

**POLİ(LAKTİK ASİT)/TABAKALI SİLİKAT  
NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU  
VE GIDA AMBALAJI OLARAK UYGULANABİLİRLİĞİNİN  
İNCELENMESİ**

**Burcu ŞENGÜL**

**DOKTORA TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ARALIK 2013**

**ANKARA**

## **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.

Burcu ŞENGÜL

Burcu ŞENGÜL tarafından hazırlanan “POLİMER NANOKOMPOZİT HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE GIDA AMBALAJI OLARAK UYGULANABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ” adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

.....

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

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

Prof. Dr. Ayşe MURATHAN

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Prof. Dr. İrfan AR

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, ODTÜ

Prof. Dr. Gülay ÖZKAN

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Prof. Dr. Nursel PEKEL BAYRAMGİL

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Tarih: 24/12/2013

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

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**POLİ(LAKTİK ASİT)/TABAKALI SİLİKAT NANOKOMPOZİTLERİN  
HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE GIDA AMBALAJI  
OLARAK UYGULANABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ  
(Doktora Tezi)**

**Burcu ŞENGÜL**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
Aralık 2013**

**ÖZET**

Gıda ile temas eden malzeme olarak kullanılması amaçlanan Poli(laktik asit)/tabakalı silikat nanokompozit filmler çözelti döküm yöntemiyle hazırlanmıştır. Nanokompozitlerin hazırlanmasında inorganik dolgu olarak halloysit, bentonit ve dört farklı tip organo-modifiyeli montmorillonit kullanılmıştır. Nanokompozit filmlerin yapısal karakterizasyonları FT-IR/ATR ile yapılmış ve tabakalı silikatların polimer matris içerisinde dağılımı XRD ile karakterize edilmiştir. Kil tabakalarının polimer matris içerisinde dağıldığı, ancak topaklanan parçacıkların da bulunduğu XRD ile tespit edilmiştir. Hazırlanan filmlerin termal davranışlarını belirlemek için DSC kullanılmıştır. Filmlerin yüzey özellikleri statik ve dinamik temas açısı analizleri ve AFM ile araştırılmıştır. Filmlerin viskoelastik özellikleri DMA kullanılarak belirlenmiştir. Saf PLA filmi ile karşılaştırıldığında nanokompozitlerin su buharı ve oksijen gaz geçirgenlikleri sırasıyla % 80 ve % 49'a kadar azalmıştır. Hazırlanan bu nanokompozit filmlerin tüketici ve çevresel güvenlik üzerindeki riski Toplam Migrasyon Testleri ile özetlenmiştir. M24 kili ile PLA arasındaki uyum nedeniyle en iyi oksijen bariyer özellik ve migrasyon değerlerini PM24 nanokompozitlerinin verdiği belirlenmiştir. Hazırlanan filmlerin biyobozunurluğu kompost altında çalışılmış ve biyobozunurluğun izlenmesi ilk

**defa bu çalışmada, Raman Spektroskopi kullanılarak yapılmıştır. Saf PLA filminin biyobozunurluk hızının kil yüklemesi ile arttığı gözlenmiştir.**

**Bilim Kodu : 912.1.092**

**Anahtar Kelimeler : biyobozunur; nanokompozit; gıda ile temas eden malzeme, tabakalı silikat**

**Sayfa Adedi : 242**

**Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Nursel DİLSİZ**

**PREPERATION, CHARACTERIZATION OF POLY(LACTIC  
ACID)/LAYERED SILICATE NANOCOMPOSITES AND INVESTIGATION  
OF APPLICABILITY AS A FOOD PACKAGING MATERIAL  
(Ph. D. Thesis)**

**Burcu ŞENGÜL**

**GAZI UNIVERSITY  
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**December 2013**

**ABSTRACT**

**Poly(lactic acid)/layered silicate nanocomposite films, intended to use as a food contact material, were prepared by solution casting technique. Halloysite, bentonite and four types of organo-modified montmorillonite were used for the preperation of nanocomposites as inorganic filler. The structural characterizations of the nanocomposite films were performed by FTIR/ATR and dispersion of the layered silicates in the polymer matrix was characterized by XRD. Clay layers were found to be dispersed in the polymer matrix, although agglomerated particles were also detected by XRD. DSC was performed to study the thermal behaviour of the prepared films. The surface properties of the films were investigated with static and dynamic contact angle measurements and AFM analysis. The viscoelastic properties of the films were determined by using DMA. Water vapor and oxygen gas permeability of the nanocomposite films were decreased up to 80% and 49 %, respectively when compared to neat PLA film. The risks of nanocomposite films, over consumer and environmental safety are outlined with overall migration tests. Overall migration test results showed that it is safe to use the nanocomposite films prepared as food contact materials. It is determined that PM24 nanocomposites gave the best oxygen barrier property and migration values due to the compatibility between M24 clay and PLA. The biodegradability of prepared**

**films was studied under compost and monitored by using Raman Spectroscopy firstly in this study. It is observed that the rate of biodegradation was increased with clay loading.**

**Science Code : 912.1.092**

**Key Words : biodegradable; nanocomposite; food contact material; layered silicate**

**Page Number : 242**

**Adviser : Prof. Dr. Nursel DİLSİZ**

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca beni yönlendiren, emeğini ve zamanını esirgmeden çok değerli katkılarda bulunan danışman hocam Prof. Dr. Nursel DİLSİZ'e sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez sürecim boyunca kıymetli bilgilerinden yararlandığım çok değerli hocalarım Prof. Dr. İrfan AR ve Prof. Dr. Gülay ÖZKAN'a teşekkür ederim.

Geçirgenlik analizlerinin yapılmasını sağlayan Prof. Dr. Cengiz CANER, Didem BOZYAYLA ve Korozo Ambalaj San. ve Tic. A.Ş.'ye teşekkür ederim.

Biyobozunurluk testlerinin yapılmasında desteği olan Jacobs University öğretim üyesi Prof. Dr. Arnulf MATERNY, Dr. Rasha DEYAB ve Bernd von der Krammer'e ve Statik Temas Açık analizleri için Jacobs University ilgili laboratuvarını kullanmamı sağlayan Dr. Steve PITNER'a teşekkürlerimi sunarım.

AGKL çalışma arkadaşlarım Nihal GÜLER, Ebru AKBAŞ, Nurşen ÖZTÜRK, Betül COŞKUN, Murat ÖZTÜRK, Ayşegül NAMUSLU, Aytül MARTLI'ya ve ayrıca Vecihe İNCİRKUŞ ve Filiz AKTI'ya ilgi destekleri için teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım süresince, DPT-2001K120590 projesi kapsamında kurulan laboratuvarı kullanmama imkan tanıyan Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesine ve Devlet Planlama Teşkilatı'na teşekkür ederim.

Bugün gözümün görmeye, kulağımın duymaya, ellerimin dokunmaya yetmediği, bütün yollarımın olduğu gibi doktora sürecimin de ışığı olan annem Kamuran GÖZÜTOK ve babam Fevzullah GÖZÜTOK'a sonsuz sevgi ve özlemlerimle teşekkür ederim. Varlığı ile dünyamı ısıtan anneannelerim Esmâ KÖSE ve Nurdane DEMİRCİ'ye teşekkür ederim. Her adımında ellerimde ellerini hissettiğim, içimin huzuru ve gülen yüzüm sevgili eşim Zafer ŞENGÜL'e, bu süreçteki katkıları, desteği ve sabrı için teşekkür ederim.



## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER .....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ .....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xix
1. GİRİŞ .....	1
2. POLİMER NANOKOMPOZİTLER .....	6
2.1. Polimer/Tabakalı Silikat Nanokompozitleri .....	7
2.2. Polimer/Tabakalı Silikat Nanokompozitlerin Hazırlama Yöntemleri.....	9
2.3. Polimer/Tabakalı Silikat Nanokompozit Tipleri.....	11
3. TABAKALI SİLİKATLAR.....	13
3.1. 1:1 Tabakalı silikatlar (iki tabakalı killer).....	14
3.2. 2:1 Tabakalı silikatlar (üç tabakalı killer).....	14
3.3. 2:1+1 Tabakalı silikatlar (dört tabakalı killer) .....	15
3.4. Tabakalı Silikatların Polimerlerle Uyumunun Artırılması.....	18
4. POLİMER BAZLI GIDA AMBALAJ MALZEMELERİ.....	21
4.1. Gıda Ambalaj Malzemelerinden Beklenen Özellikler .....	23
5. POLİMERLERİN BOZUNMASI.....	26
5.1. Biyobozunur Polimerler .....	28
5.2. Biyobozunur Polimerlerin Sınıflandırılması.....	32

	<b>Sayfa</b>
5.3. Biyobozunur Polimerlerin Bugün Mümkmn Olan Uygulamaları .....	34
6. POLİ(LAKTİK ASİT) (PLA) .....	36
6.1. PLA Yapısı ve Özellikleri .....	39
6.2. PLA Sentezi .....	42
6.3. PLA'nın Ambalaj Uygulamaları .....	44
7. KARAKTERİZASYONDA KULLANILAN YÖNTEMLER .....	47
7.1. Kimyasal Yapı Karakterizasyonu .....	47
7.1.1. FT-IR/ATR yöntemi .....	47
7.1.2. Raman Spektroskopi yöntemi .....	48
7.2. Kristal Yapı Karakterizasyonu .....	50
7.2.1. X-Işını Kırınım (XRD) yöntemi.....	50
7.3. Termal Karakterizasyon .....	52
7.3.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analizi .....	52
7.4. Yüzey Karakterizasyonu .....	53
7.4.1. Temas Açı Analizi ile yüzey karakterisyonu .....	53
7.4.2. Atomik Kuvvet Mikroskopi (AFM) yöntemi ile yüzey karakterisyonu .....	56
7.5. Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi .....	57
7.5.1. DMA (Dynamic Mechanical Analysis) yöntemi .....	57
7.6. Ambalaj Malzemelerinde Geçirgenlik .....	58
7.6.1. Polimer/kil kompozitlerde geçirgenlik.....	61
7.6.2. Oksijen Geçirgenlik testi.....	62
7.6.3. Su Buharı Geçirgenlik testi .....	64

	<b>Sayfa</b>
7.7. Gıda ile Temas Eden Malzemelerde Migrasyon.....	64
7.7.1. Ambalaj yapısının migrasyona etkisi .....	66
7.7.2. Nanomalzemelerin gıda ambalajında kullanımı ve sağlık üzerinde etkisi .....	67
7.8. Biyobozunurluk.....	68
8. LİTERATÜR ÖZETİ.....	71
9. DENEYSEL KISIM.....	82
9.1. Kullanılan Malzemeler.....	82
9.2. Filmlerin Hazırlanması .....	83
9.3. Uygulanan Karakterizasyonlar.....	85
10. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA .....	89
10.1. FT-IR/ATR ile Killerin ve Filmlerin Kimyasal Yapı Karakterizasyonu.....	89
10.2. XRD ile Killerin ve Filmlerin Kristal Yapı Karakterizasyonu .....	97
10.3. DSC ile Filmlerin Termal Karakterizasyonu .....	127
10.4. Temas Açı Yöntemi ile Filmlerin Yüzey Karakterizasyonu.....	131
10.4.1. Dinamik Temas Açı analizi ile filmlerin yüzey karakterizasyonu .....	131
10.4.2. Statik Temas Açı analizi .....	134
10.4.3. AFM ile filmlerin yüzey karakterizasyonu .....	136
10.5. DMA ile Mekanik Özelliklerin İncelenmesi.....	140
10.6. Filmlerin Geçirgenlik Analizleri .....	145
10.6.1. Filmlerin Oksijen Geçirgenlik analizleri.....	145
10.6.2. Filmlerin su buharı geçirgenlik analizleri .....	148

	<b>Sayfa</b>
10.7. Filmlerin Migrasyon Analizleri .....	150
10.8. Filmlerin Biyobozunurluk Çalışmaları .....	155
11. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	161
KAYNAKLAR .....	168
EKLER .....	181
EK-1. DSC termogramları .....	182
EK-2. DMA eğrileri .....	195
EK-3. Migrasyon analizi hesaplamaları .....	204
EK-4. Raman spektrumları.....	229
ÖZGEÇMİŞ .....	249

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 3.1. Tabakalı silikatların sınıflandırılması .....	17
Çizelge 6.1. PLA'nın bazı fiziksel özellikleri .....	37
Çizelge 9.1. Kompozit hazırlamada kullanılan killerin özellikleri .....	82
Çizelge 9.2. Tabakalı silikatlar ve hazırlanan nanokompozitler .....	84
Çizelge 10.1. Saf PLA'nın FT-IR spektrumundan elde edilen pikler .....	90
Çizelge 10.2. DSC analizinden elde edilen veriler .....	128
Çizelge 10.3. Kompozit filmlerin ilerleyen ve gerileyen temas açısı değerleri.....	131
Çizelge 10.4. Statik Temas Açısı analiz sonuçları.....	134
Çizelge 10.5. Saf PLA filmi ve % 3 kil yüklemeli filmlerin yüzey pürüzlülük değerleri.....	139
Çizelge 10.6. 25°C'de depolama modülünde PLA'ya göre artış gösteren filmler.....	141
Çizelge 10.7. tan δ eğrisinden elde edilen camlı geçiş sıcaklığı (T <sub>g</sub> ) değerleri.....	143
Çizelge 10.8. Filmlerin oksijen geçirgenlik değerleri.....	145
Çizelge 10.9. Filmlerin su buharı geçirgenlik değerleri.....	148
Çizelge 10.10. Toplam Migrasyon analizi sonuçları .....	151
Çizelge 10.12. PLA'nın Raman Spektrum İşaretlemesi .....	158
Çizelge 10.13. 6. Hafta sonunda komposttan çıkarılan numunelerin ağırlık kaybı.....	160

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Çeşitli tiplerde nano ölçekli malzemeler.....	7
Şekil 2.2. Polimer-kil nanokompozit hazırlama yöntemleri ve elde edilebilecek olası yapılar.....	12
Şekil 3.1. 2:1 tipi tabakalı silikatın yapısının şematik gösterimi .....	15
Şekil 3.2. Montmorillonitin organo modifikasyonunun şematik gösterimi .....	19
Şekil 3.3. (a) metil, tallow, bis-2-hidroksietil, dördüncül amonyum, (b) dimetil, benzil, hidrojene olmuş tallow, dördüncül amonyum ve (c) oktadesilamin.....	19
Şekil 4.1. Gıda ambalaj malzemesinden beklenen genel özellikler.....	21
Şekil 4.2. Polimer matrise nüfuz eden molekülün taşınması .....	24
Şekil 5.1. Çeşitli polimerlerin oksijen geçirgenliklerinin karşılaştırılması.....	31
Şekil 5.2. Çeşitli polimerlerin su buharı geçirgenliklerinin karşılaştırılması .....	31
Şekil 5.3. Biyobozunur polimerin sınıflandırılması.....	33
Şekil 6.1. PLA'nın molekül yapısı.....	37
Şekil 6.2. Laktik asitin izomerleri .....	39
Şekil 6.3. PLA sentez yöntemleri.....	42
Şekil 6.4. L-, Meso ve D- laktidlerin kimyasal yapısı .....	43
Şekil 7.1. Raman tekniğinin şematik gösterimi .....	49
Şekil 7.2. CCl <sub>4</sub> 'ün raman spektrumu.....	50
Şekil 7.3. Farklı XRD desenleri .....	51
Şekil 7.4. Genel DSC eğrisi .....	53
Şekil 7.5. Pürüzsüz homojen yüzeye damlatılan sıvının temas açısı .....	54
Şekil 7.6. Temas açısı sisteminde damlacığın şematik gösterimi.....	54

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 7.7. İlerleyen ve gerileyen temas açısı değerlerinin belirlenmesinin şematik gösterimi.....	55
Şekil 7.8. AFM prensibinin şematik gösterimi .....	56
Şekil 7.9. Bükümlü yol teorisinin şematik gösterimi.....	62
Şekil 7.10. Oksijen gaz geçirgenlik test hücresi şematik gösterimi.....	63
Şekil 7.11. Su buharı geçirgenlik hücresi şematik gösterimi .....	64
Şekil 9.1. Film hazırlama adımları.....	83
Şekil 10.1. Saf PLA filminin IR spektrumu.....	89
Şekil 10.2. IR spektrumu (a) H45 kili, (b) PH45-1, (c) PH45-3, (d) PH45-5, (e) PH45-10.....	91
Şekil 10.3. IR spektrumu (a) B59 kili, (b) PB59-1, (c) PB59-3, (d) PB59-5, (e) PB59- 10 .....	92
Şekil 10.4. IR spektrumu (a) M24 kili, (b) PM24-1, (c) PM24-3, (d) PM24-5, (e) PM24-10 .....	93
Şekil 10.5. IR spektrumu (a) M32 kili, (b) PM32-1, (c) PM32-3, (d) PM32-5, (e) PM32-10 .....	94
Şekil 10.6. IR spektrumu (a) M40 kili, (b) PM40-1, (c) PM40-3, (d) PM40-5, (e) PM40-10 .....	95
Şekil 10.7. IR spektrumu (a) M8 kili, (b) PM8-1, (c) PM8-3, (d) PM8-5, (e) PM8-10 .....	96
Şekil 10.8. Saf PLA filmi için XRD deseni .....	97
Şekil 10.9. H45 kili için XRD deseni.....	98
Şekil 10.10. H45 kili ve PH45-1 kompoziti için XRD .....	99
Şekil 10.11. H45 kili ve PH45-3 kompoziti için XRD deseni .....	100
Şekil 10.12. H45 kili ve PH45-5 nanokompoziti için XRD deseni .....	101
Şekil 10.13. H45 kili ve PH45-10 nanokompoziti için XRD deseni .....	102

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 10.14. B59 kili için XRD deseni .....	103
Şekil10.15. B59 kili ve PB59-1 filmi için XRD deseni .....	104
Şekil 10.16. B59 kili ve PB59-3 filmi için XRD deseni .....	105
Şekil 10.17. B59 kili ve PB59-5 filmi için XRD deseni .....	106
Şekil 10.18. B59 kili ve PB59-10 filmi için XRD deseni .....	107
Şekil 10.19. M24 kili için XRD deseni .....	108
Şekil 10.20. M24 kili ve PM24-1 filmi için XRD deseni .....	109
Şekil 10.21. M24 kili ve PM24-3 filmi için XRD deseni .....	110
Şekil 10.22. M24 kili ve PM24-5 filmi için XRD deseni .....	111
Şekil 10.23. M24 kili ve PM24-10 filmi için XRD deseni .....	112
Şekil 10.24. M32 kili için XRD deseni .....	113
Şekil 10.25. M32 kili ve PM32-1 filmi için XRD deseni .....	114
Şekil 10.26. M32 kili ve PM32-3 filmi için XRD deseni .....	115
Şekil 10.27. M32 kili ve PM32-5 filmi için XRD deseni .....	116
Şekil 10.28. M32 kili ve PM32-10 filmi için XRD deseni .....	117
Şekil 10.29. M8 kili için XRD deseni .....	118
Şekil 10.30. M8 kili ve PM8-1 nanokompoziti için XRD deseni .....	119
Şekil 10.31. M8 kili ve PM8-film için XRD deseni .....	120
Şekil 10.32. M8 kili ve PM8-5 filmi için XRD deseni .....	121
Şekil 10.33. M8 kili ve PM8-10 filmi için XRD deseni .....	122
Şekil 10.34. M40 kili için XRD deseni .....	123
Şekil 10.35. M40 kili ve PM40-1 filmi için XRD deseni .....	124
Şekil 10.36. M40 kili ve PM40-3 filmi için XRD deseni .....	125



<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 10.37. M40 kili ve PM40-5 nanokompoziti için XRD deseni .....	126
Şekil 10.38. M40 kili ve PM40-10 filmi için XRD deseni .....	127
Şekil 10.39. Temas açısı karmaşası değerlerinin kil miktarı ile değişimi .....	133
Şekil 10.40. Statik temas açısı görüntüleri .....	135
Şekil 10.41. PLA filminin AFM görüntüsü (a) 1x1 µm (b) 5x5 µm (c) 10x10 µm.....	136
Şekil 10.42. PH45-3 filminin AFM görüntüsü (a) 1x1 µm (b) 5x5 µm (c) 10x10 µm.....	136
Şekil 10.43. PB59-3 filminin AFM görüntüsü (a) 1x1 µm (b) 5x5 µm (c) 10x10 µm.....	137
Şekil 10.44. PM24-3 filminin AFM görüntüsü (a) 1x1 µm (b) 5x5 µm (c) 10x10 µm.....	137
Şekil 10.45. PM32-3 filminin AFM görüntüsü (a) 1x1 µm (b) 5x5 µm (c) 10x10 µm.....	138
Şekil 10.46. PM8-3 filminin AFM görüntüsü (a) 1x1 µm (b) 5x5 µm (c) 10x10 µm.....	138
Şekil 10.47. PM40-3 filminin AFM görüntüsü (a) 1x1 µm (b) 5x5 µm (c) 10x10 µm.....	139
Şekil 10.48. PM40-5 ve PM40-5* (Oda koşullarında 33 ay bekletilmiş) filmlerinin depolama modülleri .....	144
Şekil 10.49. Kompozit filmlerin oksijen geçirgenliklerinin kil katkısıyla değişimi.....	146
Şekil 10.50. Kompozit filmlerin su buharı geçirgenliklerinin kil katkısıyla değişimi.....	150
Şekil 10.51. Laktik asit ve laktid, laktollaktik asit ve trimerlerin kimyasal yapısı .....	152
Şekil 10.52. Filmlerin migrasyon (40°C 10 gün) değerlerinin gün kil yükleme oranına bağlı değişimi .....	153
Şekil 10.53. 0. Hafta kompostlama işlemi başlamadan alınan görüntüler .....	156

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 10.54. 6. Hafta sonunda komposttan çıkarılan numuneler .....	156

## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
$T_m$	erime sıcaklığı
$T_g$	camsı geçiş sıcaklığı
$\lambda$	dalgaboyu
A	absorbans
T	geçirgenlik
$H_m$	erime entalpisi
$H_c$	kristalizasyon entalpisi
$\gamma_{sv}$	katı- buhar arayüzey gerilimi
$\gamma_{sl}$	katı-sıvı arayüzey gerilimi
$\gamma_{lv}$	sıvı-buhar arayüzey gerilimi
$\theta_Y$	Young temas açısı
$\Theta_a$	ilerleyen temas açısı
$\theta_r$	gerileyen temas açısı
H	temas açısı karmaşası
<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
PLA	polilaktik asit
PLLA	poli(L-laktik asit)
PLDLA	poli(L,D-laktik asit)
FT-IR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopi
ATR	Azaltılmış Toplam Yansımali Spektroskopi
XRD	X-Işını Kırınım Deseni
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu

**Kısaltmalar****Açıklama**

DMA	Dinamik Mekanik Analiz
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
T	tetrahedral
O	oktahedral
CEC	katyon değişim kapasitesi
OMMT	organomontmorillonit
PE	polietilen
PET	polietilen tereftalat
PVC	polivinil klorür
PP	polipropilen
PS	polistiren
PA	poliamid
PCL	polikaprolakton
ASTM	American Society for Testing and Materials
ISO	International Organization for Standardization

## 1. GİRİŞ

Günümüzde, toplam ambalaj üretiminin önemli bir kısmı gıda maddelerinin ambalajlanmasında kullanılmaktadır. Gıdalar saklanmaları ve dağıtımları esnasında biyolojik, fiziksel ve kimyasal bozunmaya uğrarlar, ambalajlamanın amacı gıdayı bu etkilerden korumaktır. Oksijen, nem ve ışık gıdaların bozunmasında başlıca dış etkenler olarak sayılabilirler. Ambalaj malzemelerinin kullanım ihtiyacı, bozunmanın önüne geçmek ve gıdaların kalitesini daha uzun süre korumak amacıyla doğmuştur. Bu amaçla en yaygın kullanılan ambalaj malzemeleri petrokimyasal bazlı polimerlerden üretilmektedir [1]. Bu malzemeler gıda ambalaj sektöründe büyük miktarlarda ve düşük maliyetle elde edilebilirlikleri ve esneklik, hafiflik, sıcak yapışma, entegre proseslere uygunluk, termal ve mekanik özellikler gibi birçok olumlu özellikler taşımaları nedeniyle tercih edilmektedir [2].

Majeed ve ekibi (2013) tarafından yayınlanan bir çalışmada dünyada üretilen plastik malzemelerin % 42 gibi büyük bir kısmını ambalaj malzemelerinin oluşturduğu belirtilmiştir [3]. Dünyada plastik üretiminin 2015 yılında 300 milyon tonu aşacağı tahmin edilmektedir. Küresel ekonomik getiri açısından trilyonlarca doları temsil eden petrol kaynakları bu polimerlerin üretiminde yaygın olarak kullanılmakta ve ekonomik ve çevresel sürdürülebilirlik açısından endişelere yol açmaktadır [4]. Bu nedenle toksik veya zararlı bileşenler içermeyen, doğal olarak kompostlanabilen alternatif malzemelerin üretimi ve ambalaj sektöründe kullanımının araştırılması son yıllarda araştırmacıların yoğun ilgisini çekmiştir [4-6].

Biyoplastiklerin geliştirilmesi yani yenilenebilir kaynakların kullanımı ile petrol kaynaklarına bağımlılık azaltılabilir. Biyoplastikler, biyolojik kaynakların, fosil yakıtların veya her ikisinin kombinasyonu kullanılarak geniş yelpazede ürünler sunabilir [4]. Bitkisel (mısır, pirinç, buğday, şeker, patates gibi) ve hayvansal (peynir altı suyu gibi) kaynaklı hammaddeden üretilen bu yeni malzeme sınıfının biyobozunurluk gibi bir avantajı bulunmaktadır. Özellikle gıda ambalaj sektörü, bu malzemeler için geleceğin olası uygulama alanı olarak görülmektedir [7]. Genellikle biyobozunur olarak anılan biyopolimerler, Avrupa Standardı EN 13432'ye göre

karbondioksit, su veya metan gibi basit moleküllere mikroorganizmaların enzimatik faaliyetleri sonucu belli bir zamanda parçalanabilen polimerlerdir [8]. Biyopolimerler, endüstriyel kullanımlarını sınırlayan zayıf mekanik ve bariyer özelliklere sahiptir. Performans ve işleme problemleri, orijinleri ne olursa olsun bütün biyopolimerler için ortak problemlerdir. Nanokompozit teknolojisi, petrokimyasal kaynaklı polimerlerde olduğu gibi biyopolimerlerin kusurlarının üstesinden gelmek amacıyla kullanılmıştır. Geleneksel kompozitlerle karşılaştırıldığında nanokompozitlerin daha üstün özellikte oldukları yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır [9]. Son yıllarda biyobozunur polimerlerin de geliştirilmesi için nanokompozit teknolojisinin kullanımı özel ilgi görmüştür [10].

Biyobozunur polimerlerin özelliklerini geliştirmek amacıyla araştırmacılar son on yıl içerisinde yapılan çalışmalarda kil, karbon nanotüp, gümüş, silika gibi nano boyutta çeşitli güçlendiriciler kullanmışlardır. Nano-güçlendiriciler en az bir boyutları 100 nm'den küçük olan katkılardır. Geleneksel katkılarla karşılaştırıldığında birim hacimde çok yüksek arayüzey alanı, partikül-partikül ilişkisinin yüksek olması gibi avantajları bulunmaktadır [10]. Tabakalı silikatlar çok düşük katkı oranlarında (ağırlıkça % 1-5) dahi malzeme özelliklerini geliştiren ve en çok çalışılan nano katkılardır [11]. Malzeme özellikleri killerin delaminasyonuna bağlı olduğu için, polimer matriste en iyi dağılmayı sağlamak için polimer/tabakalı silikat nanokompozitlerin hazırlanmasında birçok strateji geliştirilmiştir [9]. Bu çalışmada çözelti döküm yöntemi ile polimer matris olarak kullanılan Poli(laktik asit) (PLA)'nın tabakalı silikatlar ile nanokompozitleri hazırlanmıştır. PLA, petrol türevi polimerlerin yerini alabilecek en çok umut vadeden biyopolimerlerden biridir. PLA, şeker, mısır, patates, şeker kamışı, pancar gibi yenilenebilen kaynaklardan üretilen lineer alifatik termoplastik polyesterdir. Endüstriyel PLA genellikle ana fraksiyonu L-izomeri olarak poli(L-laktik asit) (PLLA) ve poli(L,D-laktik asit) (PLDLA)'ten oluşur. PLA biyoyoumluluk, biyobozunurluk özellikleriyle oldukça dikkati çekmektedir. Bununla beraber PLA, standart plastik ekipmanlarıyla kolayca kalıplanabilir, film veya fiber formuna getirilebilir. Bu özellikleri sayesinde PLA'nın geniş çaplı endüstriyel uygulama potansiyeli vardır. Başlangıçta üretim maliyeti yüksek olduğundan yüksek değerli malzeme grubunda bulunmasıyla birlikte, daha

sonraları yüksek molekül ağırlıklı PLA üretimi için yöntemlerin geliştirilmesi ve üretiminin artmasıyla fiyatı düşmüştür. PLA şeffaflığı ve düşük toksisitesi sayesinde ambalaj uygulamaları için de potansiyel üründür. Buna rağmen kırılabilirliği, zayıf kristalizasyon davranışı ve düşük gaz bariyer özellikleri nedeniyle şu anki kullanımı kısıtlıdır [8]. Bu nedenle bu çalışmada, PLA'nın farklı tip ve yüzey modifikasyonlarına sahip tabakalı silikatlar ile nanokompozitleri hazırlanarak gıda ambalaj uygulamaları için film geliştirilmesi hedeflenmiştir. Malzeme geliştirilmesinin yanı sıra geniş ölçüde ticarileşme için tam anlamıyla karakterizasyon ve potansiyel toksikolojik ve çevresel etkilerin araştırılması gereklidir [2]. Bu çalışmada, elde edilen saf PLA filmi ve nanokompozitlerin yapısal karakterizasyonları FT-IR/ATR ve XRD, termal karakterizasyonları DSC, yüzey karakterizasyonları temas açısı analizleri ve AFM, viskoelastik özellikleri DMA yöntemleriyle yapılmıştır. Yapılan bu karakterizasyon çalışmaları ışığında gıda ambalaj uygulaması için PLA'nın geliştirilmesi beklenen parametrelerinin nasıl etkilendiği çalışmada açıklanmıştır.

Bunların yanı sıra gıda ambalaj uygulamalarına yönelik testler gerçekleştirilmiştir. Oksijen gıdaların bozunmasında direk ve doğrudan olmak üzere iki şekilde etkilidir. Direk etkisi oksidasyon reaksiyonu nedeniyle gıdada kararma ve tat bozunmasına neden olması ve dolaylı etkisi mikroorganizma faaliyetlerine yardımcı olması nedeniyledir. Nem de mikroorganizma faaliyetlerini etkilemesi nedeniyle gıdanın bozunmasına neden olmakta ve gıdada besin değeri ve kalite kaybına yol açmaktadır [3]. Bu nedenle gıda ambalaj malzemesinin gıdayı dış etkenlerden koruması, oksijen gazı ve su buharı geçirgenliklerinin genellikle düşük olması beklenmektedir. Bu çalışmada kullanılan farklı tabakalı silikatların "bükümlü yol (tortuous pathway)" teorisine göre oksijen gazı ve su buharı geçirgenlik değerlerini saf PLA filmine göre farklı ölçülerde düşürmesi beklenmiştir ve bu etkiyi belirlemek amacıyla çalışmada oksijen ve su buharı geçirgenlik testleri yapılmıştır. Özellikle gaz geçirgenliğinin yüksek olması PLA'nın ambalaj uygulamalarını sınırladığından elde edilen malzemelerin uygulamaya yönelik araştırılması açısından geçirgenlik testleri çok önemlidir.

Gıdaların ambalajlanmasında dikkat edilmesi gereken bir diğere önemli nokta ise gıdada önemli kalite ve güvenlik kaybına yol açan, toksik elementlerin plastikten gıda maddesine migrasyonudur. Polimer bileşenlerinin ve katkı maddelerinin yasal sınırlamaları aşan migrasyonu, ambalajlanmış gıda güvenliğiyle ilgili olarak belki de en belirgin konudur. Bunların önüne geçmek için ambalajların metalize tabaka gibi farklı bileşenler de içeren çok katmanlı üretimleri, bugün yaygın olarak uygulanmaktadır [2]. Literatürde migrasyon konusuyla ilgili çok az sayıda çalışma vardır. Konu ile ilgili çalışmaların olmaması ve bu nedenle insan sağlığı üzerindeki etkilerin belirlenmemesi nedeniyle gıda ile temas eden nanokompozitlerin migrasyonu ile ilgili dünyada ve ülkemizde kabul edilmiş bir yasal sınır bulunmamaktadır. Bilimsel çalışmalar serbest nanopartiküllerin hücre bariyerlerini aşabildiğini göstermektedir. Bu nedenle nanopartikül içeren malzemelerin migrasyon çalışmaları toksikolojik verilerle birlikte ele alındığında insan sağlığı açısından çok önemlidir. Bu çalışmanın literatürden farkını ortaya koyan taraflarından biri de nano partikül içeren malzemenin gıdaya migrasyonu ile ilgili detaylı veri elde edilmiş olmasıdır. Ancak bu sayede elde edilen filmlerin gıda ile temasına uygunluk konusunda fikir edinilebilecektir.

Literatürde PLA nanokompozitlerinin ambalaj uygulamalarıyla ilgili yapılan birçok çalışmada biyobozunurluk testi yapılmıştır. Yapılan bu testler elde edilen malzemenin kompost ortamı, atık su, atık çamur ve doğal çevre koşulları gibi şartlarda bekletilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda zamana bağlı olarak polimerin molekül ağırlığındaki azalma, kristalinitesindeki artış, test edilen filmin ağırlığındaki azalma, mikroorganizma faaliyetleri sonucu açığa çıkan CO<sub>2</sub> miktarı gibi farklı izleme yöntemleri kullanılmıştır [12]. Bu çalışmada literatürden farklı olarak Jacobs University/Bremen Laboratuvarlarında hazırlanan kompostta kontrollü koşullarda bırakılan filmlerin biyobozunurluk izlemesi Jacobs University Araştırma Laboratuvarlarında bulunan Raman Spektroskopisi cihazıyla yapılmıştır. Bu yöntem ilk defa bu çalışmada kullanılmıştır.

Plastik ambalaj sektörü hala maliyet, eko-ambalaj stratejileri (ambalaj başına kullanılan malzemenin azaltılması), geri dönüşümün kolaylaştırılması, daha çevreci



ambalaj formülasyonları gibi geliştirmelere ihtiyaç duyan bir sektördür [2]. Sonuç olarak, bütün bunlar ve atıkların da azaltılmasına yönelik çabalar, biyobozunur malzemelerin ambalaj sektörü için araştırılmasında bu çalışma için itici güç oluşturmuştur.

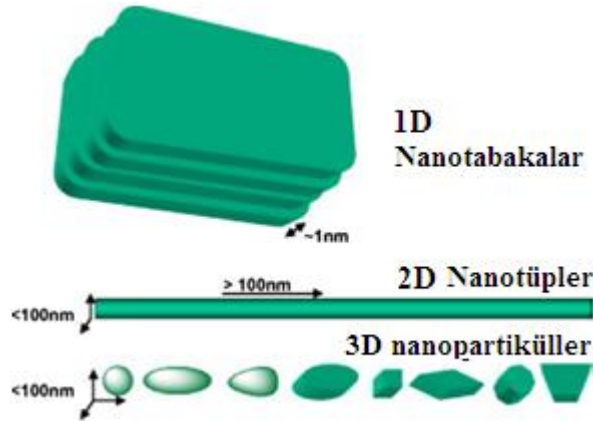
## 2. POLİMER NANOKOMPOZİTLER

Polimerlerin sertlik, bariyer ve direnç özelliklerini geliştirmek amacıyla üreticiler, bazı katkı maddelerine ihtiyaç duymuşlardır. Nano boyuttaki katkı malzemelerinin yüksek yüzey alanı/birim kütle oranları, onları aynı kimyasal bileşime sahip daha büyük boyutlu katkılardan daha etkili kılmıştır [13]. Nanometre ölçekli organik-inorganik karışımlı kompozitler, nanokompozitler veya organik-inorganik hibritler olarak adlandırılmıştır ve iki bileşenin sinerjistik etkisi nedeniyle beklenmedik özellikler sergilediklerinden birçok araştırmacının ilgisini çekmiştir. Organik partikül dolgulu kompozitler malzemenin sadece mekanik özellikler, termal direnç, gaz bariyeri ve kimyasal reaktif direnci gibi özelliklerini geliştirmekle kalmamış, aynı zamanda malzemeye düşük maliyetle yüksek performans sağlamıştır [14].

Nanokompozitler 21. yüzyılın malzemesi olarak kabul edilmiştir ve gelecek yıllarda çok daha fazla kullanılabilir olması beklenmektedir. Bu malzemelerin tahmini küresel tüketim değerleri 2005 yılında 1 milyar dolardır ve 2025'te 100 milyar dolar olması beklenmektedir [15].

Polimerik malzemelerin performanslarını arttırmak amacıyla çeşitli nanopartiküller kullanılabilir. Bu partiküllerin birkaç örneği olarak sentetik polimer nanofiberler, tabakalı katı partiküller, selüloz nano kristaller ve karbon nanotüpler verilebilir. Bunların arasında son zamanlarda killer gibi tabakalı inorganik yapılar ambalaj endüstrisinde oldukça dikkat çekmektedir. Sadece kolay elde edilebilirlikleri ve ucuz olmaları değil, aynı zamanda malzemedeki önemli iyileştirmeler sağlamaları ve işlenmelerinin nispeten basit olması rağbet görmelerini sağlamıştır [13].

Nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan çeşitli boyut ve şekilde nano dolgular Şekil 2.1'de görüldüğü gibi boyutlarına bağlı olarak 3 ana sınıfa ayrılabilir [3].



Şekil 2.1. Çeşitli tiplerde nano ölçekli malzemeler [3]

1D Tabaka benzeri yapılar (Nanotabakalar): Tabakalı yapıda malzemelerdir, tipik olarak kalınlıkları 1nm'dir. En çok bilinen tipleri tabakalı silikatlar, tabakalı çift hidroksitlerdir [16].

2D Nanotüpler veya nanofiberler: 100 nm çaplı ve en az 100 boy/en oranıyla tanımlanan yapılardır. Karbon nanotüpler ve nanoselüloz örnek olarak verilebilir [16].

3D Nanopartiküller: Üç boyutları da 100 nm'nin altında olan yapılardır. En çok bilinen örnekleri silika partikülleri ve metal oksitlerdir [16].

Nanokompozitler bugün birçok alanda uygulanmakta ve çalışmaları devam etmektedir. Nanoteknoloji sektöründeki bu ilerlemeye rağmen gıda ve gıda ile ilgili ürünlerde nanoteknoloji araştırmaları yeni yeni gelişmeye başlamıştır [17].

## 2.1. Polimer/Tabakalı Silikat Nanokompozitleri

Nanokompozit hazırlamada tabakalı silikatlar iki belirgin özellikleriyle dikkati çekmiştir. Bunlardan ilki silikat partiküllerinin tek tek tabakalara dağılması yeteneğidir. İkincisi ise organik ve inorganik katyonlarla iyon değişirme yetenekleri ile yüzey kimyasının ayarlanabilmesidir. Belli bir polimer matriste tabakalı

silikatların dağılıma derecesi ara tabaka katyonlarına bağlı olduğundan, bu iki özellik birbiri ile ilgilidir [18].

Monmorillonit, hektorit ve saponit gibi tabakalı silikatlar polimer özelliklerini geliştirmek amacıyla geleneksel makro veya mikro kompozitlerin hazırlanması için sanayi tarafından uzun yıllardır kullanılmaktadır. Ancak, daha sonra kil tabakalarının polimer matriste dağılımının nanometrik ölçekli veya mikrometrik ölçekli olmasının polimer özellikleri açısından çok önemli bir etkiye sahip olduğu anlaşılmıştır. Bu özellik polimer zincirleri ile etkileşen kil tabakalarının çok daha büyük yüzey alanına sahip olmasıyla açıklanmış ve kilin nanometrik ölçekli dağıtılması başarılı bir interkalasyon veya eksfolasyon durumu ile tarif edilmiştir [19].

Tabakalı silikatlar polimerlerde modül artışı, dayanım, ısı direç, gaz geçirgenliğin ve alevlenebilirliğin azalması ve biyobozunur polimerlerde biyobozunurluğun artması gibi iyileşmeler sağlarlar. Nanokompozitlerde bu iyileşmelerin temel nedeni geleneksel dolgu/güçlendiricili sistemlere göre tabakalı silikatlar ve matris arasındaki güçlü arayüzey etkileşimleridir. Örneğin, çok az miktarda tabakalı silikat (modifiyeli veya değil) içeren nanokompozitler saf polimerlere göre son derece iyi mekanik özellik sergilerler ve ayrıca tabakalar gaz moleküllerinin matristen geçişini geciktirecek bükümlü yol (tortuous path) veya labirent oluştururlar [18].

Tabakalı silikatların mekanik dayanımı geliştirdiği yapılan çalışmalarda raporlanmıştır. Bariyer özelliklerinin incelenmesi sonucunda teoriler ortaya atılmıştır. Polimer/tabakalı silikat nanokompozitlerinin bariyer özelliklerini açıklayan, tabakaların etrafındaki bükümlü yola odaklanan ve filmde difüzyonu sırasında gaz geçiş hareketini daha uzun bir yola zorlayan en bilinen teoriler Nielsen tarafından 1967'de geliştirilmiştir. Geçiş yolunun uzunluğunu kilin boy/en oranının ve kompozit içerisindeki hacimce yüzdesinin fonksiyonu olarak ifade etmiştir. Nielsen modeli kil yüklemesi %1'den daha az olan sistemlerin geçirgenliğini tahmin eder, deneysel veriler daha yüksek kil yükleme oranlarında tahmin değerlerinden sapma göstermiştir. Bharadwaj (2001)'ya göre silikat levhalarının boyunun artması bükümlü yolu artırması nedeniyle bariyer özellikleri etkilemektedir. Zayıf kil

oryantasyonu veya tam eksfolasyon gerçekleşmemesi gibi faktörlerle sapmalar açıklanmaya çalışılmıştır. Buna rağmen, bu faktörler bile yayınlanan deneysel gözlemlerde tahmin edilenden daha düşük geçirgenlik elde edilmesini açıklayamamıştır. Beall (2000), polimer nanokompozitlerde geçirgenliği tahmin eden, polimer-kil arayüzeyindeki ana faktörü bükümlü yol ile birleştirerek yeni bir model önermiştir. Bu model Nielsen'nin modeline bir düzeltme faktörü ekleyerek sağlanmıştır. Model, kil tabakaları etrafında üç bölgeden bahsetmektedir: yüzey modifiye edici bölgesi, zorlanmış (constrained) polimer bölgesi ve sınırlanmamış polimer bölgesi. Yüzey modifiye edici bölgesi (1–2 nm) polimer ve kili birbirine bağlar ve geçirgenlik üzerinde çok az etkili olacak kadar küçüktür. Zorlanmamış polimer bölgesi kilden etkilenmez, yığın polimer özelliklerini taşır. Zorlanmış polimer bölgesi daha az açıklanabilen, yüzey modifiye edici bölgesiyle temasta olan, 50-100 nm'ye kadar uzanan bölgedir ve polimer etkileşim parametrelerinin fonksiyonudur. Bu bölgenin daha az serbest hacme ve bu nedenle daha düşük difüzyon katsayısına sahip olduğu varsayılmaktadır. Zorlanmış bölgenin temel etkisi serbest hacmi düşürmek olduğundan bu etki kristalin polimerlerde önemli değildir ve kristalinite azalmadıkça yarı kristalin polimerlerde de geçirgenliği önemli derecede etkilemez. Aslında basit bükümlü yol modelindeki büyük sapmalar amorf polimerleri kapsar [20].

Killerin çalışmalarda raporlanan diğer yararları, camsı geçiş sıcaklığını ve termal bozunma sıcaklığını artırmasıdır. Killerin polimerler üzerindeki başlıca dezavantajı şeffaflığın azalması olarak belirtilmiştir. USA'da Nanocor Inc. ve Southern Clay Products gibi bazı şirketler montmorillonitin nanokompozit üretiminde kullanılmasıyla ilgili olarak; plastiği daha hafif, daha iyi ısı dirence sahip, gazlara, neme ve uçuculara karşı daha iyi bariyer özellik gösteren duruma getirmek üzerine çalışmalarını sürdürmektedir [20].

## **2.2. Polimer/Tabakalı Silikat Nanokompozitlerin Hazırlama Yöntemleri**

Polimer-kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında 3 temel yöntem kullanılır [4].

### Çözelti döküm yöntemi

Polimerin de çözünebildiği bir çözücüde tabakalı silikatlar tek tek tabakalarına ayrılır. Polimer çözeltisinin de eklenmesiyle tabakalarına ayrılmış yapılarla makromoleküller arasında güçlü etkileşim meydana gelir veya makromoleküller tabaka aralarına girer ve bu kısımdaki çözücü ile yer değiştirirler. Çözücü uzaklaştırılır, sonuç olarak nanokompozitler oluşur. Polimer zincirlerinin kil tabakaları arasına girmesi çözücünün uzaklaştırılması ile kazanılan entropi tarafından yönetilir. Bu kazanılmış entropi tabakalar arasına girmiş polimer zincirlerinin entropi kaybını dengeler. Bu metod düşük polar veya polar olmayan polimer hibritlerinin hazırlanmasında kullanılır. Metod çok fazla çözücü gerektirdiğinden çevre ile dost olmadığı söylenebilir [4,10,21].

Organik çözücü kullanılan bu metod bazı durumlarda daha kolay ve etkili olmasına rağmen, endüstriyel açıdan bakıldığında bazı zorlu işlem koşullarını ve ekolojik bazı dezavantajları beraberinde getirir. Bu durum özellikle yarı sert termoplastikler için çözücü olmadan uygulanan metodu daha elverişli kılmıştır. Bununla birlikte sıvı sistemlere dayanan hazırlama teknikleri birçok endüstriyel uygulama için çok önemlidir [19].

### Yerinde polimerizasyon

Kil minerallerinin çeşitli organik monomerlerin polimerizasyonunda aktive (induce/activate) etme yeteneğinin olduğu 1940'lardan beri bilinmektedir [22]. Bu yöntem kil minerallerinin tabakaları arasına girmiş monomerlerin polimerizasyonuna dayanır [23]. Bu yöntemde tabakalı silikatlar sıvı monomerle veya monomer çözeltisi ile şişirilir. Uygun bir başlatıcının veya katalizörün ara tabakaya yerleştirilmesinden sonra polimerizasyon ısı veya radyasyonla başlatılır [21]. Yerinde polimerizasyon yöntemi ayrıca termoset ve elastomerik nanokompozitlerin hazırlanmasında da kullanılabilir [22].

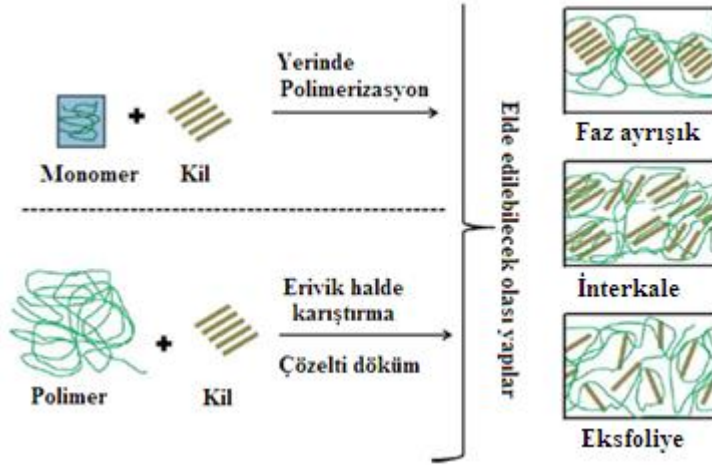
### Eriyik halde karıştırma

Eriyik halde karıştırma yöntemi polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında önemli bir ilerlemedir. Bu metod polimer endüstrisinde en çok kendi yaygınlığı nedeniyle araştırılmıştır. Bu yöntemde polimer matris ve nanokil seçilen matrisin erime sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta tavllanır. Eğer polimer amorf ise seçilen sıcaklık camı geçiş sıcaklığı civarında olmalıdır. Koşullar uygun ve silikat yüzeyi uyumlu ise polimer zincirleri iç tabakalara yavaşça ilerler ve intekale veya eksfoliye yapılar oluşur. Bu tekniğin çözücü kullanılmadığından ekonomik ve çevreci olması gibi birçok avantajı vardır. Bu teknik kullanılarak geniş yelpazede morfolojiler elde edilebilmektedir. Bununla birlikte elde edilen kompozit yapısı silikat ve polimer matrisin uyumluluğuna bağlı olarak değişecektir [4,21,22].

Vaia ve Giannelis 1997'de yaptığı çalışmalarda eriyik halde interkalasyonun entalpi ve entropi değişimleri ile belirlendiğini açıklamışlardır. Onlara göre polimer zinciri ile kilin ara tabakasındaki entropi kaybı, tabaka genişleme ve bağlı yüzey zincirlerinin konformasyonel serbestliğindeki artış ile ilgili olan entropi kazancı ile dengelenir [22].

### **2.3. Polimer/Tabakalı Silikat Nanokompozit Tipleri**

Polimer-tabakalı silikat (kil) nanokompozitlerinin hazırlanmasından sonra elde edilebilecek killerin matriste dağılımına bağlı olarak farklı tipte kompozit yapılar elde edilmektedir ve şematik olarak Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Polimer-kil nanokompozit hazırlama yöntemleri ve elde edilebilecek yapılar [4]

### İnterkale nanokompozit

İnterkale nanokompozitte, kilin polimere oranından bağımsız olarak polimer zincirlerinin tabakalı silikatların tabakalarının arasına girmesi söz konusudur [18].

### Eksfoliyeli nanokompozit

Eksfoliyeli nanokompozitte, matris içerisinde her bir kil tabakası birbirinden ayrılmıştır ve tabakalar arası ortalama uzaklık kil yükleme oranı ile ilgilidir. Eksfoliyeli nanokompozitte kil miktarı genellikle interkale yapıdan çok daha azdır [18].

### Faz ayrışık nanokompozit

Kavramsal olarak interkale kompozitle aynıdır fakat silikat tabakaları hidroksil kenar-kenar etkileşimi nedeniyle yer yer toplanmıştır [18]. Birçok araştırmacı hazırladıkları nanokompozitlerde eksfoliyeli yapıya ulaştığını iddia etseler de gerçekte kil mineralinin hepsi değil belli bir oranı tamamen tabakalarına ayrılmıştır [23].



### 3. TABAKALI SİLİKATLAR

Killer hakkında ilk genel bilgi 1930'ların ortalarında kil üzerine yapılan bilimsel çalışmaların yapılmasına dayanmaktadır ve bunu "kil minerali" kavramının genel kabulü takip etmiştir. Kil minerallerinde katyonların çoğu silisyum olduğundan silikat adı verilmiştir [24, 25].

Silikatlar; tetrahedron silikatlar, çift tetrahedron silikatlar, zincir yapılı silikatlar, tabakalı silikatlar, halka silikatlar ve kafes yapılı silikatlar olarak yapılarına göre sınıflandırılırlar. Mineral sınıfındaki bu farklılık silikat tetrahedronlarının farklı bileşimlerinden kaynaklanmaktadır [26].

Polimer-kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında en çok kullanılan kil çeşidi olan ve bu çalışmada da kullanılan tabakalı silikatlar incelenmiştir.

Kil mineralleri yapraklı yapıya sahiptirler. Bu durum killerin aynı tane boyutlu diğer minerallere göre çok daha büyük yüzey alanına sahip olduğu anlamına gelir [25].

Kil minerallerinde tetrahedral ve oktahedral tabakalar belirli bir tabaka düzeni içerisinde bir arada bulunurlar. Killerin kristal ağı oksijen anyonlarından ve silisyum katyonlarından oluşan tetrahedronların birbirine bağlanmasıyla meydana gelmiştir. Tetrahedronlar bir silisyum katyonu etrafında yer almış dört oksijen anyonundan oluşmuştur. Tetrahedronların köşelerindeki oksijen anyonlarının ortaklaşa kullanabilme özelliği kristal yapının temelini oluşturmuştur. Oktahedronlar ise kil kristalinde bulunan diğer katyonların (alüminyum, magnezyum veya demir iyonları) etrafında yer almış altı oksijen anyonundan oluşurlar. Bu oktahedron bir önceki tetrahedral tabakada yer alan serbest oksijen anyonlarını da kullanarak altı komşu atomlu yapılarını tamamlarlar. Böylece tetrahedral tabakadaki serbest oksijenler iki tabaka tarafından ortaklaşa kullanılarak bağlayıcı görevi görürler. Oktahedral tabakada yer alan merkez katyonlar ( $Al^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ) ve köşelerde yer alan iyonlar ( $O^{-2}$ ,  $OH$ ) belli bir düzen içindedir [25].

Tetrahedral tabakaların kalınlığı 3,4 Å'dur. Oktahedral tabakalar tetrahedral tabakalardan daha incedir. İki tabaka oksijen atomlarını paylaşarak birleştiğinde ikisinin oluşturduğu kalınlık her birinin kalınlığının toplamından daha küçük olacaktır. Doğal minerallerde kalınlıklar aşağıdaki gibidir [25].

Tetrahedral+Oktahedral Tabaka = 7 Å birim tabaka, 1:1 yapı

2 Tetrahedral+Oktahedral Tabaka = 10 Å birim tabaka, 2:1 yapı

2 Tetrahedral+ 2 Oktahedral Tabaka = 14 Å birim tabaka, 2:1+1 yapı

### **3.1. 1:1 Tabakalı silikatlar (iki tabakalı killer)**

İki tabakalı kil minerallerinin yaprakçıkları bir tetrahedral bir de oktahedral tabakanın oksijen köprüleri ile birbirine bağlanması sonucunda meydana gelmişlerdir. Kaolin ve halloysit bu grubun önemli örneklerindedir [25].

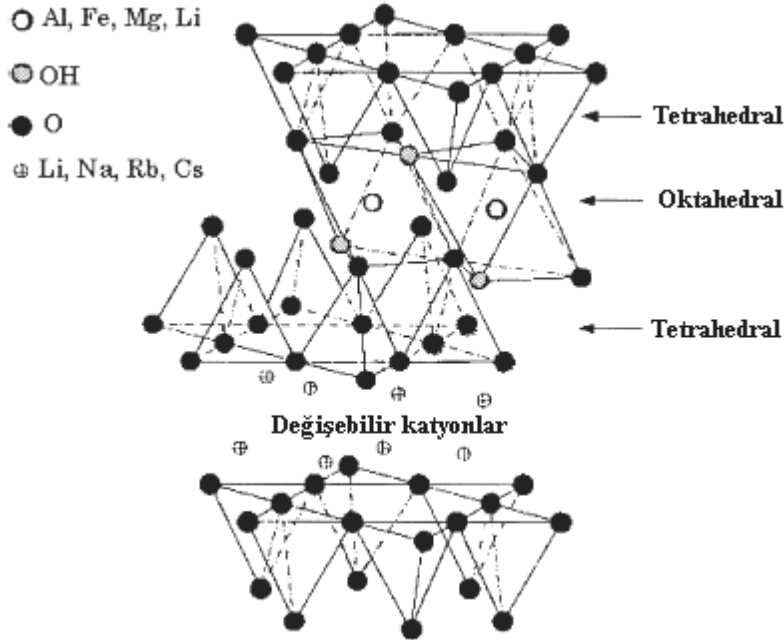
Kaolinin iki tabakalı olan yaprakçıklarının tetrahedronların tabanı oksijen tabakası, oktahedronların üst yüzeyi hidroksit tabakası ile kaplıdır. İki tabakalı kil yaprakçığıyla diğer bir iki tabakalı kil yaprakçığının üst üste gelmesi ile OH-O köprüsü kurulur. Yaprakçık arası açıklığın bu nedenle su alıp şişmeyeceği ve birbirinden uzaklaşmayacağı söylenebilir. Halloysit de kaolin ile benzer özelliklere sahip olmakla birlikte farklı olarak nanometre boyutlarında silindirik yapılar içerir. Silindirik tüplerin çapları 300 nm'den küçük, uzunlukları ise 50 µm'ye kadar çıkabilmektedir. Halloysit, kaolin gibi bir tetrahedron, bir oktahedron tabakasının üst üste gelmesi ile oluşmuştur. Ancak kaolinin aksine silikat tabakaları arasında su molekülleri yer almıştır. Bu nedenle su alıp şişebilir [25, 27].

### **3.2. 2:1 Tabakalı silikatlar (üç tabakalı killer)**

Üç tabakalı kil minerallerinin yaprakçıkları bir oktahedron tabakasının altına ve üstüne iki tetrahedron tabakasının yerleşmesi sonucunda oluşmuşlardır. Tetrahedronların dış yüzleri oksijen tabakası ile kaplı olduğundan yaprakçıklar arasında bu iki oksijen tabakasını bağlayacak bir katyon bulunmamaktadır. Bu

nedenle 3 tabakalı kil mineralleri su aldıklarında yaprakçıklar birbirinden uzaklaşırlar. Yaprakçıklar arasındaki açıklığa katyonlar girerek yerleşirler ve iki yandaki negatif elektrik yüklerine sahip oksijen tabakaları arasında elektriksel bağ ile tutulurlar. Ancak bu katyonlar daha aktif bir katyon ile yer değiştirebilirler [25].

Üç tabakalı kil mineralleri arasında en önemlileri illit, vermikulit ve montmorillonittir. Saf montmorillonitler daha çok volkanik tüflerin ayrışması ile oluşurlar (Bentonit'ler) [25]. Üç tabakalı kilin şematik gösterimi Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. 2:1 tipi tabakalı silikatın yapısının şematik gösterimi [28]

### 3.3. 2:1+1 Tabakalı silikatlar (dört tabakalı killer)

Dört tabakalı kil mineralleri tetrahedron ve oktahedron tabakalarının tetrahedral/oktahedral/tetrahedral/oktahedral olarak üst üste sıralanması ile oluşur. Dört tabakalı kil minerallerinin su alıp şişme yetenekleri hemen hemen yoktur. Katyon değişim kapasitesi düşüktür. Dört tabakalı kil minerallerini klorit temsil eder [25].

Kil minerallerinin iki farklı özelliği vardır: şişme özelliği ve tabakalı yapı birimlerinin temel kristalografik tekrarı [25]. Kil minerallerinin bazı özellikleri aşığıdaki gibidir.

i) tabakaların bir boyutu nanometre mertebesindedir; 1:1 tabakaların (TO) kalınlığı 0,7 nm ve 2:1 tabakaların (TOT) kalınlığı 1 nm civarındadır.

ii) katman veya partiküllerin anizotropik olması

iii) çeşitli yüzey tiplerinin olması: dış bazal (düzlemsel), kenar ve iç yüzey

iv) dış ve iç yüzeylerinin modifiye (adsorpsiyonla, iyon değişimle veya aşılamaıyla) edilebilmesi

v) plastisite [24]

Çizelge 3.1. Tabakalı silikatların sınıflandırılması [25]

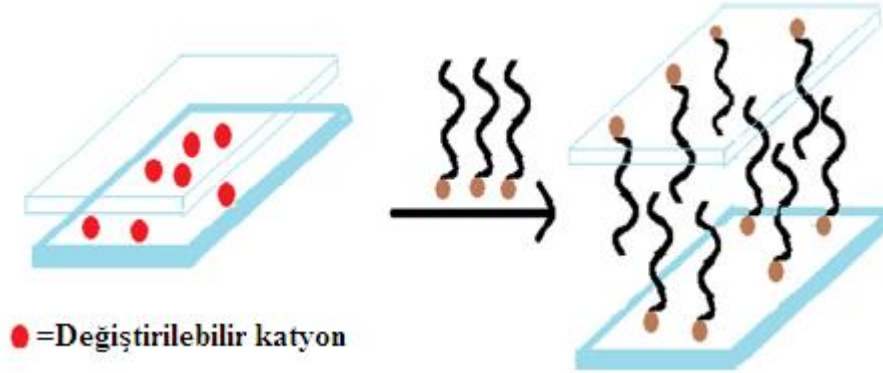
Tabaka Tipi	Grup	Alt grup	Tür Örnekeleri
1:1	Kaolin-Serpantin	Kaolinler	Kaolin, Dikit, Nakrit, Halloysit
		Serpantinler	Krizotil, Antigorit, Lizardit, Ametist, Bertierin
2:1	Pirofilit-Talk	Profilitler	Pirofilit
		Talklar	Talk
	Semektit	Montmorilonitler	Montmorillonit, Beidellite, Nantronit
		Saponitler	Saponit, Hektorit, Saukonit, Stevensit
	Vermikülit	Dioktahedral Vermikülitler	Dioktahedral Vermikülit
		Trioktahedral Vermikülitler	Trioktahedral vermikülit
	Mika	Dioktahedral Mikalar	Muskovit, Paragonit, İllit
		Trioktahedral Mikalar	Flogopit, Biyotit, İllit
	Brittle Mika	Dioktahedral Brittle Mikalar	Margarit
		Trioktahedral Brittle Mikalar	Klintonit
2:1:1	Klorit	Dioktahedral Kloritler	Donbasit
		Trioktahedral Kloritler	Klorit, Klinoklorit, Şamosit, Nimit
		Di-Trioktahedral kloritler	Kookeit, Sudoit
2:1	Polygorskit-Sepiolit	Polygorskitler	Polygorskit
		Sepiolitler	Sepiolit, Xylotil

Çizelge 3.1.'de tabakalı silikatların sınıflandırılması verilmiştir. Polimer/tabakalı silikat nanokompozitlerinin hazırlanmasında genellikle 2:1 tabakalı silikat grubu kullanılır. Tabaka kalınlıkları 1 nm civarındadır ve bu tabakaların yanal boyutları 30

nm'den birkaç mikrometreye kadar değişebilir hatta tabakalı silikata bağlı olarak daha geniş bile olabilir. Tabakaların dizilimi tabaka arası (interlayer) veya galeri (gallery) olarak adlandırılan van der Waals boşluğuna yol açar. Tabakalar arasında izomorfik yer değiştirme ( $Al^{+3}$  ün  $Mg^{+2}$  veya  $Fe^{+2}$  ile yer değiştirmesi  $Mg^{+2}$ 'nin  $Li^+$  ile yer değiştirmesi gibi), negatif yük oluşturur bu da galeri içinde bulunan alkali ve toprak alkali katyonlar tarafından dengelenir. Tabakalı silikatın tipi katyon değişim kapasitesi (CEC) olarak bilinen yüzey yükü ile karakterize edilir ve genellikle mequiv/100 g olarak ifade edilir. Bu yük lokal olarak sabit değildir tabakadan tabakaya değişebilir bu nedenle tüm kristal için ortalama değer olarak kabul edilir [29].

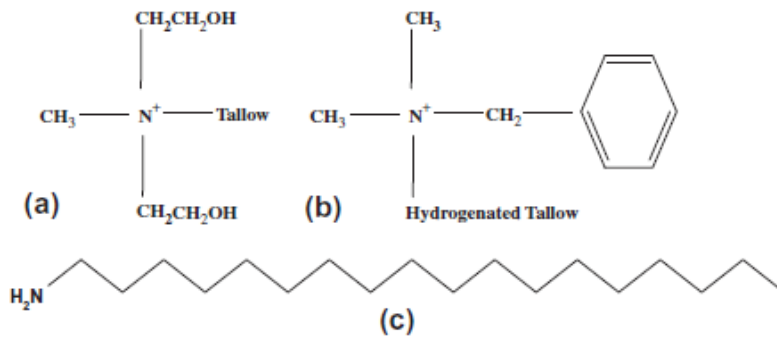
#### **3.4. Tabakalı Silikatların Polimerlerle Uyumunun Artırılması**

Birçok kilin hidrofilik yapısı nedeniyle organik polimerde homojen dağıtılması kolay olmamaktadır. Organokiller, kil mineralleri ile organik bileşikler arasındaki etkileşimin ürünüdür ve polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında çok önemli bir uygulama haline gelmiştir. Kil tiplerinin çoğuna yapılacak uygun bir organofilik yapma işlemi, polimer matriste gerçekleşecek başarılı bir eksfolasyon için anahtar adım olarak kabul edilmektedir. Organofilik yapmak kilin enerjisini düşürür ve organik polimerlerle uyumunu artırır. Organokiller diğer birçok nano malzemedan daha ucuzdur ve doğal kaynaklardan kolay elde edilebilirlerdir. Örneğin organomontmorillonit (OMMT), montmorillonitin inorganik katyonlarının organik amonyum iyonları ile yer değiştirilmesi sonucu oluşur ve bu durum nanokompozitlerin su çekme özelliğini düşürür. Montmorillonitin organomodifikasyonu Şekil 3.2.'te şematik olarak gösterilmiştir. Yüzey etken madde (surfactant) kullanımı killerin dağılmasını kolaylaştırmaktadır. Uyumlaştırıcı kullanımı ile daha iyi eksfoliye olmuş yapı ve daha iyi mekanik özellikler elde edilebilmektedir [20].



Şekil 3.2. Montmorillonitin organomodifikasyonunun şematik gösterimi [3]

Modifikasyon genellikle kil tabakalarının yüzeyindeki katyonların ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , and  $\text{Li}^+$ ), birincil, ikincil, üçüncül ve dördüncül alkil amonyum veya alkil fosfonyum katyonlarını içeren katyonik yüzey etken maddeler kullanılarak yer değiştirmesi ile gerçekleştirilir. Bu yüzey etken maddeler kilin doğasını hidrofilikten hidrofobikliğe değiştirdiği gibi tabakalar arası boşlukları artırır. Bu da polimer matris içerisinde tabakaların daha iyi ayrılmasına yardımcı olur. Bazı organo modifiye edicilerin kimyasal yapısı Şekil 3.3'te verilmiştir. Organokiller, yığın veya çözelti üzerinden gerçekleştirilecek çözelti döküm, eriyik halde karıştırma ve yerinde polimerizasyon gibi nanokompozit hazırlama yöntemlerinde avantajlar sağlar [18,19].



Şekil 3.3. (a) metil, tallow, bis-2-hidroksietil, dördüncül amonyum,  
 (b) dimetil, benzil, hidrojene olmuş tallow, dördüncül amonyum  
 (c) oktadesilamin [3]

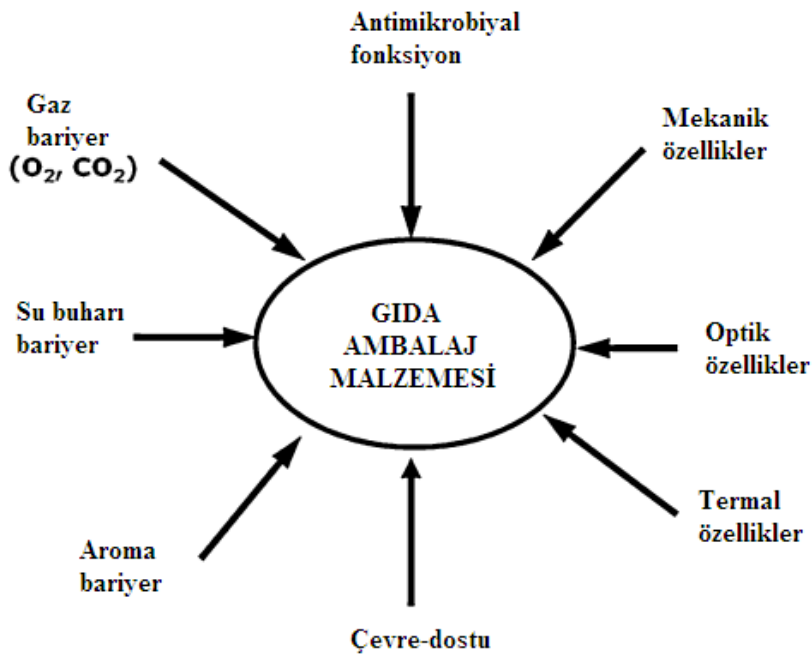
Alkilamonyum veya alkilfosfonyum katyonlarının organosilikatlardaki görevi inorganik yapının yüzey enerjisini düşürmek ve polimer matris ile ıslanabilme özelliğini geliştirmektir ve tabakalar arası mesafeyi artırmaktır. Bununla birlikte alkilamonyum veya alkilfosfonyum katyonları polimer matrisle etkileşebilecek fonksiyonel gruplar sağlar veya bazen polimer matris ve inorganik arayüzeyini güçlendirmeye katkı sağlar. Geleneksel kompozitlerden farklı olarak saf polimerin özelliklerinin gelişmesinde temel neden polimer matris ve organomodifiye tabakalı silikat arasındaki arayüzey etkileşimidir [29].



#### 4. POLİMER BAZLI GIDA AMBALAJ MALZEMELERİ

Gıda ambalajlama, plastik ambalajla birlikte en fazla büyüme gösteren sektör haline gelmiş ve gıda üretiminin bir parçası olmuştur [3]. Gıda ambalajının temel görevi ürünün bozunmasını geciktirmek, prosesin yararlı etkilerini korumak, raf ömrünü uzatmak, gıdanın kalite ve güvenliğini üretimden son tüketiciye ulaşana kadar korumaktır. Bir diğer önemli fonksiyonu ise gıdayı fiziksel, kimyasal ve biyolojik tehlikelerden depolama ve dağıtım sırasında korumaktır. Bununla birlikte gıda ile ilgili bilgilerin taşınması ve gıda estetiğinin korunması gibi görevleri vardır [3,30].

Gıda ambalajı nem kaybını veya nem kapmayı engellemelidir, gıdayı mikrobiyal bulaşından korumalıdır, su buharı, oksijen, karbondioksit ve diğer uçucu bileşenlere karşı bariyer oluşturmalıdır. Bunlara ek olarak, mekanik, optik ve termal özellikleri uygun olmalıdır. Gıda ambalaj malzemesi için kritik özellikler Şekil 4.1.'de verilmiştir [9].



Şekil 4.1. Gıda ambalaj malzemesinden beklenen genel özellikler [9]

Tüketicilerin yüksek kaliteli, uzun raf ömrüne sahip, yemeye hazır ürün talepleri, mümkün olduğunca uzun süre doğal ve taze görünümünü koruyan ürünlerin geliştirilme çalışmalarını başlatmıştır [31].

Ambalajlanmış gıda için depolama sıcaklığı, depolama süresi ve temas yüzeyi önemli faktörlerdir. Yüksek depolama sıcaklığı migrasyonu artırır. Uçucu olmayan migrantlar ve kokular gıda ile ambalaj malzemesi temas halindeyken taşınabilir. Bu gibi durumlarda migrasyon toplam temas süresi ile ilgilidir [32].

Polimerik malzemeden gaz geçirgenlik çoğunlukla amorf fazda gerçekleşir ve iki temel prosesle açıklanır: gaz/polimer arayüzeyinde çözünürlük ve bu gazın polimere difüzyonu. Henry Yasasını kullanarak polimerde gaz çözünürlüğü açıklanabilir ve Fick Yasası bu malzemeye gaz difüzyonunu karakterize eder, gaz geçirgenlik hem çözünürlük hem de difüzyon katsayılarının fonksiyonudur [15,33].

Günümüzde polietilen (PE), polietilen tereftalat (PET), polivinil klorür (PVC), polipropilen (PP), polistiren (PS) ve poliamid (PA) gibi petrokimyasal bazlı polimerler gıda ambalaj malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bunların avantajları büyük miktarlarda elde edilebilirliklerinin yanı sıra ucuz olmaları, gerilme dayanımlarının, kopma dayanımlarının iyi olması, aynı zamanda oksijen karbondioksit ve aroma bariyer özelliklerinin iyi olmasıdır. Fakat bu malzemeler tamamıyla geri dönüşümlü ve/veya biyobozunur malzemeler olmadığından sürekli üretilmeleri ciddi ekolojik problemlere neden olacaktır. Plastik ambalaj malzemeleri kullanımı esnasında genellikle gıda maddesi ile kirlenir, bu nedenle geri dönüşümleri çoğu zaman ekonomik olarak uygun olmaz ve pratik değildir. Sonuç olarak birkaç bin tonluk plastik malzeme, miktarı yıllık yaklaşık %5 artmakla birlikte, yeryüzünde kalmakta ve kentsel atık oluşturmaktadır. Çevre bilincinin gelişmesi ile kullanıcı ve çevre dostu ambalaj filmlerinin gerekliliğinin farkına varılmıştır. Sonuç olarak biyobozunurluk sadece bir fonksiyonellik değil çevre korumaya önemli bir katkıdır [34].

Yenilenebilir kaynaklardan, yenilenebilir ve biyobozunur filmler gibi biyo bazlı ambalaj malzemeleri üzerine çalışmaların başlamasıyla, plastik ambalaj atığı problemini azaltarak gıda kalitesini güçlendirmek ve raf ömrünü uzatmak amacıyla yapılan çalışmalar önem kazanmıştır [35]. Geri dönüştürme enerji harcanması gereken bir olayken, çürüme ile ambalaj malzemesi toprakta kontrol altına alınabilmektedir. Biyolojik bozunma sonucunda toksik madde olmaksızın sadece su, karbondioksit ve inorganik bileşenler açığa çıkmaktadır [34].

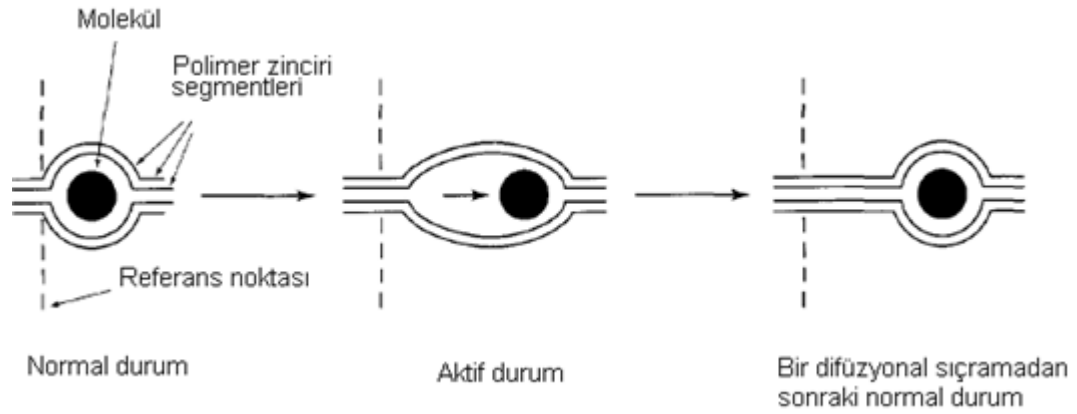
#### **4.1. Gıda Ambalaj Malzemelerinden Beklenen Özellikler**

Gıda ambalaj malzemelerinin oluşturulması çok basamaklı, dikkat gerektiren ve son ürün olan ambalajın başarıya ulaşması için araştırmacıların gerekli bütün özellikleri göz önünde tutması gereken bir süreçtir. Bir ambalajın, verimli malzemedan yapılmış olması, uygun yapı ve formda olması ve kullanımının sonunda nasıl elden çıkarılacağına düşünülmesi gerekmektedir. Bütün bu özellikler, gaz ve su buharı geçirgenliği, mekanik özellikler, direnç, baskı, elde edilebilirlik ve maliyet ile ilgilidir [35].

Bir ambalajdan beklenen özellikler neyin ambalajlanacağı ve hangi çevresel koşullarda saklanacağına bağlıdır. Ambalaj filmlerinin fiziksel özellikleri büyük çoğunlukla, kimyasal yapı, molekül ağırlığı, kristalinite ve proses koşullarından etkilenir. İyi bir ambalaj malzemesinden beklentiler aşağıdaki gibidir;

- yavaş fakat kontrollü solunuma izin vermeli
- gazlara ve su buharına karşı seçici bariyer özellikte olmalı
- tatlı endüstrisinde kullanılabilmesi için lipit migrasyonun azaltılmış olması
- yapısal bütünlüğünü koruması ve mekanik olarak dayanımlı olması
- gıda katkılarını (tat, renk, antioksidanlar, antimikrobiyal ajanlar) içinde tutan bir araç olmalı
- depolama süresince mikrobiyal bozunmadan korumasıdır [35].

Polimerin yapısal özellikleri kütle transfer özelliklerini etkilemektedir. Bir filmin kütle transfer özelliği genellikle üç katsayı ile tanımlanır; difüzyon (polimer matrise nüfuz eden moleküllerin hareket hızı), çözünürlük (nüfuz eden molekülün polimer yüzeyine bağlı davranışı), geçirgenlik (difüzyon ve çözünürlüğe bağlı olarak molekülün taşınma hızı). Şekil 4.2’de polimer yapısının molekülün taşınmasındaki rolü gösterilmektedir.



Şekil 4.2. Polimer matrise nüfuz eden molekülün taşınması [36]

Polimer yapısı, polimer hazırlama yöntemi, proses koşulları, serbest hacim, kristalinite, polarite, taksisite, çapraz bağ ve aşılama, oryantasyon, katkıların varlığı, polimer karışımlarının kullanılması, yüksek camsı geçiş sıcaklığı, zincir sertliği, zincir-zincir yakınlığı geçirgenliği etkileyen özelliklerdir. [36].

**Kimyasal Yapı:** Polimer zincirlerinin sıkı olması, bir arada durması ve zincirler arasındaki serbest boşluğun miktarı geçirgenliği etkiler [36].

**Kohezif enerji yoğunluğu:** Polimer zincirlerini bir arada tutan enerjinin ve polimer polaritesinin bir ölçüsüdür. Kohezif enerji yoğunluğu yüksek olan polimer zincirlerinin birbirinden ayrılması, açılması ve geçirgenliğe izin vermesi zordur. Hidrojen veya dipolar bağlar polimer zincirlerinin hareketliliğini düşürür. Sonuç olarak hidrojen veya dipolar bağlar polimer ağdan çözülmüş molekülün geçişini zorlaştırır. Aynı karbon omurgasına polar grupların eklenmesi oksijen geçirgenliğini yaklaşık beş kat düşürür. Polimere plastikleştirici eklenmesi zincirler arasındaki

kohezif kuvvetleri düşürür ve bu durum difüzyon hızının artmasına neden olur [36,37].

**Kristalinite:** Polimer moleküllerinin düzeninin ölçüsüdür. Yarı kristalin bir polimerde kütle transferi, polimerin amorf fazının fonksiyonudur çünkü kristalin faz geçirmez kabul edilir. Kristalinite arttıkça geçirgenlik düşer. Çözünürlük, difüzyon ve geçirgenlik kristalinite arttıkça düşer [36,37].

**Oryantasyon:** Polimer zincirlerinin karbon omurgaya belli bir düzlemde dizilmesidir. Polimer zincirlerinin dizilmesinin bükümlülüğü artırdığı ve geçirgenliği düşürdüğü bazı çalışmalarda rapor edilmektedir [36,37].

**Taksisite:** Polimerde karbon omurgada yan grupların nasıl oturduğu ile ilgilidir. Sindiyotaktik grupların oranının artmasıyla geçirgenliğin arttığı bir çalışmada rapor edilmiştir [36].

**Çapraz bağ:** Kimyasal çapraz bağ polimer molekülün esnekliğini azaltır. Bu durum, polimer zincirlerinin moleküler hareketliliğini düşürür ve difüzlener molekülün hareketliliği azalır [37].

## 5. POLİMERLERİN BOZUNMASI

Kompostlanabilirlik, biyobozunur ambalaj malzemesi uygulamalarının odak noktasıdır. Kompostlama biyobozunur ambalajın çevreden bertarafına izin verir ve geri dönüşüm kadar yoğun enerji gerektirmez. Kompostlama kontrollü veya doğal olarak gerçekleşen, organik malzemelerin mikroorganizmalar tarafından çürütülmesi olayıdır. Organik malzemeler humus diye adlandırılan toprak benzeri yapıda çürür. Çürümeye neden olan başlıca mikroorganizma grupları mantar, bakteri ve aktinomisetlerdir. Mikroorganizmalar besin olarak karbon, azot, oksijen ve suya ihtiyaç duyarlar. Organizmalar azotu hücre yapımı için, karbonu enerji kaynağı olarak kullanarak organik malzemeyi parçalar. 30:1 karbon:azot oranı termofilik mikroorganizmaların tekrar üretimi için ideal orandır. Kompost, iki çürüme aşamasından oluşur. İlk aşamada sıcaklık 60°C civarına yükselir ve oksijen, karbon ve azot ideal oranlarında olduğu sürece güçlü mikrobiyal aktiviteyi teşvik eder. İkinci süreç olan kürleşme sürecinde ise parçalanma düşük hızla devam eder ve son kalan besinler mikroorganizmalar tarafından bütün karbon karbondioksit dönüşene kadar tüketilir. Kompostlanabilen bir plastiğin parçalanması genellikle simüle edilmiş kompost koşullarında gerçekleştirilir. Kompostlanabilirlik değerlendirilirken, plastikler mekanik, termal ve kimyasal bozunmaya tabi tutulur, bunların en önemlisi kimyasal bozunmadır. Biyobozunur polimerler ilk olarak su saldırısına maruz kalırlar ve kimyasal bozunma polimer erozyonunu başlatır, sonuç olarak polimer omurgadaki fonksiyonel gruplar hidroliz olur. Biyopolimerlerin bozunma (degradation) ve çürüme/parçalanma (compostability) değerlendirmesi için American Society for Testing and Materials (ASTM), the International Standards Organization (ISO) ve European Committee for Standardization tarafından standartlar geliştirilmiştir [38].

Avrupa Standartlarına göre UNI EN 13432 (2002), bir ürüne çürüyebilir denmesi için kısa zamanda biyobozunur olması gerekir veya mikroorganizmalar tarafından su, karbonlu ve çözülmüş organik maddeye çevrilmesi gerekir [39].

Biyobozunur polimerler, anaerobik ve aerobik bakterilerin bu polimerleri karbon kaynağı olarak kullanabilmesi sonucunda bozularak karbondioksit ve suya

dönüşebilen polimerlerdir. Bu polimerler bozunma koşullarına göre “home composting”, yani normal ortam koşullarının 2-3 °C üzerinde bozunmaya başlayabilen, evsel atık koşullarında bozunabilen polimerler ve “industrial composting”, yani daha ağır koşullarda (yaklaşık 60 °C) bozunabilen polimerler olarak sınıflandırılabilir. Polimerlerin bozunma sürecini iki ana bölümde incelemek gerekir; bunlardan ilki, uzun polimer zincirlerin kopması ile küçük moleküllerin oluşmasıdır. Bu aşama 3 tip mekanizma ile gerçekleşebilir; bunlardan ilki hidroliz (hydro-biodegradation) ile zincirlerin kopmasıdır. Eğer polimer zincirleri hidroliz olabilecek gruptan oluşuyorsa, bu bağlar ortamdaki su yardımı ile hidroliz olur ve polimerin molekül ağırlığı hızlı bir şekilde düşer. İkinci mekanizma ise yükseltgenme (oxo-biodegradation) ile zincirlerin kopmasıdır. Bu yöntem genellikle poliolefinlere uygulanır. Polimerin içine yükseltgenmeyi başlatacak ve hızlandıracak katkı maddeleri (yağ asidi, geçiş metali (Co, Mn, Fe), bazı doğal bileşenler v.b.) ilave edilir. Bu maddeler UV ışık ve sıcaklık etkisiyle katalizör olarak davranarak oksijen radikalini oluşturur ve polimer zincirlerinin kopmasına neden olur. Böylece daha küçük moleküllü yükseltgenme ürünleri oluşur. Üçüncü mekanizma ise foto-başlatıcılar (photo-biodegradable) ile zincirlerin kopmasıdır. Burada polimerin içerisine foto-aktif kimyasallar ilave edilerek ışık yardımı ile zincirlerin kopartılıp daha küçük moleküllere dönüşmesi sağlanır. Biyobozunma sürecinin ikinci aşaması bakteriyolojik bozunmadır. İlk basamakta bakterilerin karbon kaynağı olarak kullanılabilen moleküllere dönüşen polimerler, bakteriler tarafından kullanılarak karbondioksit, su ve biyokütleye dönüştürülürler [40].

Sentetik ve doğal polimerlerin özellikleri birbirine zıttır. Poliolefinler hidrokarbon hidrofobik polimerlerdir, peroksidasyon ve biyobozunma dirençleri vardır. Hidroliz olmaya karşı dirençlidirler. Biyobozunur değildirler. Poliolefinlerin biyobozunur olması için pro-oksidan katkılar gerekir, bu katkılar oxo-biyobozunmayı sağlar. Selüloz ve nişasta gibi doğal polimerler hidrofilik polimerlerdir, suyla ıslatılabilir veya şişebilirler ve biyobozunabilirlerdir. Teknik olarak gıda ambalajlamasına uygun değildirler çünkü ambalaj uygulamalarında su direnci istenir [39].

Biyobozunmanın hızı, sıcaklığa (50-70 °C), neme, mikroorganizma tipi ve sayısına bağlıdır. Bozunma ancak bu üç gereklilik de mevcut olduğu durumda hızlıdır. Toprakta bozunma ile karşılaştırıldığında bozunma, evde veya süpermarkette çok yavaştır. Endüstriyel bozunmada biyoplastikler biyokütleyle çevrilir, yaklaşık 6-12 hafta arasında su, karbondioksit ve humus meydana gelir [34].

Kısa süreli uygulamalar için ambalaj malzemesi olarak uzun ömürlü polimerlerin kullanılması uygun değildir çünkü bu malzemelerin geri dönüşümleri, gıda bulaşması nedeniyle pratik değildir. Bu nedenle biyobozunur polimerlere artan rağbet olmuştur [41].

Dayanıklılık/bozunurluk ve toksisite çalışmaları, polimer-nanopartikül sistemlerinin biyotik ve abiyotik ortamlarda uygulamaları ve kısıtlamaları hakkında da fikir vermektedir. Öyle ki, nanoteknoloji ve nanobilimin çıktıkları birçok avantaj ve kısıtlamaları bir arada getirmiştir. Bugüne kadar direk ve dolaylı çevresel etkileri ve toksikolojik araştırmaları yönünden nano malzemelere maruz kalma ile ilgili çok az sayıda araştırma yapılmıştır. Ancak, bu etkileri ölçmek için kullanılacak yeterli veri ve kurallar yoktur. Bu nedenle biyobozunurluk çalışmalarını da içine alan çevresel ve toksikolojik etkilerin belirlenmesi önemli hale gelmiştir [42].

### **5.1. Biyobozunur Polimerler**

Biyobozunur polimerler konusu 1970'lerin başında oldukça ilgi görmüştür. Biyobozunur polimerler öncelikle plastik atıkların depolama krizini gidermek amacıyla gündeme gelmiştir. Bunun nedeni atıkların önemli bir oranını (ABD'de yaklaşık %21) plastik atıkların oluşturması olmuştur. [43].

Ekolojik sistemlerin korunması ile ilgili endişeler nedeniyle kısa-ömürlü uygulamalar için uzun-ömürlü polimerlerin kullanımı tartışılmıştır. Geleneksel plastiklerin ortamda kalması ve uygun olmayan bertaraf etme yöntemleri önemli çevre kirliliği ve atık yönetim problemidir [44].



Biyobozunur polimerler biyomedikal, otomotiv, ambalaj gibi birçok uygulamalar için umut verici özellikleri olan malzemelerdir. Biyobozunurluğun yanında şeffaflık, kaplamalarda ve dökümde mükemmel film formasyonu gibi özellikleri vardır. Bununla birlikte poli(laktik asit) (PLA) ve polikaprolakton (PCL) gibi termoplastik biyopolimerler iyi termal, mekanik ve işlenebilirlik özellikleri sergiler. Ancak, biyobozunur malzemelerin güçlü nem kapma özellikleri vardır ve gazlara, buharlara veya hidrokarbonlara karşı orta derecede bariyer özellik sergilerler. Bu nedenle bu malzemelerin toplam performansını arttırmak endüstriyel ilgi alanı olmuştur. Bu bağlamda nano killer gibi fonksiyonel nano katkıları mekanik ve bariyer özelliklerin geliştirilmesi için önemli olmuştur [45].

Biyobozunurluk ASTM tarafından şöyle tanımlanır: “baskın olarak mikroorganizmaların enzimatik reaksiyonları ile biyokütle, inorganik bileşenler, su, metan, karbondioksite ayrışabilen ve bunun belli bir zamanda ayrışma durumunu yansıtan standart testlerle (ASTM 2005) belirlendiği malzemelerdir” [46].

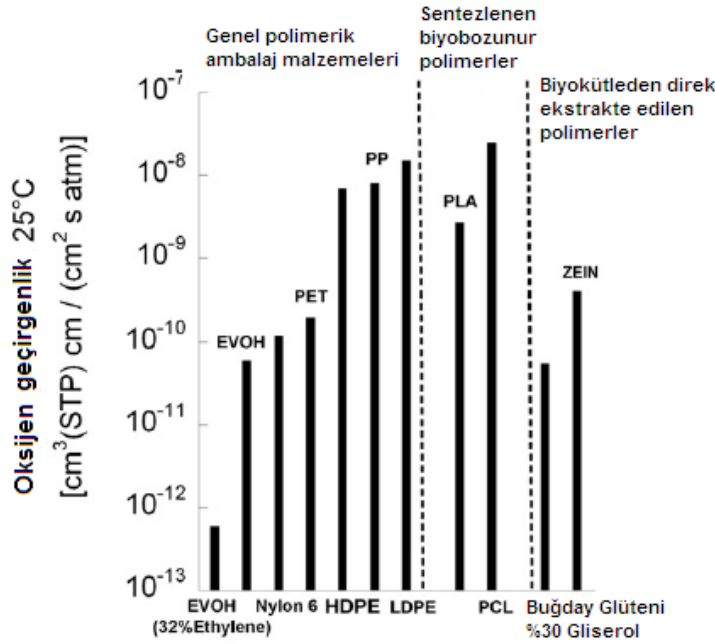
Biyobozunur polimerler, doğal kaynaklardan elde edilirler ve toksik değildirler. Ayrıca biyolojik sistemlerle de üretilebilirler. Son yıllarda, birçok biyopolimer kimyasal, biyomedikal uygulamalarda ve özellikle gıda endüstrisinde büyük dikkat çekmektedir çünkü çevreye ve insan sağlığına hiçbir kötü etkisi yoktur [47].

Bugün ambalaj malzemelerinin büyük çoğunluğu yenilenemeyen malzemelere dayanmaktadır. Biyobozunur ambalaj malzemeleri petrol kaynaklı değildir, tarımsal kaynaklıdır. Ambalaj endüstrisinde 21. yüzyılda sentetik ürünlerin yerini alacak biyobozunur plastikler için yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. Şuan ki araştırmalar ve çalışmalar modifiye edilmiş biyobozunur polimerler, kaplamalar ve ayrıca karışımları üzerine devam etmektedir. Fakat sentetik polimerlerle karşılaştırılabilmeleri için daha çok gelişme sağlanmalıdır [48,49].

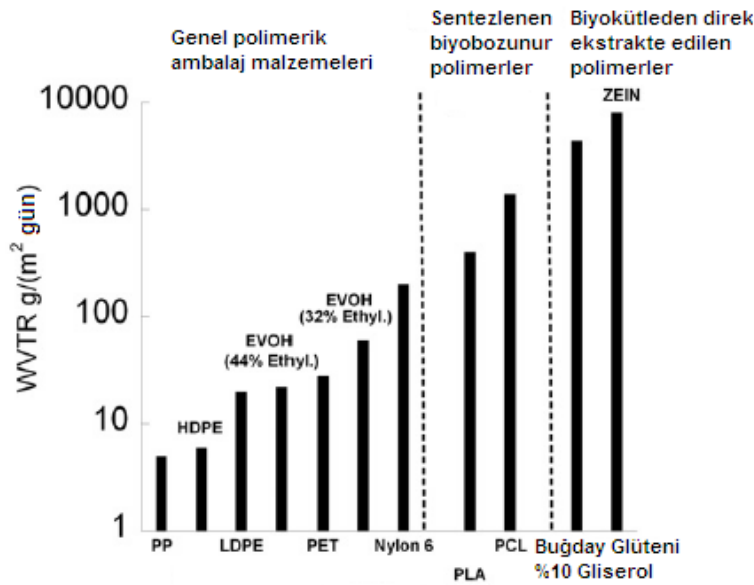
Plastikler polimer bazlı bileşimlerdir ve stabilizörler, renklendiriciler, işlemeye yardımcı destek malzemeler gibi miktarları son ürünün özelliğine göre değişen

birçok katkı içerebilirler. Bu nedenle yenilenebilir kaynakları kullanarak %100 yenilenebilir ürünler ortaya çıkarmak olanaksızdır. Dolayısıyla yenilenebilir kaynaklı malzemelerin oranı olabildiğince yüksek tutulmalıdır. Eğer katkıları ve pigmentler yenilenebilir kaynaklardan elde edilirse %100 biyobozunur bileşimler elde edilebilir [34].

Birçok biyobozunur polimer petrol bazlı plastiklerle karşılaştırılabilecek özelliklere sahiptir. Bu nedenle biyobozunur polimerlerin ticarileşme potansiyeli yüksektir. Çeşitli polimerlerin Şekil 5.1’de oksijen geçirgenlikleri ve Şekil 5.2’de su buharı geçirgenlikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Ancak, kırılgenlik, yüksek gaz geçirgenlik, düşük eriyik viskozitesi gibi özellikleri uygulama alanlarını sınırlandırmaktadır. Biyobozunur polimerlerin gelişen teknolojilerle modifikasyonu araştırmacılar için zorlu bir görev olmuştur. Diğer taraftan saf polimerlerin nano güçlendiricilerle hazırlanan nanokompozitleri bu özellikleri iyileştirmek için etkin bir yoldur. Bu sayede “ green nanocomposites” olarak adlandırılan biyobozunur polimer bazlı nanokompozitler geleceğin malzemesi olarak düşünülebilir [50]. Özellikle nanokil biyonanokompozitleri son yıllarda oldukça ilgi çekmiştir. Yapılan çalışmalarda saf polimerle karşılaştırıldığında yüksek modül, dayanım ve ısı direncin artması gaz/buhar geçirgenliklerinde düşüş ve biyobozunurlukta artış gözlenmiştir, bu sayede biyopolimer filmlerin temel sınırlamaları minimize edilmiştir [ 20, 51].



Şekil 5.1. Çeşitli polimerlerin oksijen geçirgenliklerinin karşılaştırılması [52]



Şekil 5.2. Çeşitli polimerlerin su buharı geçirgenliklerinin karşılaştırılması (ölçümler 38 °C'de % 90 bağıl nemde gerçekleştirilmiştir) [52]

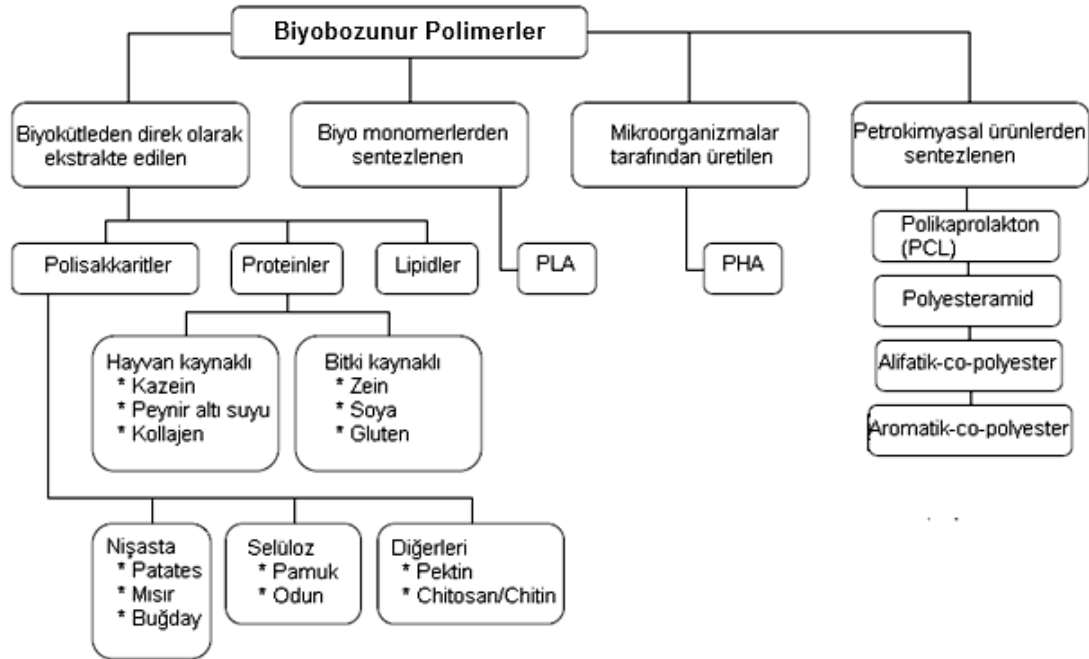
Biyoplastik malzemelerden gıda ambalaj uygulamaları için beklentiler diğer ambalaj uygulamalarında olduğu gibi; gıda içeriğinin muhafaza edilmesi, gıdanın çevre şartlarından korunması ve gıda kalitesinin iyi durumda tutulmasıdır [31]. Ambalaj

malzemesinin bu fonksiyonları yerine getirmesi için polimerik malzemenin yapısının bir sonucu olan mekanik ve bariyer özelliklerinin kontrol altında tutulması gerektiği açıktır. Bununla birlikte ambalaj malzemesinin gıda ile teması sırasında karakteristiğinde meydana gelebilecek değişimlerin de izlenmesi gerekmektedir [53]. Literatürde gıda ambalajı alanında biyobozunur polimer uygulamalarının sadece çok az miktarda biyopolimer kullanılarak, geleneksel polimerlerle karışım veya laminasyon şeklinde yapıldığı görülmektedir. Geleneksel ambalajlar, fosil yakıt kaynaklıdır ve biyobozunur polimer uygulamaları çevresel kirliliği azaltmak için önemlidir [34].

## **5.2. Biyobozunur Polimerlerin Sınıflandırılması**

Biyobozunur polimerler genellikle başlangıç malzemesi ve üretim yöntemine göre dört ana kategoriye ayrılır. Bu sınıflandırma Şekil 5.3'te gösterilmiştir.

1. Biyokütleden direk olarak ekstrakte edilen nişasta ve selüloz gibi polimerler
2. Yenilenebilir monomerler kullanılarak kimyasal olarak sentez edilen polimerler
3. Mikroorganizmalar tarafından veya bakterilerin genetik modifikasyonu ile üretilen polimerler.
4. Hem monomeri hem de polimeri fosil kaynaklardan kimyasal sentezle elde edilen polimerler [54].



Şekil 5.3. Biyobozunur polimerin sınıflandırılması [54]

#### Mikroorganizmalar tarafından üretilen biyopolimerler

Bu tip biyopolimerler gram-pozitif ve gram-negatif bakteriler tarafından üretilirler. Bu polimerler mikrobiyal parçalanmaya maruz kalırlar. Polihidroksialkonatlar (PHA) yenilenebilir, biyolojik olarak parçalanabilen özellikleri ile bu grubun bir örneğidir. Özellikle glikoz ve asetik asit içeren besin kaynaklarının bakteriyel fermentasyonu ile hazırlanmış termoplastik polyesterlerdir. PHA özellikleri, monomerin yapısına bağlıdır ve geniş çeşitlilikte PHA sentezlenebilir. PHA'nın monomer yapısı karbon kaynağının doğasına ve mikroorganizma seçimine bağlı olarak kontrol edilebilir [55].

Polihidroksibütirat (PHB), tipik bir yüksek kristalin yapıdaki termoplastiktir. PHB yüksek kaynama noktasına sahiptir ve poli(etilen tereftalat) (PET)'ten ve polipropilen (PP)'den daha iyi oksijen bariyer özelliğine sahiptir. Su buharı geçirme hızı PP'den düşüktür. Bütün bu özellikleri gıda ambalaj uygulamaları için dikkat çekicidir [47].

PHB'den geliştirilen malzemeler üzerine farklı alanlarda çalışmalar yapılmıştır. Teknik olarak PHB'den beklentiler umut vericidir. Bu malzemelerin fiyatı daha düşük olursa, uygulamalar ekonomik hale gelebilecektir.

#### Biyokütleden ekstraksiyonla üretilen biyopolimerler

Bu kategori deniz kaynaklı, hayvansal ve bitkisel kaynaklardan ekstraksiyonla elde edilen biyopolimerleri içerir. Selüloz, nişasta, Kitosan gibi polisakkaritler, kazein, peynir altı suyu, mısır proteini (zein) gibi proteinler ve ayrıca lipitler örnekleridir. Tamamen yenilenebilen kaynaklardan elde edildiğinden biyobozunabilirler [47].

#### Kimyasal sentezle üretilen biyopolimerler

Yenilenebilir biyo bazlı monomerleri kullanarak kimyasal sentezle biyopolimer üretiminden biyopolyesterler elde edilir. Bunların monomerleri mısır, buğday, veya tarımsal atık ürünleri gibi karbonhidratlı besin kaynaklarından fermantasyonla üretilir.

Poli(laktik asit) (PLA), laktik asitten polimerizasyonla elde edilir. Yüksek molekül ağırlıklı PLA yüksek erime noktasına, yüksek kristaliniteye ve yüksek gerilme dayanımına sahiptir. Bu özellikleri PLA'yı ambalaj uygulamaları için çekici kılar [56].

### **5.3. Biyobozunur Polimerlerin Bugün Mümkün Olan Uygulamaları**

Biyo bazlı malzemelerin gıda ambalajı olarak olası kullanımını özellikle geleneksel ambalaj malzemeleriyle karşılaştırmalı olarak belirlemek üzere birçok çalışma yapılmaktadır. Günümüzde taze et, taze meyve suları, meyve ve sebzeler gibi solunumu olan gıdaların ambalajlanması için biyobazlı seçenekler mevcuttur ayrıca yüksek yağ içerikli gıdalar da biyobazlı malzemelerle ambalajlanabilir. Bu ürünler için biyobazlı ambalajın geleneksel ambalaja göre pozitif etkileri bile olabilir. Bu durumda biyo bazlı ambalajlamanın kısa raf ömürlü, yüksek oksijen ve/veya su

buharı bariyeri gerektirmeyen ve kuru uygulamalar için uygun olduğu söylenebilir [51].

Biyopolimerlerin bariyer özelliklerini geliştirmek amacıyla bugün kullanılan yaklaşımlar:

- Ambalaj malzemesine hidrofikliklik kazandıracak kaplamalar
- İki veya daha fazla biyopolimerin laminasyonu
- Biyopolimer temel ambalaj olarak kalmak üzere yenilebilir kaplama kullanılması
- Biyopolimerlerin karışımlarının kullanılması
- Biyopolimerlerin kimyasal ve/veya fiziksel modifikasyonu
- Biyopolimerlere dayanan mikro ve nanokompozitlerin geliştirilmesi [52]

## 6. POLİ(LAKTİK ASİT) (PLA)

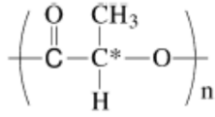
PLA son yıllarda doğal biyobozunurluğu sayesinde oldukça dikkat çekmiştir. PLA insan vücudunda yüksek hidroliz olabilen bir malzemedir ve bu nedenle 1970'lerden beri biyomedikal ve ilaç uygulamalarında kullanılmaktadır. Başlangıçta yüksek maliyetinden dolayı PLA'nın yüksek değerli ürün uygulamaları üzerine odaklanılmıştır. Ancak, yeni üretim teknolojileri ile PLA'nın üretim maliyetinin düşmesi sayesinde ambalaj uygulamaları için araştırılmaya başlanmıştır. PLA, özellikleri daha iyi anlaşıldıkça ambalaj malzemesi olarak yeni fırsatlar açabilecek niteliktedir [19].

PLA 60 °C civarında yumuşamaktır ve petrol bazlı polimerlerle karşılaştırıldığında düşük su buharı ve gaz bariyer özellikleri vardır [57]. PLA'nın su buharı geçirgenliği PET, PP ve PVC'den önemli derecede yüksektir [58]. PLA diğer ticari polimerlerden PS, PET ve PP ile karşılaştırıldığında en iyi mekanik özelliklere ve en düşük termal dirence sahiptir [59]. Nanokompozit filmlerin hazırlanması biyopolimerlerin şeffaflığını etkilemeden termal kararlılık, mekanik özellikler, su buharı ve gaz bariyer özelliklerin geliştirilmesi için umut vericidir [57].

PLA'nın bozunması sonrasında toprağa geri döner. Hammadde üretimi sırasında atmosferde CO<sub>2</sub> seviyesi azalır. Doğru altyapı ile monomerine dönüştürebilir. Hammadde üretimi için gerekli olan arazi alanı azdır, 500,000 ton PLA için yıllık ABD mısır üretiminin % 0,5'i kadar alan gereklidir [60].

PLA, şeker, mısır gibi gıda maddelerinin fermantasyonuyla elde edilmiş laktik asit monomerinin kontrollü polimerizasyonu ile elde edilir. Çok yönlü bir polimerdir, geri dönüştürülebilir ve çürüyebilir. Yüksek şeffaflığa, yüksek molekül ağırlığına, suda çözünme direncine ve iyi işlenebilirlik özelliklerine sahiptir [48]. Şekil 6.1'de PLA'nın molekül yapısı gösterilmektedir. Çizelge 6.1'de PLA'nın fiziksel özellikleri verilmiştir.





Şekil 6.1. PLA'nın molekül yapısı [61]

Çizelge 6.1. PLA'nın bazı fiziksel özellikleri [34]

Deneysel Veri	PLA
T <sub>g</sub> , °C	62.1 ± 0.7
T <sub>m</sub> , °C	150.2 ± 0.5
ΔH <sub>m</sub> <sup>c</sup> , Jg <sup>-1</sup>	93
Kristalinite yüzdesi	29.0 ± 0.12
Oksijen geçirme hızı (OTR), cc m <sup>-2</sup> gün <sup>a</sup>	56.33 ± 0.12
Oksijen geçirgenlik hızı, kg m m <sup>-2</sup> gün <sup>-1 a</sup>	4.33e-18 ± 1.00E-19
Su buharı geçirme hızı (WVTR), g m <sup>-2</sup> gün <sup>-1 a</sup>	15.30 ± 0.04
Su buharı geçirgenlik hızı, (WVPC) kg m m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1 c</sup>	1.3E-14 ± 3.61E-17
<sup>a</sup> Kalınlık 20.0±0.2	
<sup>b</sup> OPC=OTRx l/ΔP (l:kalınlık (m), ΔP:filmde oksijenin kısmi basınç farkı )	
<sup>c</sup> WVPC=WVTR x l/ΔP (l:kalınlık (m), ΔP:filmde su buharı kısmi basınç farkı)	

Biyopolyesterlerden biri olan PLA güvenli bir malzemedir ve bu yönü gıda ile temasta olabilecek uygulamalar için önemlidir. Fiziksel özellikleri, kimyasal bileşimi (D- ve L- izomerlerinin miktarı) ve işlem koşulları kontrol altında tutularak ayarlanabilir. PLA ambalajlar, PET, PS gibi diğer sentetik polimerlerden yapılmış kaplar gibi oda sıcaklığında ve düşük sıcaklıklarda kullanılabilir. Yani diğer plastik ambalaj malzemeleriyle aynı uygulamalarda kullanılabilir. Fakat esneme, gaz geçirgenliği, darbe dayanımı gibi özellikleri ambalaj olarak kullanımına uygun değildir [34].

PLA'nın monomeri olan laktik asit biyoteknolojik proseslerle (genellikle Lactobacillus'a dayanan) pahalı olmayan hammaddeden kolaylıkla elde edilebilir [62]. PLA'ya uygulanabilen işleme yöntemleri şöyledir: kurutma ve ekstrüzyon;

enjeksiyonlu kalıplama; şişirerek kalıplama; film dökme; ekstrüzyon-şişirme; termoform; köpük; fiber eğirme; elektro eğirme [63]. PLA ticari olarak elde edilebilir. Örneğin Cargill (USA)'ın 2006 yılı üretim kapasitesi yılda 140 kT'dur. Chemical (Lacea-Japan), Treofan (Netherland), Galactic (Belgium), Shimadzu Corporation (Japan) gibi diğer firmalar daha küçük miktarlarda üretim yapmaktadır. Ayrıca sadece biyomedikal piyasaya odaklanmış Boeringher Ingelheim (Germany), Purac (Netherland) ve Physis (France) gibi üreticiler de vardır [64,65].

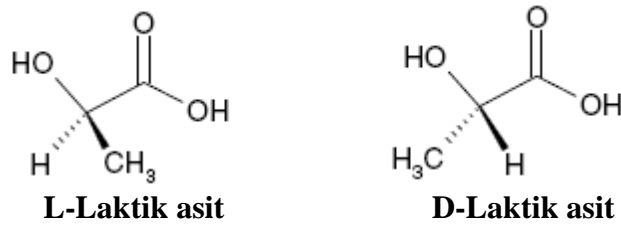
PLA ester bağlarının basit hidrolizi ile parçalanır ve bu sırada enzimlere ihtiyaç duymaz. PLA'nın parçalanma ürünleri toksik değildir [65]. Bununla birlikte, daha geniş endüstriyel uygulamalarda PLA'nın kullanımını sınırlayan zayıf termal ve mekanik direnci ve gaz bariyer özelliğinin iyi olmaması gibi özellikleri bulunmaktadır ve ambalaj sektörüne tam anlamıyla girişini engeller [66].

PLA'nın uygulama yerine göre değerlendirilebilecek bazı avantajları aşağıda verilmiştir.

- 1) Çevre dostu: Yenilenebilir kaynaklardan elde edilmesi dışında biyobozunur, çürüyebilir ve geri dönüştürülebilir olması. Ayrıca üretiminde CO<sub>2</sub> tüketiminin olması [67]
- 2) İşlenebilirlik: Diğer biyopolimerlerle karşılaştırıldığında PLA daha iyi işlenebilme özelliğine sahiptir [67]
- 3) Enerji tasarrufu: Petrol bazlı polimerlere göre PLA üretimi %25-55 daha az enerji gerektirir [67]
- 4) Biyoyumluluk: PLA'nın biyoyumlu olduğu ve toksik olmayan bileşenlere bozunduğu The Food and Drug Administration (FDA) tarafından onaylanmıştır [8]
- 5) Şeffaflık: 540-560 nm arasında görünür ışığın geçişi PET ve PS'den biraz daha yüksektir [8]

## 6.1. PLA Yapısı ve Özellikleri

PLA'nın temel yapı bloğu olan laktik asit karbonhidrat fermantasyonu veya kimyasal sentezle elde edilir. Laktik asit (2-hidroksi propanoik asit) asimetrik karbon atomuyla basit hidroksi asittir. Bakteriyel sistemlerde D- ve L- konfigürasyonlarının her ikisi de oluşur (Şekil 6.2) [64]. Üretilen laktik asit miktarı fermantasyonda izlenen yola bağlıdır.



Şekil 6.2. Laktik asitin izomerleri [65]

Laktik asitten PLA üretiminde azeotropik dehidrasyon kondenzasyonu, direk kondenzasyon polimerizasyonu ve laktid formasyonu üzerinden polimerizasyon gibi farklı yöntemler vardır. Yüksek molekül ağırlıklı, ticari olarak elde edilebilen PLA, halka açılması polimerizasyonu yöntemiyle elde edilir [63].

Genellikle laktik asitten polikondenzasyonla üretilene polilaktik asit, halka açılması yöntemiyle üretilene ise polilaktid denir. Her iki tipi de PLA olarak isimlendirilir [65].

Ticari PLA, poli(L-laktik asit) (PLLA) ve poli(D-laktik asit) (PDLLA)'nın kopolimeridir. L-izomeri, PLA'nın yenilenebilen kaynaklardan gelen kısmını oluşturur, bu formda biyolojik kaynaklardan oluşan laktik asitin büyük çoğunluğu bulunur [68]. PLA'nın optik saflığından termal, bariyer, ve mekanik özellikleri oldukça etkilenir [63].

L-bileşeni % 90'nın üzerinde olan PLA yapısı kristalin eğilimlidir, daha düşük optik saflığı olanlar amorf yapıdadır. Erime noktası ( $T_m$ ), camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) ve

kristalinite, L-izomeri bileşeni miktarının azalmasıyla azalır [63]. Tsuji ve arkadaşlarına göre PLA filmlerinin % 0-50 arasında optik safsızlığı, su buharı geçirgenliğini (WVTR) önemli ölçüde etkilemiştir. Bununla birlikte film kristalinitesi % 0-20 aralığında artarken su buharı geçirgenliği azalmıştır [69]. PLA'da D-izomeri bileşimi % 1'den daha az olduğu durumlarda enjeksiyonlu kalıplama yapılabilir. Alternatif olarak kısa kalıplamalar için kristaliniteyi geliştiren katkıları kullanılabilir. PLA'da D-izomeri bileşimi % 4-8'den fazla olduğu durumda sıcaklıkla şekillendirme işlemi için, ekstrüzyon ve akışlı kalıplama işlemleri daha uygundur çünkü kristalinite daha düşük olduğundan daha kolay işlem yapılabilir [63].

PLA yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında laktid monomeri oluşumu sebebiyle, termal bozunmaya uğrar [63]. PLA'nın bazı özellikleri aşağıda verilmiştir.

1) Kristalinite: PLA'nın fiziksel özellikleri laktik asitin kopolimerlerinin enantiomerik saflığına bağlıdır. Homo-PLA lineer makromoleküldür. PLA tamamen amorf ya da % 40'a kadar kristalin halde elde edilebilir. PLA'nın % 93'ten fazla L-laktik asit içeren hali yarı kristalindir ve % 50-93 arasında L-laktik asit içeriyorsa amorf yapıdadır [64].

2) Yüzey Enerjisi: Yüzey enerjisi çoğu işlem için (baskı, çok tabakalı olarak kullanım gibi) önemli bir özelliktir ve arayüzey geriliminden etkilenir. % 92 L-laktid ve % 8 mezo-laktid'den oluşan PLA'nın yüzey enerjisi  $49 \text{ mJ/m}^2$  olarak bulunmuştur [64].

3) Çözünürlük: PLA ve çoğu kopolimeri için kloroform iyi bir çözücüdür. Diğer çözücüler, klorlu veya florlu organik bileşikler, dioksan, dioksalan ve furandır. Çözücüsü olmayanlar su, alkol (metanol, etanol gibi), alkanlar (hekzan, heptan gibi)'dir [64].

4) Bariyer Özellikleri: PLA için  $\text{CO}_2$  geçirgenlik katsayısı,  $25^\circ\text{C}$  ve % 0 bağıl nemde, kristalin yapıda polistirenden daha düşüktür ve PET'ten daha yüksektir. Difüzyon,

polimerin amorf bölgesinde gerçekleştiğinden, kristalinitenin artması geçirgenliği düşürür. Sıcaklık arttığında oksijen geçirgenlik katsayısında önemli bir artış olur. PET ve PLA her ikisi de hidrofobiktir ve filmleri çok düşük miktarlarda su absorplar, 10-37,8 °C arasında % 40-90 bağıl nemde benzer bariyer özelliği sergilerler [64].

5) Mekanik Özellikleri: PLA'nın mekanik özellikleri, kristalinite, polimer yapısı, molekül ağırlığı gibi faktörlere bağlı olarak geniş aralıkta değişir. Ticari PLA (% 92 L-laktid ve % 8 mezo-laktid içeren) 21 GPa modul ve % 9 kırılmada uzama değerine sahiptir [64].

6) Parçalanma: PLA'nın parçalanması 3 şekilde incelenebilir.

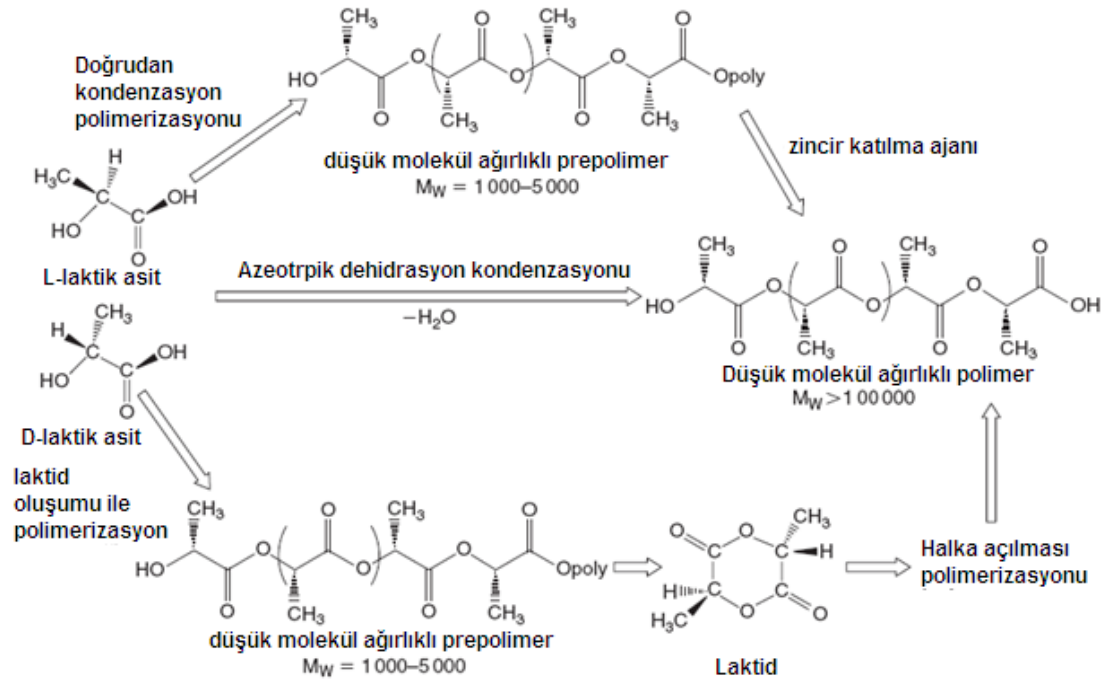
Termal parçalanma: Biyopolyesterlerin termal kararlılığı yüksek değildir ve bu durum uygulama alanlarını kısıtlar. PLA'nın parçalanma sıcaklığı 230-260 °C arasında değişir. Laktik asit bazlı polimerlerin termal parçalanması sırasında farklı mekanizmalar (termohidroliz, termo-oksidatif parçalanma, transesterifikasyon reaksiyonları, katalizör varlığında depolimerizasyon gibi) yürüyebilir [64].

Hidrolitik parçalanma: Bu proses PLA'nın yapısı, molekül ağırlığı ve dağılımı, kristalinite, örneklerin şekli, termal ve mekanik geçmişleri (maruz kaldıkları işlemler) gibi çeşitli faktörlerden ve ayrıca hidroliz koşullarından etkilenir. Hidrolitik parçalanma hem istenen (toprakta çürüme sırasında), hem de istenmeyen (işleme ve depolama sırasında) bir olaydır. Polyesterin amorf kısımları, kristalin bölgelerden daha hızlı hidroliz olur. Hidrolitik parçalanmada sıcaklık önemli bir rol oynar [64].

Biyotik parçalanma: PLA'nın fiziksel ve morfolojik özellikleri bu tip parçalanmayı etkileyen faktörlerdir. Biyotik parçalanma ürünleri karbondioksit, su ve humustur [64].

## 6.2. PLA Sentezi

PLA sentezi iki basamaktan oluşmaktadır. Birinci basamak laktik asitin elde edilmesi ve ikinci basamak polimerizasyonun gerçekleştirilmesidir [64]. PLA'nın sentez yöntemleri Şekil 6.3'te gösterilmektedir.



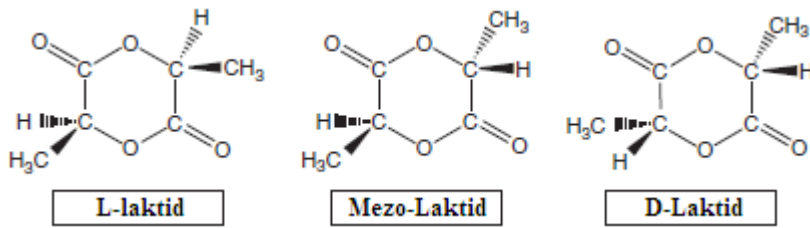
Şekil 6.3. PLA sentez yöntemleri [64]

PLA polimerizasyonu yüksek saflıkta monomer gerektirir çünkü safsızlıklar polimer kalitesinin düşmesine neden olur. Hidroksil, karboksil gibi fonksiyoneller, su gibi faktörler safsızlık gibi davranır [65]. Laktik asit, kondenzasyon ile polimerize edildiğinde düşük molekül ağırlıklı, kırılgan, çoğu alanda kullanımı uygun olmayan polimer elde edilir. Laktik asitin azeotropik dehidrasyon kondenzasyonu ile yüksek molekül ağırlıklı polimer elde edilir. Halka açılması polimerizasyonu ile yüksek ağırlıklı polimer elde edilir ki, bu yöntemin patenti Cargill tarafından 1992 yılında alınmıştır [70].

PLA sentezinde laktik asit ve laktid olmak üzere iki farklı öncü kullanılabilir;

Laktik asit: Laktik asit PLA'nın monomerik öncüsüdür. Laktik asit (2- hidroksi propiyonik asit) asimetrik karbon atomu olan basit hidroksi asittir ve L ve D olmak üzere iki konfigürasyonu vardır [68]. Laktik asit, karbonhidratların bakteriyel fermantasyonuyla büyük miktarlarda üretilebilir. Lactobacilli türlerinin fermantasyon prosesi ile yüksek verim elde edilir [70].

Laktid: Şekil 6.4'te laktidin farklı streoformları görülmektedir. Laktik asitin siklik dimeri iki molekülünü birleştirir ve L-laktid veya LL-laktid, D-laktid veya DD-laktid, meso-laktid veya LD-laktid oluşumuna yol açar. Laktid genellikle düşük molekül ağırlıklı PLA'nın indirgenmiş basınçta depolimerizasyonu ile oluşur ve L-, D- ve meso-laktidlerin karışımıdır [70].



Şekil 6.4. L-, Meso ve D- laktidlerin kimyasal yapısı [70].

PLA sentez yöntemleri 3 başlıkta toplanmıştır;

#### 1) Laktik asit kondenzasyonu ve katılma

Kondenzasyon polimerizasyonu en ucuz polimerizasyon yöntemidir fakat, bu yöntemle yüksek molekül ağırlık elde etmek zordur. Esterifikasyon teşvik ajanları kullanımı zincir uzunluğunu arttırabilir fakat hem maliyet artar hem de yöntem daha fazla adımlı olur. Zincir katılma ajanlarının görevi PLA'nın hidroksil gruplarıyla veya karboksil uç gruplarıyla etkileşmektir. Bu ajanlar kullanıldığında son ürün yüksek saflıkta olur [70].

## 2) Azeotropik dehidrasyon kondenzasyonu

Azeotropik kondenzasyon polimerizasyonu yüksek zincir uzunluğuna ulaşmak için yardımcı maddeler ve bunların sakıncaları olmaksızın kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde genel prosedür laktik asitin indirgenmiş basınçta 130 °C'de 2-3 saat distilasyonu ile saflaştırma adımı içerir. Daha sonra katalizör ve difenil eter eklenir ve moleküler elek dolu tüp reaksiyon tankına bağlanır. 130 °C'de 30-40 saat boyunca geri soğutucu çözültisi moleküler elek yolundan tanka döner ve sonunda PLA saflaştırılmış olur. Bu yöntem katalizör kalıntılarını beraberinde getirir çünkü yeterli dönüşüme ulaşmak için yüksek katalizör konsantrasyonu gerekir [70].

## 3) Laktidin halka açılması polimerizasyonu (ROP)

Bu metod sadece yüksek molekül ağırlıklı saf PLA ( $M_w=100,000$ ) üretmek amacıyla kullanılır. Laktidin açılması ilk kez 1932'de Carothers tarafından gösterilmiştir. Fakat DuPont'un 1954'te geliştirdiği laktid saflaştırma tekniğinden önce yüksek molekül ağırlığına ulaşılammıştır [70].

### 6.3. PLA'nın Ambalaj Uygulamaları

Biyopolimerlerin geleneksel ambalajlarla karşılaştırıldığında maliyetlerinin yüksek olması ve hammadde üretimi için arazi kullanımı temel kısıtlayıcı faktörlerdir. Kırılganlık, termal kararsızlık, düşük erime dayanımı, sıcak yapışmanın daha zor olması, yüksek oksijen ve su buharı geçirgenlik, PLA'nın birçok ambalaj uygulamasını kısıtlamaktadır. Günümüzde biyoplastiklerin özelliklerinin geliştirilmesini ve özellikle su ve gazlara olan bariyer özelliklerin geliştirilmesini hedefleyen birçok araştırma çalışması sürdürülmektedir [51].

Biyobozunur sentetik polimer ailesinden olan PLA, biyobozunurluğu, elde edilebilirliği ve iyi mekanik özellikleri sayesinde tarım ve ambalaj alanlarında film uygulamalarında en çok ilgi çeken malzeme olmuştur [66].



PLA çevre faktörleriyle kolayca bozunduğundan gıda ürünleri için ambalaj malzemesi olarak ilgi çekmiştir. Nanoteknoloji bu polimerin birçok özelliğini değiştirmek için yeni ve benzersiz bir olasılık sunmuştur. Ambalaj malzemesi olarak düşünüldüğünde, oksijen, karbondioksit ve özellikle su buharı geçirgenlik çok önemlidir. PLA'ya yapılacak nanodolgu, modifiye edici ve uyumlaştırıcı katkıları ile bu özelliklerin geliştirilmesi mümkündür [14].

PLA'nın avantajı fiziksel özelliklerinin L- ve D- izomerlerinin kompozisyonunu ve proses koşullarını değiştirerek ayarlanabilmesidir. PLA yasal standartlara uygundur ve gıda ile temas amaçlı üretilebilir. PLA polimeri iyi aroma bariyeridir fakat gaz ve buharlara karşı iyi bariyer değildir. Bardak, kap, dondurma bardağı gibi genel uygulamalarda PLA kısa raf ömürlü gıdalar için ambalaj malzemesi olarak üretilmektedir. PLA "yeşil gıda ambalaj malzemesi" olarak büyüyen bir alternatif haline gelmiştir. PLA kapların perakende meyve ve sebze için kullanılacağı taze ürünler alanında yeni uygulamalar söz konusu olmuştur. Gelecek yıllarda PLA üretim ve tüketiminin artması beklenmektedir [71].

Ticari olarak elde edilebilir PLA ambalaj, polistirenden daha iyi mekanik özellik gösterir fakat PET ile benzer özelliklere sahiptir. Pazar araştırmaları PLA'nın ekonomik olarak uygun bir malzeme olduğunu göstermektedir. PLA'yı ambalaj malzemesi olarak kullanan ilk şirket Danone (Fransa) olmuştur. PLA, 1990'larda Alman pazarı için üretilmiştir ve yoğurt kaplarında kullanılmıştır. Fakat, bu kapların üretimi 2011 yılında hızlı bir şekilde durdurulmuştur. Danone Alman pazarı için daha başarılı yeni % 100 çürüyebilir kapları üretmeye başlamıştır. Son yıllarda sebze ve meyve gibi kısa raf ömürlü gıdaların ambalajlanmasında PLA'nın kullanımı bütün Avrupa, Japonya ve ABD'de artmıştır. Bugün PLA, çürüyebilir bahçe torbalarında bölgesel kompost programlarını teşvik için kullanılmaktadır. Bununla birlikte karton ve kağıt kaplamaları uygulaması fast-food ürünleri için sürdürülmektedir. Ancak, PLA'nın daha geniş bir pazara hitap etmesi için mekanik özellikleri, bariyer özellikleri ve ısıl direnç özellikleri gibi bazı kısıtlamalarının üstesinden gelinmesi gereklidir, bu sayede Pazar beklentilerini karşılayacak ve PLA'nın dünyada üretimi artacaktır. Bununla birlikte 2009'dan beri PLA için son trendler dayanıklı ve

biyobazlı (örneğin otomotiv için yalıtım, koltuklar ve inşaat için akustik, termal yalıtım gibi) uygulamalar olmuştur [70].

PLA'nın biyobozunurluğu ile ilgili yapılan çalışmalarda PLA'nın nanokil kompozitleri incelenmiş ve nanokillerin eklenmesiyle PLA'nın biyobozunurluğunun arttığı belirlenmiştir. Bunun nedeni killerin iyi derecede hidrofilik olmasıdır ve bu durum hidrolitik bozunma prosesini harekete geçirir. Aslında kilin varlığı polimer matrisin hidrofilikliğini artırır ve bu da malzeme içerisindeki dengede su miktarını artırır (çözünürlük). Bununla birlikte kil tabakaları kompozitte geçiş yolunun uzunluğunu artırarak, suyun polimere difüzyonunu azaltabilir (difüzyon katsayısı). Polimerde su geçirgenliği hem çözünürlük hem de difüzyon katsayısının ürünüdür ve sonuç olarak bu iki parametrenin değişimine bağlı olarak geçirgenlik artabilir veya azalabilir [66].

## 7. KARAKTERİZASYONDA KULLANILAN YÖNTEMLER

Bu bölümde çalışmada kullanılan tüm karakterizasyon yöntemlerine yer verilmiştir.

### 7.1. Kimyasal Yapı Karakterizasyonu

Çalışmada, elde edilen filmlerin kimyasal yapı karakterizasyonu titreşim spektroskopisi yöntemiyle yapılmıştır. Moleküler titreşim spektroskopisi, madde ile elektromanyetik dalganın karşılıklı etkileşimini inceler. Elektromanyetik dalgaların madde ile etkileşimi sonucu titreşim hareketinde değişme meydana gelir. Moleküllerin titreşim hareketleri İnfrared ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile incelenebilir. Bu yöntemlerle molekülün yapısal özellikleri olan moleküldeki bağların uzunluğu, bağlar arasındaki açılar ve molekül simetrisi ile ilgili bilgiler elde edilebilir. Eğer titreşim sırasında dipol momentte değişim meydana geliyorsa titreşim IR-aktiftir, polarizasyonda değişim meydana geliyorsa Raman-aktiftir. Molekül üzerine gönderilen elektromanyetik dalga soğrulduğunda, molekül ile elektromanyetik dalga arasında bir etkileşim ve bu etkileşim sonucunda, molekülün enerji düzeyleri arasında geçişler meydana gelir. Bu geçişler, soğrulan elektromanyetik dalganın enerjisine bağlı olarak spektrum bölgelerine ayrılır [72-74].

#### 7.1.1. FT-IR/ATR yöntemi

IR spektroskopisi, moleküllerin elektromanyetik spektrum görünür bölge ile mikrodalga bölgeleri arasındaki bölgede kendilerine özgü dalga boylarında absorpsiyon yapma özelliklerine dayanır. Bu spektroskopi dalında, infrared bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga, numune üzerine gönderilerek geçen (soğurulan) ışık incelenir. İnfrared ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğrulur. Soğurulan elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni ile molekülün elektriksel dipol momentinin etkileşimi incelenir. Kızılötesi ışınması, UV ve görünür bölge ışınması gibi elektronik geçişleri sağlayacak kadar yüksek enerjili değildir. Ancak moleküldeki dönme ve titreşim düzeyleri arasındaki geçişleri sağlayabilir.

Infrared (IR) spektroskopisi moleküllerdeki çeşitli bağların titreşim frekanslarını ölçer ve moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir [72,75-78].

Elektromanyetik spektrumun infrared bölgesi dalgasayısı  $12800-10 \text{ cm}^{-1}$  aralığındadır ve yakın, orta ve uzak olmak üzere ayrılmıştır. Orta-infrared bölgesi  $4000-200 \text{ cm}^{-1}$  aralığındadır ve birçok uygulamayı kapsar [78].

Absorpsiyon spektrumu dalgaboyu ( $\lambda$ )'nun absorbansa (A) karşı grafiğidir fakat IR bölgesi için genellikle dalgasayısı ( $\text{cm}^{-1}$ )'na karşı % geçirgenlik (transmittance) (% T) şeklinde gösterilir.

Geçirgenliğin absorbansla ilişkisi şöyledir [78];

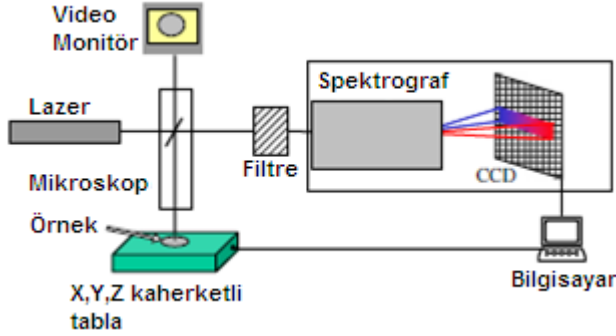
$$A = -\log T \quad (7.1)$$

FTIR spektrum örnekten IR radyasyonunun geçirgenliği veya yansımaları şeklinde elde edilebilir. Geçirgenlik ölçümlerinde IR ışını örnekten geçer ve kaynak ışının geçişine izin veren katı, sıvı ve gazlar için uygulanabilir. Yansıma (reflectance) ölçümleri ise IR radyasyonunun örnek üzerinde yansımalarına dayanır [78]. ATR tekniği toplam iç yansıma (total internal reflection) olayı olarak bilinir. Bu iç yansıma kristal yüzeyin dışına uzanan ve örneğin içinde kısa mesafe penetre olan bir dalga oluşturur [79]. ATR tekniği kalın, opak katı malzemeler için kolaylıkla uygulanabilir. [78].

### 7.1.2. Raman Spektroskopisi yöntemi

Raman spektroskopisi, infrared spektroskopisi gibi titreşim enerjisi üzerine kurulmuştur. Bir madde üzerine monokromatik bir ışın demeti gönderilir ve maddeden saçılan ışının spektrumu genellikle  $90^\circ \text{C}$  açıyla ölçülür. Raman tekniği şematik olarak Şekil 7.1'de gösterilmiştir. Frekansı gelen ışından farklı olan bu ışınlar Raman ışınları, gelen ışının frekansı ile bu ışınların frekansları arasındaki frekans farklarına ise Raman kaymaları denir. Bu farklar bir madde için karakteristiktir. Bu özellikten yararlanarak yapılan spektroskopiye Raman

spektroskopisi denir ve daha çok yapı analizinde kullanılır. Sir C.V. Raman, bu olayı ilk bulan fizikçidir ve 1928 yılında Nobel ödülü almıştır [80,81].



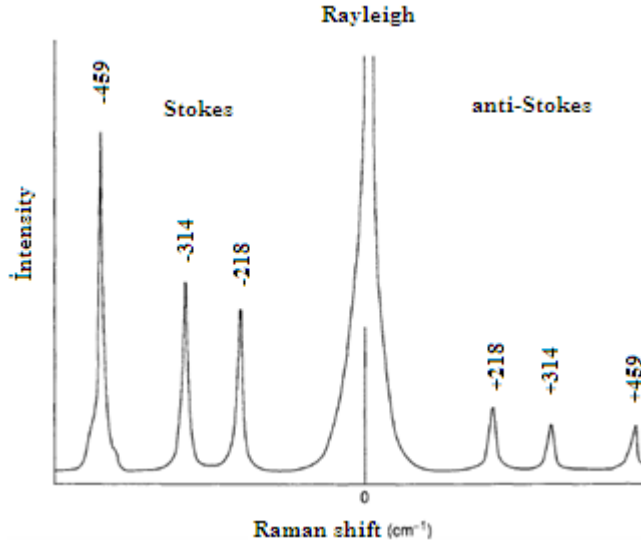
Şekil 7.1. Raman tekniğinin şematik gösterimi [82]

Raman sistemi tipik olarak 4 ana kısımdan oluşur.

- 1.Harekete geçirme kaynağı (lazer).
2. Örnek tutucu sistem ve ışık toplama optikleri.
3. Dalgaboyu seçicisi (filtre)
- 4.Dedektör (Fotodiod, CCD veya PMT) [82]

Raman spektroskopide ışın kaynağı olarak  $Ar^+$  (351.1-514.5nm) ve  $Kr^+$  (337.4-676.4 nm) lazerler kullanılıyor, son yıllarda Nd-YAG lazer (1,064 nm) Raman spektroskopide kullanılmaktadır [72].

Işık saçılması iki saçılma tipinden oluşur ve Şekil 7.2’de gösterilmiştir. Rayleigh saçılması olarak bilinen saçılma en yoğun formudur ve elastik saçılmadır, molekül ve gelen foton arasındaki enerji değişiminin sonucudur. Rayleigh saçılması tek bir pik verir ve titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez. Raman saçılması elastik olmayan saçılmadır ve incelenen malzemenin radyasyon ve titreşim veya dönme enerji seviyeleri arasındaki enerji değişimlerini içerir. Gelen foton ya enerji kaybeder (Stokes shift) ya da enerji kazanır (anti-Stokes shift). Raman spektra molekülün çeşitli titreşimsel veya rotasyonel modlarını inceleyerek molekülleri tanımlamaya yardımcı olur [81].



Şekil 7.2. CCl<sub>4</sub>'ün raman spektrumu [72]

Çalışmada Raman spektroskopisi biyobozunurluğu izlemek amacıyla kullanılmıştır.

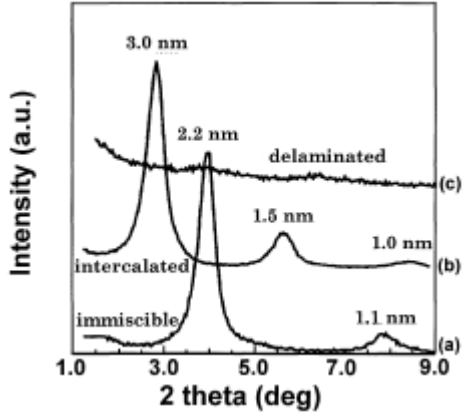
## 7.2. Kristal Yapı Karakterizasyonu

Bu çalışmada kristal yapı XRD yöntemi ile incelenmiştir.

### 7.2.1. X-Işını Kırınım (XRD) yöntemi

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için kırınım profilleri o kristali tanımlar. Nanokompozit yapısını araştırmak için çok kullanılan bir tekniktir.

X-ışını difraksiyon metodu ile toz veya kristal yapı analizi yapılabilmektedir. Günümüzde kullanılan modern X-ışını Kırınım (XRD) cihazları bilgisayar kontrollü olup, sonuçlar çok hassas bir şekilde tespit edilebilmektedir. Bir XRD analizinde sonuçlar şiddet-açı diyagramı şeklinde verilmektedir. Elde edilen sonuçlar, analiz edilen malzemenin mikro yapısı hakkında da ipuçları verir [83].



Şekil 7.3. Farklı XRD desenleri [84]

XRD analizi sonucunda kilin PLA matris içerisinde dağılımı durumu anlaşılabilir. Eğer polimer silikat tabakaları arasında giremiyorsa Şekil 7.3.a.'daki gibi faz ayrışık yapı oluşur, geleneksel mikrokompozitlerin özelliklerinden daha ileriye gidemez. Eğer matris polimer kil tabakalarının arasında girebiliyorsa 2 tip nanokompozitten söz edilebilir.

Şekil 7.3.b'de olduğu gibi interkale yapı oluşmuşsa, polimer zincirleri tabakalar arasında girmiş ve fakat düzenli çok tabakalı yapı devam etmektedir. Şekil 7.3.c'deki gibi eksfoliyasyon yapı oluşmuşsa silikat tabakaları matris içerisinde tamamen ve üniform olarak dağılmıştır [84-89].

Bu tip yapılar iki teknik ile tanımlanabilmektedir. XRD intercalated yapıyı tanımlamakta kullanılır. Bu tip nanokompozitlerde çok tabakalı yapıda tabakalar arası mesafe ölçülebilir. Tabakalar arası mesafe interkale yapılarda artar ve Bragg bağıntısına ( $\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ ,  $\lambda$ : X-ışını radyasyonu dalga boyu,  $d$ : tabakalar arası mesafe,  $\theta$ : ölçülen açı değeri) göre kırınım pikleri daha düşük açı değerlerine kayar. Eksfoliyasyon yapılar incelendiğinde XRD'de hiçbir kırınım piki görünmez çünkü tabakalar arasında çok fazla mesafe (8nm'den büyük) vardır. Bu durumda nanokompozit morfolojisini tanımlamakta TEM kullanılır [88-96].

### 7.3. Termal Karakterizasyon

Bu çalışmada termal karakterizasyon DSC yöntemiyle gerçekleştirilmiştir.

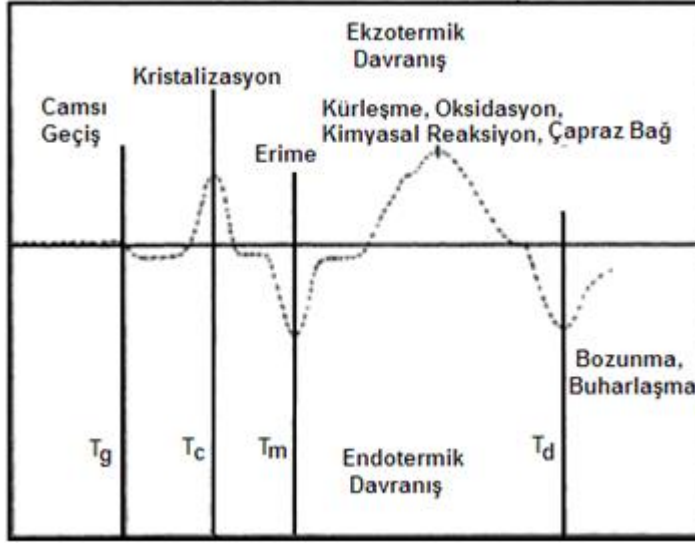
#### 7.3.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analizi

DSC yönteminde test edilen numune ve referansın sıcaklığını arttırmak için gerekli olan ısı miktarı, sıcaklığın zamana bağlı fonksiyonu olarak ölçülür. Numune ve referans test boyunca aynı hızda ısıtılarak, numunenin ve referansın üzerindeki ısı akışının hızı ölçülür ve karşılaştırılır. Ticari olarak kullanılan iki tip DSC vardır bunlar “power compensating DSC” ve “heat flux DSC” tipleridir [97]. Power Compensating DSC iki adet birbiriyle hemen hemen aynı olan ölçüm hücresi içerir, bunlardan biri numune diğeri ise referans içindir. İki hücre de ayrı ayrı ısıtıcılarla ısıtılır ve sıcaklıkları iki ayrı sensörle ölçülür. İki hücrenin sıcaklıkları zamanın fonksiyonu olarak lineer olarak değişir. Heat flux DSC tipinde, numune ve referans hücrenin sıcaklıklarını artırmak için tek bir ısıtıcı kullanılmaktadır. Örnekte ekzotermik veya endotermik etkiler varken meydana gelen sıcaklık farkları programlanan sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülür [98].

Genel DSC eğrisi Şekil 7.4’te verilmiştir, bu eğriden DSC yöntemi ile hangi bilgilere ulaşılabileceği görülmektedir. DSC, polimer araştırmalarında üç farklı deney için kullanılabilir:

- i) Camsı geçiş sıcaklığının ( $T_g$ ) tespiti
- ii) Erime ( $T_m$ ) /Kristalizasyon ( $T_c$ ) sıcaklıklarının tespiti ve ısı değerlerinin ( $H_m$  ve  $H_c$ ) belirlenmesi için
- iii) Kimyasal tepkimesi devam eden sistemleri araştırmak için [98].





Şekil 7.4. Genel DSC eğrisi [97]

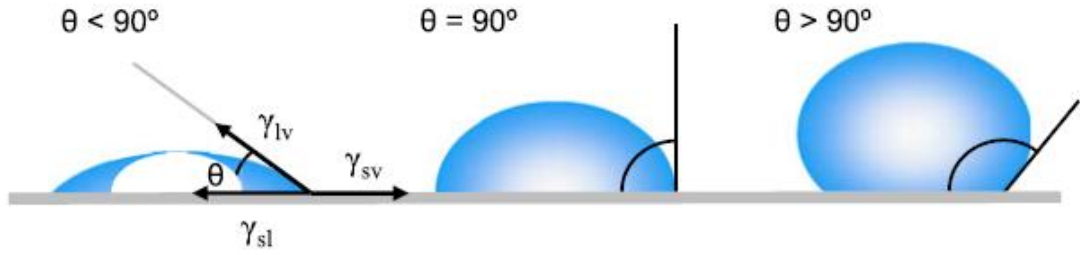
#### 7.4. YüzeY Karakterizasyonu

Çalışmada yüzeY karakterizasyonu Temas Açı analizleri ve AFM yöntemleri kullanılarak yapılmıştır.

##### 7.4.1. Temas Açı Analizi ile yüzeY karakterizasyonu

Gıda maddesinin ambalajının taşıdığı özellikler gıdanın kalitesine, görünümüne ve raf ömrüne etki eden önemli bir parametredir. Birçok ambalaj malzemesi hidrofobiktir ve düşük yüzeY enerjisine sahiptir, bu sayede gıdayı dış etkenlerden daha iyi koruyabilir [99].

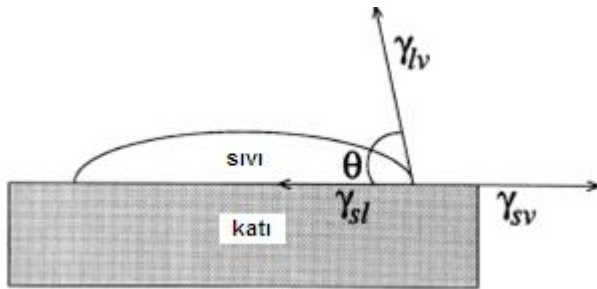
Temas açI analizi ile ıslanabilirlik hakkında bilgi edinilebilir. 90 °C'den büyük açılar düşük ıslanabilirlik, küçük açılar ise fazla ıslanabilirlik değerlerini ifade etmektedir (Şekil 7.5) [100].



Şekil 7.5. Pürüzsüz homojen yüzeye damlatılan sıvının temas açısı (katı-buhar  $\gamma_{sv}$ , katı-sıvı  $\gamma_{sl}$  ve sıvı-buhar  $\gamma_{lv}$  olarak gösterilmiştir) [100]

Eğer bir su damlası hidrofobik veya kısmen ıslanabilir bir katı yüzeyine bırakılırsa, damla yüzeye tamamen yayılmaz [101]. Bu katının yüzey gerilimini temas açısı yardımıyla hesaplama işlemi Young tarafından 1805'te geliştirilmiş bir bağıntıya dayanır (Eşitlik 7.1). Sıvı damlasının katı yüzeyindeki temas açısı üç arayüzey geriliminin etkisinde olan damlanın mekanik denkleği ile tanımlanır (Şekil 7.6). Eşitlik 7.1'de katı-buhar  $\gamma_{sv}$ , katı-sıvı  $\gamma_{sl}$  ve sıvı-buhar  $\gamma_{lv}$  olarak verilmiştir. Ayrıca  $\theta_Y$  tespit edilen temas açının yerleştirileceği Young temas açısı değeridir [102,103].

$$\gamma_{lv} \cos\theta_Y = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (7.1)$$



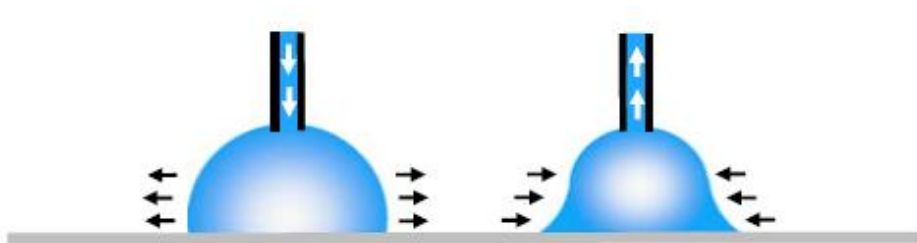
Şekil 7.6. Temas açısı sisteminde damlacığın şematik gösterimi [102]

Young denkliği belli bir sıvı-katı sistemi için uygulandığında üç termodinamik parametreden ( $\gamma_{sv}$ ,  $\gamma_{sl}$  ve  $\gamma_{lv}$ ) tek bir yüzey gerilim değeri elde edilir. Pratikte yarı kararlı sistemde gözlemlenen temas açısı değeri  $\theta_Y$ 'ye eşit değildir. Islanma olayı statik durumdan daha karmaşık bir durumdur. Bir sıvı yüzeye damlatıldığında ıslanabilirliğini belirlemek amacıyla statik temas açısı değeri ölçülür. Fakat ıslanma

özelliğini belirlemek için statik temas açısı yeterli değildir. Eğer üç fazlı temas sistemi hareket halindeyse bu durumda dinamik temas açısı kavramı ortaya çıkar. Dinamik temas açısı ölçüm yönteminde ise ilerleyen ve gerileyen açı ölçümü gibi 2 kavram öne çıkmaktadır. İlerleyen açı ölçümünde şırınga ucu damlacık içerisinde ölçüm boyunca kalmaktadır. Damlacık boyutu yeterince arttıktan sonra temas açısı değeri maksimum değerinde sabit kalır ve ilerleyen temas açısı,  $\theta_a$  (advancing angle) değeri belirlenir [100]. Bir sıvı damlası katının yüzeyine bırakıldığında anda katının o bölgesindeki girintilere hapsolan havanın engellemesi ve yayılan damlanın katı yüzeyi ile ilk karşılaştığı anda uğradığı yüzey gerilimi değişiklikleri nedeniyle hızlı bir yayılım gösteremez. Bir süre sonra yayılması bitmiş ve termodinamik dengeye ulaşmış olan bu sıvı damlasından enjektörle sıvı çekildiğinde katı-sıvı arasındaki gözenekler sıvı ile dolmuş ve yüzey gerilim değişimleri gerçekleşmiş olduğundan sıvı damlası yüzeye daha iyi yayılır ve daha küçük bir temas açısı oluşur. Sıvının bu aşamada verdiği temas açısına gerileyen temas açısı,  $\theta_r$  (receding angle) denir [100,104]. Gerileyen açı yönteminde ise damlacık boyutunun azalmasına bağlı olarak ölçümler alınmaktadır (Şekil 7.7). Dinamik temas açısı farklı hızlarda ölçülebilir, çok düşük hızlarda statik temas açısı değeriyle eşit olması beklenmektedir. İlerleyen ve gerileyen açı değerlerinin arasındaki fark temas açısı karmaşası (hysteresis, H) olarak adlandırılır [100].

$$H = \theta_a - \theta_r \quad (7.2)$$

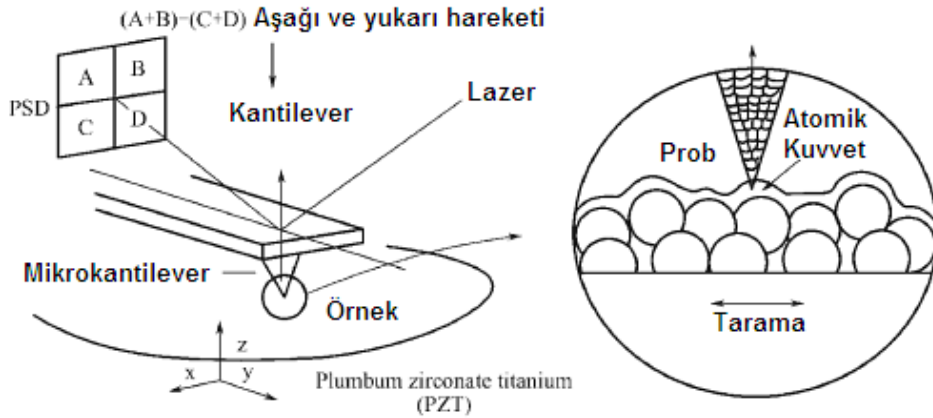
Dinamik temas açısı yönteminde, temas açısı karmaşası (hysteresis) kavramı, katı yüzeyin pürüzlülüğü ve heterojenliği nedeniyle ortaya çıkar [102,105,106].



Şekil 7.7. İlerleyen ve gerileyen temas açısı değerlerinin belirlenmesinin şematik gösterimi [100]

### 7.4.2. Atomik Kuvvet Mikroskopi (AFM) yöntemi ile yüzey karakterisyonu

Atomik Kuvvet Mikroskobu atomları ve atomik seviyedeki etkileşimlerini araştırmak için kullanılan bir yöntemdir. AFM prensibi yaklaşan iki cisim arasındaki etkileşim kuvvetine dayanır [107]. Atomik boyutlara kadar sivriltilmiş bir tip yardımıyla, yüzeyin yüksek çözünürlükte, üç boyutlu görüntülenmesini sağlar. Görüntüleme, tip ucunun (kantilever) yüzey ile etkileşiminin incelenmesi sonucunda gerçekleştirilir. Değişik amaçlar için farklı kantilever kullanılır. Taramalı alan mikroskobunda üç farklı teknik kullanabilmektedir. Bunlar; kantileverin yüzeye temas ettirilerek uygulandığı temas yöntemi (contact mode), kantileverin yüzeye temas etmediği temassız yöntem (non-contact mode) ve kantileverin yüzey üzerinde z yönünde salınımı ile uygulanan vurma yöntemidir (tapping mode) [108].



Şekil 7.8. AFM prensibinin şematik gösterimi [107]

Şekil 7.8'de görüldüğü gibi AFM yönteminde örnek seramik kısma yerleştirilir. Örnek 0,1 nm hassasiyetle x, y ve z doğrultusunda hareket ettirilebilir. Örnek ve prob arasındaki atomik etkileşimi tespit etmek için örneğe yaklaştırılacak olan prob önce bükme kolunun sonunda sabitlenir. Bükme kolu hareketi PSD (position sensitive director) tarafından lazerin yansıması sayesinde algılanır. Tarayıcının bükme kolu üzerinde z doğrultusundaki hareketi ile örnek x ve y yönlerinde taranarak örnek yüzeyinin morfolojik haritası elde edilir [107].

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), yüzey topografisini angstrom (Å) seviyesinden 100-150 µm'ye kadar ölçümünü alabilen bir tekniktir. Numunenin yüzey pürüzlülüğü, numune yüzeyindeki kusur tipleri ve kusur yoğunluğu hakkında AFM yüzey topografisinden bilgi edinilebilir. Bu teknik incelenecek malzemenin elektriksel iletken olmasını gerektirmez. Benzer amaçlar için kullanılan diğer teknikler (SEM, TEM) gibi vakum gerektirmez, hava ve sıvı ortamında çalışabilir. Düşük maliyetli ve hızlı ve bir tekniktir. Ayrıca numune hazırlığı gerektirmez ve yüzeye zarar vermez. AFM'nin çözünürlüğü SEM'den daha iyidir. Görüntü boyutları (tarama alanı ve derinlik), görüntü kalitesinin ucun eğrilik yarıçapıyla sınırlı olması ve piezoelektrik malzemedeki etkilenmesi AFM tekniğinin önemli dezavantajlarıdır [109].

## **7.5. Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi**

Çalışmada elde edilen filmlerin viskoelastik özellikleri DMA yöntemi ile incelenmiştir.

### **7.5.1. DMA (Dynamic Mechanical Analysis) yöntemi**

Bir malzeme üzerine bir yük uygulandığında, deforme olur. Eğer malzeme ideal elastik bir malzeme ise, yük kaldırıldığında deformasyon yok olur. Elastik deformasyon uygulanan yük ile doğru orantılı ve gecikmeksizin olur. Fakat bazı malzemelerde, örneğin polimerlerde, deformasyon doğrusal değildir ve gecikmeli gerçekleşir. Elastik davranışın zıttı viskoz davranıştır. İdeal viskoz bir malzemedeki deformasyon hızı yük ile doğru orantılıdır. Polimer gibi bazı malzemeler, hem elastik hem de viskoz davranış gösterirler ve bu tür malzemeler viskoelastik malzemeler olarak adlandırılır. DMA, malzemelerin üzerine belirlenen bir frekansta artıp azalan yük motoru kullanarak, malzemelerin viskoelastik özelliklerini ölçer. Malzemelerin dinamik viskoelastik özellikleri, örneğin  $G'$  ve  $G''$ , gerilim ve gerinim dalga şekilleri üzerindeki  $\sigma_0$ ,  $\epsilon_0$  ve  $\delta$  değerlerinden hesaplanabilir. Dinamik Mekanik Analiz (DMA), numune üzerinde deformasyon döngüsünün sıcaklığın fonksiyonu olarak uygulandığı bir tekniktir. DMA sonuçları üç temel parametre ile açıklanır. (a)

depolama (storage) modülü ( $G'$ ), deformasyona karşı elastik tepki ile ilgilidir; (b) kayıp (loss) modülü ( $G''$ ), deformasyona karşı plastik tepki ile ilgilidir; (c) kayıp modülünün depolama modülüne oranı ise sönümü ( $\tan d$ ) verir,  $G'/G''$  oranı camı geçiş sıcaklığı gibi moleküler mobilite geçişlerini belirlemeye yardımcı olur. Camı geçiş sıcaklığını gösteren en hassas yöntemlerden biri DMA'dır. DMA analizinde ölçülen depolama modülünde görülen hızlı azalış (sıcaklık-log modül grafiği) ve aynı zamanda  $\tan d$  eğrisinde görülen tepe noktası  $T_g$ 'yi gösterir. DSC yöntemine göre, DMA daha hassas ve doğru  $T_g$  sonuçları verir [5,85,88].

DMA, özellikle DSC ile gözlenemeyen düşük enerji geçişlerine hassas olan malzemelerin morfolojilerinin araştırılmasında kullanılan bir yöntemdir. Bu düşük enerji geçişlerinin çoğu zamana bağlıdır ve mekanik salınım frekansları kullanılarak bunların kinetik doğası incelenebilir. DMA iki türlü uygulanabilir, ilkinde bir başlangıç kuvveti uygulanır ve örnek sıcaklığı taranırken serbest salınımlar görüntülenir veya salınım kuvveti sürekli uygulanarak sıcaklık taraması ve salınımların görüntülenmesi birlikte yapılır [110,111].

## 7.6. Ambalaj Malzemelerinde Geçirgenlik

Bir gıda ambalaj malzemesinde gıdanın korunması, saklanması, raf ömrünün uzatılması için kütle transfer olayı çok önemlidir. Oksijen, karbondioksit, azot ve su buharı gibi gazların gıda kalitesini etkilediği bilinmektedir. Bu gazlar gıda maddesinde ekşime, olgunlaşma, hidrasyon/dehidrasyon gibi olaylara neden olurlar, bu da raf ömrünü etkiler. Ambalaj endüstrisinde oksijen geçirgenlik ve su buharı geçirgenlik özellikleri ambalaj malzemesinin performansını belirlemek için çok kullanılan parametrelerdir [112].

Gazların polimerden geçişi iki basamaklı bir olaydır. İlk basamakta, gaz molekülleri polimer film yüzeyinde çözünür, ikinci basamakta çözülmüş moleküller polimer yapı içinden geçerek diğer yüzeyde serbest kalırlar. Bu geçişi sağlayan termodinamik kuvvet gazın yoğun bulunduğu tarafta konsantrasyonun fazla olmasıdır ve polimer filmin kesiti boyunca konsantrasyon farklılığı meydana gelmesidir. Çözülmüş gaz

moleküllerinin gözeneksiz polimer bir filmdeki geçişi Fick kanununa uygundur ve aşağıdaki eşitlikle verilir [113].

$$N_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} \quad (7.3)$$

$N_A$  = A gazının akışı (kmol A/m<sup>2</sup>.s)

$D_{AB}$  = difüzyon katsayısı (m<sup>2</sup>/s)

$C_A$  = A gazının konsantrasyonu (kmol A/cm<sup>3</sup>)

$z$  = filmin kesit uzunluğu (m)

Eşitlik 7.3'te toplam konsantrasyonun değişmediği kabul edilerek A gazının konsantrasyon değişimi aşağıdaki gibi verilebilir.

$$c_A = c \cdot \chi_A$$

$$dc_A = c \cdot d\chi_A \quad (7.4)$$

$c$  = toplam konsantrasyon (kmol/cm<sup>3</sup>)

$\chi_A$  = A gazının karışımdaki mol kesri

7.4 numaralı eşitlik, Eşitlik 7.3'te yerine konulduğunda ve difüzyon katsayısının konsantrasyondan bağımsız olduğu varsayılarak her iki tarafın integrali alınır;

$$N_A \int_{z=0}^{z=L} dz = -cD_{AB} \int_{\chi_{A1}}^{\chi_{A2}} d\chi_A \quad (7.5)$$

$$N_A = cD_{AB} \frac{(\chi_{A1} - \chi_{A2})}{L} \quad (7.6)$$

Toplam konsantrasyon ile gazın kısmi basıncı arasındaki denge ilişkisi Henry yasası ile verilir.

$$c = Sp \quad (7.7)$$

$p$  = gazın kısmi basıncı (Pa)

$S$  = çözünürlük katsayısı veya Henry sabiti (kgmol/cm<sup>3</sup>.Pa)

7.9 numaralı eşitlik 7.8 numaralı eşitlikte yerine konursa;

$$N_A = D_{AB} S P \frac{(\chi_{A1} - \chi_{A2})}{L}$$

$$N_A = D_{AB} S \frac{(P_{A1} - P_{A2})}{L} \quad (7.8)$$

Geçirgenlik katsayısı (P); çözünürlük katsayısı (S) ve difüzyon katsayısının (D) çarpımına eşit olduğundan aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$P = DS \quad (7.9)$$

$$P = \text{Geçirgenlik katsayısı} \frac{(cm^3(STP).cm)}{cm^2.s.Pa}$$

7.11 numaralı eşitlik 7.10 numaralı eşitlikte yerine konulursa:

$$T = P \frac{(P_{A1} - P_{A2})}{L} = P \frac{\Delta P}{L} \quad (7.10)$$

$$T = \text{transmisyon(geçirgenlik)} (cm^3/m^2.s)$$

Transmisyon (geçirgenlik), birim zamanda birim alandan geçen gaz miktarıdır ve aşağıdaki eşitlikle de ifade edilebilir:

$$T = \frac{Q}{A.t} \quad (7.11)$$

$$Q = \text{geçen gaz miktarı} (cm^3)$$

$$A = \text{gaz geçişinin olduğu film alanı} (m^2)$$

$$t = \text{zaman (saat)}$$

7.10 ve 7.11 numaralı eşitlikler birbirine eşitlenirse

$$\frac{Q}{A.t} = P \cdot \frac{\Delta p}{L} \quad (7.12)$$

7.12 numaralı eşitlikte P yalnız bırakılırsa 7.13 numaralı eşitlik elde edilir.

$$P = \frac{Q.L}{A.t.\Delta p} \quad (7.13)$$



Sıcaklığa bağlı olarak geçirgenlik katsayısındaki değişim Arrhenius eşitliği ile verilebilir.

$$P = P_0 \cdot e^{\frac{-E_p}{RT}} \quad (7.14)$$

$E_p$ =Aktivasyon enerjisi(kJ/mol)

$P$ =Geçirgenlik katsayısı( $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ )

$P_0$ =Geçirgenlik sabiti (birimsiz)

$R$ =İdeal gaz sabiti( $\text{N} \cdot \text{m}/\text{kg} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}$ )

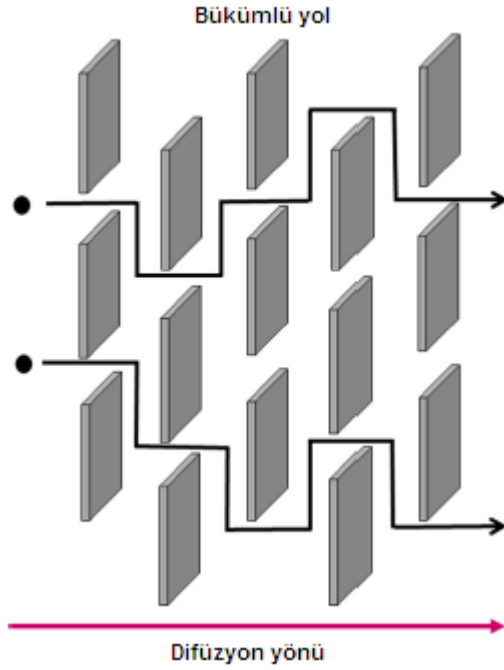
$T$ =Mutlak sıcaklık(K)

7.14 numaralı eşitlik aşağıdaki şekilde yazıldığında ve  $\ln P$  değerleri  $1/T$  değerine karşı çizildiğinde doğrunun eğiminden  $E_p$  ve doğrunun y eksenini kestiği noktadan ise  $P_0$  değeri elde edilir.

$$\ln P = \ln P_0 - \frac{E_p}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (7.15)$$

### 7.6.1. Polimer/kil kompozitlerde geçirgenlik

Bariyer özellikleri saf haldeki filmin performansına, katkı malzemesinin boy/en oranına ve yüzey alanına bağlı olarak değişim gösterebilmektedir. Eğer katkı malzemesi matris içinde iyi dağılım göstermişse partiküller matris içinde bükümlü bir yol oluşturarak oksijen moleküllerinin filmde geçmesi için engel oluşturur (Şekil 7.9). Bükümlü yol (tortuous pathway) teorisi, gaz molekülünün, kil malzeme nedeniyle saf haldeki matristen çok daha karmaşık bir yol ile karşılaşması temeline dayanır. Bükümlü yol derecesi geometrik etkilere, matris ile etkileşim ve dağılıma durumuna bağlı olarak değişir [114,115].



Şekil 7.9. Bükümlü yol teorisinin şematik gösterimi [116]

Polimer/kil kompozitlerde, matrise eklenen kil nedeniyle meydana gelen bükümlü yolun etkisi ile geçirgenlik azalır. Bununla ilgili olarak Nielsen tarafından bir model geliştirilmiştir. Nielsen eşitliği Eşitlik 7.16.'te verilmiştir [116].

$$\frac{P_c}{P_m} = \frac{1-V_f}{1+(\frac{L}{2D})V_f} \quad (7.16)$$

Burada;

$P_c$  = Polimer kompozitin geçirgenliği

$P_m$  = Saf polimerin geçirgenliği

$V_f$  = Dolgu malzemesinin hacim fraksiyonu

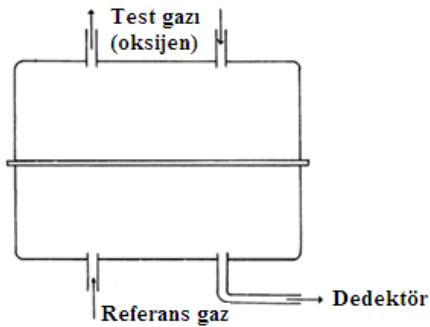
$L/D$  = Dolgu malzemesinin boy/en oranı

### 7.6.2. Oksijen Geçirgenlik testi

Ambalaj malzemelerinin gaz ve buharlara karşı bariyer özelliği, kullanılan malzemenin geçirgenlik özelliğiyle ilgilidir. Ambalaj malzemeleri gaz ve buharların

taşınmasını engellemelidir çünkü gıda maddesi dış ortamla etkileşim halinde olursa kalite ve raf ömrü düşer. Oksijen geçirgenlik ambalaj filmleri için önemli bir özelliktir. Ambalajlı gıdada en çok karşılaşılan kalite kaybı nedeni içeriğin okside olmasıdır. Oksijen gıdalarla güçlü ve tersinmez olarak etkileşir. Bu nedenle gıda maddelerinin oksijenden korunuyor olması ambalajlama için en önemli gerekliliktir. Fazla miktarda hidrojen bağı bulundurmaları nedeniyle biyobozunur filmler hidrofilitir ve bu nedenle oksijen gibi polar olmayan maddelere karşı iyi bariyer özellik sergilerler, fakat bu hidrofilitik onların oksijen bariyer özelliğini neme çok fazla bağı kılar. Bu nedenle nem miktarı arttıkça bu malzemelerin de gaz geçirgenliği artar [114].

Delikli olmayan bir bariyer tabakadan gaz geçiş hızı yüzeyin diğer tarafına geçen bu gazın kısmi basıncının fonksiyonudur. Gaz geçiş hızı örneğin birim alanından diğer yüzeyine geçen gazın hacmi olarak ifade edilir. Şekil 7.10'de gaz geçirgenlik test hücresi şematik olarak gösterilmiştir. Test edilecek örnek hücreyi ikiye bölecek şekilde hücrenin ortasına yerleştirilir. Hücrenin alttaki kısmından sürekli olarak oksijen gönderilir ve üstten de vakum uygulanır. Hücre dengeye gelene kadar kontrollü atmosferde tutulur ve hücrenin üst kısmı izole edilir. Örneği geçen gaz nedeniyle olan basınç artışı bir basınç ölçer ile ölçülür ve birim zamandaki artış kaydedilir. Konsantrasyon farkına dayanan ölçümlerde test gazı ve referans gaz olmak üzere iki farklı gaz kullanılır. Konsantrasyon değişimleri kromatografik yöntemle ölçülebilir [117].

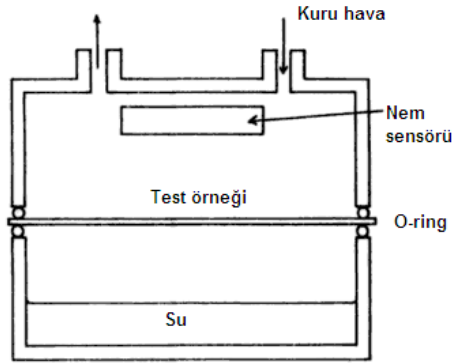


Şekil 7.10. Oksijen gaz geçirgenlik test hücresi şematik gösterimi [117].

### 7.6.3. Su Buharı Geçirgenlik testi

Su buharı geçirgenliği bütün ambalaj malzemeleri için önemlidir. Özellikle gıda ambalaj malzemeleri için gıda maddesinin dış etkenlerden korunabilmesi açısından önem taşımaktadır. Su buharı mikroorganizma faaliyetlerini etkilemesi nedeniyle gıdanın bozunmasına neden olmakta ve gıdada besin değeri ve kalite kaybına yol açmaktadır [3].

Şekil 7.11’de su buharı test hücresinin şematik gösterimi verilmiştir. Hücrenin alt kısmında doymuş havayı sağlamak için su bulunmaktadır. Test örneği hücrenin ortasında plastik halkalarla tutturulmuştur. Hücre sıcaklık kontrollüdür. Hücrenin üst kısmında nem sensörü bulunmaktadır ve sensör hava püskürtmesi ile kurutulmaktadır. Tamamen kuruduğunda hava giriş ve çıkış tüpleri kapatılır. Bu durumda üst tarafın bağıl nemi sadece test örneğinden su buharının geçişi ile artabilir. Zamanla bağıl nemdeki artış su buharı geçirgenlik hızı olarak kaydedilir [117].



Şekil 7.11. Su buharı geçirgenlik hücresi şematik gösterimi [117].

### 7.7. Gıda ile Temas Eden Malzemelerde Migrasyon

Gıda üretiminde kullanılan makineler ve borular, kağıt-karton, metal tenekeler, contalar ve ambalaj filmleri gibi gıda ile temas eden her türlü malzemeden gıda maddesine düşük molekül ağırlıklı bileşikler transfer olabilir. Ambalaj

malzemelerinden kaynaklanan potansiyel migrantlar; monomer kalıntıları, oligomerler, çözücüler, yan ürünler ve hammaddeden gelebilecek safsızlıklar olabilir. Bununla birlikte birçok antioksidanlar, stabilizatörler, plastikleştiriciler, katalizörler, yapıştırıcılar, kayganlaştırıcılar gibi katkı malzemeleri de ambalaj malzemesinden gıda maddesine göç edebilir. Bunlardan bazıları endokrin bozucu veya karsinojenik etki göstererek insan hayatını olumsuz etkileyebilir [118].

Bu kimyasalların hepsi için gıdaya belirli oranda bulaşabilme tehlikesi vardır. İnsan sağlığını korumak ve herhangi bir bulaşanı önleyebilmek için plastik materyaller TGK 2013/34 tebliğine göre üç tip migrasyon limiti kullanılmaktadır [119]:

- a) Toplam migrasyon limiti (TML) (OML- Overall Migration Limit): Madde veya malzemedan gıda benzerine geçen uçucu olmayan maddelerin izin verilen maksimum miktarı [119]
- b) Toplam spesifik migrasyon limiti (SML(T)) (SML(T)- Total Specific Migration Limit): Belirtilen maddelerin kısmi miktarlarının toplamı olarak ifade edilen ve gıda veya gıda benzerine geçen, belirtilen maddelerin toplamı için izin verilen maksimum miktarı [119]
- c) Spesifik migrasyon limiti (SML) (SML- Specific Migration Limit): Madde veya malzemedan gıdaya veya gıda benzerine geçen belirli bir maddenin izin verilen maksimum miktarı [119]

SML her bir maddenin kendi toksikolojik değerlendirmesi yapılarak belirlenir. Bir maddenin tolere edilebilir günlük alımı (TDI) mg/kg vücut ağırlığı üzerinden hesaplanarak spesifik migrasyon limiti tespit edilir. Bu sistem 60 kg olan bir kişi tarafından 1 kg gıda tüketildiğini varsayar [118].

Plastik madde ve malzemelerin bileşenlerinin gıdaya geçiş miktarlarının sınırlaması için ülkemizde TGK 2013/34 tebliği Ek-1'de verilen spesifik migrasyon limitleri tablosundan yararlanılmaktadır. TGK 2013/34 tebliğine göre plastik madde ve

malzemelerin bileşenlerinin gıda benzerlerine geçişi, gıda ile temas eden yüzeyin her desimetrekaresi için 10 miligramı ( $10 \text{ mg/dm}^2$ ) geçmemelidir. Migrasyon değeri, gıdanın her kilogramı için  $6 \text{ dm}^2$ 'lik yüzey/hacim oranı uygulanarak "mg/kg" olarak ifade edildiğinde migrasyon değeri  $60 \text{ mg/kg}$ 'ı geçmemelidir [119]

### **7.7.1. Ambalaj yapısının migrasyona etkisi**

Ambalajdan kaynaklanan kimyasal migrasyon insan sağlığını, gıda kalitesini ve duyuşal özelliklerini etkilemektedir. İyi bir ambalaj olası tüm kullanım durumları göz önünde bulundurularak üretilmelidir ve insan sağlığına zarar verecek, gıdanın niteliğinde herhangi bir değişikliğe neden olacak ya da organoleptik karakterinde değişim yaratacak ve herhangi bir maddenin gıdaya geçişine izin vermeyecek özelliklerde olmalıdır.

Gıda maddesinden ambalaj malzemesine olan migrasyon değerini kontrol edebilen faktörler vardır. Bunlar;

#### Migrasyonun artması

- Temas süresi
- Temas sıcaklığı
- Ambalaj içindeki kimyasal madde miktarı
- Temas yüzey alanı
- Gıda içeriği

#### Migrasyon azalması

- Ambalaj içindeki büyük molekül ağırlığına sahip molekül
- Kuru ve dolaylı temas
- İnert ambalaj malzemesi
- Bariyer tabakanın bulunması [120]

Migrasyonun hızı; migrantın büyüklüğü, polimerin ve gıdanın özellikleriyle ve sıcaklıkla belirlenir. Migrantlar polimer molekülleri arasındaki boşluktan geçiş yaparlar. Bu nedenle migrasyon hızı migrantın boyutuna, şekline ve boşlukların büyüklüğüne ve sayısına bağlıdır.  $T_g$  altında polimer molekülleri katıdır ve migrantın yeterli boşluğu bulması zordur.  $T_g$  üstünde polimer molekülleri esnektir ve bu da yüksek migrasyona neden olabilir. Eğer sıcaklık yükselirse esneklik artar bu da migrasyonda artışa neden olur. Polarite ve çözünürlük polimer, migrant ve gıda arasındaki etkileşimi belirlediğinden migrasyonu etkiler. Apolar polimerlerdeki (LDPE, PP, PS) apolar katkı maddeleri, polar gıda simulantlarıyla (distile su, %3 asetik asit) etkileştiğinde, % 95 etil alkol veya izo-oktan ile etkileştiğinden daha az migrasyon verirler. Eğer simulantın kendisi polimerle uyumluysa polimer tarafından absorblanabilir. Gıda ile durum simulantlarla olduğundan daha karmaşıktır ve henüz açıklığa kavuşturulamamıştır [121].

### **7.7.2. Nanomalzemelerin gıda ambalajında kullanımı ve sağlık üzerinde etkisi**

Gıda ambalaj uygulamalarını da içeren nanoteknoloji uygulamalarının 2015 yılı itibariyle % 19 seviyelerine ulaşacağı tahmin edilmektedir [122]. Nanopartiküllerin ambalaj malzemelerinden gıda maddesine migrasyonu bu nedenle önemli bir konudur. Nanopartiküllerin organizmaya penetrasyonu 3 yolla mümkündür: yeme, soluma ve ciltten penetrasyon. Bilimsel çalışmalar serbest nanopartiküllerin hücre bariyerlerini aşabildiğini göstermektedir. Bu nedenle direk nanopartiküllere maruz kalmak insanlar için risk oluşturmaktadır. Literatürde nanopartiküllerin migrasyonu ile ilgili yapılmış çok az çalışma vardır. Bir çalışmada killerin PET şişelerden migrasyonu ele alınmıştır. Başka bir çalışmada PP gıda konteynirlerinden gıdaya nano gümüş partiküllerinin migrasyonu incelenmiştir. Bu konuda yapılmış çalışmalar sınırlıdır ve insan sağlığına etkisinin incelenmesi gerekmektedir. Nanopartiküller vücuda girdiğinde ne olacağı ile ilgili çok az şey bilinmektedir. Nanopartiküller kan dolaşımına katıldığında dalak ve karaciğerin zarar gördüğü bilinmektedir [123-125].

Nanoteknoloji ile üretilmiş bir gıda ile temas eden ambalaj malzemesinden gelecek her risk ambalajdan nano malzemenin migrasyonu ile ilgilidir. Konu ile ilgili yapılan çok az deneysel ve model çalışması olsa da çalışmalarda genellikle nano partikül geçişinin hiç olmadığı ya da çok az olduğu rapor edilmiştir. Eğer bir nano malzeme göçü varsa, bunun nano malzemenin boyutunun çok küçük olması, polimer matrise iyi bağlanamaması veya düşük dinamik viskoziteli polimer olması gibi tahminler modelleme çalışmalarında yapılmıştır. Bu durum nano malzemelerin güvenilirliğini azaltmakla birlikte daha çok çalışma yapılmasının gerekliliğini ortaya koymuştur [122].

### **7.8. Biyobozunurluk**

ASTM'ye göre, biyobozunur plastik, bakteri, mantar, yosun gibi doğal olarak ortaya çıkan mikroorganizmaların faaliyetleri nedeniyle bozulan plastiktir. Kompostlanabilen plastik, diğer bilinen kompostlanabilen malzemeler ile uyumlu bir oranda karbondioksit, su, inorganik bileşikler ve biyokütle üretmek için kompostlama sırasında biyolojik süreç tarafından bozunmaya maruz kalan plastiktir ve görülebilen herhangi bir ayırt edilebilir ya da toksik atık bırakmaz. ASTM ve ISO tarafından geliştirilen standartlar, kompostlama (ASTM D5338 ve ISO 14885-1), anaerobik sindirim (ASTM D5511 ve D5526 ve ISO 15985), atıksu (ASTM D5210 , D5271 ve ISO 14853) gibi farklı ortamlarda bozunabilen plastiklerin bozunabilirliğini ölçmek için kullanılır. ASTM D6400 plastik malzemelerin kompostlanabilirliğini ve standart spesifikasyonlarını, ASTM D5338 test metodunu ve biyobozunur plastikler için terminolojileri gösterir. ASTM D5338, biyobozunurluğu polimerin içindeki organik karbonun (CO<sub>2</sub>) toplam mineralizasyonu ile ilişkilendiren simüle edilmiş ya da kontrollü kompost koşulları altında biyobozunur plastiklerin biyobozunurluğunu ölçmek için kullanılan yöntemi verir. Tek polimer (homopolimer ya da rastgele kopolimer) içeren materyaller için % 60 ve daha yüksek mineralizasyon değeri, malzemenin biyobozunur olduğunu doğrular ve ileri ekotoksisite testleri, malzemenin kompostlanabilir olduğunu doğrulamak için ASTM D6400 ile uyumlu yürütülür. Biyobozunma ile ortaya çıkan CO<sub>2</sub> miktarı, asit-baz titrasyonu kullanılarak ya da kızılötesi veya gaz kromatografi



gibi direk ölçme yapılarak belirlenebilir. ISO 14855-1 de ASTM D5338 ile bezerdir, fakat ISO 14855-1 'e göre bilinmeyen bir biyobozunur malzemenin mineralizasyonu, biyobozunurluğu kanıtlanabilecek referans materyal için elde edilen değerin % 90'ı olmalıdır. Her iki metotta da, biyobozunurluk ile ortaya çıkan CO<sub>2</sub> miktarı, asit-baz titrasyonu kullanılarak ya da kızılötesi ya da gaz kromatografi gibi direk ölçme yapılarak belirlenebilir [126].

ISO 14851, 14852 ve 14855, laboratuvar koşullarında bozunma boyunca karbondioksit çıkışı ve oksijen ihtiyacının belirlenmesine dayanır [38]. ISO 14855-2 CO<sub>2</sub> ölçüm metodu, kompostun miktarı ve kullanılan örnek istisna olmak üzere 14855-1'e benzer. İlave olarak, deniz kumu ya da magnezyum mikası (vermiculite) gibi malzemeler daha iyi havalandırma sağlamak ve nem içeriğini tutmak için kompostla kullanılabilir [126].

Gerçek kompostlaşma çalışmaları, biyobozunurluğun doğası ve farklı kompost formülleri için gereken zaman hakkında açık bilgi verir. Bu bilgi ileride kompostlanabilir ambalaj malzemeleri hakkında karar vermek için ve kompostlama sürecini planlamak için bir temel sağlayabilir. Gerçek kompostlama koşulları, dış atmosfer, kompost tipi ve sıcaklık, nem, pH gibi kompost parametreleri tarafından kontrol edilmektedir. Bu koşullar, ASTM ve ISO standartları tarafından önerilen kontrollü kompostlama koşullarından farklı olabilir [126].

Polimer bozunması polimer reaktivitesiyle belirlenir, reaktiviteyi partikül büyüklüğü, ve şekli, sıcaklık, nem, kristalinite, molekül ağırlığı, kalıntı laktik asit konsantrasyonu, % izomer miktarı, molekül ağırlığı dağılımı, su difüzyonu ve katalizör kaynaklı safsızlıklar belirler. Bütün bu parametreler polimerlerin bozunma hızına etki etmektedir [68].

Farklı kompost koşullarında gerçekleştirilen birçok biyobozunurluk çalışması bulunmaktadır. Aşağıda literatür özeti kısmında verilmeyen bazı çalışmaların biyobozunurluk testlerinin uygulama şekli ve sonuçları özetlenmiştir.

Ray ve ekibi hazırladıkları PLA/tabakalı silikat kompozitlerinin biyobozunurluklarını test etmek için  $58 \pm 2$  °C sıcaklıkta çalışan bir kompost cihazı kullanmışlardır. Home-made kompost (fasulye firesi, gıda atıkları ve sığır dışkısı) ile yapılan çalışmada CO<sub>2</sub> çıkışı direk olarak bağlanmış FT-IR cihazıyla ölçülmüştür. Çalışmada biyobozunurluğu PLA'nın hidrolizinin kontrol ettiği vurgulanmıştır. Ester bağlarının yıkımında farklı nano katkıları farklı etki göstermiştir [85].

Ghorpade ve ekibi ekstrude edilmiş PLA'nın biyobozunurluk çalışmasını gerçekleştirmiştir. Sürekli nemli hava gönderilen ve 52 °C de çalışan kompost cihazıyla yapılan çalışmada kompost olarak bahçe atığı kullanılmış ve CO<sub>2</sub> çıkışı gaz kromatografi ile incelenmiş ve kalan PLA'nın GPC ile molekül ağırlığı belli periyotlarda test edilmiştir. Bu yöntemle PLA'nın kompostlaştırılabileceği belirlenmiştir [127].

Kale ve ekibi 11.6 m<sup>3</sup> inek dışkısı ve 7.8 m<sup>3</sup> talaş kullanarak ve bunu 2:1 oranında gıda atıklarıyla karıştırarak Michigan State University'de kompost hazırlamışlardır. Kompost sıcaklığı karıştırma sonrasında 60 °C'ye ulaşmıştır. Çalışma boyunca pH 8.5, nem %  $63 \pm 5$  ve sıcaklık of 65 °C olarak ölçülmüştür. 30 gün sonunda malzemenin bozunmasının tamamlandığı görülmüştür [38].

Ho ve ekibi Costa Rica toprağı ve Iowa State University tarafından hazırlanan kompostu kullanarak PLA'nın biyobozunurluk çalışmalarını yapmıştır.  $55 \pm 5$  °C ve %  $50 \pm 10$  bağıl nemde çalışılmıştır. Costa Rica toprağında 6 ayda ve Iowa State University'de hazırlanan kompostta 3 haftada bozunma tamamlanmıştır [128].

Rudeekit ve ekibi, farklı çevresel koşullarda PLA'nın biyobozunurluğunu araştırmışlardır. Atık suda 15 ay sonra PLA film üzerinde beyaz noktalar oluşmuştur. Gerçek çevresel koşullarda 15 ay sonra PLA filmi opak olmuştur ve kırılğan hale gelmiştir. Kompostlama koşullarında 34 gün sonra PLA kalıntısı kalmamıştır [129].

## 8. LİTERATÜR ÖZETİ

Ray ve ekibi (2003) trimethyl octadecylammonium katyonu ile modifiye edilmiş montmorillonit kullanarak PLA/tabakalı silikat nanokompozitlerini eriyik halde ekstrüzyon (melt extrusion) yöntemiyle hazırlamışlardır. TEM ve WAXD kullanılarak kilin PLA matriste interkale yapıda dağıldığını göstermişlerdir. Saf PLA ile karşılaştırıldığında bütün nanokompozitlerin mekanik ve gaz geçirgenlik özelliklerinde önemli gelişmeler görülmüştür. DMA ile yapılan analizde -20-25 °C sıcaklık aralığında % 7 kil katkısı ile depolama modülünde % 66 artış tespit edilmiştir. Biyobozunurluk çalışması kompost cihazında  $58 \pm 2$  °C sıcaklıkla gerçekleştirilmiştir. Kullanılan kompost ticari olarak temin edilmiş olup fasulye firesi, atık gıda kompostu ve havyan dışkısı içermektedir. Biyobozunurluk çalışması örneklerin ağırlık kaybı ve GPC ile ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları ölçülerek izlenmiştir. Kompost altında yapılan biyobozunurluk çalışmasında PLA'nın biyobozunurluğunun kil katkısı ile arttığı görülmüştür [5].

Ray ve grubu (2003) dört farklı çeşit modifiye edilmiş tabakalı silikat kullanarak PLA/tabakalı silikat nanokompozitlerini eriyik halde ekstrüzyon (melt extrusion) yöntemiyle hazırlamışlardır. Tabakalı silikatlardan üçü amonyum tuzları (ammonium salts) biri ise fosfonyum tuzu (phosphonium salt) ile modifiye edilmiştir. Elde edilen nanokompozitlerin interkale, interkale-faz ayrışık, eksfoliye yapıya yakın veya interkale-eksfoliye yapıda olduğu tespit edilmiştir. Tabakalı silikatların mekanik ve oksijen gaz geçirgenlik özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmış, saf PLA'ya göre önemli gelişmeler kaydedilmiştir. PLA'nın oksijen gaz geçirgenliği 200 ml mm/m<sup>2</sup> day MPa olarak belirlenirken, gaz geçirgenliği en çok etkileyen nanokompozit için 71 ml mm/m<sup>2</sup> day MPa olarak ölçülmüştür. Interkale nanokompozitler iyi mekanik özellikler sergilerken, düzenli yapının devam etmediği (disordered) interkale veya eksfoliye yapıya yakın nanokompozitler yüksek gaz bariyer özellik göstermiştir [85].

Ray ve grubu (2003) *N*-(coco alkyl)-*N,N*-[bis(2-hydroxyethyl)-*N*-methylammonium katyonu ile modifiye edilmiş sentetik florlu mika kullanarak PLA/tabakalı silikat nanokompozitlerini eriyik ekstrüzyonu (melt extrusion) yöntemiyle hazırlamışlardır.

Hazırlanan nanokompozitlerin TEM ve WAXD analizleri ile intercalated, eksfoliye veya hem interkale hem eksfoliye yapı içerdiğini tespit etmişlerdir. Kil miktarı arttıkça camsı geçiş, erime ve kristalizasyon sıcaklıklarının genel olarak düşme eğiliminde olduğu görülmüştür. Saf PLA ile karşılaştırıldığında bütün nanokompozitlerin kristalizasyon hızı, mekanik özellikler ve oksijen gaz geçirgenliğinde önemli gelişmeler görülmüştür. Biyobozunurluk çalışması kompost cihazında  $58 \pm 2$  °C sıcaklıkla gerçekleştirilmiştir. Kullanılan kompost ticari olarak temin edilmiş olup fasulye firesi, atık gıda kompostu ve havyan dışkısı içermektedir. Biyobozunurluk CO<sub>2</sub> gaz çıkışının FT-IR spektrometre ile belirlenmesiyle izlenmiştir. Gerçekleştirilen biyobozunurluk çalışmasında kil miktarının artışıyla PLA'nın biyobozunurluğunda artış görülmüştür [88].

Ray ve grubu (2002), PLA/tabakalı silikat nanokompozitlerini octadecylammonium katyonu ile modifiye edilmiş monmorillonit kullanarak eriyik ekstüzyonu (melt extrusion) yöntemiyle hazırlamışlardır. Hazırlanan nanokompozitlerin TEM ve WAXD analizleri ile silikat tabakalarının matris içinde interkale ve rastgele dağılmış (randomly distributed) halde oldukları belirlenmiştir. Çok az miktarda eklenen uyumlaştırıcı (compatibilizer), faz ayrışık yapının artmasına sebep olmuştur. Hazırlanan nanokompozitlerin morfolojik ve mekanik özellikleri saf PLA ile karşılaştırıldığında hem eriyik hem de katı durumda önemli gelişmeler göstermiştir [89].

Ray ve grubu (2002), PLA/tabakalı silikat nanokompozitlerini ağırlıkça % 4 N-(cocoalkyl)-N,N-[bis(2-hydroxyethyl)-N-methylammonium katyonu ile organik olarak modifiye edilmiş sentetik florlu mika kullanarak eriyik ekstrüzyonu (melt extrusion) yöntemiyle hazırlamışlardır. TEM ve WAXD analizleri ile hazırlanan nanokompozitlerde interkale ve dağılmış (disordered)/eksfoliye mika tabakaları tespit edilmiştir. Örneklerin karakterizasyonları yapılmış, malzeme özellikleri, kristalizasyon davranışı ve biyobozunurluğu incelenmiştir. Nanokompozitler, saf PLA ile karşılaştırıldığında oksijen gaz geçirgenlik ve mekanik özelliklerinin önemli derecede etkilendiği görülmüştür. Biyobozunurluk testi  $58 \pm 2$  °C sıcaklıkla gerçekleştirilmiş ve GPC ile M<sub>w</sub> ölçümü ve CO<sub>2</sub> çıkışı ölçülerek izlenmiştir. Kil

katkısının biyobozunurluk ve kristalizasyon davranışlarını geliştirdiği belirlenmiştir. PLA'nın kristalizasyon derecesi % 36 dan % 39,6'ya artış göstermiştir [90].

Maiti ve grubu (2002), PLA/tabakalı silikat nanokompozitlerini, dört farklı tip ve farklı zincir uzunluğunda organik modifiye edici ve 3 farklı sentetik kil (montmorillonit (MMT), semektit, mika) kullanarak eriyik halde ekstrüzyon (melt extrusion) yöntemiyle hazırlamışlardır. Hazırlanan nanokompozitlerde, aynı zincir uzunluğuna sahip bir modifiye edicinin, mika için galeri boşluğunun en fazla ve semektit için en düşük olmasına neden olduğu görülmüştür. Bunun nedeni mikanın yüksek iyon değiştirme kapasitesi ve modifiye edicinin sınırlı konformasyonu nedeniyle fiziksel olarak sıkışmasıdır. Aynı kil yüklemesinde semektit, matriste daha iyi dağılmıştır ve daha büyük boyutta olan MMT ve mikadan daha iyi gaz bariyer özelliği göstermiştir. Killerde galeri boşlukları modifiye edicinin zincir uzunluğu arttıkça artmıştır ve aynı modifiye edici kullanıldığında galeri boşlukları kil boyutuyla (kasyon değişim kapasitesinin artması nedeniyle) artmıştır [91].

Chang ve grubu (2003), PLA/tabakalı silikat nanokompozitlerini iki farklı organokil sentezleyerek (hekzadesilamin ile modifiye edilmiş montmorillonit (C16-MMT) ve hekzadesilamin ile modifiye edilmiş florlu-mika (C16-Mika)) çözelti döküm yöntemiyle hazırlamışlardır. Farklı konsantrasyonlarda kil kullanarak hazırlanan nanokompozitlerde alkilamin tipi organokilin polimer zincirlerinin interkalasyon durumu ve termo-mekanik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. İki farklı kil karşılaştırıldığında C16-Mika'nın PLA-kil arayüzey etkileşimlerini geliştirdiği ve PLA'nın fiziksel dayanımını arttırmada daha etkili olduğu belirtilmiştir. Kil konsantrasyonu % 6'ya ulaşana kadar optik saydamlık testlerinde kilin nanokompozit filmin saydamlığını etkilemediği görülmüştür [92].

Ray ve grubu (2002), PLA/tabakalı silikat nanokompozitlerini trimetil oktadesilamonium kasyonu ile modifiye edilmiş montmorilloniti ağırlıkça % 4 oranında kullanarak eriyik halde ekstrüzyon yöntemiyle hazırlamışlardır. Hazırlanan nanokompozitlerin TEM ve WAXD analizleri ile silikat tabakalarının matris içinde interkale yapıda oldukları belirlenmiştir. Nanokompozitler, saf PLA ile

karşılaştırıldığında oksijen gaz bariyer ve mekanik özelliklerinin geliştiği görülmüştür. Biyobozunurluk testi  $58 \pm 2$  °C sıcaklıkla kompost cihazında gerçekleştirilmiştir. Kompost ticari olarak temin edilmiş olup gıda atıklarından oluşturulmuştur. Biyobozunurluk GPC ile  $M_w$  ölçümü ve ağırlık kaybı belirlenerek izlenmiştir. Kompost altında yapılan biyobozunurluk çalışmasında PLA'nın biyobozunurluğunda artış görülmüştür [86].

Krikorian ve grubu (2003), PLA/tabakalı silikat nanokompozitlerini 3 farklı organokil kullanarak çözelti döküm yöntemiyle hazırlamışlardır. Hazırlanan nanokompozitlerin TEM ve WAXD analizleri ile tabakalı silikatların modifiye edicisi ile PLA arasındaki uyum arttıkça eksfoliye yapıya eğilimin arttığı belirlenmiştir. Kilin polimer matriste nanometre mertebesinde dağılması sayesinde hazırlanan bütün nanokompozitler optik saydamlığını korumuştur. DMA ile mekanik dayanım test edilmiş ve saf PLA ile karşılaştırıldığında depolama modülünde önemli derecede artış tespit edilmiştir. Cloisite 30B organokilinin modifiye edicisinde bulunan dioller ile PLA'nın iskelet yapısında bulunan C=O bağı arasındaki etkileşim, sistemin eksfoliye yapıda olmasının önemli faktörü olduğu belirtilmiştir. DSC verilerine göre organokilin katılması PLA'nın erime sıcaklığında önemli bir değişime neden olmazken kristalinitesini baskılamıştır (suppress), en önemli baskılama kilin tamamen eksfoliye dağıldığı durumda olmuştur. Organokil katılmasının PLA'nın erime noktasını değiştirmedeği tespit edilmiştir [93].

Pluta ve grubu (2002), PLA/tabakalı silikat nanokompozitlerini % 3 konsantrasyonunda sodyum montmorillonit ve dimetil 2-etilheksil (hydrogenated tallowalkyl) amonyum katyonu ile modifiye edilmiş monmorillonit kullanarak antioksidan katkısıyla eriyik halde karıştırma yöntemiyle hazırlamışlardır. Hazırlanan nanokompozitlerin TEM ve WAXD analizleri ile organokilin PLA ile uyumunun interkale yapıda nanokompozit oluşturması için yeterli olduğu belirlenmiştir, ayrıca sodyum montmorillonit kullanarak hazırlanan mikrokompozitlerin faz ayrışık yapıda olduğu belirlenmiştir. DSC analizleri PLA'nın dolgu malzemesi ile etkileştiğini göstermiştir. TGA analizlerine göre PLA bazlı

nanakompozitlerin ortam koşullarındaki termal kararlılığında gelişme görülmüştür. Yanıcılığın azaldığı tespit edilmiştir [94].

Paul ve grubu (2003), PLA/tabakalı silikat nanokompozitlerini plastikleştirici olarak % 20 konsantrasyonda poli(etilen glikol) katkısıyla, farklı konsantrasyonlarda dört farklı tip montmorillonit kullanarak eriyik halde karıştırma yöntemiyle hazırlamışlardır. Hazırlanan nanokompozitlerin WAXD analizi ile Na-montmorillonit dahil bütün killerin interkale yapıda olduğunu göstermiştir. Na-montmorillonit ile PLA arasında polarite farkı olmasına rağmen plastikleştirici kullanımı Na-montmorillonit kilinin interkale yapıya ulaşmasında önemli faktör olmuştur. DSC analizleri bu durumu, yüksek (ağırlıkça %10) Na-montmorillonit yüklemesinde PLA'nın camsı geçiş sıcaklığının artmasının tespiti ile desteklemiştir. TGA analizlerinden bis-(2-hidroksietil)metil (hydrogenated tallowalkyl) amonyum katyonu ile modifiye edilmiş kilin kısmen eksfoliye yapıda olabileceği ve en etkin kil olduğu anlaşılmıştır [95].

Ray ve ekibi (2003), eriyik halde ekstrüzyon yöntemiyle üç farklı tip modifiyeli tabakalı silikat kullanarak PLA/tabakalı silikat nanokompozitlerini hazırlamışlardır. WXAD desenlerinden düzenli interkale, düzensiz interkale ve geleneksel kompozitler elde edildiği tespit edilmiştir. İki interkale yapının da matriste homojen dağıldığı TEM analizi ile belirlenmiştir. Ekip, kendi oluşturdukları kompostta  $58 \pm 2$  °C'de biyobozunurluk çalışmaları gerçekleştirmiştir. Biyobozunurluk kalıntı ağırlığının ölçülmesi ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının GPC yöntemiyle belirlenmesiyle takip edilmiştir. Nanokompozitlerin bozunması topraktan nemin absorpsiyonu ile PLA matrisin hidroksi gruplarının hidrolizi ile başlamıştır ve bir süre devam etmiştir. Bu nedenle iki interkale yapıda da ilk bir ay boyunca kalıntı ağırlığındaki azalma birbirine benzer devam etmiştir. Kilin polimer matriste dağılması PLA'nın kil ile temasının maksimum olmasını sağlamaktadır. Bu durum bozunmaya olan eğilimi arttırmaktadır, bu nedenle düzensiz interkale yapıya sahip nanokompozit 1 aylık süre sonunda daha fazla bozunmuştur. En az bozunmayı ise geleneksel kompozit sergilemiştir. Çalışmada, nano boyutun biyobozunurluğu kontrol ettiği sonucuna varılmıştır [87].

Paul ve ekibi (2003), yerinde (in-situ) polimerizasyon yöntemini kullanarak L,L-laktidin polimerizasyonu ile eksfoliyeli poli(L-laktid)/organo modifiyeli montmorillonit nanokompozitini hazırlamayı başarmışlardır. Kil tabakalarının eksfoliyeli dağılması termal kararlılık üzerinde saf PLA ve interkale nanokompozitlere kıyasla çok daha etkili olmuştur. Bununla birlikte PLA matrisin  $T_g$  ve  $T_m$  sıcaklıkları nano dolgudan etkilenmezken, eksfoliyeli yapıda kristalinite derecesi interkale yapıdan önemli derecede yüksek bulunmuştur [130].

Chang ve ekibi (2003), hekzadesilamin-montmorillonit (C16-MMT), dodecyltrimethyl ammonium bromide-montmorillonite (DTA-MMT) ve Cloisite 25A'yı kullanarak PLA/organo modifiyeli kil nanokompozitlerini çözelti döküm yöntemiyle hazırlamışlardır. Morfolojik çalışmalardan çoğu kil tabakasının polimer matriste homojen dağıldığı ve bir kısım aglomerasyonun varlığı tespit edilmiştir. İnorganik fazın eklenmesiyle gerilme dayanımında gelişme görülmüş fakat kil miktarının daha da artmasıyla azalmıştır. % 10 kil yüklemesine kadar oksijen geçirgenlik değerleri saf PLA'nın yarısından daha az olduğu bulunmuştur. Bu çalışmanın sonunda, az miktarda kil eklenmesinin PLA'nın özelliklerinin gelişmesi açısından yeterli olduğu vurgulanmıştır [14].

Ray ve Okamoto (2003), biyobozunur PLA/organo modifiyeli tabakalı silikat nanokompozitleri eriyik halde ekstrüzyon yöntemi ile hazırlamışlardır. Elde edilen yapıların, interkale, interkale ve faz ayrışık, kısmen eksfoliyeli veya bu üçünün karışımı şeklinde olduğu belirlenmiştir. DMA analizinde, killerin dağılmasına bağlı olarak  $G'$  (depolama modülü) eğrisinde % 111'e kadar artış gözlenmiştir. Biyobozunurluk testinde 1. aydan sonra daha iyi dağılma sağlanan nanokompozitteki kalıntı miktarı ve ortalama molekül ağırlığındaki azalma daha iyi gözlemlenmiştir ve 2. ayda bu kompozit tamamen bozunmuştur. Bu çalışmada ayrıca respirometrik yöntemle de biyobozunurluk incelenmiştir. Bunun için oluşturulan kompost fasulye çöpü, yemek atıkları ve sığır dışısından elde edilmiştir. Bozunma sonucunda açığa çıkan  $CO_2$  ölçülmüş ve PLA'nın hidroliz olma eğilimini arttıran her faktörün biyobozunurluğu kontrol ettiği sonucuna varılmıştır. Oksijen geçirgenlik ölçümleri 20 °C ve % 90 bağıl nemde gerçekleştirilmiştir. Oksijen geçirgenlik değerleri



tabakalı silikatın polimer matriste dağılımına ve boy/en oranına bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Matriste dağılıma durumu aynı olan nanokompozitlerde boy/en oranı daha büyük olan kilin oksijen gaz bariyer özelliği geliştirmede daha etkili olduğu görülmüştür. Çalışmada saf PLA'nın oksijen geçirgenlik değeri 200 ml mm/m<sup>2</sup> gün MPa bulunurken, oksijen geçirgenlik üzerinde en etkili kil ile elde edilen nanokompozitin değeri 71 ml mm/m<sup>2</sup> gün MPa olduğu bulunmuştur [96].

Cabedo ve ekibi (2006), gıda ambalajı olarak incelemek üzere biyobozunur polimer karışımını kullanarak nanokompozit hazırlamışlardır. Çalışmada PCL (polikaprolakton) ve PLA eriyik halde karıştırma yöntemi kullanarak karışımları hazırlanan biyobozunur polimerlerdir. PLA'nın ambalaj uygulamaları için kırılma özelliğini azaltmak amacıyla PCL katılmıştır. PLA ile kimyasal olarak modifiye edilmiş olan kaolin kullanılarak eriyik halde karıştırma yöntemi ile kompozitler hazırlanmıştır. PLA'nın PCL ile karıştırılması mekanik özelliklerde ve termal kararlılıkta gelişme sağlamıştır fakat bariyer özellikte azalmaya sebep olmuştur. % 4 oranında modifiyeli kaolin katkısıyla birlikte oldukça iyi eksfoliyasyon yapı elde edilmiştir. Elde edilen nanokompozitin bariyer özelliğinde kilsiz polimer karışıma göre % 27 gelişme elde edilmiştir. Bu durumda gaz bariyer özellik PLA/kil nanokompozitinden daha düşük olsa bile, PCL'den kaynaklanan azalmayı nisbeten engellemiştir [131].

Kale ve ekibi (2007), doğal kaynak suyu doldurulması amacıyla kullanılacak PLA şişeleri bir üreticiye hazırlatmışlardır. Bu şişeler % 96 L-laktid'den ve mavi renk katkısından oluşmaktadır. Biyobozunurluk çalışmalarını gerçekleştirmek amacıyla ekip Michigan State University'de inek gübresi, yem atığı ve talaştan oluşan bir kompost hazırlamışlardır. Kompostun başlangıç sıcaklığı 65 ± 5 °C, bağıl nemi % 63 ± 5 ve pH'ı 8,5 ± 0,5 olarak ölçülmüştür. Biyobozunurluğu tespit etmek için gerçek kompost koşullarında GPC ile molekül ağırlığı (Mw) tespit edilmiş ve simule edilmiş kompost koşullarında CO<sub>2</sub> çıkışı belirlemek için çeşitli respirometrik yöntemler kullanılmıştır. 15. Günün sonunda gerçek kompost koşullarında ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının 15000 Da'a düştüğü görülürken simule edilmiş koşullarda mineralizasyonun çok az olduğu tespit edilmiştir. Mw, mikroorganizmaların

örnekleri karbon kaynağı olarak kullanabileceği kadar azaldığında CO<sub>2</sub> çıkışında ani yükselme başlar. Bu durum hidroliz ve PLA'nın enzimatik reaksiyonlarıyla ilişkilendirilmiştir. 58. Günde gerçek kompost koşullarında  $M_w = 0$  Da olduğu halde, simule edilmiş kompost koşullarında mineralizasyon 58. günde test durdurulduğunda bile % 100 olmamıştır. Birçok test metodunun biyobozunurluğu tespit etmede kullanılabileceği fakat bunun birebir benzetilmesine rağmen gerçek koşulları tam olarak yansıtmadığı sonucuna varılmıştır [126].

Ray ve ekibi (2003), dimethyldioctadecylammonium katyonuyla modifiye edilmiş bir montmorillonit tipi kil kullanarak PLA/tabakalı silikat nanokompozitlerini hazırlamışlardır. Nanokompozit hazırlanmasında eriyik halde ekstrüzyon yöntemi kullanılmıştır. Farklı oranlarda kil katılmasıyla hazırlanan nanokompozitlerin düzenli interkale yapıda oldukları WAXD analizinden anlaşılmıştır. PLA'nın camı geçiş sıcaklığı kil oranının artmasıyla düşüş gösterirken kristalizasyon derecesi artış göstermiştir. DMA analizi sonucuna göre bütün katkı oranlarında nanokompozitlerin  $G'$  değerinde önemli derecede gelişme görülmüştür, bu durum interkale nanokompozitlerin PLA matrisin elastik özelliklerinden önemli ölçüde etkilendiğini göstermektedir. Kil katkısının saf PLA'nın oksijen geçirgenliğini 200 ml mm/m<sup>2</sup> gün MPa'dan 150 ml mm/m<sup>2</sup> gün MPa değerine düşürdüğü raporlanmıştır [29].

Fukushima ve ekibi (2009), PLA nanokompozitlerini, iki farklı organo modifiyeli montmorilloniti PLA'ya ağırlıkça % 5 yükleyerek, eriyik halde karıştırma yöntemi kullanılarak hazırlamıştır. Elde edilen filmler ticari kompostta ve bu komposttan izole edilen bakteri koşullarında olmak üzere iki farklı ortamda biyobozunurluk testine alınmıştır. Kompost su arıtma tesisinden alınan atık su çamuru, talaş, kuru yaprak, saman, yeşil kırpıntılar içermektedir ve bağıl nem %50-70 arasında tutulmuştur. Biyobozunurluk 0. ve 10. günde SEC (Size Exclusion Chromatography) ve DSC yöntemleriyle incelenmiştir. Nanokillerin silikat tabakalarına ait hidroksil grupların varlığı nedeniyle PLA bozunma hızını artmıştır, bu durum özellikle PLA'da en iyi dağılan kil için geçerli olmuştur. B. licheniformis bakterisine karşı daha az affiniteye sahip olduğu düşünülen kil, mikrobiyal bozunmayı geciktirmiştir ve kompostta olduğundan farklı bir biyobozunma hızı sergilemiştir [66].

Rhim ve ekibi (2009), PLA bazlı nanokompozit filmleri Cloisite Na<sup>+</sup>, Cloisite 30B ve Cloisite 20A gibi killer kullanarak çözelti döküm yöntemi ile hazırlamışlardır. % 5 kil yüklemesiyle çekme dayanımı % 10-20 oranında ve kopmadaki uzama değeri % 11-17 oranında azaldığı görülmüştür. Filmlerin su buharı geçirgenlikleri kil yüklemesiyle % 6-33 arasında azalmıştır. Cloisite 20A, çekme dayanımından en az ödün verirken su buharı geçirgenlik üzerindeki en etkili kil olmuştur. Bunun nedeni, diğer killerle kıyaslandığında Cloisite 20A'nın daha iyi interkale yapı sergilediği ve PLA ile etkileşiminin diğer killerden daha iyi olduğu şeklinde açıklamıştır. Bu çalışmada uygun kil ve optimum konsantrasyon seçilerek ambalaj filminin özelliklerinin geliştirilebileceği vurgulanmıştır [132].

Auras ve ekibi (2005), % 94 L-laktid (PLA94L) ve % 98 L-laktid (PLA98L)'den oluşan iki farklı PLA filinin mekanik ve bariyer özelliklerini incelenmiş ve migrasyon testleri yapılmış ve ambalaj olarak üretilmiş ticari PET ve PS filmi ile karşılaştırmıştır. PLA filmi PS'den daha iyi mekanik özellikler sergilemiş ve PET ile karşılaştırılabilir durumda olduğu anlaşılmıştır. PLA PS ve PET'ten daha düşük erime sıcaklığı ve camsı geçiş sıcaklığı göstermiştir. Bariyer özellikler incelendiğinde PLA'nın O<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> geçirgenlik katsayıları PS'den düşük fakat PET'ten yüksek olduğu görülmüştür. Toplam migrasyon analizi PLA98L filmleri için 40 °C'de 10 gün ASTM-4758-98 ve FDA yönetmeliklerine uygun olarak gerçekleştirilmiştir. % 10 etanol çözeltisi sulu ve asitli gıdaları temsilen ve % 95 etanol çözeltisi yağlı gıdaları temsilen gıda benzeri olarak kullanılmıştır. PLA'dan gıda benzerine göç eden laktik asit ve türevlerinin miktarı FDA tarafından belirlenen limit alım miktarının oldukça altındadır [133].

Fukushima ve ekibi (2013), montmorillonit ve hektorit tipi 2 farklı organo modifiyeli kil kullanarak % 5 ve % 10 kil yüklemesiyle eriyik halde karıştırma yöntemi ile PLA nanokompozitler elde etmişleridir. Elde edilen nanokompozitler WAXS, TEM, SEM, DMTA ve çekme dayanımı analizleri ile incelenmiştir. Nanokompozitlerin matriste iyi dağıldığı belirlenmiştir. DSC sonuçlarına göre kil eklenmesi ısıtma ve soğutmada, özellikle yüksek kil konsantrasyonunda, kristalizasyon için çekirdeklenme ajanı etkisi oluşturmuştur. Bu etki hektorit tipi kil ile daha belirgin görülmüştür. Bununla

birlikte nanokil eklenmesi PLA'nın erime sıcaklığının daha düşük sıcaklıklara kaymasına neden olmuştur, bu da nanopartikül varlığının daha az mükemmel kristallerin oluşmasına neden olduğunu göstermiştir. DMTA ile incelenen en iyi termo-mekanik özellikler % 10 kil yüklemesiyle hektorit tipi kil ile elde edilmiştir. Bu sonuç hektorit tipi kilin yüksek boy/en oranının daha büyük olması, polimerle maksimum temas alanında etkileşmesini sağlaması, iyi dağılım göstermesi ve kristaliniteyi artırmasıyla açıklanmıştır. 40 °C ve % 50-70 bağıl nemde tutulan kompostta gerçekleştirilen biyobozunma testinden sonra gerçekleştirilen DSC ve gerilme dayanımı testine göre hektorit tipi kilin biyobozunma prosesini hızlandığı anlaşılmıştır. Bu durumun özellikle yüksek kil konsantrasyonunda daha belirgin olduğu çalışmada rapor edilmiştir. Bozunma sonucunda örneklerde opaklık meydana gelmiştir. Çalışmada, bu durum, hidrolitik bozunmanın polyester zincirlerinin daha büyük oranla amorf bölgesinde meydana gelmesi sonucunda örneğin kristalinitesini artırmış ve malzemenin opak olmasına neden olduğu şeklinde açıklanmıştır [11].

Molinaro ve ekibi (2013), farklı L-izomer miktarına sahip olan iki farklı PLA matrisine farklı tipte nanokiller (ağırlıkça %5) yükleyerek ekstrüzyon yöntemi ile nanokompozitler elde etmişlerdir. XRD ile yapılan analiz sonucunda katılan nanokillerin interkale yapıda olduğu ve bir kısım kilin tabakalı yapısını koruduğu sonucuna varılmıştır. FT-IR sonuçları, nanokiller ve PLA arasındaki güçlü etkileşimi nanokompozit filmlerin spektrumunda görülen 520 ve 627  $\text{cm}^{-1}$ 'deki yeni pik oluşumuna dayanarak göstermiştir. Nanokil tipi ve L-izomer oranı oksijen ve su buharı geçirgenliklerini etkilemiştir. Cloisite 30B katılması oksijen geçirgenliği % 50, Cloisite 20B katılması su buharı geçirgenliği % 53 oranında düşürmüştür. Bu çalışmada sonuç olarak elde edilen nanokompozitlerin gıda üretimi ve tarımsal uygulamalar için uygulama potansiyeli olduğunu belirtilmiştir [134].

Yourdkhani ve ekibi (2013), PLA nanokompozitleri ticari olarak elde edilebilir Nanomer I.28E ve Nanomer I.34TCN killerini kullanarak eriyik halde karıştırma yöntemi ile hazırlamışlardır. Çalışmada ağırlıkça % 2 ve % 4 olmak üzere iki farklı kil konsantrasyonu kullanılmıştır. I.34TCN kili ile eksfoliye, I.28E kili ile interkale dağılım elde edildiği TEM analizi sonuçlarından anlaşılmıştır. Kil konsantrasyonunu

% 2'den % 4'e çıkartmak killerin dağılımını düşük konsantrasyona kıyasla azaltmıştır. "Sessile drop" yöntemiyle yapılan temas açısı analizi I.34TCN kili PLA ile daha iyi etkileşim sağlandığını göstermiştir. DSC verilerinden organokil eklenmesinin kilin dağılımına ve konsantrasyonuna bağlı olarak krsitalinite derecesini artırdığı belirlenmiştir. Ağırlıkça % 4 I.34TCN eklenmesiyle oksijen geçirgenlik % 30 azalmıştır. Difüzyonda bükümlü yoldaki artışı killerin iyi dağılması ile ilişkilendirilmiştir. Gerilme dayanımı, kopmadaki uzama ve tokluk % 2 organokil eklenmesiyle gelişmiştir. Bu çalışmada, % 2 organokil konsantrasyonu PLA'nın özelliklerinin iyileştirilmesi için optimum değer olarak belirlenmiştir. Daha yüksek konsantrasyon bariyer özellikleri geliştirmesine rağmen mekanik özellikleri düşürdüğü belirtilmiştir. I.34TCN organokili PLA için güçlendirici olarak kullanılmaya aday olduğu, I.28E kilinin de karşılaştırılabilir olduğu çalışma sonunda vurgulanmıştır [135].

Duan ve ekibi (2013), % 1-6 arasında tabakalı silikat içeren PLA nanokompozitleri eriyik halde karıştırma yöntemiyle hazırlamışlardır. Nanokompozitlerde killerin iyi dağıldığı TEM ve XRD yöntemleriyle doğrulanmıştır. DSC verileri killerin eklenmesinin camsı geçiş sıcaklığı üzerinde etkili olmadığını fakat soğuk krsitalizasyon sıcaklığını önemli derecede düşürdüğünü göstermiştir. Nanokillerin boy/en oranlarının 50 olduğu belirlenmiştir. Su buharı geçirgenlik analizleri 38 °C'de % 90 bağıl nemde gerçekleştirilmiştir. % 5 kil konsantrasyonuna kadar kil miktarı arttıkça su buharı geçirgenliğinin düştüğü ve su buharı geçirgenlik değerlerinin Nielsen bükümlü yol modeli ile uyumlu olduğu belirlenmiştir [116].

## 9. DENEYSEL KISIM

### 9.1. Kullanılan Malzemeler

PLA (Natureplast PLE 005) Nature Plast., France'tan temin edilmiştir. Yoğunluğu  $1,25 \text{ g/cm}^3$ 'tür. 6 farklı ticari kil ve kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.

6 farklı tabakalı silikat (2'si modifiyesiz, 4'ü organik modifiyeli) kullanılarak PLA/tabakalı silikat kompozitleri hazırlanmıştır. Bu kompozitlerin hazırlanmasında çözelti döküm metodu kullanılmıştır. H45 kili halloysit tipi 2 tabakalı bir kildir. B59 kili hidrofilik bentonittir ve 3 tabakalıdır. M32, tek kuyruklu silan ihtiva eden birincil bir amin ile modifiye edilmiş montmorillonit tipi 3 tabakalı kildir. İki alkil (tallow) kuyruklu amonyum tuzları M40 kili için yüzey modifiye edici olarak kullanılmıştır. M40 kilinin yüzey modifiye edicisi alkil kuyruğa veya amonyuma eklenmiş hidroksil gruba sahiptir. M24 kilinin yüzey modifiye edicisinde iki alkil kuyruklu ternary amin kullanılmıştır. M8 tek alkil (tallow) kuyruklu amonyum tuzu ile modifiye edilmiştir. Kullanılan killerin özellikleri Çizelge 9.1.'de verilmiştir.

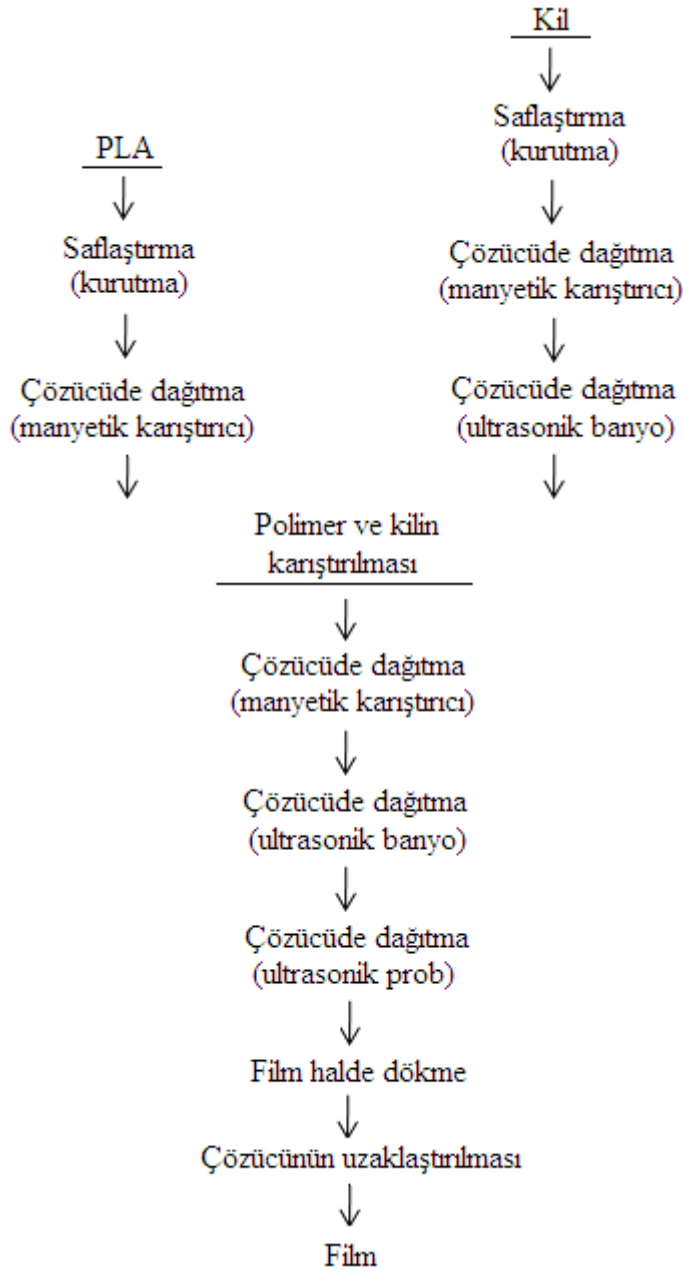
Çizelge 9.1. Kompozit hazırlamada kullanılan killerin özellikleri

Kil tipi/kil kodu	Yüzey modifikasyonu
Halloysit/H45	-
Bentonit/B59	-
Montmorillonit/M24	35-45 wt. % dimethyl dialkyl (C14-C18) amine
Montmorillonit/M32	0,5-5 wt. % aminopropyl triethoxysilane, 15-35 wt. % octadecylamine
Montmorillonit/M8	Distearyldimethylammonium chloride
Montmorillonit/M40	25-30 wt.% methyl dihydroxyethyl hydrogenated tallow* ammonium

\*Tallow (alkil) % 65 C<sub>18</sub>, % 30 C<sub>16</sub> ve % 5 C<sub>14</sub> içerir

## 9.2. Filmlerin Hazırlanması

Kompozitler çözelti döküm metoduyla hazırlanmış ve hazırlama adımları Şekil 9.1.'de verilmiştir.



Şekil 9.1. Film hazırlama adımları

PLA ve killer kullanımdan önce vakumlu fırında 80 °C'de 3 saat kurumaya bırakılmıştır. PLA filmi ve PLA bazlı kompozit filmler çözelti döküm metoduyla hazırlanmıştır. PLA kloroform içinde oda sıcaklığında sürekli karıştırılarak çözülmüştür ve % 5'lik çözeltisi hazırlanmıştır. Çözelti, cam petri kabına dökülmüş ve 5 gün oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Oluşan film dökülen yüzeyden alınarak PLA film elde edilmiştir. Kompozit filmlerin hazırlanması amacıyla, önceden belirlenmiş miktarda kil çözücü içinde çözülmüştür, bu işlem oda sıcaklığında 2 saat manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırma ile yapılmıştır ve bunun ardından oda sıcaklığında 1 saat ultrasonik banyoda karıştırma yapılmıştır. Kil çözeltileri ve PLA çözeltisi % 1, 3, 5, 10 kil oranı sağlanacak şekilde ayrı ayrı erlenlerde manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Elde edilen çözeltiler ultrasonik banyoda 30 dakika dağıtıldıktan sonra, çözelti içine 5 dk boyunca ultrasonik prob daldırarak killerin iyice dağıtılması sağlanır. Hazırlanan çözeltiler % 1, 3, 5, 10 kil oranında PLA/kil kompozit filmleri oluşturmak amacıyla cam petri kaplarına dökülür. Oda sıcaklığında yaklaşık 5 gün kuruma sonunda filmler petri kaplarından sıyrılmıştır. Hazırlanan kompozitlerin içerikleri ve çalışmada kullanılan kodları Çizelge 9.2'de verilmiştir.

Çizelge 9.2. Tabakalı silikatlar ve hazırlanan nanokompozitler

Kullanılan kilin kodu	Hazırlanan filmlerin kodları			
	Katılma miktarı (%)			
	1	3	5	10
<b>H45</b>	PH45-1	PH45-3	PH45-5	PH45-10
<b>B59</b>	PB59-1	PB59-3	PB59-5	PB59-10
<b>M24</b>	PM24-1	PM24-3	PM24-5	PM24-10
<b>M32</b>	PM32-1	PM32-3	PM32-5	PM32-10
<b>M8</b>	PM8-1	PM8-3	PM8-5	PM8-10
<b>M40</b>	PM40-1	PM40-3	PM40-5	PM40-10



### 9.3. Uygulanan Karakterizasyonlar

FT-IR/ATR analizleri Brucker Marka, Tensor 27 Model cihazında yapılmıştır. Ölçümlerde dalga boyu  $550-4000\text{ cm}^{-1}$  aralığında ve çözünürlük  $16\text{ cm}^{-1}$  olarak kullanılmıştır. Hazırlanan filmlerin kimyasal yapısı FT-IR/ATR ile analiz edilmiştir. XRD analizleri Rigaku Ultima IV X-Işını Difraktometre cihazı ile yaptırılmıştır.  $2\theta=0-40^\circ$  aralığında  $2^\circ/\text{dk}$  ile ölçümler alınmıştır.

DSC çalışmalarında Setaram marka, Setsoft 2000 model “heat flux tip cihaz kullanılmıştır. Testler argon atmosferinde  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$  sıcaklık artışıyla  $25-200\text{ }^\circ\text{C}$  aralığında gerçekleştirilmiştir.

Dinamik temas açısı analizleri Krüss100 DSA temas açısı ölçüm cihaz gerçekleştirilmiştir. Temas açısı ölçümleri için deiyonize su kullanılmıştır.

Statik temas açısı analizlerinde  $10\text{ }\mu\text{L}$  deiyonize su otomatik pipet yardımıyla numune üzerine damlatıldıktan sonra hassas bir kamera sistemiyle görüntüsü alınmıştır. Daha sonra bu görüntü ImageJ ve Plugin programları yardımıyla 5 noktadan yüzey işaretlemeleri yapmak suretiyle daire modeline göre temas açısı değerleri belirlenmiştir.

Örneklerin AFM görüntüleri Vecoo MultiMode V cihazı ile alınmıştır. % 3 kil yüklemeli nanokompozit örneklerinin  $1\times 1\text{ }\mu\text{m}$ ,  $5\times 5\text{ }\mu\text{m}$  ve  $10\times 10\text{ }\mu\text{m}$  boyutta görüntüleri vurma (tapping mode) yöntemi kullanılarak alınmıştır.

DMA analizi Perkin Elmer Pyris Diamond Dinamik Mekanik Analiz Cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analizler  $-20-100\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında,  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızında ve  $1\text{ Hz}$  frekans aralığında gerçekleştirilmiştir.

Oksijen Geçirgenlik ölçümleri Sytech Instruments Marka, 8001 model cihazla Korozyon Plastik’te yapılmıştır. Ölçümler  $23\text{ }^\circ\text{C}$ ’de % 0 bağıl nemde gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sonucunda  $\text{cm}^3/\text{m}^2$  gün atm biriminde oksijen

geçirgenlik değerleri elde edilmiş ve film kalınlıkları da dikkate alınarak yeniden düzenlenmiştir.

Su buharı geçirgenlik ölçümleri Sytech Instruments Marka, 7000 model cihaz kullanılarak Koroza Plastik'te yapılmıştır. Ölçümler 38 °C'de % 90 bağıl nemde gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sonucunda g/m<sup>2</sup>gün biriminde su buharı geçirgenlik değerleri elde edilmiştir.

Migrasyon analizleri EN 1186-3:2002 [136]'ye uygun olarak daldırma metodu ile yapılmıştır. Sulu, asitli, alkollü ve yağlı gıdalar için migrasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu gıdaları temsilen gıda benzerleri ve migrasyon koşulları EN 1186-1:2002 [137] ve EN 1186-14:2002 [138]'ye göre seçilmiştir.

Hazırlanan analiz örnekleri uygun migrasyon kaplarına konulmuştur. Üzerlerine gıdanın cinsine göre belirlenmiş gıda benzeri ilave edilerek kapakları kapatılmıştır. Tanık analiz yapmak üzere iki adet migrasyon kabına aynı miktarda sadece gıda benzeri konup kapağı kapatılmıştır. Kapların dış kısımlarından çözelti seviyeleri işaretlenmiştir. Migrasyon kapları analiz sıcaklığına ayarlanmış olan ve sıcaklık kontrollü etüve yerleştirilmiştir. Etüvün sıcaklığı en fazla  $\pm 1$  °C farkla analiz sıcaklığına ulaştıktan sonra kaplar belirlenen sürelerde bekletilmiştir. Belirlenen sürenin sonunda kaplar kontrollü etüvden çıkarılıp analiz örnekleri ayrılmıştır. İçinde örnek bulunan ve örnek bulunmayan tanık olarak kullanılacak migrasyon kapları ayrı ayrı beherlere aktarılmıştır. Her bir kap ayrı ayrı  $20 \pm 2$  ml gıda benzeri ile yıkanarak ilgili behere aktarılmıştır. Isıtıcı tablada buharlaştırılmıştır. İçindeki gıda benzerleri buharlaştırılan beherler termostatik kontrollü etüvde 105-110 °C'de tutulan ve  $30 \pm 5$  dakika süreyle bekletilerek buharlaşma tamamlanmış ve kalıntı kurutulmuştur. Beherler etüvden çıkarılarak bir desikatöre yerleştirilip oda sıcaklığına soğutulmuştur. Beherler 0,1 mg hassasiyetle tartılıp ve kaydedilmiştir. Tekrar etüve yerleştirilip ve her bir beherin son iki tartımı arasındaki fark 0,5 mg'dan az oluncaya kadar işleme devam edilmiştir. Beherlerin, kalıntıyla birlikte bulunan tartımlarından kabın tartımı çıkarılarak kalıntı miktarı bulunmuştur [136].

Veri analizi ve sonuçların hesaplanması

Toplam geçen madde miktarı; gıdayla temas eden numunelerin  $dm^2$  yüzey alanı başına mg kalıntı miktarı cinsinden hesaplanır.

$$M = \frac{(m_a - m_b) \times 1000}{S}$$

Burada;

M = Gıda maddeleriyle temas edecek olan numunelerin  $dm^2$  alanı başına mg cinsinden geçen toplam madde miktarı ( $mg/dm^2$ )

$m_a$  = Analiz numunesinin gıda benzeri çözeltiyle temas ettirilmesinden sonra, gıda benzeri çözeltinin buharlaştırılması sonucu bulunan kalıntı miktarı (g)

$m_b$  = Analiz numunesiyle temas etmemiş gıda benzeri çözeltinin buharlaştırılması sonucu bulunan kalıntı miktarı (g)

S = Analiz parçalarının gıdayla temasında söz konusu yüzey alanı ( $dm^2$ )

Her bir analiz örneği için sonuçlar  $0.1 mg/dm^2$  yaklaşımla hesaplanır ve  $0.1 mg/dm^2$  yaklaşımla bulunan sonuçların ortalaması alınır [136].

Gıda ile temasına izin verilecek malzeme için analiz sonuçlarının ortalaması Türk Gıda Kodeksi 2013/34 tebliğinde maksimum limit olarak belirtilen  $10 mg/dm^2$  değerini geçmemelidir [119].

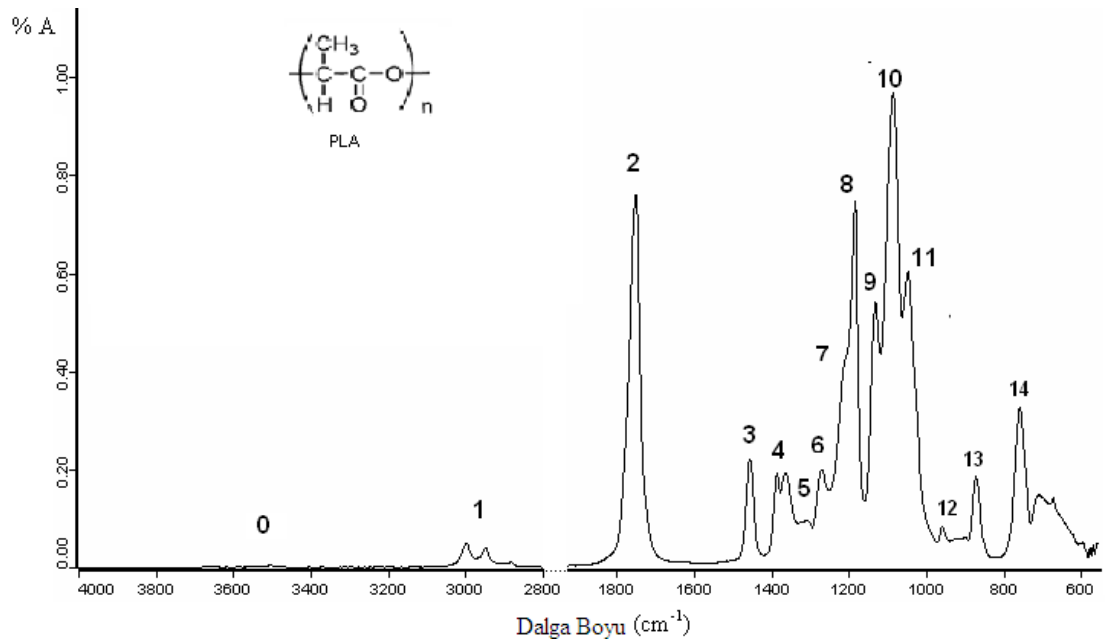
Biyobozunurluk çalışmaları Almanya Bremen'deki Jacobs Üniversitesinde gerçekleştirilmiştir. Bremen'de belediye tarafından hazırlanan kompost kullanılmıştır. Kompost içerisine % 17 oranında talaş ve % 1 oranında ticari kompostlamayı hızlandırıcı (compost accelerator) eklenmiştir. Kompost bir kutuya konulmuştur ve numuneler bu komposta gömülmüştür 4-5 cm derinlikte gömülmüştür. Sıcaklık ve bağıl nem her gün ölçülmüştür.  $24 \pm 2$  °C olarak ölçülen sıcaklık 4 hafta sonunda  $26 \pm 2$  °C olarak belirlenmiştir. 6 haftalık süre boyunca pH değişmemiş 5-6 olarak belirlenmiştir. Hergün yüzeyden püskürtme şeklinde ılık su ile sulama yapılmıştır. Her hafta numuneler komposttan alınmış ve Raman Spektroskopide analizler gerçekleştirilmiştir. Raman ölçümleri 514.5 nm Argon iyon

lazer (örnek üzerinde 50 mW) kullanılarak alınmıştır. Lazer örnek üzerine direk olarak odaklanmış mikroskop eklenmiş sistemle analiz gerçekleştirilmiştir ( $\times 10$  ULWD, N.A 0.2; Olympus). Raman sinyali  $180^\circ$  geri saçılma geometrisiyle toplanmıştır ve TRIAX 550 single monochromator (Jobin Yvon) kullanarak dağıtılmıştır, 1200 grooves/mm diffraction grating ve entrance slit width genişliği 200  $\mu\text{m}$  olarak ayarlanmıştır. Sinyal dedeksiyonunda görünür (mavi/yeşil) için optimal hassasiyette azot soğutmalı  $2048 \times 1024$  piksel CCD dedektör (Symphony 3500, Jobin Yvon) kullanılmıştır.  $250\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$  aralığında 15 sn'de 5 sinyal toplanmasıyla ölçüm alınmıştır. Kozmik ışın piklerini gidermek için filtre kullanılmıştır. Kalibrasyon amacıyla toluen kullanılmıştır. Kritik güç yoğunluğunu tespit edebilmek bir seri ölçüm sonucunda örnekler analiz edilmiştir. Sonuçta yeterli Raman sinyali alabilecek kadar ve örnek hasar görmeyecek kadar lazer güç yoğunluğuna ayarlanmıştır. Öncelikle filtreden geçen ilk lazer ışını temel (background) olarak alınmıştır. Daha sonra ayarlanmış düzenden gelen ışın analiz edilecek örnek üzerine gönderilip odaklanmıştır.

## 10. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

### 10.1. FT-IR/ATR ile Killerin ve Filmlerin Kimyasal Yapı Karakterizasyonu

Çalışmada kullanılan killerin ve hazırlanan filmlerin FT-IR/ATR ile yapı karakterizasyonu yapılmıştır.



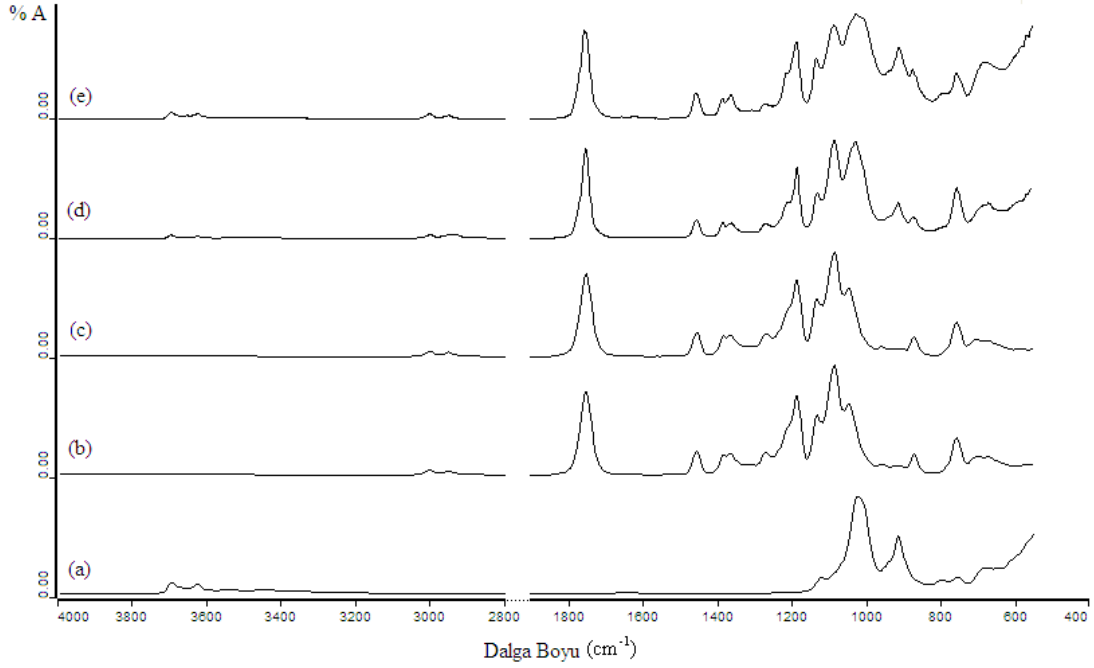
Şekil 10.1. Saf PLA filminin IR spektrumu

PLA'nın FT-IR/ATR spektrumu Şekil 10.1'de verilmiş ve temel PLA absorpsiyon pikleri Çizelge 10.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 10.1. Saf PLA'nın FT-IR spektrumundan elde edilen pikler

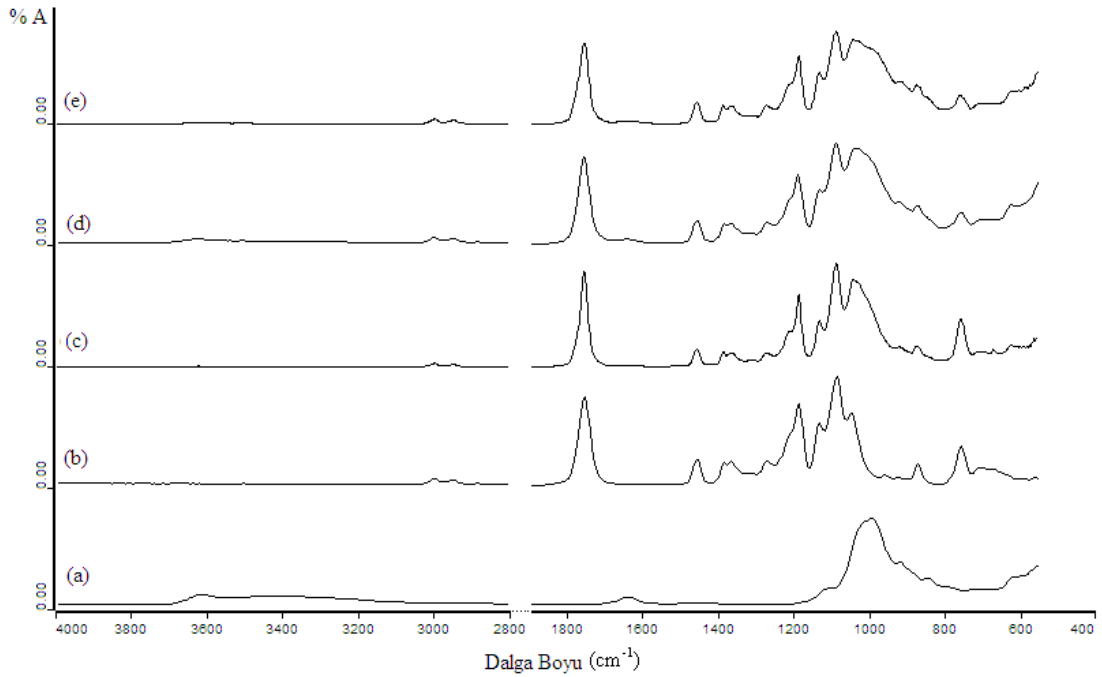
Pik numarası	İşaretleme	Pik pozisyonu (cm <sup>-1</sup> )
1	-CH- gerilmesi	3000(asim), 2948 (sim), 2877
2	-C=O karbonil gerilmesi	1747
3	-CH <sub>3</sub> bükülmesi	1456
4	-CH- asimetrik ve simetrik deformasyon bükülmesi	1382,1360
5	-CH- bükülmesi	1315-1300
6	-C-O- gerilmesi	1265
7	-C=O bükülmesi	1217
8,9,10	-C-O- gerilmesi	1180, 1129, 1083
11	-OH bükülmesi	1044
12	-CH <sub>3</sub> sallanma modu	955, 916
13	-C-C- gerilmesi (amorft faz)	869
14	-C-C- gerilmesi (kristalin faz)	755

Şekil 10.1'de verilen spektrumda 3000, 2948 ve 2877 cm<sup>-1</sup> 'deki pikler CH gerilme bölgesini işaret eder,  $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ ,  $\nu_s(\text{CH}_3)$  ve  $\nu(\text{CH})$  modları görülmektedir. C=O gerilme bölgesi 1747 cm<sup>-1</sup>'de şiddetli pik olarak görülmektedir. 1456 cm<sup>-1</sup>'deki pik CH<sub>3</sub> bükülme titreşimleri nedeniyledir. Simetrik ve asimetrik CH deformasyon pikleri 1382 cm<sup>-1</sup> ve 1360 cm<sup>-1</sup> 'de görülmektedir. 1315-1300 cm<sup>-1</sup> aralığında CH bükülme modu görülmektedir. 1265 cm<sup>-1</sup> civarında C-O gerilmesinden kaynaklanan pik görülmektedir. C=O bükülmesi nedeniyle 1217 cm<sup>-1</sup>'de bir omuz görülmektedir. 1180, 1129 ve 1083 cm<sup>-1</sup>'de C-O gerilme modundan kaynaklanan pikler vardır. 1044 cm<sup>-1</sup> piki OH bükülme modu kaynaklıdır. 1000-800 cm<sup>-1</sup> aralığında olan, 955 cm<sup>-1</sup> ve 916 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenen pikler sarmal omurga nedeniyle karakteristik CH<sub>3</sub> sallanma titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 869 cm<sup>-1</sup> 'deki pik amorf fazı ve 755 cm<sup>-1</sup> 'deki pik kristalin fazı işaret etmektedir [68,139-141].



Şekil 10.2. IR spektrumu (a) H45 kili, (b) PH45-1, (c) PH45-3, (d) PH45-5, (e) PH45-10

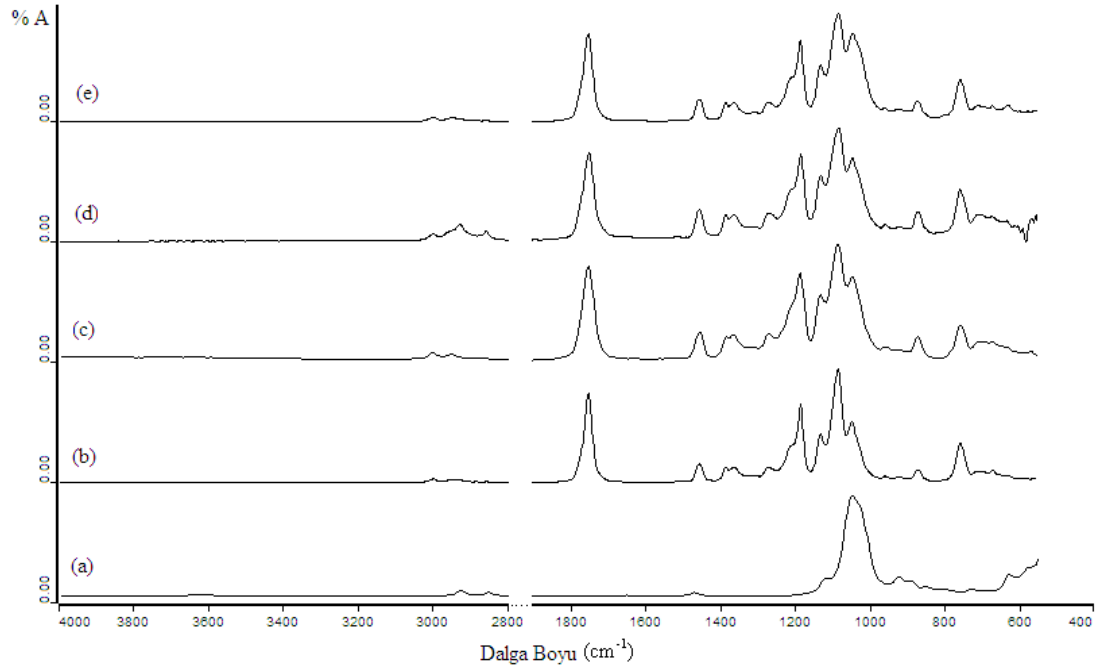
Şekil 10.2’de H45 kiline ait spektrum incelendiğinde  $3693$  ve  $3621\text{ cm}^{-1}$  iç yüzey hidroksil gruplarının gerilme titreşimleri görülmektedir [142]. H-45 kilinde görülen  $1648\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik (suyun varlığını gösteriyor), kile bağlı  $\text{H}_2\text{O}$  deformasyonundan kaynaklanan  $\delta(\text{H-O-H})$  bükülme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Kilin spektrumunda  $\nu(\text{Si-O})$  gerilme titreşimleri nedeniyle  $1114$ ,  $1020\text{ cm}^{-1}$ ’de pikler vardır [142]. PLA’da  $1044\text{ cm}^{-1}$ ’deki OH bükülmesinden kaynaklanan pikin  $1026\text{ cm}^{-1}$ ’de büyümesi, kildeki aynı dalga boyuna denk gelen  $1020\text{ cm}^{-1}$ ’de  $\nu(\text{Si-O})$  gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.  $909\text{ cm}^{-1}$ ’de kilin iç yüzey hidroksil grupların deformasyonu titreşimleri vardır [142,143] ve kil yüklemesi arttıkça kompozitlerde bu pikin şiddetinde artış olduğu görülmektedir.  $795\text{ cm}^{-1}$ ’de Al-O titreşimleri ve  $676\text{ cm}^{-1}$ ’de OH deformasyonu görülmektedir [144,145].



Şekil 10.3. IR spektrumu (a) B59 kili, (b) PB59-1, (c) PB59-3, (d) PB59-5, (e) PB59-10

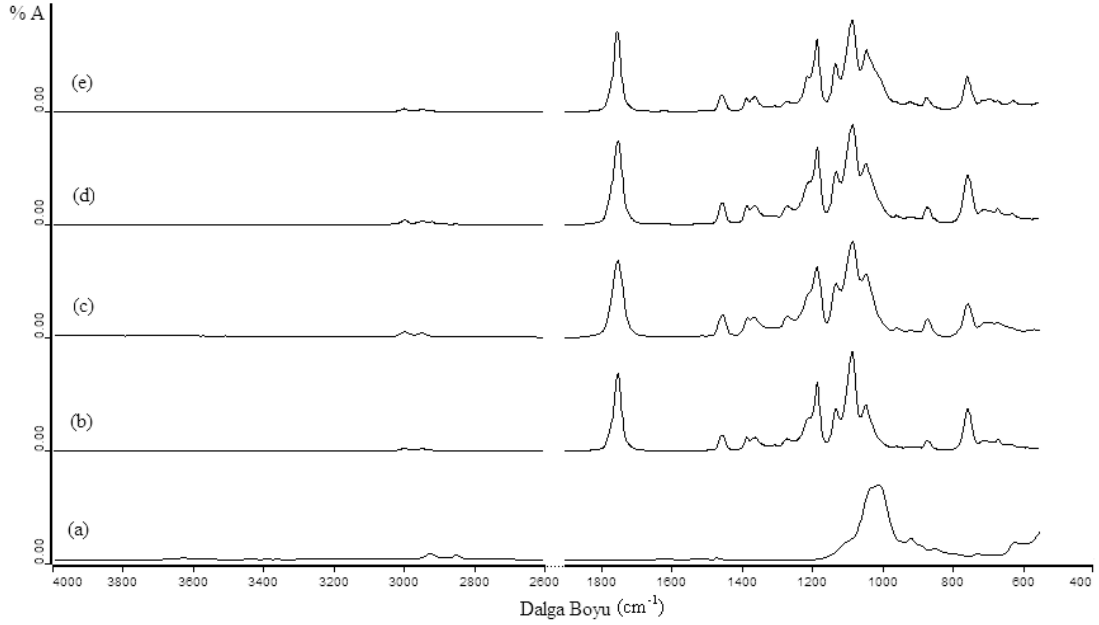
B59 kili ve P-B59 kompozitlerinin 4000-550  $\text{cm}^{-1}$  spektral bölgedeki IR spektrumu Şekil 10.3'te verilmiştir. 3632  $\text{cm}^{-1}$  de yer alan pik  $\text{H}_2\text{O}$  kaynaklı  $\nu(\text{O-H})$  gerilme titreşimlerini ifade etmektedir [146,147]. 1636  $\text{cm}^{-1}$  deki pik etüv kurutmasıyla giderilemeyen bağlı  $\text{H}_2\text{O}$ 'dan kaynaklanmaktadır [144,146,148]. Bentonitin tipik gerilme titreşimleri 1107 ve 993  $\text{cm}^{-1}$  de beklenmektedir [146,149] ve 1037  $\text{cm}^{-1}$  de görülmüştür. Kompozitlerde bu pik saf PLA filmdeki OH bükülmesinden kaynaklanan pik (1044  $\text{cm}^{-1}$ ) ile çakışma göstermiştir. Al-Al-OH deformasyon titreşim piki 917  $\text{cm}^{-1}$  de görülmektedir [150]. 625  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik kildeki OH deformasyon titreşimlerine bağlıdır ve kil yüklemesi arttıkça kompozitlerin spektrumlarında da belirgin hale gelmiştir [145].





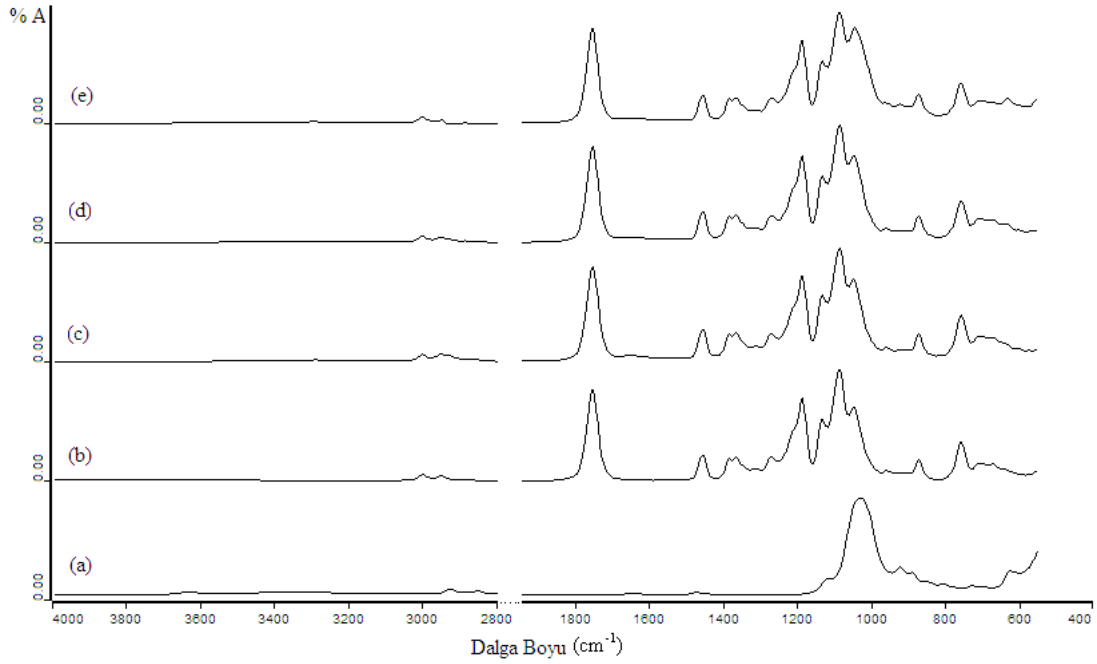
Şekil 10.4. IR spektrumu (a) M24 kili, (b) PM24-1, (c) PM24-3, (d) PM24-5, (e) PM24-10

Şekil 10.4'te M24 kili için 3000-4000  $\text{cm}^{-1}$  arasında  $\text{H}_2\text{O}$ 'dan kaynaklanan  $\nu(\text{O-H})$  gerilme titreşimleri hafif olarak görülmektedir [146,147]. 2922 ve 2850  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\nu(\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}_3)$  simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri kilin dialkil (tallow) yüzey modifikasyonu nedeniyle beliren piklerdir [146-148,151]. 1644  $\text{cm}^{-1}$  kurutma sonrası giderilemeyen bağlı  $\text{H}_2\text{O}$  deformasyonundan kaynaklanan  $\delta(\text{H-O-H})$  titreşimlerine ait piktir [148]. 1569-1494  $\text{cm}^{-1}$  arasında görülen pik kilin yüzey modifikasyonu nedeniyle içerdiği ternary amin gruplarından kaynaklanan N-H gerilme titreşimleriyle ilgilidir [148]. 1466  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\delta(\text{CH}_2)$  bükülmesinden kaynaklanan titreşim pikleri görülmektedir [148]. Killerde tipik Si-O-Si, Si-O-Al ve Si-O-Mg oksit pikleri 1050  $\text{cm}^{-1}$  civarında beklenmektedir [148,149]. 1115, 1044  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\nu(\text{Si-O})$  gerilme titreşimleri pikleri vardır ve M24 kili yüklemesiyle 1044  $\text{cm}^{-1}$ 'de PLA'daki OH bükülmesinden kaynaklanan pikle çakışmış ve bu pikin şiddetinde artış gözlenmiştir. 917  $\text{cm}^{-1}$   $\delta(\text{Al-Al-OH})$  deformasyonundan kaynaklanan titreşimler bulunmaktadır. M24 kilinde 887 ve 799  $\text{cm}^{-1}$ 'de Al-O titreşimleri ve 621  $\text{cm}^{-1}$ 'de OH deformasyonu pikleri bulunmaktadır [144,145].



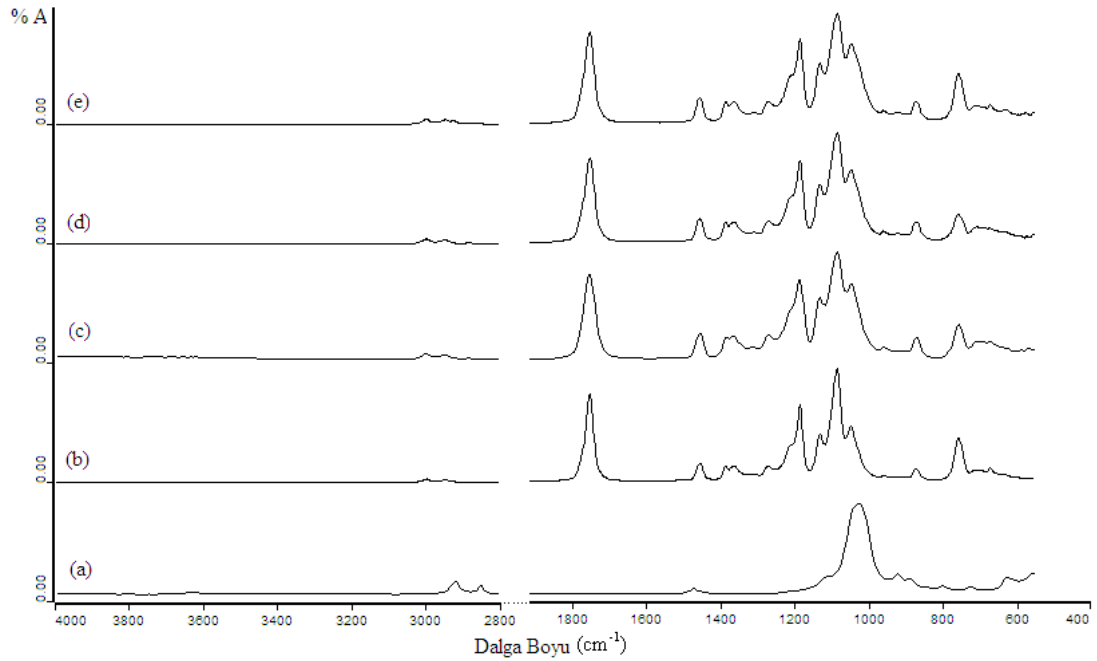
Şekil 10.5. IR spektrumu (a) M32 kili, (b) PM32-1, (c) PM32-3, (d) PM32-5, (e) PM32-10

Şekil 10.5.'te M32 kili ve PM32 kompozitlerinin  $4000-550 \text{ cm}^{-1}$  spektral bölgedeki IR spektrumu şekilde verilmiştir. M32 kilinin spektrumunda  $3624 \text{ cm}^{-1}$  civarında  $\text{H}_2\text{O}$ 'dan kaynaklanan  $\nu(\text{O-H})$  gerilme titreşimleri hafif olarak görülmektedir [146,147]. M32 kili  $2925$  ve  $2854 \text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}_3$  simetrik ve asimetric gerilme titreşimlerini vermiştir ve M32 kilinin yüzey modifiye edicisinin yapısından kaynaklanmaktadır [146-148,151].  $1609$  ve  $1569-1494$  arası geniş pik N-H gerilme titreşimlerini ifade etmektedir ve yüzey modifiye edicinin yapısında amin grupları içerdiğini gösterir [148].  $1466 \text{ cm}^{-1}$ 'de  $\delta(\text{CH}_2)$  bükülmesinden kaynaklanan titreşim pikleri vardır [148]. Killerde tipik olan Si-O-Si, Si-O-Al ve Si-O-Mg oksit pikleri  $1050 \text{ cm}^{-1}$  civarında beklenmektedir [148,149].  $1028$  ve  $1008 \text{ cm}^{-1}$ 'de  $\nu(\text{Si-O})$  gerilme titreşim pikleri dikkati çekmektedir ve bu pik kompozitlerde PLA'nın  $1044 \text{ cm}^{-1}$ deki OH bükülmesinden kaynaklanan piki ile çakışmış ve kil miktarıyla şiddeti artış göstermiştir.  $917 \text{ cm}^{-1}$   $\delta(\text{Al-Al-OH})$  deformasyonundan kaynaklanan titreşimler vardır [147].  $842$  ve  $727 \text{ cm}^{-1}$ 'de Al-O titreşimleri ve  $621 \text{ cm}^{-1}$ 'de OH deformasyonu pikleri bulunmaktadır [144,145].  $869$  ve  $754 \text{ cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon piklerine dayanarak PM32-5'te kristalin fazın gelişim gösterdiği söylenebilir ve bu durum DSC verilerinden elde edilen  $\chi_c$  değerleriyle uyum sağlamaktadır.



Şekil 10.6. IR spektrumu (a) M40 kili, (b) PM40-1, (c) PM40-3, (d) PM40-5, (e) PM40-10

Şekil 10.6.'da M40 kili için  $3628\text{ cm}^{-1}$  ve devamındaki geniş pik  $\text{H}_2\text{O}$ 'dan kaynaklanan  $\nu(\text{O-H})$  gerilme titreşimleri nedeniyle [146,147].  $2925, 2850\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{CH}_2$  and  $\text{CH}_3)$  simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri kilin yüzey modifikasyonundan kaynaklanmaktadır [146-148,151].  $1640\text{ cm}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}$  deformasyonundan kaynaklanan  $\delta(\text{H-O-H})$  titreşimleri modifiye edicinin iki hidroksil grup içermesi sebebiyle diğer killerde olduğundan daha belirgin olması beklenmiştir [148] ve kompozitlerde de çok düşük şiddetle ortaya çıkmıştır.  $1466\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\delta(\text{CH}_2)$  bükülmesinden kaynaklanan titreşim piki vardır [148].  $1115, 1024\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\nu(\text{Si-O})$  gerilme titreşimleri görülmektedir ve PLA'daki  $1044\text{ cm}^{-1}$ 'de OH bükülmesi titreşim piki ile çakışarak kompozitlerde bu piklerin şiddetinin artmasına neden olmuş ve bu durum kil miktarıyla artmıştır.  $921\text{ cm}^{-1}$   $\delta(\text{Al-Al-OH})$  deformasyonundan kaynaklanan titreşimler [147] kompozitlerin spektrumlarında da ortaya çıkmıştır.  $850, 731\text{ cm}^{-1}$  Al-O titreşimleri ve  $621\text{ cm}^{-1}$  OH deformasyonu piklerini göstermektedir [144,145].

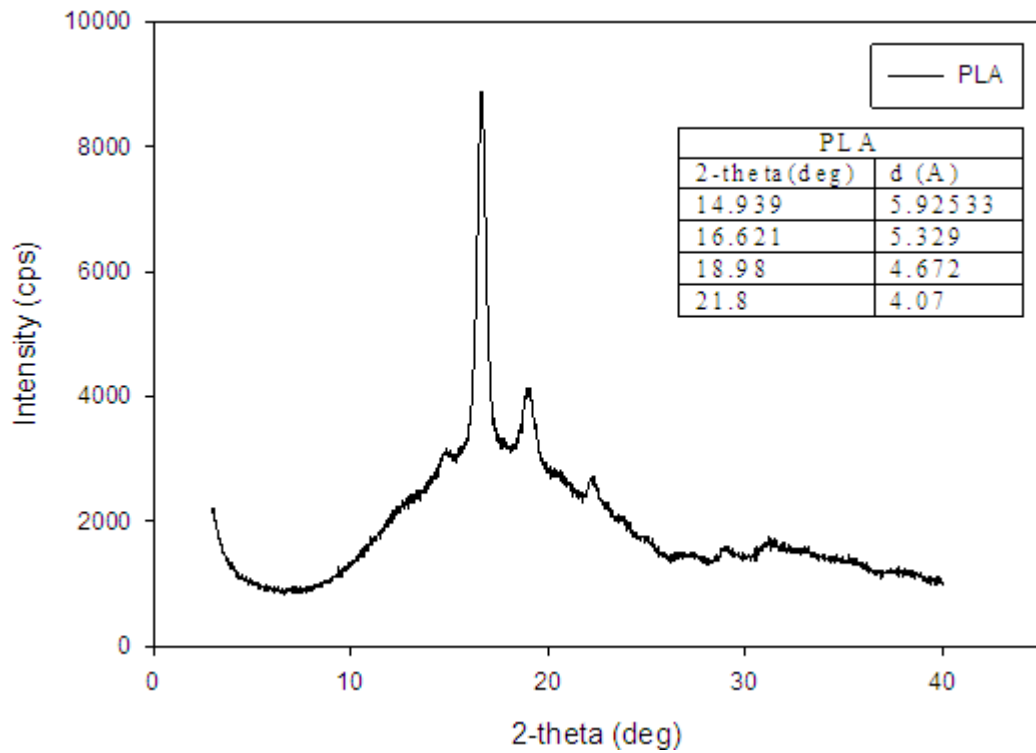


Şekil 10.7. IR spektrumu (a) M8 kili, (b) PM8-1, (c) PM8-3, (d) PM8-5, (e) PM8-10

Şekil 10.7.'de M8 kili için  $3632\text{ cm}^{-1}$  civarındaki geniş pik  $\text{H}_2\text{O}$ 'dan kaynaklanan  $\nu(\text{O-H})$  gerilme titreşimleri hafif olarak görülmektedir [146,147].  $2921, 2854\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{CH}_2\text{ and CH}_3)$  simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri kilin yüzey modifikasyonundan kaynaklanmaktadır [146-148,151].  $1569-1494\text{ cm}^{-1}$  arasında görülen pik kilin yüzey modifikasyonu nedeniyle içerdiği amonyum tuzundan kaynaklanan N-H gerilme titreşimleriyle ilgilidir [148].  $1115\text{ cm}^{-1}$  ve  $1024\text{ cm}^{-1}$  'de  $\nu(\text{Si-O})$  gerilme titreşimleri bulunmaktadır ve PLA'daki  $1044\text{ cm}^{-1}$ 'de OH bükülmesinden kaynaklanan pik ile çakışarak kompozitlerde bu piklerin şiddetini artırmıştır ve kil miktarı arttıkça bu etki artış göstermiştir.  $921\text{ cm}^{-1}$   $\delta(\text{Al-Al-OH})$  deformasyonundan kaynaklanan titreşimler görülmektedir [147]  $886$  ve  $724\text{ cm}^{-1}$ 'de Al-O titreşim ve  $621\text{ cm}^{-1}$ 'de OH deformasyonu pikleri vardır [144,145].  $869$  ve  $754\text{ cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon pikleri incelendiğinde M8 kiliyle oluşturulmuş nanokompozitlerde kristalin fazın PM8-5'te düşüş göstermesi DSC verilerinden elde edilen  $\chi_c$  değeriyle de desteklenmektedir.

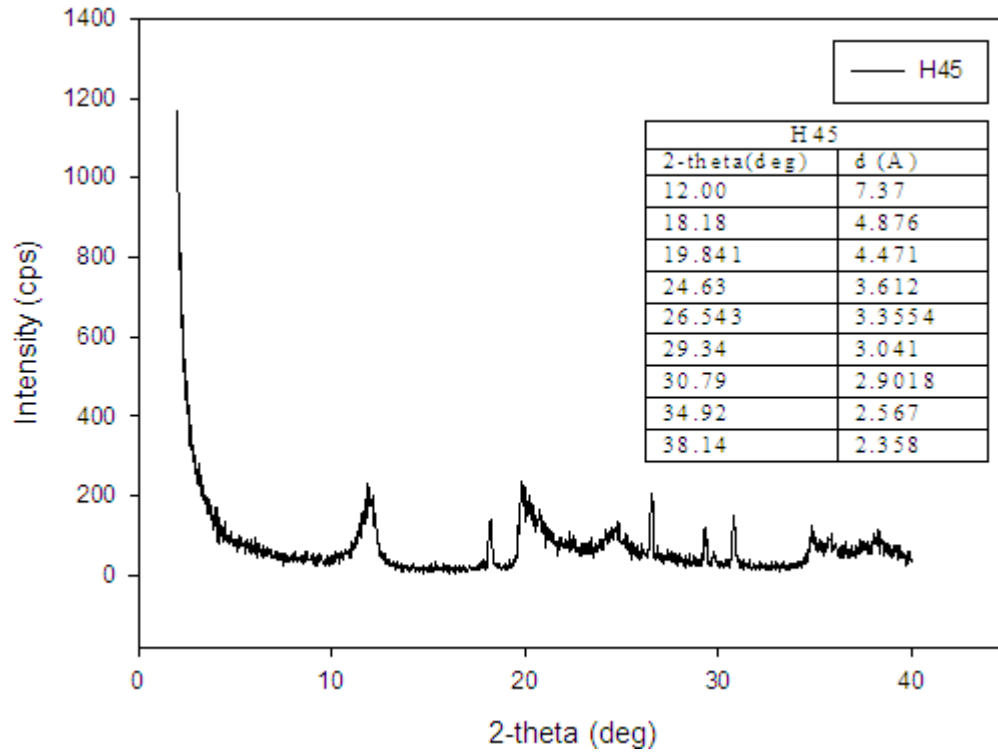
## 10.2. XRD ile Killerin ve Filmlerin Kristal Yapı Karakterizasyonu

PLA iki kristal yapıya sahiptir bunlar; pseudo ortorombik ve bundan daha az kararlı olan ortorombik yapılarıdır. Bu yapılar killerin eklenmesiyle değişim göstermez. Bu pikler PLA'nın kendi kristal yapısı bozulmadığı sürece XRD desenlerinde görülecektir. Bu piklerin kaybolması kristal yapının bozulduğu anlamına gelir [93].



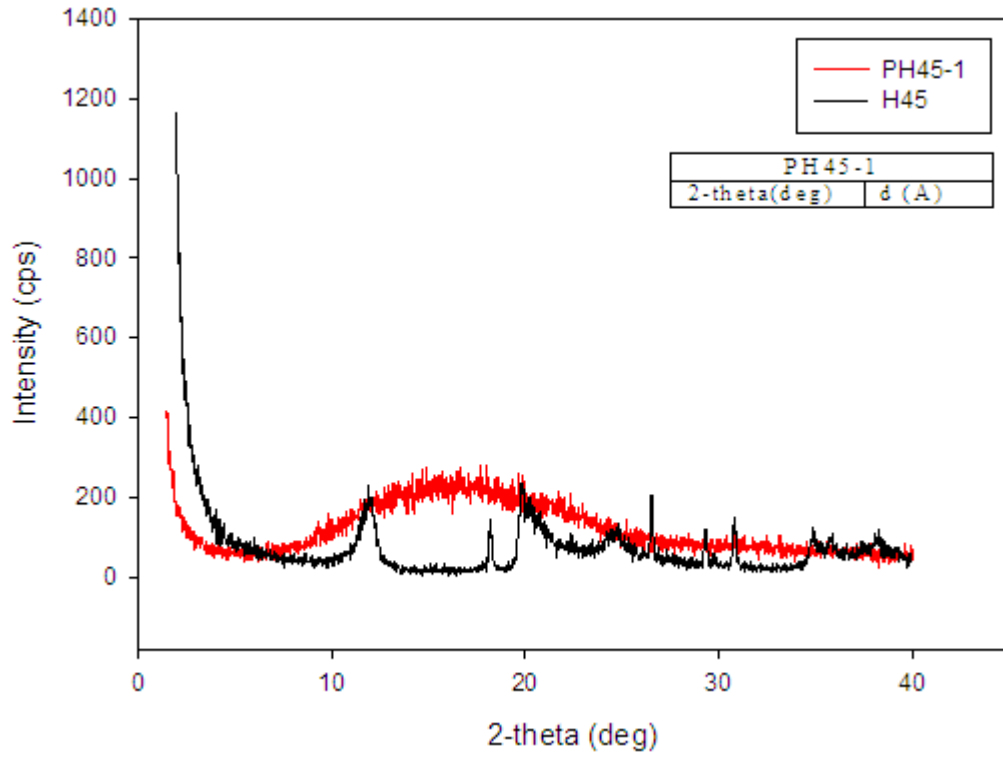
Şekil 10.8. Saf PLA filmi için XRD deseni

Şekil 10.8'de saf PLA için XRD deseni verilmiştir. Saf PLA filmi için  $2\theta = 16.62$  ve  $2\theta = 18.98$ 'de meydana gelen pikler PLA'nın düzenli  $\alpha$ -formu ve düzensiz  $\alpha'$ -formuna ait karakteristik piklerdir. Buna ek olarak saf PLA filminde  $2\theta = 14.93$ 'te oluşan küçük pik sadece  $\alpha$ -formuna ait piktir.  $2\theta = 21.8$ 'de oluşan pik PLA'nın stereokompleks kristal içerdiğini göstermektedir [152].



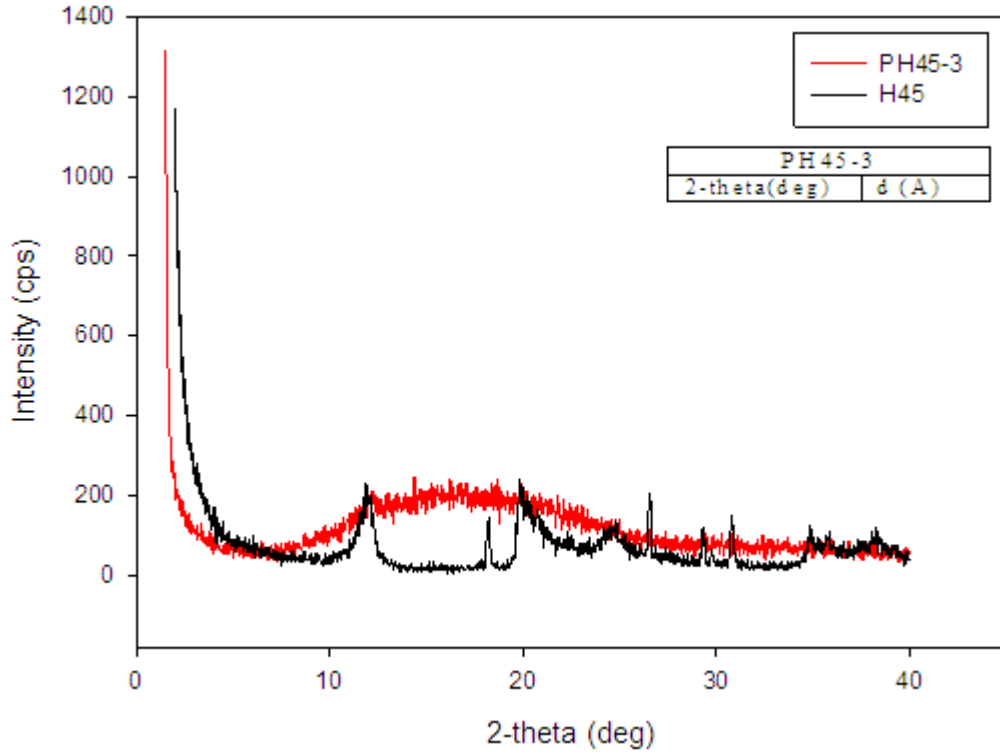
Şekil 10.9. H45 kili için XRD deseni

Halloysit tipi 2 tabakalı olan H45 kili yüzey modifikasyonu içermemektedir. Bu kile ait kırınım deseni Şekil 10.9’da verilmiştir.



Şekil 10.10. H45 kili ve PH45-1 kompoziti için XRD deseni

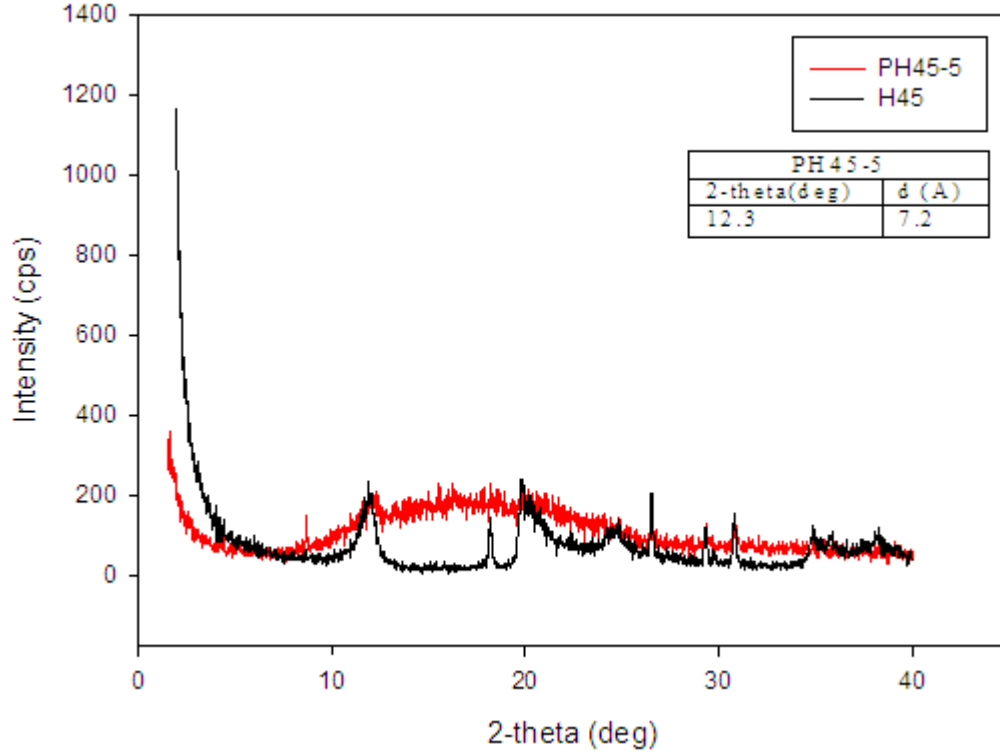
Şekil 10.10'da görüldüğü gibi PH45-1 kompozitinin XRD kırınım deseni herhangi bir pik içermemektedir. Polimer matrisin kil tabakalarının arasına girdiği ve kil tabakalarının tamamen ayrıldığı tespit edilmiştir. Eksfoliye yapının oluştuğu buradan anlaşılmaktadır.



Şekil 10.11. H45 kili ve PH45-3 kompoziti için XRD deseni

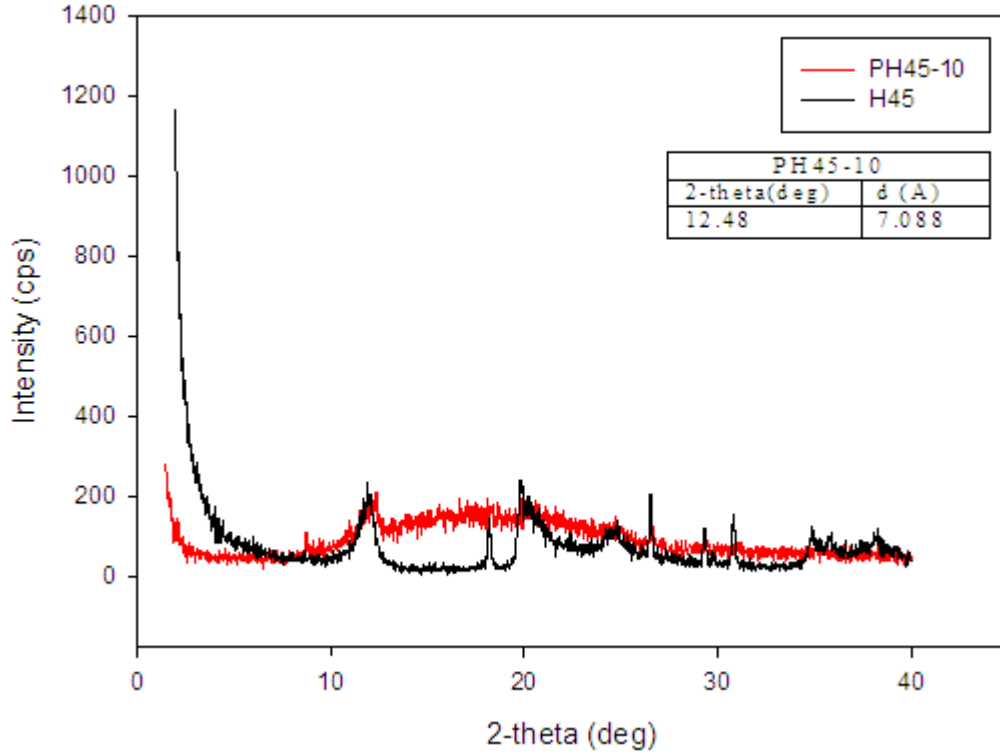
Şekil 10.11'den görüldüğü gibi PH45-3 kompozitinin XRD kırınım deseni herhangi bir pik içermemektedir. Hazırlanan bu filmde polimer matrisin kil tabakarı arasına başarıyla girebildiği ve polimer matriste dağılmanın gerçekleştiği kırınım desenine göre belirlenmiştir. Eksfoliye yapının oluştuğu buradan anlaşılmıştır.





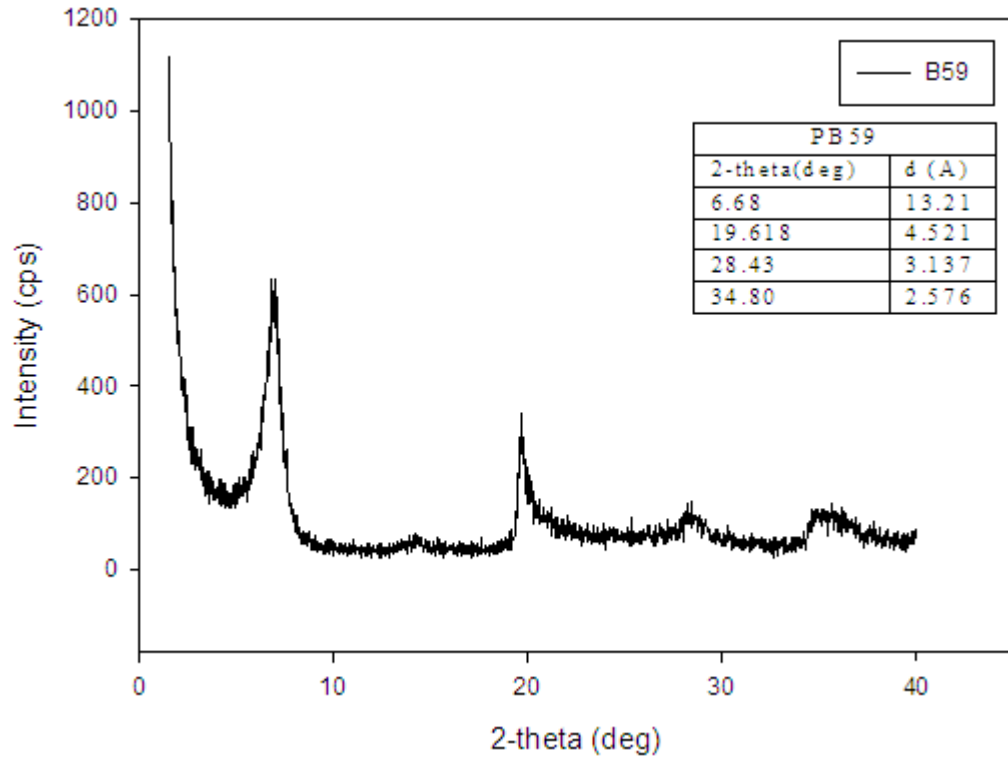
Şekil 10.12. H45 kili ve PH45-5 nanokompoziti için XRD deseni

H45 kiline ait XRD deseninde  $2\theta=12.00'$ da görülen pik PH45-5 kompozitinin kırınım deseninde (Şekil 10.12)  $2\theta=12.3'$ te görülmüştür yani daha yüksek açı derecesine kaymıştır ve tabakalar arası mesafe  $d=7.37'$ den  $d=7.2'$ ye düşmüştür. Bu nedenle % 3 H45 kil yüklemesinde aglomerasyon varlığından bahsedilebilmektedir. Bununla birlikte kile ait diğer pikler kaybolduğundan bir kısım kilin polimer zincirlerinin tabakalar arasına girebilmesi nedeniyle eksfoliyasyon yapının varlığından söz edilebilir. Hazırlanan bu filmde eksfoliyasyon ve faz ayrışık yapının birarada olduğu anlaşılmıştır.



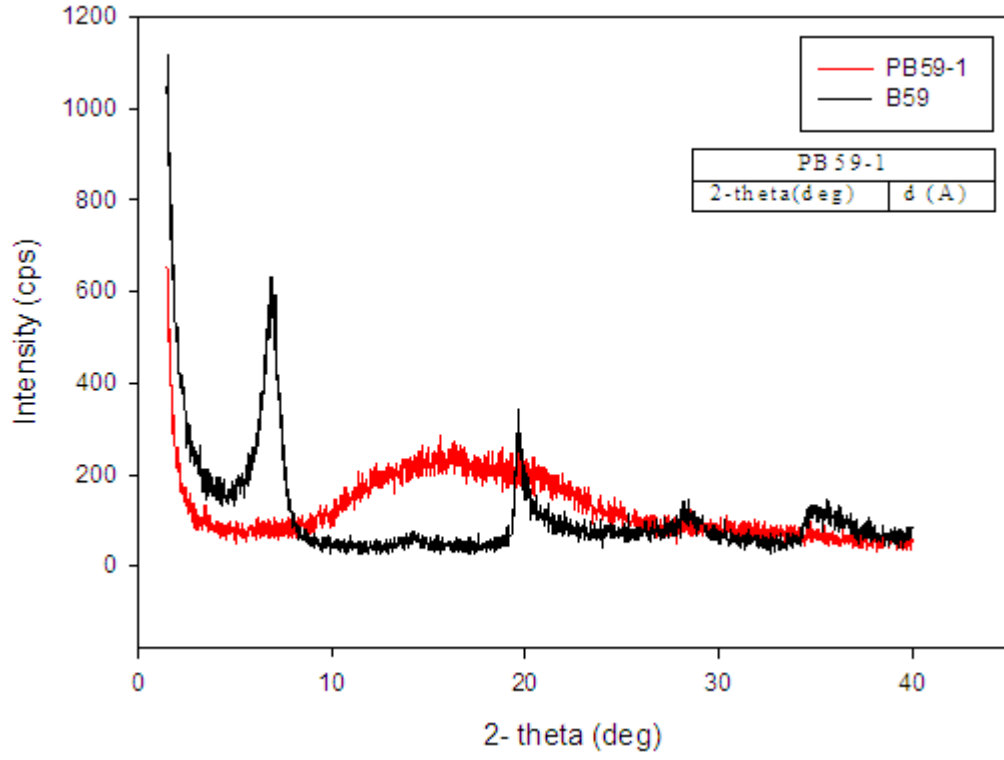
Şekil 10.13. H45 kili ve PH45-10 nanokompoziti için XRD deseni

PH45-10 kompozitinin kırınım deseninde (Şekil 10.13)  $2\theta=12.48'$ de pik tespit edilmiştir. Kompozite ait bu pikin kırınım açısı kile ait pikten ( $2\theta=12.00$ ) daha büyük açı değerine kaymıştır. Tabakalar arası mesafe  $d=7.37'$ den  $d=7.08'e$  hafif bir daralma söz konusudur. Bununla beraber H45 kiline ait diğer pikler kaybolmuştur, bu durum eksfoliyasyon yapının göstergesidir. % 10 kil yüklemesiyle hazırlanan kompozitte eksfoliyasyon ve faz ayrışık yapının varlığından da söz edilebilir.



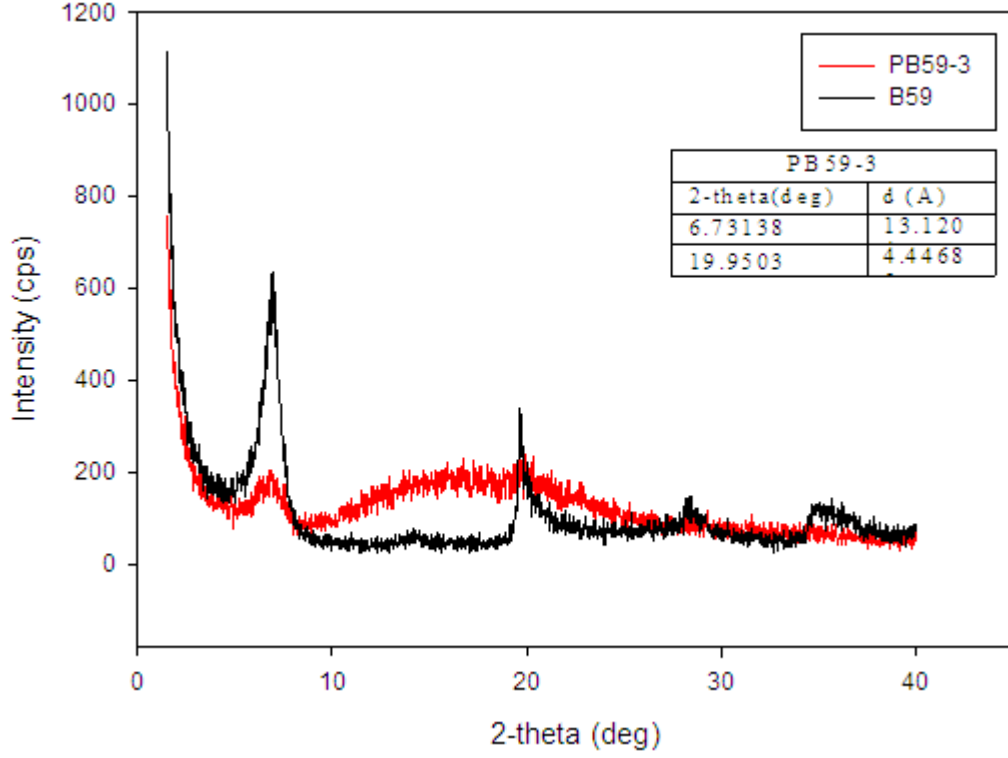
Şekil 10.14. B59 kili için XRD deseni

Bentonit tipi 3 tabakalı bir kil olan B59, yüzey modifikasyonu içermemektedir. XRD deseni Şekil 10.14'te verilmiştir.



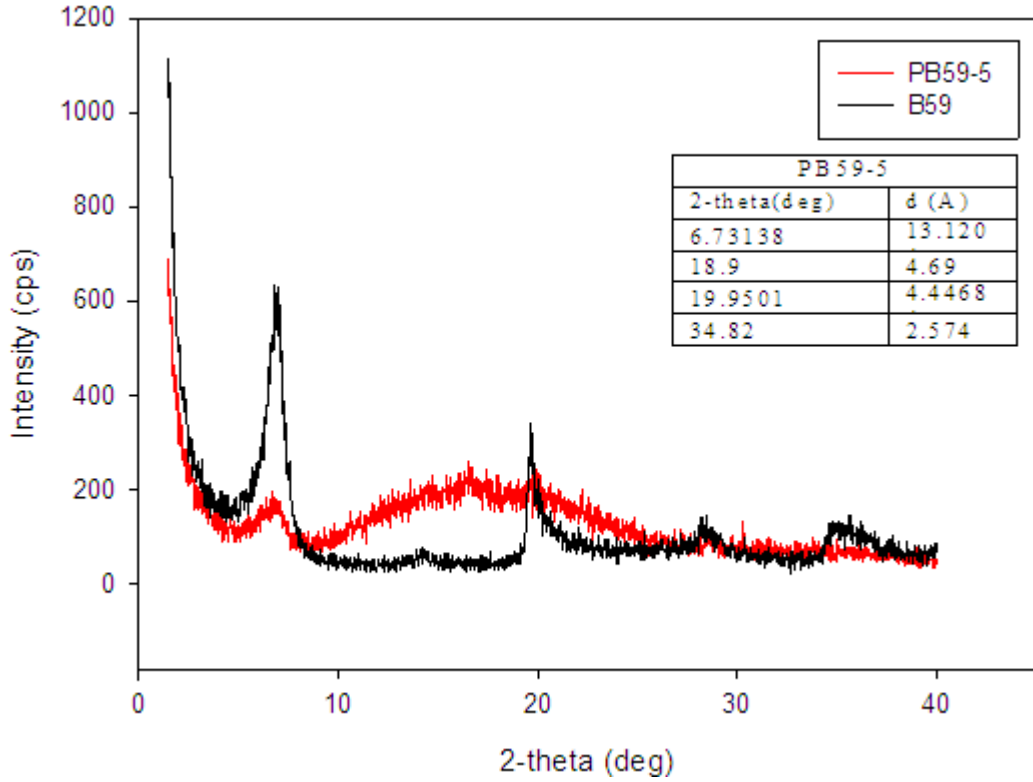
Şekil10.15. B59 kili ve PB59-1 filmi için XRD deseni

PB59-1 kompozitinin XRD deseninde (Şekil 10.15) herhangi bir pik görülmediğinden kil tabakalarının polimer matris içerisinde dağıldığı anlaşılmıştır. Bu nedenle eksfoliye yapıya ulaşıldığı düşünülmektedir.



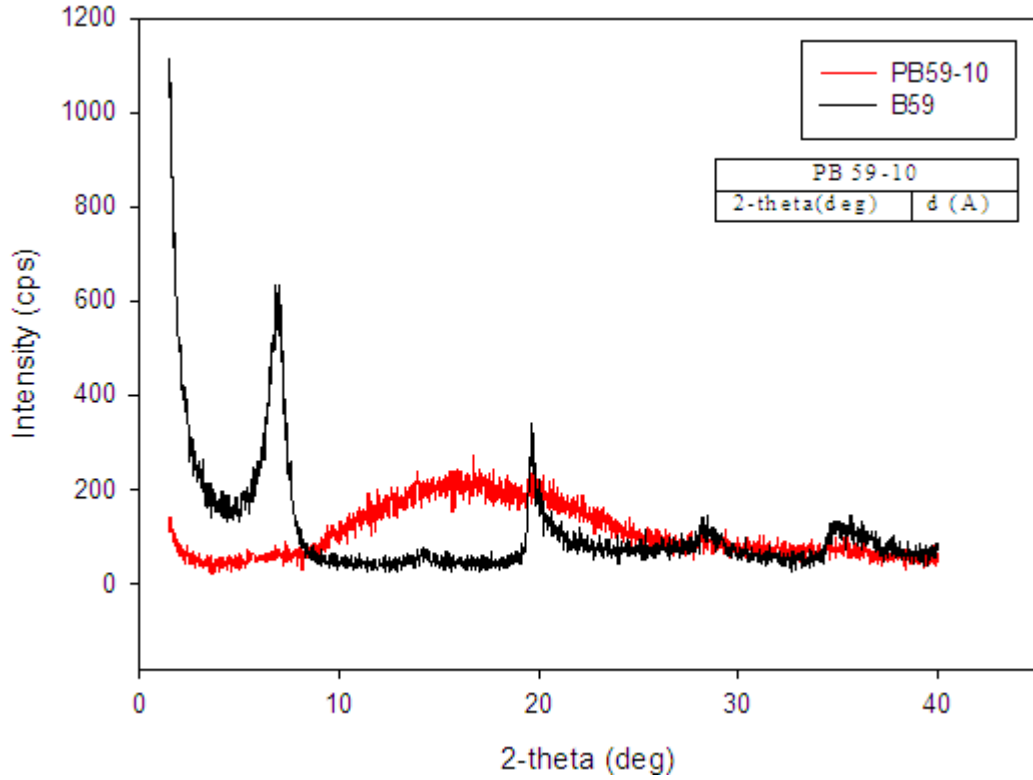
Şekil 10.16. B59 kili ve PB59-3 filmi için XRD deseni

B59 kiline ait XRD deseninde  $2\theta=6.68^\circ$ 'de görülen pik PB59-3 kompozitinin kırınım deseninde (Şekil 10.16.)  $2\theta=6.73^\circ$  'te görülmüştür yani çok hafif daha yüksek açı değerine kaymıştır. Tabakalar arası mesafe  $d=13.21$ 'den  $d=13.12$ 'ye düşmüş yani tabakalar arası mesafe azalmıştır.  $2\theta=19.61$  de görülen pik  $2\theta=19.95$  olan çok hafif daha yüksek açı değerine kaymıştır. Tabakalar arası mesafe  $d=4.52$ 'den  $d=4.44$ 'e çok az düşmüştür. Bu nedenle % 3 B59 kil yüklemesinde aglomerasyon varlığından bahsedilebilmektedir. Bununla birlikte kile ait diğer piklerin kaybolduğu görülmektedir. Buradan yola çıkarak eksfoliye ve faz ayrışık yapının varlığı belirlenmiştir.



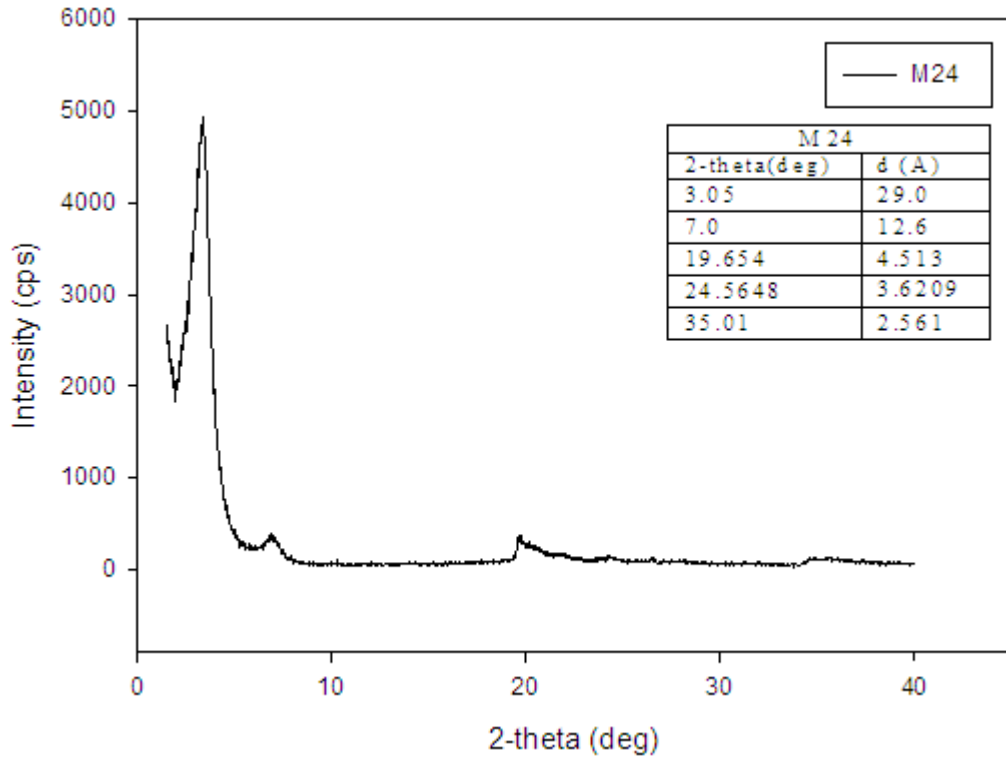
Şekil 10.17. B59 kili ve PB59-5 filmi için XRD deseni

B59 kiline ait  $2\theta=6.68^\circ$ 'de görülen pikin PB59-5 kompozitinde (Şekil 10.17) çok hafif daha yüksek kırınım derecesine ( $2\theta=6.73$ ) kaydığı görülmüştür. Tabakalar arası mesafe  $d=13.21$ 'den  $d=13.12$ 'ye daralmıştır.  $2\theta=19.61$  'de görülen pik, kompozitte daha yüksek açığa kaymış ve  $2\theta=19.95$ 'te görülmüştür. Bu yapıya ait tabakalar arası mesafe değerleri  $d=4.52$ 'den  $d=4.44$ 'e daralmıştır.  $2\theta=18.9^\circ$ 'da görülen pikin PLA'ya ait olduğu belirlenmiştir. Diğer piklerin de kaybolmadığı göz önünde bulundurularak, yüzey modifikasyonu içermeyen B59 kilinin PLA matris içerisinde aglomerasyona uğradığı ve bu film için faz ayrışık yapının elde edildiği söylenebilmektedir.



Şekil 10.18. B59 kili ve PB59-10 filmi için XRD deseni

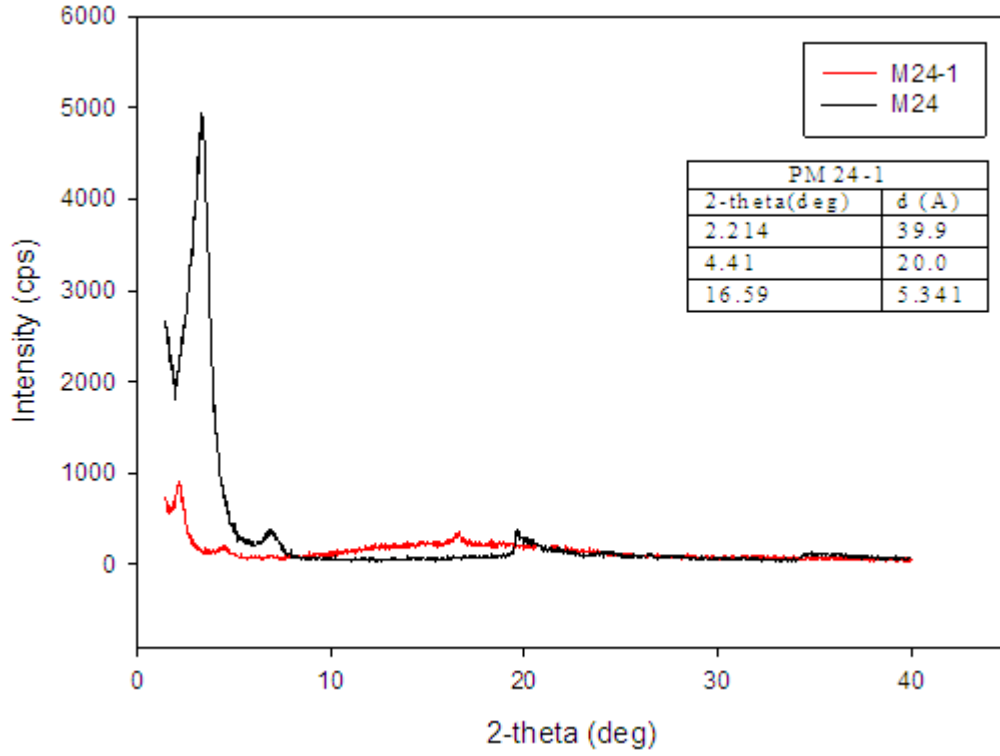
PB59-10 kompozitinin XRD deseninde (Şekil 10.18.) kilin kristal yapısına ait herhangi bir pik belirlenmemiştir, % 3 ve % 5 kil yüklemeli kompozitlerde aglomerasyon olduğu değerlendirilmiştir. Bununla birlikte % 10 B59 kil yüklemeli bu kompozitte kırınım piki görülmemesi kilin polimer matris içerisinde kümelendiğini ve analizi yapılan kısmın örneğin matris kısmından alındığı ile açıklanmıştır. Bu nedenle % 10 B59 kili yüklemeli bu örnekte nano boyutta bir dağılmadan söz edilememektedir.



Şekil 10.19. M24 kili için XRD deseni

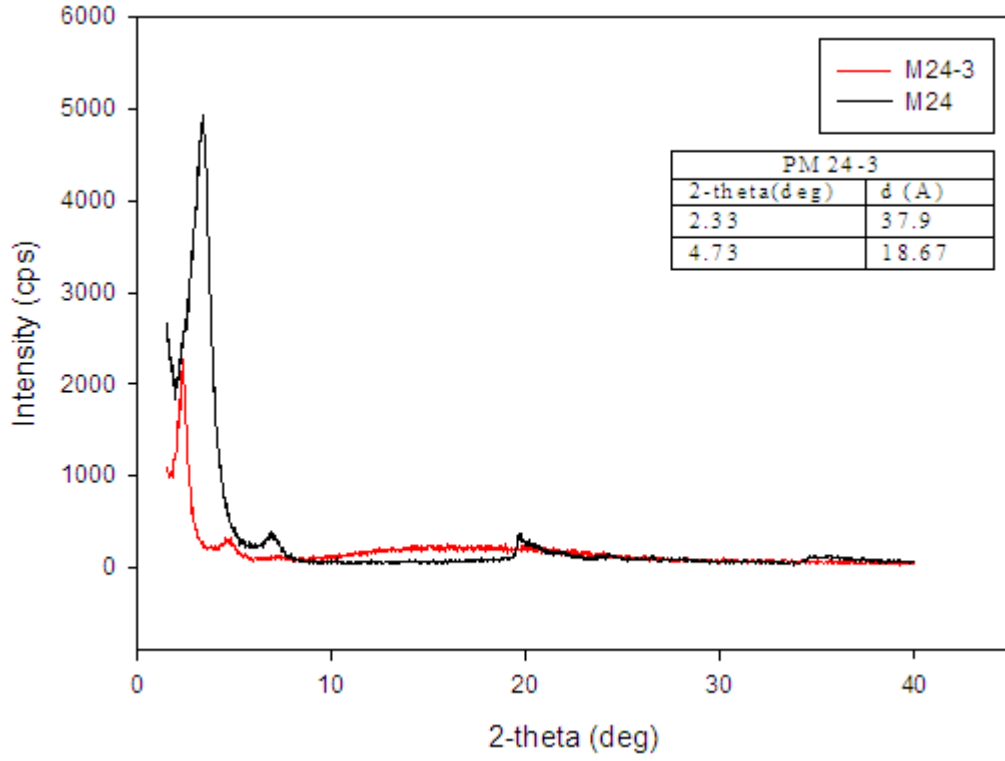
M24 kili montmorillonit tipi, 3 tabakalı yapıya sahip kildir. 35-45 wt. % dimetil dialkil (C14-C18) amine ile modifiye edilmiş organokildir. Bu kile ait XRD deseni Şekil 10.19.'da görülmektedir.





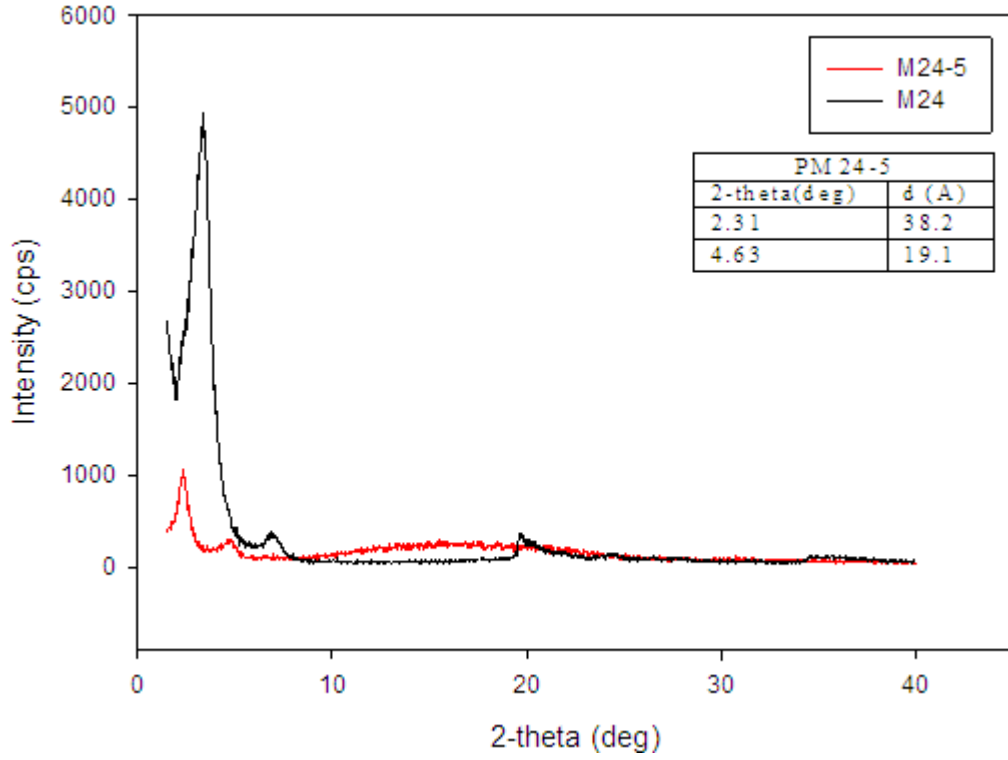
Şekil 10.20. M24 kili ve PM24-1 filmi için XRD deseni

M24 kiline ait  $2\theta=3.05$  'te görülen pikin PM24-1 kompozitinde (Şekil 10.20) oldukça düşük kırınım derecesine ( $2\theta=2.21$ ) kaydığı görülmüştür. Tabakalar arası mesafe  $d=29.0$ 'dan  $d=39.9$ 'a oldukça açılmıştır.  $2\theta=7.0$  'da görülen pikin PM24-1 kompozitinde oldukça düşük kırınım derecesine ( $2\theta=4.41$ ) kaydığı görülmüştür. Tabakalar arası mesafe  $d=12.6$ 'dan  $d=20.0$ 'a oldukça açılmıştır.  $2\theta=16.59$ 'da görülen pikin PLA'ya ait olduğu belirlenmiştir. Kile ait diğer pikler ise kaybolmuştur. Sonuç olarak bu filmde tabakalar arası iyice açılmış olan interkale yapı ve buna eşlik eden eksfoliye yapıdan söz edilebilmektedir.



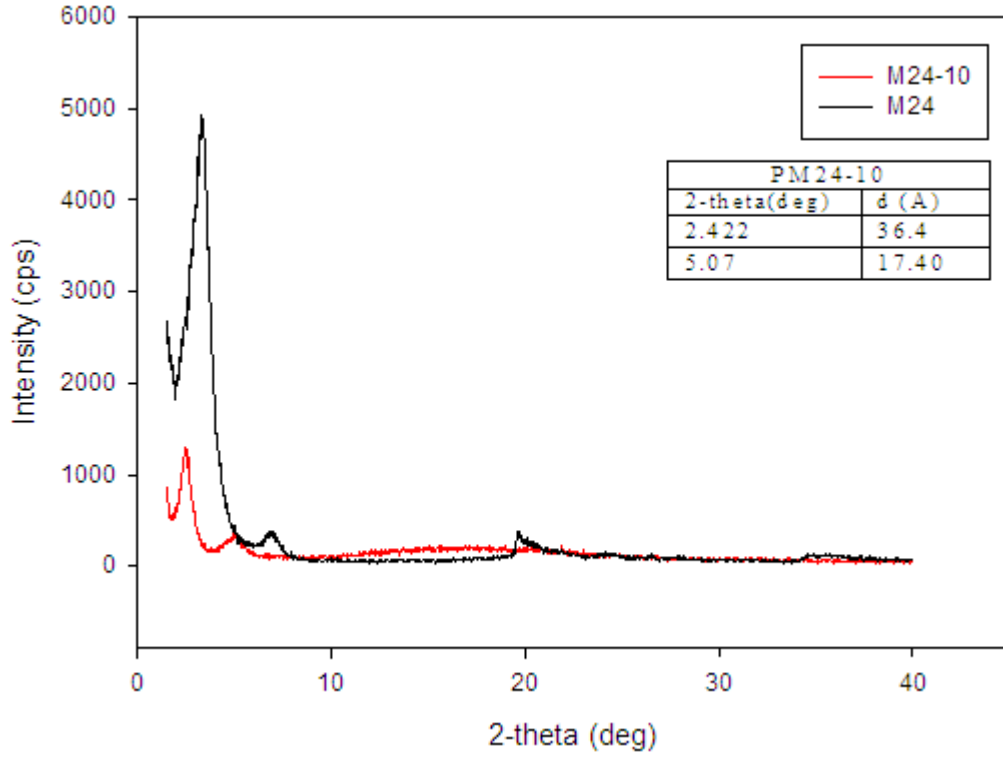
Şekil 10.21. M24 kili ve PM24-3 filmi için XRD deseni

M24 kiline ait  $2\theta=3.05^\circ$ 'te görülen pikin PM24-3 kompozitinde (Şekil 10.21) oldukça düşük kırınım derecesine ( $2\theta=2.33^\circ$ ) kaydığı görülmüştür. Tabakalar arası mesafe  $d=29.0^\circ$ 'dan  $d=37.9^\circ$ 'a genişlemiştir.  $2\theta=7.0^\circ$ 'da görülen pik oldukça düşük kırınım derecesine ( $2\theta=4.73^\circ$ ) kaydığı görülmüştür. Tabakalar arası mesafe  $d=12.6^\circ$ 'dan  $d=18.67^\circ$ 'ye açılmıştır. Kile ait diğer pikler kaybolmuştur. % 3 M24 kili yüklemeli bu örnekte eksfoliye yapı ve interkale yapının varlığı tespit edilmiştir.



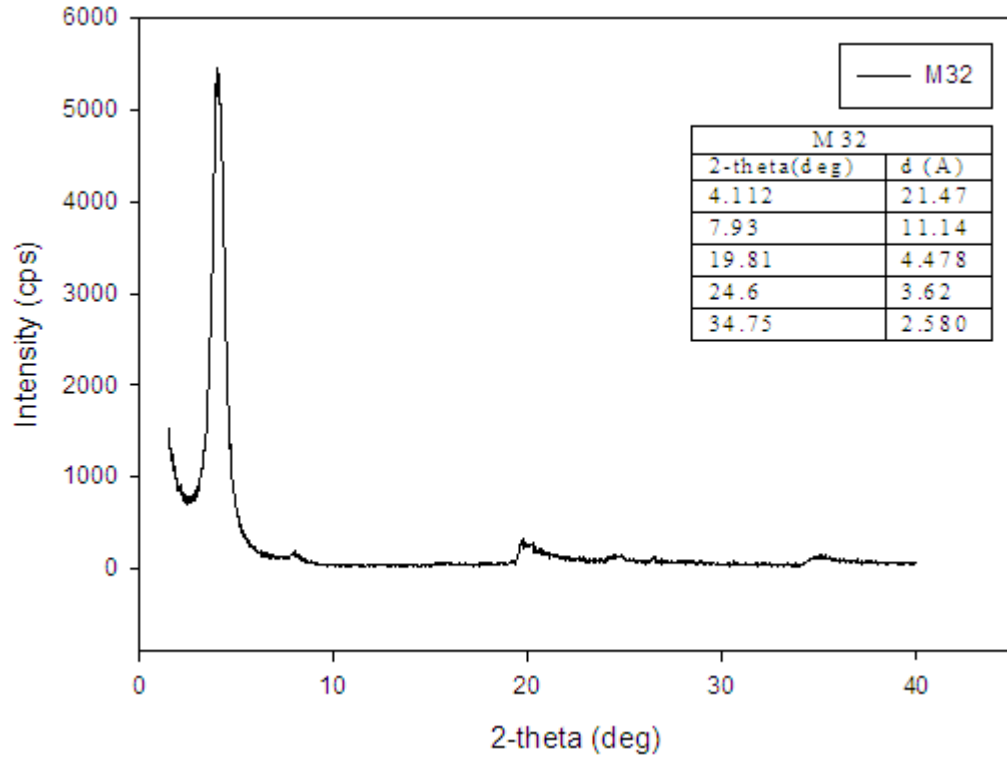
Şekil 10.22. M24 kili ve PM24-5 filmi için XRD deseni

M24 kiline ait  $2\theta=3.05^\circ$ 'te görülen pikin PM24-5 kompozitinde (Şekil 10.22) oldukça düşük kırınım derecesine ( $2\theta=2.31^\circ$ ) kaydığı görülmüştür. Tabakalar arası mesafe  $d=29.0^\circ$ 'dan  $d=38.2^\circ$ 'ye genişlemiştir.  $2\theta=7.0^\circ$ 'da görülen pik oldukça düşük kırınım derecesine ( $2\theta=4.63^\circ$ ) kaydığı görülmüştür. Tabakalar arası mesafe  $d=12.6^\circ$ 'dan  $d=19.1^\circ$ 'e genişlemiştir. Kile ait diğer pikler kaybolmuştur. % 5 M24 kili yüklemeli bu nanokompozitte eksfoliye yapı ve interkale yapının varlığı belirlenmiştir.



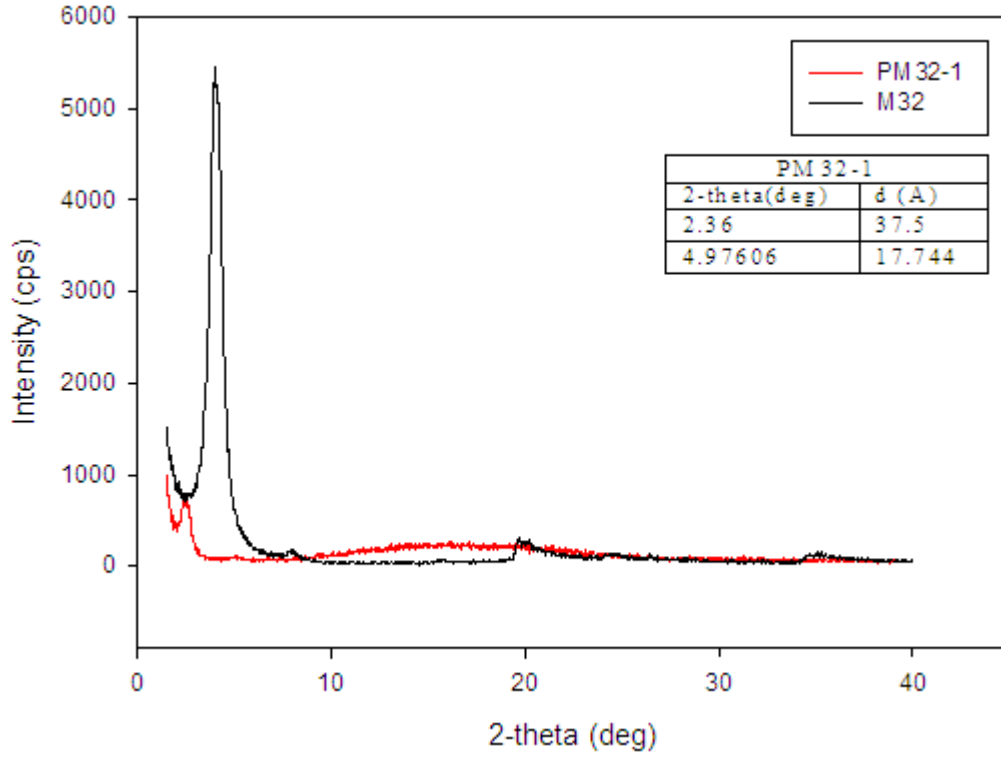
Şekil 10.23. M24 kili ve PM24-10 filmi için XRD deseni

Şekil 10.23'teki XRD desenine göre M24 kiline ait  $2\theta=3.05$ 'te görülen pikin PM24-10 kompozitinde oldukça düşük kırınım derecesine ( $2\theta=2.42$ ) kaydığı görülmüştür. Tabakalar arası mesafe  $d=29.0$ 'dan  $d=36.4$ 'e genişlemiştir.  $2\theta=7.0$ 'da görülen pikin oldukça düşük kırınım derecesine ( $2\theta=5.07$ ) kaydığı görülmüştür. Tabakalar arası mesafe  $d=12.6$ 'dan  $d=17.4$ 'e açılmıştır. Kile ait diğer pikler kaybolmuştur. % 10 M24 kili yüklemeli bu örnekte eksfoliyasyon yapı ve interkale yapının bir arada bulunduğu belirlenmiştir.



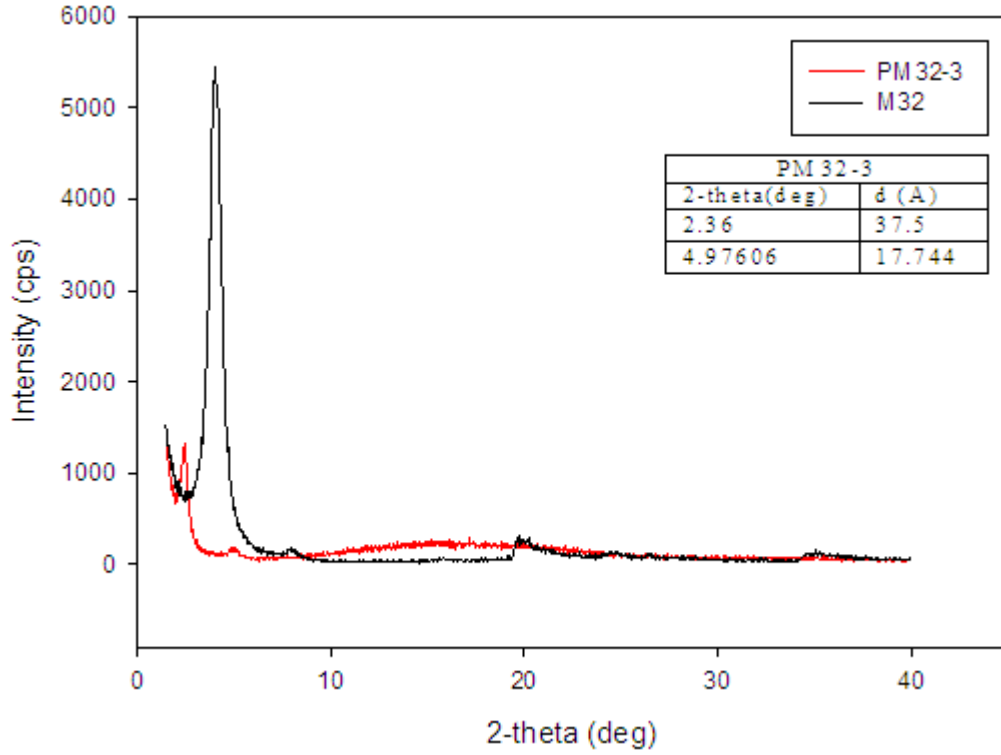
Şekil 10.24. M32 kili için XRD deseni

M32 kili montmorillonit tipi 3 tabakalı yapıya sahip olan bir kildir. 0.5-5 wt. % aminopropil trietoksisilan, 15-35 wt. % oktadesilamin ile modifiye edilmiş organokildir. Bu kile ait XRD deseni Şekil 10.24'te verilmiştir.



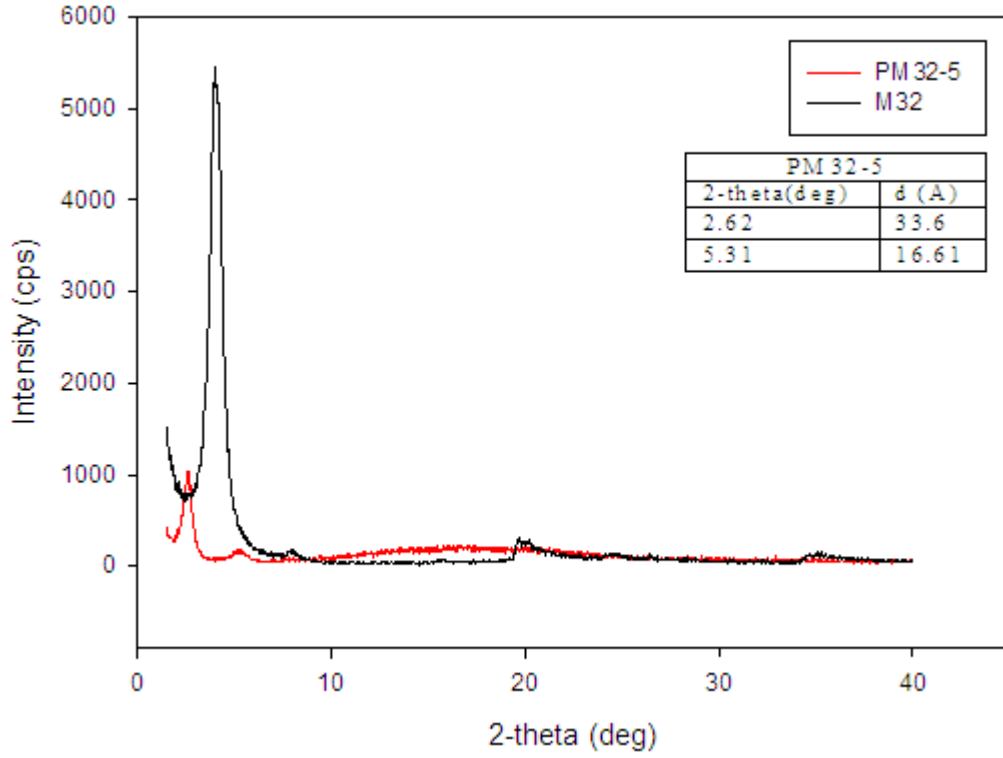
Şekil 10.25. M32 kili ve PM32-1 filmi için XRD deseni

M32 kiline ait XRD deseninde  $2\theta=4.11^\circ$ 'de görülen pikin PM32-1 kompozitinde (Şekil 10.25) daha düşük kırınım derecesine ( $2\theta=2.36$ ) kaydığı görülmüştür. Tabakalar arası mesafe  $d=21.47$ 'den  $d=37.5$ 'e genişlemiştir.  $2\theta=7.93^\circ$ 'te görülen pikin daha düşük kırınım derecesine ( $2\theta=4.97$ ) kaydığı görülmüştür. Tabakalar arası mesafe  $d=11.14$ 'ten  $d=17.74$ 'e çıkmıştır. Kile ait diğer pikler kaybolmuştur. % 1 M32 kili yüklemeli bu örnekte eksfoliyasyon ve interkale yapının bir arada bulunduğu belirlenmiştir.



Şekil 10.26. M32 kili ve PM32-3 filmi için XRD deseni

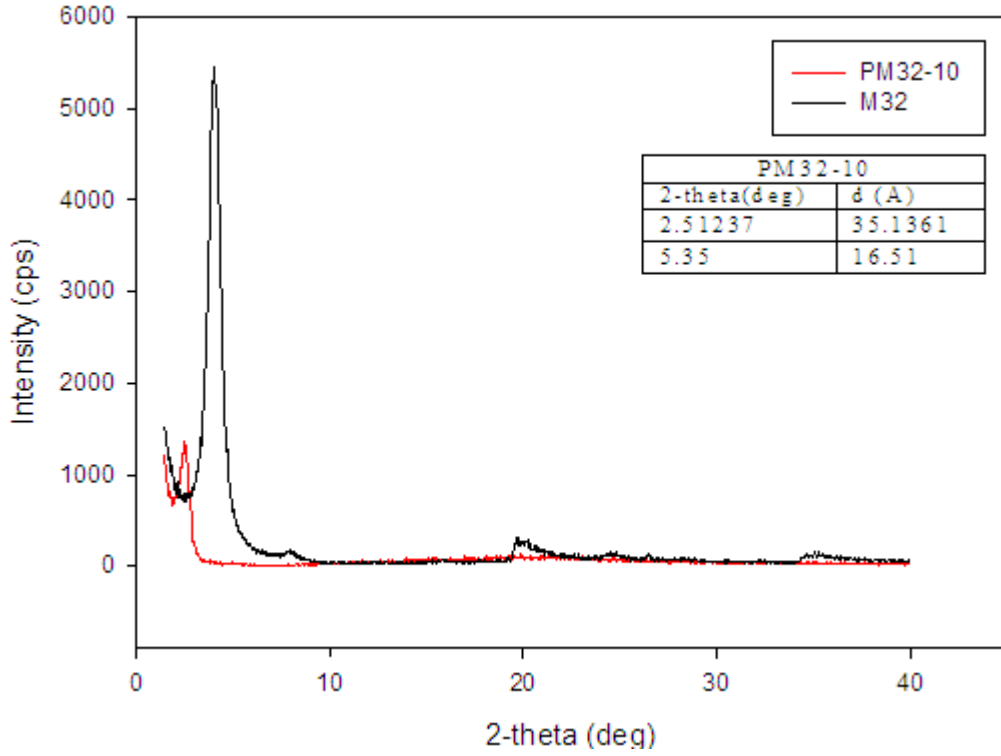
M32 kiline ait  $2\theta=4.11$  'de görülen pikin PM32-3 (Şekil 10.26) kompozitinde daha düşük düşük kırınım derecesine ( $2\theta=2.36$ ) kaydığı görülmüştür. Tabakalar arası mesafe  $d=21.47$ 'den  $d=37.5$ 'e genişlemiştir.  $2\theta=7.93$ 'te görülen pik daha düşük kırınım derecesine ( $2\theta=4.97$ ) kaydığı görülmüştür. Tabakalar arası mesafe  $d=11.14$ 'ten  $d=17.74$ 'e çıkmıştır. Bu durumlar interkale yapıyı işaret etmektedir. Diğer taraftan kile ait piklerin kaybolması nedeniyle eksfoliye yapının varlığı söz konusudur.



Şekil 10.27. M32 kili ve PM32-5 filmi için XRD deseni

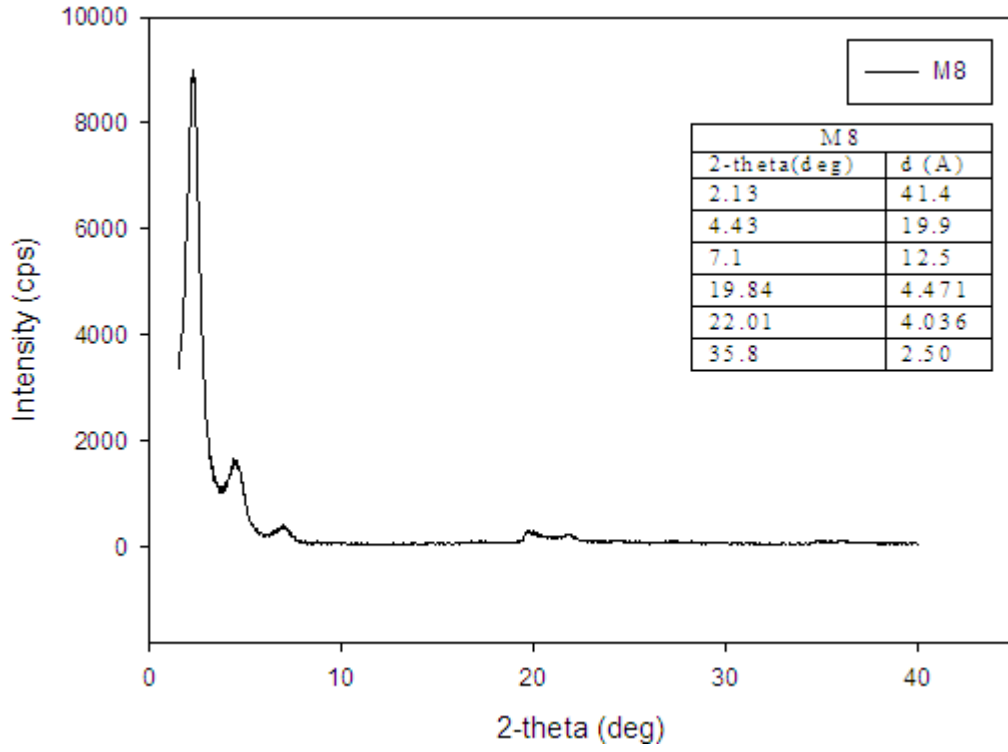
M32 kiline ait  $2\theta=4.11^\circ$ 'de görülen pikin PM32-5 kompozitinde (Şekil 10.27) daha düşük kırınım derecesine ( $2\theta=2.62^\circ$ ) kaydığı görülmüştür. Tabakalar arası mesafe  $d=21.47$ 'den  $d=33.6$ 'ya genişlemiştir.  $2\theta=7.93^\circ$ 'te görülen pikin daha düşük kırınım derecesine ( $2\theta=5.31^\circ$ ) kaydığı görülmüştür. Tabakalar arası mesafe  $d=11.14$ 'ten  $d=16.61$ 'e açılmıştır. Bu nedenle interkale yapıdan bahsedilebilir. Diğer taraftan kile ait piklerin kaybolması nedeniyle eksfoliyasyon yapının varlığı belirlenmiştir.





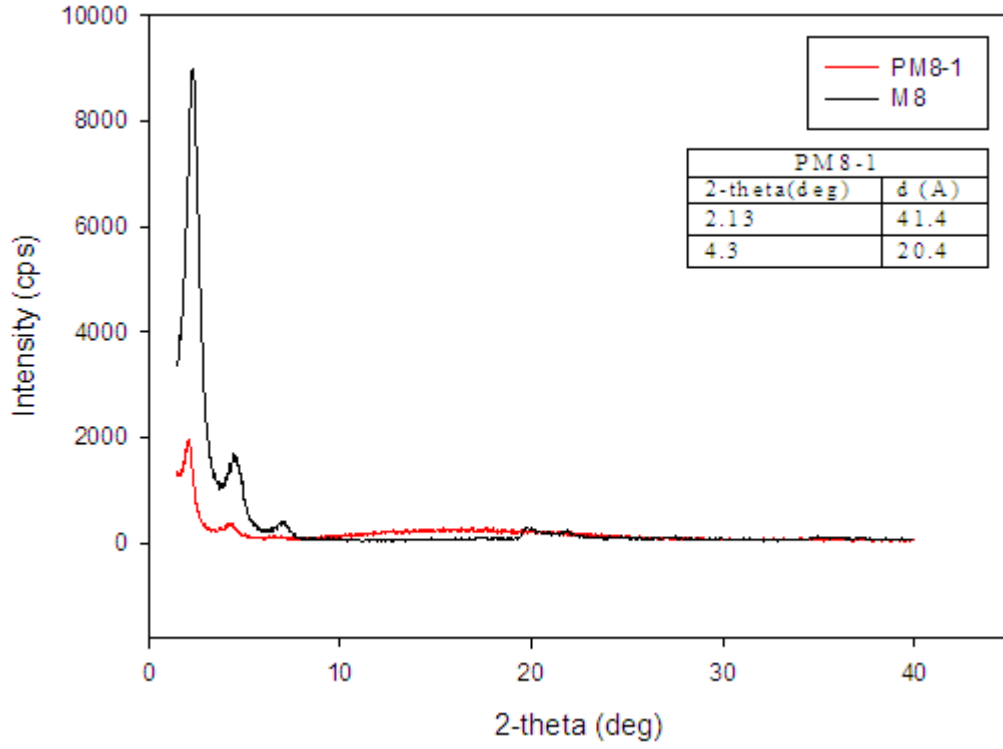
Şekil 10.28. M32 kili ve PM32-10 filmi için XRD deseni

M32 kiline ait  $2\theta=4.11$  'de görülen pikin PM32-10 kompozitinde (Şekil 10.28) daha düşük kırınım derecesi olan  $2\theta=2.51$ 'e kaydığı görülmüştür. Tabakalar arası mesafe  $d=21.47$ 'den  $d=35.13$ 'e genişlemiştir.  $2\theta=7.93$ 'te görülen pik daha düşük kırınım derecesine ( $2\theta=5.35$ ) kaydığı görülmüştür. Tabakalar arası mesafe  $d=11.14$ 'ten  $d=16.11$ 'e çıkmıştır. Kompozitteki diğer pikler kaybolmuştur. Sonuç olarak interkale ve eksfoliye yapılar bu filmde bir arada bulunduğu belirlenmiştir.



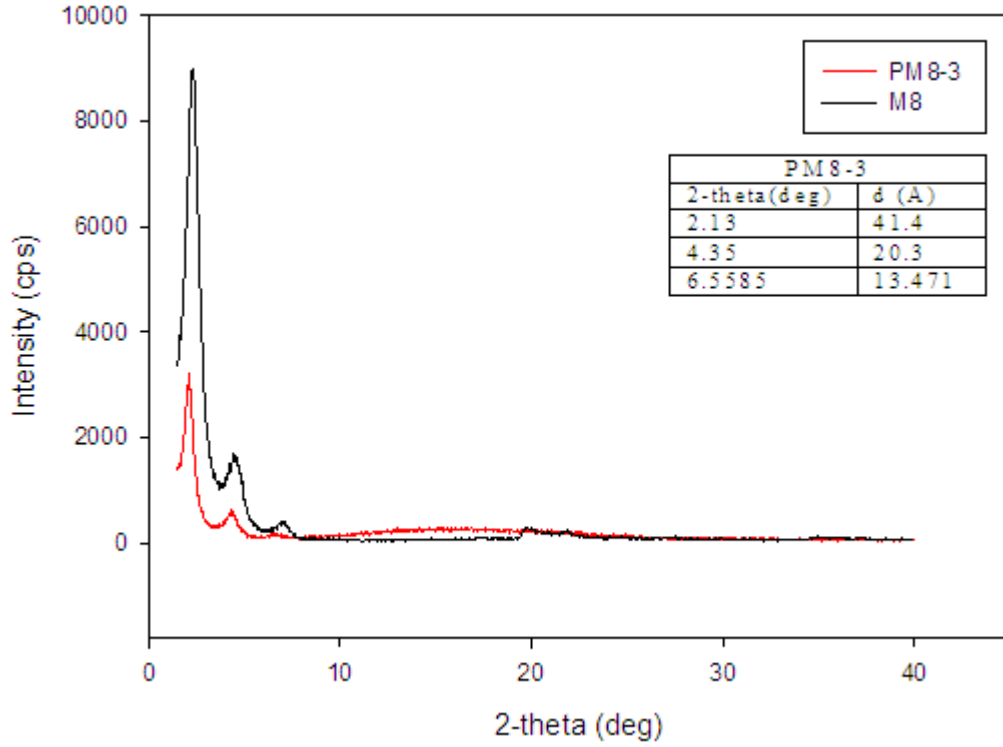
Şekil 10.29. M8 kili için XRD deseni

M8 kili montmorillonit tipi 3 tabakalı yapıya sahiptir. Distearildimetil amonyum klorid ile modifiye edilmiş organokildir. M8 kiline ait XRD deseni Şekil 10.29'da görülmektedir.



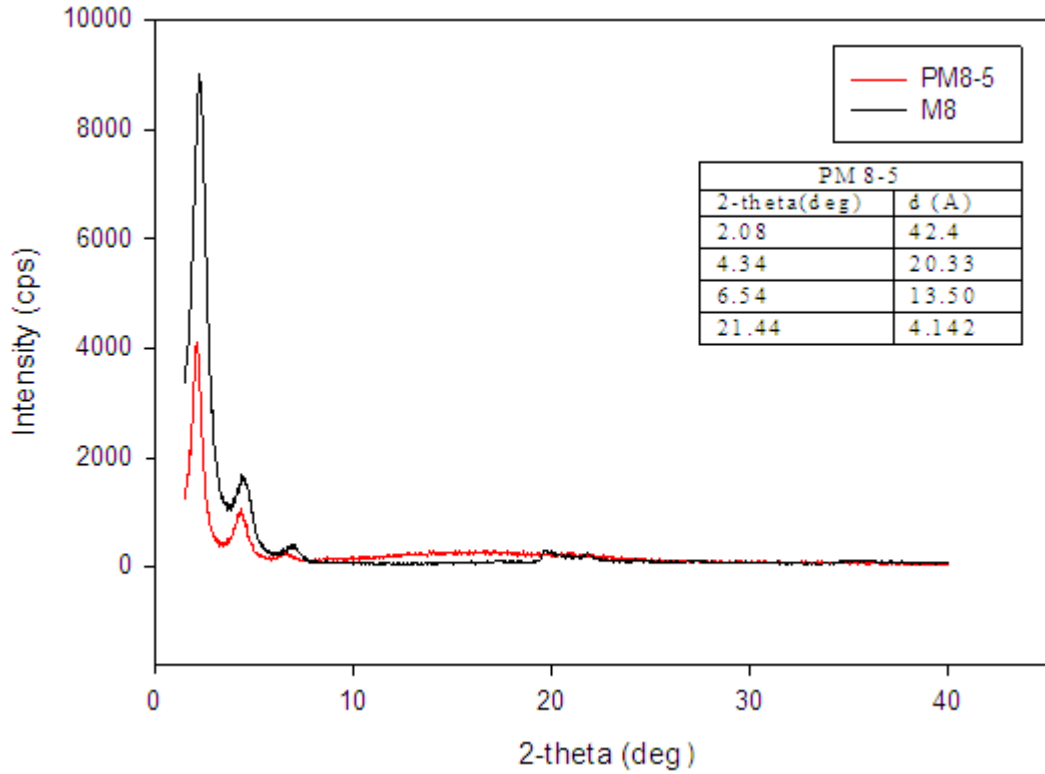
Şekil 10.30. M8 kili ve PM8-1 nanokompoziti için XRD deseni

M8 kiline ait  $2\theta=2.13$ 'te görülen pikin PM8-1 kompozitinde (Şekil 10.30) kırınım derecesi ve dolayısıyla tabakalar arası mesafesi değişmemiştir.  $2\theta=4.43$ 'te görülen pikin çok hafif daha düşük kırınım derecesine ( $2\theta=4.3$ ) kaydığı görülmüştür. Tabakalar arası mesafe  $d=19.9$ 'dan  $d=20.4$ 'e açılmıştır. Kompozitteki diğer pikler kaybolmuştur. Bu filmde interkale ve eksfoliyasyon yapılarının bir arada olduğu belirlenmiştir.



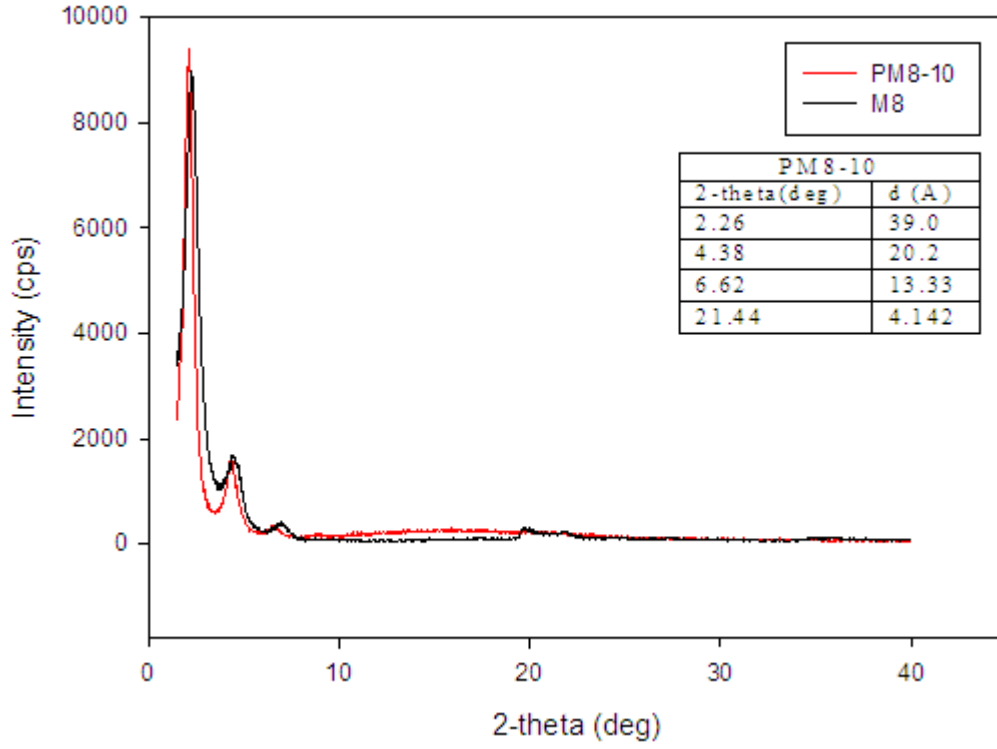
Şekil 10.31. M8 kili ve PM8-3 filmi için XRD deseni

M8 kiline ait  $2\theta=2.13^\circ$ 'te görülen pikin PM8-3 kompozitinde (Şekil 10.31) kırınım derecesi ve dolayısıyla tabakalar arası mesafesi değişmemiştir.  $2\theta=4.43^\circ$ 'te görülen pik çok hafif daha düşük kırınım derecesine ( $2\theta=4.35^\circ$ ) kaydığı görülmüştür. Tabakalar arası mesafe  $d=19.9^\circ$ 'dan  $d=20.3^\circ$ 'e açılmıştır.  $2\theta=7.1^\circ$ 'de görülen pik daha düşük kırınım derecesine ( $2\theta=6.55^\circ$ ) kaydığı görülmüştür. Tabakalar arası mesafe  $d=12.5^\circ$ 'ten  $d=13.47^\circ$ 'e açılmıştır. Kompozitteki diğer pikler ise kaybolmuştur. Bu filmde interkale ve eksfoliye yapıların bir arada olduğu belirlenmiştir.



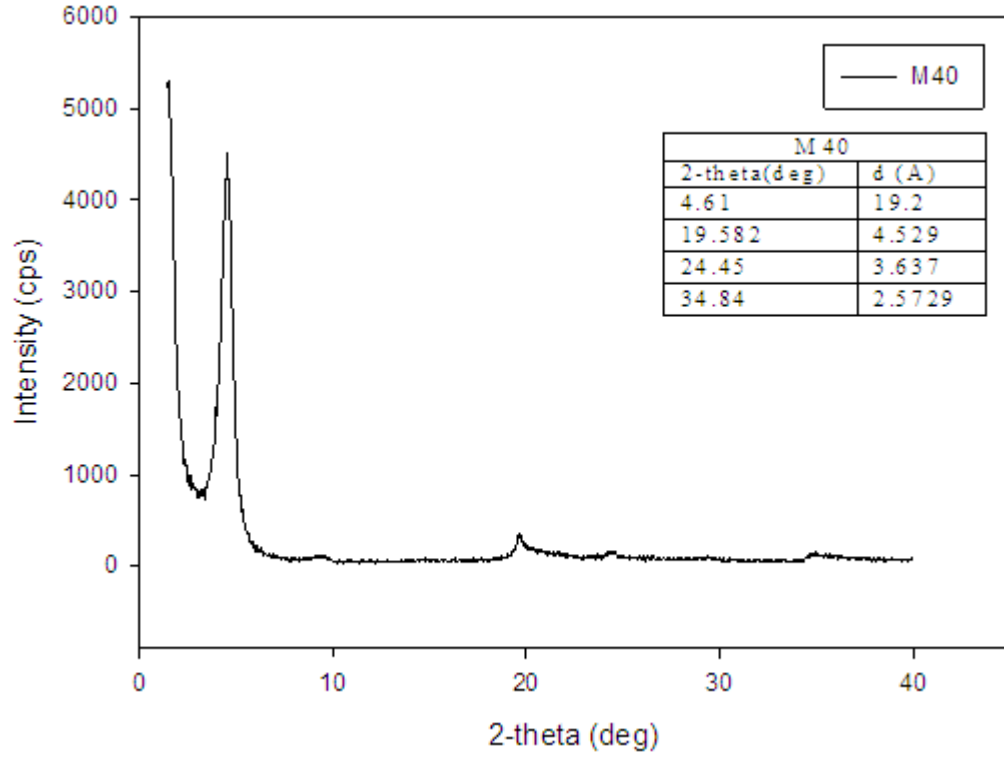
Şekil 10.32. M8 kili ve PM8-5 filmi için XRD deseni

M8 kiline ait kırınım desenine göre  $2\theta=2.13^\circ$ 'te görülen pikin PM8-5 kompozitinde (Şekil 10.32) çok hafif daha düşük kırınım derecesine ( $2\theta=2.08^\circ$ ) kaydığı ve tabakalar arası mesafenin  $d=41.4$ 'ten  $d=42.4$ 'e açıldığı görülmüştür.  $2\theta=4.43^\circ$ 'te görülen pikin çok hafif daha düşük kırınım derecesine ( $2\theta=4.34^\circ$ ) kaydığı görülmüştür. Tabakalar arası mesafe  $d=19.9$ 'dan  $d=20.33$ 'e açılmıştır.  $2\theta=7.1^\circ$ 'de görülen pik çok hafif daha düşük kırınım derecesine ( $2\theta=6.44^\circ$ ) kaydığı görülmüştür. Tabakalar arası mesafe  $d=12.5$ 'ten  $d=13.50$ 'ye açılmıştır.  $2\theta=22.01^\circ$ 'de görülen pikin çok hafif daha düşük kırınım derecesine ( $2\theta=21.44^\circ$ ) kaydığı görülmüştür. Tabakalar arası mesafe  $d=4.03$ 'ten  $d=4.14$ 'e açılmıştır. Bütün bunlar interkale yapıyı işaret etmektedir. Diğer pik kaybolduğundan eksfoliyeye yapıdan da söz edilebilmektedir.



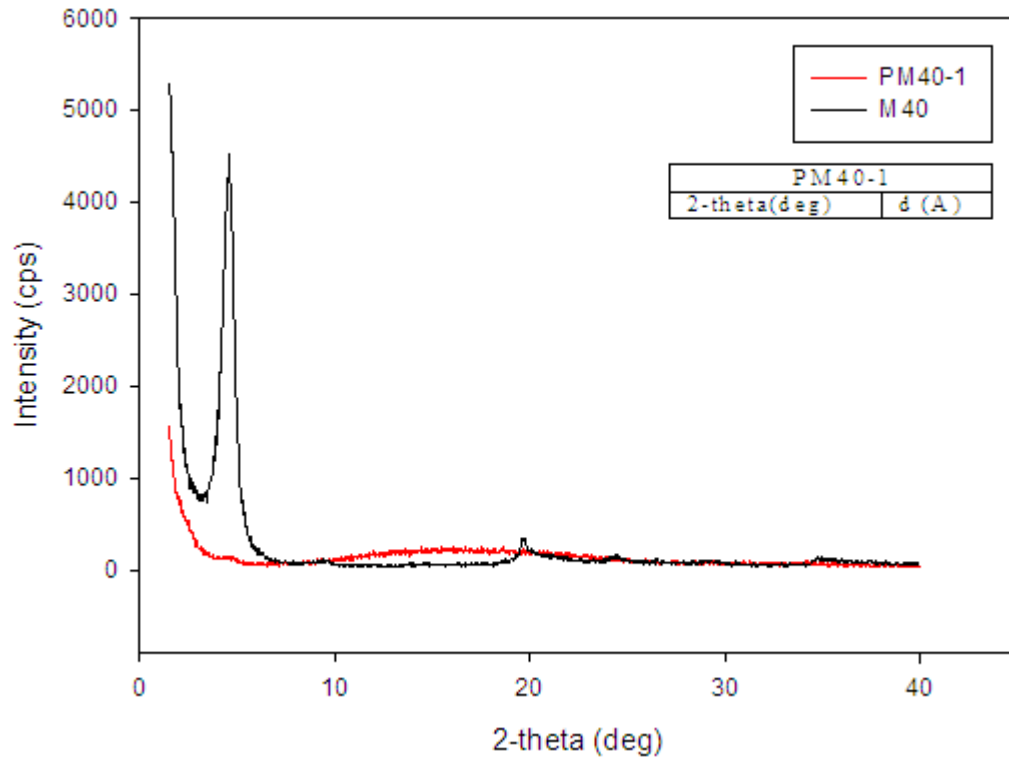
Şekil 10.33. M8 kili ve PM8-10 filmi için XRD deseni

M8 kiline ait  $2\theta=2.13$ 'te görülen pikin Şekil 10.33'te çok hafif daha yüksek kırınım derecesine ( $2\theta=2.26$ ) kaydığı ve tabakalar arası mesafenin  $d=41.4$ 'ten  $d=39.0$ 'a daraldığı görülmüştür. Bu pikin daha yüksek açı değerine kaymasından % 10 konsantrasyonda aglomerasyon olduğu sonucuna varılmıştır.  $2\theta=4.43$ 'te görülen pikin çok hafif daha düşük kırınım derecesine ( $2\theta=4.38$ ) kaydığı görülmüştür. Tabakalar arası mesafe  $d=19.9$ 'dan  $d=20.2$ 'ye açılmıştır.  $2\theta=7.1$ 'de görülen pikin çok hafif daha düşük kırınım derecesine ( $2\theta=6.62$ ) kaydığı görülmüştür. Tabakalar arası mesafe  $d=12.5$ 'ten  $d=13.33$ 'e açılmıştır. Kompozitteki diğer pik ise kaybolmuştur. Bu filmde faz ayrışık, interkale ve eksfoliyasyon yapılarının bir arada olduğu belirlenmiştir.



Şekil 10.34. M40 kili için XRD deseni

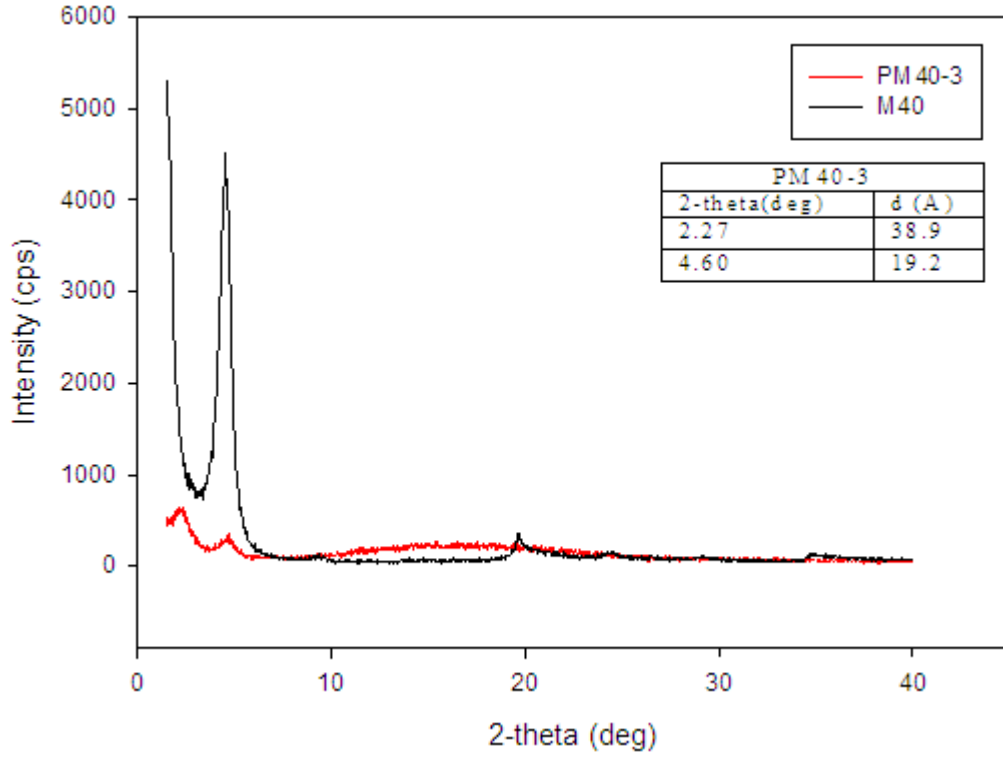
M40 kili montmorillonit tipi 3 tabakalı yapıya sahip olan bir kildir. 25-30 wt. % metil dihidroksietil hydrogenated tallow amonyum ile modifiye edilmiş organokildir. Bu kile ait XRD deseni Şekil 10.34'te görülmektedir.



Şekil 10.35. M40 kili ve PM40-1 filmi için XRD deseni

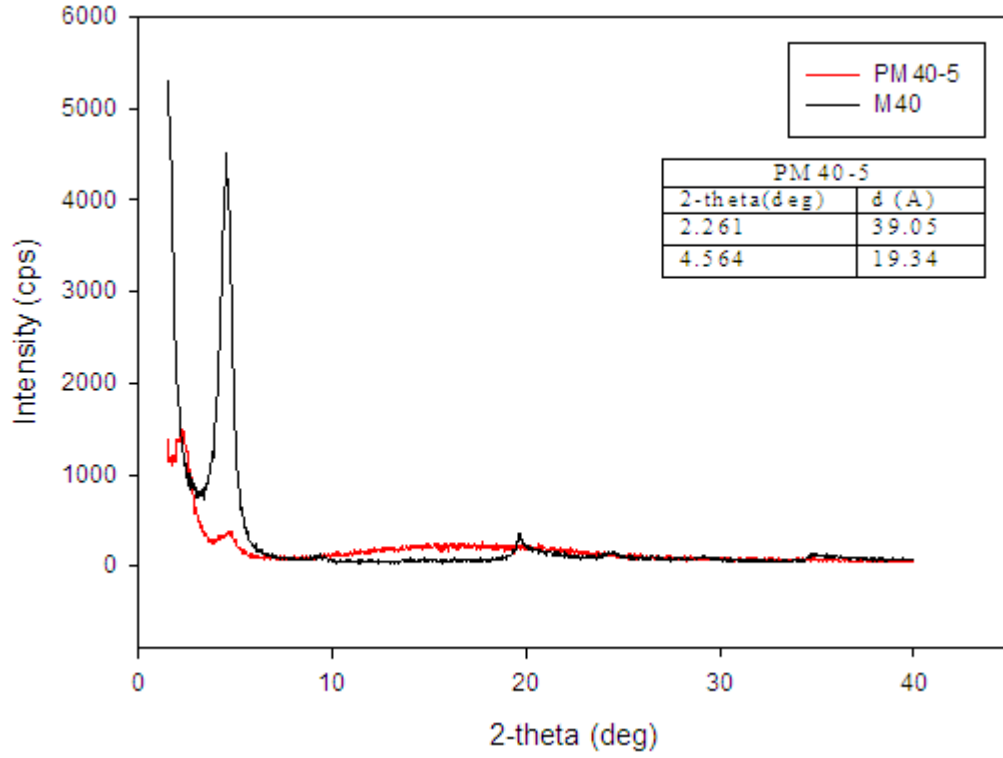
Şekil 10.35'e göre PM40-1 kompozitinde herhangi bir pik görülmediğinden eksfoliyeli yapı elde edildiği sonucuna varılmıştır.





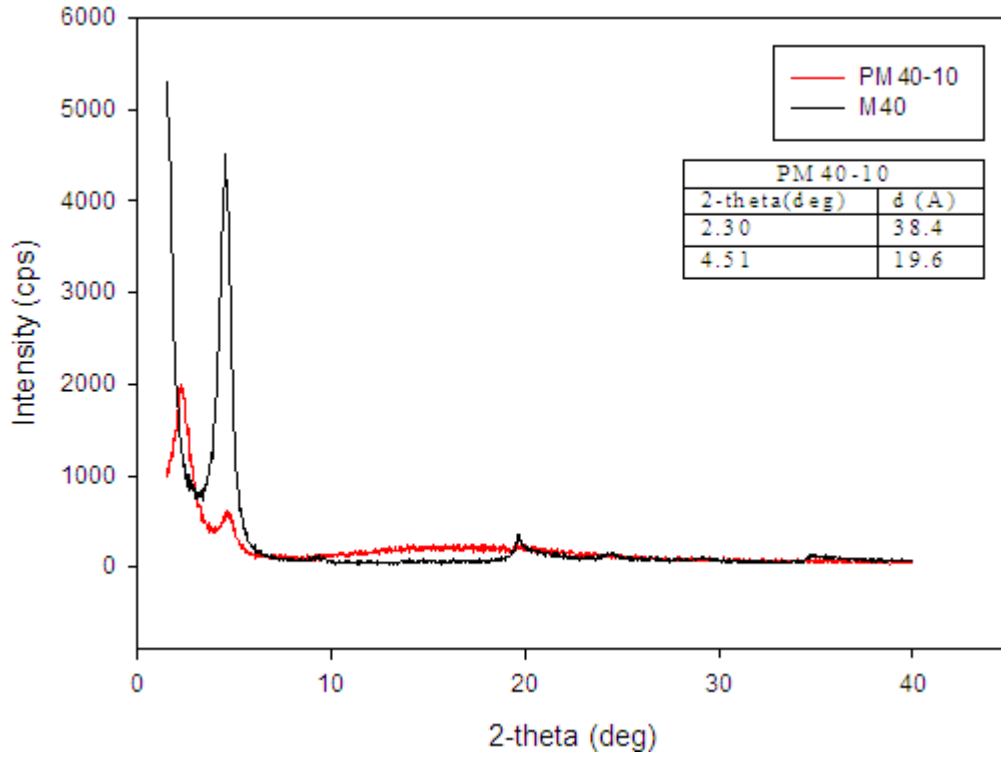
Şekil 10.36. M40 kili ve PM40-3 filmi için XRD deseni

M40 kiline ait  $2\theta=4.61^\circ$ 'de görülen pikin PM40-3 kompozitinde (Şekil 10.36) daha düşük kırınım derecesine ( $2\theta=2.27^\circ$ ) kaydığı ve tabakalar arası mesafenin  $d=19.2$ 'den  $d=38.9$ 'a oldukça fazla bir şekilde açıldığı görülmüştür. Yine kile ait aynı pik  $2\theta=4.60^\circ$ 'da görülen kompozitte çok az daha düşük başka bir kırınım derecesine ( $2\theta=4.61^\circ$ ) kaymıştır fakat tabakalar arası mesafe aynı kalmıştır. Bunlar interkale yapıyı işaret etmektedir. Kompozitteki diğer pikler kaybolmuştur. Bu filmde interkale ve eksfoliyasyon yapılarının bir arada olduğu belirlenmiştir.



Şekil 10.37. M40 kili ve PM40-5 nanokompoziti için XRD deseni

M40 kiline ait  $2\theta=4.61^\circ$ 'de görülen pikin PM40-5 kompozitinde (Şekil 10.37) daha düşük kırınım derecesine ( $2\theta=2.26$ ) kaydığı ve tabakalar arası mesafenin  $d=19.2$ 'den  $d=39.05$ 'e oldukça fazla bir şekilde açıldığı görülmüştür. Kilin aynı düzlemine ait  $2\theta=4.61^\circ$ 'de görülen bu pikin PM40-5 kompozitinde daha düşük başka bir kırınım derecesine ( $2\theta=4.56$ ) kaydığı ve tabakalar arası mesafenin  $d=19.2$ 'den  $d=19.34$ 'e açıldığı görülmüştür. Bu nedenle interkale yapıdan söz edilebilmektedir. Kompozitteki diğer pikler kaybolması eksfoliyasyon yapıyı düşündürmektedir. Bu filmde interkale ve eksfoliyasyon yapılarının bir arada olduğu belirlenmiştir.



Şekil 10.38. M40 kili ve PM40-10 filmi için XRD deseni

M40 kiline ait  $2\theta=4.61^\circ$ 'de görülen pikin PM40-10 kompozitinde (Şekil 10.38) daha düşük kırınım derecesine ( $2\theta=2.30^\circ$ ) kaydığı ve tabakalar arası mesafenin  $d=19.2$ 'den  $d=38.4$ 'e oldukça fazla bir şekilde arttığı görülmüştür. Kile ait  $2\theta=4.61^\circ$ 'de görülen bu pikin PM40-10 kompozitinde daha düşük başka bir kırınım derecesine ( $2\theta=4.51^\circ$ ) kaydığı ve tabakalar arası mesafenin  $d=19.2$ 'den  $d=19.6$ 'ya açıldığı görülmüştür. Bu nedenlerle burada interkale yapıdan söz edilebilmektedir. Kompozitteki diğer piklerin kaybolması nedeniyle eksfoliyasyon yapısının varlığından bahsedilebilmektedir. Bu filmde interkale ve eksfoliyasyon yapılarının bir arada olduğu belirlenmiştir.

### 10.3. DSC ile Filmlerin Termal Karakterizasyonu

Nanokompozitler için katkı malzemesi seçiminde uyumluluk ilk kriter olarak belirlenmiştir. DSC verilerini kullanarak matris ile tabakalı silikatın uyumunu belirlemek mümkün olabilmektedir [91]. DSC analizinden elde edilen veriler Çizelge 10.2'de ve termogramlar Ek-1'de verilmiştir.

Çizelge 10.2. DSC analizinden elde edilen veriler

	$T_g$ (°C)	$T_{0c}^*$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_{0m}^{**}$ (°C)	$T_M$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$\chi_c$ (%)
<b>PLA</b>	49.33	79.34	91.18	-15.82	142.59	151.90	21.47	23.08
<b>PH45-1</b>	56.35	98.09	108.29	-21.29	136.85	151.74	23.55	25.32
<b>PH45-3</b>	43.53	88.75	102.11	-20.18	141.52	151.12	23.58	25.35
<b>PH45-5</b>	-	83.83	95.33	-13.23	143.79	152.49	23.56	25.33
<b>PH45-10</b>	57.71	97.27	108.19	-20.87	138.25	150.86	23.25	25.00
<b>PB59-1</b>	51.06	91.22	101.39	18.94	142.59	151.16	23.84	25.63
<b>PB59-3</b>	52.02	95.95	106.46	-17.49	138.71	151.47	16.09	17.30
<b>PB59-5</b>	-	-	-	-	140.09	151.42	21.98	23.63
<b>PB59-10</b>	58.95	103.85	111.52	-11.52	141.21	148.12	18.40	19.78
<b>PM24-1</b>	-	70.51	82.77	-6.90	143.14	151.87	26.74	28.75
<b>PM24-3</b>	-	75.79	89.5	-14.52	135.89	150.06	24.19	26.01
<b>PM24-5</b>	47.91	89.89	102.61	-12.23	137.45	151.54	22.37	24.05
<b>PM24-10</b>	-	81.01	92.13	-12.05	138.67	151.29	23.59	25.37
<b>PM32-1</b>	-	84.49	95.52	-12.56	138.62	151.29	21.02	22.60
<b>PM32-3</b>	-	67.64	79.99	-10.63	136.11	149.98	23.65	25.43
<b>P-M32-5</b>	-	-	-	-	143.49	153.02	24.33	26.16
<b>PM32-10</b>	-	-	-	-	141.79	152.04	23.28	25.03
<b>PM8-1</b>	58.99	103.20	113.05	-22.02	140.63	147.38	22.33	24.01
<b>PM8-3</b>	46.57	84.99	98.12	-18.84	141.38	151.13	24.95	26.83
<b>PM8-5</b>	56.92	117.00	106.39	-16.71	141.26	152.37	22.15	23.82
<b>PM8-10</b>	60.88	99.66	111.06	-16.93	140.39	152.21	21.06	22.65
<b>PM40-1</b>	-	71.63	84.25	-6.79	142.82	151.99	27.68	29.76
<b>PM40-3</b>	-	63.19	79.02	-7.06	141.67	151.10	23.72	25.51
<b>PM40-5</b>	-	77.81	88.59	-11.56	142.19	151.01	28.21	30.33
<b>PM40-10</b>	-	75.23	87.37	-14.95	138.25	149.79	27.25	29.30

\* Kristalizasyon piki için başlangıç sıcaklığı

\*\*Erime piki için başlangıç sıcaklığı

DSC termogramından camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ), kristalizasyon sıcaklığı ( $T_c$ ), erime sıcaklığı ( $T_m$ ), kristalizasyon ve erime entalpileri ( $\Delta H_c$ ,  $\Delta H_m$ ) belirlenmiştir.  $T_g$ , PLA'nın amorf bölgesindeki değişimlerle ve zincirlerinin mobilitesi ile ilgilidir.  $T_m$ , kristalin bölgedeki geçişlerle ilgilidir.  $T_c$  ise amorf faz ile kristalin faz arasındaki geçişle ilgilidir [134].

Genellikle, DSC eğrisinde  $T_g$ 'de basamak tipi bir değişim gözlenmektedir. Bununla birlikte bazı polimerlerde endotermik pik de oluşabilmektedir [153]. Bu çalışmada her iki duruma da rastlanmıştır. Saf PLA'nın camsı geçiş sıcaklığı 49.33 °C olarak ölçülmüştür. Camsı geçiş sıcaklığı polimerin zincir esnekliğine bağlı bir olgudur. Bazı filmlerin camsı geçiş sıcaklığının PLA'dan yüksek olması PLA zincir mobilitesinin düşmesinden kaynaklanmaktadır [130].

İnterkalasyon durumu söz konusu ise DSC eğrisinde  $T_g$  kaybolmuş gibi görünebilir. Bu durum moleküllerin iki boyutlu galeriye hapsolmesinden kaynaklanmaktadır ve geçişler gözlemlendiği halde  $T_g$  gözlenemeyebilir [153]. Camsı geçiş sıcaklığı belirlenebilen numuneler arasında  $T_g$ 'si en yüksek olan film PM8-10 kompozitidir, dolayısıyla zincir mobilitesinin en çok bu kompozitte düştüğü sonucuna varılmıştır. PM8-10 ile ilgili XRD verilerine göre bu kompozitin eksfoliye/interkale/faz ayrışık yapıları bir arada bulundurması dikkati çekmektedir, zincir mobilitesinin azalmasında bu durumun etkili olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle bu kompozitin modifiyeli killerle elde edilmiş kompozitler arasında en düşük kristalizasyon derecesine ( $\chi_c = \% 22.65$ ) sahip olması beklenmektedir ve bu durum kristalizasyon derecesi değeri ile de desteklenmiştir.

Kristalizasyon sıcaklığı, kil katkılarının PLA kristalizasyonunu nasıl etkilediğinin göstergesidir, inorganik katkının morfolojisi kristalize olabilirliği değiştirmektedir [88,94,96]. Bu pikin keskin ve saf PLA'ya göre düşük sıcaklıkta olması katkı malzemesinin kristalizasyon hızını artırması olarak yorumlanır [88,154]. Eğer  $T_c$  kil katkısından bağımsız olsaydı, bu durum çekirdeklenme ajanı olarak davranan çok az miktarda kil kaldığını ifade edebilirdi [153].  $T_c$ 'nin düşüşü modifiye edicinin

kristalizasyon için çekirdeklenme ajanı olarak davranmasından kaynaklanmaktadır [90,91]. Bu değerlendirmeye göre kristalizasyon hızı en yüksek olan kompozit PM40-3'tür. Kristalizasyon sıcaklıkları incelendiğinde M40 kili ile oluşturulmuş kompozitlerin bütün kil yükleme oranlarında kristalizasyon için çekirdeklenme ajanı olarak davrandığı sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte % 1 ve % 3 kil yüklemesinde M24 kilinin, % 3 kil yüklemesinde M32 kilinin kristalizasyon ajanı olarak davrandığı söylenebilir.

Erime entalpisi kullanılarak hesaplanmış kristalinite derecelerinin, kil miktarı ile nasıl bir davranış gösterdiği net anlaşılammamaktadır. PLA'nın kristalinite derecesi % 23,08 olarak hesaplanmıştır. Ray ve ekibi [88,96] ekstrüzyon yöntemini kullandıkları iki ayrı çalışmada PLA'nın kristalinite derecesini DSC analizi ile % 36 olarak hesaplamışlardır. Kil katkısı PLA'nın düzenli zincir yapısını bozması nedeniyle zincirler arasında boşluğa sebep olduğundan PB59 kompozitlerinde ve üç yapının bir arada bulunduğu PM8-10 kompozitinde kristalizasyon derecesinde düşüş gözlenmiştir. PLA'nın zincir yapısını en çok bozan kilin B59 olduğu kristalizasyon derecelerine bakarak söylenebilir, bunun nedeni ise XRD verilerinden anlaşıldığı üzere matrisle uyumunun az olması olarak tespit edilmiştir.  $\chi_c$  değerleri göz önünde bulundurularak M40 killinin genel olarak kristalizasyon ajanı olarak davrandığı söylenebilir, bu durum  $T_c$  verilerinden yapılan değerlendirmeyi desteklemektedir. Kil katkısının erime sıcaklığını çok fazla etkilemediği görülmektedir. Bu çalışmada bazı erime pikleri yarıklı görünmektedir. Bu durum kendi kristal yapısı olan PLA'ya killerin eklenmesiyle birlikte kompozit filmlerde farklı kristal yapıların varlığını ortaya koymuştur. Bu durum XRD desenleriyle de desteklenmektedir. Molinaro ve ekibinin (2013) yaptığı bir çalışmada PLA'nın bu davranışı iki farklı şekilde açıklanmıştır. İlk açıklama polimorfizm veya PLA içerisinde farklı kristal yapıların bulunmasıdır, ikincisi ise küçük ve tamamlanmamış kristallerin daha kararlı kristaller oluşturmak için yeniden erime-tekrar kristallenme mekanizmasıdır. İlk durum yapının  $\alpha$ -formu ve  $\beta$ -formunun olmasıdır bu da daha yüksek sıcaklıkta eriyen pseudo-ortorombik, pseudo-hekzagonal veya ortorombik yapı ile katarterize edilmiştir. İkinci durumda ise orthorhombic veya trigonal yapı tarafından oluşturulan tamamlanmamış kristalleri düşündürür [134].

## 10.4. Temas Açı Yöntemi ile Filmlerin Yüzey Karakterizasyonu

### 10.4.1. Dinamik Temas Açı analizi ile filmlerin yüzey karakterizasyonu

Dinamik temas açı analiz sonuçları Çizelge 10.3'te verilmiştir.

Çizelge 10.3. Kompozit filmlerin ilerleyen ve gerileyen temas açı değerleri

Film Kodu	İlerleyen temas açısı, (°)	Gerileyen temas açısı, (°)	Temas açısı karmaşası, (°)
PLA	89,5±0,20	77,2±3,43	12,3
PH45-1	93,3±1,40	74,1±0,91	19,2
PH45-3	92,6±1,43	69,9±0,57	22,7
PH45-5	91,2±1,47	67,4±2,07	23,8
PH45-10	88,5±1,27	62,7±1,52	25,8
PB59-1	75,7±0,11	51,8±0,74	23,9
PB59-3	83,5±1,11	57,4±2,12	26,1
PB59-5	77,9±0,48	56,9±1,21	21,0
PB59-10	68,2±1,95	51,8±0,74	16,5
PM24-1	99,5±1,79	82,8±0,08	16,7
PM24-3	91,2±0,48	69,4±0,86	21,8
PM24-5	81,9±0,64	57,6±1,13	24,3
PM24-10	76,6±0,70	53,4±0,81	23,2
PM32-1	93,0±1,48	77,4±0,29	15,6
P-M32-3	91,4±2,24	70,1±1,31	21,3
PM32-5	86,4±1,44	66,3±2,31	20,1
PM32-10	84,4±2,55	51,8±1,31	32,6
PM8-1	96,1±2,70	77,1±1,20	19,0
PM8-3	93,9±0,80	69,4±0,86	24,5
PM8-5	80,2±3,39	55,2±0,74	25,0
PM8-10	76,8±2,43	51,9±1,92	24,9
PM40-1	87,1±1,92	67,9±0,63	19,2
PM40-3	91,0±0,89	65,8±3,43	25,2
PM40-5	92,6±0,39	64,7±1,68	27,9
PM40-10	90,1±0,41	59,4±1,93	30,7

Hazırlanan filmlerde temas açısı karmaşası değerinin kil katkısı ile artma eğiliminde olduğu görülmektedir. Bunun bir nedeni heterojenitenin kil katkısıyla artmasıdır. Bütün killerin düşük kil yüklemesinde daha iyi dağılım gösterdiği XRD desenlerinden anlaşılmıştır. Genel olarak faz ayrışık yapıya % 10 kil yüklemesinde daha sıklıkla rastlanmıştır. XRD desenleri, kil yüklemesi arttıkça heterojenliğin

artmasını ve dolayısıyla da temas açısı karmaşası değerinin artmasını desteklemektedir. Bununla birlikte B59 kili ile elde edilen filmlerin XRD desenlerinden, % 3 kil yüklemesinden sonra faz ayrışık yapının oluştuğu ve kil miktarı arttıkça kümelenmenin daha da belirgin olduğu tespit edilmiştir yani heterojenite makro boyuttadır. Bu nedenle PB59 kompozitlerinin temas açısı karmaşası değeri kil miktarı arttıkça azalıyor gibi görünmektedir. Oysa kümelenme nedeniyle, analizi yapılan örnekler polimer matris kısmın daha yoğun olduğu yerlerden alınabileceğinden değerler kil miktarı arttıkça düşmüştür.

% 3 kil katkısıyla hazırlanan filmlerin AFM görüntülerinden en fazla pürüzlülüğe sahip olan kompozitin PB59-3 olduğu, en yüksek temas açısı karmaşası değerine sahip filmin de PB59-3 belirlenmiştir. Bu durumda temas açısı karmaşası değerinin pürüzlükle de ilişkili olduğu sonucuna varılabilmektedir.

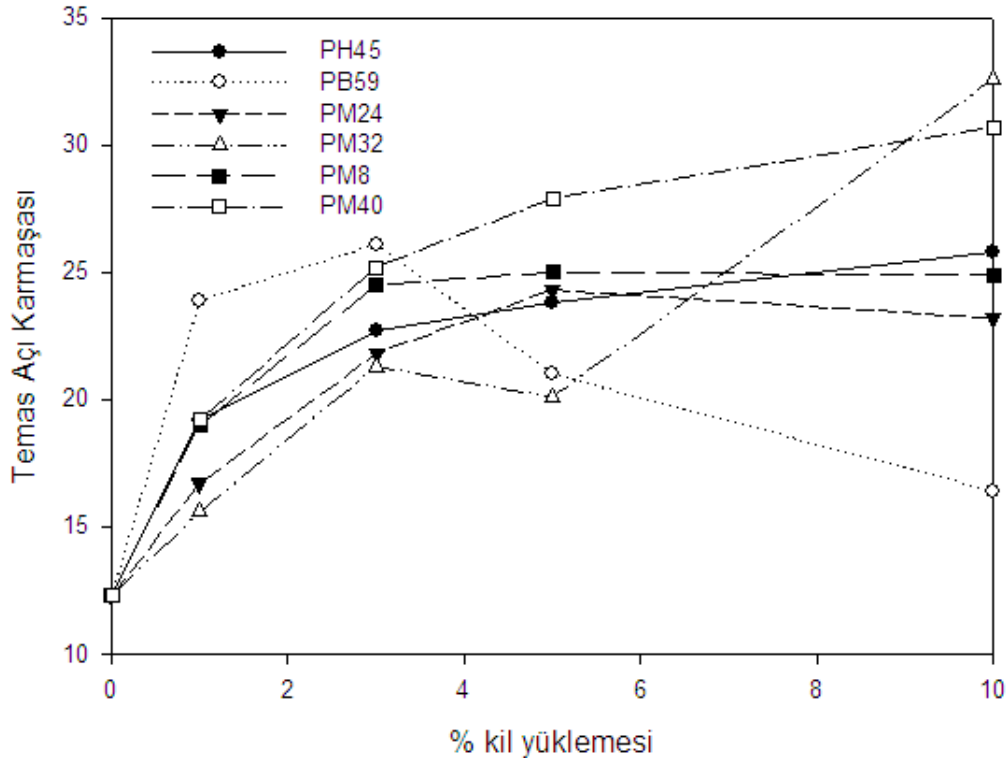
Killerin polimer matriste dağılmasının pürüzlülüğü oldukça etkilediği AFM görüntüleri ile desteklenmektedir. Yüzey modifikasyonu içeren killerin PLA ile daha uyumlu olduğu XRD desenlerinden anlaşılmıştır. Bu sebeple AFM görüntülerinde, yüzey pürüzlülüğün organo-modifiyeli killerle hazırlanan filmlerde daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

M24 kili ile hazırlanmış kompozitlerde temas açısı karmaşası değeri kil miktarıyla diğer killerde olduğu ölçüde artış göstermemiştir. Bu kilin yüzey modifikasyonu sayesinde PLA ile etkileşimin iyi olması ve matriste iyi dağılması bu sonuç üzerinde etkili olmuştur. Bu durum XRD verileriyle de desteklenmektedir. Kil ile matris uyumu tabakalar arası mesafenin çok fazla açılmasıyla anlaşılmıştır. Daha az heterojenite ve pürüzlülük göstermesi böyle açıklanmıştır.

M32 kiliyle hazırlanmış filmlerde % 10 konsantrasyonda diğer killerle kıyaslandığında en yüksek temas açısı karmaşası değerine ( $H=32,6$ ) ulaşılmıştır. AFM görüntülerinden elde edilen sonuçlar da yüzey pürüzlülüğü en çok etkileyen modifikasyonlu kilin M32 kili olduğu tespit edilmiştir.



M8 kiliyle oluşturulmuş filmlerde temas açısı karmaşası değerleri, % 1 kil yüklemesinden sonra kil katkısı ile çok fazla değişim göstermemiştir. M8 kili, % 1 kil yüklemesinde en iyi dağılımı gösterdiğinden en düşük temas açısı karmaşası değerinin (H=19) bu filmde elde edildiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 10.39. Temas açısı karmaşası değerlerinin kil miktarı ile değişimi

Temas açısı karmaşası değerlerinin genel olarak kil katkı miktarıyla artma eğiliminde olduğu Şekil 10.39'da görülmektedir. Bunun nedeni heterojenitenin ve yüzey pürüzlülüğün kil katkı miktarıyla artış göstermesidir.

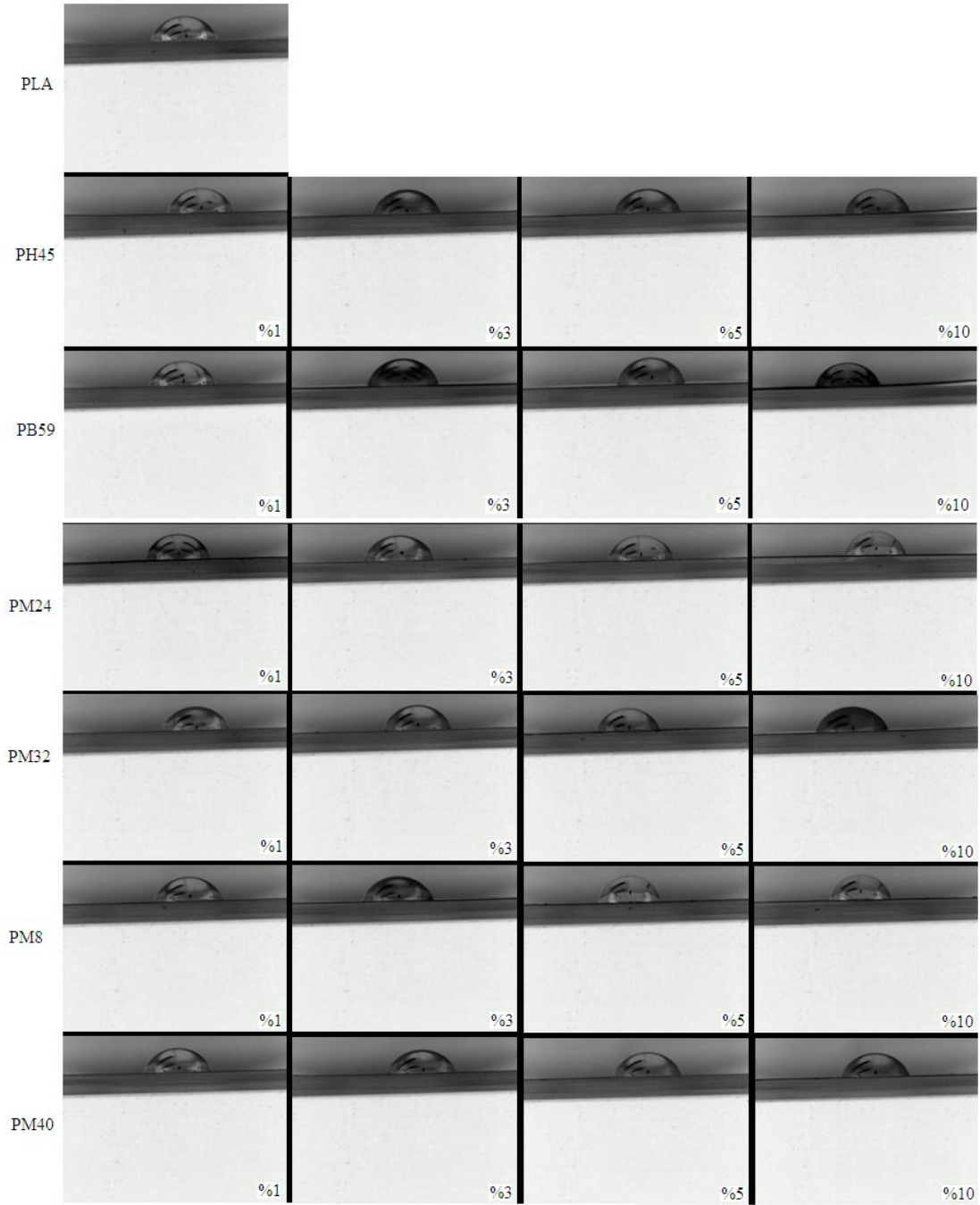
#### 10.4.2. Statik Temas Açısı analizi

Statik temas açısı analiz sonuçları Çizelge 10.4'te, alınan görüntüler ise Şekil 10.40'da verilmiştir.

Çizelge 10.4. Statik Temas Açı analiz sonuçları

Numune	Statik Temas Açı Değeri (°)	Numune	Statik Temas Açı Değeri (°)
<b>PLA</b>	73,56	<b>PM32-1</b>	68,44
<b>PH45-1</b>	76,77	<b>PM32-3</b>	71,30
<b>PH45-3</b>	74,47	<b>PM32-5</b>	70,09
<b>PH45-5</b>	73,56	<b>PM32-10</b>	69,66
<b>PH45-10</b>	71,31	<b>PM8-1</b>	69,13
<b>PB59-1</b>	72,30	<b>PM8-3</b>	65,05
<b>PB59-3</b>	71,52	<b>PM8-5</b>	77,17
<b>PB59-5</b>	75,30	<b>PM8-10</b>	78,21
<b>PB59-10</b>	66,04	<b>PM40-1</b>	70,19
<b>PM24-1</b>	78,24	<b>PM40-3</b>	70,89
<b>PM24-3</b>	72,31	<b>PM40-5</b>	71,81
<b>PM24-5</b>	71,73	<b>PM40-10</b>	68,66
<b>PM24-10</b>	70,71		

Gıda ambalajı olarak kullanılan plastik malzemelerin çoğu hidrofobiktir ve düşük yüzey enerjili malzemelerdir. Ambalaj malzemesinin duruma göre hidrofilik/hidrofobik olması önemlidir. Gıdayı dış etkenlerden koruması amacıyla ambalaj malzemesinin hidrofobik olması istenir. Aksine ambalaj malzemesinin üzerine mürekkep baskı yapılabilmesini sağlamak amacıyla da yüzey enerjisini artırmak için bazı işlemler gerekebilir. Bu işlemler yüzeyde ıslanabilirliği artırır. Islanma olayı test sıvısı ile film arasındaki oluşan açı ile açıklanır. Plastik yüzeyi ve ıslatma sıvısı arasındaki etkileşim iç moleküler kuvvetlere ve temas derecesine bağlıdır. Ayrıca film yüzey enerjisi, sıvı yüzey gerilimi ve pürüzlülüğünden de etkilenir. Temas açısı artarsa, film ve sıvı arasındaki etkileşim düşüktür yorumu yapılır [99]. Bunlar hakkında fikir sahibi olmak amacıyla gıda ambalaj malzemesi olarak uygulanması hedeflenen filmlerin su ile yaptığı temas açısı değerlerinin bilinmesi önemlidir.



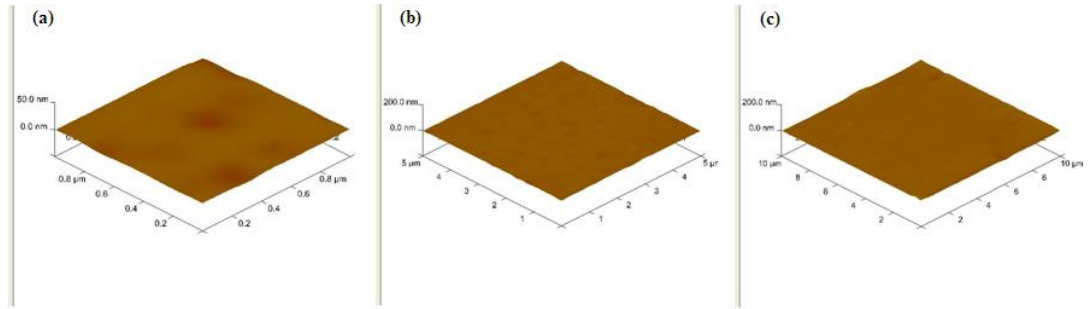
Şekil. 10.40. Statik temas açısı görüntüleri

Temas açısı değerlerinde kil katkı miktarı veya kil tipine bağlı olarak önemli değişimlerin olmadığı görülmüştür. Genel olarak kil katkısıyla birlikte temas açısı değerinde azalma eğilimi olduğu söylenebilir. Bu sonuç killerin hidrofilik yapısı göz önünde bulundurularak yorumlanabilir. En yüksek temas açısı değerleri PM24 kompozitlerinde tespit edilmiştir. Bu durum PLA matris ile M24 kilinin

uyumluluğunu bir kez daha kanıtlamakta ve XRD verilerini de desteklemektedir. M24 kilinin % 1 katkı miktarı ile elde edilen kompozit filmlerin temas açısı değeri saf PLA filminden daha yüksek bulunmuştur. Aynı konsantrasyondaki filmler karşılaştırıldığında en iyi su buharı bariyer özelliği M24 kili ile elde edilmiştir.

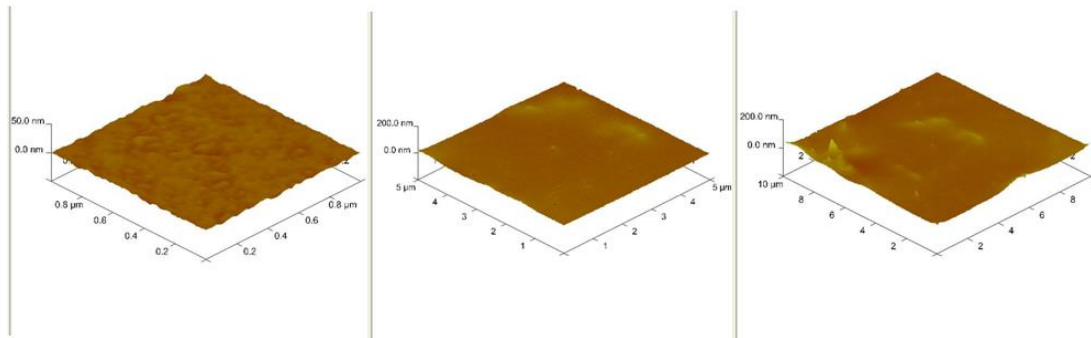
### 10.4.3. AFM ile filmlerin yüzey karakterizasyonu

Aşağıda verilen şekillerde Saf PLA filmi ve kompozitlerin  $1 \times 1 \mu\text{m}$ ,  $5 \times 5 \mu\text{m}$  ve  $10 \times 10 \mu\text{m}$  boyutta görüntüleri AFM görüntüleri verilmiştir. Cam yüzeylerde birbirini takip eden düzenli çizgiler gözlemlendiği için filmlerin kuruma esnasında cam petri ile değil hava ile temas ederek kuruyan yüzeylerinin görüntüsü alınmıştır.



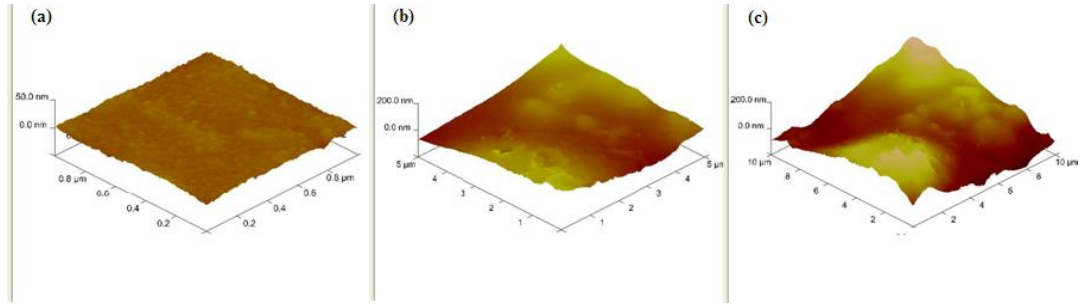
Şekil 10.41. PLA filminin AFM görüntüsü (a)  $1 \times 1 \mu\text{m}$  (b)  $5 \times 5 \mu\text{m}$  (c)  $10 \times 10 \mu\text{m}$

PLA'nın AFM görüntüsünden yüzeyinin çok düzgün olduğu görünmektedir.



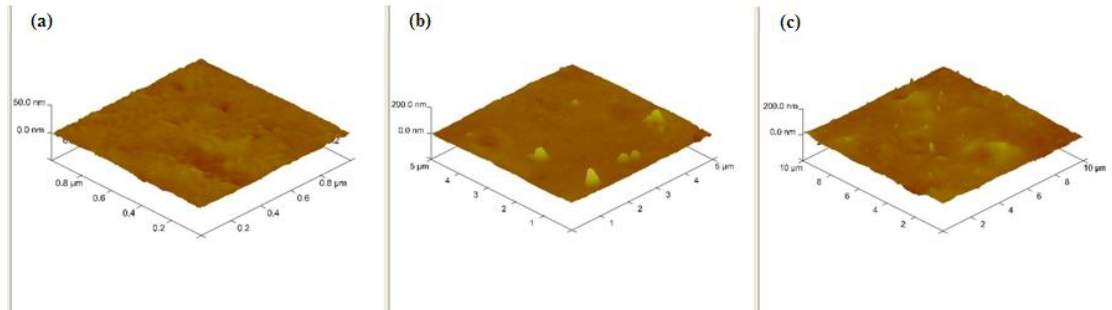
Şekil 10.42. PH45-3 filminin AFM görüntüsü (a)  $1 \times 1 \mu\text{m}$  (b)  $5 \times 5 \mu\text{m}$  (c)  $10 \times 10 \mu\text{m}$

PH45-3 kompozitinin  $1 \times 1 \mu\text{m}$  görüntüsü incelendiğinde mikro pürüzlülük dikkat çekmektedir. Bu alanda ölçülen yüzey pürüzlülüğü  $1,13 \text{ nm}$ 'dir. Bu kilin kompozitin yüzey pürüzlülüğünü arttırdığı açıktır. Ancak, diğer killerden farklı olarak bu kilin 2 tabakalı olmasıyla birim kütlede polimer ile etkileşecek yüzey alanı daha düşük olduğundan en yüksek yüzey pürüzlülüğü  $5,78 \text{ nm}$  olarak ölçülmüştür.



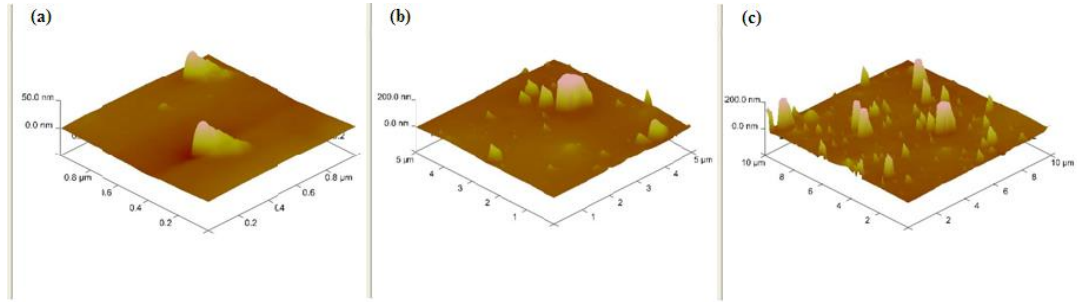
Şekil 10.43. PB59-3 filminin AFM görüntüsü (a)  $1 \times 1 \mu\text{m}$  (b)  $5 \times 5 \mu\text{m}$  (c)  $10 \times 10 \mu\text{m}$

PB59-3 kompozitinin  $1 \times 1 \mu\text{m}$  görüntüsü incelendiğinde pürüzlü yüzey dikkat çekmektedir, mikro pürüzlülüğün bu görüntüde net görüldüğü,  $5 \times 5$  ve  $10 \times 10 \mu\text{m}$ 'lik görüntülerde makro pürüzlülüğün görünmeye başladığı saptanmıştır.  $10 \times 10 \mu\text{m}$ 'lik görüntüye göre, hazırlanan kompozitler arasında en pürüzlü yüzeye sahip görüntü elde edilmiştir. Bu alanda ölçülen yüzey pürüzlülüğü  $52,80 \text{ nm}$ 'dir. Bu kille oluşturulmuş kompozitin diğerlerinden daha yüksek pürüzlülüğe sahip olmasının nedeni kilin PLA tarafından ıslatılamamasıyla açıklanabilir.



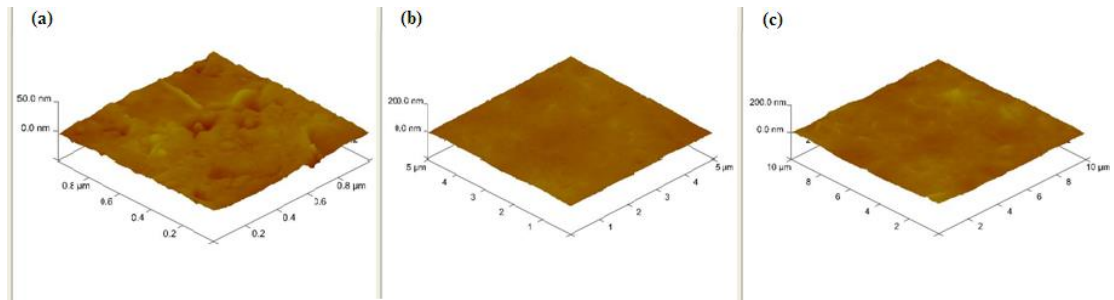
Şekil 10.44. PM24-3 filminin AFM görüntüsü (a)  $1 \times 1 \mu\text{m}$  (b)  $5 \times 5 \mu\text{m}$  (c)  $10 \times 10 \mu\text{m}$

PM24-3 kompozitinde  $1 \times 1 \mu\text{m}$ 'lik görüntüde mikro gözenekler göze çarpmaktadır. Daha büyük alandan alınan çekimlerde  $200 \text{ nm}$ 'den küçük olan yükselteler görülmektedir. Bu yükseltelere kil yüklemesi neden olmaktadır. Bu örnekte en yüksek pürüzlülük değeri  $6,48 \text{ nm}$ 'dir.



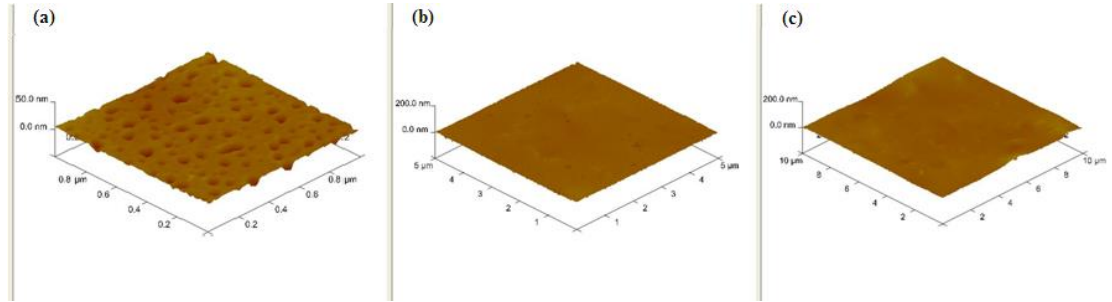
Şekil 10.45. P-M32-3 filminin AFM görüntüsü (a)  $1 \times 1 \mu\text{m}$  (b)  $5 \times 5 \mu\text{m}$  (c)  $10 \times 10 \mu\text{m}$

PM32-3 örneğinin AFM görüntüsünde kilin neden olduğu çoğu  $200 \text{ nm}$ 'den küçük olmak üzere,  $400 \text{ nm}$ 'yi de aşan yükselteler görülmüştür.  $10 \times 10 \mu\text{m}$ 'lik görüntüde, diğer killerle oluşturulmuş kompozitlere kıyasla yükselteler oldukça dikkat çekmektedir. Yine de bu yükseltelerin düzgün dağıldığı söylenebilmektedir. Bu örnekte saptanan en yüksek pürüzlülük değeri  $13,40 \text{ nm}$ 'dir. Bu kil yüzey modifikasyonlu killer arasında karşılaştırma yapıldığında yüzey pürüzlülüğü en çok etkileyen kildir. Bu değerlendirme, yükleme oranı arttıkça en yüksek temas açısı karmaşası değerinin elde edildiği kil olmasıyla da desteklenmiştir.



Şekil 10.46. P-M8-3 filminin AFM görüntüsü (a)  $1 \times 1 \mu\text{m}$  (b)  $5 \times 5 \mu\text{m}$  (c)  $10 \times 10 \mu\text{m}$

P-M8-3 kompozitinin 1x1  $\mu$  luk görüntüsünde mikro pürüzlülük dikkat çekmektedir. Ayrıca yine aynı görüntüde yüzeyde dik konumda kil tabakasına rastlanmıştır. 10x10  $\mu$  luk görüntüde makro pürüzlülük görünmeye başlamıştır. Bu kille elde edilen en yüksek pürüzlülük değeri 5,10 nm'dir.



Şekil 10.47. P-M40-3 filminin AFM görüntüsü (a) 1x1  $\mu$ m (b) 5x5  $\mu$ m (c) 10x10  $\mu$ m

PM40-3 kompozitinin 1x1  $\mu$ m'lik AFM görüntüsünde oldukça net görünen diğer görüntülerde de dikkatli bakıldığında anlaşılır olan gözenekli yapı dikkat çekicidir. Bu kilin hidroksil grubu içermesi nedeniyle PLA ile ıslanmasının iyi olduğu ve çözücünün uçurulması aşamasının daha uzun sürmesi nedeniyle bu gözeneklerin oluştuğu düşünülmektedir. M40 kili, PLA'nın yüzey pürüzlülüğünü en az etkileyen kildir.

Çizelge 10.5. Saf PLA filmi ve %3 kil yüklemeli filmlerin yüzey pürüzlülük değerleri

	<b>Ra (nm)</b>		
	<b>1x1 <math>\mu</math></b>	<b>5x5 <math>\mu</math></b>	<b>10x10 <math>\mu</math></b>
<b>PLA</b>	0,91	1,07	1,22
<b>H45</b>	1,13	4,26	5,78
<b>B59</b>	1,24	26,20	52,80
<b>M24</b>	1,38	4,84	6,48
<b>M32</b>	3,08	11,10	13,40
<b>M8</b>	1,95	4,01	5,10
<b>M40</b>	2,00	2,53	3,72

Bütün filmlerin yüzey pürüzlülüğünün saf PLA filminden yüksek olduğu bulunmuştur. Çizelge 10.5.'te görüldüğü gibi 1x1  $\mu$ m'lik görüntülerden elde edilen

yüzey pürüzlülük değerleri 0,91-3,08 nm aralığında, 5x5 µm'lik görüntülerden elde edilen yüzey pürüzlülük değerleri 1,07-26,20 nm aralığında, 10x10 µm'lik görüntülerden elde edilen yüzey pürüzlülük değerleri 1,22-52,80 nm aralığında değişmektedir. Yüzey pürüzlülüğünü en çok etkileyen kil B59 kilidir.

### **10.5. DMA ile Mekanik Özelliklerin İncelenmesi**

DMA analizinden elde edilen DMA eğrileri saf PLA filmi ve kil yüklemeli kompozitlerde depolama modülü (storage modulus)  $G'$ , kayıp modülü (loss modulus)  $G''$  ve sönümü ifade eden  $\tan \delta$ 'nin sıcaklıkla ilişkisini göstermektedir. Bu eğriler Ek-2'de verilmiştir.

Killerin yüzey alanı, sertliği ve pH seviyeleri gibi birbirinden farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olması kompozitlerde elde edilen depolama modülünü değiştirmektedir [155]. DMA analizinde tipik bir DMA eğrisi farklı ısıl ve moleküler değişimleri gösterebilmektedir. Bu çalışmada elde edilen eğrilerde ( $G'$ -T), ana molekül zincirinin hareketlenmesini kapsayan camsı kısım ile kağıucuğumsu kısım arasındaki geçişi veren bölge grafiklerde görülmektedir (Ek-2). Camsı geçiş sıcaklığı da bu bölge içerisinde tespit edilebilmektedir. İncelenen sıcaklık aralığında  $G'$  değerleri saf PLA filmiyle karşılaştırıldığında elastik özelliklerin bazı kompozitlerde artış gösterdiği görülmektedir. Bunlar % 5 ve % 10 H45 kili (kil yüklemesi arttıkça elastik özellik artmış), % 3 B59 kili, % 10 M24 kili, % 5 M32 kili ve % 3 ve % 5 M8 kili ve % 10 M40 kili yüklemeli kompozitlerdir. Çizelge 10.6'da depolama modüllerinde meydana gelen artışlar verilmiştir.



Çizelge 10.6. 25°C’de depolama modülünde PLA’ya göre artış gösteren filmler

Film	25°C’deki G’ değeri (GPa)	Artış (%)
PLA	4,61	
PH45-5	4,83	4,77
PH45-10	5,83	26,46
PB59-3	4,79	3,90
PM24-10	6,20	34,49
PM32-5	5,34	15,84
PM8-3	5,27	14,32
PM8-5	5,43	17,79
PM40-10	4,83	4,72

Depolama modülünde artış meydana gelen kompozitlerde kil-polimer matris arayüzeyinin geniş olduğu yorumu yapılabilir. Ray ve ekibi çalışmalarında interkale yapının PLA matrisin elastik özellikleri üzerinde oldukça etkili olduğunu vurgulamışlardır [88]. Krikorian ve ekibi yaptığı çalışmada PLA/kil kompozitleri çözelti döküm yöntemiyle hazırlamışlar ve 30°C civarında PLA’nın depolama modülünü yaklaşık 2,9 GPa bulmuşlar ve % 15 kil yüklemesiyle % 61,4 gelişme (4,6 GPa) elde etmişlerdir [93]. Ray ve ekibi yaptıkları çalışmada PLA/kil kompozitleri çözelti döküm yöntemiyle hazırlamıştır ve 25°C’de PLA’nın depolama modülünü 4,84 GPa bulmuşlar ve % 4 kil yüklemesiyle 5,43 GPa modül elde etmişlerdir [29]. Çizelge 10.6’dan da görüleceği gibi 25°C’de en iyi mekanik güçlendirici % 10 M24 kil yüklemesi olmuştur. Bu kompozitle PLA (4,61 GPa) ile karşılaştırıldığında depolama modülünde % 34 gelişme (6,2 GPa) kaydedilmiştir. Bu durumun interkale yapı ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Malzemenin yapısı nedeniyle daha yüksek sıcaklıklara çıkılamadığından 90 °C üzerindeki sıcaklıklarda killerin mekanik güçlendirici özellik gösterip göstermediği ile ilgili fikir edinilmemiştir. Killerin mekanik güçlendirici etkisi, boy/en oranlarının yüksek olmasıyla ilişkilidir.

Filmlerin kayıp modülü (G’’) -sıcaklık (T) grafikleri Ek-2’de verilmiştir. Buradan killerin malzemenin plastik deformasyonu üzerindeki etkisi görülebilir. H45 kili bütün yükleme oranlarında; B59 kili % 3; M24 kili % 10; M32 kili % 3 ve % 5; M8 kili % 3, % 5 ve % 10; M40 kili % 10 yükleme oranlarında plastik deformasyonda

etkili olduğu  $G''$  değerlerinden anlaşılmıştır. Bu durumda plastik deformasyonda en etkili kilin H45 kili olduğu tespit edilmiştir.

Filmlerin sönüm-sıcaklık grafikleri Ek-2'de verilmiştir. Sönüm ( $\tan d$ ), polimerlerde yapısal transformasyonlarda oldukça hassastır. Killerin polimer matrise katılması genellikle  $\tan d$  piklerinde genişlemeye ve gerçek sönüm mekanizmasına dayanan şiddet değişimlerine neden olur. Sönüm pikinin genişlemesi çözelti döküm işlemi sırasında gerçekteşen polimer zincirlerinin düzenlenmesi ile ilgili de olabilir. Bu çalışmada kullanılan killer  $\tan d$  piklerinde herhangi bir genişlemeye neden olmamıştır fakat şiddet değişimlerine neden olmuştur. Daha fazla sönüm, polimer kompozitlerde partükül-partikül sürtünmesi, partikül-polimer sürtünmesi, arayüzeye yakın termal stres ve değişen polimer morfolojisi nedeniyle oluşabilir. Gregorova ve (2012) ekibi  $\tan d$  eğrisinde şiddet artışını partiküllerin aglomerasyonu nedeniyle partikül-partükül sürtünmesinden kaynaklandığını tespit etmişlerdir [155].  $\tan d$  eğrileri ve XRD sonuçları bir arada değerlendirildiğinde partikül-partikül sürtünmesi ve partikül-polimer sürtünmesinin her ikisinin de sönüm artışında etkili olabileceği düşünölmektedir.

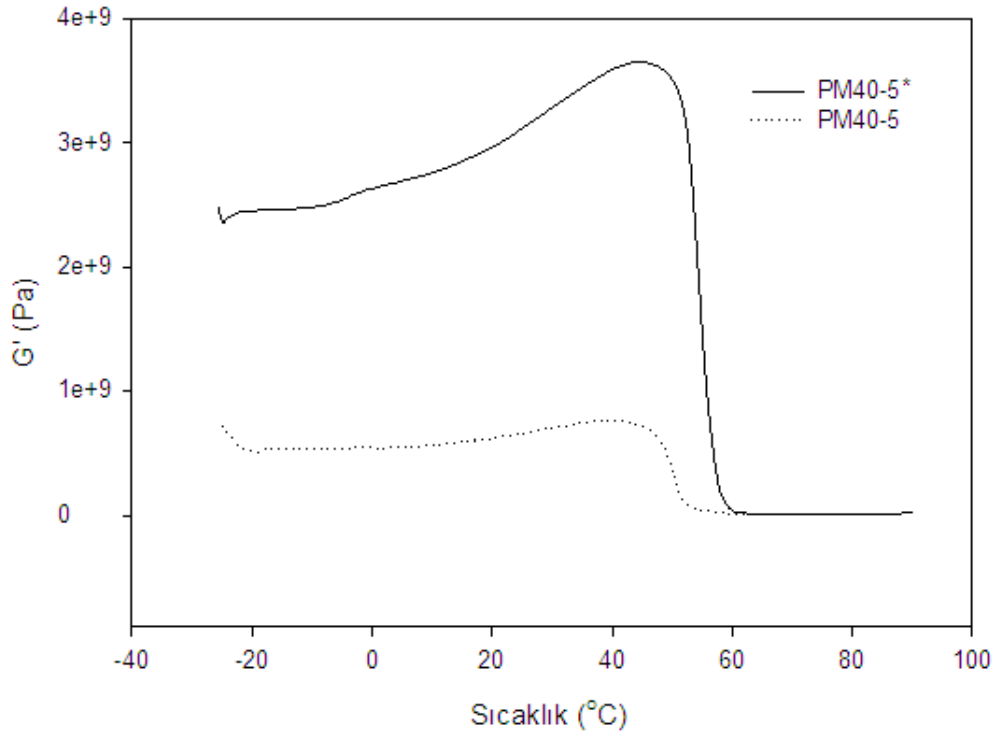
Ayrıca  $\tan d$ -sıcaklık grafiklerinde killerin varlığı önemli bir kayma veya genişlemeye neden olmamıştır. Bunun nedeni interkale yapılarda organik-inorganik arayüzeyinde segmental hareketlerin kısıtlanması ile açıklanabilir [5,88,96]. Fakat en belirgin değişimin M40 kili yüklemeli kompozitlerde olduğu görölmüştür. Burada organik-inorganik arayüzeyinde segmental hareketlerin daha az kısıtlandığı yorumu yapılabilir.  $\tan d$  eğrilerinde görölen birden fazla pikler, farklı rahatlama (relaxation) noktalarını işaret etmektedir [18].

Çizelge 10.7. tan d eğrisinden elde edilen camısı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) değerleri

<b>Film kodu</b>	<b><math>T_g</math> (°C)</b>	<b>Film kodu</b>	<b><math>T_g</math> (°C)</b>	<b>Film kodu</b>	<b><math>T_g</math> (°C)</b>
<b>P</b>	58,74				
<b>P-H45-1</b>	58,62	<b>P-M24-1</b>	58,88	<b>P-M8-1</b>	57,96
<b>P-H45-3</b>	58,66	<b>P-M24-3</b>	58,54	<b>P-M8-3</b>	59,65
<b>P-H45-5</b>	59,31	<b>P-M24-5</b>	59,08	<b>P-M8-5</b>	60,68
<b>P-H45-10</b>	58,69	<b>P-M24-10</b>	59,33	<b>P-M8-10</b>	61,15
<b>P-B59-1</b>	58,99	<b>P-M32-1</b>	58,34	<b>P-M40-1</b>	59,03
<b>P-B59-3</b>	58,20	<b>P-M32-3</b>	58,84	<b>P-M40-3</b>	59,13
<b>P-B59-5</b>	59,06	<b>P-M32-5</b>	59,84	<b>P-M40-5</b>	58,92
<b>P-B59-10</b>	58,98	<b>P-M32-10</b>	57,82	<b>P-M40-5*</b>	60,65
				<b>P-M40-10</b>	58,73

\* Şubat 2010 tarihinde hazırlanan, 33 ay oda koşullarına bırakılan %5 M40 kili yüklemeli kompozit film (Diğer filmler Ağustos 2012 'de hazırlanmıştır. Bütün filmler Kasım 2012 tarihinde analiz edilmiştir.)

Çizelge 10.7.'de verilen DMA analizinden elde edilen camısı geçiş sıcaklığı değerlerine bakıldığında kil yüklemesiyle  $T_g$  değerinde önemli değişiklikler olmadığı görülmektedir. Bununla beraber en yüksek  $T_g$  değerinin % 10 M8 kili yüklemeli kompozit filme ait olduğu göze çarpmaktadır. Bu durumda M8 kilinin segmental hareketleri en çok kısıtlayan kil olduğu yorumu yapılabilir.



Şekil 10.48. PM40-5 ve PM40-5\* (Oda koşullarında 33 ay bekletilmiş) filmlerinin depolama modülleri

Oda koşullarında bekletilen kompozit filmin yeni filmle karşılaştırıldığında (Şekil 10.48) meydana gelecek değişiklikleri gözlemlemek amacıyla bu numune de ayrıca DMA analizine alınmıştır. Bekletilen numunenin daha kırılkan ve biraz opak olduğu görülmüştür. Rudeekit ve ekibi [129] farklı çevresel koşullarda PLA'nın biyobozunurluğunu araştırmışlardır, gerçek çevresel koşullarda 15 ay sonra PLA filminin opak olduğunu ve kırılkan hale geldiğini rapor etmişlerdir. Bu nedenle ortam koşullarında bir bozunma meydana gelmişse bunun bu aşamada DMA ile tespit edilip edilemeyeceği kontrol edilmiştir.  $T_g$  değerinin artması, bekletilen filmde zamanla segmental hareketlerde düşüş meydana gelmesiyle açıklanmıştır (Çizelge 10.7). Oda koşullarında bekletilen kompozit filmin yeni filmle karşılaştırıldığında depolama modülünde önemli derecede artış gözlenmiştir.

## 10.6. Filmlerin Geçirgenlik Analizleri

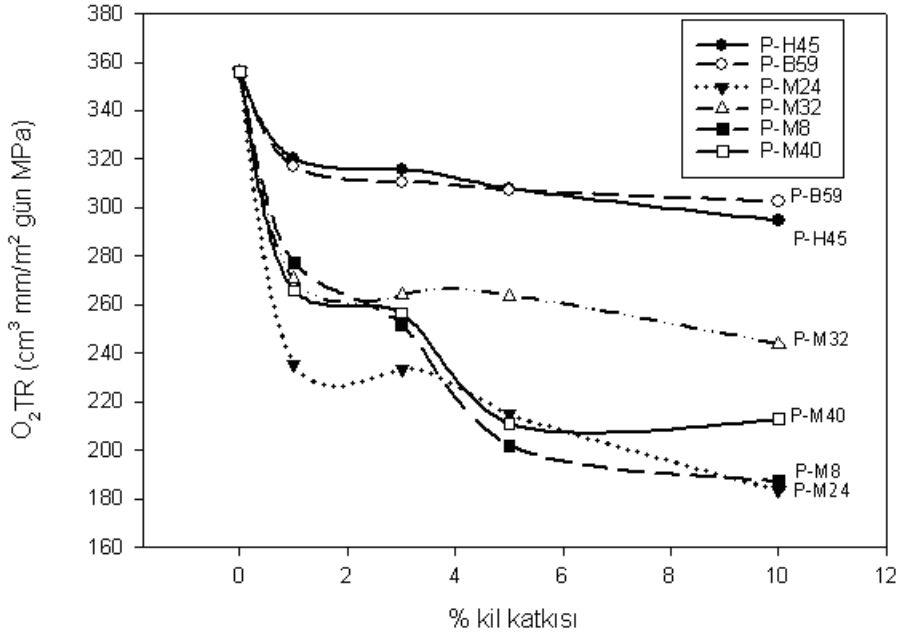
### 10.6.1. Filmlerin Oksijen Geçirgenlik analizleri

PLA filmi ve kompozitlerin oksijen geçirgenlik ( $O_2TR$ ) değerleri filmlerin kalınlığı da dikkate alınarak Çizelge 10.8’de verilmiştir.

Çizelge 10.8. Filmlerin oksijen geçirgenlik değerleri

Film	$O_2TR$ cm <sup>3</sup> mm/m <sup>2</sup> gün MPa	% Azalma
	23°C , %0 bağıl nem	
PLA	355,90	
PH45-1	320,26	10,01
PH45-3	315,59	11,33
PH45-5	307,80	13,52
PH45-10	294,60	17,22
PB59-1	317,10	10,90
PB59-3	310,64	12,72
PB59-5	307,15	13,70
P-B59-10	302,27	15,07
PM24-1	235,44	33,85
P-M24-3	233,41	34,42
P-M24-5	214,90	39,62
PM24-10	183,33	48,49
PM32-1	270,33	24,04
PM32-3	264,00	25,82
PM32-5	263,63	25,93
P-M32-10	243,77	31,51
PM8-1	277,38	22,06
PM8-3	251,86	29,23
PM8-5	201,73	43,32
PM8-10	187,18	47,41
PM40-1	265,79	25,32
PM40-3	256,60	27,90
PM40-5	210,71	40,80
PM40-10	212,68	40,24

Saf PLA filminin oksijen geçirgenliği 355,90 cm<sup>3</sup> mm/m<sup>2</sup> gün MPa bulunmuştur. Bütün kil katkılı filmlerin oksijen geçirgenliklerinin saf PLA filmine göre azaldığı tespit edilmiştir. Bütün killerin oksijen gazının yapıdan geçişi için bükümlü yol oluşturduğu düşünülmektedir.



Şekil 10.49. Kompozit filmlerin oksijen geçirgenliklerinin kil katkısıyla değişimi

Şekil 10.49'a göre oksijen geçirgenlik % 1 konsantrasyonda en düşük M24 ( $233,41 \text{ cm}^3 \text{ mm/m}^2 \text{ gün MPa}$ ) en yüksek H45 ( $320,26 \text{ cm}^3 \text{ mm/m}^2 \text{ gün MPa}$ ) kili ile elde edilmiştir. %3 konsantrasyonda en düşük M24 en yüksek H45 ( $315,59 \text{ cm}^3 \text{ mm/m}^2 \text{ gün MPa}$ ) kili ile elde edilmiştir. % 5 konsantrasyonda en düşük M8 ( $201,73 \text{ cm}^3 \text{ mm/m}^2 \text{ gün MPa}$ ) en yüksek B59 ( $307,15 \text{ cm}^3 \text{ mm/m}^2 \text{ gün MPa}$ ) kili ile elde edilmiştir. % 10 konsantrasyonda en düşük M24 ( $183,33 \text{ cm}^3 \text{ mm/m}^2 \text{ gün MPa}$ ) en yüksek B59 ( $302,27 \text{ cm}^3 \text{ mm/m}^2 \text{ gün MPa}$ ) kili ile elde edilmiştir.

Kompozitlerin oksijen geçirgenlikleri killerin matris içerisinde gösterdiği dağımla ilgilidir [91]. Killer matris içerisinde iyi dağılım gösterdiğinde oksijen ve su buharı molekülleri için bükümlü yol oluşturmaktadırlar [115]. Yüzey modifikasyonu içermeyen H45 kili ile elde edilmiş filmlerde bariyer özellikle gelişme % 10-17 arasındayken B59 kili ile elde edilmiş filmlerde % 10-15 arasında olduğu bulunmuştur. H45 kili 2 tabakalı olmasına rağmen matriste B59 kilinden daha iyi dağıldığı XRD analizlerinden tespit edilmiştir. % 1 ve % 3 kil yüklemelerinde B59 kili ile hazırlanmış filmlerde, değerler birbirine çok yakın olmakla birlikte, H45 kili ile hazırlanmış filmlere göre daha iyi oksijen bariyer özellik sağlanmıştır. Bunun

nedeni % 1 ve % 3 kil yüklemesinde PB59 kompozitlerinin eksfoliye yapı içermesi ve B59 kili 3 tabakalı olduğundan bariyer özelliğın gelişimde daha etkili olmasıyla açıklanmıştır. % 5 ve % 10 kil yüklemesinde PB59 kompozitleri tamamen faz ayrışık yapı gösterdiğinden H45 kili bu yükleme oranından sonra oksijen geçirgenlik üzerinde daha etkin rol oynamıştır.

M24 kili PLA ile uyumlu organo-modifikasyon içermektedir ve XRD desenlerinden PLA matris içerisinde iyi dağıldığı bilinmektedir. M24 kili ile elde edilmiş filmlerde kil oranı arttıkça oksijen geçirgenlikte azalma gözlenmiştir. M24 kili ile oksijen geçirgenlikte saf PLA filmine göre % 33-48 arasında azalma sağlamıştır.

M32 kili PLA ile uyumlu organo-modifikasyon içermektedir. XRD desenlerinden PLA matris içerisinde iyi dağılım gösterdiği anlaşılmıştır. M32 kili ile elde edilmiş filmlerde kil oranı arttıkça oksijen geçirgenlikte azalma gözlenmiştir. M32 kili ile oksijen geçirgenlikte saf PLA filmine göre % 24-31 arasında azalma sağlamıştır.

M8 kili ile oksijen geçirgenlikte saf PLA filmine göre % 22-47 arasında azalma sağlanmıştır. M8 kili ile elde edilmiş filmlerde kil oranı arttıkça oksijen geçirgenlik azalmıştır. PM8 kompozitleri XRD desenlerine göre % 10 konsantrasyonda faz ayrışık-interkale-eksfoliye yapıları bir arada bulundurmaktadır. Bu güçlü iyileşmede üç yapının bir arada bulunmasının etkili olduğu düşünülmektedir.

XRD desenlerinden M40 kilinin PLA ile uyumlu organo-modifikasyon içerdiği anlaşılmıştır. M40 kili ile elde edilmiş filmlerde kil oranı arttıkça oksijen geçirgenlik azalmıştır. Bu kil ile saf PLA filmine göre oksijen geçirgenlik % 25-40 arasında düşürülebilmektedir. PLA matris içerisinde iyi dağılımın bu sonuç üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir.

%1 kil katkısı içeren filmler incelendiğinde eksfoliye yapıda oldukları belirlenmiştir ve bunlardan oksijen geçirgenliğın azaltılmasında en az gelişme (% 21,06) sağlayan filmin M8 kili ile elde edilen film olduğu görülmektedir. Bu durum M8 kilinin % 1

kil yüklemesinde interkale yapı oluşturmaya rağmen bir miktar kilin tabakalar arası mesafesi değişmemiş olması ile açıklanabilir.

### 10.6.2. Filmlerin su buharı geçirgenlik analizleri

Su buharı geçirgenlik (WVTR) analiz sonuçları  $\text{g/m}^2$  gün cinsinden Çizelge 10.9'da verilmiştir. Ayrıca saf PLA filmine göre kil katkılarının su buharı geçirgenlik üzerindeki etkileri hesaplanmıştır.

Çizelge 10.9. Filmlerin su buharı geçirgenlik değerleri

Film	WVTR $\text{g/m}^2$ gün	% Azalma
	38 °C, % 90 bağıl nem	
<b>PLA</b>	278,00	
<b>P-H45-1</b>	154,00	44,60
<b>P-H45-3</b>	158,00	43,17
<b>P-H45-5</b>	154,00	44,60
<b>P-H45-10</b>	151,00	45,68
<b>P-B59-1</b>	157,00	43,53
<b>P-B59-3</b>	138,00	50,36
<b>P-B59-5</b>	136,00	51,08
<b>P-B59-10</b>	131,00	52,88
<b>P-M24-1</b>	131,00	52,88
<b>P-M24-3</b>	109,00	60,79
<b>P-M24-5</b>	90,50	67,45
<b>P-M24-10</b>	58,40	78,99
<b>P-M32-1</b>	150,00	46,04
<b>P-M32-3</b>	143,00	48,56
<b>P-M32-5</b>	138,00	50,36
<b>P-M32-10</b>	101,00	63,67
<b>P-M8-1</b>	147,00	47,12
<b>P-M8-3</b>	107,00	61,51
<b>P-M8-5</b>	63,50	77,16
<b>P-M8-10</b>	56,50	79,68
<b>P-M40-1</b>	145,00	47,84
<b>P-M40-3</b>	98,30	64,64
<b>P-M40-5</b>	117,00	57,91
<b>P-M40-10</b>	118,00	57,55

Saf PLA filminin su buharı geçirgenlik (WVTR) değeri  $278 \text{ g/m}^2\text{gün}$  olarak bulunmuştur. Kil katkılı bütün filmlerin WVTR değerlerinin saf PLA filminden daha düşük olduğu bulunmuştur. Bütün killer su buharı geçirgenliği azaltmıştır. Tsuji ve

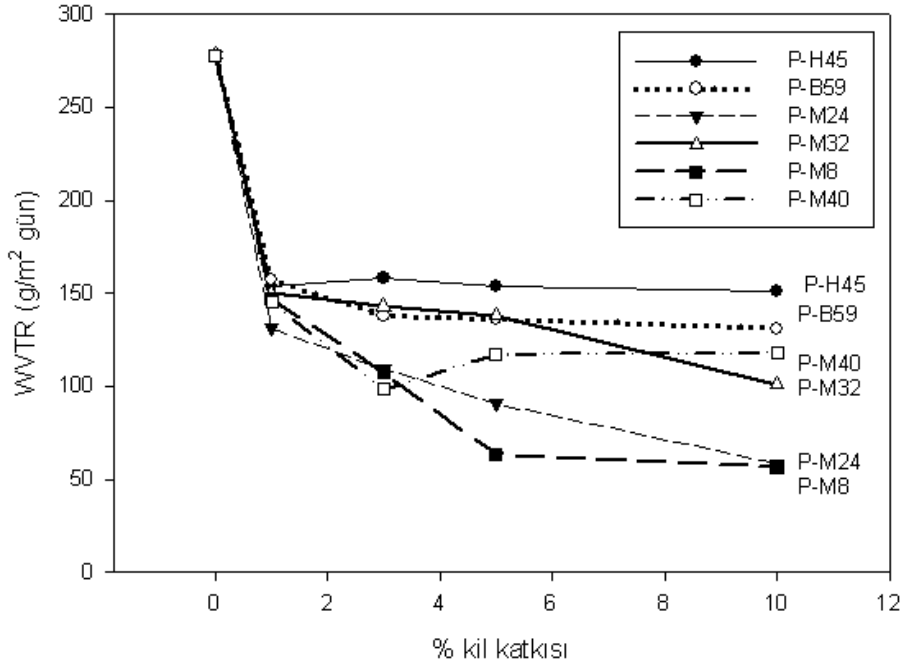


ekibi yaptıkları çalışmada çözelti döküm yöntemiyle hazırladıkları saf PLLA filminin su buharı geçirgenlik değerini  $223,6 \text{ g/m}^2$  gün olarak kaydetmişlerdir [152]. Rhim ve ekibi [132] çözelti döküm yöntemiyle hazırladıkları PLA/kil katkıli filmlerin su buharı geçirgenliğinde % 36 azalma sağlamışlardır.

Hidrofilik karakterdeki H45 kili ile oluşturulmuş filmlerde su buharı geçirgenlik özelliği % 43-46 arasında azalmış ve kil miktarıyla çok fazla değişim göstermemiştir. Bu kilin yüzey modifikasyonu içermemesi ve iki tabakalı yapıda olması bu durumu açıklamaktadır.

WVTR değeri, PB59 ve PH45 kompozitleri için karşılaştırıldığında B59 kilinin WVTR üzerinde genel olarak daha etkili olduğu görülmüştür. Su buharı geçirgenliğinin azaltılmasında B59 kilinin H45 kilinden daha etkili olması 3 tabakalı olması ile ilişkilendirilmiştir. B59 kili ile oluşturulmuş filmlerde su buharı geçirgenlik değerlerinde % 43-52 arasında düşüş sağlanmıştır.

Yüzey modifikasyonlu killere genel olarak bakıldığında su buharı geçirgenlik değerlerinin % 80'e kadar azalma gösterdiği görülmektedir. Matris içerisinde dağılmanın yanı sıra modifikasyon sayesinde kilin PLA matris ile etkileşimi ile su buharı geçişine izin veren hidrofilik kısmı kapattığı düşünülmektedir. M24 kili ile oluşturulmuş filmlerde su buharı geçirgenlik % 53-79 arasında, M32 kili ile oluşturulmuş filmlerde su buharı geçirgenlik % 46-64 arasında azalmıştır. Fakat, kilin organo modifikasyonun önemli rol oynadığı bu gelişme M24 kilinde daha etkindir. M8 kili ile oluşturulmuş filmlerde su buharı geçirgenlik % 47-80 arasında azalmıştır. PM8-10 kompozitinde en iyi su buharı bariyer özellik sağlanmıştır. Burada faz ayrışık-interkale-eksfoliye yapılar bir arada bulunduğundan bükümlü yolun bu karmaşık yapı nedeniyle arttığı ve su buharı geçirgenliğinin daha çok bu sebebe bağlı olarak düştüğü düşünülmektedir. M40 kili ile oluşturulmuş filmlerde su buharı geçirgenlik % 48-65 arasında azalmıştır.



Şekil 10.50. Kompozit filmlerin su buharı geçirgenliklerinin kil katkısıyla değişimi

Şekil 10.50'e göre su buharı geçirgenlik % 1 konsantrasyonda en düşük M24 (131 g/m<sup>2</sup> gün) en yüksek B59 (157 g/m<sup>2</sup> gün) kili ile elde edilmiştir. % 3 konsantrasyonda en düşük M40 (98 g/m<sup>2</sup> gün) en yüksek H45 (158 g/m<sup>2</sup> gün) kili ile elde edilmiştir. % 5 konsantrasyonda en düşük M8 (63,5 g/m<sup>2</sup> gün) en yüksek H45 (154 g/m<sup>2</sup> gün) kili ile elde edilmiştir. % 10 konsantrasyonda en düşük M8 (56,5 g/m<sup>2</sup> gün) en yüksek H45 (151 g/m<sup>2</sup> gün) kili ile elde edilmiştir. Sonuç olarak, bütün killerin su buharı molekülünün, yapıdan geçişi için bükümlü yol oluşturduğu düşünülmektedir.

### 10.7. Filmlerin Migrasyon Analizleri

Migrasyon çalışmaları EN 1186/1-15'e yapılmış ve kullanım amacı bilinmeyen malzemeler için önerilen bütün gıda benzerleri ve en zorlayıcı koşullar olarak belirtilen 40 °C 10 gün seçilmiştir.

TGK 2013/34'e göre 40 °C'de 10 gün süre ile yapılan test, 2 saate kadar 70 °C'ye kadar ısı uygulamalarını veya 15 dk'ya kadar 100 °C'ye kadar ısı uygulamalarını

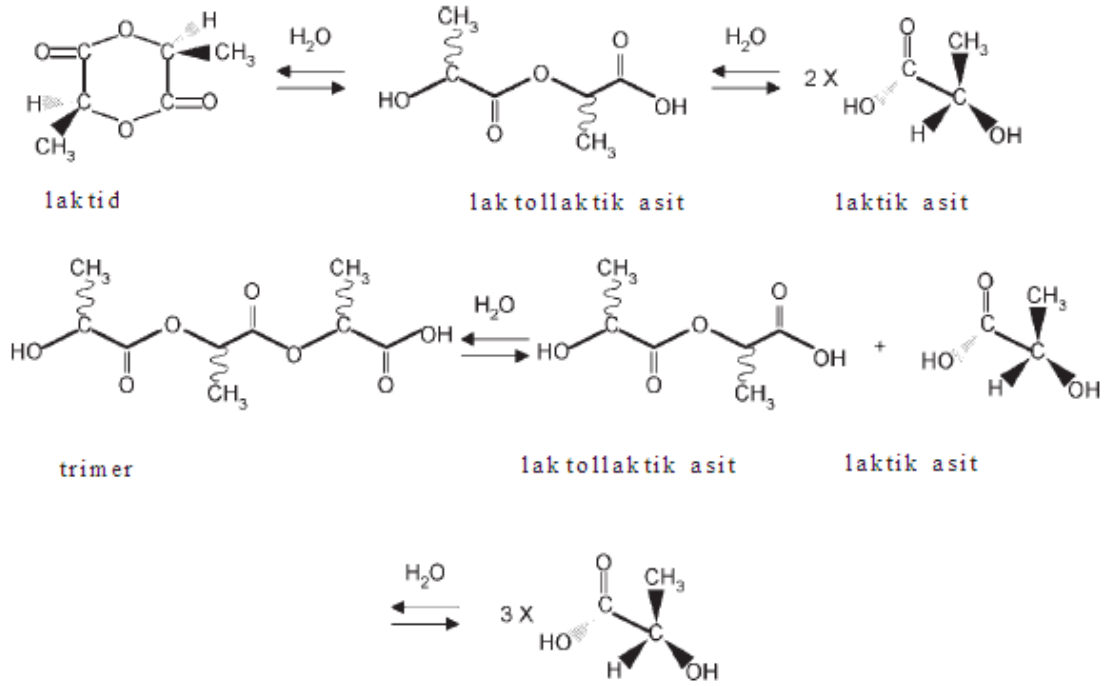
içecek şekilde buzdolabı ve derin dondurucu koşullarındaki tüm muhafaza sürelerini ve kapsar [119]. Sulu, asitli, yağlı ve alkollü gıdaları temsilen distile su, % 3 asetik asit, % 95 etil alkol gıda benzeri (simulant) olarak seçilmiştir. Migrasyon analizi sonuçları Çizelge 10.10’de verilmiştir. Hesaplamalar Ek-3’te verilmiştir.

Çizelge 10.10. Toplam Migrasyon analizi sonuçları

<b>Film</b>	<b>Damıtık Su (mg/dm<sup>2</sup>)</b>	<b>%3 Asetik asit (mg/dm<sup>2</sup>)</b>	<b>%95 Etil alkol (mg/dm<sup>2</sup>)</b>
<b>PLA</b>	1,14	1,84	2,39
<b>P-H45-1</b>	2,37	1,93	2,56
<b>P-H45-3</b>	2,50	2,46	2,67
<b>P-H45-5</b>	2,50	3,13	2,95
<b>P-H45-10</b>	3,54	3,54	3,61
<b>P-B59-1</b>	2,65	2,63	2,72
<b>P-B59-3</b>	2,78	2,65	3,11
<b>P-B59-5</b>	4,57	4,13	3,60
<b>P-B59-10</b>	5,39	5,63	4,86
<b>P-M24-1</b>	1,23	1,93	2,40
<b>P-M24-3</b>	1,44	1,98	2,54
<b>P-M24-5</b>	1,73	2,15	2,72
<b>P-M24-10</b>	2,28	2,57	2,90
<b>P-M32-1</b>	2,10	2,33	2,22
<b>P-M32-3</b>	2,16	2,50	2,79
<b>P-M32-5</b>	2,22	2,62	2,86
<b>P-M32-10</b>	4,21	4,52	3,17
<b>P-M8-1</b>	1,67	2,20	2,13
<b>P-M8-3</b>	2,07	2,37	2,40
<b>P-M8-5</b>	2,13	2,60	2,93
<b>P-M8-10</b>	4,26	4,29	4,36
<b>P-M40-1</b>	1,83	2,06	2,26
<b>P-M40-3</b>	1,94	2,19	2,33
<b>P-M40-5</b>	2,06	2,32	2,50
<b>P-M40-10</b>	2,46	2,78	3,17

Polarite ve çözünürlük gibi termodinamik özellikler, polimer-migrant-gıda benzeri arasındaki etkileşim nedeniyle migrasyon üzerinde önemli rol oynarlar. Eğer bir migrantın gıda benzerinde çözünürlüğü düşükse polimer matriste kalır. Bununla birlikte bazı organik solventler polimerin şişmesine neden olduğundan molekül arasındaki boşlukları genişleterek daha fazla madde göçüne neden olurlar [156].

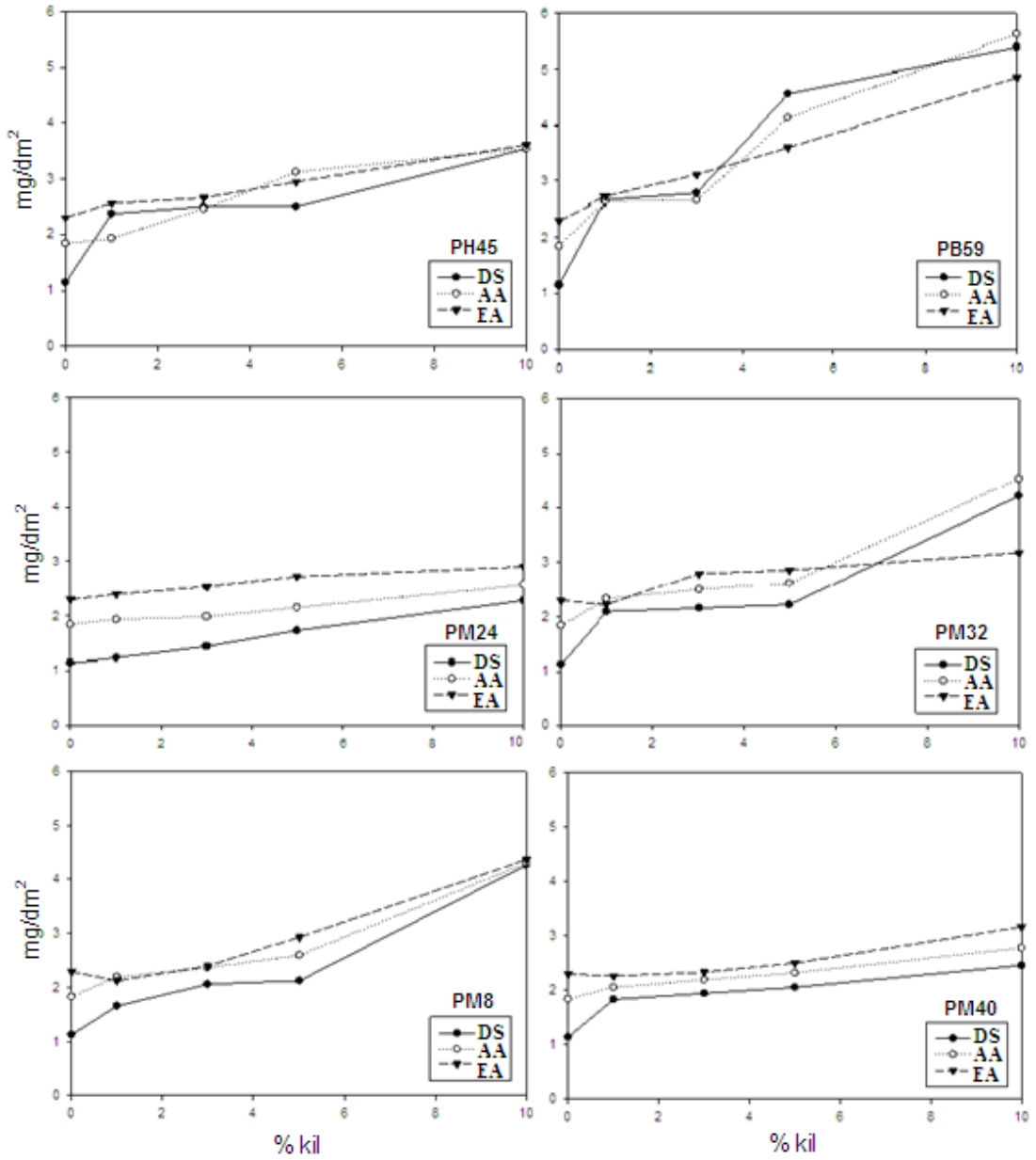
PLA'dan gelen migrantlar polilaktid ve laktid'ten gelen laktik asit, laktollaktik asit, diğer küçük oligomerlerdir. Laktik asit ilgilenilen en önemli türdür, çünkü diğer türler son olarak laktik asite hidroliz olur [68]. Şekil 10.51'te laktik asit ve lineer dimer, trimer ve laktid arasındaki kimyasal denge gösterilmiştir.



Şekil 10.51. Laktik asit ve laktid, laktollaktik asit ve trimerlerin kimyasal yapısı [68]

Toplam migrasyon analiz sonuçları gıda ile temas eden bu malzemelerden gıda maddesine analiz koşullarında toplam ne kadar madde göç ettiğini göstermektedir. Bu çalışmada PLA için göç eden en yüksek madde miktarı 2,39 gr/dm<sup>2</sup> dir. Bu değer laktik asit için ortalama günlük alım miktarı olan 22 mg/gün'den azdır. Yine en yüksek toplam migrasyon değeri bir kilogram yoğurtta bulunan laktik asit değerinden

(10 g/kg) düşüktür. PLA polimerinden göç eden laktik asit ve türevlerinin miktarı Food And Drug Administration, US Department of Agriculture, European Community's Scientific Committee on Food ve Japanese Standards of Food Additives tarafından rapor edilen beslenme kurallarına göre laktik asit limit alım miktarından düşüktür [68].



Şekil 10.52. Filmlerin migrasyon (40°C 10 gün) değerlerinin kil yükleme oranına bağlı değişimi

Bu çalışmada elde edilen PLA filminin toplam migrasyon analiz sonucu TGK 2013/34 ve EN 1186'da yasal olarak sınırlama getirilen  $10 \text{ mg/dm}^2$  değerinin altındadır. Bu nedenle PLA polimeri gıda ile temas eden malzemelerin üretiminde güvenle kullanılabilir. Ayrıca PLA'dan laktik asit haricinde gelen diğer migrantlar çok küçük miktarlardadır ve bu migrantlar hidroliz sonucu laktik asit oluşturacakları için göz ardı edilebilmektedir [68].

PLA/kil nanokompozitleri için bulunan toplam migrasyon değerleri kullanılan kil miktarı arttıkça artış göstermiştir. Bu durumda PLA'dan farklı olarak artışın görüldüğü tüm değerler killerden gelen madde göçünü ifade etmektedir. Günümüzde nano malzemelerin migrasyonu ile ilgili yeterli veri ve düzenleme bulunmamaktadır. Nanoteknolojide gelişmeler sürdükçe gıda endüstrisindeki uygulamaları da artmaya devam edecektir. Bu gelişmeler sayesinde hem malzeme gelişimi hem de insan sağlığı ve çevre üzerinde en olumlu sonuçların alınabilmesi için yasal düzenleme gerekliliği ortaya çıkacaktır.

Nanomalzemelerin ve nanoteknolojinin kullanımı gıda kalitesi, gıda güvenliği ve tüketici için potansiyel risk konularını öne çıkartmaktadır. Diğer bir konu ise çevreye olan etkisidir. Nanomalzemelerin kullanımlarının etkisi ile ilgili anlaşılması gereken birçok boşluk vardır. Nanomalzemelerin gıdaya göçünden sonra gıda ile birlikte tüketildiğinde insan sağlığı açısından ne gibi riskleri olabileceği henüz açıklığa kavuşmamış bir konudur. Bununla birlikte nanokompozitlerden nanomalzemelerin geçisi var mı varsa ne kadar olduğu, geçen malzemenin boyutu, şekli ve yüzey kimyasının bilinmesi riski belirlemek açısından çok önemlidir. Teorik kabullenmelere göre, gömülü olan nanopartiküllerin geçişinin olmadığı düşünülse de gerçekte böyle olup olmadığı yeterli çalışma olmadığından bilinmemektedir. Ayrıca bu nanopartiküller yüksek yüzey alanları sayesinde ambalajda veya gıdada bazı istenmeyen kimyasal reaksiyonların ve reaksiyon ürünlerinin oluşmasına sebep olabilirler. Bunların dışında nanomalzemeler kullanıldığında atık bertaraf yöntemlerinin uygulanıp uygulanamayacağı da belirlenmesi gereken konular arasındadır. Bütün bunlar nanomalzemelerin kullanımında meydana gelebilecek herhangi bir migrasyonun tipini veya seviyesini karşılaştırabileceğimiz referans

değerlerin gereksinimini ortaya çıkarmaktadır. Avrupa Birliği Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA) ve ABD Gıda İlaç İdaresi (FDA), nanomalzemelerin gıda ambalajlarında kullanımı ile ilgili bugüne kadar bir olumlu rapor yayınlamışlardır. Son yıllarda nano malzemelerin kullanımı ile ilgili eksikleri tamamlamak amacıyla EFSA 2011 ve FDA 2009 yılında nanomalzemelerden kaynaklanacak potansiyel riskleri değerlendiren güncelleme yapmışlardır. Bu raporlara göre her bir göçeden malzemenin riski ayrı ayrı belirlenmelidir. Örneğin 2008’de yayınlanan EFSA raporuna göre PET şişelerde kullanılan nano titanium oksit gıda veya gıda benzerlerinde çözünmediğinden herhangi bir maruziyet söz konusu olmayacaktır [124].

Bu çalışmada elde edilen bütün filmler TGK (Türk Gıda Kodeksi) ve EN 1186 standartlarında verilen limitlere göre gıda ile temasa uygundur. Fakat nanopartiküllerle ilgili olarak, yukarıda anlatıldığı gibi, henüz yasal limitler oluşturulmadığından nanopartiküllerin göçü ile ilgili risk değerlendirmesi yapılamamaktadır. Yüzey alanları dolayısıyla etkileri geleneksel malzemelere göre çok daha büyük olduğu için, 10 mg/dm<sup>2</sup> limit değerinin nanopartikül içeren nanokompozitler için geçerli olmayacağı düşünülmektedir. Fakat EFSA ve FDA’nın raporlarında da bahsedildiği gibi herbir nano partikülün ayrı ayrı değerlendirilip risk olup olmadığı belirlenmelidir.

Bu çalışmada toplam migrasyon değeri en yüksek olan malzeme B59 kilidir. Bu durum sebebi B59 kili PLA ile uyumsuz olduğundan dolayı nanokompozit filmde serbest kil miktarının diğerlerinden daha büyük olması ile açıklanmıştır. En düşük toplam migrasyon değerini M24 kili ile oluşturulan nanokompozitler vermiştir. PLA-kil uyumunun toplam migrasyon değerlerinde etkili olduğu düşünülmektedir.

### **10.8. Filmlerin Biyobozunurluk Çalışmaları**

Biyobozunurluk çalışması için komposttan çıkarılan numuneler Raman Spektroskopi yöntemi ile analiz edilmiştir. Kompostlama çalışmaları ayrıca ağırlık kaybı hassas terazi ile belirlenerek yapılmıştır.



Şekil 10.53. 0. Hafta kompostlama işlemi başlamadan alınan görüntüler

0. haftada fotoğrafta görüldüğü üzere tüm filmler şeffaftı.



Şekil 10.54. 6. Hafta sonunda komposttan çıkarılan numuneler



Biyobozunurluk çalışmasında numuneler komposta her hafta çıkarılıp analizi yapılmak üzere gömülmüştür. Çıkarılan numune tekrar gömülmesin diye her hafta için ayrı bir kap kullanılmıştır (Şekil 10.53). Saf PLA filmi ve kompozit filmler komposta konulmadan önce ve her hafta bir kaptaki komposttan bütün filmler çıkarılarak Raman Spektrumları alınmıştır. 6. hafta sonunda elde edilen Raman Spektrumların başlangıç hallerinden farkı Ek-4'te verilen spektrumlardan gözlenebilmektedir. 6. hafta sonunda topraktan çıkarılan numunelerin bir kısmı opak haldedir (Şekil 10.54) ve kırılma hissedilir derecede artmıştır.

PLA'nın kompostta parçalanması iki aşamada gerçekleşir. Önce PLA zincirleri hidroliz olur ve daha düşük molekül ağırlıklı zincirler oluşturur. Bu aşamada kompostta bulunan bazı mikroorganizmalar parçalanmayı hızlandırır. Bu reaksiyon sıcaklık, nem, asitler veya bazlardan oldukça etkilenmektedir. Son olarak düşük molekül ağırlıklı zincirler CO<sub>2</sub>, su ve humusa dönüşür. Bu nedenle PLA matrisin hidroliz eğilimini artıracak herhangi bir faktör PLA'nın kompost içerisindeki parçalanmasını artırabilir. PLA'nın parçalanmasını sağlayan olaylardan biri de katılan tabakalı silikat yüzeylerinin veya killerin organik modifiye edicilerinin hidroksil grupları içermeleridir. PLA matris içerisinde dağılan tabakalı silikatların içerdiği hidroksil gruplar PLA'nın ester gruplarının hidrolizini hızlandırır [11,87].

Fukushima ve ekibinin (2013) yaptığı bir çalışmada bozunma sonucunda opaklık meydana gelmiştir. Hidrolitik bozunmanın polyeater zincirlerinin daha büyük oranla amorf bölgesinde meydana gelmesi nedeniyle, örneğin kristalinitesini artırmış ve malzemenin opak olmasına neden olmuştur. Çalışmada, bozunma sırasında yığılda delikler oluşması ve polimer matrisin kristalinitesinin gelişmesi bu duruma eşlik eden olaylardır [11].

Çizelge 10.12. PLA'nın Raman Spektrum İşaretlemesi (A:Amorf, C:Kristalin) [141]

Raman Kayması (cm <sup>-1</sup> )	İşaretleme
2999	CH <sub>3</sub> asimetric gerilme
2945	CH <sub>3</sub> simetric gerilme
2883	CH <sub>3</sub> gerilme
1774	C=O gerilme (C)
1772	C=O gerilme (A)
1768	C=O gerilme (C)
1751	C=O gerilme (C)
1748	C=O gerilme
1454	CH <sub>3</sub> asimetric deformasyon
1388	CH <sub>3</sub> simetric deformasyon
1300	CH deformasyon (A)
1295	CH deformasyon (C)
1182	COC asimetric gerilme
1127	CH <sub>3</sub> asimetric sallanma
1095	COC simetric gerilme
1044	C-CH <sub>3</sub> gerilme
953	CC gerilme ve CH <sub>3</sub> sallanma
923	CC gerilme ve CH <sub>3</sub> sallanma
873	C-COO gerilme
737	C=O deformasyon (düzlem içi)
708	C=O deformasyon (düzlem dışı)
410	CCO deformasyon (C)
396	CCO deformasyon (C)
301	CCO deformasyon (C) ve C-CH <sub>3</sub> deformasyon

PLA'nın Raman spektrumundan elde edilen piklerin işaretlemesi Çizelge 10.12'de verilmiştir. PLA ve kompozitlerinin Raman Spektroskopi biyobozunurluk araştırmasında bağ kırılmasıyla ilgili pik şiddetinde azalma beklenmiştir. Fakat 6 hafta sonunda beklendiği gibi bir etkinin Raman Spektrometrede gözlenmediği tespit edilmiştir. Tüm bantlar araştırılırken genel olarak 1127 cm<sup>-1</sup> deki pikin şiddet artışı

dikkati çekmiştir. Bu pikin PLA'nın CH<sub>3</sub> asimetric sallanma titreşimlerinden kaynaklandığı bilinmektedir. Bu durum polimer zincirlerinin kısılması yani kopması sonucu, uç grupların daha serbest kalmalarından kaynaklanan, CH<sub>3</sub> molekülünün hareket yeteneğinin artması ile açıklanabilmiştir. Bu sayede CH<sub>3</sub> asimetric sallanma titreşimlerinin şiddeti artış göstermiştir. Bu durum Raman Spektroskopi yöntemi ile biyobozunurluğun izlenebileceği konusunda fikir vermektedir.

Bu çalışmada biyobozunurluk çalışması için kullanılan koşullarda 6 hafta sonunda ağırlık kayıplarında çok önemli bir değişiklik meydana gelmemiştir. Çizelge 10.13'te verilen ağırlık kayıplarına bakıldığında kil katkısının PLA'nın biyobozunurluğu üzerinde etkili olduğu düşünülebilir. Ayrıca kil katkısı arttıkça ağırlık kaybının artıyor olması kil oranı yükseldikçe biyobozunurluğun artması anlamına gelmektedir. Bu durumda killerin ester bağlarının hidrolizi üzerinde etkili olduğu söylenebilir. Kullanılan killerin hepsinin ester bağlarının kırılması konusunda aynı derecede etkili olmadığı söylenebilir. Bu nedenle kullanılan kilin yapısına bağlı olarak farklı hızda biyobozunurluk gözlemleneceği sonucuna varılmıştır.

Çizelge 10.13. 6. Hafta sonunda komposttan çıkarılan numunelerin ağırlık kaybı

Numune	0.Hafta Tartım	6.Hafta Tartım	% Ağırlık Kaybı
PLA	0,2120	0,2042	3,7
P-H45-1	0,1880	0,1807	3,9
P-H45-3	0,1623	0,1554	4,3
P-H45-5	0,1725	0,1645	4,6
P-H45-10	0,1698	0,1621	4,5
P-B59-1	0,1917	0,1837	4,2
P-B59-3	0,1919	0,1829	4,7
P-B59-5	0,1730	0,1638	5,3
P-B59-10	0,2040	0,1938	5,0
P-M24-1	0,1897	0,1818	4,2
P-M24-3	0,1701	0,1628	4,3
P-M24-5	0,1430	0,1372	4,1
P-M24-10	0,1815	0,1740	4,1
P-M32-1	0,1682	0,1613	4,1
P-M32-3	0,1681	0,1616	3,9
P-M32-5	0,1858	0,1786	3,9
P-M32-10	0,1785	0,1712	4,1
P-M8-1	0,1373	0,1314	4,3
P-M8-3	0,1712	0,1639	4,3
P-M8-5	0,1435	0,1385	3,5
P-M8-10	0,1696	0,1637	3,5
P-M40-1	0,1586	0,1520	4,2
P-M40-3	0,1176	0,1129	4,0
P-M40-5	0,1785	0,1705	4,5
P-M40-10	0,1463	0,1386	5,3

## 11. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Günümüzde kullanılan plastik gıda ambalaj malzemelerinin petrokimyasal kaynaklı olması ve doğada çok uzun süre bozunmadan kalmaları çevre kirliliği problemlerine neden olmaktadır. Bu nedenle biyobozunur özellikte olan ve tarımsal ürünler gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyopolimerlerin gıda ambalajlamada alternatif malzemeler olarak geliştirilmesi son yıllarda üzerinde en çok çalışılan konulardandır. Bu çalışmada biyo bazlı bir polimer olan PLA'nın nano boyuttaki güçlendirici malzemelerle geliştirilerek geleneksel ambalaj malzemelerine alternatif olabilecek yeni, çevre dostu gıda ambalaj malzemesi üretimi amaçlanmıştır. Çalışmada halloysit, bentonit ve montmorilonit tipi killer güçlendirici malzeme olarak kullanılmıştır. Halloysit ve bentonit tipi killer yüzey modifikasyonsuz olmakla birlikte, farklı yüzey modifikasyonlarına sahip dört farklı montmorilonit tipi kil seçilmiştir. Bu killerin PLA matris üzerine etkileri yapı, termal ve yüzey karakterizasyon yöntemleriyle incelenmiş, PLA'nın mekanik dayanımına etkileri belirlenmiş ve oksijen geçirgenlik, su buharı geçirgenlik, migrasyon, biyobozunma gibi gıda ambalaj uygulamaları üzerindeki gelişmeler araştırılmıştır.

FT-IR/ATR yöntemi kullanılarak matris içerisine katılan killerin ve elde edilen kompozitlerin yapısı hakkında bilgi edinilmiştir. XRD yöntemi kullanılarak killerin polimer matris içerisinde nasıl bir dağılım gösterdiği araştırılmıştır. Yüzey modifikasyonlu killerin matris içerisinde yüzey modifikasyonlu olmayanlara göre daha iyi dağıldığı tespit edilmiştir. Yüzey modifikasyonlu olmayan killerin yükleme miktarı arttıkça faz ayrışık yapı oluşturma eğiliminde oldukları görülmüştür. Yüzey modifikasyonlu killerle oluşturulan filmlerde genel olarak interkale ve eksfoliyeye yapılar elde edilmiştir. Yüzey modifikasyonlu killerle yapılan filmler içerisinde sadece PM8-10 kompozitinde faz ayrışık/interkale/eksfoliyeye yapıların bir arada bulunduğu belirlenmiştir. DSC yöntemiyle yapılan termal karakterizasyonda da bu filmin camsı geçiş sıcaklığının diğerlerinden daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bunun nedeni yapıda farklı dağılımların bir arada bulunmasının zincir mobilitesinde düşüş meydana getirmesiyle açıklanmıştır. Yapılan termal karakterizasyon çalışmasında M40 kilinin diğer killerle kıyaslandığında kristalizasyon hızını daha

fazla attırıldığı tespit edilmiştir. Kil katkısının erime sıcaklığını çok fazla etkilemediği belirlenmiştir. Çalışmada elde edilen filmlere su ile dinamik temas açısı, su ile statik temas açısı ve AFM olmak üzere üç farklı yüzey karakterizasyon yöntemi uygulanmıştır. Dinamik temas açısı yönteminde ilerleyen ve gerileyen temas açısı ölçümleri alınmış ve temas açısı karmaşası değerleri hesaplanmıştır. Hazırlanan filmlerde temas açısı karmaşası değerinin kil yükleme miktarı ile artma eğiliminde olduğu görülmektedir. Filmlerin temas açısı karmaşası değerlerinin, kil katkısı ile heterojenite ve pürüzlülüğün artması nedeniyle, artış gösterdiği düşünülmüştür ve bu durum XRD ve AFM analiz sonuçlarıyla desteklenmiştir. PB59 kompozitlerinin temas açısı karmaşası değerleri yukarıda yapılan genellemeye uymamıştır, kil yükleme miktarına bağlı olarak önce artış gösteren daha sonra düşen temas açısı karmaşası değerleri elde edilmiştir. Bu durum % 3 kil yüklemesinden sonra aglomerasyonun varlığı nedeniyle homojen film elde edilememesi ve analizi yapılan kısmın daha çok yığın polimer içerdiği ile açıklanabilmektedir. Filmlerin gıda ambalajı olarak kullanımında su ile temas ettiğinde nasıl bir davranış sergileyeceğini önceden bilmek önemlidir, bu nedenle su ile statik temas açısı analizleri gerçekleştirilmiştir. Statik temas açısı sonuçları incelendiğinde kil katkısının temas açısı değerlerinde önemli değişikliklere neden olmadığı görülmüştür, bununla birlikte genel olarak kil katkısıyla birlikte temas açısı değerinde hafif azalma söz konusu olmuştur. Bu durum killerin hidrofilik yapısı ile ilişkilendirilmiştir. DMA analiz sonuçları XRD ve AFM analizleriyle karşılaştırılarak değerlendirilmiş ve temas açısı karmaşası değerinin yüzey pürüzlülük ve heterojenliğin ikisi ile de ilgili olduğu tespit edilmiştir. AFM yöntemi ile yapılan yüzey karakterizasyon incelemelerinde B59 kilinin yüzey pürüzlülüğü çok fazla arttırıcı ve yapıda makro pürüzlülük oluştuğu görülmektedir. H45 kilin iki tabakalı olması nedeniyle, bu kille iyi bir dağılım elde edilemediği halde yüzey pürüzlülük üzerinde B59 kili kadar etkili olmadığı görülmüştür. Yüzey modifikasyonlu killer arasında yüzey pürüzlülüğü en az etkileyen kilin M40 kili olduğu ve en çok etkileyen kilin M32 olduğu AFM görüntülerinden elde edilen yüzey pürüzlülük değerlerinden belirlenmiştir. M32 kili ile ilgili bu değerlendirme, yükleme oranı arttıkça en yüksek temas açısı karmaşası değerinin elde edildiği kil olmasıyla da desteklenmiştir. Oluşturulan filmlerin viskoelastik özelliklerinin araştırılması amacıyla DMA analizleri yapılmıştır. DMA analizinden elde edilen

camsı geçiş sıcaklığı değerleri incelendiğinde kil yüklemesiyle  $T_g$  değerinde önemli değişiklikler olmadığı görülmektedir. Bununla birlikte en yüksek  $T_g$  değerinin % 10 M8 kili yüklemeli kompozit filme ait olduğu göze çarpmaktadır. Bu durumda M8 kilinin segmental hareketleri en çok kısıtlayan kil olduğu yorumu yapılabilir, bu sonuç DSC verileri ile de desteklenmiştir. İncelenen sıcaklık aralığında depolama modülü değerleri saf PLA filmiyle karşılaştırıldığında elastik özelliklerin bazı kompozitlerde artış gösterdiği belirlenmiştir. PLA'nın 25 °C'deki depolama modülü 4,61 GPa bulunmuştur. 25 °C'deki depolama modülleri incelendiğinde depolama modülünün en yüksek olduğu kompozit PM24-10 filmidir ve depolama modülü PLA'ya göre % 34 artış göstermiştir. Hazırlanan filmlerin kayıp modülleri karşılaştırıldığında, plastik deformasyonda en etkili kilin H45 kili olduğu tespit edilmiştir. Oda koşullarında 33 ay bekletilen PM40-5 filminin DMA analiz sonucu, yeni PM40-5 filmi ile karşılaştırıldığında depolama modülünde önemli derecede artış gözlenmiştir. Camsı geçiş sıcaklığının da arttığı belirlenmiştir. Beklemiş numunenin daha kırılğan ve opak görünmesi DMA'dan elde edilen bu sonucu desteklemiştir. Bu duruma dayanarak, bekletilen biyobozunur filmlerin mekanik özelliklerinin değiştiği anlaşılmıştır.

Ambalaj endüstrisi için oksijen geçirgenlik çok önemli bir parametredir. Gıda ambalajlarında genellikle oksijen bariyer özellik aranmaktadır, fakat farklı gıdaların ambalajlanması için farklı fonksiyonlar gerekebilir. Örneğin ambalajlanmış taze meyveler raf ömürleri boyunca hücresel solunum için sürekli oksijen girişine ihtiyaç duyarlar. Diğer yandan gazlı içecek kapları olarak kullanılan plastiklerin yüksek oksijen ve karbondioksit bariyeri olması istenir. Ambalaj malzemelerinde dikkat edilmesi gereken bir başka konu ise su buharı geçirgenliğidir. Su aktivitesi mikroorganizmaların üremeleri üzerinde etkilidir ve dolayısıyla ambalajın su buharı geçirgenlik özelliğinin gıdaların raf ömrü üzerinde büyük etkisi vardır. Gıdadaki nemin ayrılmaması ve dış ortamdaki nemin gıdayı etkilememesi açısından ambalaj malzemelerinde su buharı geçirgenliği istenmez. Bir ambalaj malzemesinin kullanım yerini belirlemek amacıyla oksijen ve su buharı geçirgenlik analizleri önem taşımaktadır. Elde edilen filmlerin geçirgenlik değerlerini belirlemek amacıyla oksijen geçirgenlik ve su buharı geçirgenlik analizleri yapılmıştır. Saf PLA'nın

oksijen geçirgenliği  $355,9 \text{ cm}^3 \text{ mm/m}^2 \text{ gün MPa}$  olarak belirlenmiştir. Kullanılan bütün killerin oksijen geçirgenliklerinin saf PLA filmine göre azaldığı tespit edilmiştir, Bu sonuca dayanarak kullanılan killerin oksijen gazının yapıdan geçişi için bükümlü yol oluşturduğu düşünülmüştür. Hazırlanan filmlerde oksijen geçirgenlik saf PLA filmine göre % 10-49 arasında azalmıştır. Saf PLA filminin su buharı geçirgenlik değeri  $278 \text{ g/m}^2\text{gün}$  olarak bulunmuştur. Kil katkılı bütün filmlerin su buharı geçirgenlik değeri saf PLA filminden düşük bulunmuştur. Bu nedenle kil katkısının filmlerin su buharı geçirgenliğini azalttığı düşünülmüştür. PM8-10 kompoziti ile en düşük su buharı geçirgenlik değeri elde edilmiştir. PM8-10 filminde faz ayrışık-interkale-eksfoliye yapılar bir arada bulunduğundan bükümlü yolun bu karmaşık yapı nedeniyle arttığı ve geçirgenliklerin daha çok bu sebebe dayalı olarak azaldığı düşünülmektedir. En yüksek kristalinite derecesinin elde edildiği PM40-10 kompozitinin su buharı geçirgenliği saf PLA filmine göre % 57 azalmıştır. Filmlerin su buharı bariyer özelliklerindeki azalma % 43 ile % 80 arasında değişmektedir.

Gıda ambalaj malzemelerinin tasarlanmasında gaz geçirgenliğin kontrol edilmesi ve depolama sırasında katkılardan veya bileşenlerden dolayı olacak migrasyonun minimize edilmesi beklenmektedir [156]. Bu çalışmada migrasyon analizi EN 1186 metoduna göre uygulanmıştır. Yapılan çalışmalar  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  10 gün boyunca ve gıda benzeri olarak distile su, % 3 asetik asit ve % 95 etil alkol kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sulu, asitli, yağlı ve alkollü gıdaları temsilen bu üç gıda benzeri metoda uygun olarak seçilmiştir. Türk Gıda kodeksi 2005/31 Gıda Maddeleri İle Temasta Bulunan Plastik Madde ve Malzemeler tebliğine göre migrasyon limiti  $10 \text{ mg/dm}^2$  dir ve elde edilen bütün filmlerden gıda benzerlerine migrasyon değeri bu limitin altında bulunmuştur. Sonuç olarak bütün filmlerin toplam migrasyon değeri, bu malzemelerin gıda ile temasına yasal limitlere göre uygun olduğunu göstermektedir.

Filmlerin biyobozunurlukları hakkında bilgi edinmek amacıyla kompostlama toprağı hazırlanmış ve filmler 6 hafta boyunca bekletilmiştir. 6. Hafta sonunda topraktan çıkarılan numunelerin bir kısmı opak haldedir ve kırılğanlık hissedilir derecede



artmıştır. Başlangıçta ve 6. hafta sonunda alınmış Raman Spektrumları incelendiğinde PLA ve kompozitlerin yapısında bağ kırılmasıyla ilgili bir şiddet kaybı beklenmiştir. Fakat 6 hafta sonunda beklendiği gibi bir etkinin Raman Spektrometrede gözlenmediği tespit edilmiştir. PLA'nın CH<sub>3</sub> asimetrik sallanma titreşimlerinden kaynaklandığı bilinen 1127 cm<sup>-1</sup> deki pikin şiddet artışı dikkati çekmiştir. Bu durum polimer zincirlerinin kopması sonucu, uç grupların daha serbest kalmalarından kaynaklanan, CH<sub>3</sub> molekülünün hareket yeteneğinin artması ile açıklanmıştır. Bu sonuca dayanarak Raman Spektroskopi yönteminin biyobozunurluk çalışmalarında izleme yöntemi olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlardan gıda ile temas etmesi amaçlanan ambalaj filmi için hangi kompozitin tercih edilebileceği, optimum özellikler dikkate alınarak belirlenebilir:

- XRD analizlerinden yüzey modifikasyonlu killerin (M24, M32, M40, M8) yüzey modifikasyonu içermeyen killere göre (H45, B59) PLA ile daha uyumlu olduğu tespit edilmiştir. DSC çalışmalarından elde edilen kristalizasyon dereceleriyle de bu durum desteklenmiştir.
- DSC çalışmalarından kullanılan kil tipi ve kil yükleme oranının erime sıcaklığı üzerinde önemli bir etkisi olmadığı belirlenmiştir.
- Statik Temas Açısı analizlerinden killerin hidrofilik yapısına rağmen kompozitlerde temas açısı değerlerinin PLA filmine göre önemli derecede düşmediği belirlenmiştir.
- Dinamik Temas Açısı çalışmalarında kil yükleme miktarının artmasıyla heterojenite ve pürüzlülüğün arttığı sonucuna varılmıştır.
- % 3 kil yükleme oranında elde edilen kompozitlerden alınan AFM görüntülerinden M32 kilinin yüzey modifikasyonlu diğer killere göre yüzey

pürüzlülüğü daha fazla artırdığı tespit edilmiştir. Ancak elde edilen en büyük pürüzlülük 13,40 nm'dir ve bu bile pürüzsüze oldukça yakın yüzeyler elde edildiğini göstermektedir.

- DMA analizleri killerin mekanik güçlendiricilik özelliğinin yükleme oranı arttıkça daha etkili olduğunu göstermiştir. Elde edilen en büyük depolama modülü (PM24-10 nanokompozitiyle) 34,49 GPa'dır. DMA çalışmalarından elde edilen  $T_g$  değerleri kil tipi ve yükleme oranının camsı geçiş sıcaklığını önemli derecede etkilemediğini göstermiştir.
- Oksijen geçirgenlik yüzey modifikasyonlu killer kullanılarak % 49'a kadar düşürülmüştür. Oksijen geçirgenlik üzerinde en etkili kilin M24 kili olduğu tespit edilmiştir.
- Su buharı geçirgenlik yüzey modifikasyonlu killer kullanılarak % 80'e kadar düşürülmüştür. Su buharı geçirgenlik üzerinde en etkili kilin (M8 kili faz ayrışık yapı içerdiğinden elenerek) M24 kili olduğu tespit edilmiştir.
- Elde edilen filmlere uygulanan migrasyon çalışmaları tüm filmlerin gıda ile temasa uygun olduğunu bununla birlikte kil yüklemesi arttıkça migrasyonun arttığını göstermiştir.
- PLA'nın biyoyumlu olduğu ve toksik olmayan bileşenlere bozunduğu FDA tarafından onaylıdır. Bu çalışma verilerine dayanarak biyobozunurluğun kil katkısı ile arttığı sonucu çıkarılmıştır.

Yukarıda sayılan bütün nedenlerden dolayı PM24-3 nanokompozitinin bu çalışmada amabalaj uygulamaları için tercih edilebilecek optimum özelliklere sahip nanokompozit film olduğu söylenebilir.

Nanomalzemelerin ve nanoteknolojinin kullanımı insan sağlığı ve çevre ile ilgili risk konularını öne çıkartmaktadır ve bu konuda oldukça büyük açık vardır. Risk değerlendirme çalışmaları çok kapsamlı ve yapılması için bazı hallerde özel izinlere

ihtiyaç duyulan çalışmalardır. Bununla birlikte, nanopartiküllerin yüksek yüzey alanları nedeniyle ambalajda veya gıdada istenmeyen kimyasal reaksiyonların ve reaksiyon ürünlerinin oluşmasına neden olup olmadığının araştırılması konuyu kimya mühendisliği açısından ele almak için iyi bir başlangıç olabilir.

## KAYNAKLAR

1. Hong, S. I., Krochta, J. M. “Oxygen Barrier Performance of Whey-protein Coated Plastic Films as Affected by Temperature, Relative Humidity, Base Film and Protein Type”, *Journal of Food Engineering*, 77: 739-745 (2006).
2. Lagaron, J.M., Lopez-Rubio, A., “Nanotechnology for Bioplastics: Opportunities, Challenges and Strategies”, *Trends in Food Science & Technology*, 22: 611-617 (2011).
3. Majeed, K., Jawaid, M., Hassan, A., Abu Bakar, A., Abdul Khalil, H.P.S., Salema, A.A., Inuwa, I., “Potential Materials for Food Packaging from Nanoclay/Natural Fibres Filled Hybrid Composites” *Materials and Design*, 46: 391–410 (2013).
4. Reddy, M.M., Vivekanandhan, S., Misra, M., Bhatia, S.K., Mohanty, A., “Biobased Plastics and Bionanocomposites: Current Status and Future Opportunities”, *Progress in Polymer Science*, 38 (10-11): 1653-1689 (2013).
5. Ray, S.S., Yamada, K., Okamoto, M., Ueda, K.,” New Polylactide-Layered Silicate Nanocomposites. 2. Concurrent Improvements of Material Properties, Biodegradability and Melt Rheology” *Polymer*, 44: 857–866 (2003).
6. Ray, S.S., Yamada, K., Okamoto, M., Ueda, K.,” Polylactide-Layered Silicate Nanocomposite: A Novel Biodegradable Material” *Polymer*, 44: 857–866 (2003).
7. Zenkiewicz, M., Richert J., Rozanski, A.,” Effect Of Blow Moulding Ratio On Barrier Properties of Polylactide Nanocomposite Films” *Polymer Testing*, 29: 251–257 (2010).
8. Armentano, I., Bitinis, N., Fortunati, E., Mattioli, S., Rescignano, N., Verdejo, R., Lopez-Manchado, M.A., Kenny, J.M., Multifunctional Nanostructured PLA Materials for Packaging and Tissue Engineering, *Progress in Polymer Science*, 38 (10-11): 1720-1747 (2013).
9. Rhim, J.W., Park, H.M., Ha, C.S., “Bio-Nanocomposites for Food Packaging Applications” *Progress in Polymer Science*, 38 (10-11): 1629-1652 (2013).
10. Ojijo, V., Ray, S.S., “Processing Strategies In Bionanocomposites” *Progress in Polymer Science*, 38 (10–11): 1543–1589 (2013).
11. Fukushima, K., Tabuani, D., Arena, M., Gennari, Mara., Camino, G., ”Effect Of Clay Type and Loading on Thermal, Mechanical Properties and Biodegradation of Poly(lactic acid) Nanocomposites” *Reactive & Functional Polymers*, 73: 540-549 (2013).

12. Rudnik, E., "Biodegradability Testing of Compostable Polymer Materials: Properties, Processing and Applications" Handbook of biopolymers and biodegradable plastics, Sina Ebnesajjad, *Elsevier*, U.S.A, 213-255 (2013).
13. Sorrentino, A., Gorrasi, G., Vittoria, V., "Potential Perspectives of Bio-Nanocomposites for Food Packaging Applications", *Trends in Food Science & Technology*, 18: 84-95 (2007).
14. Chang, J-H., An, Y.U., Sur, G.S., "Poly(lactic acid) Nanocomposites with Various Organoclays. I. Thermomechanical Properties, Morphology, and Gas Permeability", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 41: 94-103 (2003).
15. Zenkiewicz, M., Richert J., "Permeability of Polylactide Nanocomposite Films for Water Vapour, Oxygen and Carbon Dioxide" *Polymer Testing*, 27: 835-840 (2008).
16. Raquez, J-M., Habibi, Y., Murariu, M., Dubois, P., "Polylactide (PLA)-based Nanocomposites" *Progress in Polymer Science*, 38(10-11): 1504-1542 (2013).
17. Sozer, N., Kokini, J. L., "Nanotechnology and Its Applications in The Food Sector", *Trends in Biotechnology*, 27 (2): 82-89 (2009).
18. Ray, S.S., Okamoto, M., "Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing", *Prog. Polym. Sci.*, 28: 1539-1641 (2003).
19. Yilmaz, O., Cheaburu, C.N., Durraccio, D., Gulumser, G., Vasile, C., "Preparation of Stable Acrylate/Montmorillonite Nanocomposite Latex Via in Situ Batch Emulsion Polymerization: Effect of Clay Types" *Applied Clay Science*, 49: 288-297 (2010).
20. Azeredo, H.M.C., "Nanocomposites For Food Packaging Applications" *Food Research International*, 42: 1240-1253 (2009).
21. Alexandre, M., Dubois, P., "Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of A New Class Of Materials", *Materials Science and Engineering*, 28: 1-63 (2000).
22. Theng, B. K. G., "Polymer-Clay Nanocomposites" Developments in Clay Science Vol. 4., Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes 2<sup>nd</sup> ed., *Elsevier*, 201-241 (2012).
23. Ruiz-Hitzky, E., Meerbeek, A. V., "Clay Mineral-and Organoclay-Polymer Nanocomposite" Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science, Vol. 1, F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly, *Elsevier*, Netherlands, 583-621 (2006).

24. Bergaya, F., Lagaly, G., "General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science" Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science, Vol. 1, F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly, *Elsevier*, Netherlands, 1-19 (2006).
25. Baykal, A., "Kil Mineralleri", *Dokuz Eylül Ünv. Müh. Fak. Yayınları No:23*, İzmir, 1-51 (2007).
26. Özgen, S., "Silikatların Flotasyonunda Mineral Özelliklerinin Flotasyon başarısına etkisi" Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Maden Mühendisliği ABD*, Isparta, 10-30, (2008).
27. Saklar, S., Ağrılı, H., Zimitoğlu, O., Başara, B., Kaan, U., "Kuzeybatı Anadolu Halloysit/Kaolinitlerinin Karakterizasyon Çalışmaları", *MTA Dergisi*, 145: 48-61, (2012).
28. Seçkin, T., Köytepe, S., "Poliimit-Smektit Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi" *Kibited*, 1(1): 7-16 (2006).
29. Ray, S. S., Yamada, K., Okamoto, M., Ueda, K., "Biodegradable Polylactide/Montmorillonite Nanocomposites" *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 3(6): 503-510 (2003).
30. Marsh, K., Bugusu, B., "Food Packaging-Roles, Materials, and Environmental Issues" *Journal of Food Science*, 72 (3): 38-55 (2007).
31. Arvanitoyannis, I. S., "Totally and Partially Biodegradable Polymer Blends Based on Natural and Synthetic Macromolecules: Preparation, Physical Properties, and Potential as Food Packaging Materials" *Polymer Reviews*, 39 (2): 205-271 (1999).
32. Brody, A.L., Bugusu, B., Han, J. H. H., Sand, C.K., McHugh, T.H., "Innovative Food Packaging Solutions" *Journal of Food Science*, 73 (8): 107-116 (2008).
33. Komatsuka, T., Kusakabe, A., Nagai, K., "Characterization and Gas Transport Properties of Poly(lactic acid) Blend Membranes" *Desalination*, 234: 212-220 (2008).
34. Siracusa, V., Rocculi, P., Romani S., Rosa, M.D., "Biodegradable Polymers for Food Packaging: A Review", *Trends in Food Science & Technology*, 19: 634-643 (2008).
35. Tharanathan, R.N., "Biodegradable Films and Composite Coatings: Past, Present and Future", *Trends in Food Science & Technology*, 14: 71-78 (2003).
36. Miller, K.S., Krochta, J.M., "Oxygen and Aroma Barrier Properties of Edible Films: A Review" *Trends in Food Science & Technology*, 81: 228-237 (1997).

37. Hedenqvist, M. S., "Barrier Packaging Materials" Handbook of Environmental Degradation of Materials, Kutz, M., **William Andrew**, U.S.A 833-860 (2005).
38. Kale, G., Auras, R., Singh, S. P., "Comparison of the Degradability of Poly(lactide) Packages in Composting and Ambient Exposure Conditions", **Packaging Technology and Science** , 20: 49–70 (2007).
39. Scott, G., Wiles, D. M. "Reviews Programmed-Life Plastics from Polyolefins: A New Look at Sustainability", **Biomacromolecules**, 2(3): 615-622 (2001).
40. Oral, A., Özdemir, E., "Biyobozunur Polimerik Ambalaj Hammaddeleri", **Ambalaj 2009 Sempozyumu**, İzmir, 409-417 (2009).
41. Kale, G., Auras, R., & Singh, S. P. "Degradation of Commercial Biodegradable Packages Under Real Composting and Ambient Exposure Conditions", **Journal of Polymer and the Environment**, 14: 317-334 (2006).
42. Kumar, A. P., Depan, D., Tomer, N. S., Singh, R. P., "Nanoscale Particles For Polymer Degradation And Stabilization-Trends and Future Perspectives", **Progress in Polymer Science**, 34: 479–515 (2009).
43. Jiang, L., Zhang, J., "Biodegradable Polymers and Polymer Blends", Handbook of Biopolymers and biodegradable plastics, Sina Ebnesajjad, **Elsevier**, U.S.A, 109-128 (2013).
44. Oliveira, N.S., Oliveira, J., Gomes, T., Ferreira, A., Dorgan, J., Marrucho, I.M., "Gas Sorption in Poly(lactic acid) and Packaging Materials", **Fluid Phase Equilibria**, 222–223: 317–324 (2004).
45. Cava, D., Gimenez, E., Gavara, R., Lagaron, J. M., "Comparative Performance and Barrier Properties of Biodegradable Thermoplastics and Nanobiocomposites versus PET for Food Packaging Applications", **Journal of Plastic Film & Sheeting**, 22: 264-274 (2006).
46. Kumar, P., "Development of Bio-nanocomposite Films with Enhanced Mechanical and Barrier Properties Using Extrusion Processing", Doctor of Philosophy, **North Carolina State University Food Science**, North Carolina, 36-57 (2009).
47. Weber, C.J., "Biobased Packaging Materials for the Food Industry: Status and Perspectives", **KVL Food Biopack Project Report**, Denmark, 15-69 (2000).
48. Peterson, K., Nielsen, P. V., Olsen, M. B. "Physical and Mechanical Properties of Biobased Materials-Starch, Polylactate and Polyhydroxybutyrate", **Starch/Stärke**, 53: 356-361 (2001).

49. Cutter, C. N. "Opportunities for Bio-based Packaging Technologies to Improve the Quality and Safety of Fresh and Further Processed Muscle Foods", *Meat Science*, 74: 131-142 (2006).
50. Ray, S. S., Bousmina, M., "Biodegradable Polymers and Their Layered Silicate Nanocomposites: In Greening The 21st Century Materials World", *Progress in Materials Science*, 50: 962-1079 (2005).
51. Peelman, N., Ragaert, P., Meulenaer, B. D., Adons, D., Peeters, R., Cardon, L., Impe, F. V., Devlieghere, F., "Review: Application of bioplastics for Food Packaging", *Trends in Food Science & Technology*, 32 (2): 128-141 (2013).
52. Mensitieri, G., Maio, E. D., Buonocore, G. G., Nedi, I., Oliviero, M., Sansone, L., Iannace, S., "Processing and Shelf Life Issues of Selected Food Packaging Materials and Structures from Renewable Resources" *Trends in Food Science & Technology*, 22: 72-80 (2011).
53. Scott, G. "Green Polymer", *Polymer Degradation and Stability*, 68: 1-7 (2000).
54. Averous L., Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review, *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.*, C4(3): 231 – 274 (2004).
55. Reddy, C.S.K., Ghai, R., Rashmi, V.C. "Polyhydroxyalkanoates: An Overview", *Bioresource Technology*, 87: 137-146 (2003).
56. Nayak, P. L. "Biodegradable Polymers: Opportunities and Challenges", *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, Vol. C39(3): 481-505 (1999).
57. Petersson, L., Oksman, K., "Biopolymer Based Nanocomposites: Comparing Layered Silicates and Microcrystalline Cellulose As Nanoreinforcement" *Composites Science and Technology*, 66: 2187-2196 (2006).
58. Bao, L., Dorgan, J. R., Knauss, D., Hait, S., Oliveira, N. S., Maruccho, I. M., "Gas Permeation Properties of Poly(lactic acid) Revisited" *Journal of Membrane Science*, 285: 166-172 (2006).
59. Carrasco, F., Pagès, P., Gámez-Pérez, J., Santana, O.O., MasPOCH, M.L., "Processing of poly(lactic acid): Characterization of Chemical Structure, Thermal Stability and Mechanical Properties", *Polymer Degradation and Stability*, 95:116-125 (2010).
60. Gruber, P., O'Brien, M., Polylactides NatureWorks™ PLA", Biopolymers Online, Steinbüchel, A., *Wiley*, 235-239 (2005).
61. Pluta, M., Jeszka, J.K., Boiteux, G. "Polylactide/Montmorillonite Nanocomposites: Structure, Dielectric, Viscoelastic and Thermal Properties", *European Polymer Journal*, 43: 2819-2835 (2007).



62. Narayanan, N., Roychoudhury, P.K., Srivastava A., L(+) Lactic Acid Fermentation and Its Product Polymerization”, *Electron Journal of Biochem*, 7: 167–79 (2004).
63. Lim, L.-T., Auras, R., Rubino, M., “Processing Technologies for Poly(lactic acid)”, *Progress in Polymer Science*, 33: 820–852 (2008).
64. Averous, L., “Polilactic Acid: Synthesis, Properties and Applications”, Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, Belgacem, M.N., Gandini, A. *Elsevier*, Great Britain, 433-450 (2008).
65. Gupta, A.P., Kumar, V., “New Emerging Trends in Synthetic Biodegradable Polymers-Polylactide: A Critique”, *European Polymer Journal*, 43: 4053–4074 (2007).
66. Fukushima, K., Abbate, C., Tabuani, D., Gennari, M., Camino, G.,” Biodegradation of Poly(lactic acid) and Its Nanocomposites”, *Polymer Degradation and Stability*, 94 (10): 1646–1655 (2009).
67. Rasal, R. M., Janorkar, A. V., Hirt, D. E., “Poly(lactic acid) Modifications” *Progress in Polymer Science*, 35 (3): 338–356 (2010).
68. Auras, R., Harte, B., Selke, S., “An Overview of Polylactides as Packaging Materials”, *Macromol Biosci*, 4(9): 835-864 (2004).
69. Tsuji, H., Okino, R., Daimon, H., Fujie, K., “Water Vapor Permeability of Poly(Lactide): Effects of Molecular Characteristics and Crystallinity”, *J Appl Polym Sci*, 99:2245–52 (2005).
70. Averous, L., “Synthesis, Properties, Environmental and Biomedical Applications of Polylactic Acid”, Handbook of Biopolymers and biodegradable plastics, Sina Ebnesajjad, *Elsevier*, U.S.A, 109-128 (2013).
71. Auras, R. A., Singh, S. P., Singh, J. J.,” Evaluation of Oriented Poly(lactide) Polymers with Existing PET and Oriented PS for Fresh Food Service Containers”, *Packaging Technology and Science*, 18(4): 207-216 (2005).
72. Ferraro, J. R., Nakamoto, K., Brown, C. W., Introductory Raman Spectroscopy (Second edition) *Elsevier*, U.S.A. 1-27 (2003).
73. Gözütok, A., “1,4-diaminobütan Molekülünün Titreşim Spektrumlarının Teorik Olarak İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Ünv. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 2-16 (2009).
74. Yuna, İ., Moroholine Molekülünün Yapısal ve Elektroniksel Özelliklerinin Hesabı, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Ünv. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 2-21 (2010).

75. Karadeniz, S., Dekahidrokinolin Molekülünün Titreşimlerinin Teorik Olarak İncelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 2-12 (2007).
76. Gündüz, T., “İnstrümental Analiz”, 6. Baskı, *Gazi Kitabevi*, Ankara, 144-399 (2002).
77. Urban, M.W., “Attenuated Total Reflectance Spectroscopy of Polymers- Theory and Practice”, Polymer Surfaces and Interfaces Series, *American Chemical Society*, Washington DC, 3-209 (1996).
78. Baran, Ö., Determination of Narcotic and Psychotropic Substances by Using Infrared Spectroscopy” Master of Science, *METU Natural and Applied Science Chemistry*, Ankara 13-18 (2005).
79. Barton, M. P. J., “A Forensic Investigation Single Human Hair Fibres Using FTIR-ATR Spectroscopy and Chemometrics”, Doctor of Philosophy, *Queensland University of Technology School of Physical and Chemical Sciences/Discipline of Chemistry*, Brisbane, 34-57 (2011).
80. Erdoğan, E., 4-Benzilpiperidin Molekülünün Teorik Yöntemlerle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 2-14 (2007).
81. Rasha M. A. El-Abassy, Rapid and Direct Food Investigation Using Raman Spectroscopy, Doctor of Philosophy in Physics, *Jacobs University Molecular Life Science Center*, Germany, 5-17 (2011).
82. Gouadec, G., Colombari, P., Raman Spectroscopy of Nanomaterials: How Spectra Relate to Disorder, Particle Size and Mechanical Properties”, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 53 1-56 (2007).
83. Cullity, B.D., “Elements of X-Ray Diffraction”, *Addison-Wesley Publis. Comp.*, London, 287-310 (1978).
84. Alexandre, M., Dubois, P., “Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of A New Class of Materials, *Materials Science and Engineering*, 28 1-63 (2000).
85. Ray, S.S., Kazunobu, Y., Okamoto, M., Fujimoto, Y., Ogami, A., Ueda, K., “New Polylactide/Layered Silicate Nanocomposites. 5. Designing of Materials with Desired Properties”, *Polymer*, 44: 6633-6646 (2003).
86. Ray, S.S., Kazunobu, Y., Okamoto, M., Ueda, K., “Polylactide-Layered Silicate Nanocomposite: A Novel Biodegradable Material”, *Nanoletters*, , 2(10): 1093-1096 (2002).

87. Ray, S.S., Kazunobu, Y., Okamoto, M., Ueda, K., “Control of Biodegradability of Polylactide via Nanocomposite Technology”, *Macromol. Mater. Eng.*, 288: 203-208 (2003).
88. Ray, S.S., Kazunobu, Y., Okamoto, M., Ogami, A., Ueda, K., “New Polylactide/Layered Silicate Nanocomposites. 3. High-Performance Biodegradable Materials”, *Chem. Mater.*, 15: 1456-1465 (2003).
89. Ray, S.S., Maiti, P., Okamoto, M., Kazunobu, Y., Ueda, K., “New Polylactide/Layered Silicate Nanocomposites. 1. Preparation, Characterization, and Properties”, *Macromolecules*, 35: 3104-3110 (2002).
90. Ray, S.S., Kazunobu, Y., Ogami, A., Okamoto, M., Ueda, K., “New Polylactide/Layered Silicate Nanocomposite: Nanoscale Control Over Multiple Properties”, *Macromol. Rapid Commun.*, 23: 943–947 (2002).
91. Maiti, P., Yamada, K., Okamoto, M., Ueda, K., Okamoto, K., “New Polylactide/Layered Silicate Nanocomposites: Role of Organoclays”, *Chem. Mater.* 14: 4654-4661 (2002).
92. Chang, J-H., An, Y.,U., Cho, D., Giannelis, E. P., “Poly(lactic acid) nanocomposites: comparison of their properties with montmorillonite and synthetic mica(II)”, *Polymer* 44: 3715–3720 (2003).
93. Krikorian, V., Pochan, D. J., “Poly (L-Lactic Acid)/Layered Silicate Nanocomposite: Fabrication, Characterization, and Properties”, *Chem. Mater.*, 15, 4317-4324 (2003).
94. Pluta, M., Galaski, A., Alexandria, M., Paul, M.-A., Dubois, P., “Polylactide/Montmorillonite Nanocomposites and Microcomposites Prepared by Melt Blending: Structure and Some Physical Properties”, *Journal of Applied Polymer Science*, 86: 1497–1506 (2002).
95. Paul, M-A., Alexandre, M., Degee, P., Henrist,C., Rulmont, A., Dubois, P., “New Nanocomposite Materials Based on Plasticized Poly(L-Lactide) and Organo-Modified Montmorillonites: Thermal And Morphological Study” *Polymer*, 44: 443–450 (2003).
96. Ray, S.S., Okamoto, M., “Biodegradable Polylactide and Its Nanocomposites: Opening a New Dimension for Plastics and Composites”, *Macromol. Rapid Commun.*, 24: 815–840 (2003).
97. Sepe, M. P., “Thermal Analysis of Polymers”, *Rapra*, 8(11): 3-11 (1997).
98. Groenewoud, W. M., “Characterisation of Polymers by Thermal Analysis”, *Elsevier*, 10-60 (2001).

99. Meiron, T.S., Saguy, I.S., "Wetting Properties of Food Packaging", *Food Research International*, 40: 653–659 (2007).
100. Yuan, Y., Lee, T. R., "Contact Angle and Wetting Properties", Surface Science Techniques, Bracco, G., Holst, B., *Springer*, Berlin 3-36 (2013).
101. Bachmann, J., Ellies, A., Hartge, K.H., "Development and Application of A New Sessile Drop Contact Angle Method to Assess Soil Water Repellency", *Journal of Hydrology*, 231-232: 66-75 (2000).
102. Kwok, D.Y., Neumann, A.W., "Contact Angle Measurement and Contact Angle Interpretation" *Advances in Colloid and Interface Science*, 81: 167-249 (1999).
103. Chibowski, E. "Surface Free Energy of a Solid From Contact Angle, " *Hysteresis Advances in Colloid and Interface Science*, 103: 149–172 (2003).
104. He, B., Lee, J., Patankar, N. A., "Contact Angle Hysteresis on Rough Hydrophobic Surfaces", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 248: 101-104 (2004).
105. Extrand, C. W., Kumagai, Y., "An Experimental Study of Contact Angle Hysteresis" *Journal Of Colloid And Interface Science*, 191: 378–383 (1997).
106. Rogers, K., Takacs, E., Thompson, M.R., "Contact Angle Measurement of Select Compatibilizers for Polymer-Silicate Layer Nanocomposites" *Polymer Testing*, 24: 423-427 (2005).
107. Stroeve, P., Ke, Y.C., "Polymer Layered Silicate and Silica Nanocomposites 1<sup>st</sup> ed. ", *Elsevier*, The Netherlands, 275-326 (2005).
108. Mukhopadhyay, S. N., "Process Biotechnology: Theory and Practice" *The Energy and Resources Institute*, New Delhi, 465-467 (2012).
109. Lang, H., Hegner, M., Gerber, C., "Nanomechanical Cantilever Array Sensors", *Springer Handbook of Nanotechnology- Part B*, Springer Berlin Heidelberg, 2nd Revision, 443-460, (2007).
110. Şenlik, Ö., "Micro and Nanostructured Devices For Thermal Analysis" , Master of Science, Bilkent University, The Institute of Engineering and Sciences, Ankara, 14-17 (2008).
111. Rahman, M., "Characterisation of Dry Process Crumb Rubber Modified Asphalt Mixtures", Doctor of Philosophy, *University of Nottingham*, 16-18 (2004).
112. Han, J. H., Scanlon, M. C., "Mass Transfer of Gas and Solute Through Packaging Materials" *Innovations in Food Packaging*, *Elsevier* 12-22 (2005).

113. Sivrihisar, T. Ç., “Mikroperfore Polipropilen Filmlerin Oksijen Geçirgenliğinin Belirlenmesi ve Tahmin Edilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü**, Gebze 14-21 (2008).
114. Atk, I.D., “Preparation And Characterization Of Corn Zein Coated Polypropylene (PP) Films For Food Packaging Applications”, Master of Science, **Izmir Institute of Technology**, Izmir, 4-9 (2007).
115. Thellen, C., Orroth, C., Froio, D., Ziegler, D., Lucciarini, J., Farrell, R., D’Souza, N. A., Ratto, J. A., “Influence of Montmorillonite Layered Silicate on Plasticized Poly(L-Lactide) Blown Films” **Polymer**, 46: 11716–11727 (2005).
116. Duan, Z., Thomas, N.L., Huang, W., “Water Vapour Permeability of Poly(Lactic Acid) Nanocomposites” **Journal of Membrane Science**, 445: 112–118 (2013).
117. J. Comyn, “Polymer Permeability”, Ashley R.J., **Chapman & Hall**, London, 291-295 (1985).
118. Lee, K. T., “Quality and Safety Aspects of Meat Products as Affected by Various Physical Manipulations of Packaging Materials” **Meat Science**, 86: 138–150 (2010).
119. 2013/34 Türk Gıda Kodeksi Gıda ile Temas Eden Plastik Madde ve Malzemeler Tebliği
120. Castle, L., “Chemical Migration into Food: An Overview. Chemical Migration and Food Contact Materials”, Edited by K. A. Barnes, C. R. Sinclair and D. H. Watson. Cambridge, **CRC Press/ Woodhead Publishing Limited**, 1-13, 2007.
121. Helmroth, E., Rijk, R., Dekker, M., Jongen, M., “Predictive Modelling of Migration from Packaging Materials into Food Products for Regulatory Purposes”, **Trends in Food Science & Technology**, 13: 102-109 (2002).
122. Chaudhry, Q., Castle, L., “Food Applications of Nanotechnologies: An Overview of Opportunities and Challenges for Developing Countries”, **Trends in Food Science & Technology**, 22: 595-603 (2011).
123. Silvestre, C., Duraccio, D., Cimmino, S., “Food Packaging Based on Polymer Nanomaterials”, **Progress in Polymer Science**, 36: 1766–1782 (2011).
124. Bradley, E. L., Castle, L., Chaudhry, Q., “Applications of Nanomaterials in Food Packaging with a Consideration of Opportunities for Developing Countries”, **Trends in Food Science & Technology**, 22: 604-610 (2011).
125. Cushen, M., Kerry, J., Morris, M., Cruz-Romero, M., Cummins, E. “Nanotechnologies in the food industry - Recent developments, risks and regulation”, **Trends in Food Science & Technology**, 24 (1): 30-46 (2012).

126. Kale, G., Auras, R., Singh, S. P., Narayan, R., “Biodegradability of Polylactide Bottles in Real and Simulated Composting Conditions”, *Polymer Testing*, 26: 1049-1061 (2007).
127. Ghorpade, V. M., Gennadios, A., Hanna, M. A., “Laboratory Composting of Extruded Poly(lactic acid) Sheets”, *Bioresource Technology*, 76: 57-61 (2001).
128. Kai-Lai G. Ho, Anthony L. Pometto III, Arnaldo Gadea-Rivas, Jorge A. Briceno, Augusto Rojas, “Degradation of Polylactic Acid (PLA) Plastic in Costa Rican Soil” and Iowa State University Compost Rows, *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 7(4): 173-174 (1999).
129. Rudeekit Y., Numnoi, J., Tajan, M., Chaiwutthinan, P., Leejarkpai, T., “Determining Biodegradability of Polylactic Acid under Different Environments”, *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 18(2) 83-87 (2008).
130. Paul, M-A., Alexandre, M., Degee, P., Calberg, C., Jerome, R., A., Dubois, P., “Exfoliated Polylactide/Clay Nanocomposites by In-Situ Coordination–Insertion Polymerization” *Macromol. Rapid Commun.*, 24: 561–566 (2003).
131. Cabedo, L., Feijoo, J. L., Villanueva, M. P., Lagaron, J. M., Gimenez, E., “Optimization of Biodegradable Nanocomposites Based on aPLA/PCL Blends for Food Packaging Applications”, *Macromol. Symp.*, 233, 191–197 (2006).
132. Rhim, J-W., Hong, S-I., Ha, C-S.,”Tensile, Water Vapor Barrier and Antimicrobial Properties of PLA/Nanoclay Composite Films”, *LWT - Food Science and Technology*, 42: 612–617 (2009).
133. Auras, R., Harte, B., Selke, S., “Polylactides. A New Era of Biodegradable Polymers for Packaging Applications” *Annual technical conference & exhibition; 63rd, Society of Plastics Engineers; ANTEC*, Massachusetts, 320-324 (2005).
134. Molinaro, S., Romero, M. C., Boaro, M., Sensidoni, A., Lagazio, C., Morris, M., Kerry, J., “Effect of nanoclay-type and PLA optical purity on the characteristics of PLA-based nanocomposite films”, *Journal of Food Engineering*, 117: 113–123 (2013).
135. Yourdkhani, M., Mousavand, T., Chapleau, N., Hubert, P.,” Thermal, Oxygen Barrier and Mechanical Properties of Polylactide–Organoclay Nanocomposites”, *Composites Science and Technology*, 82: 47–53 (2013).
136. Migrasyon analizleri EN 1186-3:2002 (Materials and articles In Contact With Foodstuffs – Plastics – Part 3: Test methods for Overall Migration into Aqueous Food Simulants by Total Immersion)

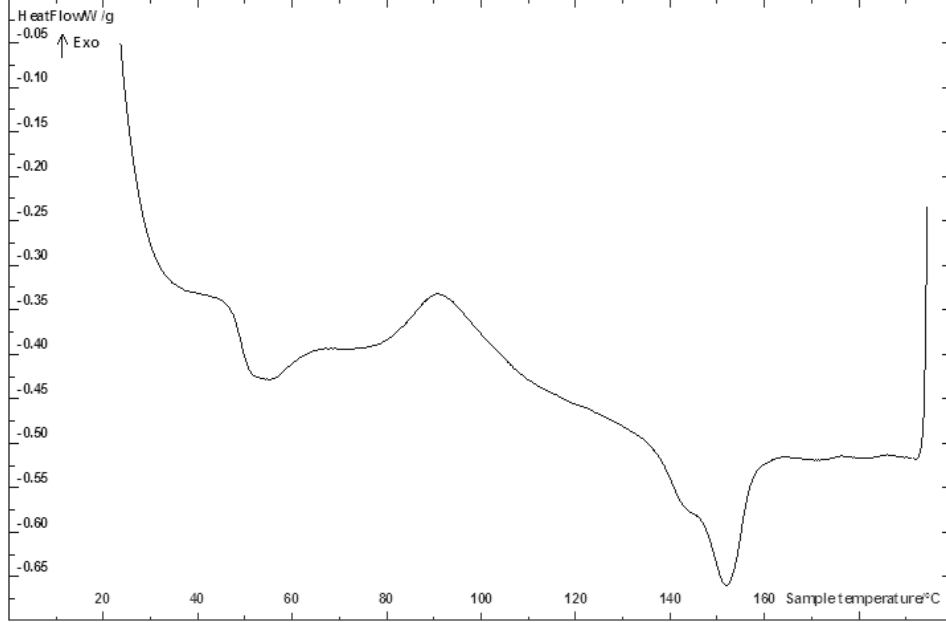
137. EN 1186-1:2002 Materials and Articles in Contact With Foodstuffs – Plastics – Part 1: Guide to the Selection of Conditions and Test Methods for Overall Migration
138. EN 1186-14:2002 Materials And Articles In Contact With Foodstuffs – Plastics – Part 14: Test Methods For ‘Substitute Tests’ For Overall Migration from Plastics Intended to Come into Contact With Fatty Foodstuffs Using Test Media Iso-Octane and 95 % Ethanol
139. Carrasco, F., Pagès, P., Gámez-Pérez, J., Santana, O.O., MasPOCH, M.L., “Processing of poly(lactic acid): Characterization of Chemical Structure, Thermal Stability and Mechanical Properties” *Applied Surface Science*, 255: 6795-6801 (2009).
140. Luo, Y-B, Wang, X-L, Xu, D-Y, Wang, Y-Z, “Preparation and Characterization of Poly(lactic acid)-grafted TiO<sub>2</sub> Nanoparticles with Improved Dispersions”, *Applied Surface Science*, 255: 6795–6801 (2009).
141. Furukawa, T., Sato, H., Murakami, R., Zhang, J., Noda, I., Ochiai, S., Ozaki, Y., “Raman Microspectroscopy Study of Structure, Dispersibility, and Crystallinity of Poly(hydroxybutyrate)/Poly(L-lactic acid) Blends”, *Polymer*, 47: 3132–3140 (2006).
142. Luo, P., Zhao, Y., Zhang, Bing., Liu, J., Yang, Y., Liu, J., “Study on the Adsorption of Neutral Red from Aqueous Solution onto Halloysite Nanotubes”, *Water Research*, 44: 1489 -1497 (2010).
143. Xing, W., Ni, L., Huo, P., Lu, Z., Liu, X., Luo, Y., Yan, Y., “Preparation High Photocatalytic Activity of Cds/Halloysite Nanotubes (Hnts) Nanocomposites with Hydrothermal Method”, *Applied Surface Science*, 259: 698– 704 (2012).
144. Gunister, E., Pestreli, D., Unlu, C.H., Atıcı, O., Gungor, N., “Synthesis and Characterization of Chitosan-MMT Biocomposite Systems” *Carbohydrate Polymers*, 67: 358-365 (2007).
145. Davarcıoğlu, B., Çiftçi, E., “Orta Anadolu Bölgesi Mustafapaşa Formasyonu (Niğde) Killerinin FTIR Spektroskopisi İle İncelenmesi ve Karakterizasyonu”, *Kibited*, 1(4) : 1 -11 (2010).
146. Majdan, M., Maryuk, O., Gładysz-Płaska, A., Pikus, S., Kwiatkowski, R., “Spectral Characteristics of The Bentonite Loaded With Benzyltrimethylammonium Chloride, Hexadecyltrimethylammonium Bromide And Dimethyldioctadecylammonium Bromide”, *Journal of Molecular Structure*, 874: 101–107 (2008).

147. Guilherme, M.R., Mattoso, L.H.C., Gontard, N., Guilbert, S., Gastaldi, E., “Synthesis of Nanocomposite Films from Wheat Gluten Matrix and MMT Intercalated with Different Quaternary Ammonium Salts by Way of Hydroalcoholic Solvent Casting”, *Composites: Part A*, 41: 375–382 (2010).
148. Gu, R., Kokta, B. V., Michalkova, D., Dimzoski, B., Fortelny, I., Slouf, M., Krulis, Z., “Characteristics Of Wood–Plastic Composites Reinforced with Organo-Nanoclays”, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 29(24): 3566-3586 (2010).
149. Paluszkiwicz, C., Holtzer, M., Bobrowski, A., “FTIR Analysis of Bentonite in Moulding Sands”, *Journal of Molecular Structure*, 880: 109–114 (2008).
150. Zhironga, L., Uddinb, M. A., Zhanxue, S., “FT-IR and XRD analysis of natural Na-bentonite and Cu(II)-loaded Na-bentonite”, *Spectrochimica Acta Part A*, 79 1013–1016 (2011).
151. Liu, Q., Spears, D.A., Liu, Q., “MAS NMR Study of Surface-Modified Calcined Kaolin”, *Applied Clay Science*, 19: 89–94 (2001).
152. Tsuji, H., Tsuruno, T., “Water Vapor Permeability of Poly(L-lactide)/Poly(D-lactide) Stereocomplexes”, *Macromol. Mater. Eng.*, 295, 709–715 (2010).
153. Ogata, N., Jimenez, G., Kawai, H., Ogihara, T., “Structure and Thermal/Mechanical Properties of Poly (l-lactide)-Clay Blend” *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 35: 389–396 (1997).
154. 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).
155. Gregorova, A., Machovsky, M., Wimmer, R., “Viscoelastic Properties of Mineral-Filled Poly(lactic acid) Composites”, *International Journal of Polymer Science*, 2012: 1-6 (2012).
156. Fortunati, E., Peltzer, M., Torre, L., Jimenez, A., Kenny, J.M., “Effects of Modified Cellulose Nanocrystals on the Barrier and Migration Properties of PLA Nano-Biocomposites”, *Carbohydrate Polymers*, 90: 948– 956 (2012).

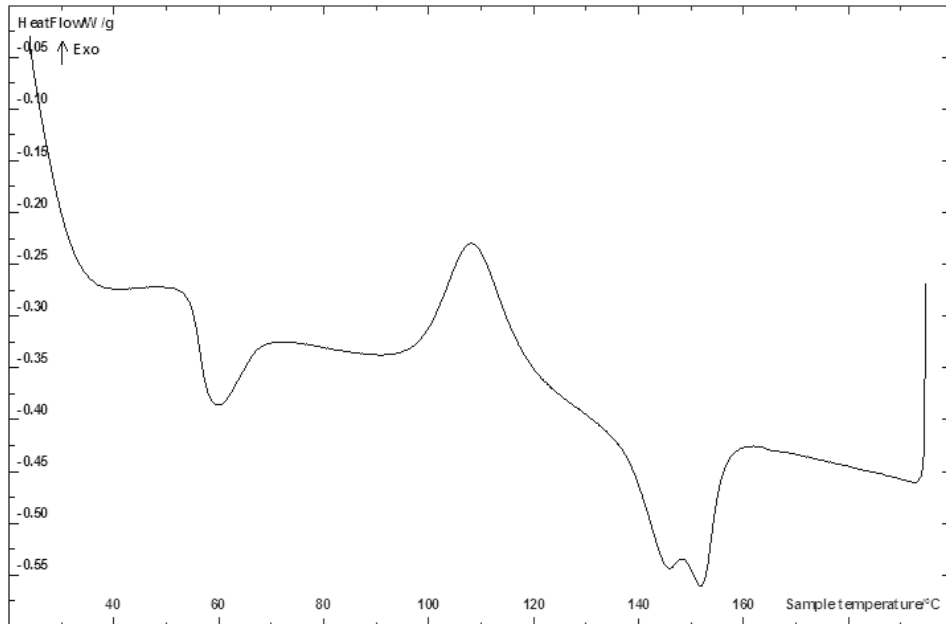


**EKLER**

## EK-1. DSC termogramları

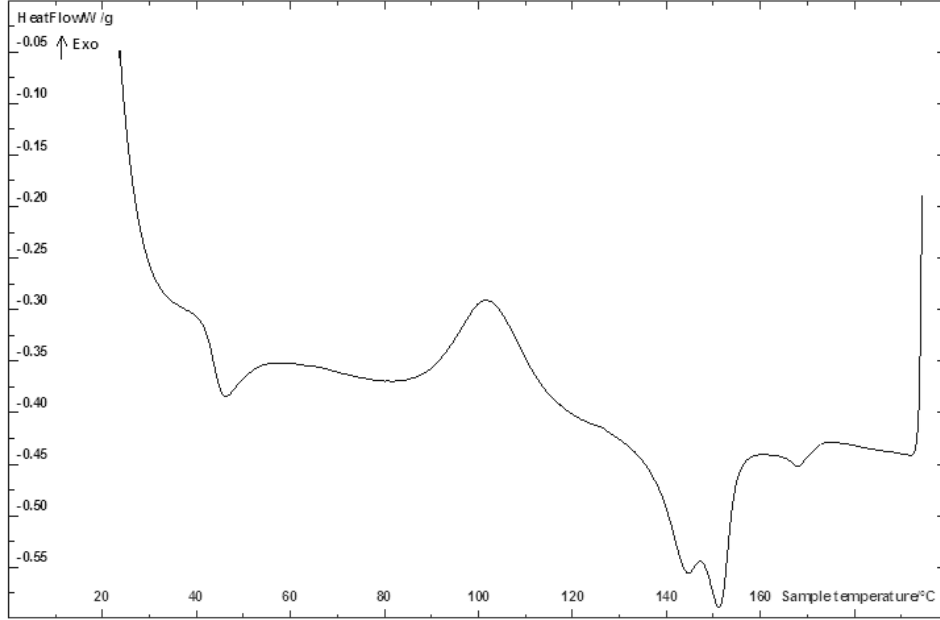


Şekil 1.1. PLA filminin DSC termogramı

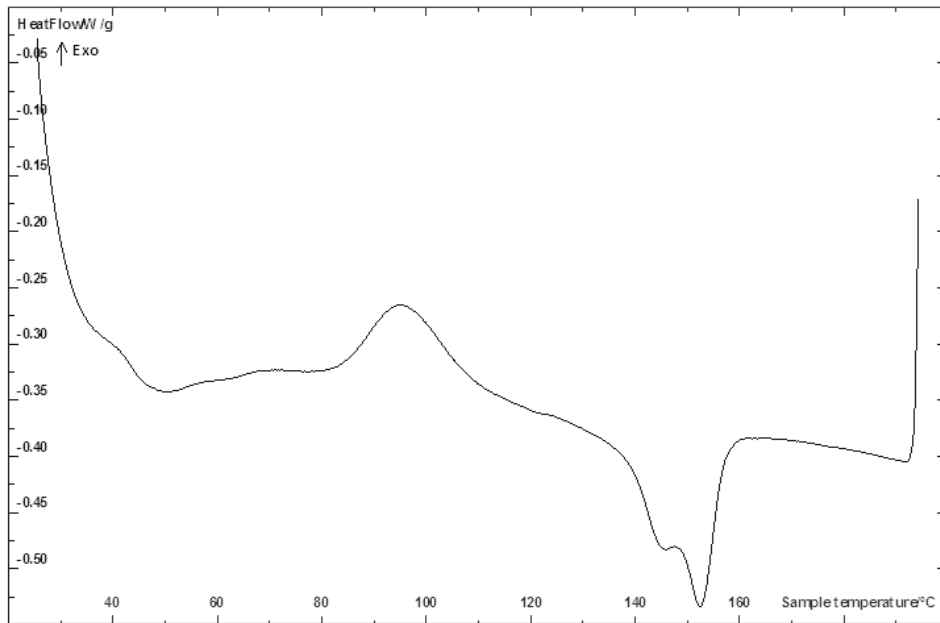


Şekil 1.2. PH45-1 filminin DSC termogramı

## EK-1. (Devam) DSC Termogramları

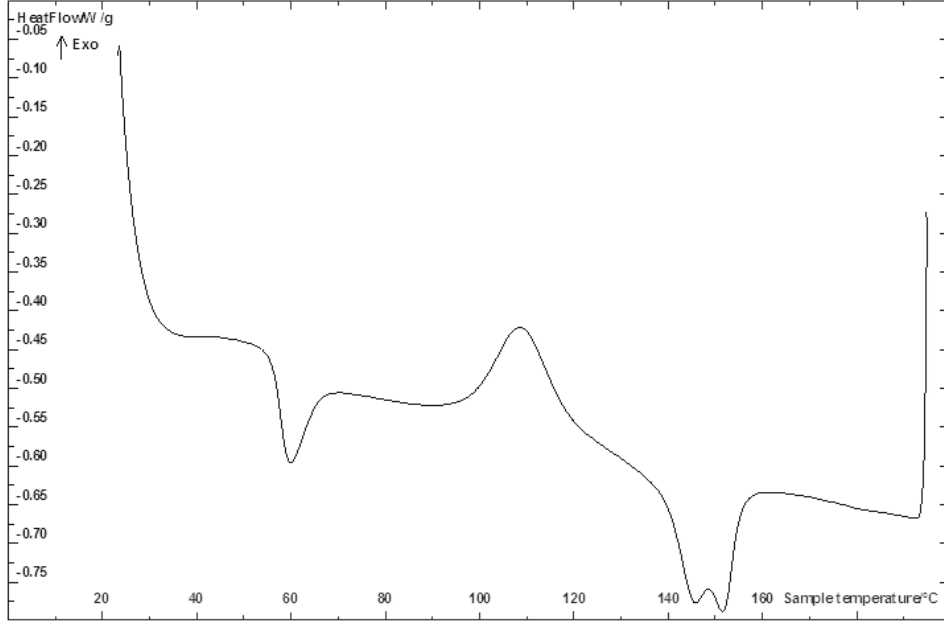


Şekil 1.3. PH45-3 filminin DSC termogramı

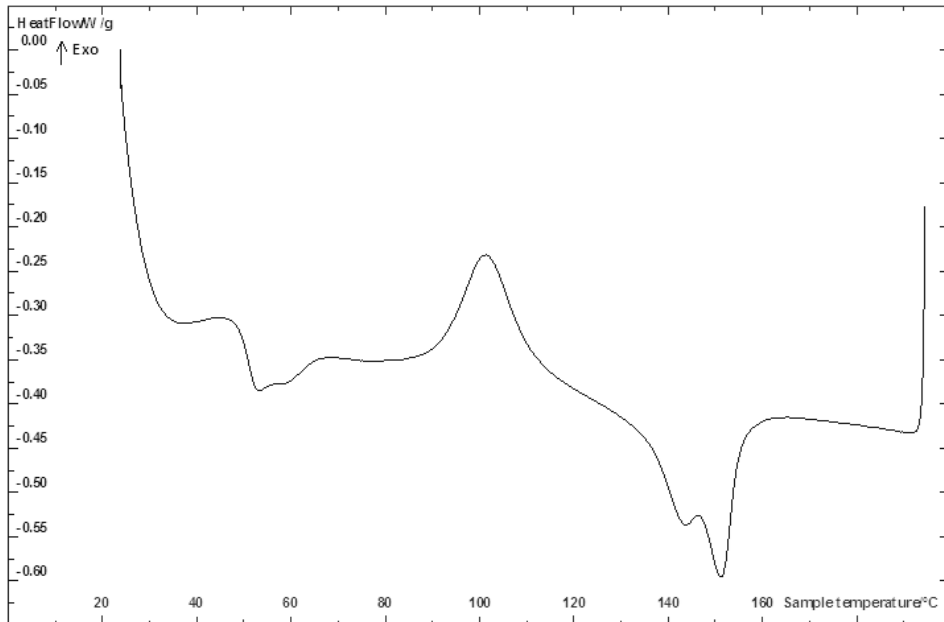


Şekil 1.4. PH45-5 filminin DSC termogramı

## EK-1. (Devam) DSC Termogramları

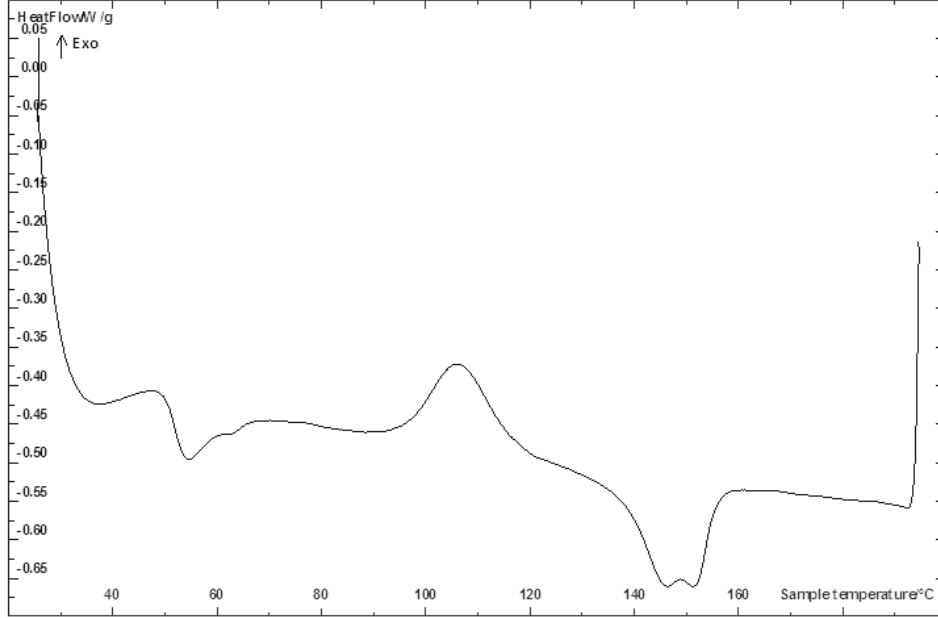


Şekil 1.5. PH45-10 filminin DSC termogramı

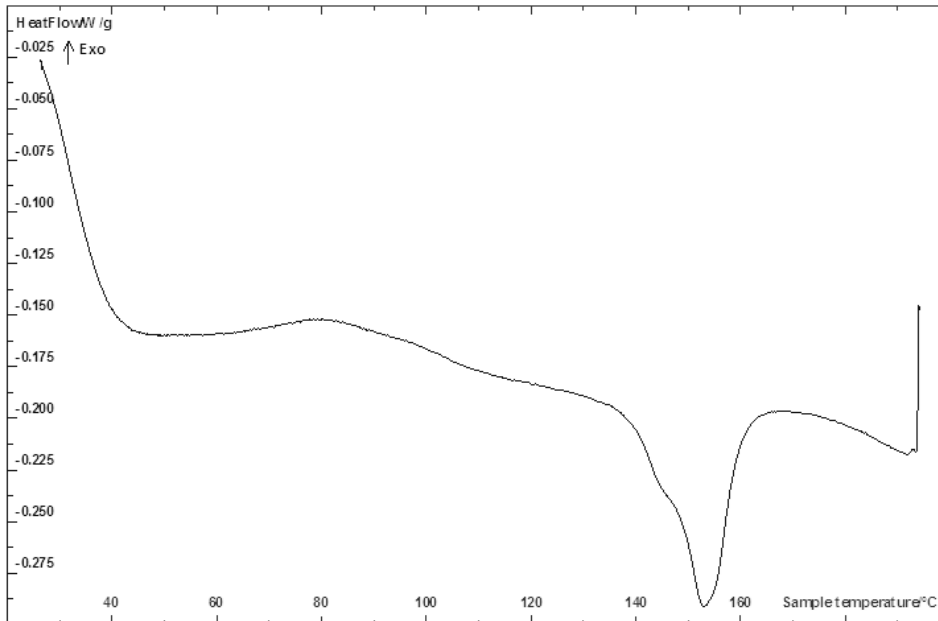


Şekil 1.6. PB59-1 filminin DSC termogramı

## EK-1. (Devam) DSC Termogramları

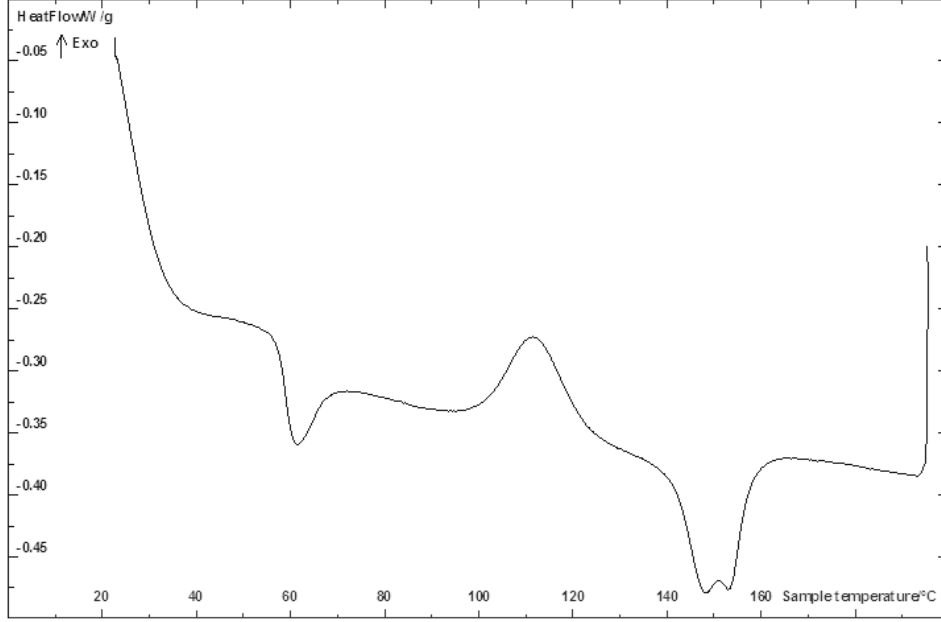


Şekil 1.7. PB59-3 filminin DSC termogramı

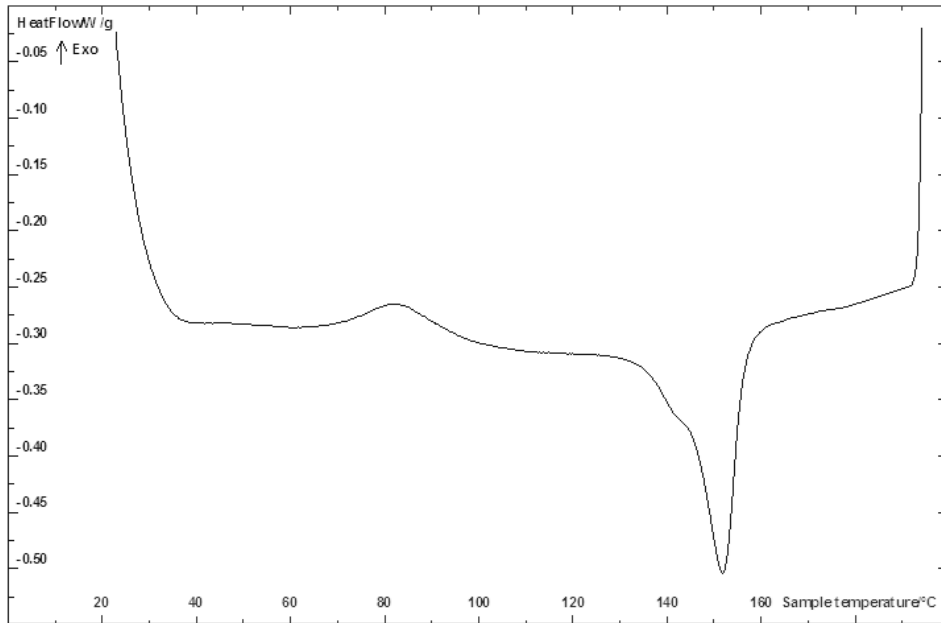


Şekil 1.8. PB59-5 filminin DSC termogramı

## EK-1. (Devam) DSC Termogramları

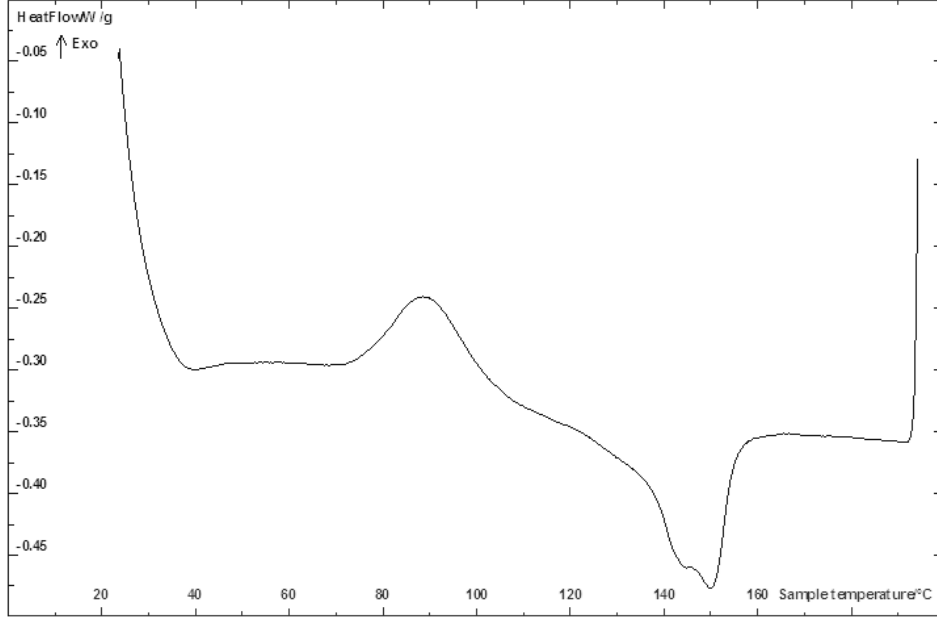


Şekil 1.9. PB59-10 filminin DSC termogramı

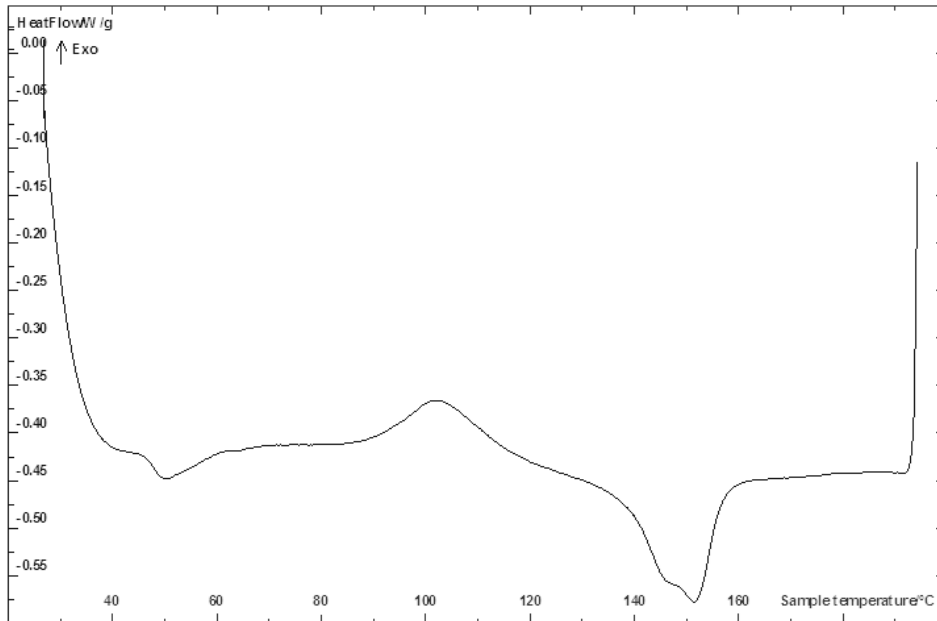


Şekil 1.10. PM24-1 filminin DSC termogramı

## EK-1. (Devam) DSC Termogramları

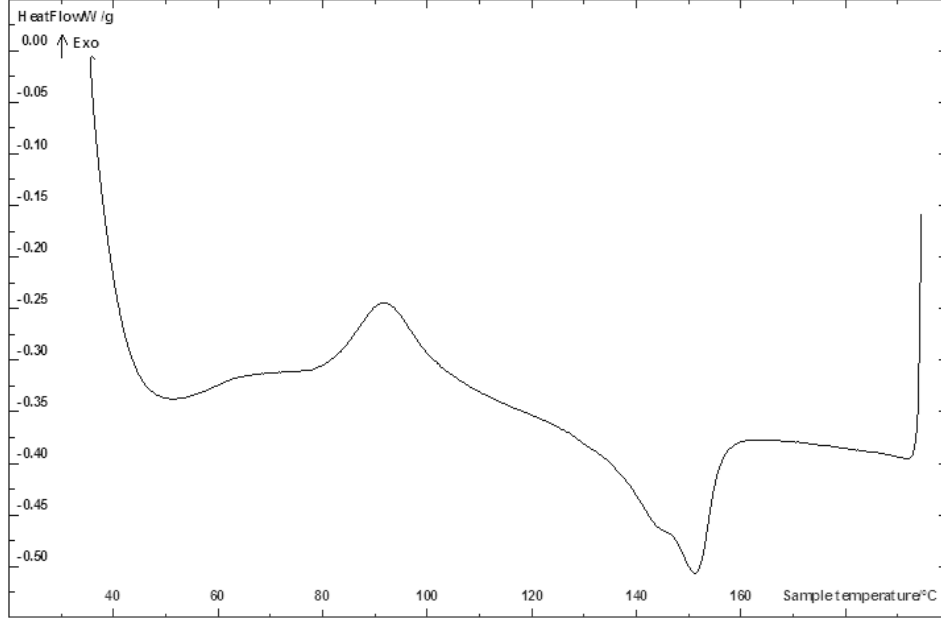


Şekil 1.11. PM24-3 filminin DSC termogramı

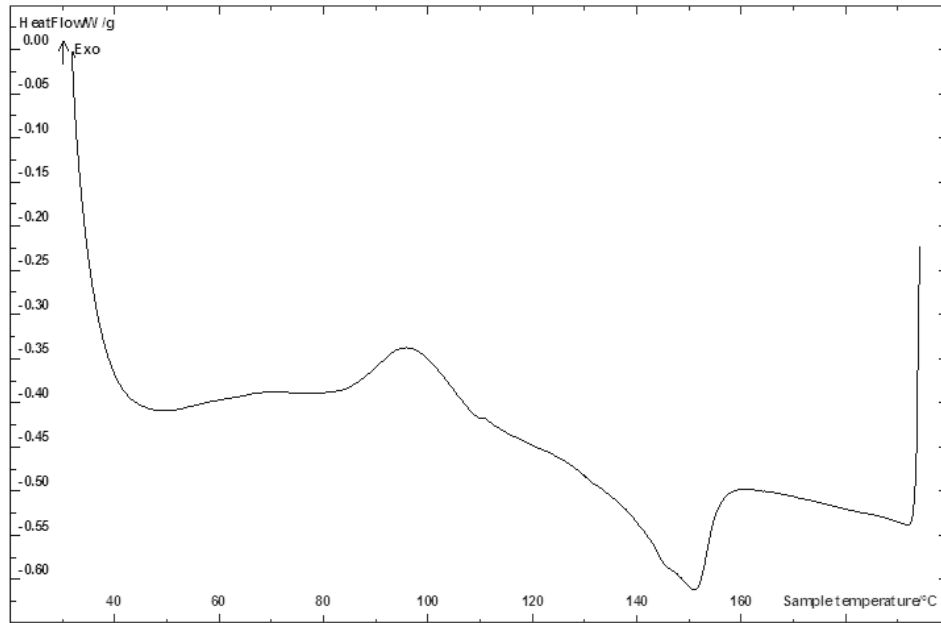


Şekil 1.12. PM24-5 filminin DSC termogramı

## EK-1. (Devam) DSC Termogramları



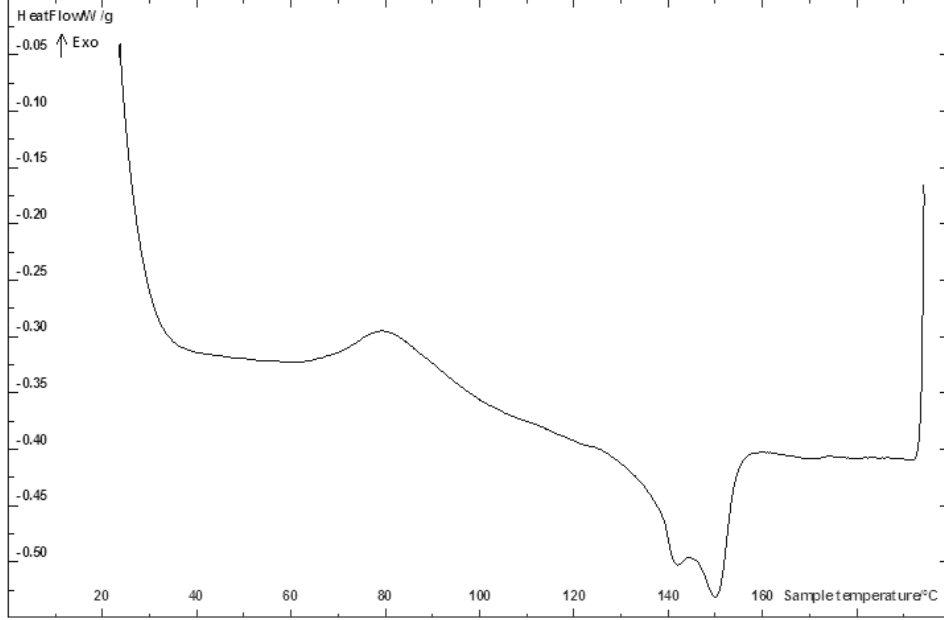
Şekil 1.13. PM24-10 filminin DSC termogramı



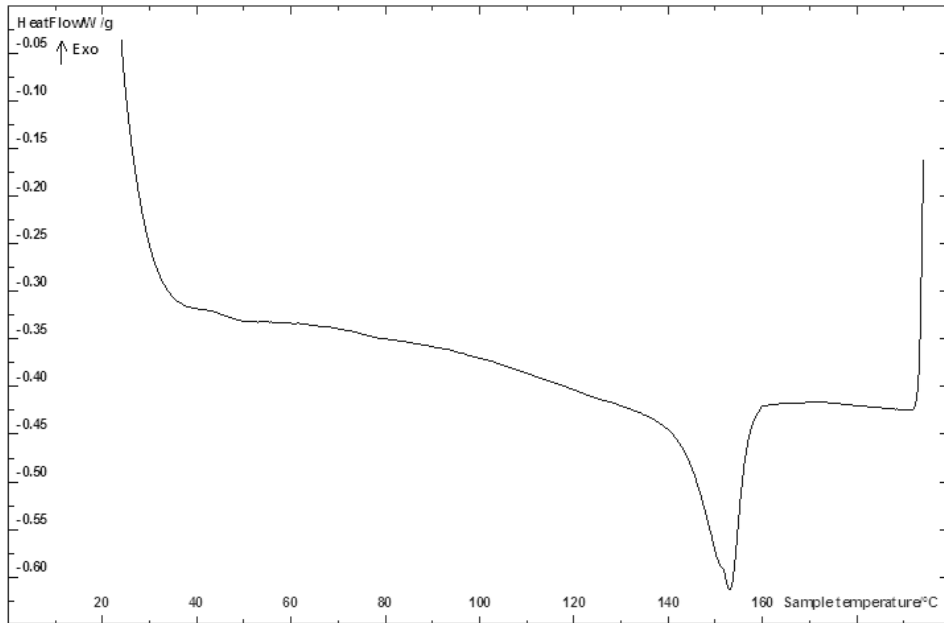
Şekil 1.14. PM32-1 filminin DSC termogramı



## EK-1. (Devam) DSC Termogramları

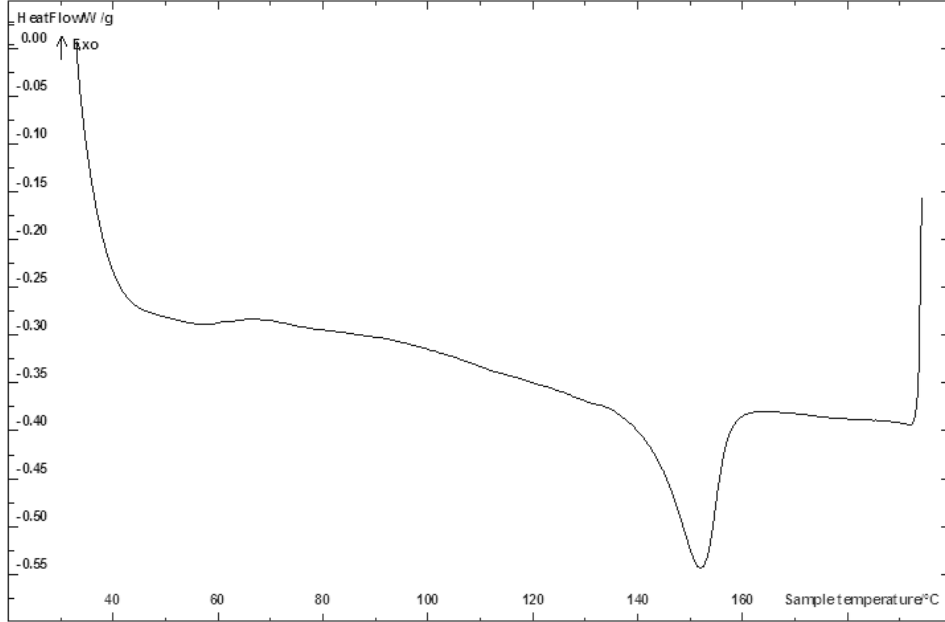


Şekil 1.15. PM32-3 filminin DSC termogramı

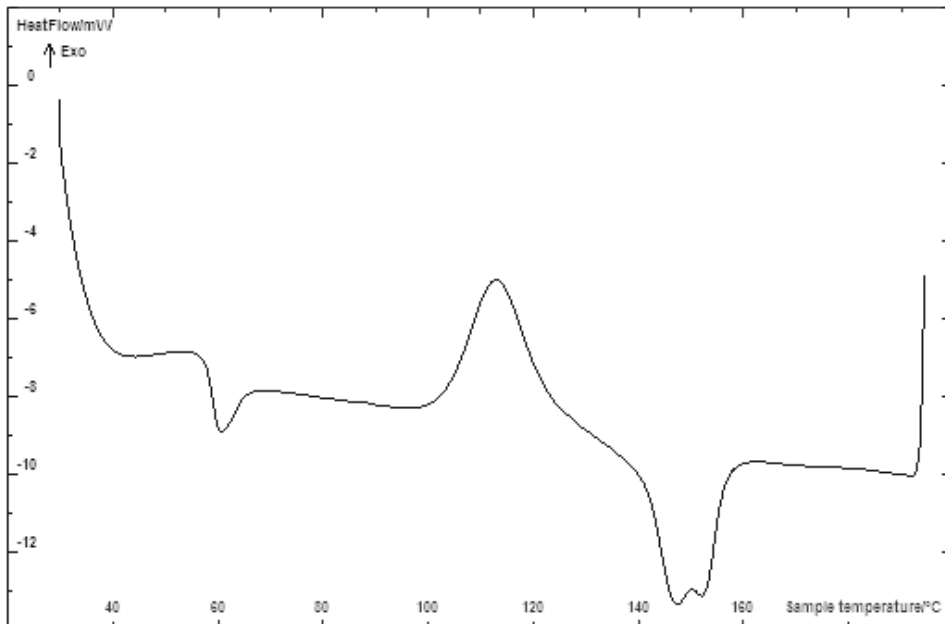


Şekil 1.16. PM32-5 filminin DSC termogramı

## EK-1. (Devam) DSC Termogramları

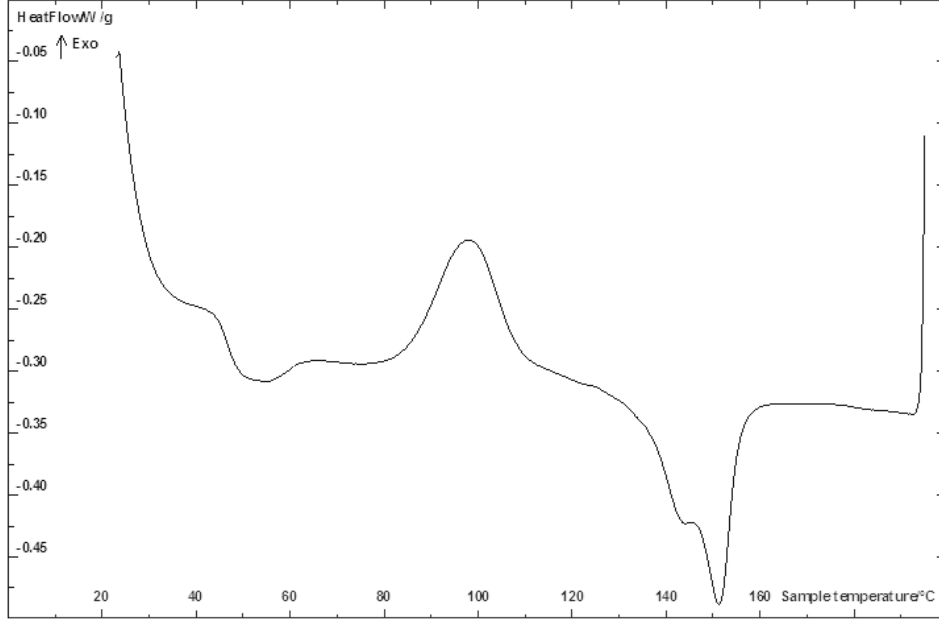


Şekil 1.17. PM32-10 filminin DSC termogramı

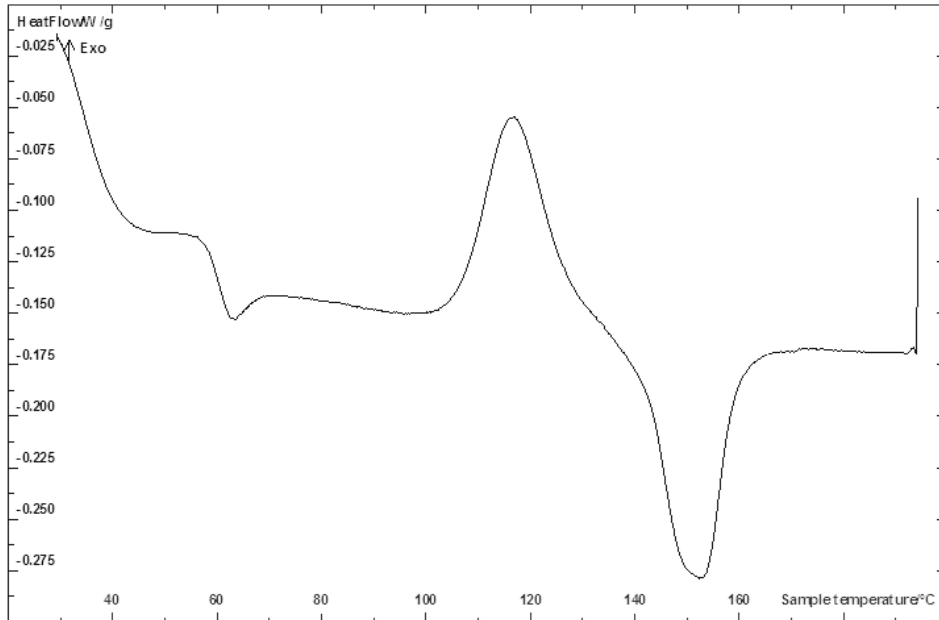


Şekil 1.18. PM8-1 filminin DSC termogramı

## EK-1. (Devam) DSC Termogramları

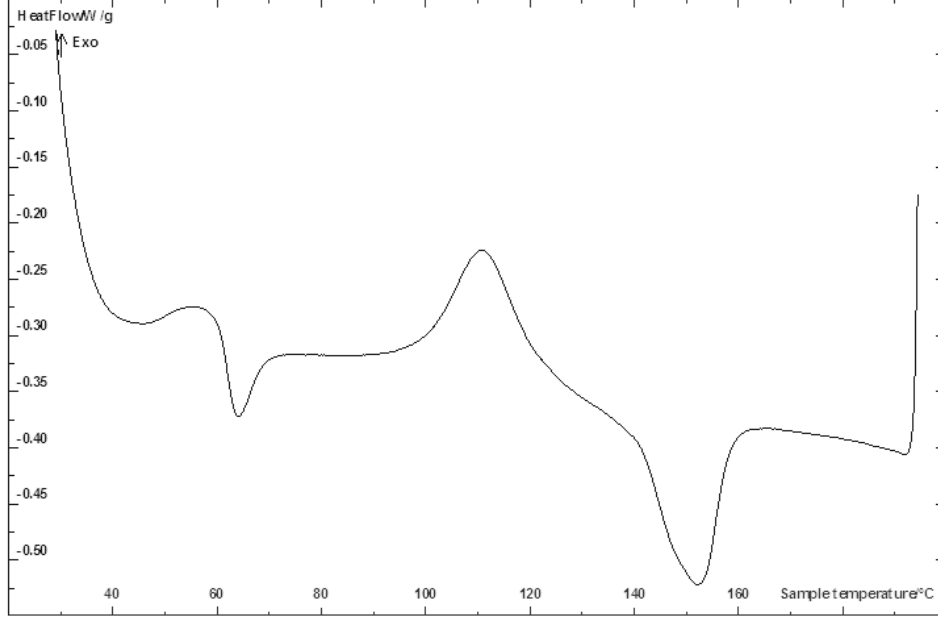


Şekil 1.19. PM8-3 filminin DSC termogramı

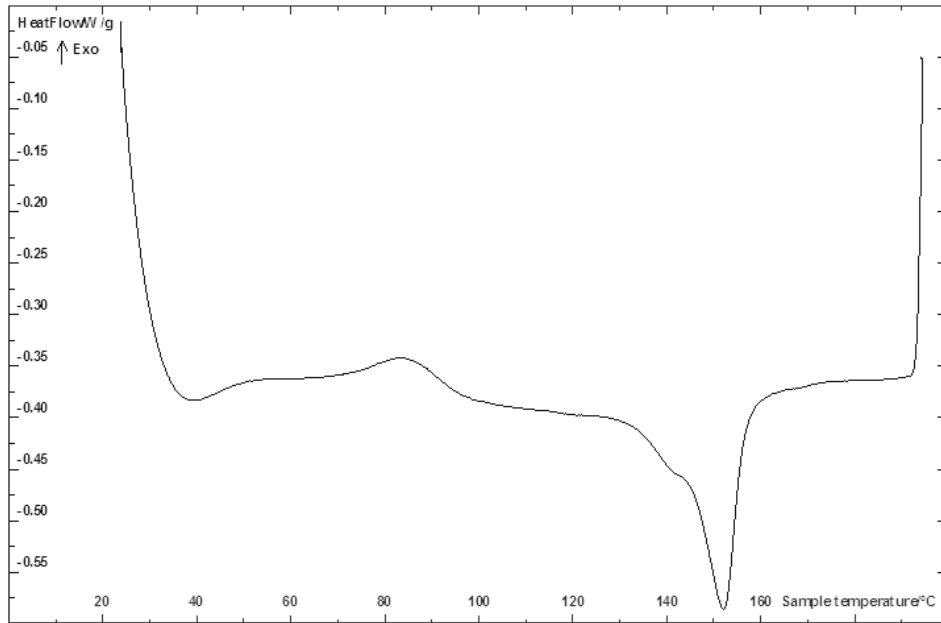


Şekil 1.20. PM8-5 filminin DSC termogramı

## EK-1. (Devam) DSC Termogramları

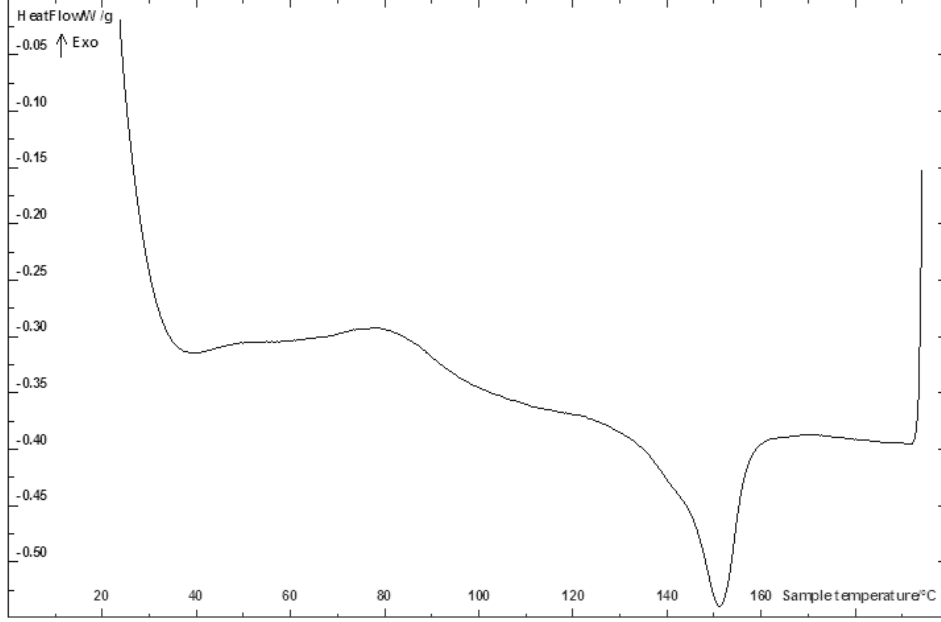


Şekil 1.21. PM8-10 filminin DSC termogramı

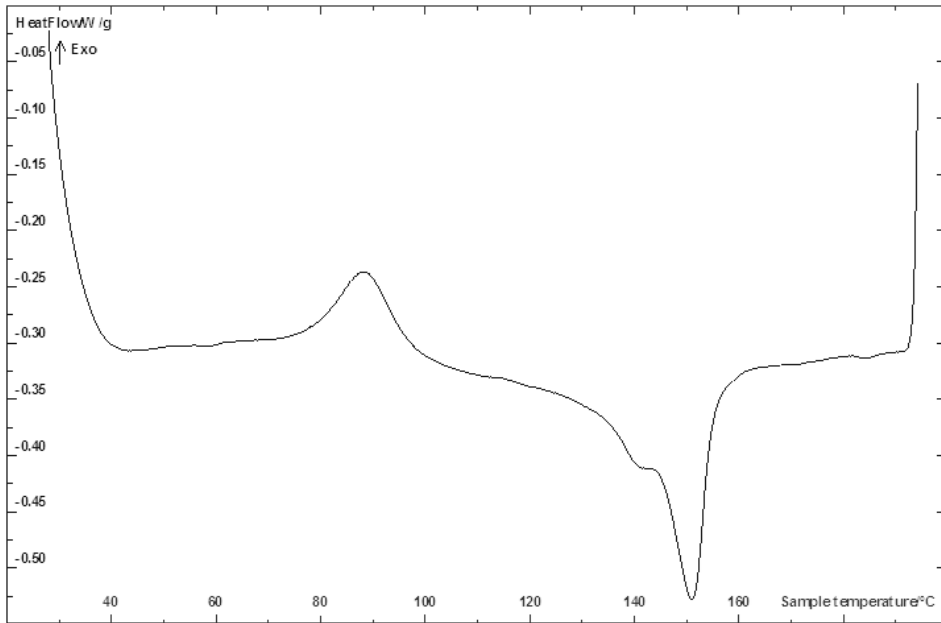


Şekil 1.22. PM40-1 filminin DSC termogramı

## EK-1. (Devam) DSC Termogramları

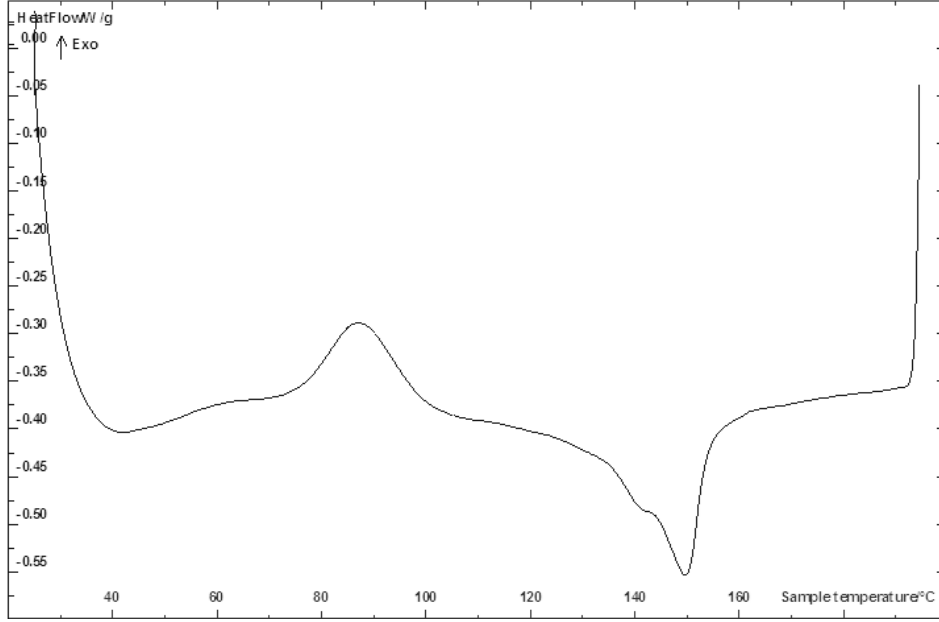


Şekil 1.23. PM40-3 filminin DSC termogramı



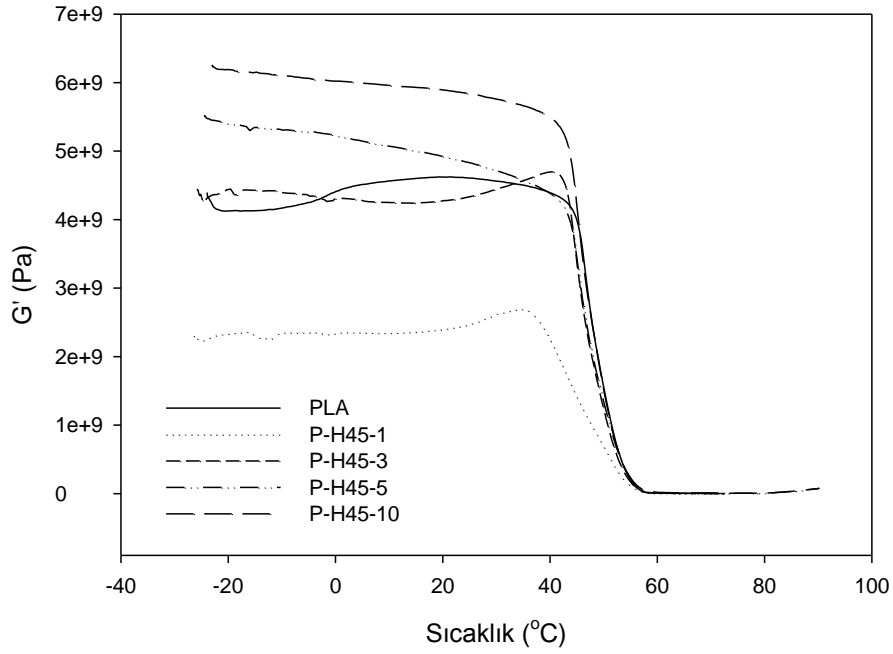
Şekil 1.24. PM40-5 filminin DSC termogramı

## EK-1. (Devam) DSC Termogramları

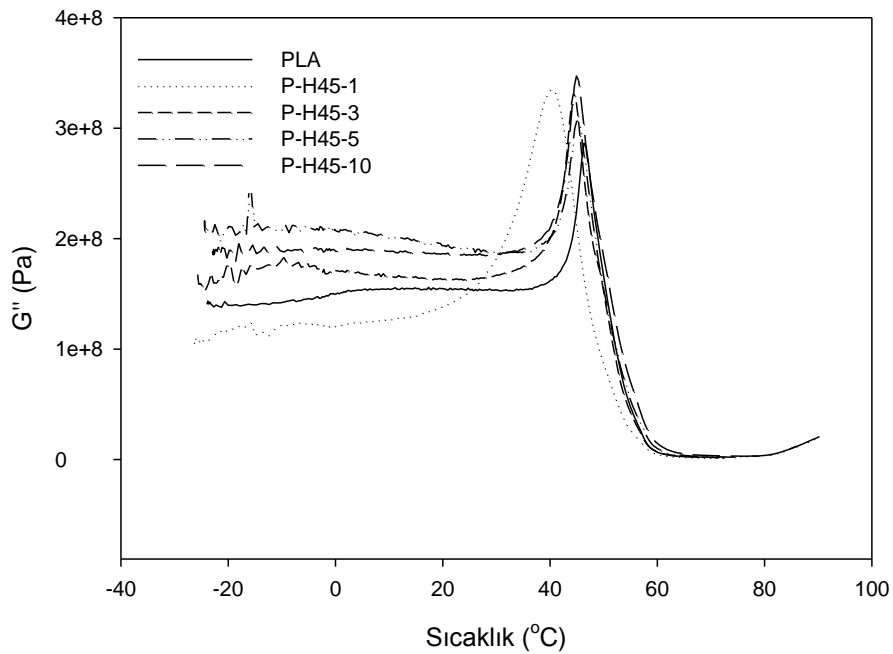


Şekil 1.25. PM40-10 filminin DSC termogramı

## EK-2. DMA eğrileri

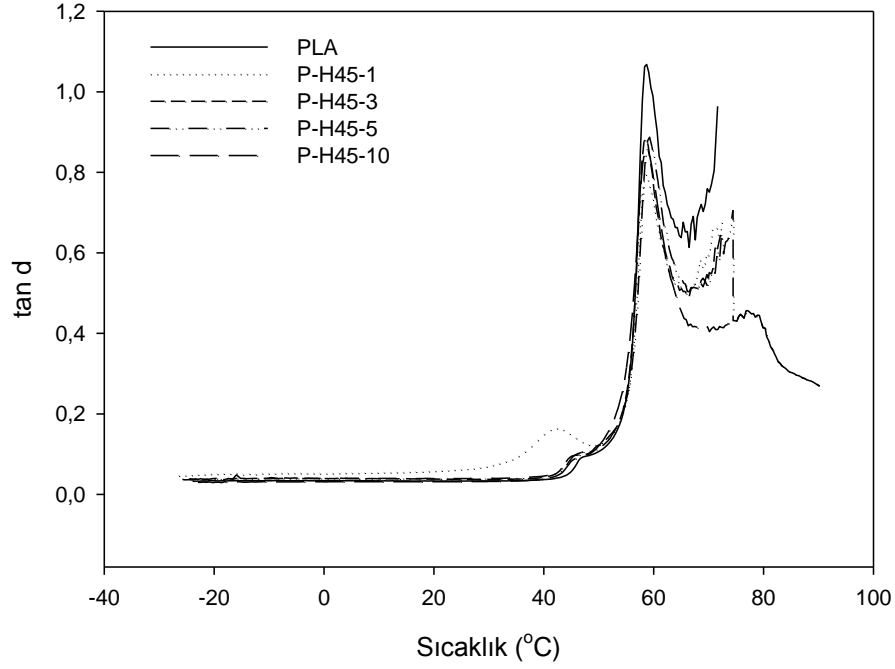


Şekil 2.1. H45 kil yüklemesiyle PLA'nın depolama modülünün ( $G'$ ) sıcaklığa bağlı değişimi

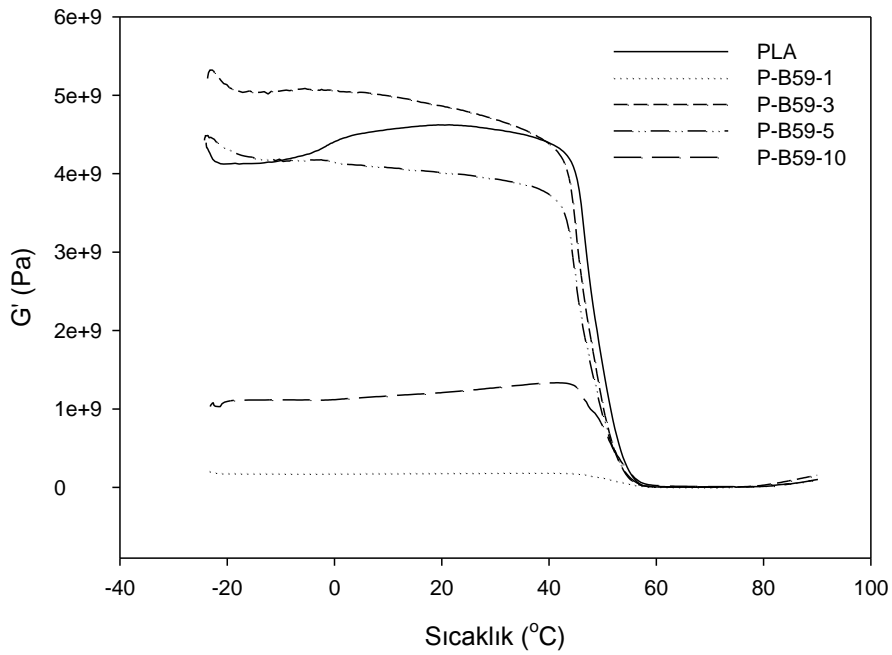


Şekil 2.2. H45 kil yüklemesiyle PLA'nın kayıp modülünün sıcaklığa bağlı değişimi

## EK-2 (Devam) DMA eğrileri



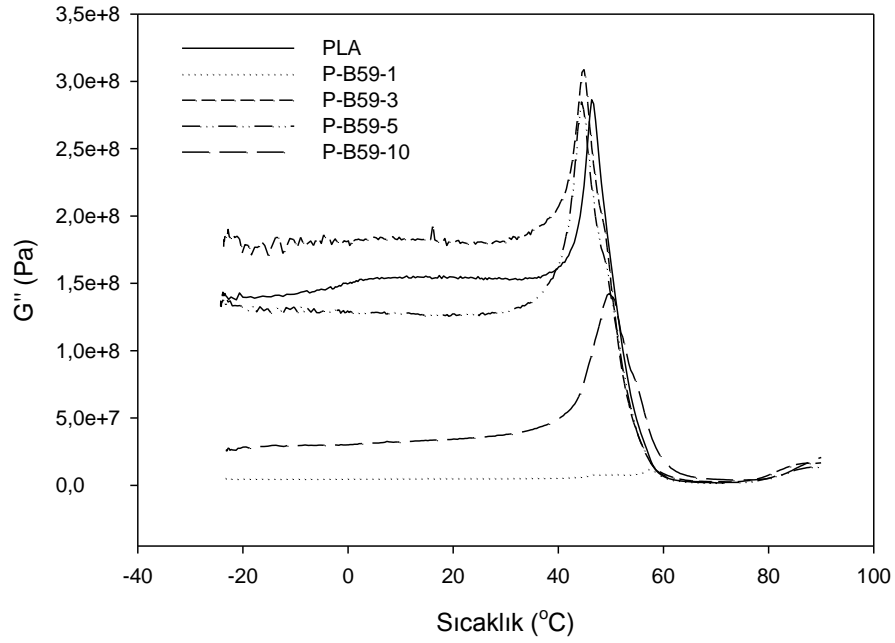
Şekil 2.3. H45 kil yüklemesiyle PLA'nın sönümünün sıcaklığa bağlı değişimi



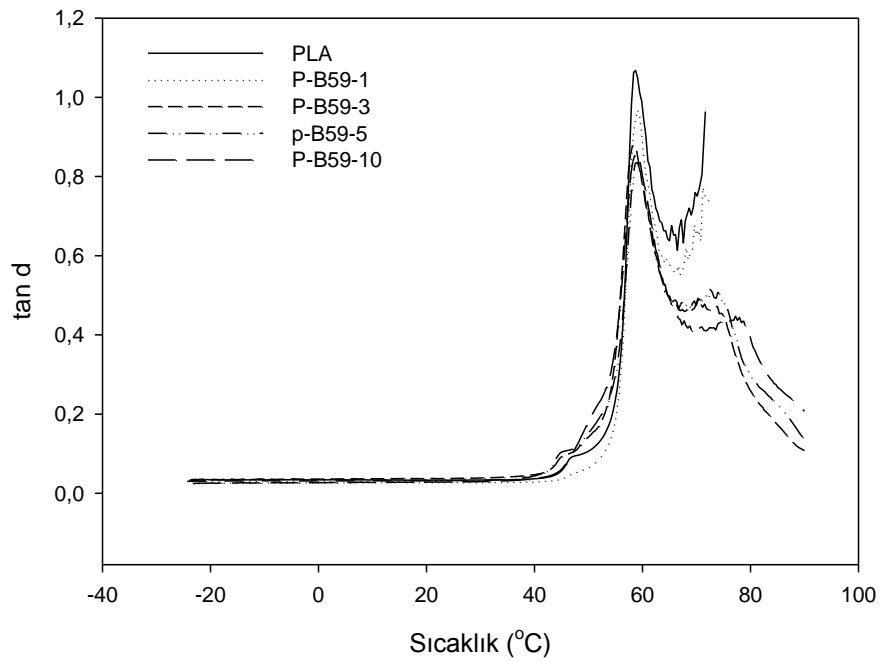
Şekil 2.4. B59 kil yüklemesiyle PLA'nın depolama modülünün sıcaklığa bağlı değişimi



## EK-2 (Devam) DMA eğrileri

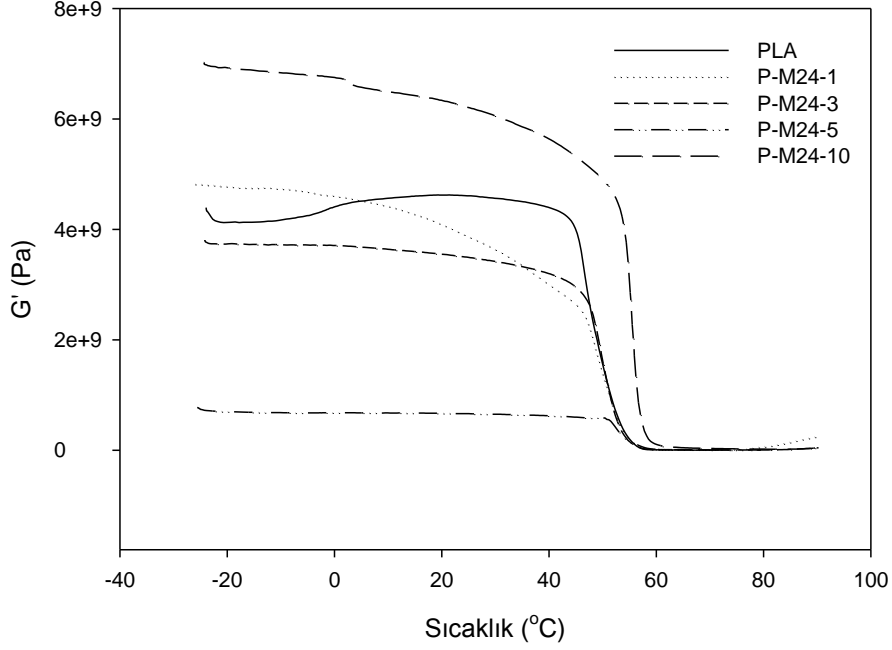


Şekil 2.5. B59 kil yüklemesiyle PLA'nın kayıp modülünün sıcaklığa bağlı değişimi

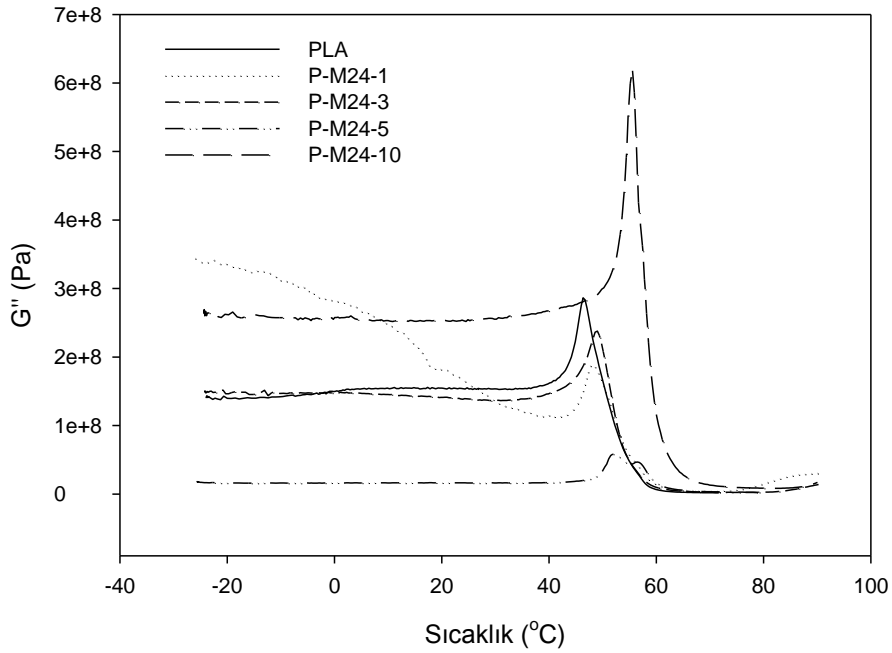


Şekil 2.6. B59 kil yüklemesiyle PLA'nın sönümünün sıcaklığa bağlı değişimi

EK-2 (Devam) DMA eğrileri

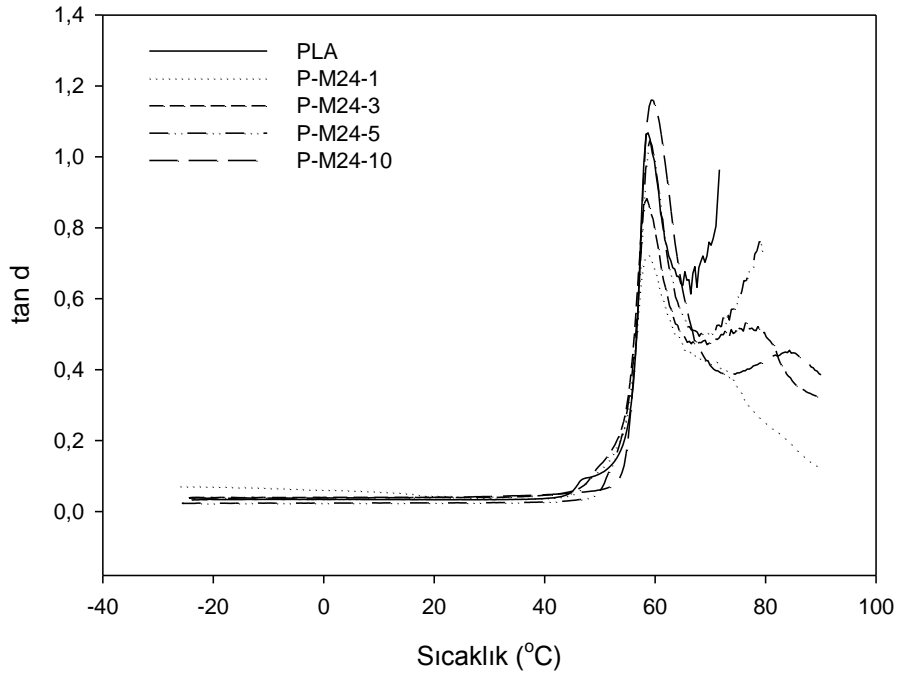


Şekil 2.7. M24 kil yüklemesiyle PLA'nın depolama modülünün sıcaklığa bağlı değişimi

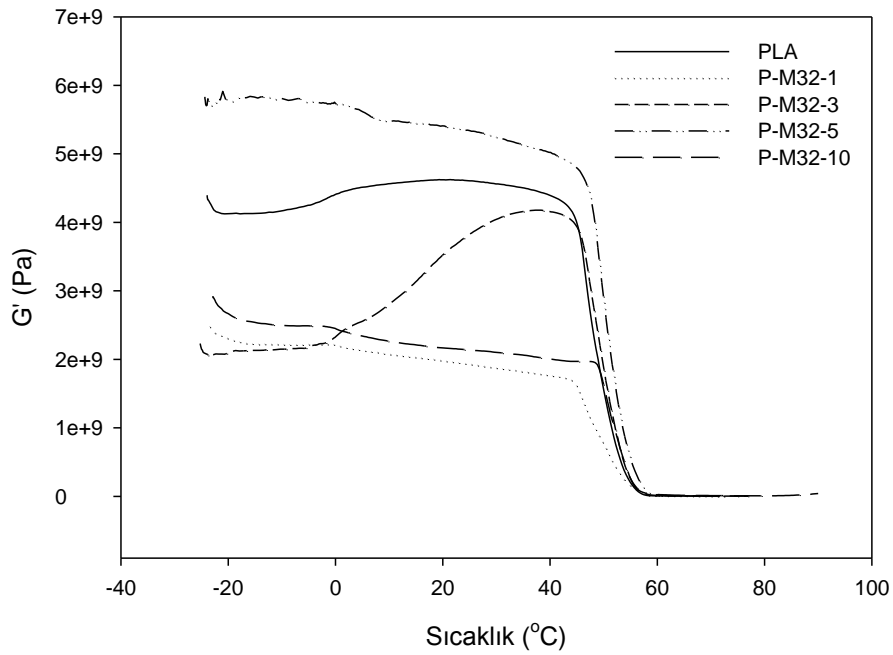


Şekil 2.8. M24 kil yüklemesiyle PLA'nın kayıp modülünün sıcaklığa bağlı değişimi

## EK-2 (Devam) DMA eğrileri

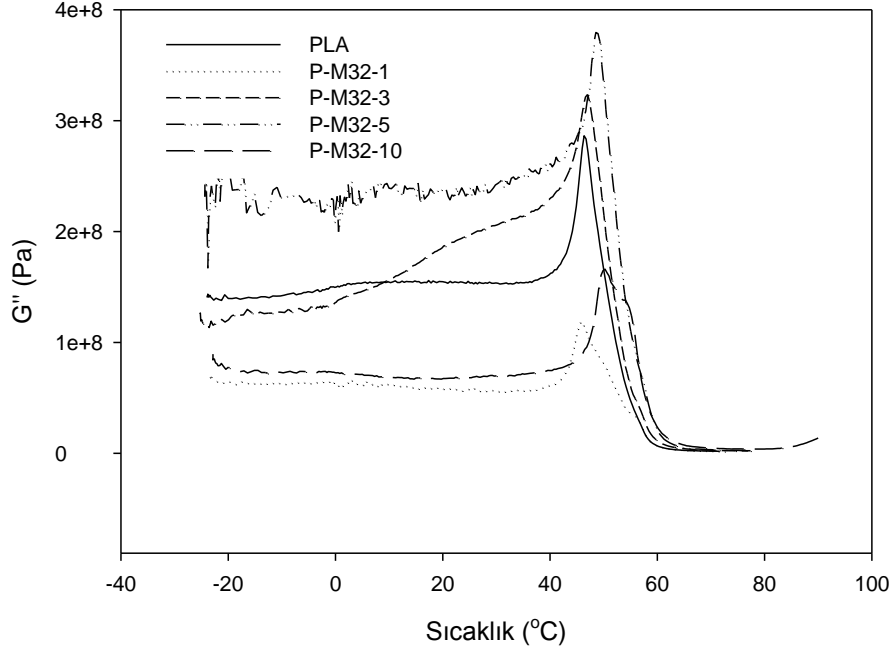


Şekil 2.9. M24 kil yüklemesiyle PLA'nın sönümünün sıcaklığa bağlı değişimi

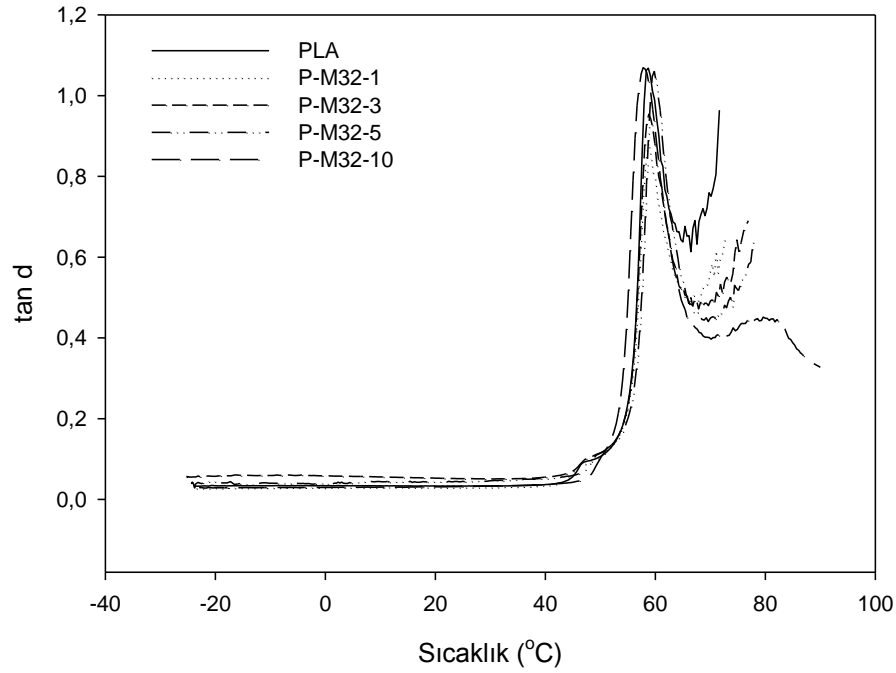


Şekil 2.10. M32 kil yüklemesiyle PLA'nın depolama modülünün sıcaklığa bağlı Değişimi

## EK-2 (Devam) DMA eğrileri

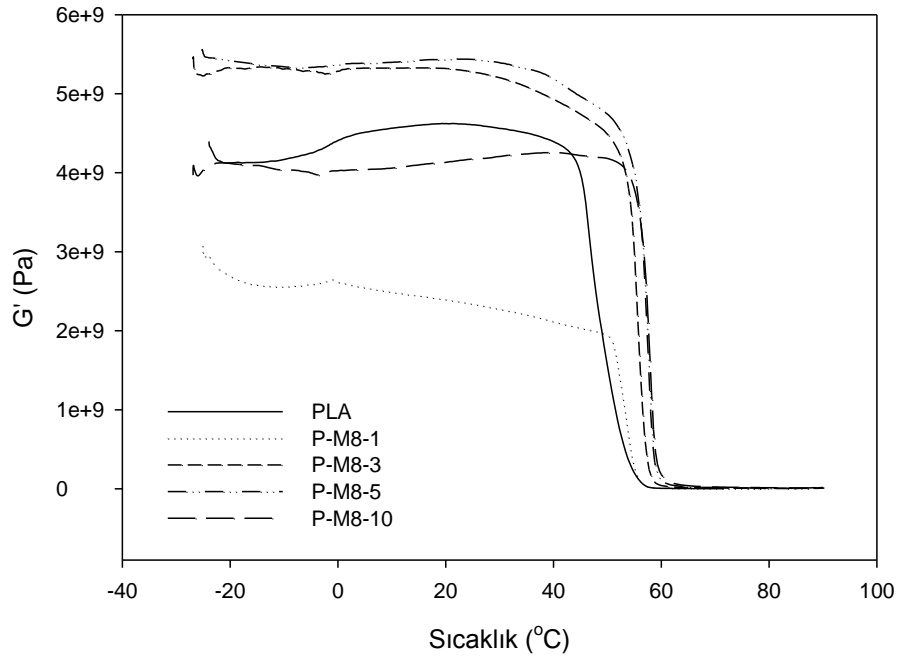


Şekil 2.11. M32 kil yüklemesiyle PLA'nın kayıp modülünün sıcaklığa bağlı değişimi

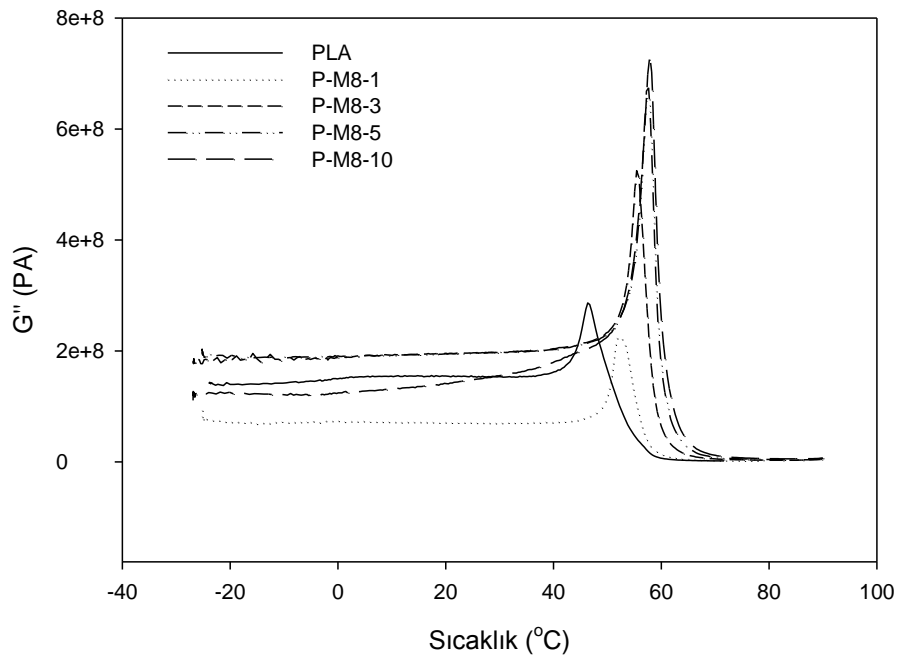


Şekil 2.12. M32 kil yüklemesiyle PLA'nın sönümünün sıcaklığa bağlı değişimi

## EK-2 (Devam) DMA eğrileri

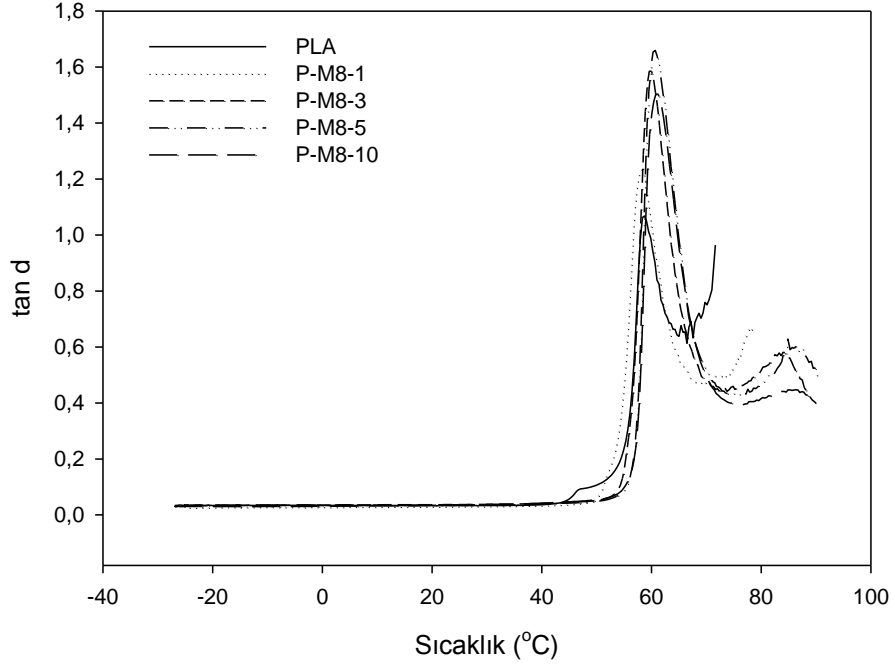


Şekil 2.13. M8 kil yüklemesiyle PLA'nın depolama modülünün sıcaklığa bağlı değişimi

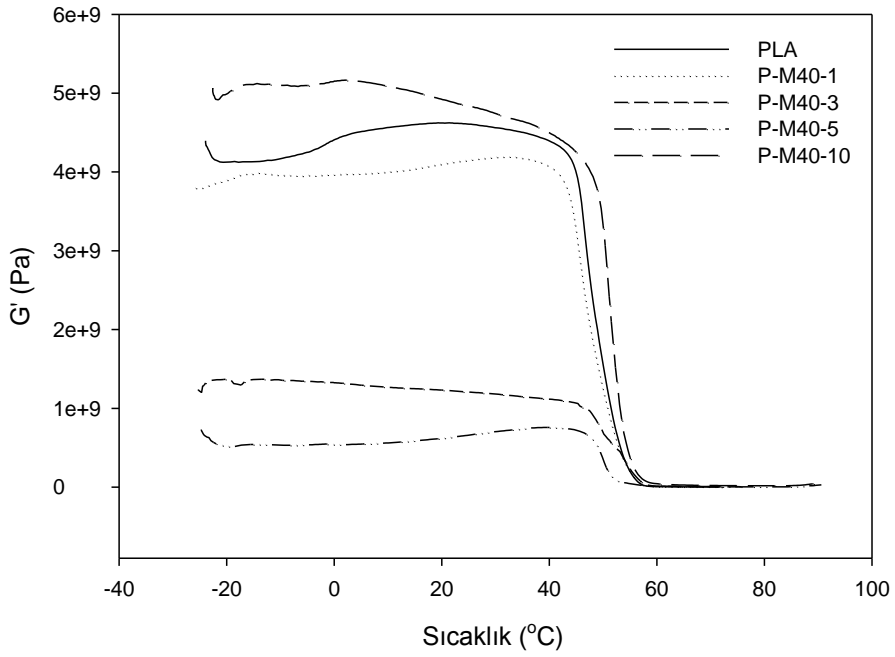


Şekil 2.14. M8 kil yüklemesiyle PLA'nın kayıp modülünün sıcaklığa bağlı değişimi

## EK-2 (Devam) DMA eğrileri

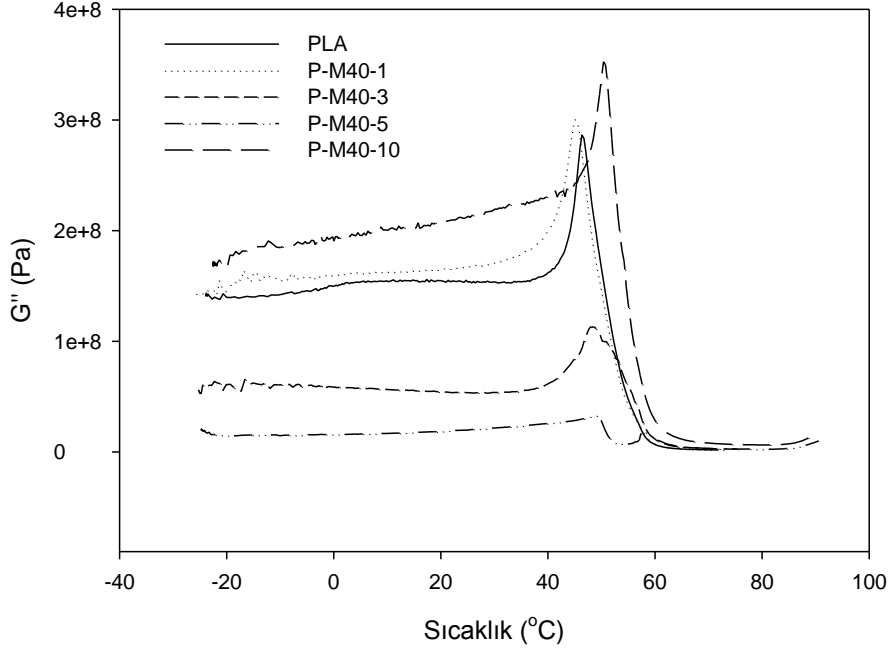


Şekil 2.15. M8 kil yüklemesiyle PLA'nın sönümünün sıcaklığa bağlı değişimi

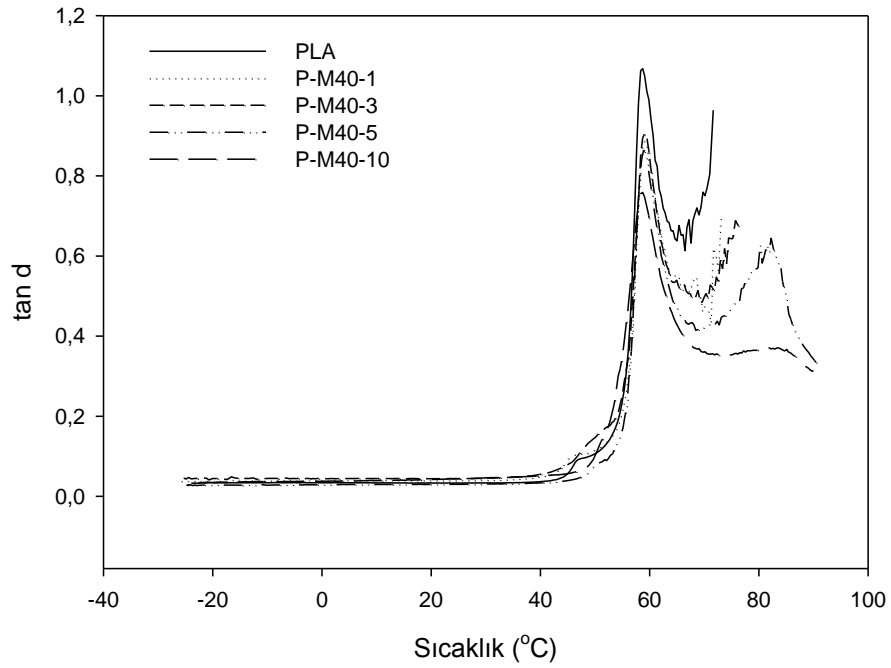


Şekil 2.16. M40 kil yüklemesiyle PLA'nın depolama modülünün sıcaklığa bağlı Değişimi

## EK-2 (Devam) DMA eğrileri



Şekil 2.17. M40 kil yüklemesiyle PLA'nın kayıp modülünün sıcaklığa bağlı değişimi



Şekil 2.18. M40 kil yüklemesiyle PLA'nın sönümünün sıcaklığa bağlı değişimi

## EK-3. Migrasyon analizi hesaplamaları

Çizelge 3.1. PLA filminin migrasyon analiz sonuçları ve hesaplanması

PLA							
NUM. YÜZEY ALANI(dm <sup>2</sup> )	KOD	D(g)	DN(g)	DN-D	*SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	ORTALAMA SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	KOŞUL
	KD1	45,1221	45,1222	0,0001	0,0001	1,14	Distile Su 40°C10 GÜN
	KD2	52,2331	52,2333	0,0002			
0,19	D1	44,0233	44,0237	0,0004	1,3158		
0,19	D2	55,0536	55,0539	0,0003	0,7895		
0,19	D3	47,2354	47,2358	0,0004	1,3158		
	KA1	44,0645	44,0646	0,0001	0,0001		
	KA2	55,0683	55,0685	0,0002			
0,19	A1	55,7935	55,7941	0,0006	2,3684		
0,19	A2	55,7937	55,7942	0,0005	1,8421		
0,19	A3	47,6561	47,6565	0,0004	1,3158		
	KE1	3,0648	3,0650	0,0002	0,0002	2,39	%95 Etil Alkol 40°C 10 GÜN
	KE2	3,0519	3,0521	0,0002			
0,19	E1	58,9795	58,9801	0,0006	2,1053		
0,19	E2	61,6254	61,6261	0,0007	2,6316		
0,19	E3	62,0253	62,0260	0,0007	2,4211		



## EK-3. (Devam) Migrasyon analizi hesaplamaları

Çizelge 3.2. PH45-1 filminin migrasyon analiz sonuçları ve hesaplanması

PH45-1							
NUM. YÜZEY ALANI(dm <sup>2</sup> )	KOD	D(g)	DN(g)	DN-D	*SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	ORTALAMA SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	KOŞUL
	KD1	45,1221	45,1222	0,0001	0,0001	2,37	Distile Su 40°C10 GÜN
	KD2	52,2331	52,2333	0,0002			
0,26	D1	54,5658	54,5666	0,0008	2,5000		
0,26	D2	44,6222	44,6230	0,0008	2,5000		
0,26	D3	55,5317	55,5324	0,0007	2,1154		
	KA1	44,0645	44,0646	0,0001	0,00015		
	KA2	55,0683	55,0685	0,0002			
0,25	A1	50,2207	50,2213	0,0006	1,8000		
0,25	A2	62,3214	62,3221	0,0007	2,2000		
0,25	A3	50,3115	50,3121	0,0006	1,8000		
	KE1	3,0648	3,0650	0,0002	0,0002	2,56	%95 Etil Alkol 40°C 10 GÜN
	KE2	3,0519	3,0521	0,0002			
0,26	E1	3,0402	3,0410	0,0008	2,3077		
0,26	E2	3,0400	3,0409	0,0009	2,6923		
0,26	E3	3,0400	3,0409	0,0009	2,6923		

## EK-3. (Devam) Migrasyon analizi hesaplamaları

Çizelge 3.3. PH45-3 filminin migrasyon analiz sonuçları ve hesaplanması

P-H45-3							
NUM. YÜZEY ALANI(dm <sup>2</sup> )	KOD	D(g)	DN(g)	DN-D	*SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	ORTALAMA SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	KOŞUL
P-H45-3	KD1	45,1221	45,1222	0,0001	0,0001	2,50	Distile Su 40°C10 GÜN
	KD2	52,2331	52,2333	0,0002			
0,22	D1	53,1543	53,1550	0,0007	2,5000		
0,22	D2	53,1543	53,1550	0,0007	2,5000		
0,22	D3	53,1543	53,1550	0,0007	2,5000		
	KA1	44,0645	44,0646	0,0001	0,00015		
	KA2	55,0683	55,0685	0,0002			
0,21	A1	40,2912	40,2920	0,0008	3,0952		
0,21	A2	40,2925	40,2931	0,0006	2,1429		
0,21	A3	40,2925	40,2931	0,0006	2,1429		
	KE1	3,0648	3,0650	0,0002	0,0002	2,67	%95 Etil Alkol 40°C 10 GÜN
	KE2	3,0519	3,0521	0,0002			
0,20	E1	3,0406	3,0413	0,0007	2,5000		
0,20	E2	3,0517	3,0525	0,0008	3,0000		
0,20	E3	3,0611	3,0618	0,0007	2,5000		

## EK-3. (Devam) Migrasyon analizi hesaplamaları

Çizelge 3.4. PH45-5 filminin migrasyon analiz sonuçları ve hesaplanması

P-H45-5							
NUM. YÜZEY ALANI(dm <sup>2</sup> )	KOD	D(g)	DN(g)	DN-D	*SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	ORTALAMA SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	KOŞUL
	KD1	45,1221	45,1222	0,0001	0,0001	2,50	Distile Su 40°C10 GÜN
	KD2	52,2331	52,2333	0,0002			
0,26	D1	42,5674	42,5681	0,0007	2,1154		
0,26	D2	44,4644	44,4652	0,0008	2,5000		
0,26	D3	39,9096	39,9108	0,0012	2,8846		
	KA1	44,0645	44,0646	0,0001	0,00015	3,13	%3 Asetik Asit 40°C 10 GÜN
	KA2	55,0683	55,0685	0,0002			
0,24	A1	51,5522	51,5533	0,0011	3,9583		
0,24	A2	55,6339	55,6347	0,0008	2,7083		
0,24	A3	56,2215	56,2223	0,0008	2,7083		
	KE1	3,0648	3,0650	0,0002	0,0002	2,95	%95 Etil Alkol 40°C 10 GÜN
	KE2	3,0519	3,0521	0,0002			
0,26	E1	3,0411	3,0421	0,0010	3,0769		
0,26	E2	3,0615	3,0625	0,0010	3,0769		
0,26	E3	3,0224	3,0233	0,0009	2,6923		

## EK-3. (Devam) Migrasyon analizi hesaplamaları

Çizelge 3.5. PH45-10 filminin migrasyon analiz sonuçları ve hesaplanması

P-H45-10							
NUM. YÜZEY ALANI(dm <sup>2</sup> )	KOD	D(g)	DN(g)	DN-D	*SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	ORTALAMA SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	KOŞUL
	KD1	45,1221	45,1222	0,0001	0,0001	3,54	Distile Su 40°C10 GÜN
	KD2	52,2331	52,2333	0,0002			
0,24	D1	55,8976	55,8986	0,0010	3,5417		
0,24	D2	52,3454	52,3465	0,0011	3,9583		
0,24	D3	47,0987	47,0996	0,0009	3,1250		
	KA1	44,0645	44,0646	0,0001	0,00015	3,54	%3 Asetik Asit 40°C 10 GÜN
	KA2	55,0683	55,0685	0,0002			
0,24	A1	3,0687	3,0697	0,0010	3,5417		
0,24	A2	3,0614	3,0625	0,0011	3,9583		
0,24	A3	3,0477	3,0486	0,0009	3,1250		
	KE1	3,0648	3,0650	0,0002	0,0002	3,61	%95 Etil Alkol 40°C 10 GÜN
	KE2	3,0519	3,0521	0,0002			
0,24	E1	3,0534	3,0545	0,0011	3,7500		
0,24	E2	3,0545	3,0556	0,0011	3,7500		
0,24	E3	3,0467	3,0477	0,0010	3,3333		

## EK-3. (Devam) Migrasyon analizi hesaplamaları

Çizelge 3.6. PB59-1 filminin migrasyon analiz sonuçları ve hesaplanması

P-B59-1							
NUM. YÜZEY ALANI(dm <sup>2</sup> )	KOD	D(g)	DN(g)	DN-D	*SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	ORTALAMA SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	KOŞUL
	KD1	45,1221	45,1222	0,0001	0,0001	2,65	Distile Su 40°C10 GÜN
	KD2	52,2331	52,2333	0,0002			
0,27	D1	60,6928	60,6936	0,0008	2,4074		
0,27	D2	62,7132	62,7144	0,0012	2,5926		
0,27	D3	48,0908	48,0921	0,0013	2,9630		
	KA1	44,0645	44,0646	0,0001	0,00015	2,63	%3 Asetik Asit 40°C 10 GÜN
	KA2	55,0683	55,0685	0,0002			
0,26	A1	52,5384	52,5393	0,0009	2,8846		
0,26	A2	55,4444	55,4453	0,0009	2,8846		
0,26	A3	44,0907	44,0914	0,0007	2,1154		
	KE1	3,0648	3,0650	0,0002	0,0002	2,72	%95 Etil Alkol 40°C 10 GÜN
	KE2	3,0519	3,0521	0,0002			
0,27	E1	3,0477	3,0485	0,0008	2,2222		
0,27	E2	3,0465	3,0475	0,0010	2,9630		
0,27	E3	3,0568	3,0578	0,0010	2,9630		

## EK-3. (Devam) Migrasyon analizi hesaplamaları

Çizelge 3.7. PB59-3 filminin migrasyon analiz sonuçları ve hesaplanması

P-B59-3							
NUM. YÜZEY ALANI(dm <sup>2</sup> )	KOD	D(g)	DN(g)	DN-D	*SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	ORTALAMA SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	KOŞUL
	KD1	45,1221	45,1222	0,0001	0,0001	2,78	Distile Su 40°C10 GÜN
	KD2	52,2331	52,2333	0,0002			
0,15	D1	62,1947	62,1953	0,0006	3,0000		
0,15	D2	54,1567	54,1573	0,0006	3,0000		
0,15	D3	62,3456	62,3461	0,0005	2,3333		
	KA1	44,0645	44,0646	0,0001	0,00015	2,65	%3 Asetik Asit 40°C 10 GÜN
	KA2	55,0683	55,0685	0,0002			
0,17	A1	62,1907	62,1913	0,0006	2,6471		
0,17	A2	61,2678	61,2684	0,0006	2,6471		
0,17	A3	43,0778	43,0784	0,0006	2,6471		
	KE1	3,0648	3,0650	0,0002	0,0002	3,11	%95 Etil Alkol 40°C 10 GÜN
	KE2	3,0519	3,0521	0,0002			
0,15	E1	3,0464	3,0471	0,0007	3,3333		
0,15	E2	3,0475	3,0482	0,0007	3,3333		
0,15	E3	3,0479	3,0485	0,0006	2,6667		

## EK-3. (Devam) Migrasyon analizi hesaplamaları

Çizelge 3.8. PB59-5 filminin migrasyon analiz sonuçları ve hesaplanması

P-B59-5							
NUM. YÜZEY ALANI(dm <sup>2</sup> )	KOD	D(g)	DN(g)	DN-D	*SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	ORTALAMA SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	KOŞUL
	KD1	45,1221	45,1222	0,0001	0,0001	4,57	Distile Su 40°C10 GÜN
	KD2	52,2331	52,2333	0,0002			
0,23	D1	45,9581	45,9594	0,0013	5,0000		
0,23	D2	44,7679	44,7691	0,0012	4,5652		
0,23	D3	55,9588	55,9599	0,0011	4,1304		
	KA1	44,0645	44,0646	0,0001	0,00015	4,13	%3 Asetik Asit 40°C 10 GÜN
	KA2	55,0683	55,0685	0,0002			
0,23	A1	44,6423	44,6433	0,0010	3,6957		
0,23	A2	46,7513	46,7524	0,0011	4,1304		
0,23	A3	44,4415	44,4427	0,0012	4,5652		
	KE1	3,0648	3,0650	0,0002	0,0002	3,60	%95 Etil Alkol 40°C 10 GÜN
	KE2	3,0519	3,0521	0,0002			
0,25	E1	3,0567	3,0578	0,0011	3,6000		
0,25	E2	3,0561	3,0573	0,0012	4,0000		
0,25	E3	3,0571	3,0581	0,0010	3,2000		

## EK-3. (Devam) Migrasyon analizi hesaplamaları

Çizelge 3.9. PB59-10 filminin migrasyon analiz sonuçları ve hesaplanması

P-B59-10							
NUM. YÜZEY ALANI(dm <sup>2</sup> )	KOD	D(g)	DN(g)	DN-D	*SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	ORTALAMA SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	KOŞUL
P-B59-10	KD1	45,1221	45,1222	0,0001	0,0001	5,39	Distile Su 40°C10 GÜN
	KD2	52,2331	52,2333	0,0002			
0,17	D1	55,1173	55,1184	0,0011	5,5882		
0,17	D2	53,1385	53,1396	0,0011	5,5882		
0,17	D3	55,1466	55,1476	0,0010	5,0000		
	KA1	44,0645	44,0646	0,0001	0,00015	5,63	%3 Asetik Asit 40°C 10 GÜN
	KA2	55,0683	55,0685	0,0002			
0,24	A1	43,7665	43,7679	0,0014	5,2083		
0,24	A2	56,8774	56,8789	0,0015	5,6250		
0,24	A3	50,8996	50,9012	0,0016	6,0417		
	KE1	3,0648	3,0650	0,0002	0,0002	4,86	%95 Etil Alkol 40°C 10 GÜN
	KE2	3,0519	3,0521	0,0002			
0,24	E1	3,0523	3,0536	0,0013	4,5833		
0,24	E2	3,0433	3,0447	0,0014	5,0000		
0,24	E3	3,0567	3,0581	0,0014	5,0000		



## EK-3. (Devam) Migrasyon analizi hesaplamaları

Çizelge 3.10. PM24-1 filminin migrasyon analiz sonuçları ve hesaplanması

P-M24-1							
NUM. YÜZEY ALANI(dm <sup>2</sup> )	KOD	D(g)	DN(g)	DN-D	*SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	ORTALAMA SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	KOŞUL
	KD1	45,1221	45,1222	0,0001	0,0001	1,23	Distile Su 40°C10 GÜN
	KD2	52,2331	52,2333	0,0002			
0,23	D1	45,3242	45,3246	0,0004	1,0870		
0,23	D2	47,6578	47,6582	0,0004	1,0870		
0,23	D3	45,6447	45,6452	0,0005	1,5217		
	KA1	44,0645	44,0646	0,0001	0,0001	1,93	%3 Asetik Asit 40°C 10 GÜN
	KA2	55,0683	55,0685	0,0002			
0,25	A1	43,3472	43,3478	0,0006	1,8000		
0,25	A2	52,3542	52,3549	0,0007	2,2000		
0,25	A3	47,9887	47,9893	0,0006	1,8000		
	KE1	3,0648	3,0650	0,0002	0,0002	2,40	%95 Etil Alkol 40°C 10 GÜN
	KE2	3,0519	3,0521	0,0002			
0,25	E1	3,0461	3,0469	0,0008	2,4000		
0,25	E2	3,0416	3,0424	0,0008	2,4000		
0,25	E3	3,0571	3,0579	0,0008	2,4000		

## EK-3. (Devam) Migrasyon analizi hesaplamaları

Çizelge 3.11. PM24-3 filminin migrasyon analiz sonuçları ve hesaplanması

P-M24-3							
NUM. YÜZEY ALANI(dm <sup>2</sup> )	KOD	D(g)	DN(g)	DN-D	*SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	ORTALAMA SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	KOŞUL
	KD1	45,1221	45,1222	0,0001	0,0001	1,44	Distile Su 40°C10 GÜN
	KD2	52,2331	52,2333	0,0002			
0,22	D1	50,2184	50,2188	0,0004	1,1364		
0,22	D2	55,2257	55,2262	0,0005	1,5909		
0,22	D3	47,4186	47,4191	0,0005	1,5909		
	KA1	44,0645	44,0646	0,0001	0,00015		
	KA2	55,0683	55,0685	0,0002			
0,21	A1	56,1416	56,1422	0,0006	2,1429		
0,21	A2	54,4409	54,4414	0,0005	1,6667		
0,21	A3	46,2519	46,2525	0,0006	2,1429		
	KE1	3,0648	3,0650	0,0002	0,0002	2,54	%95 Etil Alkol 40°C 10 GÜN
	KE2	3,0519	3,0521	0,0002			
0,21	E1	3,0473	3,0480	0,0007	2,3810		
0,21	E2	3,4461	3,4469	0,0008	2,8571		
0,21	E3	3,0468	3,0475	0,0007	2,3810		

## EK-3. (Devam) Migrasyon analizi hesaplamaları

Çizelge 3.12. PM24-5 filminin migrasyon analiz sonuçları ve hesaplanması

P-M24-5							
NUM. YÜZEY ALANI(dm <sup>2</sup> )	KOD	D(g)	DN(g)	DN-D	*SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	ORTALAMA SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	KOŞUL
	KD1	45,1221	45,1222	0,0001	0,0001	1,73	Distile Su 40°C10 GÜN
	KD2	52,2331	52,2333	0,0002			
0,27	D1	47,7455	47,7461	0,0006	1,6667		
0,27	D2	53,5523	53,5529	0,0006	1,6667		
0,27	D3	47,7453	47,7462	0,0009	1,8519		
	KA1	44,0645	44,0646	0,0001	0,0001		
	KA2	55,0683	55,0685	0,0002			
0,24	A1	48,3675	48,3682	0,0007	2,2917		
0,24	A2	56,7873	56,7880	0,0007	2,2917		
0,24	A3	48,6698	48,6704	0,0006	1,8750		
	KE1	3,0648	3,0650	0,0002	0,0002	2,72	%95 Etil Alkol 40°C 10 GÜN
	KE2	3,0519	3,0521	0,0002			
0,27	E1	3,0479	3,0488	0,0009	2,5926		
0,27	E2	3,0525	3,0535	0,0010	2,9630		
0,27	E3	3,0479	3,0488	0,0009	2,5926		

## EK-3. (Devam) Migrasyon analizi hesaplamaları

Çizelge 3.13. PM24-10 filminin migrasyon analiz sonuçları ve hesaplanması

P-M24-10							
NUM. YÜZEY ALANI(dm <sup>2</sup> )	KOD	D(g)	DN(g)	DN-D	*SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	ORTALAMA SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	KOŞUL
	KD1	45,1221	45,1222	0,0001	0,0001	2,28	Distile Su 40°C10 GÜN
	KD2	52,2331	52,2333	0,0002			
0,27	D1	47,1445	47,1452	0,0007	2,0370		
0,27	D2	51,5432	51,5440	0,0008	2,4074		
0,27	D3	47,1445	47,1453	0,0008	2,4074		
	KA1	44,0645	44,0646	0,0001	0,0001		
	KA2	55,0683	55,0685	0,0002			
0,24	A1	44,4317	44,4325	0,0008	2,7083		
0,24	A2	54,1441	54,1449	0,0008	2,7083		
0,24	A3	44,4476	44,4483	0,0007	2,2917		
	KE1	3,0648	3,0650	0,0002	0,0002	2,90	%95 Etil Alkol 40°C 10 GÜN
	KE2	3,0519	3,0521	0,0002			
0,23	E1	3,0475	3,0484	0,0009	3,0435		
0,23	E2	3,0577	3,0586	0,0009	3,0435		
0,23	E3	3,0565	3,0573	0,0008	2,6087		

## EK-3. (Devam) Migrasyon analizi hesaplamaları

Çizelge 3.14. PM32-1 filminin migrasyon analiz sonuçları ve hesaplanması

P-M32-1							
NUM. YÜZEY ALANI(dm <sup>2</sup> )	KOD	D(g)	DN(g)	DN-D	*SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	ORTALAMA SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	KOŞUL
	KD1	45,1221	45,1222	0,0001	0,0001	2,10	Distile Su 40°C10 GÜN
	KD2	52,2331	52,2333	0,0002			
0,27	D1	51,1449	51,1457	0,0008	2,4074		
0,27	D2	54,6117	54,6124	0,0007	2,0370		
0,27	D3	47,1457	47,1467	0,0010	1,8519		
	KA1	44,0645	44,0646	0,0001	0,0001		
	KA2	55,0683	55,0685	0,0002			
0,25	A1	50,4021	50,4029	0,0008	2,6000		
0,25	A2	55,3498	55,3505	0,0007	2,2000		
0,25	A3	49,4114	49,4121	0,0007	2,2000		
	KE1	3,0648	3,0650	0,0002	0,0002	2,22	%95 Etil Alkol 40°C 10 GÜN
	KE2	3,0519	3,0521	0,0002			
0,27	E1	3,0561	3,0569	0,0008	2,2222		
0,27	E2	3,0547	3,0555	0,0008	2,2222		
0,27	E3	3,0413	3,0421	0,0008	2,2222		

## EK-3. (Devam) Migrasyon analizi hesaplamaları

Çizelge 3.15. PM32-3 filminin migrasyon analiz sonuçları ve hesaplanması

P-M32-3							
NUM. YÜZEY ALANI(dm <sup>2</sup> )	KOD	D(g)	DN(g)	DN-D	*SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	ORTALAMA SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	KOŞUL
	KD1	45,1221	45,1222	0,0001	0,0001	2,16	Distile Su 40°C10 GÜN
	KD2	52,2331	52,2333	0,0002			
0,27	D1	48,5774	48,5781	0,0007	2,0370		
0,27	D2	55,6112	55,6119	0,0007	2,0370		
0,27	D3	47,8116	47,8124	0,0008	2,4074		
	KA1	44,0645	44,0646	0,0001	0,0001	2,50	%3 Asetik Asit 40°C 10 GÜN
	KA2	55,0683	55,0685	0,0002			
0,26	A1	44,0054	44,0061	0,0007	2,1154		
0,26	A2	54,1456	54,1464	0,0008	2,5000		
0,26	A3	48,5419	48,5428	0,0009	2,8846		
	KE1	3,0648	3,0650	0,0002	0,0002	2,79	%95 Etil Alkol 40°C 10 GÜN
	KE2	3,0519	3,0521	0,0002			
0,26	E1	3,0561	3,0571	0,0010	3,0769		
0,26	E2	3,0512	3,0521	0,0009	2,6923		
0,26	E3	3,0562	3,0571	0,0009	2,6154		

## EK-3. (Devam) Migrasyon analizi hesaplamaları

Çizelge 3.16. PM32-3 filminin migrasyon analiz sonuçları ve hesaplanması

P-M32-5							
NUM. YÜZEY ALANI(dm <sup>2</sup> )	KOD	D(g)	DN(g)	DN-D	*SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	ORTALAMA SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	KOŞUL
	KD1	45,1221	45,1222	0,0001	0,0001	2,22	Distile Su 40°C10 GÜN
	KD2	52,2331	52,2333	0,0002			
0,21	D1	47,0844	47,0850	0,0006	2,1429		
0,21	D2	56,4373	56,4379	0,0006	2,1429		
0,21	D3	50,1139	50,1148	0,0009	2,3810		
	KA1	44,0645	44,0646	0,0001	0,0001	2,62	%3 Asetik Asit 40°C 10 GÜN
	KA2	55,0683	55,0685	0,0002			
0,21	A1	54,1141	54,1148	0,0007	2,6190		
0,21	A2	55,1153	55,1160	0,0007	2,6190		
0,21	A3	52,8741	52,8748	0,0007	2,6190		
	KE1	3,0648	3,0650	0,0002	0,0002	2,86	%95 Etil Alkol 40°C 10 GÜN
	KE2	3,0519	3,0521	0,0002			
0,21	E1	3,0651	3,0659	0,0008	2,8571		
0,21	E2	3,0549	3,0557	0,0008	2,8571		
0,21	E3	3,0542	3,0550	0,0008	2,8571		

## EK-3. (Devam) Migrasyon analizi hesaplamaları

Çizelge 3.17. PM32-10 filminin migrasyon analiz sonuçları ve hesaplanması

P-M32-10							
NUM. YÜZEY ALANI(dm <sup>2</sup> )	KOD	D(g)	DN(g)	DN-D	*SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	ORTALAMA SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	KOŞUL
	KD1	45,1221	45,1222	0,0001	0,0001	4,21	Distile Su 40°C10 GÜN
	KD2	52,2331	52,2333	0,0002			
0,21	D1	50,3301	50,3311	0,0010	4,0476		
0,21	D2	53,8767	53,8778	0,0011	4,5238		
0,21	D3	50,4520	50,4530	0,0010	4,0476		
	KA1	44,0645	44,0646	0,0001	0,0001		
	KA2	55,0683	55,0685	0,0002			
0,21	A1	50,2064	50,2076	0,0012	5,0000		
0,21	A2	55,4226	55,4236	0,0010	4,0476		
0,21	A3	50,6160	50,6171	0,0011	4,5238		
	KE1	3,0648	3,0650	0,0002	0,0002	3,17	%95 Etil Alkol 40°C 10 GÜN
	KE2	3,0519	3,0521	0,0002			
0,21	E1	3,0636	3,0644	0,0008	2,8571		
0,21	E2	3,0544	3,0553	0,0009	3,3333		
0,21	E3	3,0538	3,0547	0,0009	3,3333		



## EK-3. (Devam) Migrasyon analizi hesaplamaları

Çizelge 3.18. PM8-1 filminin migrasyon analiz sonuçları ve hesaplanması

P-M8-1							
NUM. YÜZEY ALANI(dm <sup>2</sup> )	KOD	D(g)	DN(g)	DN-D	*SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	ORTALAMA SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	KOŞUL
	KD1	45,1221	45,1222	0,0001	0,0001	1,67	Distile Su 40°C10 GÜN
	KD2	52,2331	52,2333	0,0002			
0,25	D1	39,6885	39,6891	0,0006	1,8000		
0,25	D2	48,4387	48,4392	0,0005	1,4000		
0,25	D3	50,5638	50,5644	0,0006	1,8000		
	KA1	44,0645	44,0646	0,0001	0,0001		
	KA2	55,0683	55,0685	0,0002			
0,25	A1	44,7285	44,7292	0,0007	2,2000		
0,25	A2	49,6654	49,6662	0,0008	2,6000		
0,25	A3	42,3397	42,3403	0,0006	1,8000		
	KE1	3,0648	3,0650	0,0002	0,0002	2,13	%95 Etil Alkol 40°C 10 GÜN
	KE2	3,0519	3,0521	0,0002			
0,25	E1	3,0462	3,0469	0,0007	2,0000		
0,25	E2	3,0567	3,0574	0,0007	2,0000		
0,25	E3	3,0599	3,0607	0,0008	2,4000		

## EK-3. (Devam) Migrasyon analizi hesaplamaları

Çizelge 3.19. PM8-3 filminin migrasyon analiz sonuçları ve hesaplanması

P-M8-3							
NUM. YÜZEY ALANI(dm <sup>2</sup> )	KOD	D(g)	DN(g)	DN-D	*SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	ORTALAMA SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	KOŞUL
	KD1	45,1221	45,1222	0,0001	0,0001	2,07	Distile Su 40°C10 GÜN
	KD2	52,2331	52,2333	0,0002			
0,25	D1	44,5928	44,5935	0,0007	2,2000		
0,25	D2	54,3220	54,3226	0,0006	1,8000		
0,25	D3	54,1987	54,1994	0,0007	2,2000		
	KA1	44,0645	44,0646	0,0001	0,0001		
	KA2	55,0683	55,0685	0,0002			
0,26	A1	50,6204	50,6212	0,0008	2,5000		
0,26	A2	45,6887	45,6894	0,0007	2,1154		
0,26	A3	55,3219	55,3227	0,0008	2,5000		
	KE1	3,0648	3,0650	0,0002	0,0002	2,40	%95 Etil Alkol 40°C 10 GÜN
	KE2	3,0519	3,0521	0,0002			
0,25	E1	3,0444	3,0452	0,0008	2,4000		
0,25	E2	3,0458	3,0467	0,0009	2,8000		
0,25	E3	3,0611	3,0618	0,0007	2,0000		

## EK-3. (Devam) Migrasyon analizi hesaplamaları

Çizelge 3.20. PM8-5 filminin migrasyon analiz sonuçları ve hesaplanması

P-M8-5							
NUM. YÜZEY ALANI(dm <sup>2</sup> )	KOD	D(g)	DN(g)	DN-D	*SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	ORTALAMA SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	KOŞUL
	KD1	45,1221	45,1222	0,0001	0,0001	2,13	Distile Su 40°C10 GÜN
	KD2	52,2331	52,2333	0,0002			
0,25	D1	44,3219	44,3227	0,0008	2,6000		
0,25	D2	56,4776	56,4783	0,0007	2,2000		
0,25	D3	41,7521	41,7530	0,0009	1,6000		
	KA1	44,0645	44,0646	0,0001	0,0001	2,60	%3 Asetik Asit 40°C 10 GÜN
	KA2	55,0683	55,0685	0,0002			
0,25	A1	50,9153	50,9161	0,0008	2,6000		
0,25	A2	53,6542	53,6549	0,0007	2,2000		
0,25	A3	54,3378	54,3387	0,0009	3,0000		
	KE1	3,0648	3,0650	0,0002	0,0002	2,93	%95 Etil Alkol 40°C 10 GÜN
	KE2	3,0519	3,0521	0,0002			
0,25	E1	3,0353	3,0363	0,0010	3,2000		
0,25	E2	3,0561	3,0569	0,0008	2,4000		
0,25	E3	3,0517	3,0527	0,0010	3,2000		

## EK-3. (Devam) Migrasyon analizi hesaplamaları

Çizelge 3.21. PM8-10 filminin migrasyon analiz sonuçları ve hesaplanması

P-M8-10							
NUM. YÜZEY ALANI(dm <sup>2</sup> )	KOD	D(g)	DN(g)	DN-D	*SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	ORTALAMA SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	KOŞUL
	KD1	45,1221	45,1222	0,0001	0,0001	4,26	Distile Su 40°C10 GÜN
	KD2	52,2331	52,2333	0,0002			
0,27	D1	49,8430	49,8444	0,0014	4,6296		
0,27	D2	44,1186	44,1199	0,0013	4,2593		
0,27	D3	47,3434	47,3446	0,0012	3,8889		
	KA1	44,0645	44,0646	0,0001	0,0001	4,29	%3 Asetik Asit 40°C 10 GÜN
	KA2	55,0683	55,0685	0,0002			
0,26	A1	45,9889	45,9902	0,0013	4,4231		
0,26	A2	44,0887	44,0899	0,0012	4,0385		
0,26	A3	54,7769	54,7782	0,0013	4,4231		
	KE1	3,0648	3,0650	0,0002	0,0002	4,36	%95 Etil Alkol 40°C 10 GÜN
	KE2	3,0519	3,0521	0,0002			
0,26	E1	3,0438	3,0450	0,0012	3,8462		
0,26	E2	3,0452	3,0466	0,0014	4,6154		
0,26	E3	3,0332	3,0346	0,0014	4,6154		

## EK-3. (Devam) Migrasyon analizi hesaplamaları

Çizelge 3.22. PM40-1 filminin migrasyon analiz sonuçları ve hesaplanması

P-M40-1							
NUM. YÜZEY ALANI(dm <sup>2</sup> )	KOD	D(g)	DN(g)	DN-D	*SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	ORTALAMA SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	KOŞUL
	KD1	45,1221	45,1222	0,0001	0,0001	1,83	Distile Su 40°C10 GÜN
	KD2	52,2331	52,2333	0,0002			
0,30	D1	48,9861	48,9866	0,0005	1,1667		
0,30	D2	44,2457	44,2465	0,0008	2,1667		
0,30	D3	56,8637	56,8645	0,0008	2,1667		
	KA1	44,0645	44,0646	0,0001	0,0001		
	KA2	55,0683	55,0685	0,0002			
0,30	A1	49,5998	49,6006	0,0008	2,1667		
0,30	A2	45,5591	45,5599	0,0008	2,1667		
0,30	A3	56,6641	56,6648	0,0007	1,8333		
	KE1	3,0648	3,0650	0,0002	0,0002	2,26	%95 Etil Alkol 40°C 10 GÜN
	KE2	3,0519	3,0521	0,0002			
0,28	E1	3,0653	3,0661	0,0008	2,1429		
0,28	E2	3,0444	3,0453	0,0009	2,5000		
0,28	E3	3,0653	3,0661	0,0008	2,1429		

## EK-3. (Devam) Migrasyon analizi hesaplamaları

Çizelge 3.23. PM40-3 filminin migrasyon analiz sonuçları ve hesaplanması

P-M40-3							
NUM. YÜZEY ALANI(dm <sup>2</sup> )	KOD	D(g)	DN(g)	DN-D	*SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	ORTALAMA SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	KOŞUL
	KD1	45,1221	45,1222	0,0001	0,0001	1,94	Distile Su 40°C10 GÜN
	KD2	52,2331	52,2333	0,0002			
0,18	D1	44,4032	44,4037	0,0005	1,9444		
0,18	D2	45,3198	45,3203	0,0005	1,9444		
0,18	D3	44,4343	44,4350	0,0007	1,9444		
	KA1	44,0645	44,0646	0,0001	0,0001		
	KA2	55,0683	55,0685	0,0002			
0,19	A1	41,5160	41,5166	0,0006	2,3684		
0,19	A2	44,5987	44,5993	0,0006	2,3684		
0,19	A3	51,6877	51,6882	0,0005	1,8421		
	KE1	3,0648	3,0650	0,0002	0,0002	2,33	%95 Etil Alkol 40°C 10 GÜN
	KE2	3,0519	3,0521	0,0002			
0,20	E1	3,0647	3,0654	0,0007	2,5000		
0,20	E2	3,0498	3,0505	0,0007	2,5000		
0,20	E3	3,0399	3,0405	0,0006	2,0000		

## EK-3. (Devam) Migrasyon analizi hesaplamaları

Çizelge 3.24. PM40-5 filminin migrasyon analiz sonuçları ve hesaplanması

P-M40-5							
NUM. YÜZEY ALANI(dm <sup>2</sup> )	KOD	D(g)	DN(g)	DN-D	*SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	ORTALAMA SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	KOŞUL
	KD1	45,1221	45,1222	0,0001	0,0001	2,06	Distile Su 40°C10 GÜN
	KD2	52,2331	52,2333	0,0002			
0,30	D1	41,8212	41,8219	0,0007	1,8333		
0,30	D2	44,1899	44,1907	0,0008	2,1667		
0,30	D3	52,1214	52,1222	0,0008	2,1667		
	KA1	44,0645	44,0646	0,0001	0,00015		
	KA2	55,0683	55,0685	0,0002			
0,28	A1	50,5593	50,5601	0,0008	2,3214		
0,28	A2	55,5991	55,5999	0,0008	2,3214		
0,28	A3	50,8932	50,8940	0,0008	2,3214		
	KE1	3,0648	3,0650	0,0002	0,0002	2,50	%95 Etil Alkol 40°C 10 GÜN
	KE2	3,0519	3,0521	0,0002			
0,28	E1	3,0318	3,0327	0,0009	2,5000		
0,28	E2	3,0624	3,0633	0,0009	2,5000		
0,28	E3	3,0445	3,0454	0,0009	2,5000		

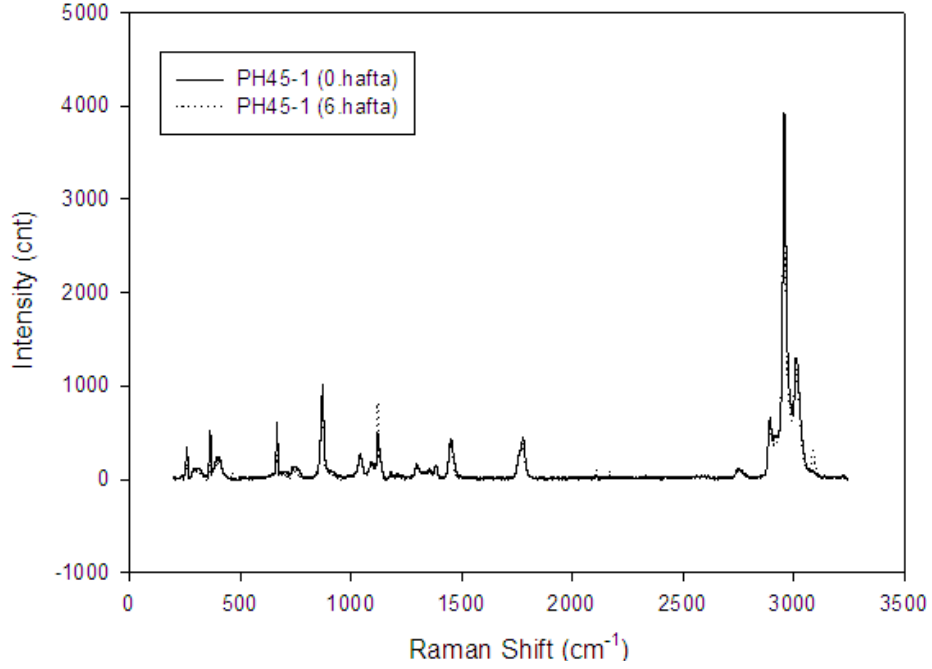
## EK-3. (Devam) Migrasyon analizi hesaplamaları

Çizelge 3.25. PM40-10 filminin migrasyon analiz sonuçları ve hesaplanması

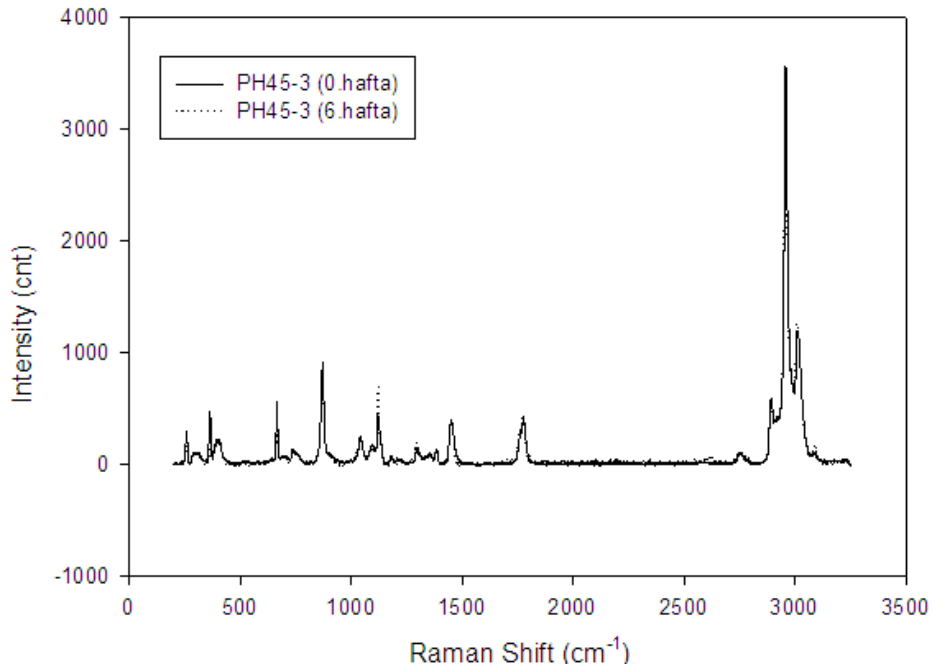
P-M40-10							
NUM. YÜZEY ALANI(dm <sup>2</sup> )	KOD	D(g)	DN(g)	DN-D	*SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	ORTALAMA SONUÇ (mg/dm <sup>2</sup> )	KOŞUL
	KD1	45,1221	45,1222	0,0001	0,0001	2,46	Distile Su 40°C10 GÜN
	KD2	52,2331	52,2333	0,0002			
0,21	D1	50,5598	50,5604	0,0006	2,1429		
0,21	D2	50,6712	50,6719	0,0007	2,6190		
0,21	D3	53,5156	53,5163	0,0007	2,6190		
	KA1	44,0645	44,0646	0,0001	0,0001		
	KA2	55,0683	55,0685	0,0002			
0,21	A1	50,3806	50,3813	0,0007	2,6190		
0,21	A2	50,1788	50,1795	0,0007	2,6190		
0,21	A3	53,4006	53,4014	0,0008	3,0952		
	KE1	3,0648	3,0650	0,0002	0,0002	3,17	%95 Etil Alkol 40°C 10 GÜN
	KE2	3,0519	3,0521	0,0002			
0,20	E1	3,0616	3,0624	0,0008	3,0000		
0,20	E2	3,0504	3,0512	0,0008	3,0000		
0,20	E3	3,0644	3,0653	0,0009	3,5000		



#### EK-4. Raman spektrumları

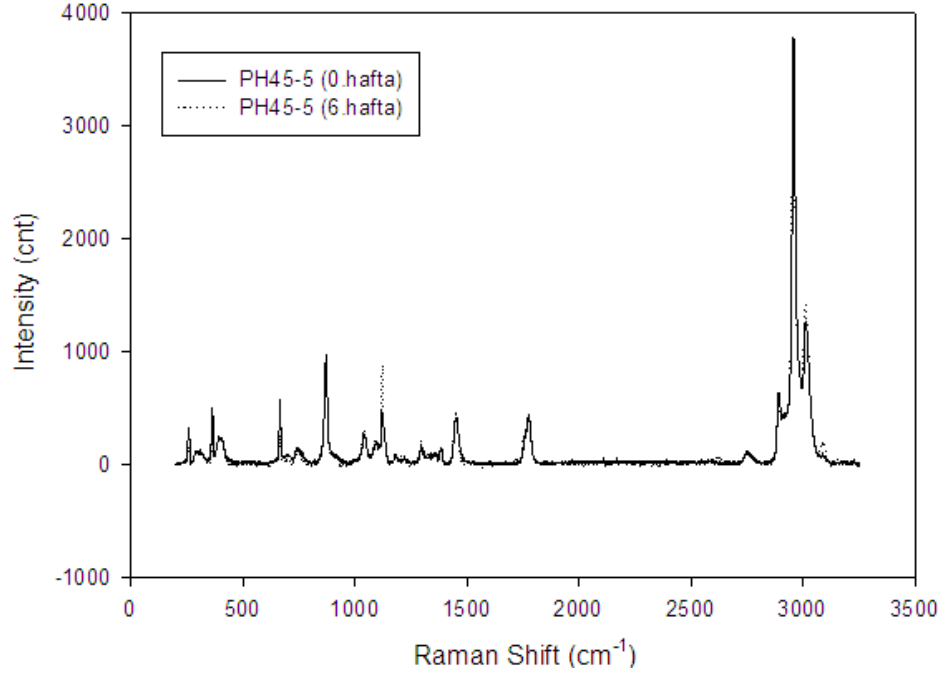


Şekil 4.1. PH45-1 kompozitinin kompostlaştırma öncesi ve 6 hafta sonrası Raman spektrumu

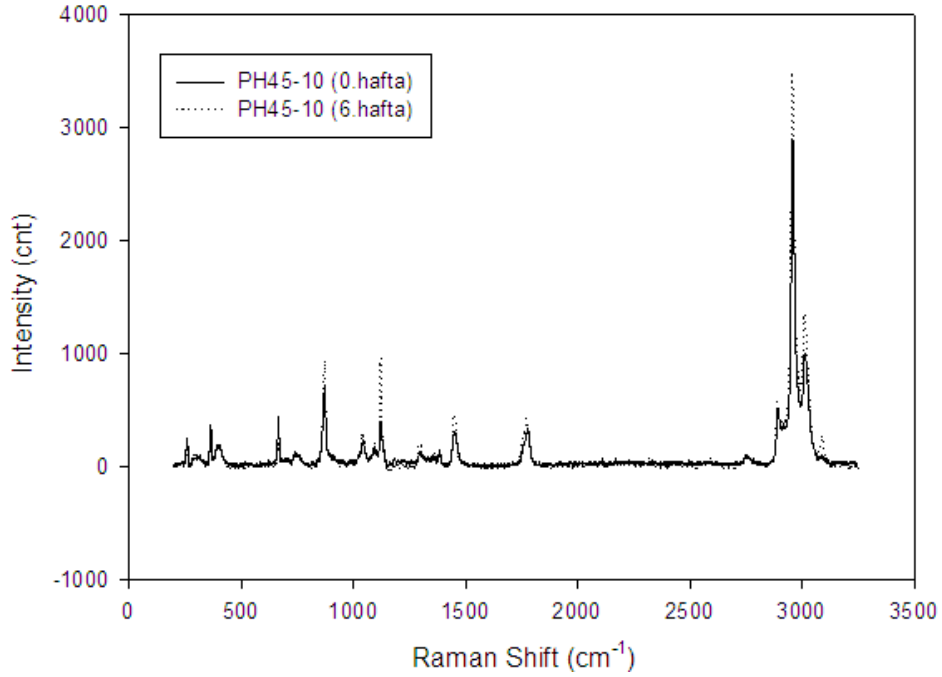


Şekil 4.2. PH45-3 kompozitinin kompostlaştırma öncesi ve 6 hafta sonrası Raman spektrumu

## EK-4. (Devam) Raman spektrumları

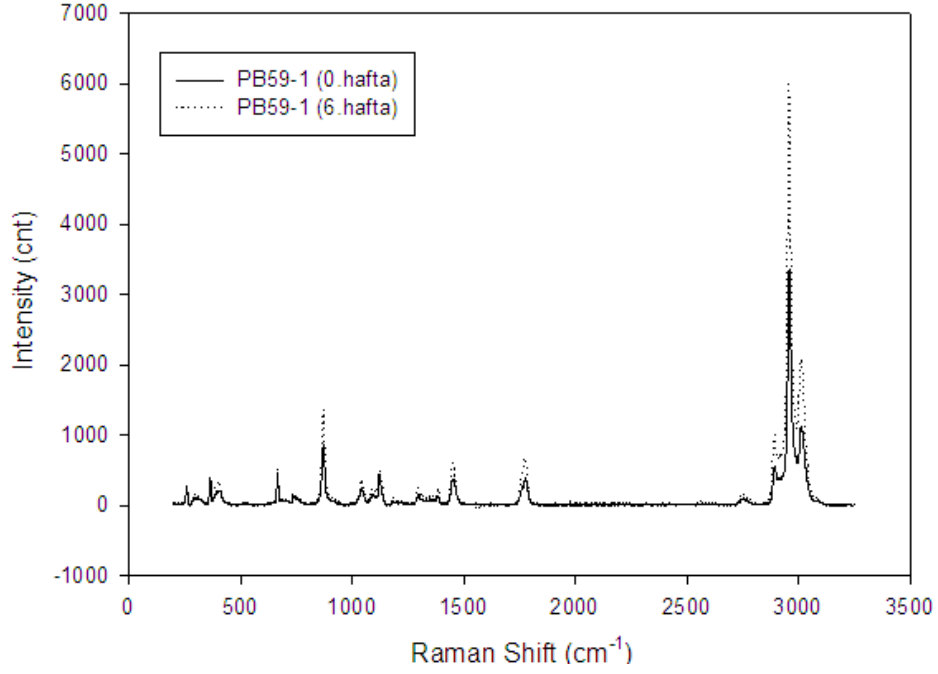


Şekil 4.3. PH45-5 kompozitinin kompostlaştırma öncesi ve 6 hafta sonrası Raman spektrumu

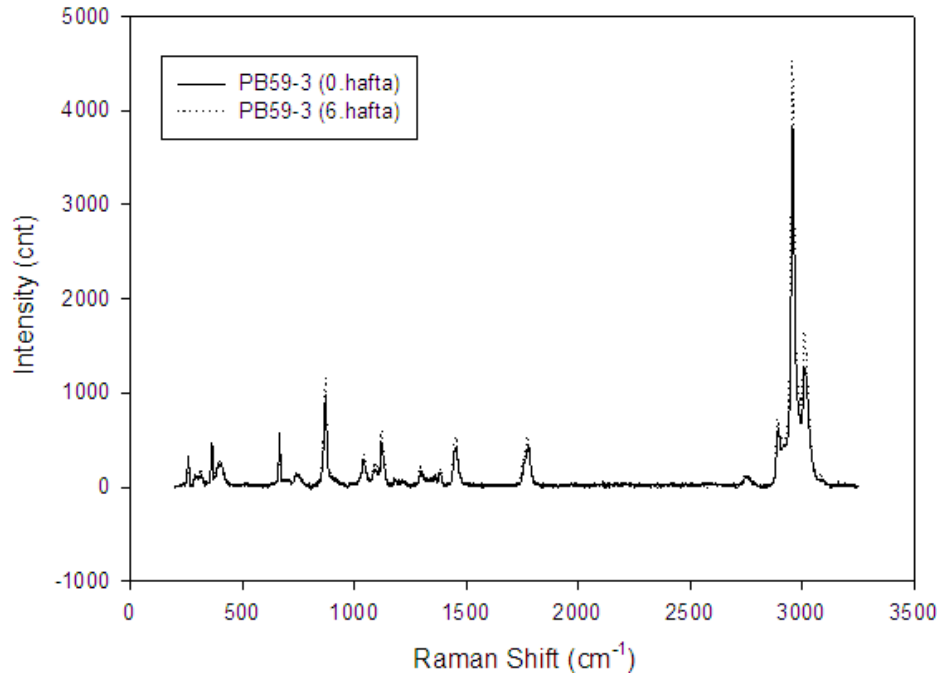


Şekil 4.4. PH45-10 kompozitinin kompostlaştırma öncesi ve 6 hafta sonrası Raman spektrumu

## EK-4. (Devam) Raman spektrumları

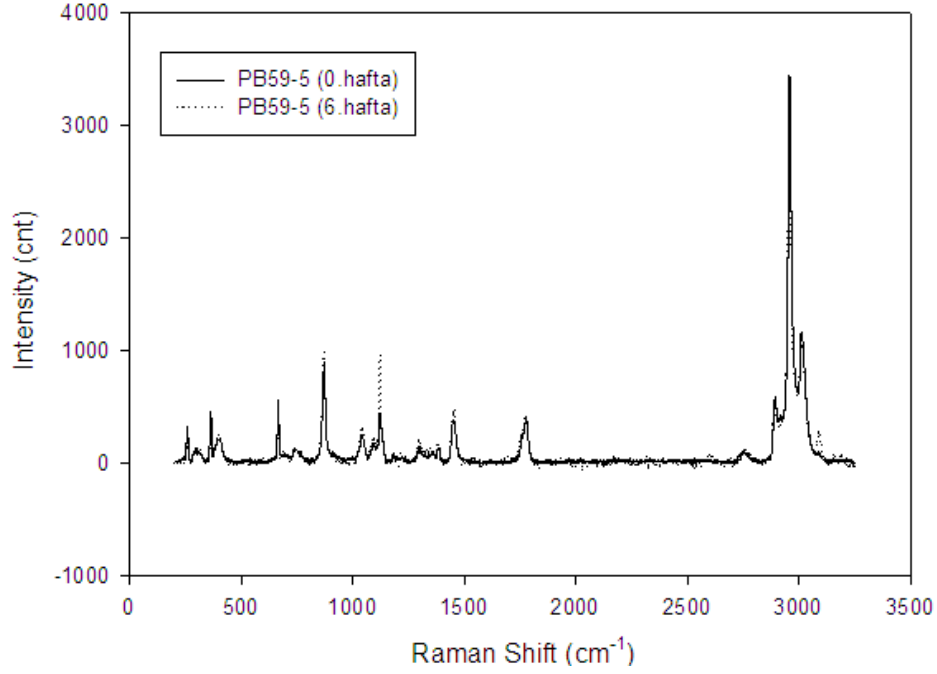


Şekil 4.5. PB59-1 kompozitinin kompostlaştırma öncesi ve 6 hafta sonrası Raman spektrumu

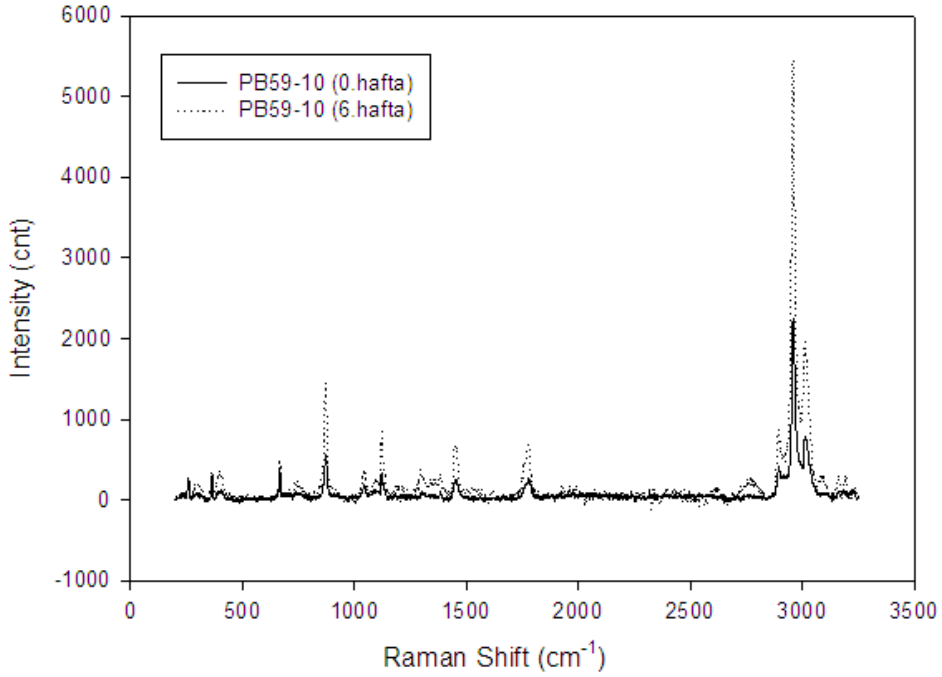


Şekil 4.6. PB59-3 kompozitinin kompostlaştırma öncesi ve 6 hafta sonrası Raman spektrumu

## EK-4. (Devam) Raman spektrumları

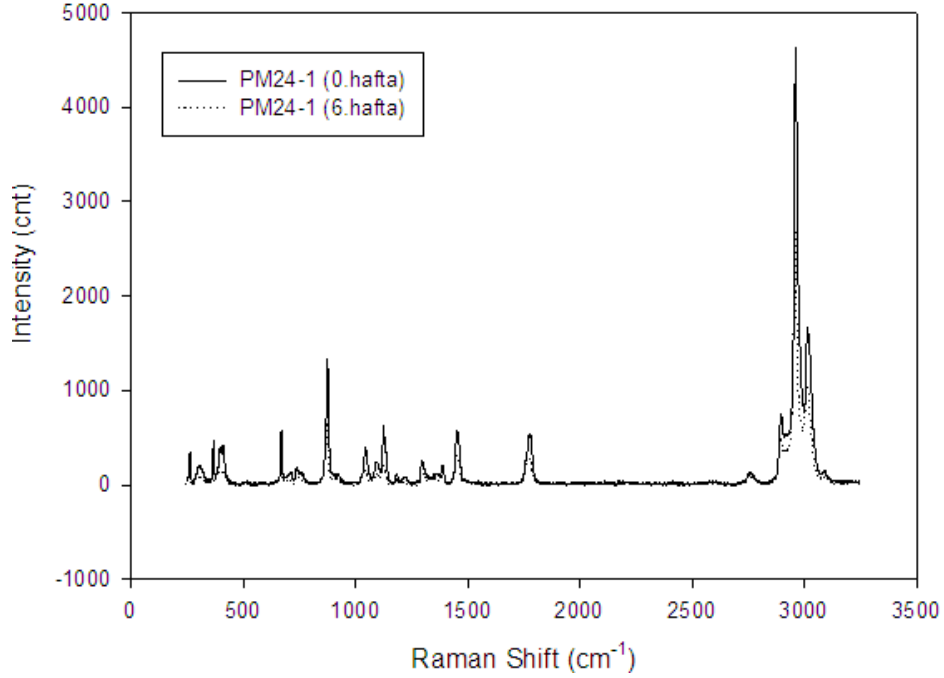


Şekil 4.7. PB59-5 kompozitinin kompostlaştırma öncesi ve 6 hafta sonrası Raman spektrumu

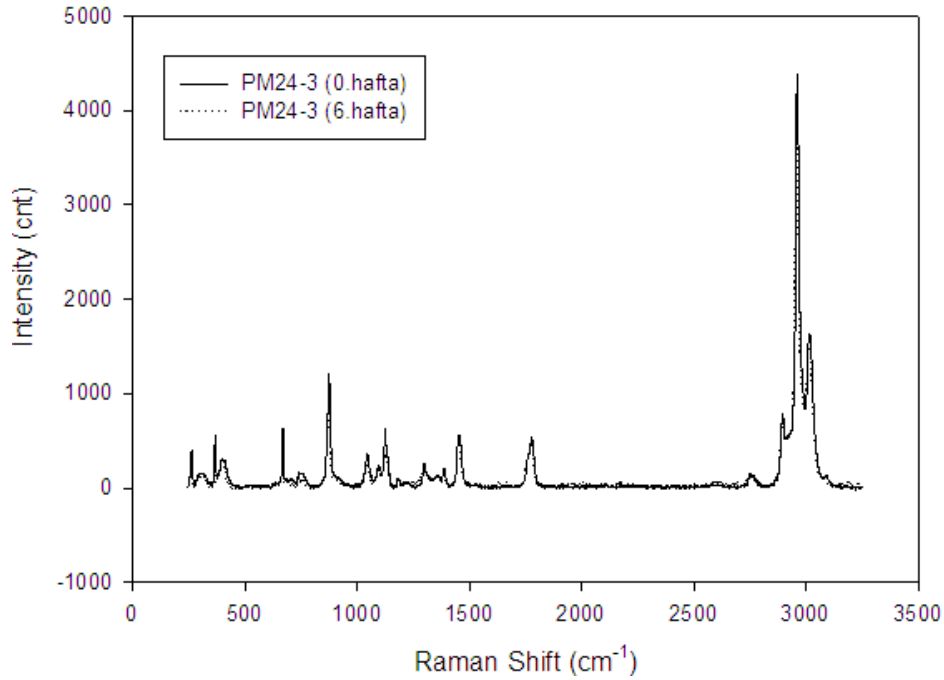


Şekil 4.8. PB59-10 kompozitinin kompostlaştırma öncesi ve 6 hafta sonrası Raman spektrumu

## EK-4. (Devam) Raman spektrumları

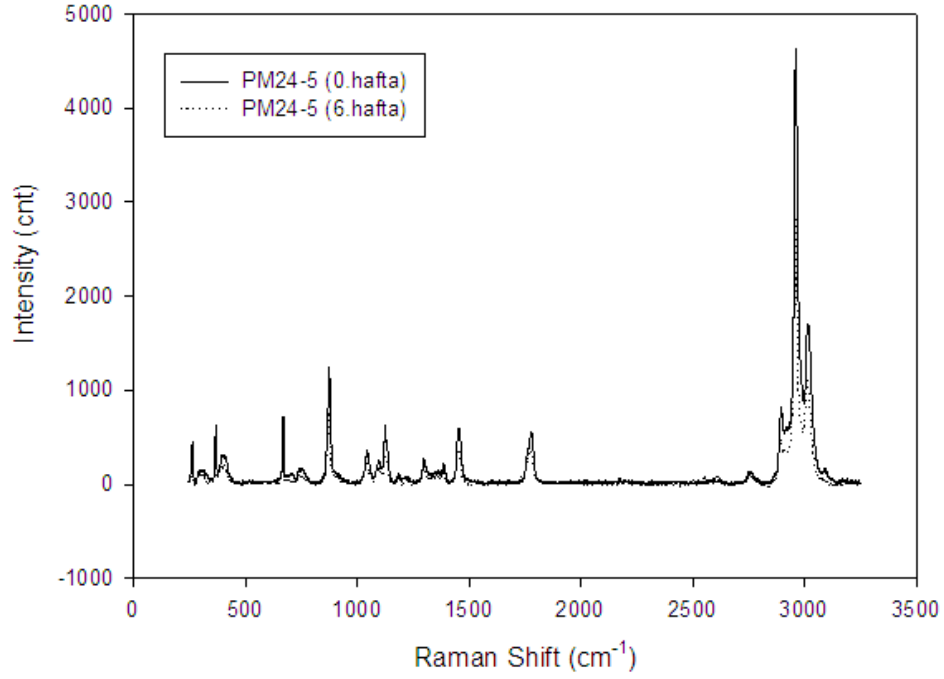


Şekil 4.9. PM24-1 kompozitinin kompostlaştırma öncesi ve 6 hafta sonrası Raman spektrumu

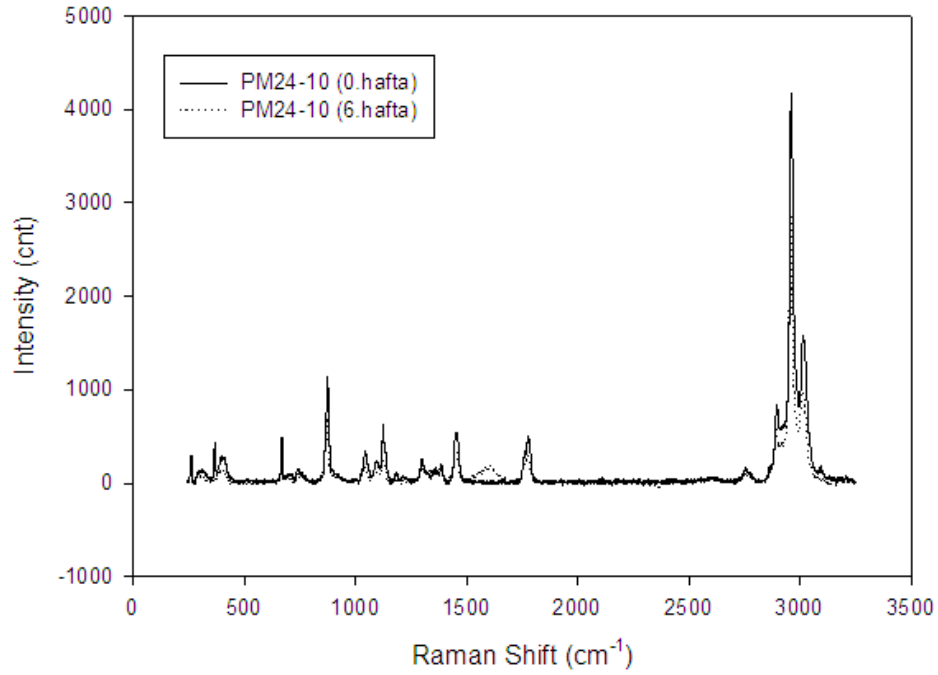


Şekil 4.10. PM24-3 kompozitinin kompostlaştırma öncesi ve 6 hafta sonrası Raman spektrumu

## EK-4. (Devam) Raman spektrumları

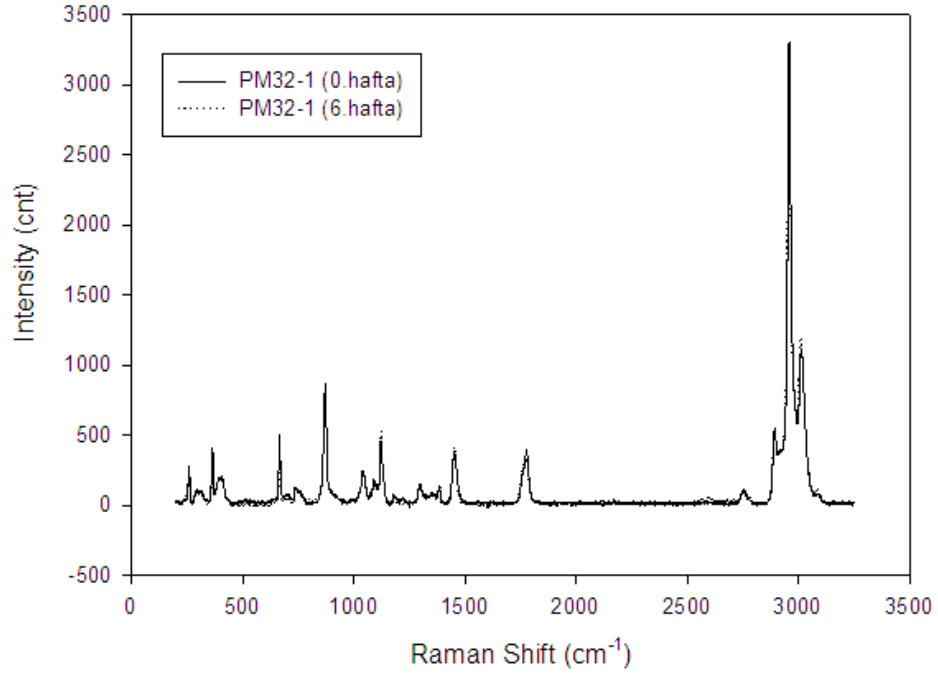


Şekil 4.11. PM24-5 kompozitinin kompostlaştırma öncesi ve 6 hafta sonrası Raman spektrumu

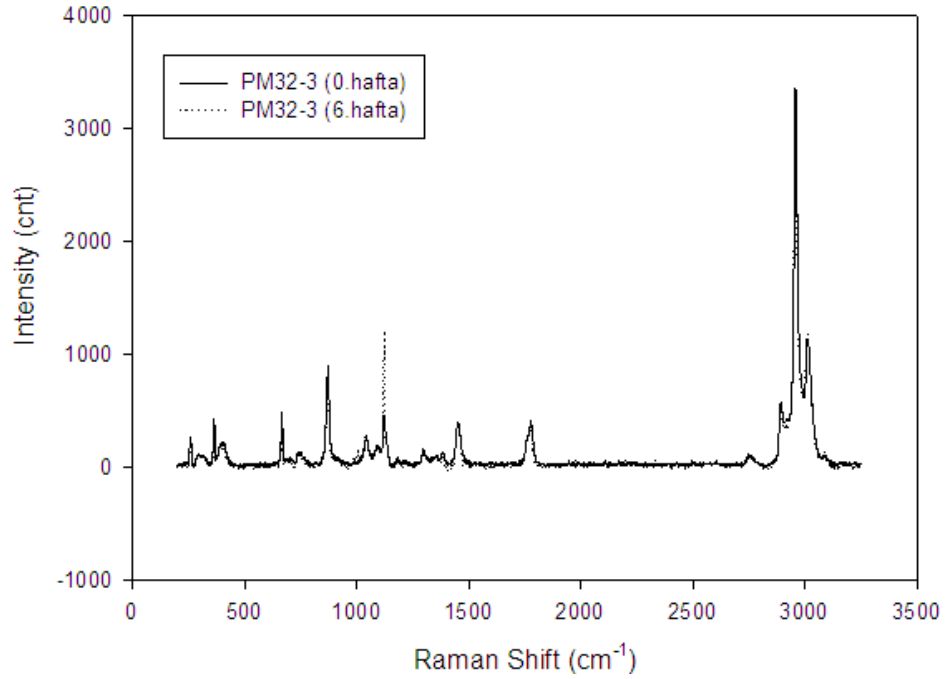


Şekil 4.12. PM24-10 kompozitinin kompostlaştırma öncesi ve 6 hafta sonrası Raman spektrumu

## EK-4. (Devam) Raman spektrumları

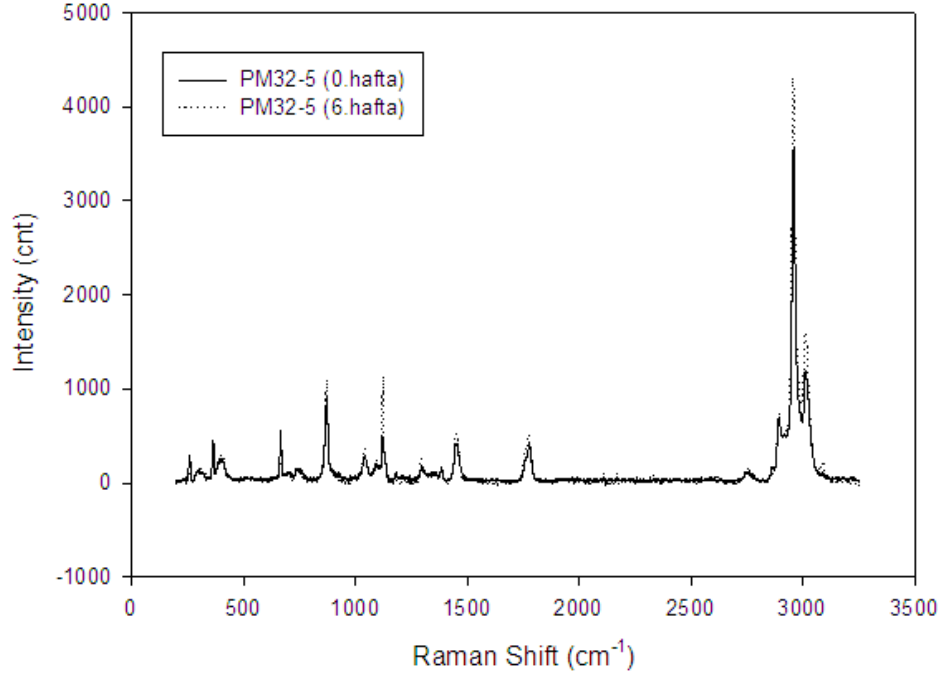


Şekil 4.13. PM32-1 kompozitinin kompostlaştırma öncesi ve 6 hafta sonrası Raman spektrumu

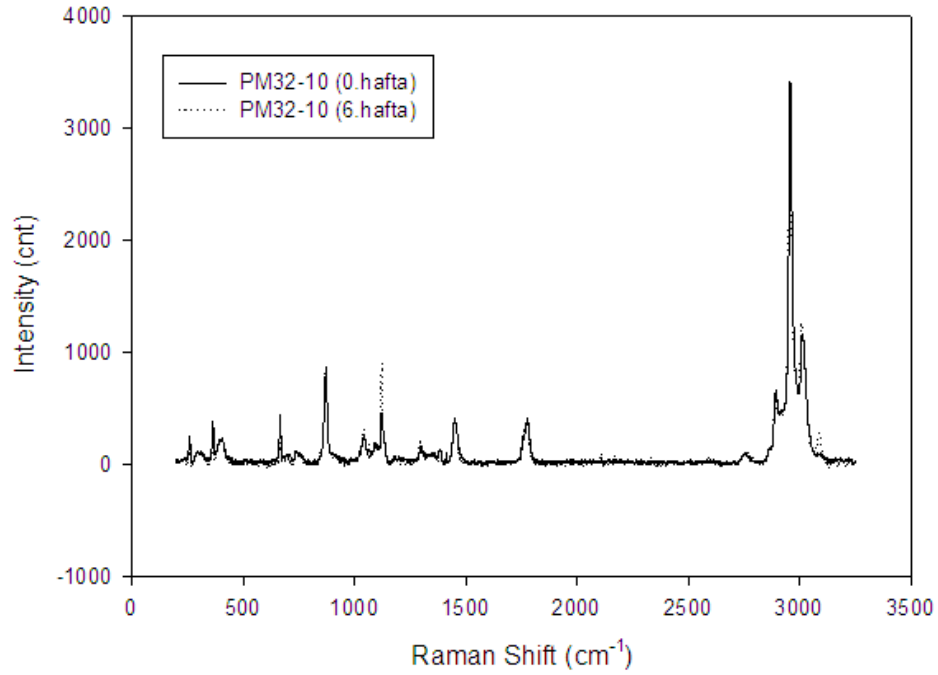


Şekil 4.14. PM32-3 kompozitinin kompostlaştırma öncesi ve 6 hafta sonrası Raman spektrumu

## EK-4. (Devam) Raman spektrumları



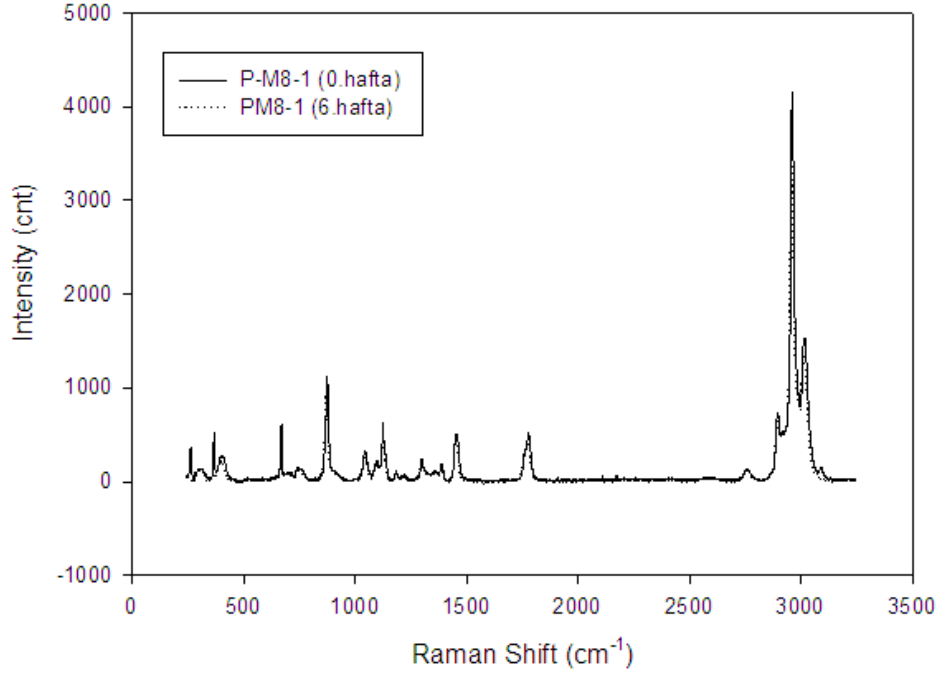
Şekil 4.15. PM32-5 kompozitinin kompostlaştırma öncesi ve 6 hafta sonrası Raman spektrumu



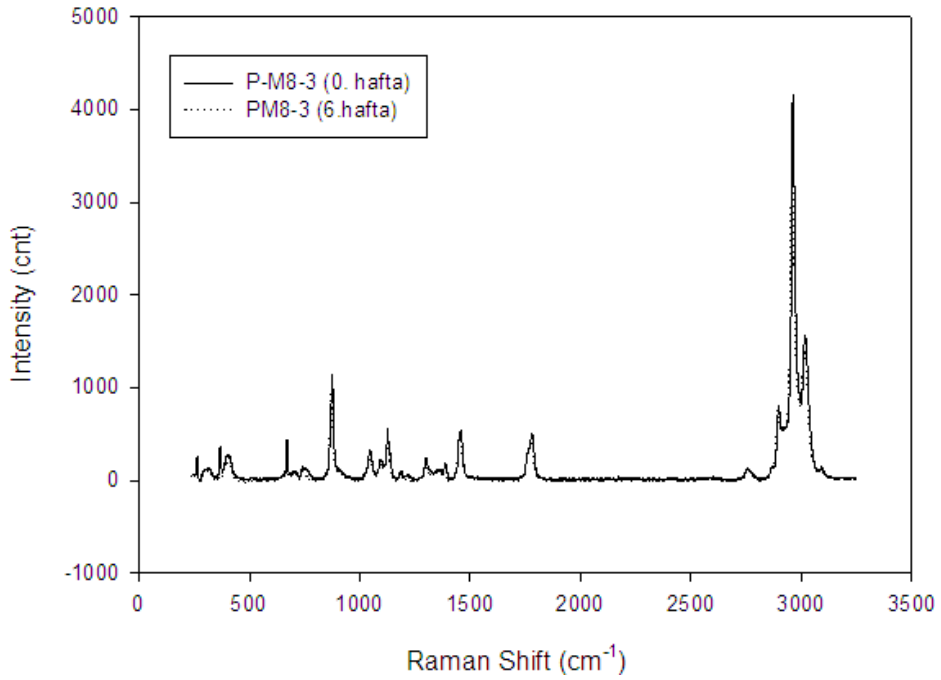
Şekil 4.16. PM32-10 kompozitinin kompostlaştırma öncesi ve 6 hafta sonrası Raman spektrumu



## EK-4. (Devam) Raman spektrumları

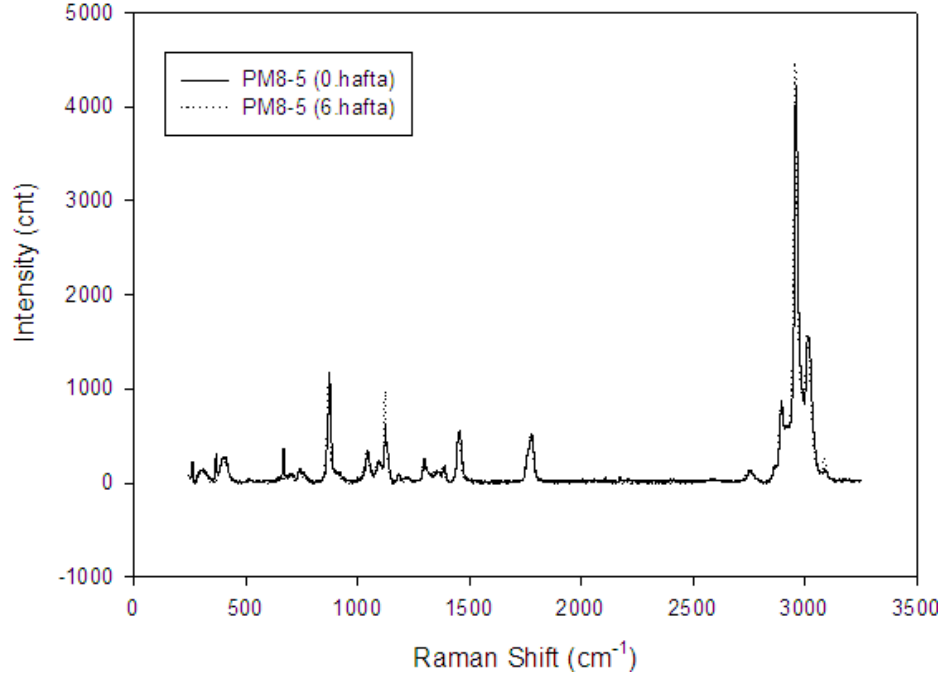


Şekil 4.17. PM8-1 kompozitinin kompostlaştırma öncesi ve 6 hafta sonrası Raman Spektrumu

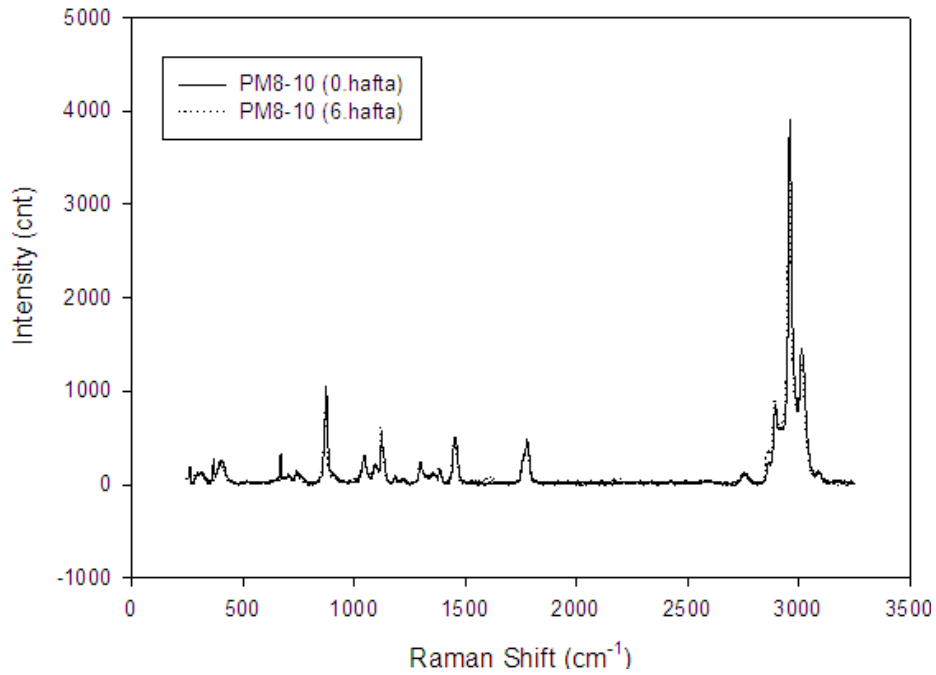


Şekil 4.18. PM8-3 kompozitinin kompostlaştırma öncesi ve 6 hafta sonrası Raman spektrumu

## EK-4. (Devam) Raman spektrumları

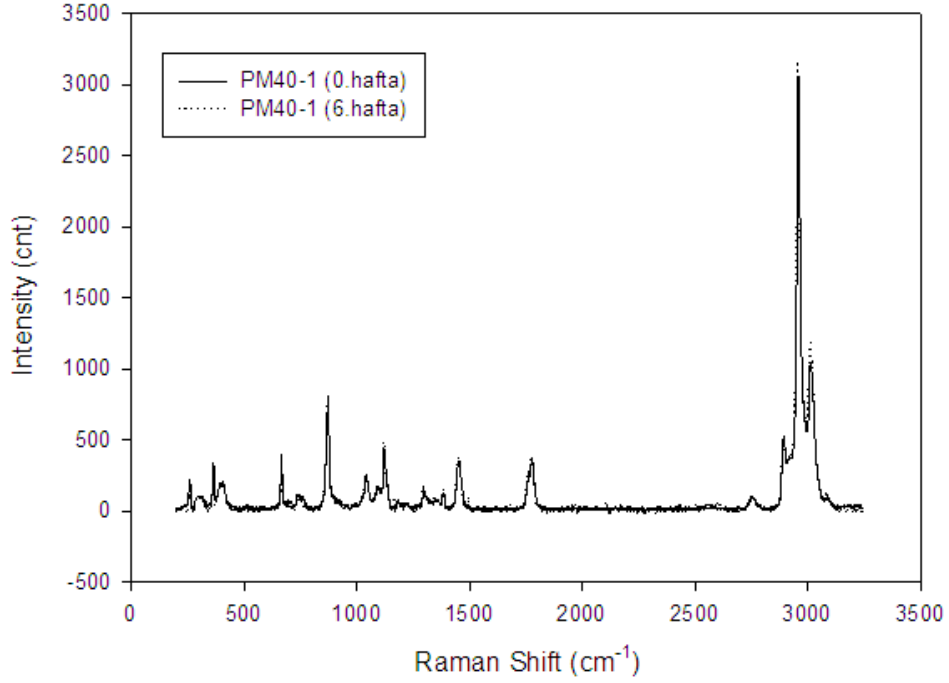


Şekil 4.19. PM8-5 kompozitinin kompostlaştırma öncesi ve 6 hafta sonrası Raman spektrumu

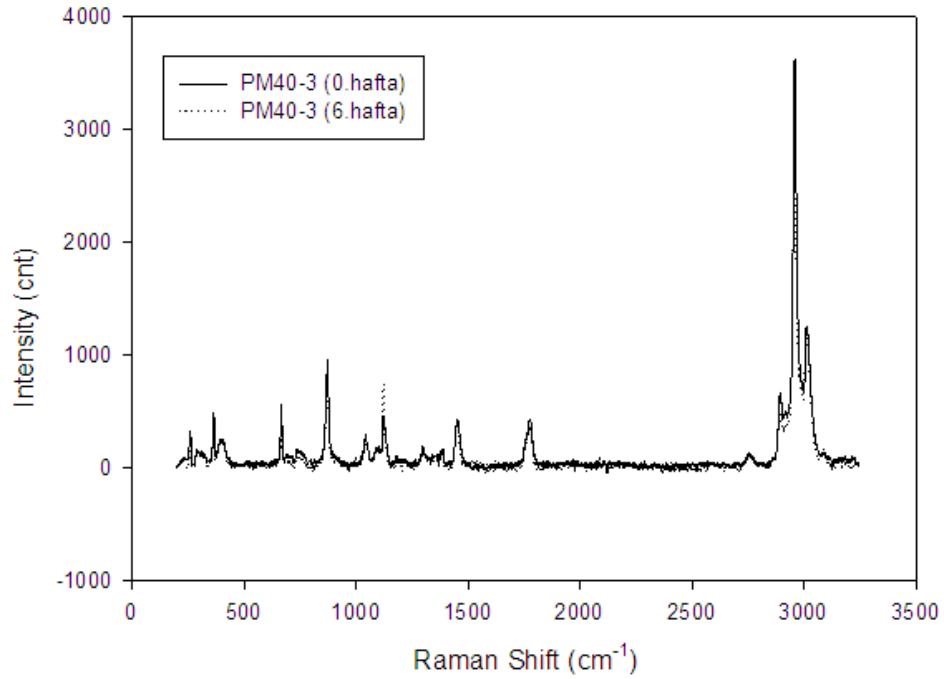


Şekil 4.20. PM8-10 kompozitinin kompostlaştırma öncesi ve 6 hafta sonrası Raman spektrumu

## EK-4. (Devam) Raman spektrumları

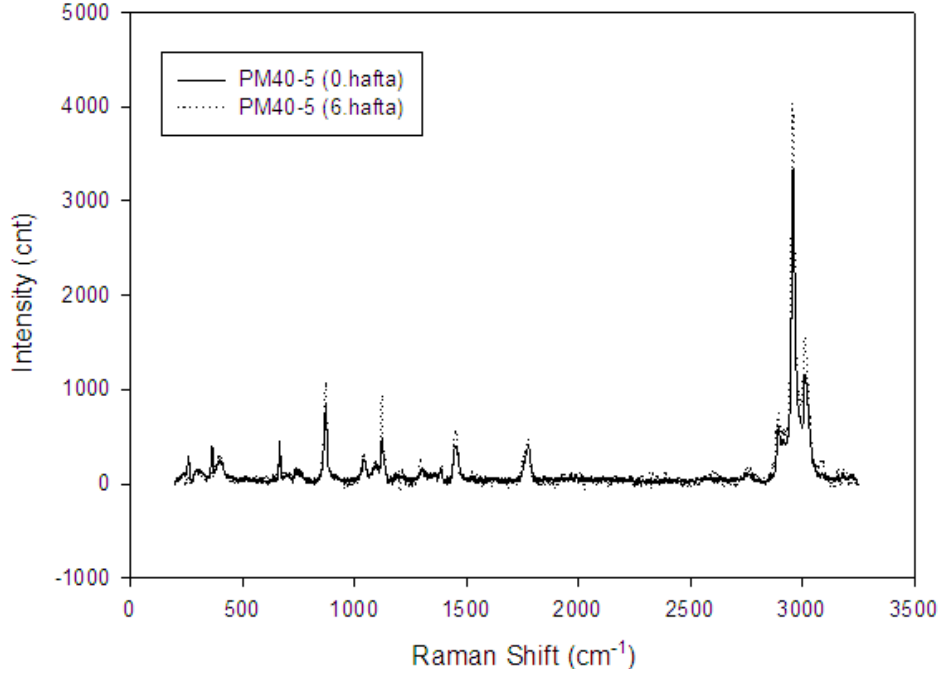


Şekil 4.21. PM40-1 kompozitinin kompostlaştırma öncesi ve 6 hafta sonrası Raman spektrumu

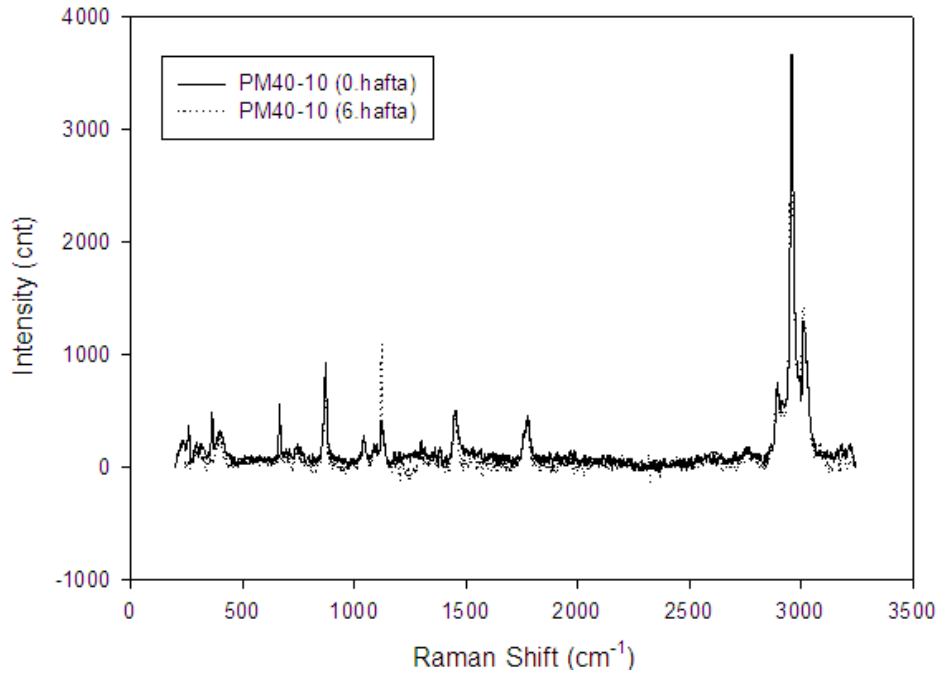


Şekil 4.22. PM40-3 kompozitinin kompostlaştırma öncesi ve 6 hafta sonrası Raman spektrumu

## EK-4. (Devam) Raman spektrumları

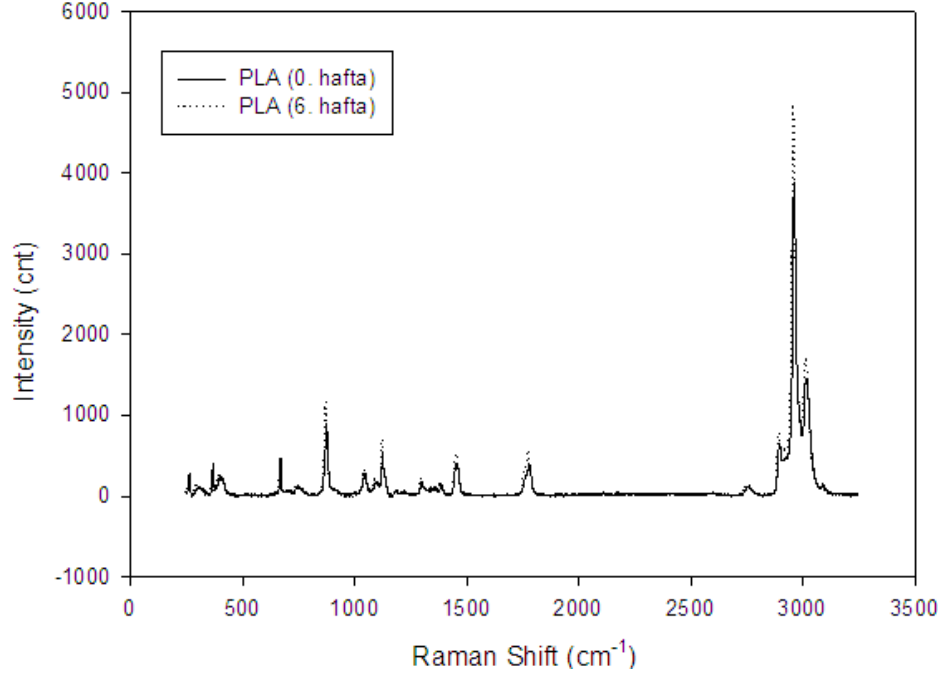


Şekil 4.23. PM40-5 kompozitinin kompostlaştırma öncesi ve 6 hafta sonrası Raman spektrumu



Şekil 4.24. PM40-10 kompozitinin kompostlaştırma öncesi ve 6 hafta sonrası Raman spektrumu

## EK-4. (Devam) Raman spektrumları



Şekil 4.25.Saf PLA'nın kompostlaştırma öncesi ve 6 hafta sonrası Raman spektrumu

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ŞENGÜL, Burcu  
Uyruğu : T.C.  
Doğum tarihi ve yeri : 27.01.1982 Amasya  
Medeni hali : Evli  
e-mail : [burcugozutok@hotmail.com](mailto:burcugozutok@hotmail.com)

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Müh. Bölümü	2007
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Müh. Bölümü	2004
Lise	Amasya Anadolu Lisesi	2000

### İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2005-2009	Gazi Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2009-	Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı	Kimya Mühendisi

### Yabancı Dil

İngilizce

### Yayınlar

1. Muzaffer Balbaşı, **Burcu Gözütok**, Poly(vinyl alcohol)-colloidal silica composite membranes for fuel cells, *Synthetic Metals*, 160 (2010) 150–155.