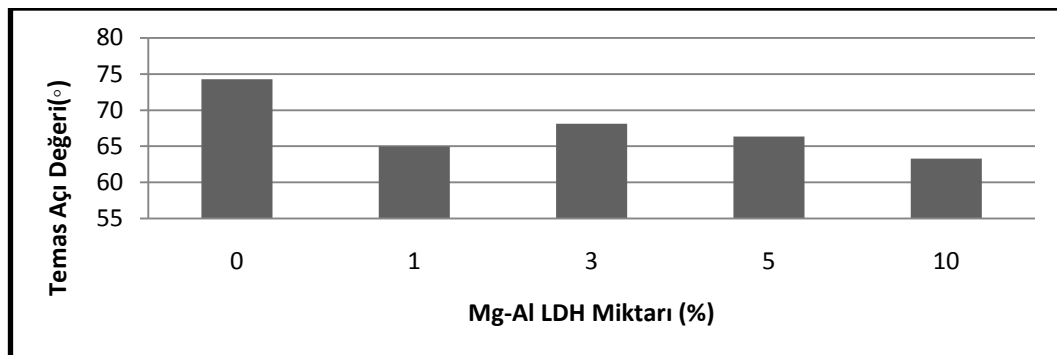
PLA/Mg-Al LDH (2:1) nanokompozitlerine ait XRD desenleri incelendiğinde PLA'nın $2\theta = 16.621^\circ$ ve 18.98° olan iki kristal pikin tüm nanokompozitlerde var olduğu görülmektedir (Şekil 4.17.). Bu PLA' nın kristal yapısının bozulmadığını gösterir. PLA/Mg-Al LDH (2:1) nanokompozitlerine kil miktarının artması ile PLA'nın verdiği bu karakteristik piklerin yoğunluğunda azalma olduğu gözlenmiştir. PLA' da $2\theta = 16.621^\circ$ 'de 2932 (cps deg) iken %10 Mg-Al LDH da 441 (cps deg) düşmüştür. Mg-Al LDH (2:1) kiline ait $2\theta = 29.349^\circ$ pik, nanokompozitte kilin miktarının artmasıyla pikin yoğunluğu artış göstermiştir. Saf PLA'nın yapısındaki temel boşluk $5.329 \text{ \AA}$ iken ilave edilen Mg-Al LDH (2:1) kilin miktarının artmasıyla $5.305 \text{ \AA}$ düşmüştür. Bu düşüş PLA' nın yapısına Mg-Al LDH (2:1) kilinin girmesinden kaynaklanabilir.

PLA/Mg-Al LDH (2:1) nanokompozitleri incelendiğinde %1 kil oranlı nanokompozit diğer PLA/Mg-Al LDH (2:1) kompozitlere göre daha çok tabakalanmış yapı göstermiştir. Kil miktarının artması ile nanokompozitlerin daha çok yapraklanmış yapı oluşturduğu görülmektedir.

4.2.Yüzey Islanabilirliği Karakterizasyonu

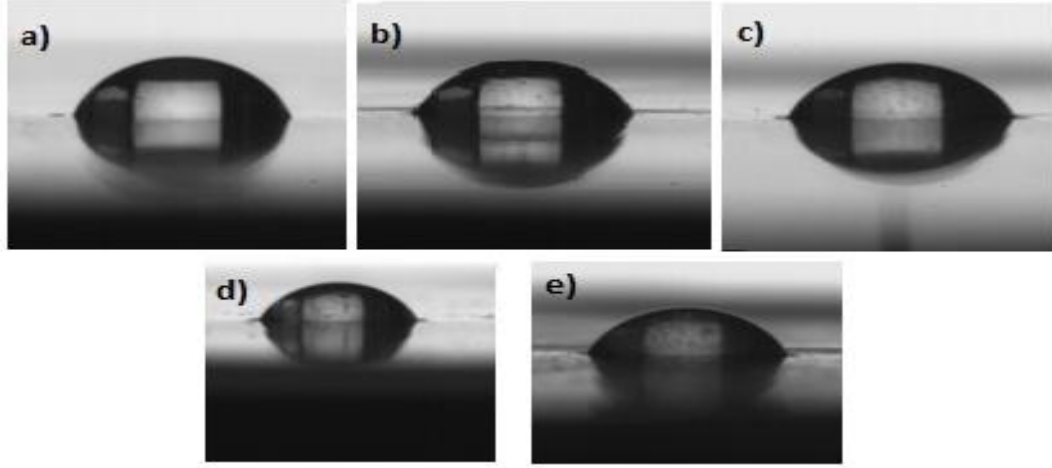
4.2.1.Temas açısı ölçümleri

Saf PLA ve PLA/ Mg-Al LDH (3:1) kompozitlerin deiyonize su ile yaptığı temas açısı değerleri Şekil 4.18.'de gösterilmiştir.



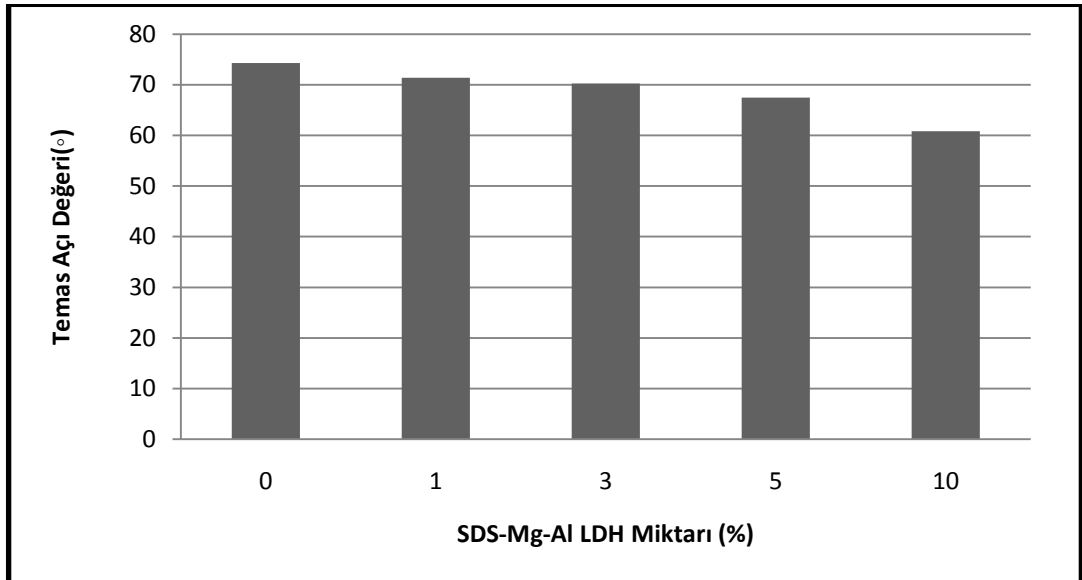
Şekil 4.18. Saf PLA ve PLA/ Mg-Al LDH (3:1) kompozitlerin deiyonize su ile yaptığı temas açısı değerleri

Saf PLA, PLA/Mg-Al LDH (3:1) nanokompozitlerin deiyonize su ile yaptığı temas açısı görüntüleri Şekil 4.19.'da gösterilmiştir.



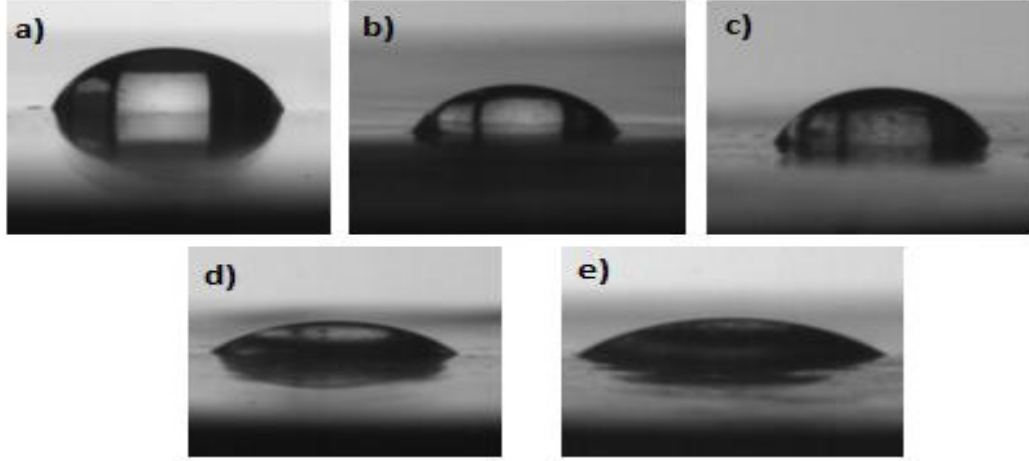
Şekil 4.19. a)Saf PLA, PLA/Mg-Al LDH (3:1) sırasıyla %1, %3,%5, %10 nanokompozitlerin deiyonize su ile yaptığı temas açısı görüntüleri

Saf PLA ve PLA/ SDS-Mg-Al LDH (3:1) kompozitlerin deiyonize su ile yaptığı temas açısı değerleri Şekil 4.20.'de gösterilmiştir.



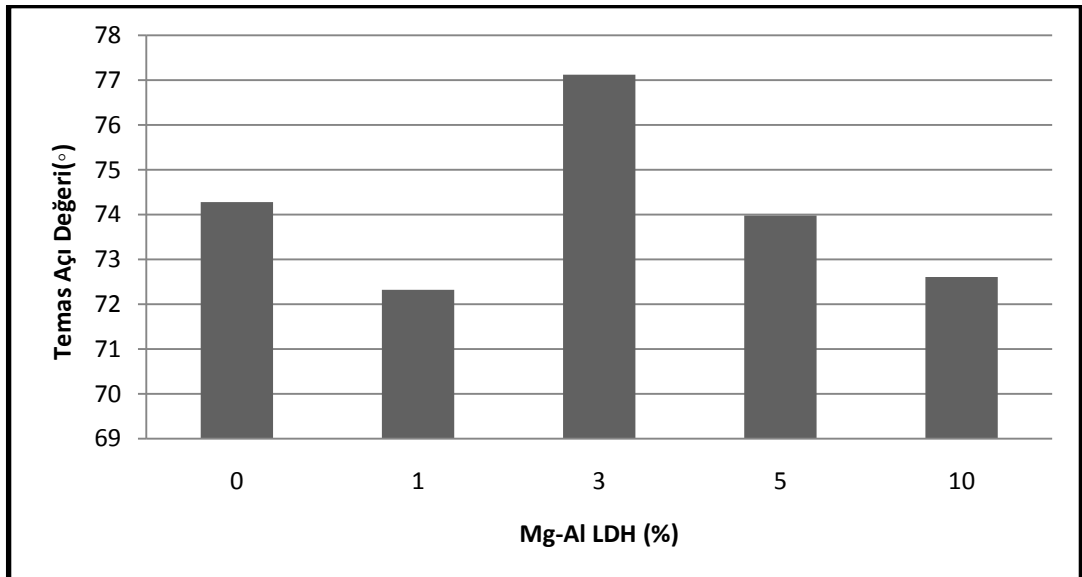
Şekil 4.20. Saf PLA ve PLA/SDS-Mg-Al LDH (3:1) nanokompozitlerin deiyonize su ile yaptığı temas açısı değerleri

Saf PLA, PLA/SDS-Mg-Al LDH (3:1) nanokompozitlerin deiyonize su ile yaptığı temas açısı görüntüleri Şekil 4.21.'de gösterilmiştir.



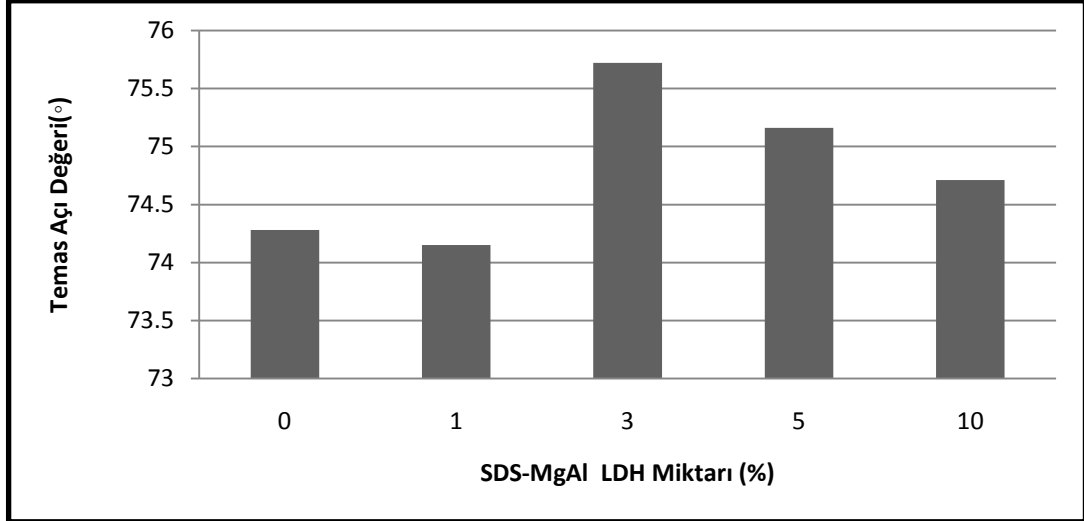
Şekil 4.21. a)Saf PLA, PLA/SDS-Mg-Al LDH (3:1) sırasıyla %1, %3,%5, %10 nanokompozitlerin deiyonize su ile yaptığı temas açısı görüntüleri

Saf PLA ve PLA/ Mg-Al LDH (2:1) kompozitlerin deiyonize su ile yaptığı temas açısı değerleri Şekil 4.22.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.22. Saf PLA ve PLA/ Mg-Al LDH (2:1) nanokompozitlerin deiyonize su ile yaptığı temas açısı değerleri

Saf PLA ve PLA/ SDS-Mg-Al LDH (2:1) kompozitlerin deiyonize su ile yaptığı temas açısı değerleri Şekil 4.23.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.23. Saf PLA ve PLA/SDS- Mg-Al LDH (2:1) kompozitlerin deiyonize su ile yaptığı temas açısı değerleri

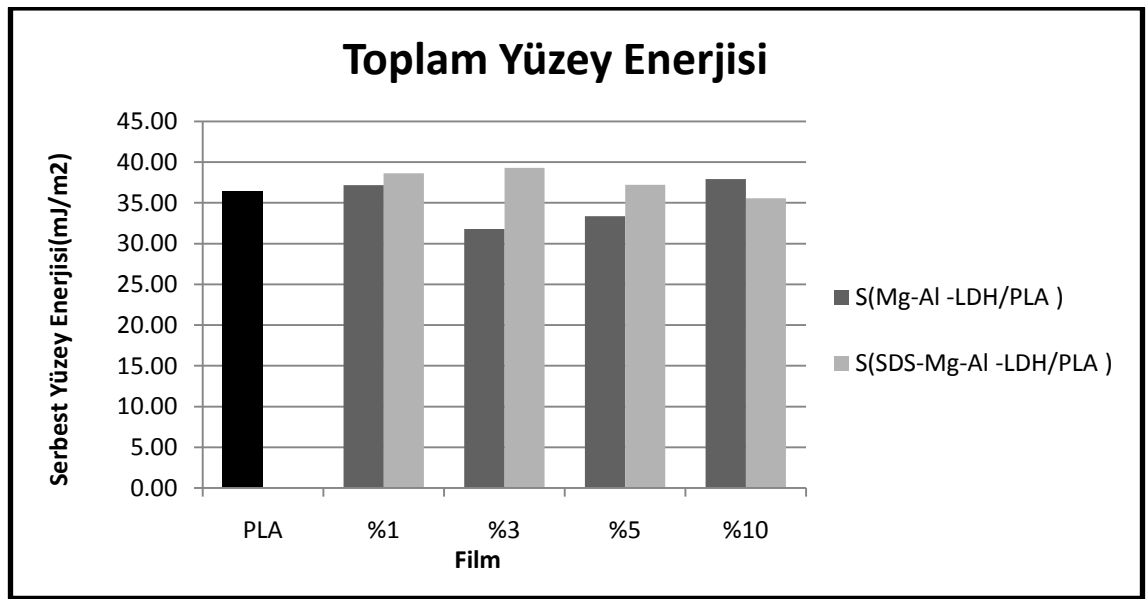
Saf PLA filminin deiyonize su ile yaptığı açı $74,28 \pm 0,5^\circ$ olarak ölçülmüştür. Literatür incelendiğinde bu değer $73 \pm 2^\circ$ ölçülmüştür ve PLA hidrofilik özellik gösterir [47]. PLA/Mg-Al LDH nanokompozitlerin su ile yaptığı açı kil miktarının artması ile azaldığı gözlenmiştir. PLA/Mg-Al LDH (3:1) nanokompozitte %10 kil oranında bu değer $63,30 \pm 2,25^\circ$ düşmüştür. Bu azalmanın nedeni kilin yapısında bulunan -OH gruplarının suyu absorblamasından kaynaklanabilir. PLA/Mg-Al LDH (2:1) nanokompozitte %10 kil oranında bu değer $72,61 \pm 1,9^\circ$ ölçülmüştür. 2:1 oranı ile sentezlenen kille yapılan kompozitlerin, 3:1 oranı ile sentezlenen kille yapılan kompozite göre su ile yaptığı temas açısının $\sim 9^\circ$ daha fazla olmasının nedeni; 2:1 ile oluşturulan kompozitlerde -OH grubunun PLA'nın yapısında bulunan gruplarla etkileşiminden kaynaklanabilir.

PLA/Mg-Al-SDS LDH (3:1) nanokompozitinde kil miktarı artıkça temas açının azaldığı görülmüştür. PLA/Mg-Al-SDS LDH (3:1) nanokompozitin %10 kil miktarında temas açısı değeri $60,82 \pm 1,99^\circ$ ölçülmüştür. SDS-Mg-Al LDH (2:1) kili ile yapılan kompozitlerde ise %10 kil miktarında bu değer $74,71 \pm 0,38^\circ$ ölçülmüştür.

Mg/Al 3:1 oranında sentezlenen killere yapılan nanokompozitlerde daha düşük temas açıları ölçülmüştür. Mg/Al 2:1 oranında sentezlenen killere yapılan kompozitlerde PLA'nın temas açısına yakın oranda sonuçlar çıkmıştır. Bu durum nanokompozitlerde 2:1 oranında sentezlenen killerde bulunan –OH grubunun PLA'nın yapısında bulunan gruplarla etkileşiminden kaynaklanmış olabilir.

4.2.2.Yüzey enerji hesaplamaları

Saf PLA, PLA/Mg-Al-LDH (3:1) ve PLA/SDS-Mg-Al-LDH(3:1) nanokompozitlerin toplam yüzey enerji miktarları Şekil 4.24.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.24. Saf PLA, PLA/Mg-Al-LDH (3:1) ve PLA/SDS-Mg-Al-LDH(3:1) nanokompozitlerin toplam yüzey enerji grafiği

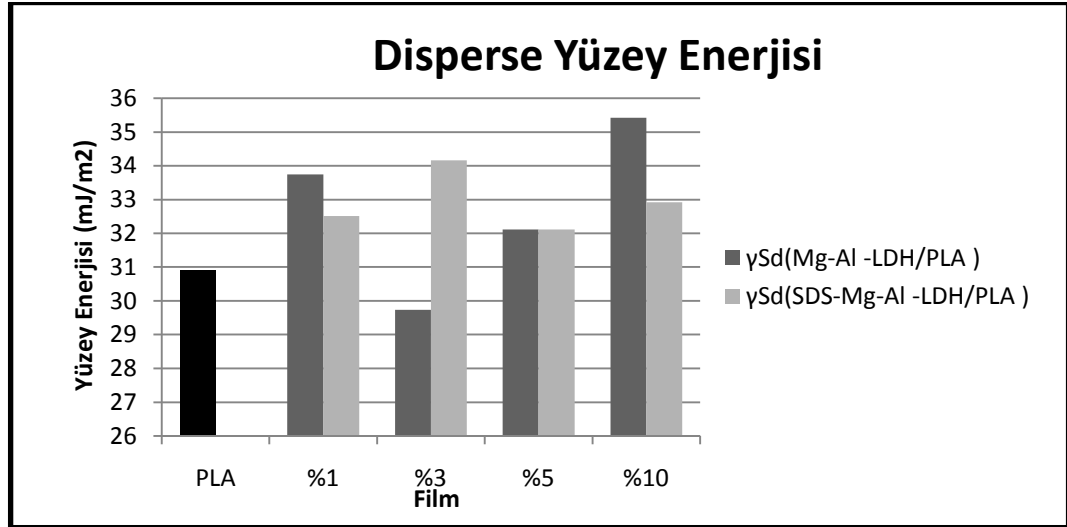
Saf PLA, PLA/LDH (3:1) ve PLA/SDS-LDH(3:1) nanokompozit malzemeler için farklı sıvılarla yaptığı temas açısı değerleri ve hesaplanan enerji miktarları Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Saf PLA, PLA/LDH (3:1) ve PLA/SDS-LDH(3:1) nanokompozit malzemeler için temas açısı değerleri

Numune Adı	Su (°)	Formamid (°)	Diiodometan (°)	γ_s^d (mJ·m ⁻²)	γ_s^p (mJ·m ⁻²)	γ_s (mJ·m ⁻²)
PLA	74,28±0,5	56,72±3,07	56,01±3,78	30.91	5.51	36.42
LDH %1	64,98±2,3	58,13±5,26	50,88±1,14	33.74	3.45	37.19
LDH %3	68,13±5,08	66,93±4,19	58,09±4,31	29.73	2.06	31.79
LDH %5	66,35±2,33	66,88±1,87	53,93±1,74	32.11	1.28	33.38
LDH %10	63,30±2,25	58,39±1,10	48,05±1,14	35.42	2.52	37.93
SDS LDH %1	71,38±0,65	53,06±2,52	56,6±0,98	32.51	6.13	38.64
SDS LDH %3	70,26±2,71	52,92±2,10	50,30±4,19	34.16	5.16	39.32
SDS LDH %5	67,47±2,74	56,03±0,01	53,84±3,53	32.11	5.11	37.22
SDS LDH %10	60,82±1,99	60,98±2,38	52,55±1,91	32.92	2.64	35.56

Ölçülen üç farklı sıvının temas açısı değerlerinden yola çıkarak yüzey enerjisi hesaplanmıştır. Mg-Al LDH (3:1) ile yapılan nanokompozitlerde %3 oranında kil eklendiğinde yüzey enerjisi yaklaşık % 13 azalmıştır. Sodyum dodesil sülfat ile modifiye edilmiş killerle yapılan PLA/SDS-Mg-Al LDH(3:1) nanokompozitlerde ise %3 kil oranında yüzey enerjisi %8 artmıştır. Kil miktarının artmasıyla yüzey enerjisi azalmıştır. Genel olarak toplam yüzey enerjisine bakıldığında ise çok fazla bir değişiklik olmadığı görülmektedir.

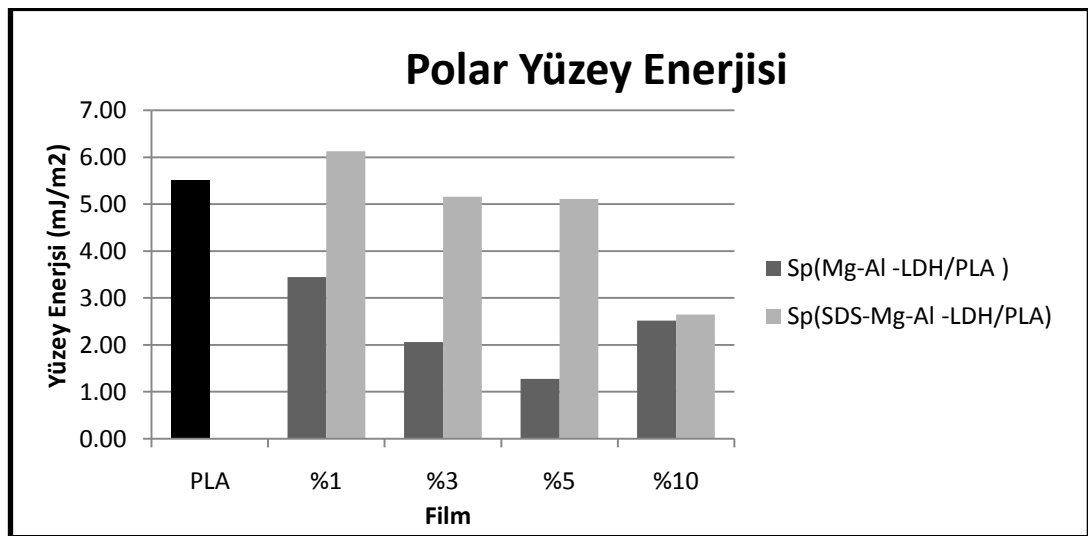
Saf PLA, PLA/Mg-Al-LDH (3:1) ve PLA/SDS-Mg-Al-LDH (3:1) nanokompozitlerin disperse yüzey enerji grafiği Şekil 4.25.'de verilmiştir.



Şekil 4.25. Saf PLA, PLA/Mg-Al-LDH (3:1) ve PLA/SDS-Mg-Al-LDH (3:1) nanokompozitlerin disperse yüzey enerji grafiği

Şekil 4.25.'de nanokompozitler (PLA/Mg-Al LDH %3 hariç) PLA'dan daha yüksek disperse yüzey enerjisi göstermiştir. PLA'nın disperse yüzey enerjisi $30.91 \text{ (mJ} \cdot \text{m}^{-2})$ olarak hesaplanmıştır.

Saf PLA, PLA/Mg-Al-LDH (3:1) ve PLA/SDS-Mg-Al-LDH (3:1) nanokompozitlerin polar yüzey enerji grafiği Şekil 4.26.'da verilmiştir.



Şekil 4.26. Saf PLA, PLA/Mg-Al-LDH (3:1) ve PLA/SDS-Mg-Al-LDH (3:1) nanokompozitlerin polar yüzey enerji grafiği

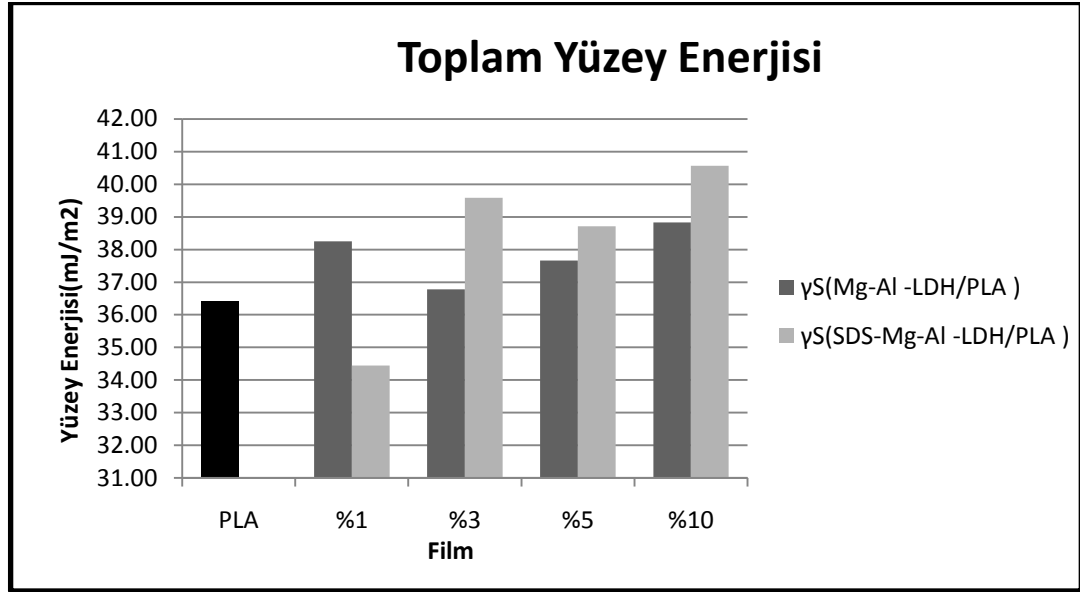
Şekil 4.26.'da görülen modifiyeli filmlerin polar yüzey enerjileri modifiyesiz filmlere göre daha yüksek ve saf PLA 'nın polar yüzey enerjisine yakın değerdedir.

Saf PLA, PLA/LDH (2:1) ve PLA/SDS-LDH(2:1) nanokompozit malzemeler için farklı sıvılarla yaptığı temas açısı değerleri ve hesaplanan enerji miktarları Çizelge 4.3.'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Saf PLA, PLA/LDH (2:1) ve PLA/SDS-LDH(2:1) nanokompozit malzemeler için temas açısı değerleri

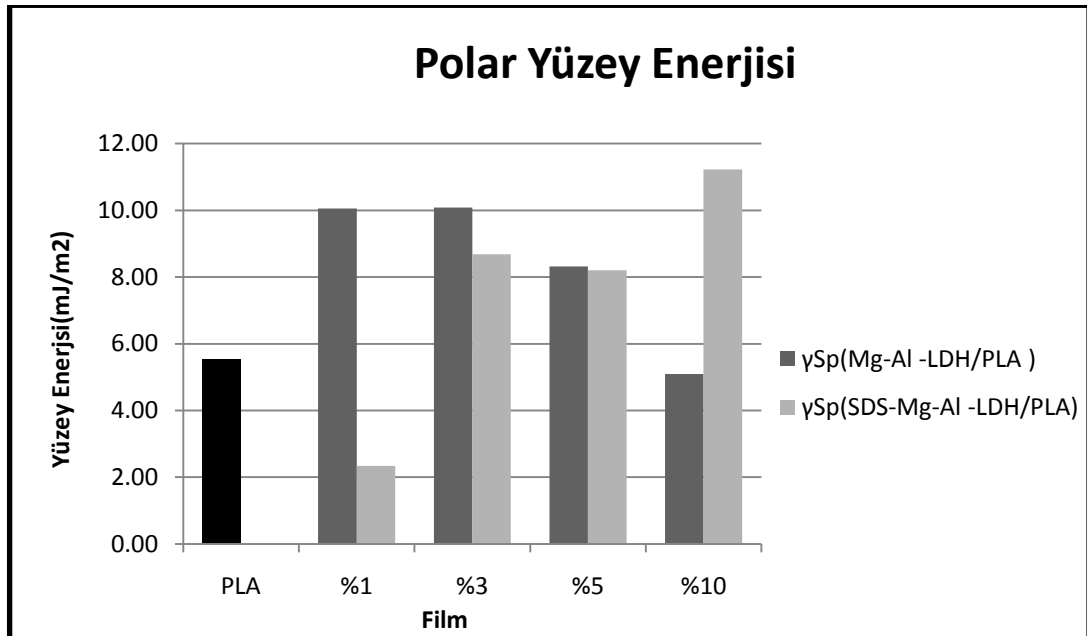
Numune Adı	Su (°)	Formamid (°)	Diiyodometan (°)	γ_s^d (mJ·m ⁻²)	γ_s^p (mJ·m ⁻²)	γ_s (mJ·m ⁻²)
PLA	74,28±0,5	56,72±3,07	56,01±3,78	30.91	5.51	36.42
LDH %1	72,32±2,70	51,91±1,62	60,98±2,72	28.20	10.05	38.25
LDH %3	77,12±2,62	53,9±1,27	63,1±1,85	26.70	10.08	36.78
LDH %5	73,98±1,90	52,62±0.57	58,86±1,83	29.34	8.32	37.66
LDH %10	72,61±1,9	53,65±1,85	51,28±3.71	33.74	5.09	38.83
SDS-LDH %1	74,15±2,02	63,13±5,4	54,05±2,57	32.11	2.34	34.44
SDS-LDH %3	75,72±1,62	49,85±3,20	56,27±1,91	30.91	8.68	39.59
SDS-LDH %5	75,16±1,18	51,65±1,98	56,07±3,08	30.51	8.20	38.71
SDS-LDH %10	74,71±0,38	48,11±1,41	58,6±2,23	29.34	11.22	40.56

PLA/Mg-Al LDH (2:1) de toplam yüzey enerjisi en düşük %3 kil içeren nanokompozitte görülmüştür. PLA/ SDS-Mg-Al LDH (2:1) nanokompozit yapılarında ise kil miktarının artması ile yüzey enerjisi artış göstermiştir (Şekil 4.27.).



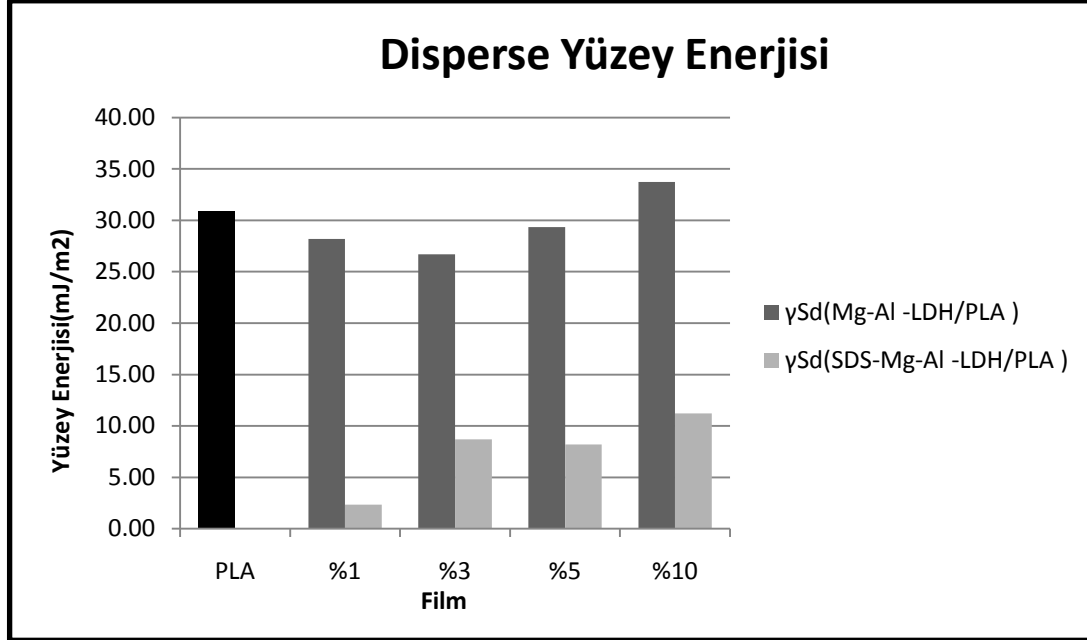
Şekil 4.27. Saf PLA, PLA/Mg-Al-LDH (2:1) ve PLA/SDS-Mg-Al-LDH (2:1) nanokompozitlerin toplam yüzey enerji grafiği

Saf PLA, PLA/Mg-Al-LDH (2:1) ve PLA/SDS-Mg-Al-LDH (2:1) nanokompozitlerin polar yüzey enerji grafiği Şekil 4.28.'de verilmiştir.



Şekil 4.28. Saf PLA, PLA/Mg-Al-LDH (2:1) ve PLA/SDS-Mg-Al-LDH (2:1) nanokompozitlerin polar yüzey enerji grafiği

Saf PLA, PLA/Mg-Al-LDH (2:1) ve PLA/SDS-Mg-Al-LDH (2:1) nanokompozitlerin disperse yüzey enerji grafiği Şekil 4.28.'de verilmiştir.



Şekil 4.29. Saf PLA, PLA/Mg-Al-LDH (2:1) ve PLA/SDS-Mg-Al-LDH (2:1) nanokompozitlerin disperse yüzey enerji grafiği

Gonçalves ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada PLA'nın yüzey enerjisi sırasıyla polar ve disperse enerjileri γ_s^p 4.7 (mJ/m²), γ_s^d 33.2 (mJ/m²) olarak hesaplamışlardır. Toplam yüzey enerji ise 37.9 (mJ/m²) olarak bulmuşlardır [48]. Bu çalışmada PLA filmi için yapılan ölçümlerde ise γ_s^p 5.51 (mJ/m²), γ_s^d 30.91 (mJ/m²), ve γ_s 36.42 (mJ/m²) hesaplanmıştır.

Ambalaj malzemelerinde üzerlerine basılan mürekkebin malzemeye yapışması için yüzey enerjisinin hesaplanması önemlidir. Mürekkebin, ambalaj malzemesine yapışmasına etki eden faktörler; mürekkebin yapısı, malzemenin özelliklerine, uygulama şartlarına göre değişkenlik gösterir. Mürekkebin baskı yapılacak materyale tutunabilmesi için materyalin yüzey geriliminin mürekkebin yüzey geriliminden büyük olması temel koşuldur ve mürekkebin film üzerine tutunabilmesi için ideal koronanın 38 (mJ/m²) olması gerekmektedir [49]. Modifiye edilen killere yapılan nanokompozitlerde yüzey enerjisi genellikle artış göstermiştir. PLA/SDS-Mg-Al-

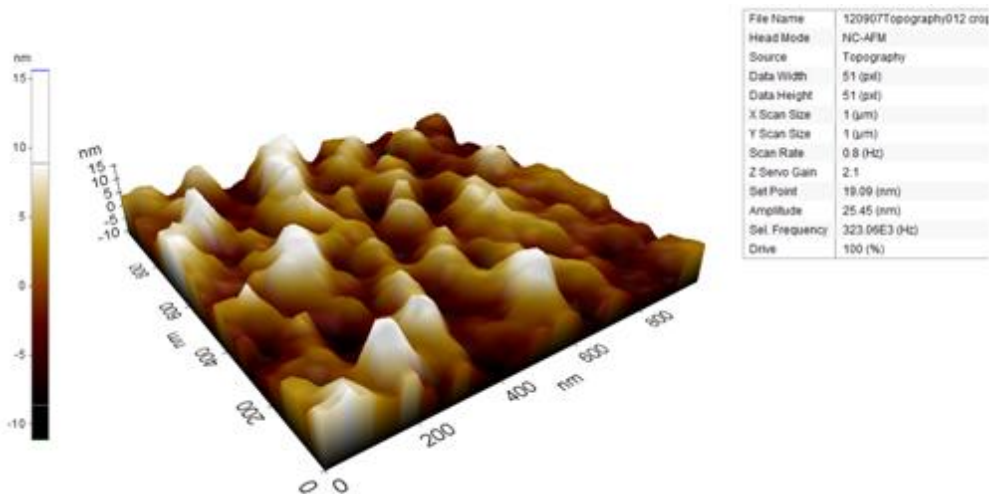
LDH (3:1) % 1’de $38.64 \text{ (mJ/m}^2\text{)}$, PLA/SDS-Mg-Al-LDH (2:1) % 5’ de $38.71 \text{ (mJ/m}^2\text{)}$ ve PLA/ Mg-Al-LDH (2:1) %10’de $38.83 \text{ (mJ/m}^2\text{)}$ değerleri hesaplanmıştır. Bu sonuçlar ambalajların etiketleme aşamasında korona işlemi yapılamadan kullanılabileceğini gösterir. Bu da ekonomik bir kazanç ve zaman tasarrufu sağlar.

4.3.Yüzey Karakterizasyonu

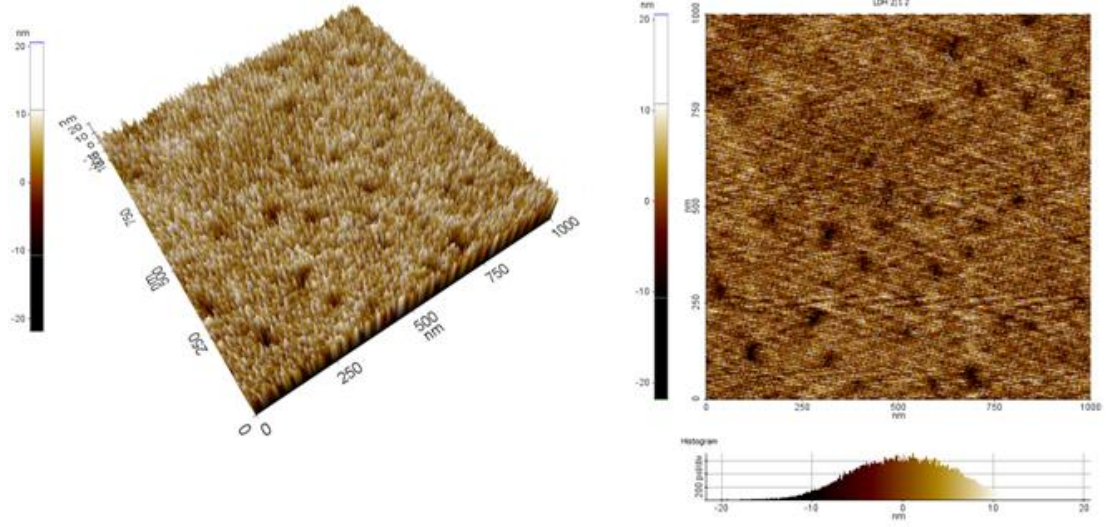
4.3.1. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) sonuçları

AFM ölçümleri için 1×1 ve $5 \times 5 \text{ } \mu\text{m}^2$ tarama alanları seçilerek yapılmıştır. Bunun nedeni AFM ölçümlerinden, küçük tarama alanlarında ($1 \text{ } \mu\text{m}^2$) yüzey üzerindeki kusur çeşitlerinin ve morfolojinin daha iyi belirlenebilmesi, büyük tarama alanlarının da ($5 \text{ } \mu\text{m}^2$) ölçülen yüzey pürüzlülüğü değerinin numuneyi daha iyi temsil etmesidir. Numunelerin AFM görüntülerinde açık renk yükseltiyi, koyu renk ise derinliği göstermektedir. AFM ölçümlerinde “non contact” yöntem kullanılmıştır. Bu tercihin nedeni filmlerin çok ince olmasıdır ve “contact” seçeneğinde film yüzeyinin çizilmesidir.

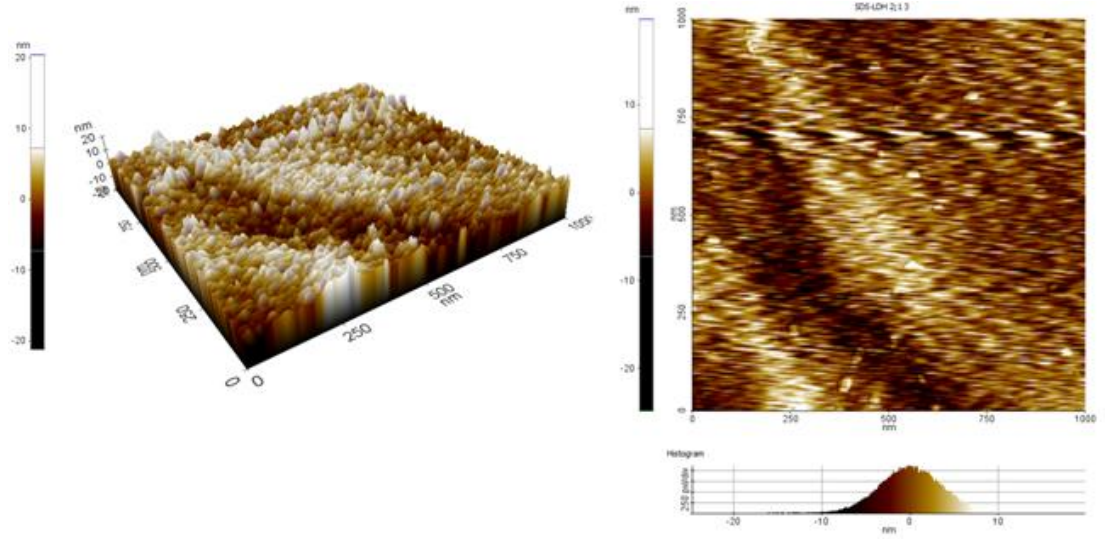
Saf PLA filminin ve %3 kil miktarı içeren nanokompozitlerin AFM görüntüleri verilmiştir.



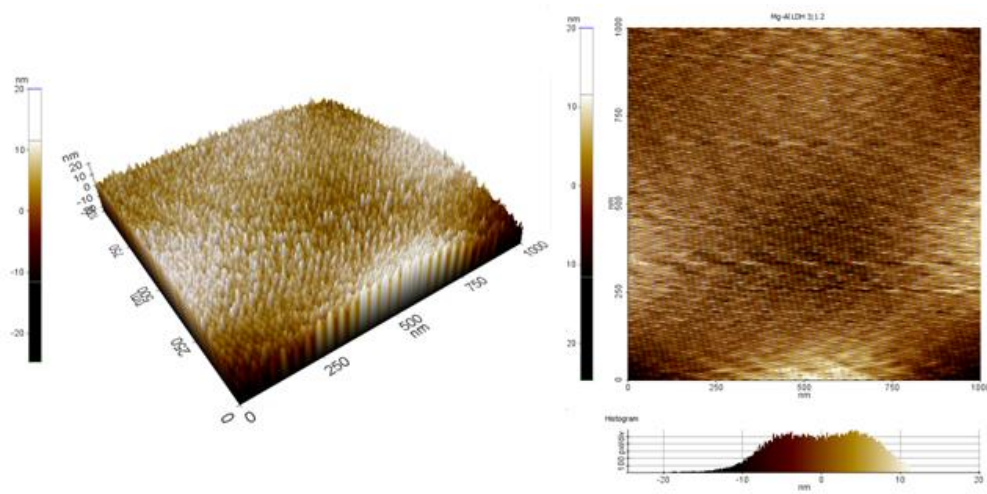
Şekil 4.30. Saf PLA filmin AFM görüntüsü



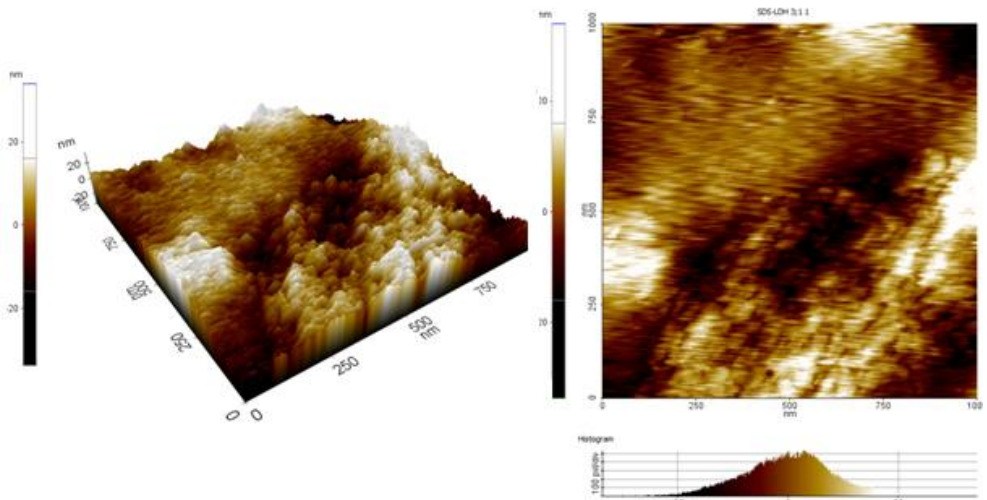
Şekil 4.31. PLA/LDH (2:1) %3 nanokompozitin AFM görüntüsü



Şekil 4.32. PLA/SDS-LDH (2:1) %3 nanokompozitin AFM görüntüsü



Şekil 4.33. PLA/LDH (3:1) %3 nanokompozitin AFM görüntüsü



Şekil 4.34. PLA/SDS-LDH (3:1) %3 nanokompozitin AFM görüntüsü

Çizelge 4.4.Saf PLA ve %3 kil içeren nanokompozit filmlerin yüzey pürüzlülük değerleri

Numune Adı	Yüzey Pürüzlülüğü RMS (nm)
PLA	2.30
Mg-Al LDH (2:1)	9.74
SDS- Mg-Al LDH (2:1)	33.87
Mg-Al LDH (3:1)	4.17
SDS- Mg-Al LDH (3:1)	58.75

AFM görüntüleri incelendiğinde saf PLA filminde yüzey pürüzlüğünün 2.30 nm boyutunda olduğu görülmektedir. Yapıya kilin eklenmesiyle bu pürüzlülük artmıştır. Killerin oluşturduğu yükselteler buna neden olmuştur. Her iki oranda sentezlenen kille yapılan kompozitlerde, SDS içeren killerle yapılan nanokompozitlerde bu değer daha fazladır. XRD’de killer incelendiğinde, SDS ile modifiye edilen kilde tabakalar arasındaki mesafe normal LDH’a göre iki katından fazla olduğu görülmektedir ve bunun sonucu olarak yüzey pürüzlülüğünü arttırmıştır. Şekildeki AFM görüntülerin de PLA/ SDS-LDH filmlerinde girinti ve çıkıntıların fazla olduğu görülmektedir.

Şekil 4.31’de, PLA/LDH (2:1) nanokompozitin yapısındaki killer net bir şekilde görülmektedir ve PLA ‘nın içinde killer homojen olarak dağılmamıştır. Şekil 4.32’de ise modifiye edilen LDH (2:1) kiliyle yapılan PLA/SDS-LDH (2:1) killerin PLA ile uyumlu olduğu ve homojen dağıldığı görülmüştür. SDS ile modifiye edilen kilin PLA yüzeyi ile daha uyumlu bir yapı gösterdiği görülmüştür.

Şekil 4.33’de oluşan kompozitin homojen dağılım gösterdiği görülmektedir. Killerin olduğu bölgelerdeki yükseltelerden dolayı beyazlıklar görülmektedir. Şekil 4.34’de ise modifiye edilen kilin yükselteleri daha belirgin görülmektedir. Her iki oranda hazırlanan kille yapılan kompozitlerde SDS ile modifiye edilen killerin PLA’nın yapısındaki boşlukların azaldığı belirlenmiştir.

4.4.Termal Karakterizasyon

4.4.1. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) Sonuçları

Kristallik yüzdesini hesaplamak için Eş.4.1 kullanılır.

$$X_c(\%) = (\Delta H_m / \Delta H_m^0) * 100 \quad (4.1)$$

X_c : % kristallik

ΔH_m (J/gr):erime entalpsi

ΔH_m^0 : %100 kristal maddenin erime entalpisidir.

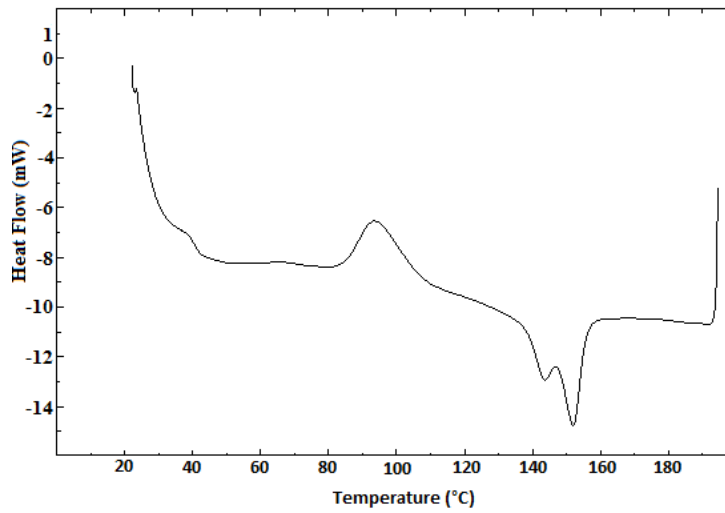
–93 J/g değeri PLA için %100 erime entalpisidir [50].

Saf PLA ve PLA/Mg-Al LDH (3:1) nanokompozitlerin DSC verileri Çizelge 4.5.'de verilmiştir.

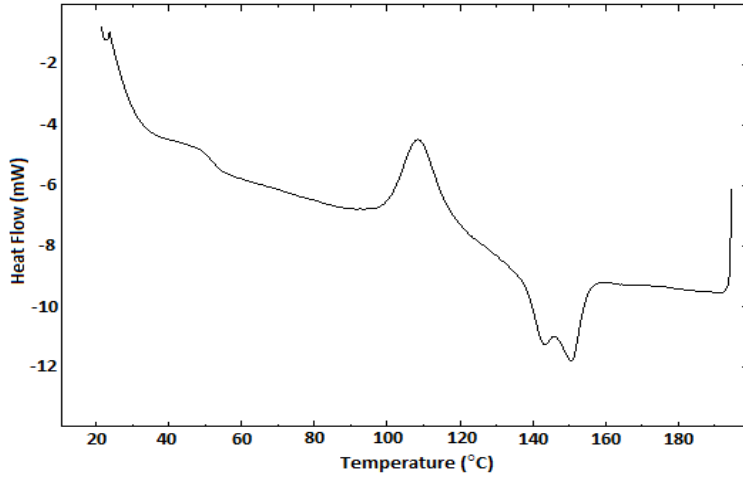
Çizelge 4.5. Saf PLA ve PLA/Mg-Al LDH (3:1) nanokompozitlerin DSC verileri

Numune Adı	ΔH_c (J/gr)	T_c (°C)	ΔH_m (J/gr)	T_m (°C)	X_c (%)
PLA	-14,79	91,13	22,35	151,90	24
PLA/LDH %1	-16,76	93	26,68	151,93	28,6
PLA/ LDH %3	-16,22	108,80	24,41	150,62	26,2
PLA/LDH %10	-17,48	98,86	24,27	151,33	26

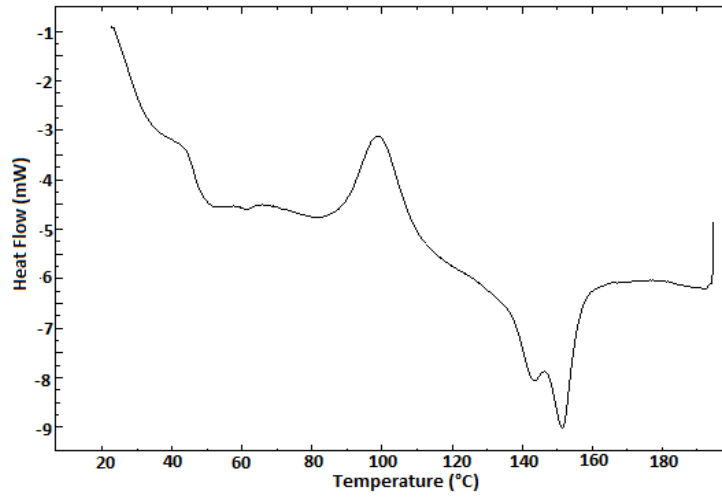
%1,3,10 miktarlarındaki kil oranına sahip PLA/Mg-Al LDH (3:1) nanokompozitlerin DSC eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.35. PLA/LDH 3:1 %1 Nanokompozitin DSC eğrisi



Şekil 4.36. PLA/LDH 3:1 %3 Nanokompozitin DSC eğrisi



Şekil 4.37. PLA/LDH 3:1 %10 Nanokompozitin DSC eğrisi

Çizelge 4.5. incelendiğinde; saf PLA'nın kristalizasyon sıcaklığı ekzotermik pik olarak 91°C' de gözlenmiştir. Buna rağmen Mg-Al LDH (3:1) katkılı nanokompozitlerde kristalizasyon sıcaklığı daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelir ve en yüksek kristalizasyon sıcaklığı %3 kil oranında olan nanokompozitte 109 °C olarak ölçülmüştür. Erime sıcaklığından (T_m) kaynaklanan endotermik pik saf PLA için 151 °C'de ölçülmüştür. PLA/Mg-Al LDH (3:1) nanokompozitlerde ölçülen erime sıcaklıkları da PLA'nın erime sıcaklığına yakındır. Çünkü PLA'nın erime sıcaklığı polimer zincir uzunluğundan etkilenir. Mg-Al LDH (3:1)'in varlığında kristalliğin artması; molekül ağırlığının azalmasından kaynaklanan etkileri önleyebilir ve PLA'nın erime sıcaklığının artmasına neden olabilir [51].

4.5.Geçirgenlik Karakterizasyonu

4.5.1.Oksijen geçirgenliği sonuçları

Oksijen geçirgenliği için numuneler 23°C, %0 nem koşullarında ASTM D3985 standardına göre incelenmiştir.

Saf PLA ve nanokompozitlerin oksijen geçirgenlik değerleri Çizelge 4.6.'de verilmiştir.

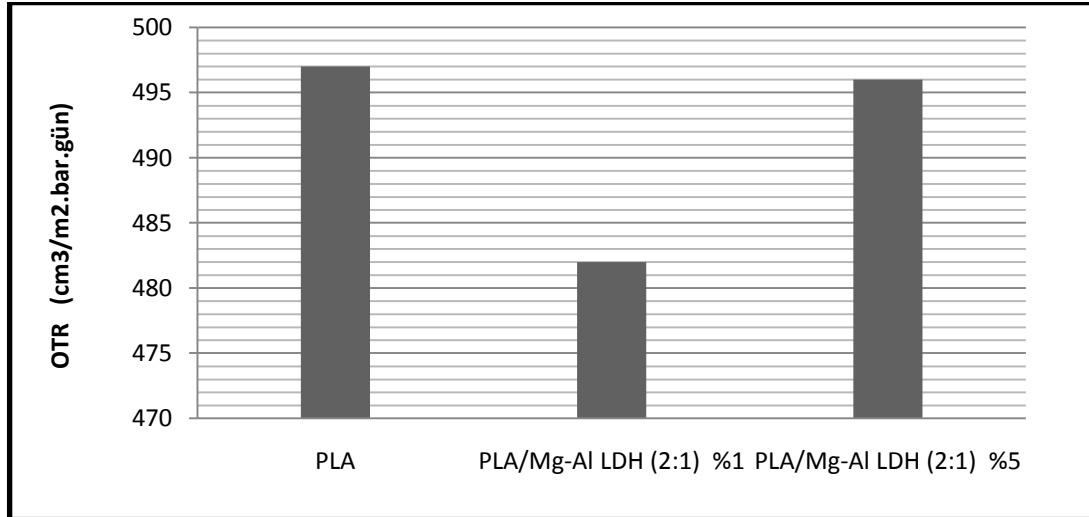
Çizelge 4.6. Saf PLA ve nanokompozitlerin oksijen geçirgenlik değerleri

Malzemeler	Oksijen Geçirgenliği (cm ³ /m ² .bar.gün)
PLA	497
PLA/Mg-Al LDH (2:1) %1	482
PLA/Mg-Al LDH (2:1) %5	496
PLA/Mg-Al LDH (3:1) %1	470
PLA/Mg-Al LDH (3:1) %5	501
PLA/SDS-Mg-Al LDH (2:1) %1	437
PLA/SDS-Mg-Al LDH (2:1) %5	384
PLA/SDS-Mg-Al LDH (3:1) %1	469
PLA/SDS-Mg-Al LDH (3:1) %5	380

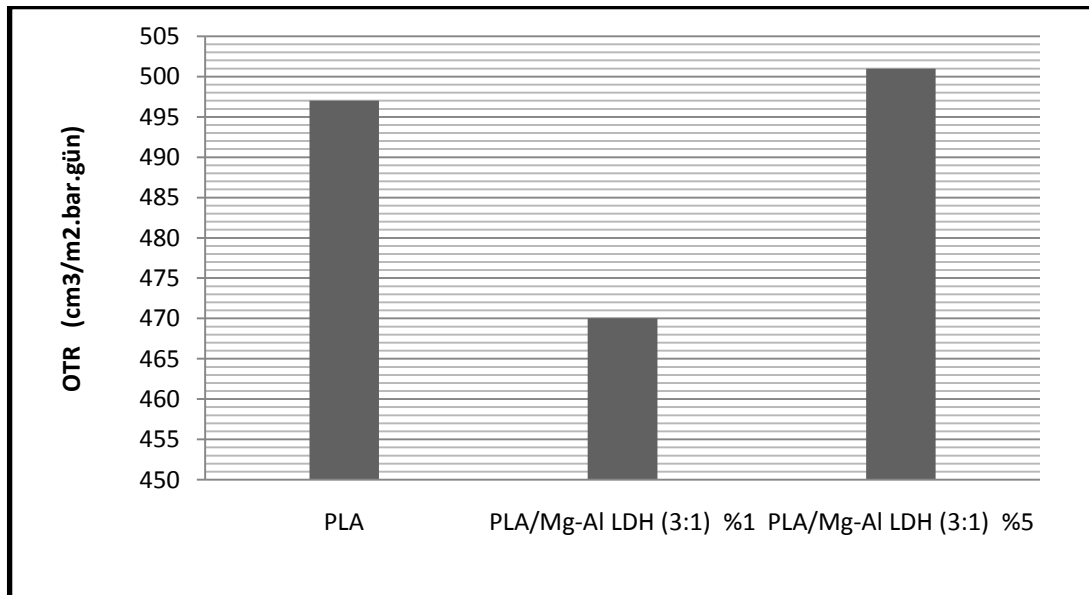
Saf PLA filminin oksijen geçirgenliği 497 (cm³/m².bar.gün) olarak ölçülmüştür. Vähä-Nissi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada PLA'nın değeri 417 (cm³/m².bar.gün) bulunmuştur [52].

Saf PLA filmi, PLA/Mg-Al LDH (2:1) %1 ve PLA/Mg-Al LDH (2:1) %5 nanokompozitlerin oksijen geçirgenlik değerleri Şekil 4.38.'de gösterilmiştir. Şekil 4.38. incelendiğinde; PLA/Mg-Al LDH (2:1) nanokompoziti için kil oranı %1 de oksijen geçirgenlik değeri 482'ye (cm³/m².bar.gün) azalmasına rağmen %5 kil oranında (496 (cm³/m².bar.gün)) ise saf PLA'ya göre (497 (cm³/m².bar.gün))

değişmediği görülmüştür. Benzer durum PLA/Mg-Al LDH (3:1) nanokompozitinde de görülmektedir (Şekil 4.40.). Bunun nedeni Mg-Al LDH kilinin PLA ile uyumunun iyi olmamasıdır ve kil miktarının artması ile nanokompozitte dağılımının homojen olmamasından kaynaklanmaktadır.

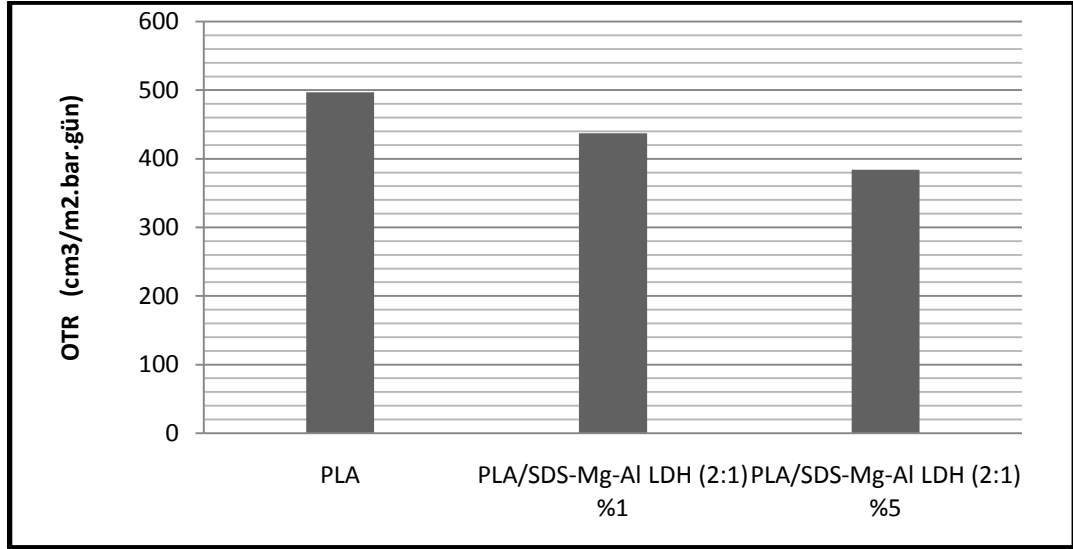


Şekil 4.38. Saf PLA filmi, PLA/Mg-Al LDH (2:1) %1 ve PLA/Mg-Al LDH (2:1) %5 nanokompozitlerin oksijen geçirgenlik değerleri



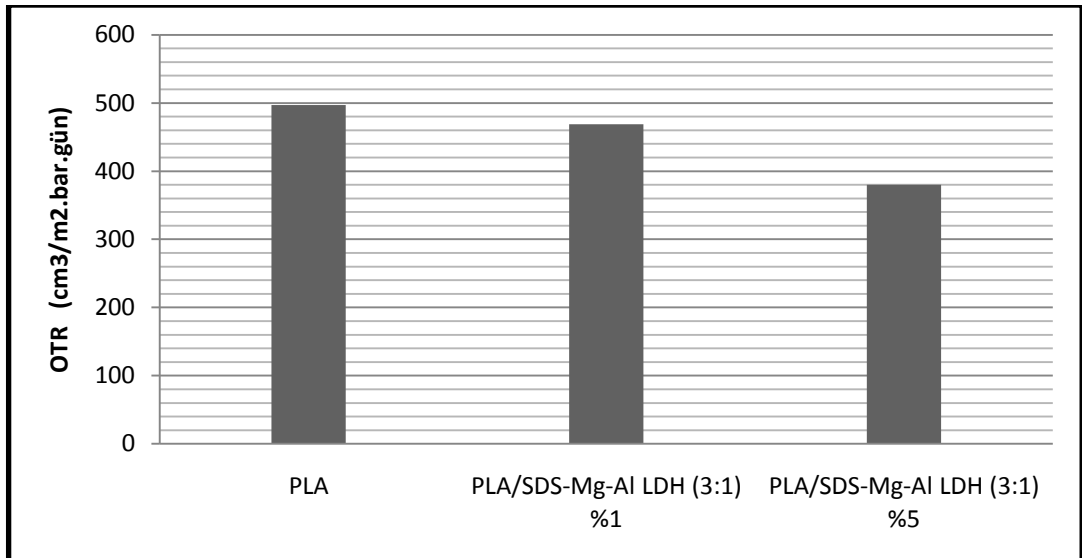
Şekil 4.39. Saf PLA filmi, PLA/Mg-Al LDH (3:1) %1 ve PLA/Mg-Al LDH (3:1) %5 nanokompozitlerin oksijen geçirgenlik değerleri

Saf PLA filmi, PLA/SDS-Mg-Al LDH (2:1) %1 ve PLA/SDS-Mg-Al LDH (2:1) %5 nanokompozitlerin oksijen geçirgenlik değeri Şekil 4.40.'da verilmiştir.



Şekil 4.40. Saf PLA filmi, PLA/SDS-Mg-Al LDH (2:1) %1 ve PLA/SDS-Mg-Al LDH (2:1) %5 nanokompozitlerin oksijen geçirgenlik değeri

Saf PLA filmi, PLA/SDS-Mg-Al LDH (3:1) %1 ve PLA/SDS-Mg-Al LDH (3:1) %5 nanokompozitlerin oksijen geçirgenlik değeri Şekil 4.41'de verilmiştir.



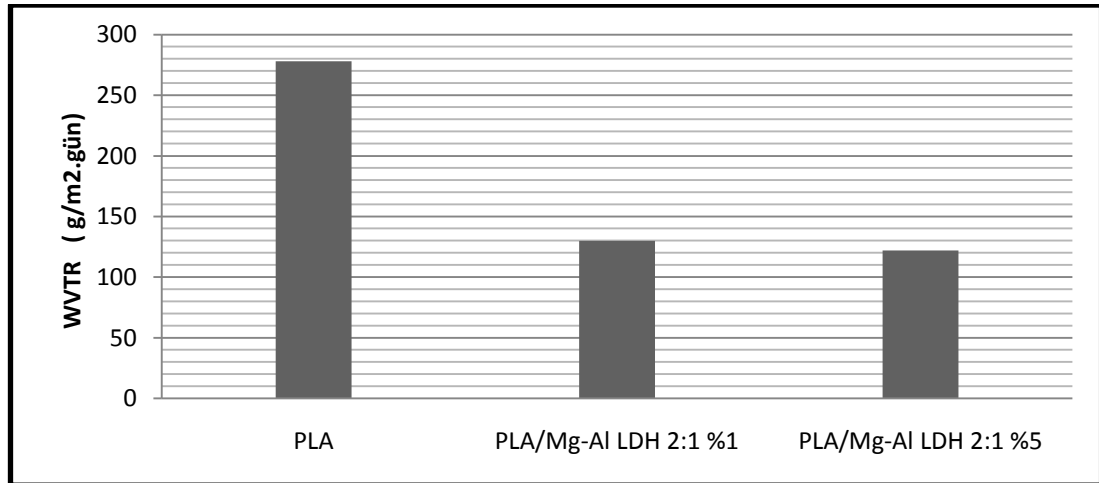
Şekil 4.41. Saf PLA filmi, PLA/SDS-Mg-Al LDH (3:1) %1 ve PLA/SDS-Mg-Al LDH (3:1) %5 nanokompozitlerin oksijen geçirgenlik değeri

PLA/SDS-Mg-Al LDH (2:1) nanokompozitleri incelendiğinde kil miktarının artması ile oksijen geçirgenlik değerinin azaldığı görülmektedir (Şekil 4.40.). PLA/SDS-Mg-Al LDH (2:1) %5 kil oranında $384 \text{ (cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{gün})$ olarak ölçülmüştür. Saf PLA'ya göre bu nanokompozit %23 iyileşme göstermiştir. PLA/SDS-Mg-Al LDH (3:1) nanokompozitlerinde de kil miktarı artıkça oksijen geçirgenliği değerinde azalma gözlenmiştir (Şekil 4.41). PLA/SDS-Mg-Al LDH (3:1) %5 nanokompozitinde bu değer $380 \text{ (cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{gün})$ olarak ölçülmüştür ve saf PLA'ya göre %23.5 iyileşme olmuştur. Beklenildiği gibi yüzey modifikasyonlu killeriyle yapılan nanokompozitlerin oksijen geçirgenliğinde yaklaşık %23 azalış olmuştur.

4.5.2. Su buharı geçirgenliği sonuçları

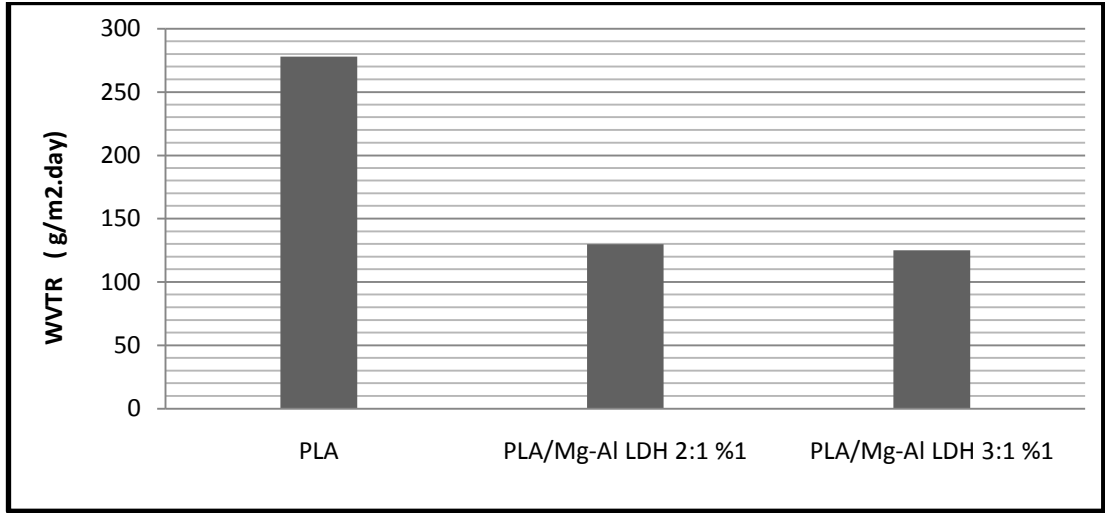
Su buharı geçirgenliği 38°C , %90 nem koşullarında ASTM E96 standardına göre incelenmiştir.

Saf PLA filmi, PLA/Mg-Al LDH (2:1) %1 ve PLA/Mg-Al LDH (2:1) %5 nanokompozitlerin su buharı geçirgenlik değerleri Şekil 4.42.'de verilmiştir.



Şekil 4.42. Saf PLA filmi, PLA/Mg-Al LDH (2:1) %1 ve PLA/Mg-Al LDH (2:1) %5 nanokompozitlerin su buharı geçirgenlik değerleri

Saf PLA filmi, PLA/Mg-Al LDH (2:1) %1 ve PLA/Mg-Al LDH (3:1) %1 nanokompozitlerin su buharı geçirgenlik değerleri Şekil 4.43.'de verilmiştir.



Şekil 4.43. Saf PLA filmi, PLA/Mg-Al LDH (2:1) %1 ve PLA/Mg-Al LDH (3:1) %1 nanokompozitlerin su buharı geçirgenlik değerleri

Su buharı geçirgenlik oranı saf PLA filmi için $278 \text{ (g/m}^2\text{.gün)}$ ölçülmüştür. Drieskens ve arkadaşlarının yaptığı çalışma bu sonucu destekler [53]. İncelenen nanokompozitlerde kil miktarının artmasıyla bu miktarın azaldığı gözlenmiştir. Şekil 4.42. incelendiğinde PLA/Mg-Al LDH(2:1) %5 nanokompozitinde bu değer $122 \text{ (g/m}^2\text{.gün)}$ ölçülmüştür ve saf PLA'ya göre iyileşme %56'dır. PLA/Mg-Al LDH 3:1 nanokompozitinde ise su buharı geçirgenliği $125 \text{ (g/m}^2\text{.gün)}$ ölçülmüştür ve iyileşme oranı %55'dir.

5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Hidrotalsit olarak da bilinen Mg-Al LDH, birlikte çöktürme yöntemi ile Mg: Al molar oranı 2:1 ve 3:1 olacak şekilde sentezlenmiştir. Mg-Al LDH ve PLA çözelti dökme yöntemiyle elde edilen nanokompozitlerde Mg-Al LDH tamamen homojen bir dağılım göstermemiştir. Bu nedenle killer sodyum dodesil sülfatla modifiye edilmiştir. Sodyum dodesil sülfat kilin yapısına girerek tabakalar arasındaki mesafelerin açılmasına katkı sağlamıştır. Bu killer polilaktik asitle daha uyumlu olmuştur ve homojen dağılım göstermiştir.

Sentezlenen killer ve elde edilen nanokompozitlerin yapısal karakterizasyonu FT-IR analizleri ile belirlenmiştir. Nanokompozitin matris fazını oluşturan PLA ve takviye elemanı olan çift tabakalı hidroksitlerin karakteristik pikleri, literatürde yapılan çalışmalarda görülen dalga sayılarıyla uyumluluk göstermiştir. Sentezlenen kilin morfolojik yapısı TEM’ de incelenmiştir. İstenildiği gibi hekzagonal ve tabakalı bir yapıya sahip kil olduğu belirlenmiştir.

XRD analizleri yapılarak tabakalar arasındaki mesafeler ve nanokompozitlerde killerin dağılımı belirlenmiştir. PLA/Mg-Al LDH nanokompozitlerde çoğunlukla exfoliated yapı gözlemiştir. SDS-Mg-Al LDH ile sentezlenen nanokompozitlerde biraz intercalated yapı olmasına rağmen çoğunlukla exfoliated yapı oluşmuştur. XRD sonuçlarına bakılarak nanokompozitlerin başarılı bir şekilde elde edildiği söylenebilir.

Temas açısı analizlerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde elde edilen tüm nanokompozitlerin hidrofilik yapıda olduğu tespit edilmiştir. Yüzey enerjisinde saf PLA’ya göre çok fazla azalma ve artış olmamakla beraber $36.42 \pm 5 \text{ (mJ} \cdot \text{m}^{-2})$ olarak değişiklik göstermektedir. Bu değer nanokompozit yapıların emici özellikte olduğu ve ambalaj malzemesi için uygun olduğunu gösterir.

AFM 'de nanokompozitlerin %3 kil oranlarının yüzey morfolojisi incelenmiştir. Saf PLA'ya kilin katılması ile yüzey pürüzlülüğünün arttığı gözlenmiştir. Sodyum dodesil sülfat ile modifiye edilen kilerde tabakalar arası mesafe daha fazla olduğundan en yüksek pürüzlülük SDS-Mg-Al LDH (3:1) ile sentezlenen nanokompozitte 58.75 ± 15.4 olarak ölçülmüştür. Modifiye edilen killerle yapılan nanokompozitlerde daha iyi bir yüzey elde edilmiştir.

DSC'de yapılan analizlerde yapıya katılan kilin PLA'nın kristalliğini arttırdığı görülmüştür. Erime sıcaklığında çok önemli bir değişiklik meydana gelmemiştir. Kristalleşme sıcaklığında ise % 19 artış olmuştur.

Oksijen geçirgenliği analizinde modifiye edilen killerle yapılan nanokompozitlerde daha iyi sonuç alınmıştır. PLA/SDS-Mg-Al LDH (3:1) %5 nanokompozitinde PLA'ya göre % 23.5 iyileşme olmuştur. Su buharı geçirgenliğinde kil miktarı artması ile iyileşme oranı % 56 civarında olmuştur.

Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen killerin boyutları daha küçük boyuta indirgenerek nanokompozit oluşturulursa daha iyi sonuçlar elde edilebilir. PLA 'nın yapısına uygun başka maddeler ile killer modifiye edilerek bu çalışmalar denenebilir. Yapılan bu nanokompozitlerin polimerin bozunma hızına etkisi, mekanik özellikleri incelenebilir.

Kilin elde edilmesi kolay ve ucuzdur. Oluşturulan nanokompozit çevre dostu ürün olduğu için ambalaj malzemesi için kullanılması önerilebilir.

KAYNAKLAR

1. Enşici, A., “Endüstriyel tasarımda polimer esaslı kompozit malzemeler” *Gemi ve Deniz Teknolojisi*, 178: 6-7 (2008).
2. Durmuş, A., “Poliolefin nanokompozitlerin hazırlanması”, Doktora tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 3-5 (2006).
3. Zengin, F., “Polipropilen/montmorillonit esaslı polimer/kil nanokompozitlerinde dolgu-matriks etkileşiminin iyileştirilmesi”, Yüksek lisans tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 22-23, 13-15 (2010).
4. Şener, F., “Metalosen poliolefinlerle polimer nanokompozit eldesi”, Yüksek lisans tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 16-17 (2009).
5. Akçay, D., “Poli(metil metakrilat)/bentonit nanokompozitin kütle polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenmesi ve karakterizasyonu”, Yüksek lisans tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 30-31 (2009).
6. Eserci, D., “Alümina, zirkonya ve alümina-zirkonya kompozit malzeme üretimi, karakterizasyonu ve etkin difüzyon sabitinin bulunması”, Yüksek lisans tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 14-15 (2007).
7. Hazer, B., “Biyobozunur plastik ambalaj malzemeleri”, *Zonguldak Karaelmas Üniversitesi*, 3, 6, 5 (2011).
8. Öksüzce, F., “Biyobozunur polimerler”, *Analiz*’35, 11: 14-15 (2011).
9. Dursun, S., Erkan, N., Yeşiltaş, M., “Doğal biyopolimer bazlı (biyobozunur) nanokompozit filmler ve su ürünlerindeki uygulamaları”, *Journal of Fisheries Sciences*, 4(1): 50-77 (2010).
10. Garlotta, D., “A Literature review of poly(lactic acid) ”, *Journal of Polymers and the Environment*, 9 (2): 63-67 (2001).
11. Henton, D. E., Gruber, P., Lunt, J., Randall, J., “Polylactic Acid Technology”, *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*, 538-569 (2005).
12. Ghotbi, M. Y., “Synthesis, modification and characterization of layered hydroxides and magnetite and their nanohybrids with d-gluconate and gallate anions”, Yüksek lisans tezi, *University of Putra Malaysia*, 6 (2008).

13. Matusinović, Z., Rogošić, M., Šipušić, J., Macan, J., “Polymer nanocomposite materials based on polystyrene and a layered aluminate filler”, *Polymer Engineering And Science*, 48:2027–2032 (2008).
14. Türk, T., “Çift tabakalı hidroksit’ler (ÇTH) ve arsenik giderimindeki uygulamaları”, *Kil Bilimi ve Teknoloji Dergisi*, 1(4) G39 – G52 (2010).
15. Duan, X., Evans, D.G., “*Structure and Bonding /Layered Double Hydroxides*” Springer Berlin Heidelberg, New York, 119: 1027-1038, 1058-1062 (2005).
16. Ay, A.N., “Borat anyonları içeren Mg-Al-tabakalı çift hidroksitlerin sentezi ve karakterizasyonu”, Doktora tezi, *Hacettepe Üniversitesi*, Ankara, 13-14 (2007).
17. Goh, K., Lim, T., Dong, Z., “Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review”, *Water Research*, 42:1343 – 1368 (2008).
18. Türk, T., “Mg-Fe-Hidrotalsit (FeHT) Kullanarak Sudan As (III) Adsorpsiyonu”, *Ekoloji* 19, 74, 77-88 (2010).
19. Choy, J., Choi, S., Oh, J., Park, T., “Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications”, *Applied Clay Science*, 36:122–132 (2007).
20. Gözütok, B., “Poli(vinil alkol) (pva) bazlı membranların yakıt hücrelerine uygulanabilirliğinin incelenmesi”, Yüksek lisans tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 58-59 (2007).
21. Şişman, İ., “CdS, CdSe ve CdTe bileşik yarıiletken ince filmlerinin aynı çözeltiden elektrokimyasal olarak Au(111) elektrodu üzerinde büyütülmesi ve AFM, STM, XRD ve UV-VIS spektroskopisi ile karakterizasyonu”, Doktora tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum, 111-116, 110-111 (2006).
22. Türk, Ş. B., “Akrilik polimer/organo-silikat nanokompozitlerin sentezi ve karakterizasyonu”, Yüksek lisans tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 45-46 (2011).
23. Usanmaz, D., “STM / AFM ile yüzey karakterizasyonu”, Yüksek lisans tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 34 (2005).
24. Taş, E., Ayhan, Z., “Gıda-plastik ambalaj sistemlerinde geçirgenlik ve geçirgenliği etkileyen faktörler”, *Türkiye 9. Gıda Kongresi*, Bolu, (2006).

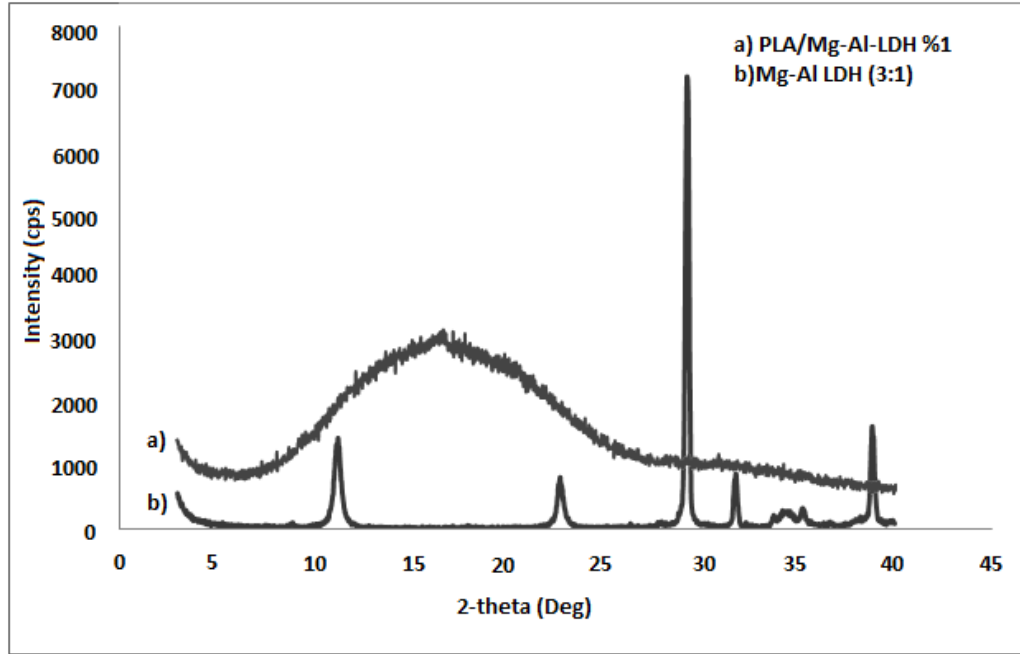
25. Rhim, J., Hong, S., Ha, C., “Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films”, *LWT - Food Science and Technology*, 42:612-617 (2009).
26. Jamshidian, M., Tehrany, E., Imran, M., Akhtar, M., Cleymand, F., Desobry, S., “Structural, mechanical and barrier properties of active PLA–antioxidant films”, *Journal of Food Engineering*, 110:380-389 (2012).
27. 27. Siracusa V., Rocculi P., Romani S., Rosa M., “Biodegradable polymers for food packaging: a review”, *Trends in Food Science & Technology*, 19:634-643 (2008).
28. Bağcı, İ., “Epoksi reçinesi ile nanokompozit sentezi”, Yüksek lisans tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 38-40 (2006).
29. Büklü, L. B., “Süperhidrofob kaplamaların yüzey enerjisi”, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, 12-14 (2006).
30. Cengiz, O., “Temas açısı ölçüm cihazı tasarımı”, Yüksek lisans tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 5-8 (2010).
31. Demirci, N., “Kateter üretiminde kullanılmak üzere anti-mikrobiyal ve hidrofilik polimer kaplamaların geliştirilmesi”, Yüksek lisans tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 50 (2010).
32. Kang, M. R., Lim, H. M., Lee, S. C., Lee, S., Kim, K. J., “Layered double hydroxide and its anion exchange capacity”, *Azojomo Journal of Materials Online* (2005).
33. Chiang, M., Wu T., “Synthesis and characterization of biodegradable poly(L-lactide)/layered double hydroxide nanocomposites”, *Composites Science and Technology* 70: 110–115 (2010).
34. Zhao, N., Shi, S., Lu, G., Wei, M., “Polylactide (PLA)/layered double hydroxides composite fibers by electrospinning method”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69:1564–1568 (2008).
35. Nieddu, E., Mazzucco, L., Gentile, P., Benko, T., Balbo, V., Mandrile, R., Ciardelli, G., “Preparation and biodegradation of clay composites of PLA”, *Reactive & Functional Polymers* 69:371–379 (2009).
36. Cheng, K., Yu, C., Guo, W., Wang, S., Chuang, T., Lin, Y., “Thermal properties and flammability of polylactide nanocomposites with aluminum trihydrate and organoclay”, *Carbohydrate Polymers* , 87: 1119– 1123 (2012).

37. Wang, D. Y., Leuteritz, A., Kutlu, B., Landwehr, M. A., Jehnichen, D., Wagenknecht, U., Heinrich, G., "Preparation and investigation of the combustion behavior of polypropylene/organomodified MgAl-LDH micro-nanocomposite", *Journal of Alloys and Compounds*, 509:3497-3501 (2011).
38. Wang, J., Stevens, L. A., Drage, T. C., Wood, J., " Preparation and CO₂ adsorption of amine modified Mg–AL LDH via exfoliation route ", *Chemical Engineering Science* 68:424–431 (2012).
39. Du, L., Qu, B., Meng, Y., Zhu, Q., "Structural characterization and thermal and mechanical properties of poly(propylene carbonate)/MgAl-LDH exfoliation nanocomposite via solution intercalation", *Composites Science and Technology* , 66: 913-918 (2006).
40. San Roman, M.S., Holgado, M.J., Jaubertie, C., Rives, V., "Synthesis, characterisation and delamination behaviour of lactate-intercalated Mg,Al-hydrotalcite-like compounds", *Solid State Sciences* 10:1333-1341, (2008).
41. Klopogge, J., Frost, R., "Fourier Transform Infrared and Raman Spectroscopic Study of the Local Structure of Mg-, Ni-, and Co-Hydrotalcites" *Journal of Solid State Chemistry* 146, 506-515 (1999).
42. Costa, F. R., Leuteritz, A., Wagenknecht, U., Jehnichen, D., Häußler, L., Heinrich, G., "Intercalation of Mg–Al layered double hydroxide by anionic surfactants: preparation and characterization", *Applied Clay Science* 38 : 153–164 (2008).
43. Paragkumar, T. N., Edith, D., Jean-Luc, S., "Surface characteristics of PLA and PLGA films", *Applied Surface Science* 253: 2758–2764, (2006).
44. Witzke, T., Torres-Dorante, L., Bullerjahn, F., Pöllmann, H., "Use of layered double hydroxides (LDH) of the hydrotalcite group as reservoir minerals for nitrate in soils – examination of the chemical and mechanical stability", *Minerals as Advanced Materials II*, 131-145 (2012).
45. Internet: American (An International Journal of Earth and Planetary Materials) Mineralogist, "American Mineralogist Crystal Structure Database" <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>
46. Zhao, H., Nagy, K. L., "Dodecyl sulfate–hydrotalcite nanocomposites for trapping chlorinated organic pollutants in water" , *Journal of Colloid and Interface Science*, 274: 613-624 (2004).
47. Hirvikorpia, T., VähäNissia, M., Harlina, A. , Salomäkib, M., Arevac, S. , Korhonend, J.T., Karppinene, M., "Enhanced water vapor barrier properties for biopolymer films by polyelectrolyte multilayer and atomic layer deposited Al₂O₃ doublecoating", *Applied Surface Science* 257 : 9451– 9454 (2011).

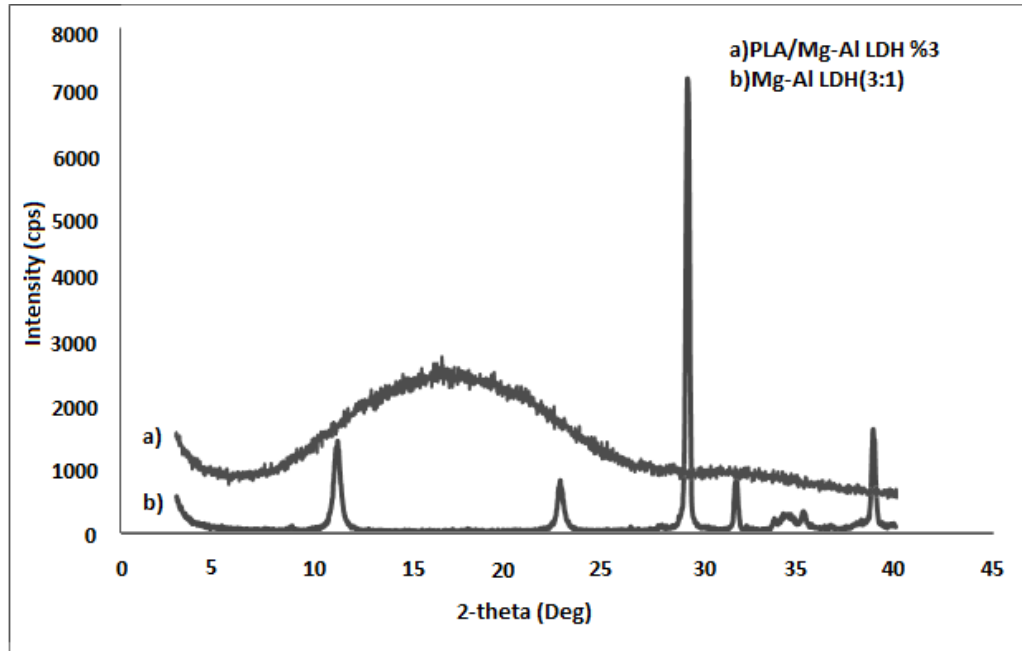
48. Gonçalves, C., Tomé, L., Garcia, H., Brandão, L., Mendes, A., Marrucho, I., “Effect of natural and synthetic antioxidants incorporation on the gas permeation properties of poly(lactic acid) films”, *Journal of Food Engineering*, 116 :562–571 (2013).
49. Eğrihancı, G., “Çevreye duyarlı konsantre boyalar üretiyoruz”, *Plastik & Ambalaj Teknolojisi*, 174:84 (2012).
50. Auras, R., Harte, B., Selke, S., Hernandez, R., “Mechanical, physical, and barrier properties of poly(lactide) films”, *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 19: 123 (2003).
51. Katiya, V., Gerd, N., Koch, C., Risbo, J., Hansen, H., Plackett, D., “Poly L-lactide-layered double hydroxide nanocomposites via in situ polymerization of L-lactide” *Polymer Degradation and Stability*, 95:2563-2573 (2010).
52. Vähä-Nissi, M., Sundberg, P., Kauppi, E., Hirvikorpi, T., Sievänen, J. Sood, A., Karppinen, M., Harlin, A., “Barrier properties of Al₂O₃ and alucone coatings and nanolaminates on flexible biopolymer films”, *Thin Solid Films*, 520:6780–6785 (2012).
53. Drieskens, M., Peeters, R., Mullens, J., Franco, D., Lemstra, P. J., Hristova-Bogaerds, D. G., “Structure versus properties relationship of poly(lactic acid).I. effect of crystallinity on barrier properties”, *Journal of Polymer Science*, 47: 2247–2258 (2009).

EKLER

Ek-1 Nanokompozit ve killerin XRD desenleri

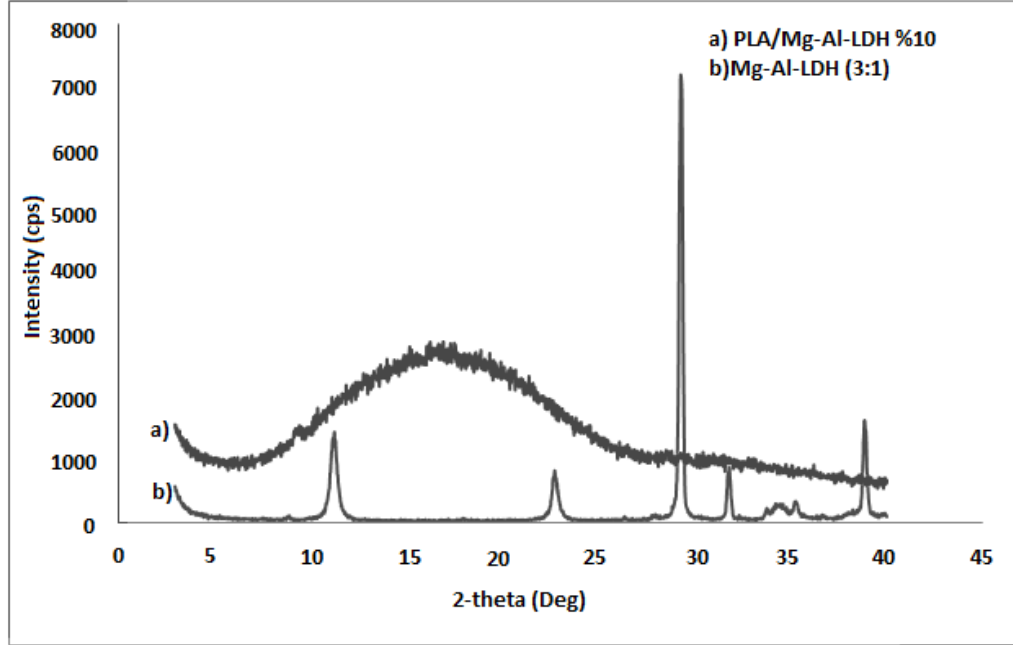


Şekil 1.1. PLA/Mg-Al LDH (3:1) %1 ve Mg-Al LDH (3:1) kilinin XRD deseni

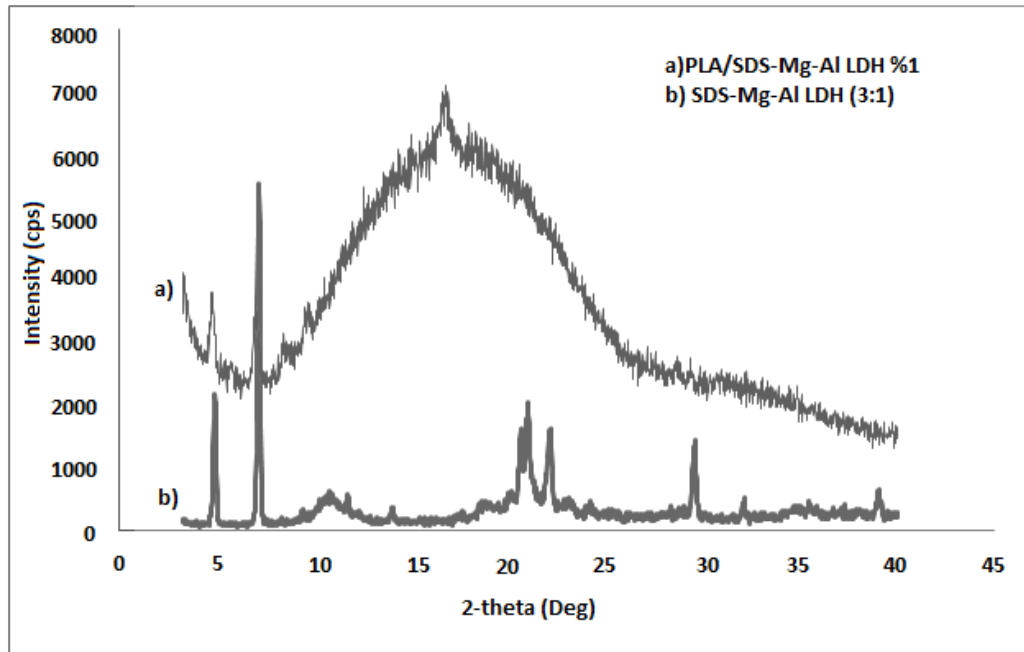


Şekil 1.2. PLA/Mg-Al LDH (3:1) %3 ve Mg-Al LDH (3:1) kilinin XRD deseni

Ek-1 (Devam) Nanokompozit ve killerin XRD desenleri

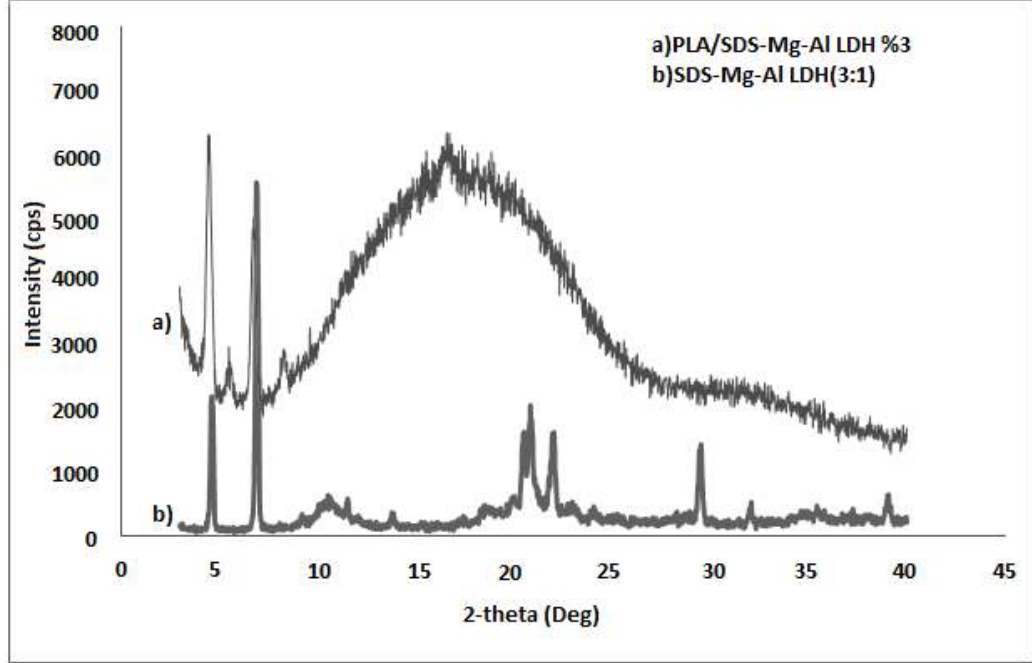


Şekil 1.3. PLA/Mg-Al LDH (3:1) %10 ve Mg-Al LDH (3:1) kilinin XRD deseni

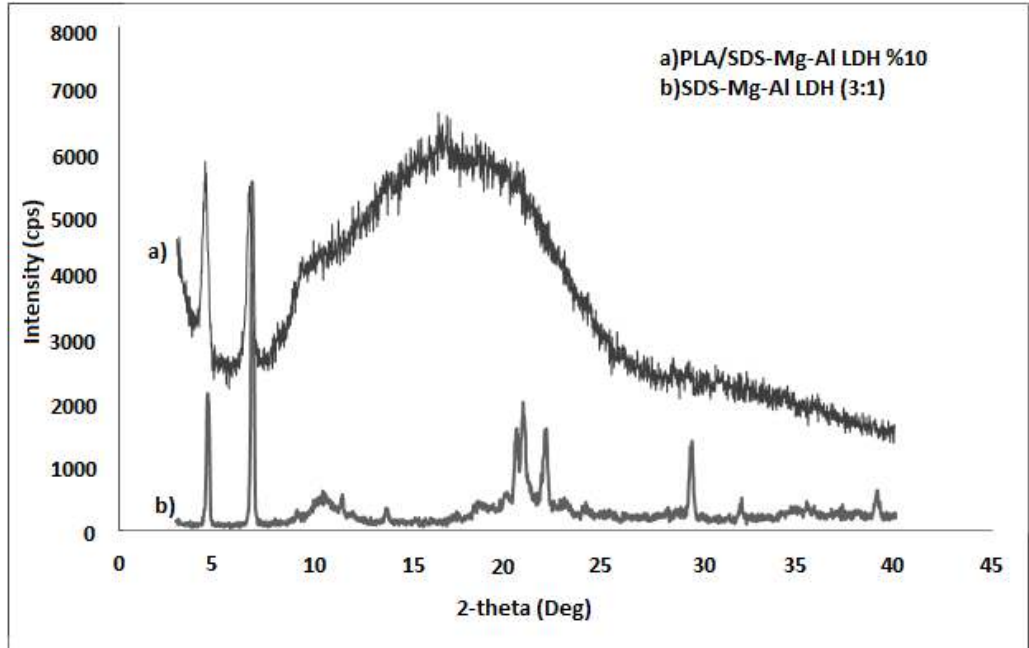


Şekil 1.4. PLA/SDS-Mg-Al LDH (3:1) %1 ve SDS-Mg-Al LDH (3:1) kilinin XRD deseni

Ek-1 (Devam) Nanokompozit ve killerin XRD desenleri

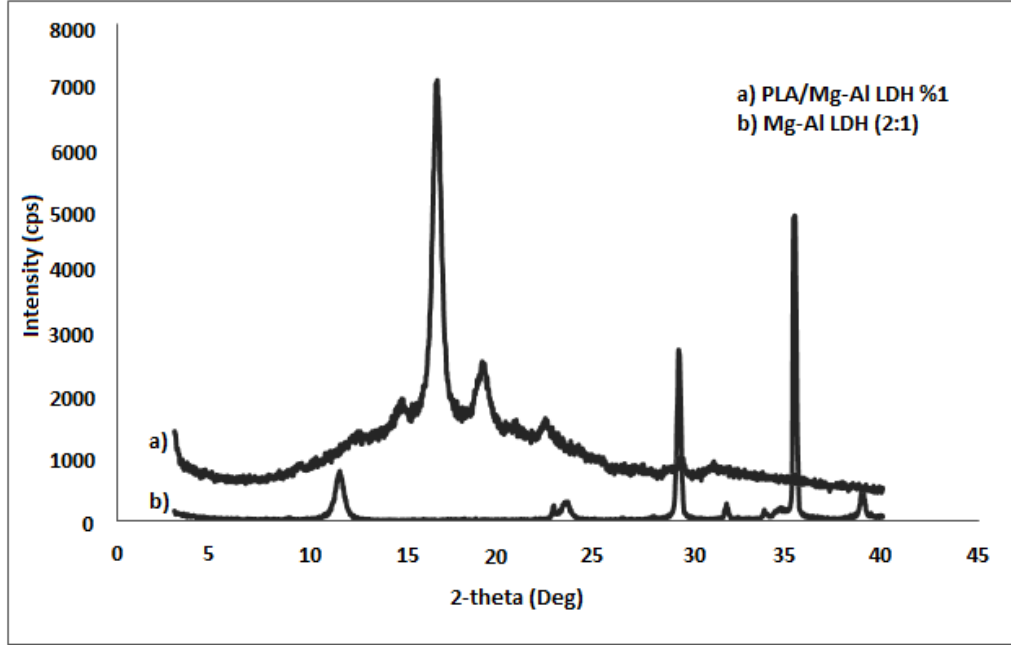


Şekil 1.5. PLA/SDS-Mg-Al LDH (3:1) %3 ve SDS-Mg-Al LDH (3:1) kilinin XRD deseni

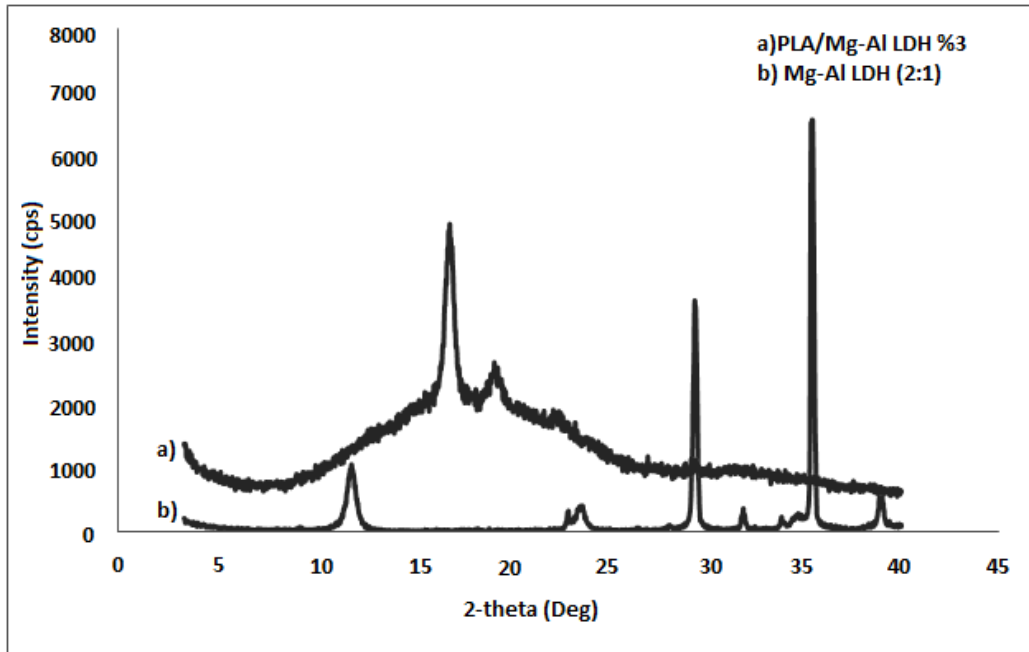


Şekil 1.6. PLA/SDS-Mg-Al LDH (3:1) %10 ve SDS-Mg-Al LDH (3:1) kilinin XRD deseni

Ek-1 (Devam) Nanokompozit ve killerin XRD desenleri

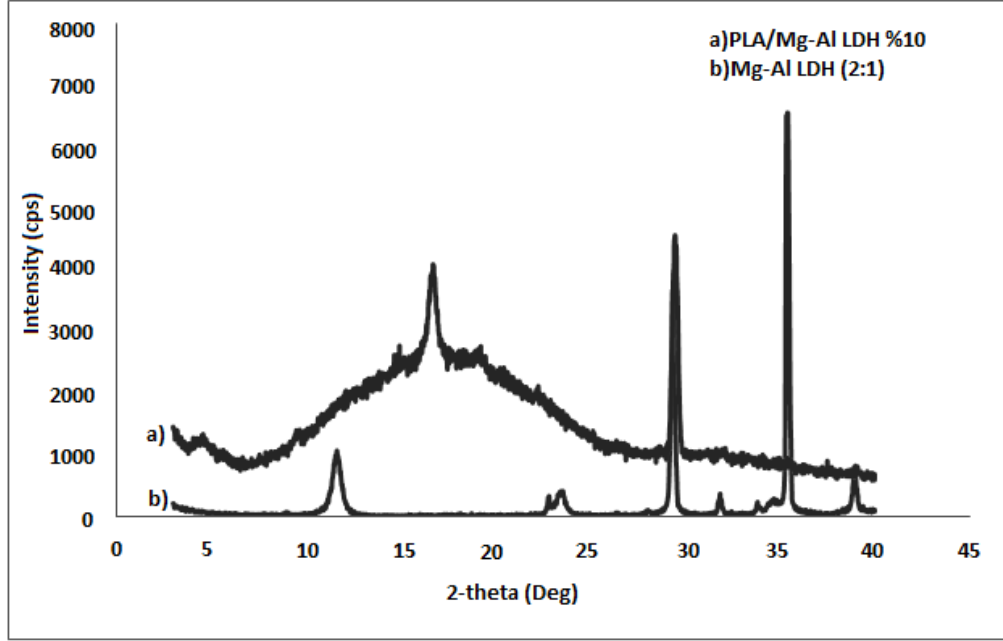


Şekil 1.7. PLA/ Mg-Al LDH (2:1) %1 ve Mg-Al LDH (2:1) kilinin XRD deseni

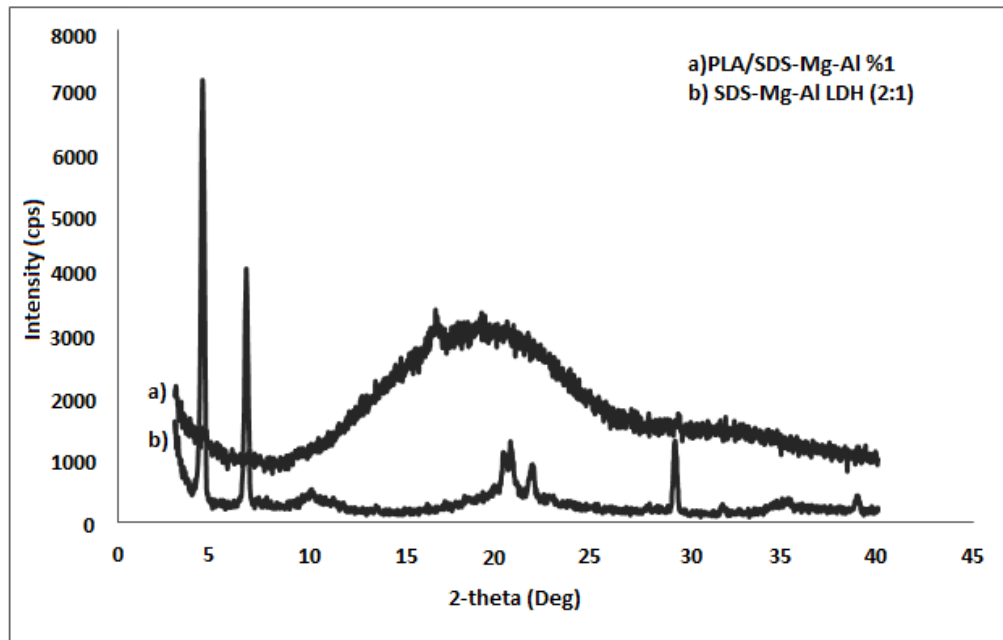


Şekil 1.8. PLA/ Mg-Al LDH (2:1) %3 ve Mg-Al LDH (2:1) kilinin XRD deseni

Ek-1 (Devam) Nanokompozit ve killerin XRD desenleri

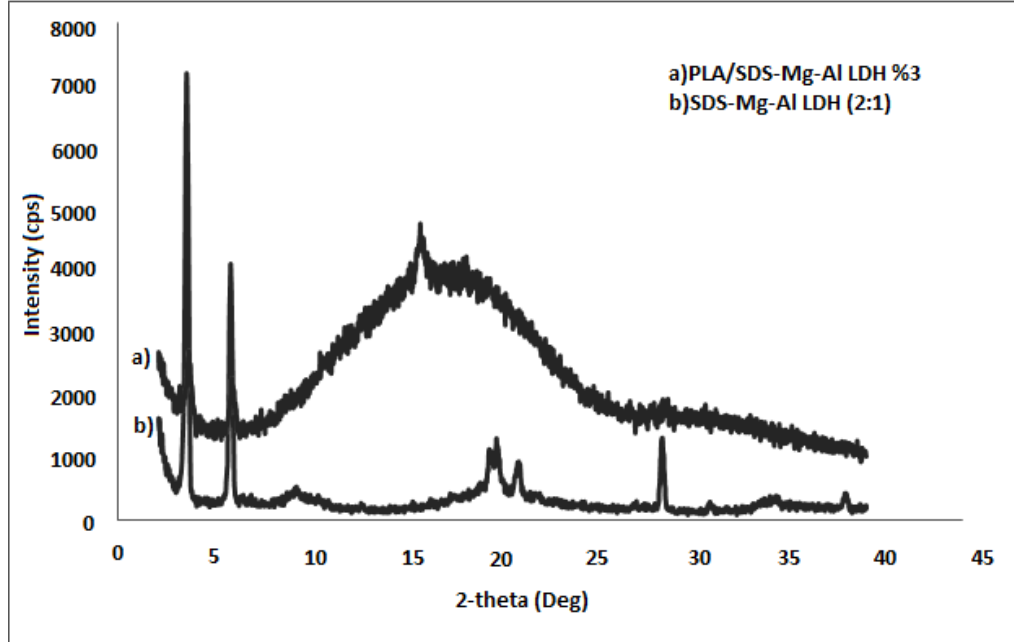


Şekil 1.9. PLA/ Mg-Al LDH (2:1) %10 ve Mg-Al LDH (2:1) kilinin XRD deseni

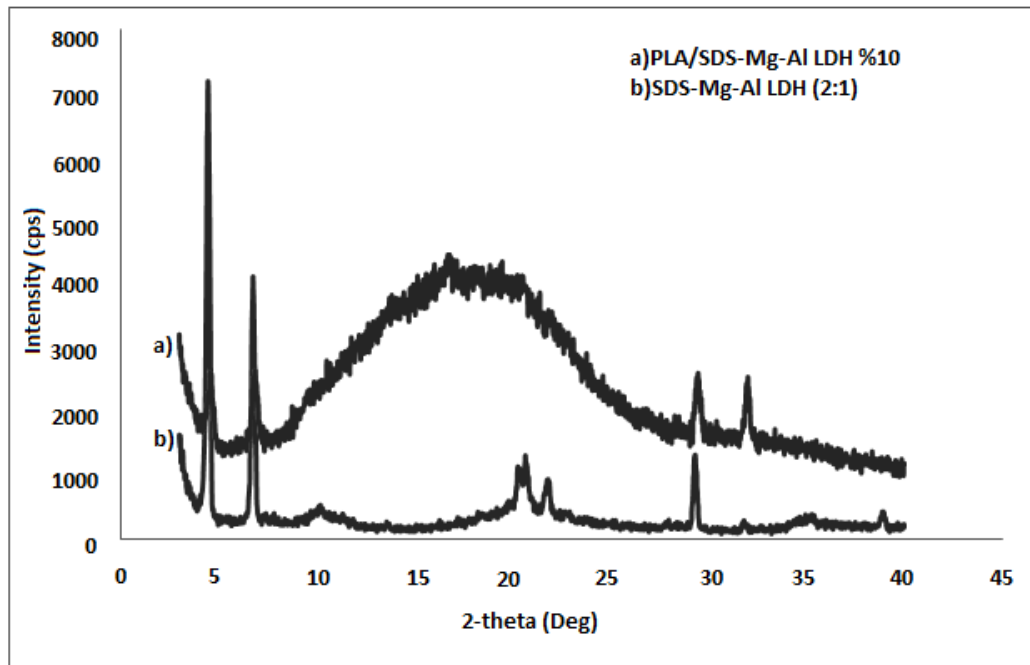


Şekil 1.10. PLA/ SDS-Mg-Al LDH (2:1) %1 ve SDS- Mg-Al LDH (2:1) kilinin XRD deseni

Ek-1 (Devam) Nanokompozit ve killerin XRD desenleri



Şekil 1.11. PLA/ SDS-Mg-Al LDH (2:1) %3 ve SDS- Mg-Al LDH (2:1) kilinin XRD deseni



Şekil 1.12. PLA/ SDS-Mg-Al LDH (2:1) %10 ve SDS- Mg-Al LDH (2:1) kilinin XRD deseni

EK-2 Saf PLA ve nanokompozitlerin su, formamid ve diiyodomethan temas açısı değerleri

Çizelge 2.1. Saf PLA ve PLA/ Mg-Al LDH (3:1) nanokompozitlerin temas açısı değerleri

Malzeme		Su (°)	Formamid (°)	Diiodomethan (°)
Saf PLA	1.numune	74.96	59.06	54.02
	2.numune	73.95	53.24	57.90
	3.numune	73.87	57.85	56.11
	4.numune	74.35		
	Ortalama	74.28	56.72	56.01
	Standart sapma	0.50	3.07	1.94
PLA/ Mg-Al LDH (3:1) %1	1.numune	65.30	61.49	51.40
	2.numune	67.11	52.06	49.57
	3.numune	62.54	60.83	51.67
	Ortalama	64.98	58.13	50.88
	Standart sapma	2.30	5.26	1.14
PLA/ Mg-Al LDH (3:1) %3	1.numune	66.21	71.45	60.40
	2.numune	64.28	63.16	58.85
	3.numune	73.89	66.19	55.05
	Ortalama	68.13	66.93	58.10
	Standart sapma	5.08	4.19	2.75
PLA/ Mg-Al LDH (3:1) %5	1.numune	66.12	68.07	55.21
	2.numune	68.79	67.50	54.64
	3.numune	64.14	65.10	51.95
	Ortalama	66.35	66.89	53.93
	Standart sapma	2.33	1.58	1.74
PLA/Mg-Al LDH (3:1) %10	1.numune	63.65	59.44	47.85
	2.numune	60.90	57.24	47.02
	3.numune	65.36	58.50	49.27
	Ortalama	63.30	58.39	48.05
	Standart sapma	2.25	1.10	1.14

EK-2 (Devam) Saf PLA ve nanokompozitlerin su, formamid ve diiodometan temas aç ı değ erleri

Ç izelge 2.2. PLA/SDS- Mg-Al LDH (3:1) nanokompozitlerin temas aç ı değ erleri

Malzeme		Su (°)	Formamid (°)	Diiodometan (°)
PLA/SDS-Mg-Al LDH(3:1) %1	1.numune	72.12	55.16	57.77
	2.numune	70.87	50.27	56.23
	3.numune	71.16	53.76	55.80
	Ortalama	71.38	53.06	56.60
	Standart sapma	0.65	2.52	1.04
PLA/SDS-Mg-Al LDH(3:1) %3	1.numune	73.14	54.30	51.41
	2.numune	69.88	53.96	53.83
	3.numune	67.76	50.50	45.67
	Ortalama	70.26	52.92	50.30
	Standart sapma	2.71	2.10	4.19
PLA/SDS-Mg-Al LDH(3:1) %5	1.numune	70.17	55.20	57.91
	2.numune	64.69	56.89	52.09
	3.numune	67.54	56.03	51.53
	Ortalama	67.47	56.04	53.84
	Standart sapma	2.74	0.85	3.53
PLA/SDS-Mg-Al LDH(3:1) %10	1.numune	62.10	63.59	50.46
	2.numune	61.06	60.43	52.97
	3.numune	59.30	58.93	54.21
	Ortalama	60.82	60.98	52.55
	Standart sapma	1.42	2.38	1.91

EK-2 (Devam) Saf PLA ve nanokompozitlerin su, formamid ve diiyodomethan temas açısı değerleri

Çizelge 2.3. PLA/ Mg-Al LDH (2:1) nanokompozitlerin temas açısı değerleri

Malzeme		Su (°)	Formamid (°)	Diiodomethan (°)
PLA/Mg-Al LDH(2:1) %1	1.numune	75.4	50.09	57.96
	2.numune	70.32	52.45	63.23
	3.numune	71.24	53.19	61.76
	Ortalama	72.32	51.91	60.98
	Standart sapma	2.70	1.61	2.71
PLA/Mg-Al LDH(2:1) %3	1.numune	79.45	52.47	63.3
	2.numune	77.65	54.37	61.17
	3.numune	74.28	54.87	64.85
	Ortalama	77.12	53.9	63.1
	Standart sapma	2.62	1.27	1.85
PLA/Mg-Al LDH(2:1) %5	1.numune	75.23	52.5	57.38
	2.numune	71.8	52.11	60.91
	3.numune	74.91	53.24	58.29
	Ortalama	73.98	52.62	58.86
	Standart sapma	1.89	0.57	1.83
PLA/Mg-Al LDH(2:1) %10	1.numune	70.52	55.09	55.54
	2.numune	75.75	54.3	48.75
	3.numune	71.57	51.56	49.55
	Ortalama	72.61	53.65	51.28
	Standart sapma	2.77	1.85	3.71

EK-2 (Devam) Saf PLA ve nanokompozitlerin su, formamid ve diiodometan temas açısı değerleri

Çizelge 2.4. PLA/SDS- Mg-Al LDH (2:1) nanokompozitlerin temas açısı değerleri

Malzeme		Su (°)	Formamid (°)	Diiodometan (°)
PLA/ SDS-Mg-Al LDH(2:1) %1	1.numune	75.44	57.12	53.53
	2.numune	71.61	67.58	51.78
	3.numune	75.41	64.68	56.84
	Ortalama	74.15	63.13	54.05
	Standart sapma	2.20	5.40	2.57
PLA/ SDS-Mg-Al LDH(2:1) %3	1.numune	73.84	50.63	54.08
	2.numune	76.67	46.32	57.61
	3.numune	76.65	52.59	57.12
	Ortalama	75.72	49.85	56.27
	Standart sapma	1.63	3.21	1.91
PLA/ SDS-Mg-Al LDH(2:1) %5	1.numune	74.09	53.48	57.41
	2.numune	76.43	51.93	51.78
	3.numune	74.96	49.55	59.04
	Ortalama	75.16	51.65	56.07
	Standart sapma	1.18	1.98	3.80
PLA/ SDS-Mg-Al LDH(2:1) %10	1.numune	74.35	49.55	57.08
	2.numune	75.11	46.73	61.16
	3.numune	74.68	48.05	57.55
	Ortalama	74.71	48.11	58.6
	Standart sapma	0.38	1.41	2.23

EK-3 Nanokompozit film üretiminin örnek hesaplaması

Her bir film numunesi için 15 ml karışım, 10 cm çapındaki petri kabına dökülmüştür. Oksijen geçirgenliği için hazırlanan filmler 30 ml karışım, 15 cm çapındaki petri kabına dökülerek hazırlanmıştır.

Killerden ve PLA'dan uygun miktarda tartılarak vakum etüvünde bekletildikten sonra çıkarılarak kloroform dökülür, mekanik ve ultrasonik karışımlardan sonra %5 oranında kil ve PLA çözeltileri hazırlanmıştır.(5 gr numune 100 ml kloroform temel alınarak hazırlanmıştır.)

4 adet numune hazırlamak için 15 ml PLA çözeltisinden 60 ml gereklidir.

100 ml çözeltide 5 gr PLA varsa 60 ml çözeltide 3 gr PLA çözülür. Her 60 ml PLA çözeltisi içine konulacak kil miktarı;

	Kil miktarı (gr)	Kil miktarı (ml)
%1	0.03	0.6
%3	0.09	1.8
%5	0.15	3.0
%10	0.30	6.0

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : DEMİRKAYA, Zekiye Didem
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 22.03.1988, Mardin
 Medeni hali : Bekar
 e-mail : didemdky@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği	2009
Lise	Başkent Lisesi	2005

Yabancı Dil

İngilizce

Bildiri

Demirkaya, Z.D., Tarlak, F., Öz B., Çalışan, S., Karadurmuş, E., “Kiremit – Tuğla Fabrikalarının Kirlilik Yükünün Coğrafi Bilgi Sistemi İle Takip Edilmesi” , *Fatih Üniversitesi 4. Çevre Sorunları Kongresi*, İstanbul (2009).