

BİYOBOZUNUR POLİMER NANOKOMPOZİT GELİŞTİRİLMESİ

Ulya AKARSU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ARALIK 2011
ANKARA**

Ulya AKARSU tarafından hazırlanan “BİYOBOZUNUR POLİMER NANOKOMPOZİT GELİŞTİRİLMESİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Nursel DİLSİZ.....
Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

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

Prof. Dr. Mübeccel ERGUN.....
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Nursel DİLSİZ.....
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Gülay ÖZKAN.....
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

16/12/2011

Bu tez ile Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU.....
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Ulya AKARSU

BIYOBOZUNUR POLİMER NANOKOMPOZİT GELİŞTİRİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Ulya AKARSU

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Aralık 2011

ÖZET

Biyobozunur polimer matrisli nanokompozitlerin geliştirilmesinde nanopartiküllere uygulanan yüzey modifikasyonunun etkisi büyüktür. Nanopartiküllere yüzey modifikasyonu yaparak nanopartikülün polimer matris içerisinde iyi dağılmasını ve nanokompozitin geliştirilmesini sağlamak mümkündür. Bu çalışmada, TiO₂ nanopartiküllerinin yüzeyi iki farklı metotla modifiye edilmiştir. Laktik asit oligomeri ve propiyonik asit-heksilamin karışımı ile yüzeyi modifiye edilen nanopartiküller (LA-g-TiO₂ ve AA-g-TiO₂) ve modifiyesiz nanopartiküller (TiO₂), çözelti dökme metodu kullanılarak poli(laktik asit) (PLA) matrisi içerisine artan miktarlarda eklenmiştir. Elde edilen nanokompozit filmlerin Attenuated Total Reflectance (ATR) ve Fourier Transform Infrared (FTIR) ile kimyasal yapı tayini, Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) ile termal kararlılığı, Dinamik Mekanik Analiz (DMA) ile mekanik özellikleri, Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) ile yüzey topografileri, Damlacık Şekli Analizi (DSA) ile yüzey temas açıları belirlenmiştir. İki farklı yüzey modifikasyonu yönteminin de başarılı olduğu ATR spektrumları ile tespit edilmiştir. TGA sonuçları LA-g-TiO₂ içeren nanokompozit filmlerin termal kararlılığının geliştiğini göstermiştir. Ağırlıkça %1'lik PLA/LA-g-TiO₂ nanokompozitinin bozunma sıcaklığı saf PLA'dan 20 °C yüksek çıkmıştır. DSC eğrileri nanokompozit filmlerin camsı geçiş sıcaklıklarının ve erime sıcaklıklarının eklenen AA-g-TiO₂

ve LA-g-TiO₂ miktarından bağımsız olduğunu göstermiştir. DMA sonuçları en etkili bağlanmanın ve uyumluluğun PLA/LA-g-TiO₂ nanokompozit filmlerinde olduğunu göstermiştir. Nanokompozit filmlerin AFM mikrografları, yüzey modifikasyonu yapılan nanopartiküllerin PLA matrisi içerisinde homojen dağıldığını göstermiştir. Temas açı ölçümüyle PLA filmine TiO₂ eklenmesiyle nanokompozitin hidrofilik karakter kazandığı belirlenmiştir. Ağırlıkça %0,5 TiO₂ ve AA-g-TiO₂ içeren nanokompozit filmlerin temas açıları 64,6° ve 65,6° iken saf PLA için bu değer 82,6° ölçülmüştür. Sonuçlar, nanokompozitlerin termal ve mekanik özelliklerinin gelişmesinde yüzey modifikasyonu yapılan nanopartiküllerin önemli rol oynadığını göstermiştir.

Bilim Kodu : 912.1.092
Anahtar Kelimeler : Biyobozunur polimer, nanopartikül, yüzey modifikasyonu
Sayfa Adedi : 103
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

DEVELOPMENT OF BIODEGRADABLE POLYMER NANOCOMPOSITE**(M.Sc. Thesis)****Ulya AKARSU****GAZİ UNIVERSITY****INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY****December 2011****ABSTRACT**

Surface modification of nanoparticles has influence on improvement of biodegradable polymer matrices nanocomposites. To improve the properties of nanocomposite and uniform dispersion of nanoparticles in matrix can be performed by surface modification of nanoparticles. In this study, the surface of TiO₂ nanoparticles was modified by two different surface modification methods. Nanoparticles grafted with lactic acid containing (LA-g-TiO₂) and propionic acid-n-hexylamine containing (AA-g-TiO₂) and non-grafted nanoparticles (TiO₂) were added to the poly(lactic acid) (PLA) matrix via solvent casting method. Chemical structure of nanocomposites was examined by Attenuated Total Reflectance (ATR) and Fourier Transform Infrared (FTIR). Thermal stability was indicated by Differential Scanning Calorimeter (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA). Mechanical properties were measured by Dynamical Mechanical Analysis (DMA). Surface topography was investigated by Atomic Force Microscopy (AFM). The contact angle measurements were carried on Drop Shape Analysis (DSA). It was determined that these two different surface modification methods were achieved successfully by exploring ATR spectrums. TGA results showed that thermal stability of nanocomposites containing LA-g- TiO₂ (LA-g-TiO₂/PLA) was improved. Thermal degradation temperature of 1 wt.% PLA/LA-g-TiO₂ was obtained 20 °C higher than pure PLA. DSC curves showed that glass transition and melting temperatures of

nanocomposites were independent of loading of AA-g-TiO₂ and LA-g-TiO₂ nanoparticles. DMA results demonstrate that the most efficient bonding and compatibility were seen in PLA/LA-g-TiO₂ nanocomposite. AFM micrographs of the nanocomposites suggest that grafted TiO₂ nanoparticles were homogeneously dispersed in polymer matrices. Contact angle measurements demonstrate that nanocomposites were gained hydrophilic character by adding TiO₂ nanoparticles into PLA films. Contact angles of nanocomposites which contain 0.5 wt.% TiO₂ and AA-g-TiO₂ nanoparticles shifted to low values (64.6° and 65.6°, respectively) when compared with pure PLA (82.6°). The results showed that grafted nanoparticles played an important role in improving thermal and mechanical properties of the nanocomposites.

Science Code : 912.1.092

Key Words : Biodegradable polymer, nanoparticle, surface modification

Page Number : 103

Adviser : Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

TEŞEKKÜR

Yaptığım çalışmalar boyunca yardımını ve desteğini esirgemeyen, çalışmalarına yön vererek daima yeni bilgiler edinmemi sağlayan saygıdeğer Hocam Prof. Dr. Nursel DİLSİZ'e sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Ayrıca çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen, tecrübelerini paylaşan Kimya Yüksek Mühendisi Burcu GÖZÜTOK'a teşekkür ederim.

Çalışmalarında DSC ölçümleri için Uzm. Sevim ULUPINAR'a (ODTÜ), TGA ölçümleri için Faruk YILDIRIM'a (ROKETSAN) yardımlarından ötürü teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca manevi destekleriyle her zaman yanımda olan çok değerli arkadaşlarım Figen ARSLAN ve Tuğba ACUN'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Eğitim hayatımın her döneminde bana inanan ve maddi, manevi desteklerini sunan sevgili anneme, babama ve kardeşlerime sonsuz sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa |
|---|--------------|
| ÖZET..... | iv |
| ABSTRACT | vi |
| TEŞEKKÜR | viii |
| İÇİNDEKİLER | ix |
| ÇİZELGELERİN LİSTESİ | xii |
| ŞEKİLLERİN LİSTESİ | xiii |
| RESİMLERİN LİSTESİ | xv |
| SİMGELER VE KISALTMALAR | xvi |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. KOMPOZİTLER | 3 |
| 2.1. Kompozitlerin Tanımı ve Gruplandırılması | 3 |
| 2.2. Kompozitler İçin Matris Malzemeler | 6 |
| 2.2.1. Polimer matrisler | 6 |
| 2.2.2. Metal matrisler | 8 |
| 2.2.3. Seramik matrisler | 9 |
| 3. NANOKOMPOZİTLER | 10 |
| 3.1. Polimer Nanokompozitler | 11 |
| 3.1.1. Polimerler | 13 |
| 3.2. Polimer Nanokompozit Üretim Teknikleri | 16 |
| 3.2.1. Çözeltiden polimer interkalasyonu | 16 |
| 3.2.2. Yerinde (In Situ) polimerizasyon yöntemi | 17 |
| 3.2.3. Eriyik karıştırma yöntemi | 19 |

| | Sayfa |
|---|--------------|
| 3.2.4. Çözelti dökme yöntemi | 20 |
| 3.2.5. Sol-jel metodu | 20 |
| 3.3. Polimerlerin ve Nanopartiküllerin Yüzey Modifikasyonu | 20 |
| 3.3.1. Yüzey modifikasyonundaki teknikler | 21 |
| 4. BİYOBOZUNUR POLİMER NANOKOMPOZİTLER | 24 |
| 4.1. Biyobozunur Polimerler | 24 |
| 4.2. Biyobozunur Polimer Nanokompozitlerin Oluşumu | 28 |
| 4.3. Biyobozunur Polimer Nanokompozitlerin Kullanım Alanları | 29 |
| 4.4. Poli(laktik asit) (PLA) Polimeri ve Titanyum Dioksit (TiO ₂) Nanopartikülleri | 30 |
| 4.4.1. Poli(laktik asit) (PLA) | 30 |
| 4.4.2. Titanyum dioksit (TiO ₂) nanopartikülleri | 32 |
| 5. POLİMER NANOKOMPOZİT FİLMLEİN KARAKTERİZASYONU | 36 |
| 5.1. Kimyasal Yapı Karakterizasyonu | 36 |
| 5.2. Yüzey Karakterizasyonu | 36 |
| 5.3. Termal Karakterizasyon | 37 |
| 5.4. Mekanik Karakterizasyon | 38 |
| 5.5. Yüzey Islanabilirliğinin Karakterizasyonu | 38 |
| 6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI | 40 |
| 7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR | 46 |
| 7.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Malzemeler | 46 |
| 7.2. Deneyde Kullanılan Aletler ve Cihazlar | 46 |
| 7.3. Deneylerin yapılışı | 48 |

| | Sayfa |
|---|--------------|
| 7.4. Nanopartiküllerin ve Nanokompozit Numunelerin Karakterizasyonu | 51 |
| 7.4.1. Kimyasal yapı karakterizasyonu | 51 |
| 7.4.2. Yüzey karakterizasyonu | 52 |
| 7.4.3. Termal karakterizasyon | 52 |
| 7.4.4. Mekanik karakterizasyon | 53 |
| 7.4.5. Yüzey temas açısı karakterizasyonu | 53 |
| 8. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA | 54 |
| 8.1. ATR ve FTIR Spektroskopisi Sonuçları | 54 |
| 8.1.1. TiO ₂ , AA-g-TiO ₂ ve LA-g-TiO ₂ nanopartiküllerinin ATR analizi sonuçları | 54 |
| 8.1.2. Saf PLA ve PLA/TiO ₂ , PLA/AA-g-TiO ₂ , PLA/LA-g-TiO ₂ nanokompozit filmlerinin FTIR analizi sonuçları | 56 |
| 8.2. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) Resimleri | 59 |
| 8.3. Termal Testler | 61 |
| 8.3.1. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi | 61 |
| 8.3.2. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları | 67 |
| 8.4. Dinamik Mekanik Analiz Sonuçları | 71 |
| 8.5. Yüzey Temas Açısı Değerleri | 74 |
| 9. SONUÇ VE ÖNERİLER | 78 |
| KAYNAKLAR | 82 |
| EKLER | 86 |
| EK-1 PLA ve nanokompozit polimer filmlerin camsı geçiş sıcaklığı (T _g) eğrileri | 87 |
| EK-2 PLA ve nanokompozit polimer filmlerin TGA eğrileri | 91 |
| EK-3 PLA ve nanokompozitlerin su ile yaptığı yüzey temas açıları | 100 |
| ÖZGEÇMİŞ | 103 |

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

| Çizelge | Sayfa |
|--|--------------|
| Çizelge 4.1. Yapı iskelesi olarak kullanılan sentetik, biyouyumlu ve biyobozunur polimerlerin fiziksel özellikleri | 26 |
| Çizelge 4.2. Poli(laktik asit) kopolimerinin termal ve mekanik özellikleri | 31 |
| Çizelge 4.3. TiO ₂ 'nin tipik fiziksel ve mekanik özellikleri | 34 |
| Çizelge 4.4. TiO ₂ 'nin optik özellikleri | 34 |
| Çizelge 8.1. PLA ve TiO ₂ için başlıca FTIR spektrum verileri | 57 |
| Çizelge 8.2. Saf PLA ve nanokompozit filmlerin yüzey pürüzlülük değerleri... | 61 |
| Çizelge 8.3. Farklı TiO ₂ içeriğindeki nanokompozitlerin termal özellikleri | 62 |
| Çizelge 8.4. Saf PLA ve nanokompozitlerin bozunma sıcaklıkları | 70 |
| Çizelge 8.5. PLA ve nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklıkları | 73 |
| Çizelge 8.6. PLA ve nanokompozit filmlerin suyla yaptığı yüzey temas açıları .. | 75 |

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

| Şekil | Sayfa |
|--|--------------|
| Şekil 2.1. Kompozitlerin gruplandırılması | 4 |
| Şekil 3.1. Nano ölçekli materyallerin çeşitli tipleri | 10 |
| Şekil 3.2. Partikül takviyeli polimer nanokompozitlerin tipik yapısı | 12 |
| Şekil 3.3. Polimer zincir yapıları: a) doğrusal-lineer; b) dallanmış; c) çapraz bağlı | 14 |
| Şekil 3.4. Amorf, kristalli ve yönlenmiş polimerler | 15 |
| Şekil 3.5. Çözeltiden polimer interkalasyonu yönteminin şematik gösterimi .. | 17 |
| Şekil 3.6. In Situ Graft polimerizasyonu | 18 |
| Şekil 3.7. Yüzeğe bağlanma yaklaşımı ile malzeme oluşumu | 18 |
| Şekil 3.8. Eriyik karıştırma yöntemi ile nanokompozitlerin hazırlanmasının şematik gösterimi a) direk (tek-aşama) eriyik-karıştırma b) dolaylı (iki aşama) eriyik-karıştırma | 19 |
| Şekil 3.9. Karboksilik asit ve alkil aminle yüzey modifikasyonu yapılan TiO ₂ nanopartiküllerinin olası yüzey bağlanması | 21 |
| Şekil 4.1. Bakteriyel olarak üretilen biyolojik olarak parçalanabilir polimer .. | 25 |
| Şekil 4.2. Bazı sentetik biyobozunur polimerlerin kimyasal yapıları a) Poli(laktik asit) (PLA) , b) Poli(laktikglikolik asit) (PLGA), c) Poli(kaprolaktam) (PCL) | 26 |
| Şekil 4.3. Biyonanokompozitlerin oluşumu | 28 |
| Şekil 4.4. L- ve D-laktik asitten PLA sentezi | 31 |
| Şekil 4.5. TiO ₂ 'ye ait a) Rutil ve b) Anataz kristal yapıları | 33 |
| Şekil 5.1. Temas açının şematik gösterimi | 39 |
| Şekil 7.1. Deneysel çalışmada uygulanan çözelti dökme metodu ile nanokompozit film üretiminin şematik gösterimi | 51 |
| Şekil 8.1. Nanopartiküllerin ATR spektrumu a) TiO ₂ , b) AA-g-TiO ₂ , c) LA-g-TiO ₂ nanopartikülleri | 54 |

| Şekil | Sayfa |
|---|--------------|
| Şekil 8.2. Saf PLA filminin ve PLA/TiO ₂ nanokompozit filmlerin FTIR spektrumları a) saf PLA, b) %0,5'lik PLA/TiO ₂ , c) %1'lik PLA/TiO ₂ , d) %2'lik PLA/TiO ₂ , e) %3'lük PLA/TiO ₂ ... | 56 |
| Şekil 8.3. Saf PLA filminin ve PLA/AA-g-TiO ₂ nanokompozit filmlerinin FTIR spektrumları a) PLA, b) %1'lik PLA/AA-g-TiO ₂ , c) %2'lik PLA/AA-g-TiO ₂ , d) %3'lük PLA/AA-g-TiO ₂ | 57 |
| Şekil 8.4. Saf PLA filminin ve PLA/LA-g-TiO ₂ nanokompozit filmlerin FTIR spektrumları a) PLA, b) %0,5'lik PLA/LA-g-TiO ₂ , c) %1'lik PLA/LA-g-TiO ₂ , d) %2'lik PLA/LA-g-TiO ₂ , e) %3'lük PLA/LA-g-TiO ₂ | 58 |
| Şekil 8.5. Saf PLA filminin DSC eğrisi | 63 |
| Şekil 8.6. %1'lik PLA/TiO ₂ nanokompozitinin DSC eğrisi | 63 |
| Şekil 8.7. %3'lük PLA/TiO ₂ nanokompozitinin DSC eğrisi | 64 |
| Şekil 8.8. %1'lik PLA/AA-g-TiO ₂ nanokompozitinin DSC eğrisi | 65 |
| Şekil 8.9. %3'lük PLA/AA-g-TiO ₂ nanokompozitinin DSC eğrisi | 65 |
| Şekil 8.10. %1'lik PLA/LA-g-TiO ₂ nanokompozitinin DSC eğrisi | 66 |
| Şekil 8.11. %3'lük PLA/LA-g-TiO ₂ nanokompozitinin DSC eğrisi | 67 |
| Şekil 8.12. Saf PLA ve PLA/TiO ₂ nanokompozitlerine ait TGA termogramı ... | 68 |
| Şekil 8.13. Saf PLA ve PLA/AA-g-TiO ₂ nanokompozitlerine ait TGA termogramı | 69 |
| Şekil 8.14. PLA/LA-g-TiO ₂ nanokompozitlerine ait TGA termogramı | 69 |
| Şekil 8.15. PLA ve çeşitli PLA/TiO ₂ nanokompozitlerinin depolama modülü .. | 72 |
| Şekil 8.16. PLA ve çeşitli PLA/TiO ₂ nanokompozitlerinin kayıp modülü | 72 |
| Şekil 8.17. PLA ve çeşitli PLA/TiO ₂ nanokompozitlerinin sıcaklığa karşı tanδ varyasyonu | 73 |
| Şekil 8.18. PLA ve nanokompozit filmlerin suyla yaptığı yüzey temas açıları .. | 76 |

RESİMLERİN LİSTESİ

| Resim | Sayfa |
|--|--------------|
| Resim 4.1. Titanyum dioksitin a) Rutil ve b) Anataz kristallerinin görüntüleri | 32 |
| Resim 7.1. Ultrasound prob cihazı | 47 |
| Resim 8.1. Saf PLA ve nanokompozit film yüzeylerinin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 3 boyutlu AFM resimleri, a) saf PLA, b) %1'lik PLA/TiO ₂ , c) %1'lik PLA/AA-g-TiO ₂ , d) %1'lik PLA/LA-g-TiO ₂ | 59 |
| Resim 8.2. Saf PLA ve nanokompozit film yüzeylerinin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 2 boyutlu AFM resimleri, a) saf PLA, b) %1'lik PLA/TiO ₂ c) %1'lik PLA/AA-g-TiO ₂ d) %1'lik PLA/LA-g-TiO ₂ nanokompozitleri | 60 |
| Resim 8.3. Temas açısı ölçümünün alındığı anda çekilmiş olan resimler a) Saf PLA b) %1'lik PLA/TiO ₂ c) %1'lik PLA/AA-g-TiO ₂ d)%1'lik PLA/LA-g-TiO ₂ | 77 |

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılan bazı simgeler ve kısaltmalar aşağıda açıklamalarıyla birlikte sunulmuştur.

| Simgeler | Açıklama |
|---------------------------------|--|
| ΔH_m | erime entalpisi, J/g |
| E' | depolama modülü, MPa |
| E'' | kayıp modül, MPa |
| T_g | camsı geçiş sıcaklığı, °C |
| T_m | erime sıcaklığı, °C |
| X_c | kristalinite, (%) |
| $\tan\delta$ | kayıp modül/depolama modülü |
| Kısaltmalar | Açıklama |
| AA-g-TiO₂ | Propiyonik asit ve n-hekzil amin ile muamele edilen titanyum dioksit nanopartikülleri |
| LA-g-TiO₂ | Laktik asit ile muamele edilen titanyum dioksit nanopartikülleri |
| PDLLA | Poli(D,L-laktik asit) |
| PLA | İşlem görmeyen saf poli(laktik asit) filmi |
| PLA/AA-g-TiO₂ | PLA polimeri ile AA-g-TiO ₂ nanopartiküllerinin oluşturduğu nanokompozit film |
| PLA/LA-g-TiO₂ | PLA polimeri ile LA-g-TiO ₂ nanopartiküllerinin oluşturduğu nanokompozit film |
| PLA/TiO₂ | PLA polimeri ile TiO ₂ nanopartiküllerinin oluşturduğu nanokompozit film |
| PLLA | Poli(L-laktik asit) |
| TiO₂ | Saf haldeki titanyum dioksit nanopartikülleri |

1.GİRİŞ

Günümüzde büyük ilerlemelerin kaydedildiği bilim dallarından biri olan “biyomalzeme bilimi”nde, yeni malzemelerin geliştirilmesi için yoğun çaba harcanmaktadır.

Biyobozunur polimerler, biyolojik olarak parçalanabilme ve yenilenebilir kaynaklardan üretilme ve geliştirilebilme özelliklerine sahip polimerlerdir. Doğal kaynaklardan elde edilen biyopolimerler biyobozunur, yenilenebilir, çevre dostu ve antikanserojen oldukları için petro-kimyasal bazlı plastiklerin yerine geçebilecek iyi materyaller olarak görülmektedir.

Son yıllarda çevre dostu ambalaj konusundaki taleplerin yoğunlaşması ve teknolojik gelişmeler biyopolimerlerin petrol bazlı plastikler gibi işlenmesine olanak sağlamıştır. Biyolojik olarak parçalanmayan petrokimya bazlı plastik ambalaj malzemelerinin neden olduğu çevresel atık sorunları, polisakkaritler ve proteinler gibi yıllık olarak yenilenebilir doğal biyopolimerler kullanılarak biyobozunur ambalajlama materyallerinin geliştirilmesini gündeme getirmiştir.

Vücut hücreleri ile biyouyumlulukları sayesinde biyomedikal alanda sıkça kullanılan biyobozunur polimerler vücutta doğal olarak gerçekleşen prosesler ile parçalanabilirler ve metabolize olduktan sonra vücuttan atılabilirler.

Biyobozunur polimerlerin çeşitli nanopartiküller kullanılarak nanokompozitlerinin oluşturulmalarıyla da ambalaj sektöründe ve tıbbi uygulamalarda sıkça kullanılmaya başlandığı görülmektedir. Nanokompozit ambalajlama ile üretilen ürünlerde mekanik özellikler, stabilite, ısı performans, gaz bariyer özellikleri, yüzey görünümü ve optik özellikler iyileştirilir. Tıbbi uygulamalarda ise antikanserojen ve antimikrobiyal özelliklere sahip nanopartiküllerin vücutla uyumluluk sağlayan biyobozunur polimerlerle birleştirilmesiyle üretilen nanokompozitler yapay organ yapımı, doku iskeleleri, yara örtü bezi ve ilaç salım sistemlerinde sıkça kullanılmaktadır.

Son zamanlarda, ambalajlama ve biyomedikal uygulamalar için uygun olan, üzerinde en çok çalışılan biyobozunur polimerler; poli(laktik asit) (PLA), poli (laktik glikolik asit) (PLGA), poli(hidroksibütirat) (PHB) ve poli(kaprolaktam) (PCL) gibi alifatik polyesterlerdir. Polimerlerle birleşerek nanokompozit oluşumunda üstün özellikler sağlayan nanopartiküller ise TiO_2 , SiO_2 , killer ve karbon nanotüpler şeklinde sıralanabilir.

Nanokompozit oluşturulmasında en önemli noktalardan bir tanesi polimer matrislere eklenen nanopartiküllerin nanokompozit malzeme içerisinde homojen dağılmasını sağlamaktır. Bu amaçla nanopartiküllerin yüzeylerine modifikasyon yaparak işlevselleştirilmeleri sağlanır. Yüzey modifikasyonu (grafting) yapılan nanopartiküller polimer matris içerisinde daha iyi dağılım sergilemektedirler.

Yapılan çalışmada, biyobozunur polimer filmlere yüzey modifikasyonu uygulanan nanopartiküllerin eklenmesiyle polimer matris içerisinde nanopartiküllerin homojen dağılması amaçlanmış ve polimer filmlerin termal ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesi üzerinde durulmuştur.

Bu amaçla, poli(laktik asit) biyobozunur polimeri ile ağırlıkça farklı yüzdelerdeki TiO_2 nanopartikülleri çözelti dökme yöntemi kullanılarak birleştirilmiştir. TiO_2 nanopartiküllerinin yüzeyleri iki farklı yüzey modifikasyonu ile kaplanmıştır. Yüzey modifikasyonu yapılan ve yapılmayan nanopartiküllerin nanokompozit geliştirilmesindeki etkileri incelenmiştir.

Nanopartiküllerin ve nanokompozit filmlerin kimyasal yapılarındaki değişimler ATR ve FTIR spektroskopisi ile belirlenmiştir. Termal özelliklerin belirlenmesi için TGA ve DSC analizleri gerçekleştirilmiştir. Mekanik özelliklerin tespiti için DMA testi yapılmıştır. Nanokompozitlerin yüzey topografileri AFM resimleri alınarak belirlenmiş, temas açıları ise DSA cihazıyla ölçülmüştür.

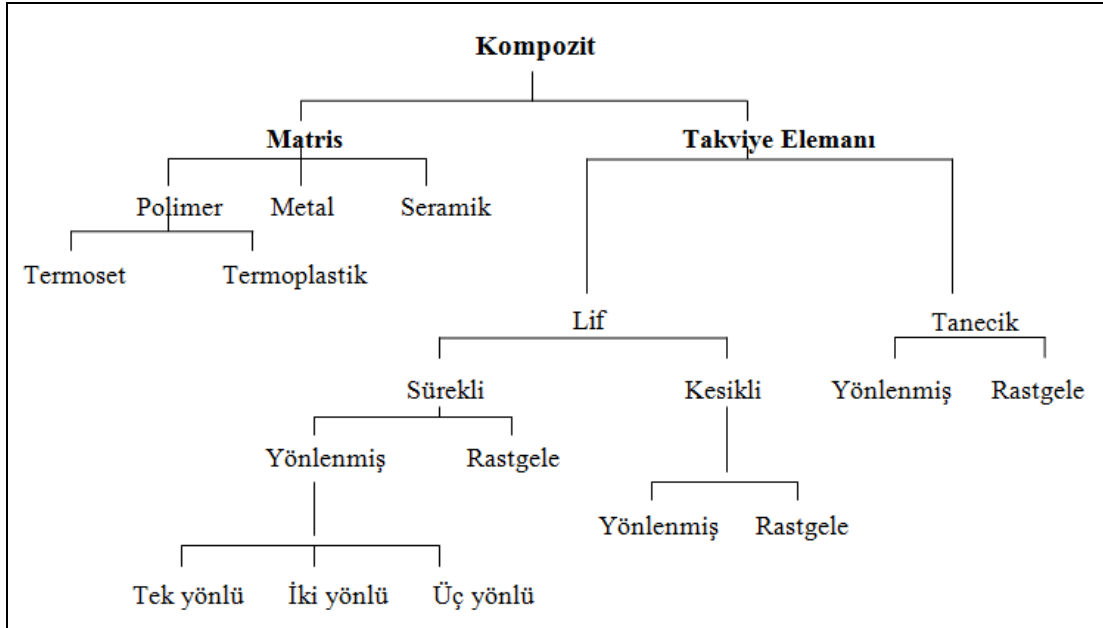
2. KOMPOZİTLER

Mevcut konvansiyonel malzemeler tek başlarına teknoloji karşısında belli ihtiyaçlara cevap veremez hale gelmiştir ve o zamandan beri de; malzemenin üretim teknolojisi, malzemenin karakterize edilmesi ve deney teknikleri üzerinde gelişmeler hızla devam etmektedir. Bu gelişmelerin itici yönünü, malzemelerin yüksek çekme dayanımı/yoğunluk oranı ve yüksek elastik modülü/yoğunluk oranının elde edilmesi oluşturmaktadır. Bu nedenle de spesifik uygulama alanlarında kullanımları hızla artmaktadır. Örneğin, tekstil örme makinaları, buhar türbini, kağıt yapma makinaları gibi önemli makine ve aygıtlar bu malzemelerin verimliliğini daha da önemli kılmaktadır. Bu malzemeler, belirli uygulama alanları için üstün mekanik ve fiziksel özellikler elde etmek amacıyla belli spesifik konfigürasyonda değişik fazdaki malzemelerin bir araya getirilmesi ile oluşan malzemeler olduklarında çok fazlı malzeme olarak da adlandırılırlar. Pek çok türü mevcut olup çelik takviyeli beton, cam takviyeli plastik, karbon takviyeli naylon veya epoksi kompozit ve bor takviyeli alüminyum kompozit örnek olarak gösterilebilir [1].

2.1. Kompozitlerin Tanımı ve Gruplandırılması

Kompozit malzeme; iki ya da daha fazla sayıdaki, aynı veya farklı gruptaki malzemelerin en iyi özelliklerini, yeni ve tek bir malzemeyle toplamak amacıyla, makro-düzeyde birleştirilmesiyle oluşturulan malzemeler olarak adlandırılır [1]. Bir kompozit malzeme bünyesinde, çekirdek olarak adlandırılan takviye elemanı ve bunun etrafını çevreleyen matris malzeme bulunmaktadır. Takviye elemanı, kompozitin mekanik dayanıklılığında sorumludur ve dayanıklılığı artırıcı etkisi çoğu kez kompozit içerisindeki hacmi %10'unu geçtiğinde gözlenmeye başlar. Kompozitin matris bileşeni, takviye elemanını bir arada tutma yanında takviye malzemesini dış etkilerden korur, ayrıca kompozitin şeklini belirler [1,2].

Kompozitler farklı yaklaşımlarla kendi içlerinde gruplandırılabilirler. Bunlardan en yaygını, takviye malzemesi ve matris türüne göre yapılanıdır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Kompozitlerin gruplandırılması [2]

Kompozitlerde matris malzeme olarak polimerler, metaller veya seramikler kullanılabilir ve matris türüne göre kompozitler;

- ✓ Polimerik kompozitler
- ✓ Metalik kompozitler
- ✓ Seramik kompozitler

şeklinde üçe ayrılırlar.

Takviye elemanı açısından kompozitlerin gruplandırılması ise, takviye elemanının geometrik şekline bakılarak yapılır. Bu yaklaşımla kompozitler;

- ✓ Tanecik takviyeli kompozitler
- ✓ Lif takviyeli kompozitler

şeklinde iki gruba ayrılırlar.

Tanecik takviyeli kompozitlerde, takviye amacıyla kullanılan malzemenin üç yöndeki boyutları arasında önemli ve belirgin bir fark yoktur. Pul, pelet, granül, küre, disk vb geometrilerdeki veya şekilsiz küçük kırıntılar bu grupta yer alır.

Lif takviyeli kompozitlerde dışarıdan yapılan yüklemeleri karşılayan ana bileşen liftir, polimer matris ise lifleri istenilen geometrilere bir arada tutan çevreyi oluşturur. Bu nedenle takviye amacıyla kullanılan lifin mekanik dayanımı matristen belirgin yüksek olmalıdır [2].

Kompozitlerde lifler yanında düz, çapraz vb dokumalar, sürekli fitiler ve keçeler takviye amacıyla kullanılmaktadır. Liflerin en önemli özelliklerinden birisi, kompozit yapı içerisindeki yönelmelerinin kontrol edilebilmesidir. Dokuma yapısındaki lifler, dokumanın doğası gereği yönelmiş haldedirler ve takviye özellikleri yüksektir. Günümüzde üretilen kompozitlerin %90'ı, liflerle takviye edilmiş kompozitlerdir (dokuma dahil) [2].

Kompozitleri kendi içlerinde özel gruplara ayırmak olasıdır. Örneğin; polimer ve liften hazırlanmış bir kompozite, lif takviyeli polimerik kompozit; tanecikli takviye malzemesi ve polimerden hazırlanmış kompozite, tanecik takviyeli polimerik kompozit adları verilir [2].

Kompozit malzemelerde; genellikle kendi başlarına elde edilemeyen, bileşenlerinin en iyi özelliklerinin bir malzemede toplanması önemli avantaj meydana getirir. Kompozit malzeme üretilmesi ile aşağıdaki bazı özellikler sağlanabilmektedir:

- a. Yüksek dayanım,
- b. Yüksek rijitlik,
- c. Mükemmel aşınma direnci,
- d. Yüksek sıcaklık kapasitesi,
- e. İyi korozyon direnci,
- f. İyi termal ve ısı iletkenliği,
- g. Düşük ağırlık,
- h. Estetik görünüm.

Belirtilen bu özellikler için gerekli şartlar; uygun matris ve takviye elemanı çifti, üretim tekniği, optimizasyonu, bileşenlerin mukavemet özellikleri ve diğer faktörler göz önüne alınarak üretim yapılırsa istenilen özelliği elde etmek mümkündür. Uygun

matris/takviye elemanı seçiminin, sistemin mekanik ve fiziksel özellikleri üzerine etkisi büyüktür. Çünkü kompozit içerisinde matris tarafından yükün takviye elemanına iletilmesinde matris ile takviye elemanı arasındaki ara-yüzey bağının kuvvetli olması gerekmektedir [1].

Bu avantajlar yanında bazı dezavantajları da mevcut olup bunlar da;

- a. Üretimin güçlüğü,
- b. Pahalı olması,
- c. İşlenmesinin güç olması yanında maliyetin yüksek oluşu ve gerekli yüzey kalitesinin elde edilemeyişi,
- d. Diğer malzemeler gibi geri dönüşümün (recycle) olmayışı,
- e. Kırılma uzamasının az oluşu gibi faktörler sayılabilir [1].

2.2. Kompozitler İçin Matris Malzemeler

Kompozitlerde polimerler, metaller ve seramikler matris olarak kullanılan maddelerdir. Bu maddeler içerisinde polimerlerin özel bir yeri vardır ve kompozitlerin çoğu polimer matrislerden hazırlanır.

2.2.1. Polimer matrisler

Kompozit malzemelerin %90'ı polimer esaslı matrislerle üretilmektedir. Polimer kompozitlerin en önemli özellikleri yüksek özgül mukavemet (mukavemet/özgül ağırlık) ve özgül elastisite modülüdür. Bu özelliklerinden dolayı diğer malzemelere kıyasla üstün durumdadırlar. Örneğin, yüksek mukavemetli çeliklerde özgül mukavemetin 110 Nm/g olmasına karşın cam lifi–poliesterlerde 620 Nm/g'dır. Diğer taraftan karbon lifi epoksida 700 Nm/g ve kevlar epoksida 886 Nm/g'dır. Diğer taraftan karbon liflerinin özgül elastisite modülü alüminyumunkinin 5 katı kadardır. Bu üstünlüklerinden dolayı polimer kompozitler uçak ve uzay endüstrisinde alüminyum alaşımlarına tercih edilir. Matris olarak kullanılan polimerler ucuz ve

kolaylıkla çalışabilir malzemelerdir. Ayrıca düşük elastik modül ve düşük kullanım sıcaklığına sahiptirler [3].

Kompozit malzemelerde polimer matris olarak kullanılan genelde üç tip polimer mevcut olup bunlar;

1. Termoplastikler,
2. Termosetler,
3. Elastomerler'dir.

Termoplastikler: Termoplastikler, yapıları gereği belli sıcaklıklara kadar boyutlarını (şekillerini) korurlar ve camsı geçiş sıcaklığına yakın sıcaklıklarda yumuşamaya başlarlar. Oda sıcaklığında katı malzeme olarak adlandırılırlar. Çizgisel molekül zincirleri birbirine zayıf metaller arasında Van der Waals bağları ile bağlanır. Rijit bir yapıya sahip olmayıp; ısıtıldıklarında yumuşayan ve sıcaklık arttıkça viskoziteleri düşen, kolay şekillendirilen malzemelerdir. Tekrar soğutulduklarında yeniden sertleşirler. Sıvı halde bulunduğu sıcaklıklarda viskozite hali yüksektir. Şekillendirme kapasitesi iyi olduğundan kullanımı yaygınlaşmaktadır [1,2].

Termoplastikler, kristalin veya şekilsiz (amorf) olabilir. Kristal şekilli olanlarda moleküller büyük uzaklıklarda oldukça düzenli şekil oluştururlar. Amorf polimerlerde ise uzun zincirler birçok noktada birbirine dolaşmıştır. Kısa elyafla küçük hacim ortamında hamur veya levha kalıplama yöntemi ile kullanılmaktadır. Termoplastikler, üretilen bütün sentetik polimerlerin yaklaşık %70'ini meydana getirir ve üç tipten ticari olarak en önemlisidir. Tipik olarak kullanılan termoplastikler ve kısaltılmış şekilleri verilmiştir. Acetal, Acrylonitrile-butadiene-Stiren(ABS), Selüloz, Poli-tetra-flor-etilene(PTFE), Poliamitler (PA), Polikarbonat(PC), Polietilen(PE), Polyester(PET), Polivinil klorür(PVC), Naylon 6.6, Polistiren(PS), Polipropilen(PP)'dir [1].

Termosetler: Termoset matrisler, küçük monomer moleküllerini, uzun ve aralarında kuvvetli bağlar bulunan polimer molekülleri haline getiren kimyasal reaksiyon sonucu oluşur. Termoset plastikler sıvı halde bulunurlar, ısıtılarak ve kimyasal

tepkimelerle sertleşir ve sağlamlaşırlar. Termoplastik polimerlerden farklı olarak termoset polimerlerin polimerizasyon süreci geri dönüşü olmayan bir süreçtir. Yüksek sıcaklıklarda dahi yumuşamazlar. Termal stabilite, kimyasal direnç, düşük yoğunluk termoset reçinelerin avantajlarıdır. Oda sıcaklığındaki sınırlı çalışma zamanı, katılaşma için geçen uzun fabrikasyon zamanı, kopma esnasındaki düşük uzama dezavantajlarıdır [1,3].

Termoset matrisli kompozitlerin üretiminde epoksitler, doymamış poliesterler, fenolikler, vinil esterler, termoset poliimitler, polibenzimidazol kullanılır. Epoksi ve poliesterler; elyaf takviyeli kompozitlerde yaygın olarak kullanılan matris malzemeleridir [2]. Bunların fiziksel ve mekaniksel özellikleri, moleküllerin büyüklüğüne, yoğunluğuna ve çapraz bağın uzunluğuna bağlıdır. Ancak poliesterler cam elyafı iyi ıslatır ve dolgu maddesi kullanılabilir. Bunların sakıncası ise sertleşme sırasında %10 kadar kendini çekme (büzülmesi) göstermesidir. Bu büzülme ise liflerin basma gerilmeleri altında burkulmasına neden olur [1,3].

Elastomerler: Elastomerler, termoset polimerler gibi çapraz bağlı olan uzun zincir moleküllerinden oluşur. Bunlar, çok düşük gerilmelere maruz kaldığı zaman büyük elastik deformasyon yapma yeteneği olan polimerlerdir. Bazı polimerler %500 ve daha fazla uzama yaparlar ve tekrar orijinal şekline dönerler [1].

2.2.2. Metal matrisler

Bazı metallerin, liflerle veya taneciklerle takviye edilerek kompozitleri üretilmektedir. Metal kompozitler aşağıda verilen noktalarda polimerik kompozitlerden üstündürler.

- Dış etkilere, yüksek sıcaklıklara polimerlerden daha uzun süre dayanırlar.
- Çoğu metalin modülü ve akma dayanımı polimerlerden yüksektir.
- Dayanıklılıkları değişik kimyasal ve mekaniksel yöntemlerle daha da artırılabilir.

Bu özelliklerinden dolayı uzay mekiklerinin, uçakların, elektronik aletlerin, otomobillerin bazı parçalarının yapımında metal matrisli kompozitlerden yararlanır. Metalik kompozitlerin yoğunluklarının yüksekliği, yüksek işleme sıcaklığı ve lif-metal arayüzeylerinde korozyona eğilim gibi önemli dezavantajları vardır. Genellikle Al, Ti, Mg, Ni, Cu ve Zn matris malzemesi olarak kullanılır. Al ve alaşımları, Ti ve Mg yaygın olarak kullanılmaktadır. Saf alüminyum, korozyona karşı direncin arandığı alanlarda, alüminyum alaşımları ise birim kütle başına yüksek dayanım özelliğinin arandığı alanlarda yararlıdır. En hafif metal olan berilyum ise oldukça kırılmandır [1,2].

2.2.3. Seramik matrisler

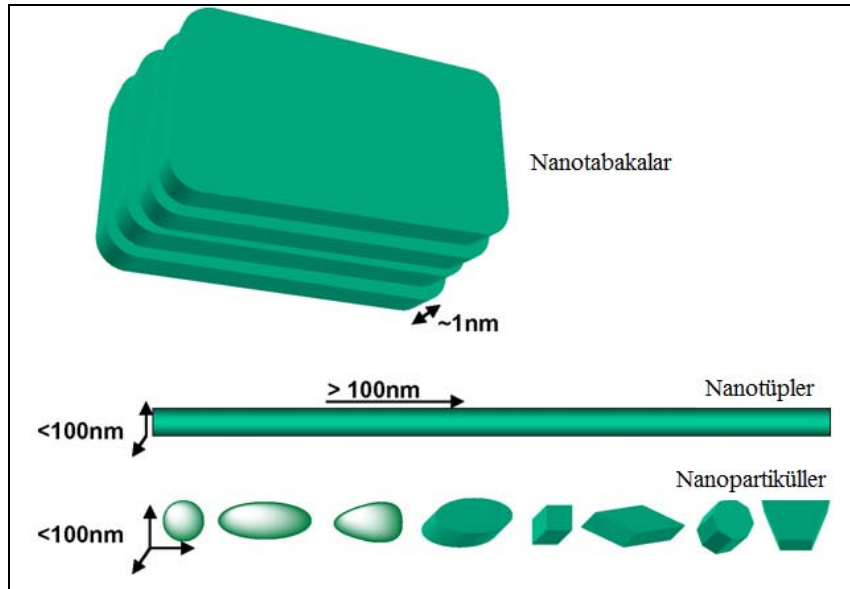
Seramikler, metal ve metal olmayan elemanlardan meydana gelen inorganik bileşikler olup doğada kayaların dış etkilere karşı parçalanması sonucu oluşan kaolen, kil vb. maddelerin yüksek sıcaklıkta pişirilmesi ile elde edilen malzemelerdir. Bunlar farklı şekilde silikatlar, aluminatlar ile birlikte metal oksitlerden oluşurlar. Genellikle iyonik veya iyonik+kovalent bağ karışımına sahip oldukları için çok kararlıdır. Bu nedenle çok sert, gevrek ve yüksek sıcaklığa dayanıklıdır. Seramik kompozitler $Li_2O_2-Al_2O_3-SiO_2$, SiO_2 ve $BaO-SiO_2-Al_2O_3-Si_3N_4(SiC)$ ile) gibi seramik matrislerden hazırlanır. Takviye edici olarak ise daha çok Al_2O_3 , SiC, Si_3N_4 vb maddeler kullanılır. Seramik malzemeler endüstriyel fırınlar tuğla, betondan elektronik ve optik araçlarda kullanılan yeni malzemelere kadar geniş bir alanı kapsarlar [1,2].

3. NANOKOMPOZİTLER

Nanokompozitler, mineral dolgulu ve %10'dan daha az miktarda nanoboyutlu mineral içeren yeni bir tür kompozit malzemelerdir. Kullanılan nano boyutlu parçacıkların boy-en oranı ve yüzey alanının çok yüksek olmasından dolayı polimerlerin mekanik, yanmazlık, ısı ve bariyer özellikleri çok iyi yönde gelişmeler göstermektedir. Diğer bir deyişle nanokompozitler, bir matris içerisinde nanometre (10^{-9} m) büyüklüğünde parçacıkların dağılması ile oluşan malzemelerdir [1,4].

Nanokompozitler için matrisler seramik, metalik ve organik malzemeler olabilir. Matrisler yapısal kararlılık, dayanıklılık ve takviye malzemesine destek olma görevini üstlenmektedir [5].

Nanokompozit üretmek üzere takviye malzemesi olarak kullanılan nano ölçekli materyaller bir, iki veya üç boyutlu olabilmektedirler (Şekil 3. 1).



Şekil 3.1. Nano ölçekli materyallerin çeşitli tipleri [4]

Tek boyutlu nanomateryaller (nanotabakalar), nanometre ölçekte sadece bir boyutun karakterize edilebildiği materyallerdir. Nanotabaka/Nanoyapraklara örnek tabakalı

silikatlar verilebilir. Çok ince yüzey filmleri veya kaplamaları (2-3 nm - < 100 nm arasında değişebilmektedir) alanında kullanılabilir [4,6].

İki boyutlu nanomateriyaller (nanotüpler), nanolif veya karbon nanotüpleri kapsamaktadır. İki boyutunun nanoölçekte ve üçüncü boyutunun oldukça uzun olduğu yapılardır. Havacılık, uzay gemileri, otomobil endüstrisi ve balistik tekstillerde kullanımı için son derece yüksek mukavemete sahip nanokompozit üretiminde kullanılmaktadır [4,6].

Üç boyutlu yapıdaki nanomateriyaller (nanopartiküller), nanogranüller veya nanokristaller şeklinde de anılan eş boyutlu (isodimensional) yapılardır. Yumuşatma, antimikrobiyal, yağ ve kir iticilik bitim işlemleri, güç tutuşurluk gibi çok geniş bir yelpazede kullanılmaktadır. Nanosilika ve nanoalümina bu gruba örnek verilebilir [4,6].

Titanyumdioksit, alüminyum oksit, çinko oksit ve magnezyum oksitin sentetik lifler içine ilave edilmesiyle fotokatalitik etki, UV absorblama, elektriksel iletkenlik ve fotooksidasyon etkilerine sahiptirler. Metal oksitlerin nanopartiküllerine ilişkin yapılan yoğun çalışmalar askeri alanda ve insan sağlığı alanında kullanımları üzerinde yoğunlaşmıştır. Bunlar arasında antimikrobiyal özellik, kendi kendini temizleyebilme ve UV koruma sayılabilmektedir. Örneğin dolgu materyali olarak ZnO kullanılan naylon liflerinin etkili bir UV koruma yanında antistatik özellik de kazandığı ifade edilmektedir. Bu durum kir iticilik işlemlerinde de avantaj olarak karşımıza çıkmaktadır. TiO₂/MgO nanopartikülleri ile üretilen kompozit lifler kendi kendini sterilize etme özeliğine sahiptir [6].

3.1. Polimer Nanokompozitler

Polimer nanokompozitler, matris faz olarak çeşitli polimerlerin (termoset, termoplastik, epoksiler, polyesterler vb) kullanıldığı; yapılarında buldukları katkı maddesine göre oldukça fazla çeşitliliğe sahip nanokompozit sınıfını

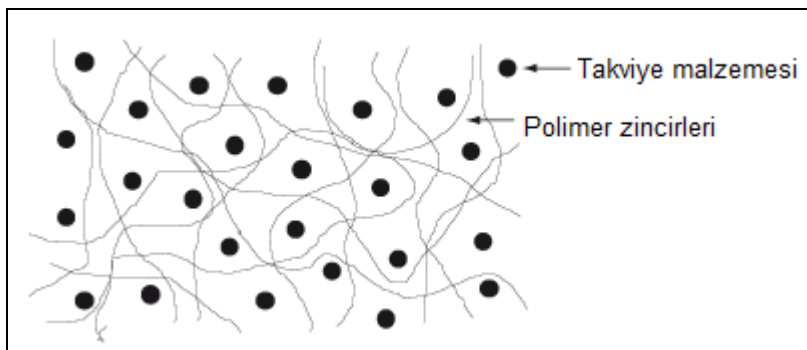
oluşturmaktadır. Nanopartiküllerin polimer matrislerde dağıtılmasıyla geleneksel organik kompozitlere kıyasla çeşitli gelişmeler sağladığı görülmektedir ki bunlar yapısal ve mekanik özellikler, alev geciktiriciliği, termal ve bariyer özelliklerdeki iyileşmelerdir [5].

Polimer matrisli nanokompozitler için olası gelişen özellikler;

- Organik malzemeler içerisinde uygun dolgu malzemesi kullanıldığında aşınma, ısı gecikmesi ve modül gibi özelliklerin artması,
- TiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO gibi bileşiklerin eklenmesiyle elektrostatik özelliklerin azalması,
- Ultraviyole dalgaboyunun absorpsiyonunun artması,
- Akışkan polimerlere manyetik nanopartiküllerin eklenmesiyle manyetik akışkan geliştirilmesi,

şeklinde sıralanabilir [5].

Partikül takviyeli polimer nanokompozitin tipik yapısı Şekil 3.2’de örnek olarak gösterilmiştir. Bu tip nanokompozitlerde takviye malzemesi polimer matris içerisinde dağıtılır. 10-80 nm boyutundaki küresel Ag nanopartiküllerinin poli(akrilik asit) (PAA) içerisinde dağıtılmasıyla PAA/Ag nanokompozitinin oluşturulması örnek verilebilir [7].



Şekil 3.2. Partikül takviyeli polimer nanokompozitlerin tipik yapısı [7]

Plastik veya film içinde disperse edilen nanoparçacıklar oksijen, karbondioksit ve nemin gıdaya geçmesini önleyecek önemli bir bariyer oluştururlar. Bu amaçla

kullanılan nanokil aynı zamanda malzemenin hafif, yırtılmaz ve yüksek ısı dirençli olmasını sağlar. Örneğin, nanoboyuttaki çok az miktardaki kil parçacıklarının yüzeyi polimer ile sarıldığı zaman oksijen ve neme karşı kuvvetli bariyer özellik, yüksek ısı direnç özelliğine sahip olur. Bu yeni teknoloji hafif, koku ve hava geçirmeyen uzun süre tazeliğin korunduğu gıda ambalajlarının gelişimini sağlamaktadır [1].

Otomotiv endüstrisinde ve paketleme sanayinde nanokompozitlerin ticari olarak uygulanma alanı bulunduğu, bulacağı ve fayda sağlayacağı alanlar şöyle özetlenebilir. Bunlar; film, kaplamalar, boyama, tekstil, elektronik alanlar.

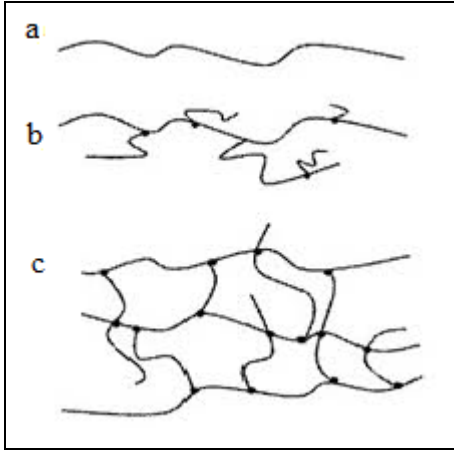
Yüksek performanslı kompozitlerin özellikleri:

- a. Bariyer sağlama,
- b. Tokluk,
- c. Elastiklik,
- d. Şeffaflık,
- e. Yanmayı geciktirme,
- f. Yeniden üretilebilir olması [1].

3.1.1. Polimerler

Polimer, birbirine kuvvetli kovalent bağlarla bağlı “mer (tekrarlanır birimler)” denilen küçük molekül bireylerin binlerce kez tekrarlanmasıyla oluşturulan molekül yapılarıdır. Polimer malzemeler, yüksek molekül ağırlıklı, uzun, zincirimsi bir yapı gösteren polimer moleküllerinden oluşmaktadır. Mer sayısı arttıkça, polimerin öncelikle fiziksel özellikleri değişir, örneğin mer sayısı küçükken sıvı halinde bulunabilen polimer, bu sayı arttıkça giderek yoğunluk ve viskozitesi iyice artmış, belki bal kıvamında bir sıvı ve çok yüksek mer sayıları için ise bir katı polimer oluşturabilecektir. Mer sayısının çok küçük olması halinde polimerlerin ismi *oligomerdir*. Mer sayısının çok büyük olması halinde ise polimer sistemi *makromolekül* adını alır [8].

Polimer molekülleri, eğer uzun-zincir şeklinde ise ‘doğrusal-lineer’, bu zincire bağlı olarak bazı yan zincirler varsa, ‘dallanmış’, polimer zincirleri birbirine ara zincirler ile bağlanarak bir (üç boyutlu) ağ yapısı oluşturuyor ise, ‘çapraz bağlı’ (network) olarak tanımlanır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Polimer zincir yapıları: a) doğrusal-lineer; b) dallanmış; c) çapraz bağlı [8]

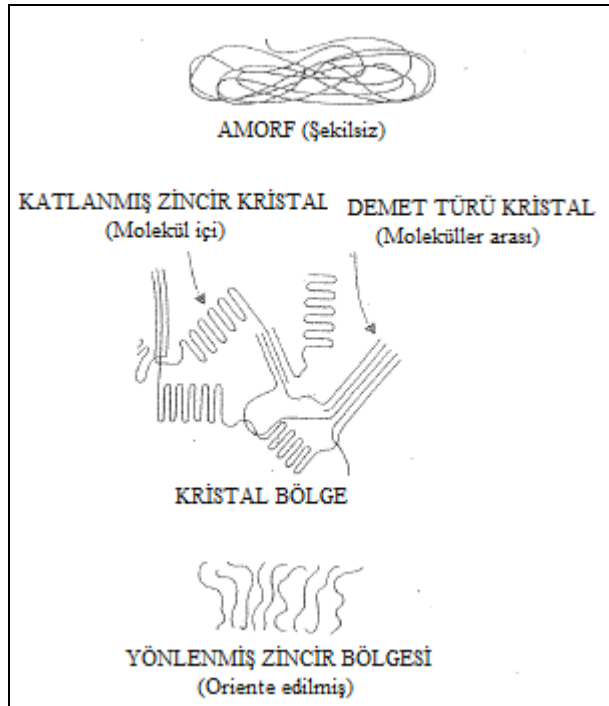
Polimer zincirleri belirli bir hareketliliğe sahiptir ve aralarında nispeten zayıf olan kütle-kütle etkileşimi (Van der Waals) ikincil kuvvetleri yanında, eğer zincirde bir polar grup varsa daha kuvvetli etkileşimler (dipol, hidrojen bağı ve iyonik etkileşimler gibi) mevcuttur ve birbirlerinden bağımsız olarak hareket edemezler [8].

Polimerlerde morfoloji

Morfolojik (veya yapısal) olarak polimer maddeler, normal koşullarda, katı haldedir, amorf veya kristal yapıda olabilirler [8].

Amorf polimerlerde, polimer zincirleri yapısal bir düzen göstermez. Moleküller arasında kendi kendini tekrar eden, düzenli boşluklar ve mesafeler yoktur. Bu tür polimerler, bir tabak pişmiş spagettiye benzetilebilen, düzenli bir biçimde bir araya gelerek dizilemeyen, karışık ve dağınık olarak bir arada bulunan polimer zincirlerinden oluşmaktadır [8].

Kristalli polimerlerde ise polimer zincirleri, daha doğrusu polimer zincirlerinin bazı bölümleri bir araya gelerek düzenli biçimde dizilebilmekte, moleküller arasında kendi kendini tekrar eden, düzenli boşluklar ve mesafeler oluşabilmektedir. Böylece, polimer yapı içinde, üç boyutlu ve düzenli yapılar meydana gelebilmektedir. Zincirlerin uzunluğu nedeniyle, polimerler diğer, küçük molekül ağırlıklı ve kristal yapıdaki klasik organik maddelerin tam düzenli yapısına ulaşamazlar. Zincir dolanmaları, üst üste binmeler vs. gibi nedenlerle, kristal derecesi yüksek polimerlerde bile belirli miktarda düzensiz (amorf) bölgeler bulunmaktadır. Bu düzensiz bölgeler polimer maddenin amorf kısmını oluşturur ve polimerden polimere toplam hacmin % 5 ile % 15 arasında değişebilir. Ergitilmiş bir polimer madde, aniden soğutularak karıştırılırsa; ergimiş halde düzensiz biçimde olan polimer zincirleri amorf bölgeler olarak, katı hale aynen aktarılabilir [8].



Şekil 3.4. Amorf, kristalli ve yönlendirilmiş polimerler [8]

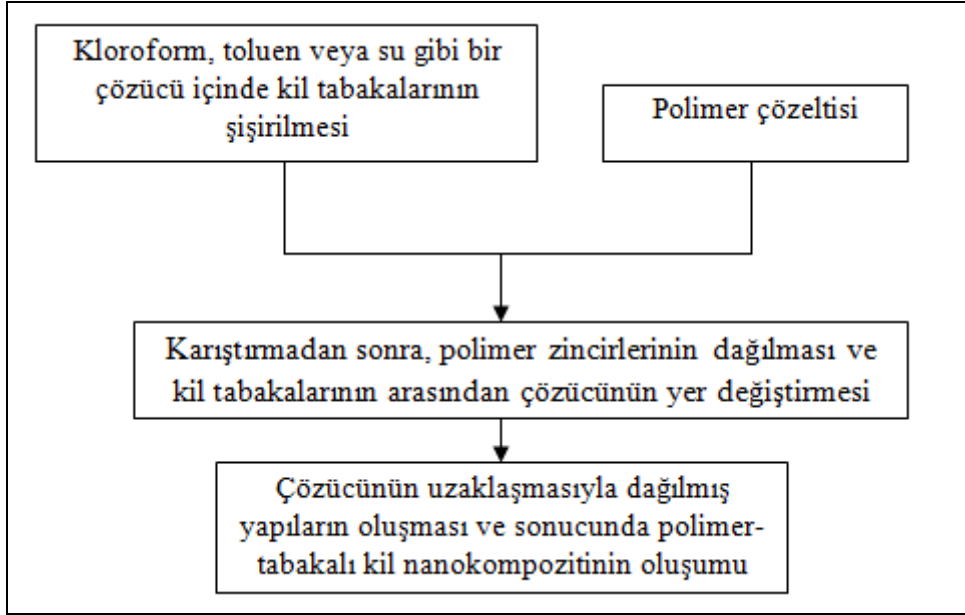
Polimerlerin termal davranışları

Bütün polimer maddeler için polimer zincirlerinde hareketliliğin hemen hemen dondurulduğu ve böylece polimer zincirinin hareketsiz hale geldiği bir sıcaklık bulunmaktadır. Bu sıcaklığa *camsı geçiş sıcaklığı* (Tg) denilmektedir. Bu sıcaklığın üstünde, malzemede, polimer zincirlerinin bölgesel ve ondümlü katlanma hareketlerine olanak sağlayacak yeterli termal enerji bulunmaktadır. Amorf polimerlerde, bu hareketler sayesinde malzeme plastik veya elastik özellik gösterebilmektedir. Tg'nin altında, polimer zincirinin bütününe kapsayan hareketler durduğundan, aynı malzeme, esnemez, sert ve genellikle kırılabilir hale gelmektedir. Polimer maddeler ısıtılıp, belirli bir sıcaklığa gelindiğinde, malzemenin kristal yapı elemanlarının tümü, ergimiş kısımla denge haline ulaşır. Diğer bir deyişle kristal bölgelerde katı kristal ile ergimiş polimer denge halindedir. Düşük molekül ağırlıklı diğer kristal yapı maddelerin aksine, polimer maddelerde, keskin bir ergime sıcaklığı yerine, ergime sıcaklığı aralığı gözlenmektedir. Bunun nedeni, kristal yapı bölgelerde yapıların tam ve mükemmel bir biçimde birbirinin aynı olmamasıdır. Gözlenen bu sıcaklığa *kristal ergime noktası* (Tm) denilmektedir. Polimer maddelerde kristallenmenin oranı arttıkça, Tm yükselmekte, ergime sıcaklık aralığı daralmaktadır [8].

3.2. Polimer Nanokompozit Üretim Teknikleri

3.2.1. Çözüldüden polimer interkalasyonu

Bu işlemin temeli, şişebilen polimer, çözünebilen polimer ve çözülebilen pre-polimer çözelti sistemlerine dayanmaktadır. Kil tabakaları öncelikle su, kloroform ya da toluen gibi bir çözüldüde şişirilir. Polimer ve kil çözüldüleri karıştırıldığında, polimer zinciri kil içindeki çözüldü ile yer değiştirir ya da tabakalar arasına difüzyonlanır. Sonuçta polimer/kil nanokompoziti elde edilir [9]. Yöntemin şematik gösterimi Şekil 3.5'de gösterilmiştir.



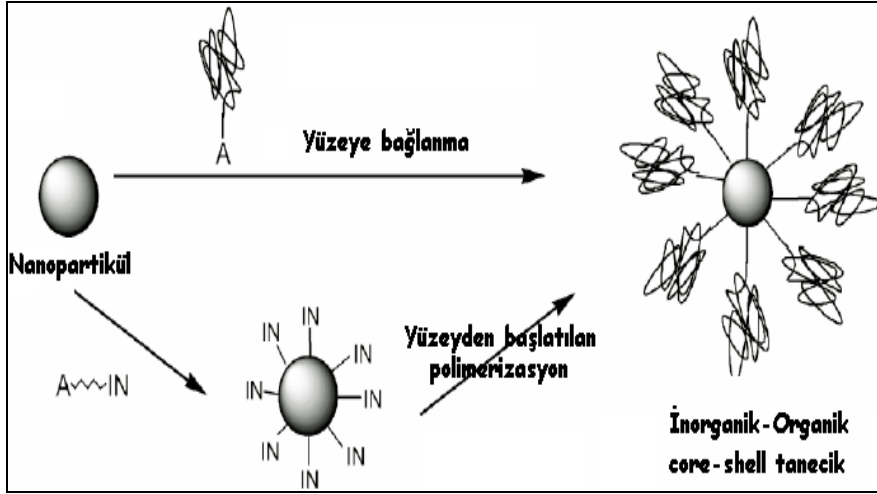
Şekil 3.5. Çözeltilen polimer interkalasyonu yönteminin şematik gösterimi [7]

3.2.2. Yerinde (In Situ) polimerizasyon yöntemi

Bu yöntemde nanopartiküller bir sıvı monomer ya da monomer çözeltisinde dispers edilerek şişirilir ve dağılan tabakalar arasında polimerleşmenin meydana gelmesiyle nanokompozit elde edilir. Polimerizasyon ısı veya radyasyon ile başlatılabildiği gibi uygun bir başlatıcının difüzyonu veya şişirme işleminden önce tabaka içerisinde katyon değişimi boyunca sabit katalizörün varlığında da başlatılabilir [9].

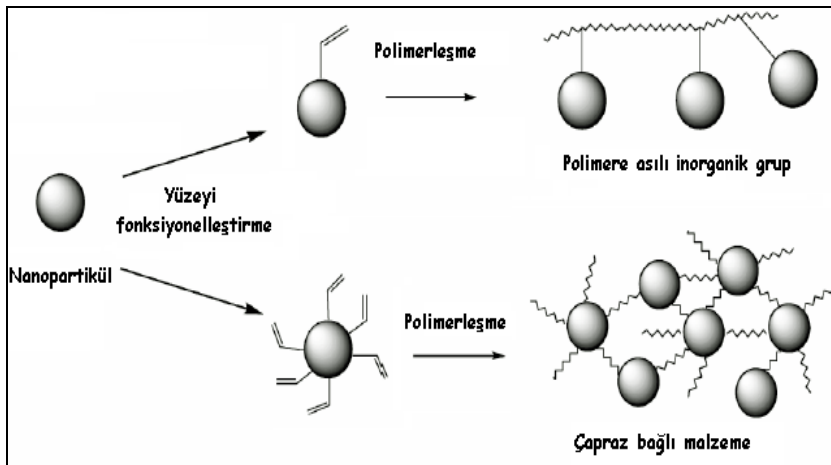
Bu yöntemde iki yaklaşım vardır:

- 1)Yüzeye bağlanma (nanopartikül yüzeyi üzerinde kopolimerizasyon için polimerleşebilen grupların immobilizasyonunu içerir)
- 2)Yüzeyden başlatılan polimerizasyon



Şekil 3.6. In Situ Graft polimerizasyonu

Yüzeğe bağlanma: Monomer aktif ucundan inorganik nanopartiküle kovalent olarak bağlanır. Daha sonra polimerleşme başlatılır. Farklı tür monomerler ile kopolimerlerde oluşturulabilir.



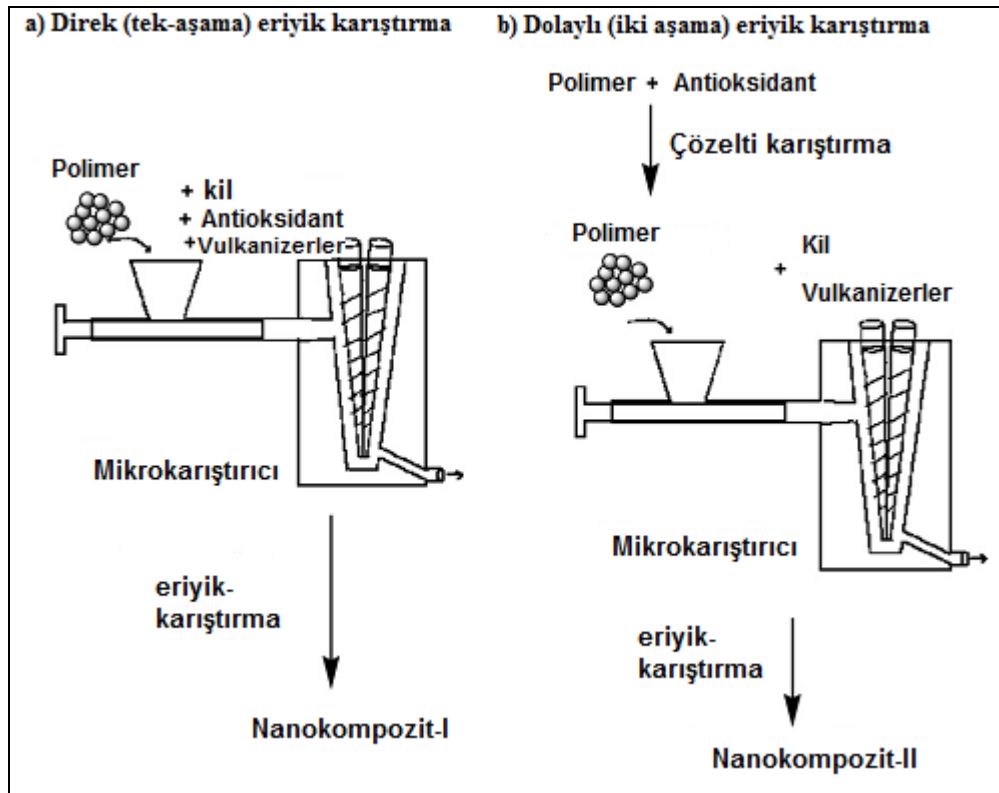
Şekil 3.7. Yüzeğe bağlanma yaklaşımı ile malzeme oluşumu

Yüzeğden başlatılan polimerizasyon: Başlatıcının graft edildiği nanopartiküller katalizör ve monomer içeren ortamda yüzeğden polimerleşmenin olması sağlanır ve bu sayede sadece yüzeğde polimerleşme olabilir. Bu yaklaşımla yoğunluk, molekül ağırlığı dağılımı, bileşim, mikroyapı ve polimerizasyon kontrol edilebilir. Çeşitli polimerizasyon yöntemleri kullanılabilir; yaşayan anyonik, katyonik ya da serbest

radikalik yüzey başlatıcılı polimerizasyon, atom transfer radikalik yüzey başlatıcılı polimerizasyon gibi [10].

3.2.3. Eriyik karıştırma yöntemi

Bu yöntem ile kil yüklemesine bağlı olarak kil tabakaları polimer matrisinde tek tek ayrılır. Bu yöntem diğer yöntemlerden iki nedenle daha avantajlıdır. Birincisi, bu yöntemde organik çözücü kullanılmaması nedeniyle çevresel açıdan zararlı değildir. İkincisi ise endüstriyel açıdan uygulanabilirliği yüksektir. Eriyik karıştırma yöntemi, diğer yöntemlerde kullanımı uygun olmayan polimerlerin kullanımını mümkün kılar [9]. Bu yöntemde çift vidalı ekstruder kullanılarak nanokompozitler hazırlanır. Eriyik karıştırma yöntemi; direk (tek aşamada) eriyik-karıştırma ve dolaylı (iki aşamada) eriyik karıştırma teknikleri şeklinde karşımıza çıkar (Şekil 3.8) [4].



Şekil 3.8. Eriyik karıştırma yöntemi ile nanokompozitlerin hazırlanmasının şematik gösterimi a) direk (tek-aşama) eriyik-karıştırma b) dolaylı (iki aşama) eriyik-karıştırma [4]

3.2.4. Çözelti dökme yöntemi

Kısaca polimerin organik çözücünde çözünmesi, parçacıklarla karıştırılması, çözeltinin 3-boyutlu bir kalıba dökülmesini ve son olarak çözücünün buharlaştırılması aşamalarını içerir. Bu üretim tekniğinde, ekstra ekipmana ihtiyaç duyulmadığından avantajlı olarak görülse de sadece belirli şekillerde üretim yapılması (düz yaprak veya tüp), polimerden toksik çözücünün tamamen uzaklaştırılmaması, çözücü kullanarak polimerde birleşmiş olan diğer moleküllerin bozunması gibi dezavantajları da vardır [11].

3.2.5. Sol-jel metodu

Bu metotta organik monomerler, oligomerler veya polimerler ve inorganik nanopartikül öncü maddeleri bir çözelti içerisinde birlikte karıştırılırlar. İnorganik öncü maddelerinden hidroliz ve kondenzasyon tepkimleri sonucu oluşan nanopartiküller polimer matrisi içerisinde iyi bir şekilde dağılır. Bu yöntemin avantajı: bu reaksiyonlar genellikle oda sıcaklığında ve basıncında ve bileşenlerin çözelti içerisindeki konsantrasyonlarının kolayca kontrolü ile gerçekleştirilebilir. Buna ek olarak organik ve inorganik bileşenler moleküler ya da nanometrik seviyede karıştıkları için homojen bir yapı elde edilir [12].

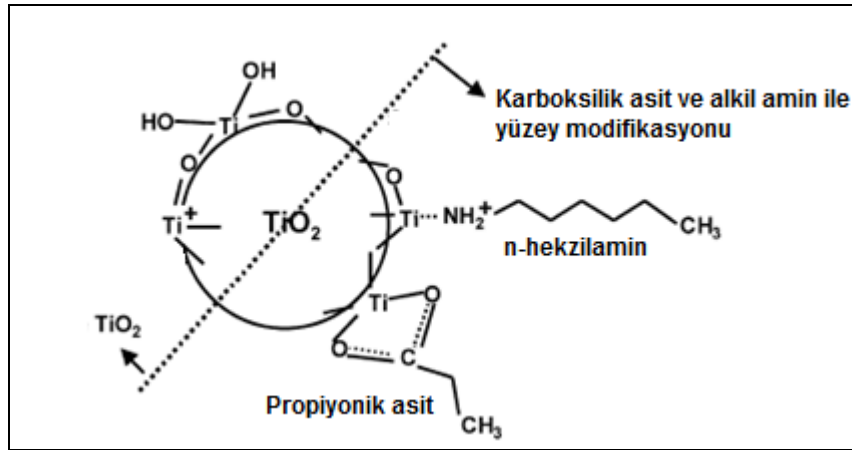
3.3. Polimerlerin ve Nanopartiküllerin Yüzey Modifikasyonu

Polimer yüzeylerin ıslanma, adezyon ve baskı (empirme) özelliklerini geliştirmek için çeşitli polar grupların tanıtılması suretiyle polimerler ve partiküller için çeşitli yüzey modifikasyonu teknikleri geliştirilmiştir. Spesifik olmayan grupların gelişigüzel tanıtılmasıyla veya yüzeye kaplanmasıyla yüzey özelliklerini modifiye eden teknikler polimer yüzeylerine biyokonjugasyonda daha az kullanışlıdır [13].

3.3.1. Yüzey modifikasyonundaki teknikler

Islak kimyasal

Islak kimyasal yüzey modifikasyonunda, malzemenin yüzeyinde reaktif fonksiyonel grupları meydana getirmek için malzeme sıvı girdilerle muamele edilir. Bu klasik yaklaşım, özel ekipmana ihtiyaç duymaz ve böylece çoğu laboratuvarlarda uygulanmaktadır. Ayrıca mikrosıvı buluşların yerinde (in-situ) yüzey fonksiyonelleştirilmesine de izin verir. Örneğin PMMA'nın asit ve baz hidrolizi ile karboksilik asit gruplarını meydana getirmek amacıyla konsantre sodyum hidroksit ve sülfirik asit kullanılmıştır. PMMA, PU, PLA ve PLGA polimerlerine daiminler içeren hidrozin hidrat, 1,6-hekzandiamin, etilendiamin gibi kimyasallar kullanılarak birincil aminler tanıtılmıştır [13]. Şekil 3.9'da TiO_2 nanopartiküllerinin yüzeyine karboksil asit ve alkil amin muamelesinin yapıldığı olası bir yüzey bağlanması gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Karboksilik asit ve alkil aminle yüzey modifikasyonu yapılan TiO_2 nanopartiküllerinin olası yüzey bağlanması [14]

Ne yazık ki bu ıslak kimyasal metotlar oksijen içeren fonksiyonel grupların belirli bir aralığını üreten spesifik olmayan metotlardır. Ek olarak polimer zincirlerinin modifikasyonu (PMMA'da ester modifikasyonu gibi) hedefi zincir yüzey

oryantasyonuna bağlıdır. Yüzey fonksiyonelleşmesinin derecesi; farklı molekül ağırlığı, kristallik ve taktisitedeki polimerlerde tekrarlanamayabilir [13].

Silan monotabakaları

Yüzeyle organosilanların tutunması, inorganik substrat ve organik polimer çifti şeklinde geliştirilmiştir. Örneğin, cam takviyeli polimerlerin (fiberglass) geliştirilmesinde cam ve polimerler arasında adezyon (yapışma) sağlamak amacıyla kullanılan yöntemdir. Yarı kristalin yapı cam veya silikon ve gümüş, bakır veya altın gibi inorganik substratlarda optik ve elektronik cihazların mikro/nanofabrikasyonu için genişçe incelenmiştir. PEG (polietilen glikol) brom ve vinil (-CH=CH₂) içeren farklı son fonksiyonelli organosilanlar, protein ve fibroblast yapışmasında farklılıkları gözlemlemek için temiz cam yüzeylere uygulanmıştır [13].

İyonize gaz uygulamaları

Plazma: Plazma, yüklü partiküller, elektronlar ve nötral moleküllere kısmen iyonize edilen gaz şeklinde maddenin yüksek enerji halidir. Plazma metodu, çözücüler kullanmadan veya kimyasal atık oluşturmada ve malzemenin çoğu ıslak kimyasal uygulamasından daha az bozunma ve pürüzlenmesine sebep olup polimer yüzeyinin nanometre boyutunda modifikasyonunu sağlar. İşlevselleştirmenin tipi plazma gazının (Ar, N₂, O₂, H₂O, CO₂, NH₃) ve işletme parametrelerinin (basınç, güç, zaman, gaz akış hızı) seçimiyle çeşitlendirilebilir.

Korona boşaltması: Bu yöntem, basit, düşük maliyetli ve polimer yüzeylerine yüklü hava bombartlarının elektrikle akım ilettiği sürekli prosestir. İnert polimerlere yüzey oksidasyon ürünlerinin tanıtılmasıyla adezyon ve baskılamayı geliştirmek amacıyla ticari olarak kullanılmaktadır.

Alev uygulaması: Korona boşaltmasına benzer bir metot olup çeşitli monotabakalara yüzey oksidasyon ürünlerinin geniş spektrum oluşturduğu ve yüklü havayla polimer

yüzeylerinin bombardıman edildiği yüzey modifikasyon yöntemidir. Bu metotta reaktif oksijen, oksijence zengin gaz karışımının yanmasıyla oluşturulur [13].

UV radyasyonu

Bu metot ile polimer yüzeyleri UV ışığına maruz kaldığında fonksiyonel gruplarının oluştuğu veya UV uyarılmış graft polimerizasyonunun başlaması için kullanılan reaktif siteler medyana gelir. UV radyasyonu, PMMA'a karboksilik asit fonksiyonelliği tanıtmak amacıyla kullanılmış, aynı şekilde enzim mobilizasyonu ve doku mühendisliği uygulamaları için PS yüzeyleri aktive edilmiştir. Ayrıca antimikrobiyal malzemeler üretmek için PP filmlerin yüzeyleri bu yöntemle N-vinilpirolidon ile kaplanmıştır. Ne yazık ki bu uygulama polimerin optik özelliklerini olumsuz etkilemektedir ve UV ışını uygulamanın uyumuna etki eden partiküller tarafından bloke edilebilmektedir [13].

4. BİYOBOZUNUR POLİMER NANOKOMPOZİTLER

4.1. Biyobozunur polimerler

Nişasta, alginat, pektin gibi polisakkaritler; kazein, peynir altı suyu, kollajen gibi proteinler ve mum, yağ asidi gibi lipidler kullanılarak üretilen ve yenilenebilir kaynaklardan geliştirilen polimerlerdir. Biyobozunur polimerler doğal ve sentetik olmak üzere iki çeşittir.

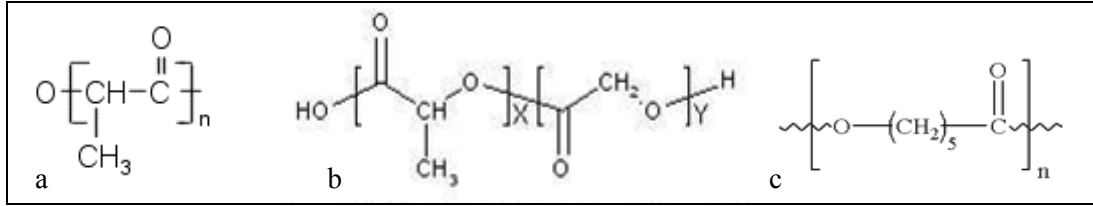
Doğal biyobozunur polimerler doğal malzeme bazlı polimerler olup;

- polisakkaritler/nişasta,
- alginat,
- kitin/kitosan veya proteinler (soya, fibrin, ipek) ve
- güçlendirici/destekleyici olarak kullanılan doğal fibriller

olmak üzere sıralanabilir.

Sentetik biyobozunur polimerler ise, kontrollü şartlarda üretilen ve bu nedenle genel olarak sergileyeceği davranışlar tahmin edilebilen; bozunma hızı, gerilme dayanımı, elastik modül ve bunlar gibi fiziksel ve mekanik özellikleri tekrarlanabilen malzemelerdir. Sentetik polimerlerde malzeme safsızlığı da kontrol edilebilir. Doğal olarak parçalanabilen biyopolimerlerdir [15,16].

Biyopolimerler Şekil 4.1'de görüldüğü gibi biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerdir. Bu tür polimerler toprakta bulunan bakterilerce hızla tüketilerek basit kimyasal maddelere dönüştürülürler. Hidrokarbon esaslı polimerler doğa için yeni olduklarından, bunları tüketen bakteriler henüz ortaya çıkmamış bulunuyor. Bazı termofilik (ısısever) mikroorganizmalar polikarbonatları, polietileni (nişasta ile graft kopolimerize edilmiş) ve amino veya fenol bazlı termoset plastikleri kısmen parçalayabilmektedir. Biyodegradasyon henüz tanımlanmamış pek çok kimyasal yanında karbondioksit, su ve karboksilik asitler gibi çevreye nispeten zararsız kabul



Şekil 4.2. Bazı sentetik biyobozunur polimerlerin kimyasal yapıları
 a) Poli(laktik asit) (PLA) , b) Poli(laktikglikolik asit) (PLGA),
 c) Poli(kaprolaktam) (PCL) [15]

Çizelge 4.1. Yapı iskelesi olarak kullanılan sentetik, biyoyoumlu ve biyobozunur polimerlerin fiziksel özellikleri [11]

| Polimer | Erime noktası $T_m(^{\circ}\text{C})$ | Camsı geçiş sıcaklığı $T_g(^{\circ}\text{C})$ | Biyobozunma zamanı (ay) | Basma veya çekme dayanımı(MPa) | Modül (GPa) |
|---------------------------|--|--|-------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| PDLLA | Amorf | 55-60 | 12-16 | Film veya disk:29-35 | Film veya disk: 1,9-2,4 |
| PLLA | 173-178 | 60-65 | >24 | Film veya disk:28-50 | Film veya disk: 1,2-3,0 |
| PGA | 225-230 | 35-40 | 6-12 | Fiber: 340-920 | Fiber: 7-14 |
| PCL | 58 | -72 | >24 | - | - |
| Poli(anh idritler) | 150-200 | - | Yüzey | Film veya disk:30-40 | Film veya disk:0,14-1,4 |

Doymuş alifatik polyesterler (PLA, PGA ve PCL)

Doku mühendisliğinde üç boyutlu yapı iskeleleri için faydalanılan biyobozunur sentetik polimerler poli- α -hidroksi esterler olup, bunlar poli(laktik asit)(PLA), poli(glikolik asit)(PGA) ve poli(kaprolakton)(PCL) kopolimerlerdir. PLA üç formda bulunur ki bunlar L-PLA(PLLA), D-PLA(PDLA) ve rösemik karışım D,L-PLA(PDLLA) dır. Bozunma hızları şu şekilde azalmaktadır: PGA>PDLLA>PLLA>PCL [11].

Biyobozunur polyester bozunması ester bağlarının hidrolizi ile suyun taşınması şeklinde gerçekleşir. Çeşitli faktörler bozunma kinetiğini etkiler:

- Kimyasal kompozisyon ve konfigürasyonel yapı,
- Üretim yöntemi,
- Molar kütle(Mw),
- Çevresel etkiler,
- Kristallik,
- Morfoloji (örneğin: gözeneklilik) ve zincir oryantasyonu,
- Matris içinde kimyasal bileşenlerin dağılımı,
- Toplam hidrofiliklik ve orijinal monomerlerin varlığı.

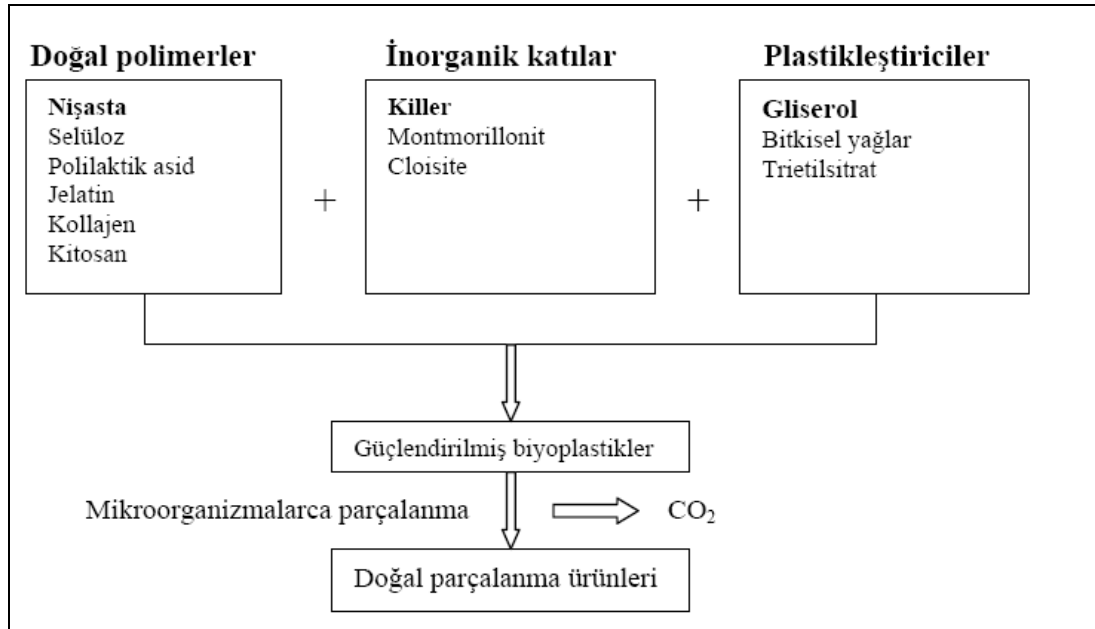
Örneğin yüksek oranda PGA içeren kopolimerler çok hızlı bozunurlar. Diğer taraftan PCL'nin hücre içinde bozunması uzun yıllar alır [11].

PDLLA, implant performansına bağlı olarak mükemmel özellikleri sayesinde biyomedikal kaplama ortopedik malzemesi olarak düşünülmektedir. Yüksek mekanik kararlılığına ek olarak vücut içinde çok iyi biyouyumluluk ve kemik iletim potansiyeli gösterir. Ayrıca bölgesel ilaç salım sistemini etkili hale getirmek için antibiyotik ve gelişim faktörleri gibi ilaçlarla kombine edilebilir. Bu özellikleri sayesinde doku mühendisliğinde yapı malzemesi olarak kullanılır [11].

PCL, alifatik polyester ailesinin önemli bir üyesidir. PCL'den üretilen malzemeler kontrollü ilaç salınım sistemlerinde ve kemik hasarları tedavisinde doku yenileyici yapı iskelesi olarak kullanılabilir [11]. PCL ve kopolimerlerinin bozunma mekanizması PLA'ninkine benzer şekilde iki aşamada gerçekleşir. Önce hidrolitik esterler kırılır ve oligomerik türlerin difüzyonu nedeniyle de ağırlık kaybına uğrar. Yüksek molekül ağırlıklı PCL'nin ($M_n > 50000$) bozunumu oldukça yavaş olup dokudan tamamen ayrılması 3 yıl almaktadır [17].

4.2. Biyobozunur Polimer Nanokompozitlerin Oluşumu

Biyonanokompozitler mekanik, termal ve gaz bariyeri özellikleri geliştirilmiş olan nano yapılı malzemelerdir. Biyobozunurluk sayesinde materyal özelliklerinin gelişmesinin yanında geleneksel ambalajlara alternatif çevre dostu nanokompozitler üretilmektedir. Bir ambalajlama materyalinin biyobozunurluğu biyopolimer matriksi içerisine kil gibi inorganik partiküllerin ilavesiyle geliştirilebilir ve tabakalı silikatların modifikasyonunda kullanılan sürfektanlar ile de kontrol edilebilir (Şekil 4.3) [18].



Şekil 4.3. Biyananokompozitlerin oluşumu [18]

İnorganik partiküllerin kullanımı yenilebilir kapsüller içindeki kırılabilir mikro etken maddelerin dağılımının gelişmesine yardım eden çoklu fonksiyonelliğin açığa çıkmasını da mümkün kılmaktadır [18].

Bölüm 4.1.'de biyobozunur polimerlerin bozunması ve bozunma kinetiğini etkileyen faktörler açıklanmıştır.

4.3. Biyobozunur Polimer Nanokompozitlerin Kullanım Alanları

Doğal biyobozunur polimerler (biyopolimerler) biyolojik olarak parçalanması ve yenilenebilir olmasının yanında yenilebilir olduğu için de sentetik polimerlerin üzerinde avantajlara sahiptir. Nanokompozit filmlerin elde edilmesinde kullanılan polimerlerden polisakkarit, protein ve lipid gibi doğal kaynaklardan elde edilen biyopolimerler biyobozunur, yenilenebilir, çevre dostu ve antikanserojen oldukları için petro-kimyasal bazlı plastiklerin yerine geçebilecek iyi bir alternatif ambalaj materyali olarak görülmektedir [18,19].

Poli(beta-hidroksibütirat) (PHB), polilaktik asit (PLA), poli(kaprolaktam) (PCL) ve poliglikolik asit (PGA) gibi biyopolimerler tıbbi uygulamalarda kullanılan polimerler arasındadır [11,20,21].

Selülozik esterler de kullanışlı biyobozunur polimerler arasında yer alır. Selüloz asetat propionat (CAP) ve selüloz asetat bütirat (CAB) çeşitli plastik uygulamalarda kullanılan biyopolimerlerdir [21].

Günlük hayatta kullanım: Özellikle ambalaj sektöründe biyopolimer bazlı antimikrobiyal filmler ve yenilebilir film ve kaplamalar şeklinde sebze, et ve süt ürünlerinin saklanması için kullanılmaktadır. Antimikrobiyal biyobozunur poşetler, şişeler, plastik bardak – tabaklar ve saklama kapları dış macunu tüpleri ve tornavida sapları vb. örnek verilebilir.

Endüstriyel alanda kullanım: Otomotiv endüstrisinde kaplama amaçlı ve tekstil endüstrisinde kendi kendini sterilize eden kompozit lifler şeklinde kullanılır.

Tıp ve sağlık alanında kullanım: Farmakolojik ürünlerde, doku iskelesi uygulamalarında, ilaç salınım sistemleri üretiminde ve yapay organ yapımında çeşitli nanokompozitler kullanılmaktadır [11,19-22].

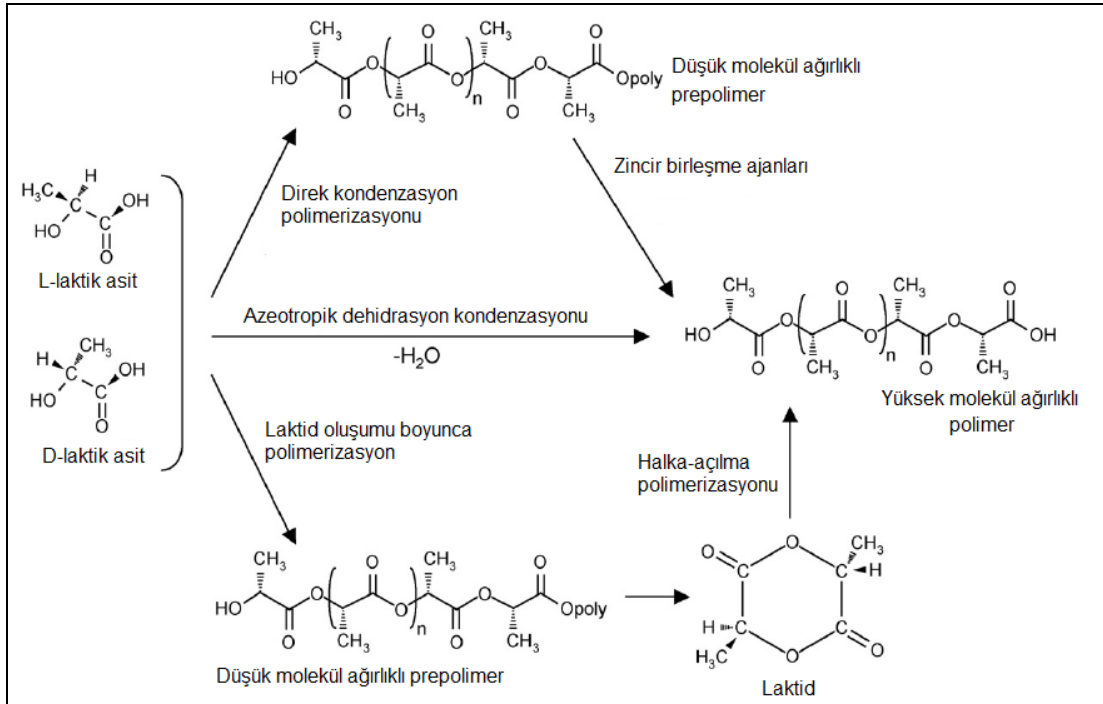
4.4. Poli(laktik asit) (PLA) Polimeri ve Titanyum Dioksit (TiO₂) Nanopartikülleri

4.4.1. Poli(laktik asit) (PLA)

Çeşitli özelliklere sahip bir madde olup mısır, şeker pancarı, buğday ve nişastaca zengin ürünler gibi %100 yenilenebilir kaynaklardan üretilen biyobozunur ve biyoyumlu bir polyesterdir. Var olan petrol-bazlı polimerlere kıyasla daha iyi optik, fiziksel, mekanik ve bariyer özelliklerine sahiptir. PLA, tekstil ve medikal endüstrilerinde özellikle paketlenme endüstrisinde geniş uygulama alanına sahip çok yönlü bir termoplastik polimerdir [11, 23].

PLA, α -hidroksi asitlerden türemiş alifatik polyesterler ailesindedir. PLA'nın yapı bloğu laktik asit (2-hidroksi propiyonik asit) optikçe aktif D- veya L-enantiyomerlerden oluşmaktadır. Enantiyomerlerin oranına bağlı olarak çeşitli malzeme özellikleri türetilebilir. Bu da performans ihtiyaçlarını belirleyerek PLA polimerlerinin geniş spektrumda üretimini sağlar. Günümüzde PLA çeşitli iyi özellikler içeren kompozitler oluşturmak için nanokiller, biyofiberler, cam fiberler ve selüloz dolgu malzemeleriyle birleşerek ilerleme göstermektedir [23].

PLA'nın temel yapı bloğu laktik asit, kimyasal sentez veya karbonhidrat fermantasyonu ile üretilir. PLA reçineleri, azeotropik dehidrat kondenzasyonu, direk kondenzasyon polimerizasyonu ve/veya laktid oluşumu boyunca polimerizasyon gibi çeşitli teknikler kullanılarak üretilir (Şekil 4.4). Sıklıkla, ticari olarak kullanılan yüksek molekül ağırlıklı PLA reçineleri, laktidin halka-açılma polimerizasyonu ile sentezlenir.



Şekil 4.4. L- ve D-laktik asitten PLA sentezi [23]

Ticari PLA, sırasıyla L-laktidler ve D,L-laktidlerden üretilen, poli(L-laktik asit) (PLLA) ve poli(D,L-laktik asit)ten (PDLLA) oluşan bir kopolimerdir [23]. Polimere uygulanan ısıl işlemlere, polimerin stereo-kimyasına ve polimerin molekül ağırlığına göre PLA tamamen *amorf* olabileceği gibi *kristal* bir yapıya da sahip olabilir [11]. Polilaktik asit kopolimerinin termal ve mekanik özellikleri özetle Çizelge 4.2'de sunulmuştur.

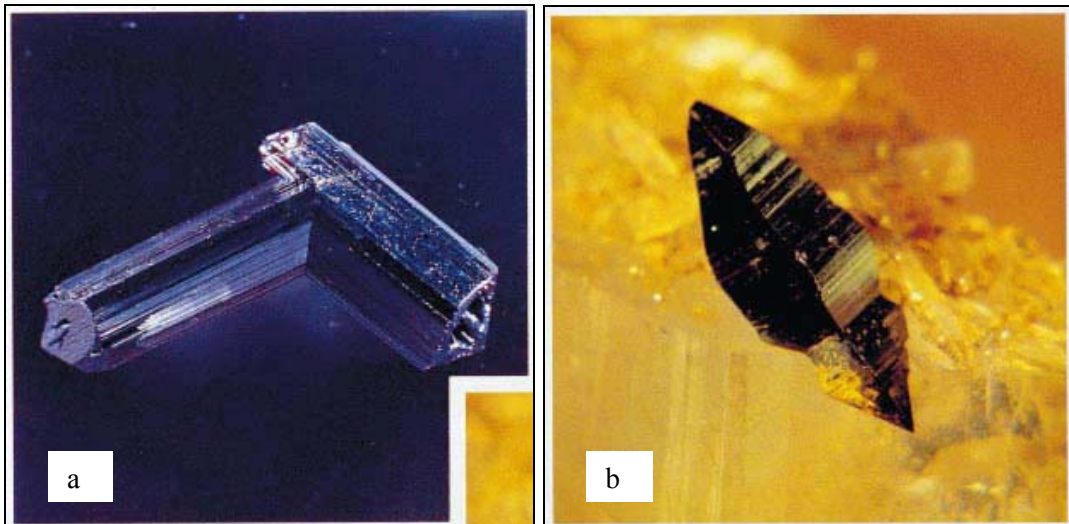
Çizelge 4.2. Poli(laktik asit) kopolimerinin termal ve mekanik özellikleri [11,23]

| Özellikler | PDLLA | PLLA |
|-----------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Erime sıcaklığı, T_m (°C) | 168-170 | 173-178 |
| Camsı geçiş sıcaklığı, T_g (°C) | 55-60 | 60-65 |
| Bozunma zamanı (ay) | 12-16 | >24 |
| Uzama mukavemeti (MPa) | 29-35 (film veya disk) | 28-50 (film veya disk) |
| Modülüs (GPa) | 1,9-2,4 | 1,2-3,0 |

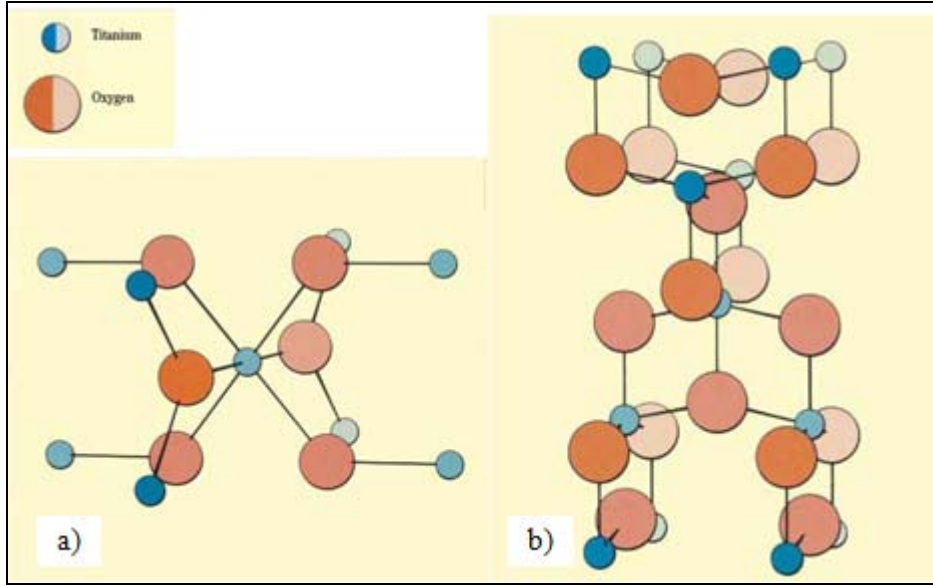
PLA'nın yenilenebilir kaynaklardan üretilen kısmını L-izomeri oluşturur çünkü doğadan gelen biyolojik kaynaklardan elde edilen laktik asit, L-laktik asit formunda bulunur. Poli (L-laktik asit) PLLA, biyobozunur, biyouyumlu ve mekanik özelliklerinin kombinasyonu sayesinde giderek dikkat çekmektedir. Kemik, iskelet yapılarında, doku mühendisliğinde ve kontrollü ilaç salınımı gibi biyomedikal alanlarda geniş bir uygulama alanına sahiptir [11].

4.4.2. Titanyum dioksit (TiO_2) nanopartikülleri

Titanyum-oksijen sisteminin bilinen birkaç oksitleri arasında son derece sağlam olan TiO_2 teknik açıdan önemli bir bileşiktir. Ticari olarak elde edilebilen TiO_2 'in büyük bir kısmı yüksek verimli beyaz bir pigmenttir. Doğal olarak bulunmayıp sadece İlmenite ya da Leuxocene maden cevherlerinden elde edilmektedir. TiO_2 , anataz, brokit ve rutil olarak bilinen üç kristal yapıdan oluşmaktadır. Ticari olarak üretilen yapıları rutil ve anataz kristal yapıdaki pigmentlerdir. Her iki yapı birbirleriyle benzerlik göstermekte ve tetragonal şekilde kristalleşmektedir. En kararlı termodinamik yapısı Rutil'dir ve bu sayede bolca bulunmaktadır [24].



Resim 4.1. Titanyum dioksitin a) Rutil ve b) Anataz kristallerinin görüntüleri [24]



Şekil 4.5. TiO₂'ye ait a) Rutil ve b) Anataz kristal yapıları [24]

Ticari olarak üretilen ve sıkça kullanılan rutil ve anataz kristal yapılarının görüntüleri ve kristal yapıları sırasıyla Resim 4.1 ve Şekil 4.5'te sunulmuştur. Rutil yapıda oktahedra, bir tabakadan diğerine 45°'lik çift hareketle 90° boyunca döndürülür. Anataz yapıda ise bütün tekrarlamalarda oktahedral yapıların oryantasyonları engellenir.

Saf titanyum dioksit (TiO₂) renksiz ve kristalin katıdır. Periyodik tabloda gurubundaki d-blok elementlerinin diğer dioksitleri gibi kararlı, uçucu olmayan ve çözünmeyen yapısı vardır ve ateşlemeyle kırımını geri çevirir [24].

İki yapı birbirinden farklı bazı önemli özelliklere sahiptir. Rutil TiO₂ anatazdan daha yüksek kırılma indeksine sahiptir, spesifik gravitesi daha yüksektir ve kimyasal kararlılığı daha iyidir. Erime noktası 1825 °C'dir. Erime noktasına ulaşmadan evvel rutil faza tersinmez şekilde dönüştürülebildiğinden anataz fazın spesifik bir erime noktası yoktur [24]. Çizelge 4.3 ve 4.4'de TiO₂ nanopartiküllerinin fiziksel, mekanik ve optik özellikleri yer almaktadır.

Çoğu polimerik sistemler dış ortamlara bırakıldığında ultraviyole ışınıyla bozunmaktadırlar. Titanyum dioksit bu zararlı radyasyonu absorbe etmektedir. Bu özelliği sayesinde hava direncini sağlayan boyaların ve polimerik malzemelerin üretimini seçilir kılmaktadır.

Saf haldeki TiO_2 toksik olmayan özelliğe sahiptir. Bu özelliği sayesinde yiyecek ile temas halindeki uygulamalarda geniş kullanım alanı bulmaktadır [24,25].

Çizelge 4.3. TiO_2 'nin tipik fiziksel ve mekanik özellikleri [26, 27]

| Özellik | |
|---|----------------------------------|
| Yoğunluk | 4 gcm^{-3} |
| Gözeneklilik | 0% |
| Kırılma katsayısı | 140MPa |
| Sıkıştırma gücü | 680MPa |
| Kırılma dayanıklılığı | $3,2 \text{ MPa.m}^{-1/2}$ |
| Esneklik katsayısı | 230GPa |
| Mikrosertlik (HV0.5) | 880 |
| Özdirenç (25°C) | 10^{12} ohm.cm |
| Özdirenç (700°C) | $2,5 \times 10^4 \text{ ohm.cm}$ |
| Dielektik sabiti (1MHz) | 85 |
| Dielektik şiddeti | 4 kVmm^{-1} |
| Isıl genleşme (RT- 1000°C) | 9×10^{-6} |
| Isıl iletkenlik (25°C) | $11,7 \text{ WmK}^{-1}$ |

Çizelge 4.4. TiO_2 'nin optik özellikleri [26,27]

| Faz | Kırılma indeksi | Yoğunluk (g.cm^{-3}) | Kristal yapı |
|---------------|-----------------|---------------------------------|--------------|
| Anataz | 2,49 | 3,89 | Tetragonal |
| Rutil | 2,903 | 4,27 | Tetragonal |
| Brokit | - | 4,12 | Ortorombik |

TiO₂'in yüksek kırılma indeksi sayesinde beyaz ışık geçirmez kaplamalar elde edilebilmektedir. UV ışığı altında rengini değiştirmeye karşı dirençlidir [24].

Gıda ambalaj uygulamalarında ambalajın yüzeyini kaplamak için fotokatalitik dezenfektan maddesi olarak kullanılmaktadır. Oksijen sensörleri, biyosensörler ve antimikrobiyal kaplamalarda geniş uygulama alanına sahiptir. TiO₂/Ag⁺ nanopartikülleri ve poli(vinil klorür) PVC ile hazırlanan nanokompozit filmlerin iyi antibakteriyal özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Bir başka çalışmada ise metal kaplaması ile TiO₂'nin görünür ışın absorpsiyonu geliştirilmiş ve UV radyasyonu altında fotokatalitik aktivitesinin arttığı görülmüştür [28].

Son zamanlarda TiO₂ nanopartikülleri, kompozit yüzeylerde hücre yapışmasını geliştirerek biyobozunur polimer matrisler için etkili dolgu maddesi olarak önerilmektedir. Çeşitli çalışmalarda TiO₂ nanopartiküllerinin dokuya ara yüzey bağlanması sağlayabilen biyoaktif bir malzeme olabileceği kanaatine varılmıştır [29].

5. POLİMER NANOKOMPOZİT FİMLERİN KARAKTERİZASYONU

5.1. Kimyasal Yapı Karakterizasyonu

FTIR ve ATR Spektroskopisi

Fourier Transform Infrared (FTIR) spektroskopisi, bir numune içerisinde yer alan kimyasal fonksiyonelleri belirlemek amacıyla kızılötesi radyasyonun kullanıldığı spektroskopidir. Numuneden geçen ışın frekansları analiz edilerek bir spektrum haline getirilir. Gönderilen kızılötesi (IR) ışın numuneye çarptığında malzemedeki kimyasal bağlar tanımlanmış dalga sayısında IR radyasyonunu absorplayarak gerilir, daralır ve bükülür. ATR-FTIR spektroskopisinde IR ışını, tekniğin yüzey hassasiyetini geliştiren ZnSe, Ge veya elmas kristali boyunca geçer. Sonuçta elde edilen eğri dalga sayısına karşılık absorpsiyon veya geçirgenlik eğrisidir. Polimer yığımındaki fonksiyonel grupların belirlenmesi için kullanılır [13, 30].

5.2. Yüzey Karakterizasyonu

Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), esnek bir dirseğe takılmış bir tarayıcının numune yüzeyi boyunca hareket ederek atomik ölçekte yüzey morfolojisini görüntülediği bir sistemdir. Yüzey yüksekliğindeki değişim yansıyan lazer ışınının fotodetektörde yerleşmesiyle ölçülür ve yüzey pürüzlülük değerlerinin hesaplanabildiği yüzey topografik haritası oluşturulur. Üç boyutlu yüzey görüntüsünün elde edildiği ve numunenin yüzey pürüzlüğü hakkında bilgi alındığı bu sistemde; faz modunda görüntüler alındığında yüzeyin elektriksel iletim bölgeleri de tanımlanabilmektedir [13].

5.3. Termal Karakterizasyon

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), numune ve referansa ısı akışı arasındaki farkı, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen termal bir yöntem şeklinde tanımlanabilir. Diferansiyel taramalı kalorimetri ile diferansiyel termal analiz arasındaki termal fark, birincisinin enerji farklarının ölçüldüğü kalorimetrik bir yöntem olması, diğerinin ise sıcaklık farkı ölçümüne dayanmasıdır. Her iki yöntemde kullanılan sıcaklık programları birbirlerine benzerdir. DSC, termal yöntemler içinde günümüzde en fazla kullanılanıdır.

Diferansiyel taramalı kalorimetri verilerinin elde edilmesinde iki tip yöntem uygulanmaktadır. Güç dengeli DSC'de, numune ve referans maddeler ayrı ısıtıcılarla sıcaklıkları eşitleninceye kadar doğrusal olarak arttırılır veya azaltılır. Isı akışlı DSC'de ise numuneye ve referans maddeye ısı akışı farkı, numunenin sıcaklığı doğrusal olarak artarken veya azalırken ölçülür. Her iki yöntem ile aynı bilgiler elde edilebilmesine rağmen, iki yöntem için kullanılan cihaz temelde birbirinden farklıdır [31].

Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analizde kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak artan sıcaklığa (zamanla doğrusal olarak) karşı kaydedilir. Kütlelerin veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır.

Termogravimetrik yöntemden elde edilen bilgiler, Diferansiyel Termal Analiz ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri yöntemlerinden elde edilenlere oranla daha sınırlı olup, bunun başlıca nedeni sıcaklık değişiminin numunenin kütlelerinde bir değişim

oluşturması gerektirdiği içindir. Bu yüzden termogravimetrik yöntemler büyük ölçüde bozunma ve yükseltgenme reaksiyonları ile buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon gibi fiziksel işlemlerle sınırlandırılır.

Termogravimetrik yöntemlerin uygulamalarının yoğunlaştığı en önemli alan, polimerlerle ilgili çalışmalar olarak gösterilebilir. Termogramlar, hazırlanan çeşitli polimerler için bozunma mekanizmaları hakkında bilgi verir. Ayrıca bozunma şekilleri her bir polimer için karakteristik olduğundan bunların tanınmalarında da kullanılabilir [31].

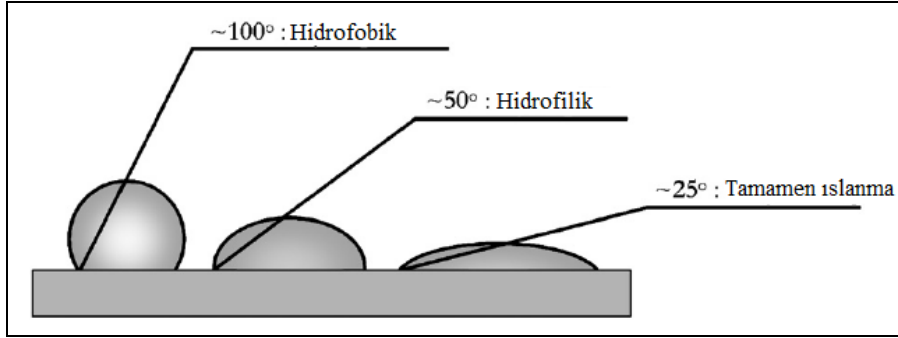
5.4. Mekanik Karakterizasyon

Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

Bu teknik ile polimerik malzemelerin viskoelastik özellikleri belirlenmektedir. DMA taramalarında malzemede depolanan deformasyon enerjisinin ölçüsü olarak depolama (storage) modülü (E'), malzemenin elastik karakteri hakkında bilgi verir. Malzemenin ısı biçiminde kaybettiği deformasyon enerjisinin büyüklüğü olan kayıp (loss) modülü (E'') ise, malzemenin viskoz karakteri ve bozunmanın plastik davranışı hakkında bilgi vermektedir. Kayıp modülün, depolama modülüne oranlanmasıyla $\tan\delta$ tanımlı yeni bir ifade elde edilir. Elde edilen $\tan\delta$ grafiğiyle malzemenin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve moleküler hareketlilik geçişleri hakkında yorum yapılır [32,33].

5.5. Yüzey Islanabilirliğinin Karakterizasyonu

Su temas açısı, bir yüzeye damlatılan suyun ne kadar yayıldığına ölçülmesiyle yüzey hidrofilitliğinin belirlendiği yöntemdir. Şekil 5.1'de görüldüğü gibi düşük temas açısı yüzeyin hidrofilik olduğunu gösterir.



Şekil 5.1. Temas açının şematik gösterimi [13]

Bir yüzey oldukça okside edildiğinde veya iyonize edilmiş gruplarla tanıştırıldığında su ile hidrojen bağı oluşur ve damla düşük temas açıyla sonuçlanmasıyla hidrofilik yüzey boyunca yayılır. Temas açısı yüzey hidrofilikliğinin değişimini basit ve hızlı şekilde ölçerken farklı fonksiyonel grupların ayırt edilememesinden ötürü sınırlanmıştır. Ayrıca suyun pH ve sertliğinin uyumsuzluğu ve çevrenin sıcaklığı ve neminin değişmesi sebepleriyle çeşitli hatalar ölçüme etki etmektedir [13].

6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Lu ve arkadaşları, yaptıkları bir çalışmada TiO_2 nanopartiküllerinin yüzeyine L-laktik asit oligomerini kaplayarak yüzey modifikasyonunda yeni bir metot geliştirmişlerdir [29]. Yüzey kaplama reaksiyonu FTIR ve TGA ile analiz edilmiştir. Yüzey kaplama reaksiyonunun katalizör (stannus oktanat) miktarına bağlı olarak en iyi hangi oranda gerçekleştiği incelenmiştir. FTIR spektrumu incelendiğinde TiO_2 nanopartiküllerinden farklı olarak yüzey kaplaması yapılan TiO_2 nanopartiküllerinin (g- TiO_2) 1743 cm^{-1} 'de yeni absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Bu pikin laktik asitin yapısındaki karbonil grubundan (C=O) kaynaklandığı düşünülmüştür. Ayrıca katalizör/laktik asit oranının ağırlıkça %0,7 olduğu yüzey kaplama reaksiyonu ile üretilen g- TiO_2 nanopartikülleri en güçlü absorpsiyonu sergilemiştir. TEM ve SEM sonuçları modifiye edilen TiO_2 (g- TiO_2) nanopartiküllerinin kloroform ve PLLA matrisi içerisinde iyi dağılım gösterdiğini, işlem görmeyen TiO_2 nanopartiküllerinin ise kümelenmiş olduğunu göstermiştir. Nanokompozit filmlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime sıcaklığı (T_m) eklenen g- TiO_2 partiküllerinden bağımsız iken PLLA'nın kristallliği g- TiO_2 miktarının artmasıyla azalmaktadır. Eklenen g- TiO_2 partikülleri zincir düzenini değiştirmiştir ve ayrıca PLLA zinciri ile g- TiO_2 arasındaki kimyasal bağ PLLA'nın kristalizasyonunu bozmaktadır. PLLA matrisine g- TiO_2 nanopartiküllerinin eklenmesiyle uzama mukavemeti gelişmiştir. Ağırlıkça %5 g- TiO_2 içeren PLLA/g- TiO_2 nanokompozitinin uzama mukavemeti 72 MPa bulunmuş ve bu değer saf PLLA'nın değerinden %23,1 daha yüksektir. TiO_2 nanopartiküllerinin PLLA içerisinde dağıtılması kopmada uzama değerinin bozulmasına sebep olsa da g- TiO_2 /PLLA nanokompozitinin TiO_2 /PLLA nanokompozitine göre daha iyi özellik sergilediği görülmüştür.

Nakayama ve Hayashi, yüzey kaplaması yaptıkları TiO_2 nanopartikülleriyle poli(L-laktik asit) polimer matrisini birleştirerek ağırlıkça %1, 5 ve 10'luk nanokompozit filmler üretmişler ve bu filmlerin fotobozunma özelliklerini incelemişlerdir [14]. Karboksilik asit ve uzun-zincir alkil amin kullanarak TiO_2 nanopartiküllerinin yüzeyini başarılı şekilde kaplamışlar ve sert yapıdaki nanopartiküller elde

etmişlerdir. FTIR spektrumu incelendiğinde yüzey kaplaması yapılan TiO_2 nanopartiküllerinin (g- TiO_2) yüzey kaplaması yapılmayan nanopartiküllerden farklı olarak 1720 cm^{-1} 'de C=O gerilmesinin, 1505 ve 1410 cm^{-1} 'de sırasıyla asimetrik ve simetrik (COO^-) bantlarının olduğu görülmüştür. Bu pikler, propiyonik asidin yapısındaki karboksil grubu ile TiO_2 yüzeyinin bronsted asit sitesi (Ti-OH) arasında kimyasal bağların oluştuğunu işaret etmektedir. Ayrıca g- TiO_2 nanopartikülünün spektrasında 1390 cm^{-1} 'de simetrik CH_3 piki ve 1460 - 1480 cm^{-1} aralığında asimetrik (CH_3) veya CH_2 kaynaklı pikler görülmüştür. 1580 - 1650 cm^{-1} aralığında NH_2 ve 1560 - 1620 cm^{-1} aralığında NH_2^+ amino gruplarının birbiri üzerine kapanan iki absorpsiyon bölgesi oluşturduğu görülmüştür. PLA ve PLA/g- TiO_2 -10 filmleri arasında kıyas yapıldığında PLA/g- TiO_2 spektrumunda görülen 500 - 800 cm^{-1} 'de geniş absorpsiyon piki Ti-O-Ti gerilmesini işaret etmektedir. TEM mikrografları incelendiğinde g- TiO_2 nanopartiküllerinin topaklanma olmadan PLLA matrisi içinde iyi dağılım gösterdiği gözlenmiştir. Termal özellikler TGA ve DSC ile belirlenmiştir. Saf PLA, $320\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ilk bozunmaya uğramıştır. Nanokompozit filmlerde g- TiO_2 içeriğinin artmasıyla ilk bozunma sıcaklığı daha düşük sıcaklıklara kaymıştır. DSC eğrileri incelendiğinde saf PLA ve PLA/ TiO_2 -1'in erime sıcaklıkları $171\text{ }^\circ\text{C}$ iken PLA- TiO_2 -5 ve PLA- TiO_2 -10'un daha düşük sıcaklıklara (sırasıyla 170 ve $169\text{ }^\circ\text{C}$) kaydıkları görülmüştür. Ayrıca TiO_2 nanopartiküllerinin içeriğinin artmasıyla filmlerdeki PLA'nın kristallik derecesi azalmıştır. Saf PLA'nın kristallik derecesi %33,5 iken PLA/g- TiO_2 -10'un değeri %23,3 olarak hesaplanmıştır. Bu durum, eklenen TiO_2 nanopartiküllerinin PLA zincirleri arasında düzenliliği bozduğu ve zincirler arasındaki mesafenin artmasına sebep olduğu şeklinde açıklanmıştır. Nanokompozit filmler saf PLA'ya kıyasla UV irradyasyonu ile daha etkin fotobozunmaya sahiptir. PLA/ TiO_2 nanokompozitlerinin bu şekilde geliştirilmesiyle çevre dostu polimer atık elde edilebildiği sonucuna varılmıştır.

Luo ve arkadaşları, katalizör kullanmadan laktik asidin in situ polikondenzasyon reaksiyonu ile TiO_2 nanopartiküllerinin yüzeyini kaplamışlardır [34]. Yüzey kaplamasının etkilerini incelemek üzere işlem görmemiş TiO_2 nanopartikülleri (n- TiO_2) ile yüzey kaplaması yapılan nanopartiküller (TiO_2) karşılaştırılmıştır. Çift

vidalı ekstruder kullanılarak her iki nanopartikül türüyle artan içerikte (ağırlıkça %0, 0,2, 0,5, 1, 2, 5 ve 8) PLA/n-TiO₂ ve PLA/TiO₂ nanokompozitleri hazırlanmıştır. FTIR spektraları karşılaştırıldığında n-TiO₂ nanopartikülleri 2900-1700 cm⁻¹ aralığında pik vermezken laktik asitle kaplanan nanopartiküller 2982, 2931 ve 1760 cm⁻¹'de CH ve C=O bantlarının titreşimine bağlı olarak yeni pikler vermiştir. Ayrıca 1550 ve 1409 cm⁻¹'de görülen yeni bantlar laktik asidin karboksil grupları ile titanyum atomları arasında ikili koordinasyonun olduğunu göstermektedir. TEM ve SEM mikrografları incelendiğinde saf TiO₂ nanopartiküllerinin kümelenme eğiliminde olduğu, yüzey kaplaması yapılan TiO₂ nanopartiküllerinin ise daha iyi dağılıma sahip olduğu görülmüştür. DSC analizinde PLA/TiO₂ filmlerinin kristalinitesi saf PLA'nın kristalinitesinden yüksek çıkmıştır. Saf PLA'nın kristalinitesi %35 iken %1, 2 ve 5'lik PLA/TiO₂ nanokompozitlerinin kristallığı sırasıyla %37, 38 ve 40 olarak hesaplanmıştır. Gerilme dayanımı ve kopmada uzama değerlerinin PLA/TiO₂ nanokompozitlerinde gelişme gösterdiği görülmüştür. Saf PLA ve PLA/n-TiO₂-1 %7 kopmada uzama gösterirken PLA/TiO₂-1 %40 kopmada uzama göstererek 5 kattan fazla artış sağlamıştır. Ara yüzey bağının güçlü olması ve uyumluluğun iyi olması sayesinde TiO₂ partiküllerine yük transferi artar ve böylece PLA/TiO₂ nanokompozitleri daha yüksek gerilme dayanımına sahip olur. n-TiO₂ nanopartiküllerinin kümelenmeleri sebebiyle polimer matris ve takviye elemanı arasındaki ara yüzey bağı etkileşimi baskılanmış ve PLA/n-TiO₂ nanokompozitleri daha düşük gerilme dayanımına sahip olmuştur. Yüzey kaplaması yapılan nanopartiküller, PLA matrisi ile nanopartikül arasında iyi ara yüzey etkileşimi sağlayarak mekanik özelliklerin gelişmesinde önemli rol oynamıştır.

Luo ve arkadaşları, yaptıkları bir çalışmada PLA-g-TiO₂ parçacıklarını TiO₂ nanopartiküllerinin yüzeyinde laktik asidin *in situ melt* polikondenzasyonu sonucunda hazırlamıştır [35]. Hazırlanan ürünler, nanopartiküller ve graft polimer arasındaki bağın daha iyi anlaşılması için FTIR, XPS, TG-FTIR, XRD analizleri ve elektron mikroskopuyla karakterize edilmiştir. PLA ile kaplanan TiO₂ nanopartiküllerinin yüzey kaplaması(grafting) öncesi ve sonrasında mikrografi SEM ile görüntülenmiştir. L-laktik asit kullanarak kalay klorür katalizörü varlığında *in situ*

eriyik polikondenzasyonu reaksiyonu ile TiO_2 nanopartikülleri yüzeyine PLA başarılı şekilde kaplanmıştır. TG-FTIR ve XPS analizleri sonucunda g-PLA ve TiO_2 arasında kimyasal bağların oluştuğu anlaşılmıştır. XRD sonuçlarında PLA-g- TiO_2 nanopartiküllerin boyutu TiO_2 den daha büyük çıkmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde işlem görmeyen TiO_2 nanopartiküllerinin kümelendiği ve yüzey kaplamasından sonra PLA-grafted TiO_2 nanopartiküllerinin gelişmiş dağılım gösterdiği ve nanoyapılarını korudukları tespit edilmiştir. Özellikle PLA matrisi içinde takviye elemanı olarak kullanılan PLA-grafted TiO_2 nanopartikülleri çevre dostu malzemeler ve biyomedikal uygulamalarda geniş uygulama alanı bulacaktır şekilde yorum yapılmıştır.

Boccaccini ve arkadaşları, çözücü dökme metoduyla ağırlıkça farklı yüzdelerde (%0,5 ve 20) TiO_2 nanopartiküllerinin PDLLA ile birleştirilmesiyle filmler hazırlanmış ve SEM ve XRD ile karakterize edilmiştir [36]. Yapay vücut sıvısına (SBF) 3 hafta süreyle daldırılan filmlerin biyoaktiflik özelliği incelenmiştir. SBF içerisinde üç hafta süre ile bekleyen %20 TiO_2 içeren PDLLA filmlerinin yüzeyinde hidroksiapatit (HA) oluşup oluşmadığı XRD desenlerinde HA'nın referans spektrumuyla kıyaslanarak incelenmiştir. XRD analizi sonucunda hem saf PDLLA örneklerinde hem de TiO_2 -PDLLA kompozit filmlerinde hidroksiapatit (HA) oluşumu gözlenmemiştir. Bu da yapay fiziksel koşullarda TiO_2 nanopartiküllerinin PDLLA matrisine biyoaktiflik katmadığını gösterir. SEM görüntülerinde ise kompozit filmlerde TiO_2 partiküllerinin konsantrasyonunun artmasıyla kümeleşmenin de büyüdüğü görülmüştür. Biyomedikal uygulamalarda polimer matrislere takviye elemanı olarak kullanılabilen titanyum dioksit nanopartiküllerinin uygunluğunu gösteren analitik bir metot önerilmiştir.

Wei ve arkadaşları, TiO_2 nanopartikülleri ve TiO_2 -Biyocam karışımı nanopartiküller içeren polimer matris kompozitlerin biyouyumluluk ve biyoaktivitesini kıyaslamışlardır [37]. Çözelti dökme metodu kullanarak ağırlıkça %0-20 TiO_2 nanopartikülleri içeren PDLLA/ TiO_2 nanokompozit filmleri ve %20 TiO_2 nanopartikülleri ile %5 mikro boyutlu Biyocam partiküllerinin karışımını içeren

PDLLA/TiO₂/Biyocam nanokompozit filmleri hazırlanmıştır. Tüm filmler, film mikro yapı homojenliğini ve TiO₂ ve Biyocamın kompozitlerindeki dağılımını belirlemek üzere SEM ile karakterize edilmiştir. Ayrıca filmlerdeki kristal fazların oluşumunu ve filmlerin SBF'ye daldırıldıktan sonra yüzeylerinde HA oluştuğunu belirlemek için XRD analizi yapılmıştır. Biyoaktiflik özelliğini belirlemek amacıyla TiO₂ ve Biyocam içeren PDLLA kompozit filmleri 21 gün süre ile SBF'ye daldırılmış ve SEM mikrografları incelendiğinde filmlerin yüzeyinde beyaz kristal gruplarının belirdiği gözlenmiştir. XRD analizi yapıldığında bu gözlenen kristallerin hidroksiapatit(HA) kristalleri olduğu sonucuna varılmıştır. HA kristallerinin TiO₂ kümelenmeleri sayesinde gelişme gösterdikleri düşünülmüştür. %20 TiO₂ ve %20 TiO₂+%5 Biyocam içeren filmlerin yüzey pürüzlülüğü Zygo ışık interferometresi ile ölçülmüştür. Biyocam içeren kompozitin içermeyen örneğe göre daha az pürüzlü olduğu belirlenmiştir. SBF'ye daldırılan örneklerin 28 gün sonra yüzey pürüzlülüğü incelendiğinde kayda değer değişiklik görülmemiştir. TiO₂ ve Biyocam partiküllerinin malzemenin yüzeyinde bolca hidroksil grubu oluşturdukları için yüzey enerjisini artırdıkları ve yüzey temas açısını azalttıkları belirtilmiştir. Yüzey temas açısının düşmesi hücrelerin gelişmesi ve yapışmasında iyileşme sağlamaktadır. Sonuç olarak Biyocamın eklenmesiyle polimer matrisin yüzey pürüzlülüğü azalmış, nanokompozit biyoaktif davranış göstermiş ve böylece doku mühendisliği uygulamalarında rahatlıkla kullanılabilir malzeme üretilmiştir.

Zhang ve arkadaşları, çift vidalı ekstruder kullanarak poli(laktik asit) (PLA) buhar silika nanokompozitlerini hazırlamışlardır [38]. Nanokompozitlerin termal özellikleri deneyler ve moleküler dinamik simülasyonlar ile incelenmiştir. DSC ve TGA analizleri sonucunda saf PLA'ya nazaran PLA-silika nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklığının (Tg) 1,34 °C arttığı ve termal kararlılığının 12 °C'lik gelişim gösterdiği görülmüştür. Camsı geçiş prosesinde bağ yapan arayüzey bileşenleri az etki gösterirken, bağ yapmayan arayüzey bileşenleri önemli rol oynamıştır. Nanopartikül yüzeylerine PLA zincirleri yaklaştığında kayma viskozitesi artmış ve "self-difüzyon" katsayısı düşmüştür. Simülasyon sonuçları ve deneysel sonuçlar arasında iyi bir uyum sağlanmıştır.

Yan ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada sol-jel metodu ile plastikleştirilmiş poli(L-laktid)-silika nanokompozit malzemelerini başarılı şekilde sentezlemişlerdir [39]. Üretilen nanokompozitler, infrared spektra (IR), X-ışını kırınımı (XRD), termogravimetri (TG), uzama testleri ve taramalı elektron mikroskop (SEM) analizleriyle karakterize edilmiştir. IR ölçümleri incelendiğinde C-O-C bantlarına bağlı olan piklerin şiddetinin silika içeriğinin artmasıyla zayıfladığı görülmüştür. Böylece silika yapılarının oluşumu, C-O-C grubunun titreşimini engellemiştir. Ayrıca silika yapıları sebebiyle poli(L-laktid)'in kristalizasyonu kısmen engellenmiştir. PLA/PEG polimer karışımının gerilme dayanımı 15,4 MPa olarak ölçülmüştür. PLA/PEG-Silika nanokompozitlerinin ağırlıkça %2 ve %3 silika içeren örneklerinin gerilme mukavemeti sırasıyla 15,6 ve 16,5 MPa ölçülmüştür. Numunelerin silika içeriği ağırlıkça %8 ve %12 olduğunda ise filmlerin gerilme dayanımı düşüş göstermiş ve sırasıyla 13,5 ve 12,5 MPa olarak ölçülmüştür. Az miktardaki silikanın varlığı sayesinde örneklerin gerilme dayanımında bir hayli gelişme gözlenmiştir. TGA sonuçları, örneklerin termal kararlılığının silika eklenmesiyle geliştiğini göstermiştir.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Deneyde kullanılan analitik saflıktaki kimyasal maddeler herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan temin edildiği gibi kullanılmıştır.

| <u>Kimyasal Madde</u> | <u>Temin Edilen Üretici Firma</u> |
|---|-----------------------------------|
| Titanyum (IV) oksit (Anatas fazda, <25 nm boyutta, %99,7 metal içerikli, $d=4 \text{ gcm}^{-3}$, Erime Noktası= 1825 °C) | Sigma-Aldrich |
| Tetrahidrofuran ($d= 0,89 \text{ gcm}^{-3}$) | Sigma-Aldrich |
| L-laktik asit ($d= 1,21 \text{ kg/L}$, %88-92 saflıkta) | Sigma-Aldrich |
| $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Carlo Erba |
| Kloroform ($d= 1,47 \text{ kg/L}$, %99-99,4 saflıkta) | Sigma-Aldrich |
| Propiyonik asit ($d= 0,993 \text{ kg/L}$, %99 saflıkta) | Sigma-Aldrich |
| n-Hekzil amin ($d= 0,766 \text{ kg/L}$, %99 saflıkta) | Sigma-Aldrich |
| Etil asetat | Emir Kimya |
| Metanol | Emir Kimya |
| Poli(L-laktik asit) ($d=1,25 \text{ g/cm}^3$, Erime Sıcaklığı: 145-155 °C, Bozunma Sıcaklığı: 240-250 °C) | Nature Plast |

7.2. Deneyde Kullanılan Aletler ve Cihazlar

Vakum Etüvü

TiO_2 , LA-g- TiO_2 , AA-g- TiO_2 nanopartikülleri, PLA pelletleri ve üretilen nanokompozitler 0-1000 mbar arasında çalışabilen GALLEN KAMP marka vakum etüvünde kurutulmuştur.

Ultrasound Prob

LA-g-TiO₂ nanopartiküllerinin tetrahidrofuran ve laktik asit içerisinde homojen şekilde karışmasını sağlamak üzere, SONICS Vibra Cell VCX 500 Model 500 W gücünde çalışan ultrasound prob kullanılmıştır. Ultrasound prob ile nanopartiküllerin çözücü içerisinde etkin şekilde dağıtılması sağlanmıştır.



Resim 7.1. Ultrasound prob cihazı

Santrifüj Cihazı

LA-g-TiO₂ ve AA-g-TiO₂ nanopartiküllerinin katı çökelek şeklinde ayrılmasını sağlamak üzere Hettich EBA III Model 5000 rpm hızda çalışan santrifüj cihazı kullanılmıştır.

Ultrasonik Banyo

PLA matrisi ve TiO₂, LA-g-TiO₂ ve AA-g-TiO₂ takviye malzemeleriyle hazırlanan karışımların her biri SONOREX ultrasonik banyoda oda sıcaklığında homojen dağılım elde edilinceye kadar karıştırılmıştır. Banyo için saf su kullanılmıştır.

7.3. Deneylerin yapılışı

Takviye elemanı olarak kullanılan TiO_2 nanopartiküllerinin yüzeyine iki farklı şekilde yüzey modifikasyonu uygulanmıştır. Bunlardan birincisi L-laktik asit oligomerinin kondenzasyon reaksiyonu doğrultusunda katalizör kullanılarak TiO_2 nanopartiküllerinin yüzeyine kaplanmasıdır. Bu yöntem ile LA-g- TiO_2 nanopartikülleri elde edilmiştir. İkinci yüzey kaplama yöntemi ise katalizör kullanmadan karboksilik asit ve uzun zincir alkil aminin kullanılmasıyla TiO_2 nanopartiküllerinin yüzeyinin kaplanmasıdır. Bu yöntem ile AA-g- TiO_2 nanopartikülleri elde edilmiştir. Bu iki yöntem sırasıyla aşağıda anlatıldığı şekilde yapılmıştır.

LA-g- TiO_2 nanopartiküllerini üretmek için öncelikle 2,5 g TiO_2 nanopartikülleri 25 mL tetrahidrofurana içerisinde dağıtılmıştır. Karışım 15 dakika boyunca oda sıcaklığında ultrasound prob ile karıştırılmıştır. Bu karışımın üzerine 10 g L-laktik asit yavaşça damlatılmış ve elde edilen karışım aynı şekilde 15 dakika boyunca oda sıcaklığında ultrasound prob ile karıştırılmıştır. Karışımın üzerine katalizör olarak 0,07 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ eklenmiştir. Katalizör oranının yüzey kaplama işlemine olan etkisini incelemek üzere Lu ve arkadaşları, yaptıkları bir çalışmada kabul edilebilir katalizör miktarının kullanılan laktik asit miktarına oranı ağırlıkça %0,7 olarak bulmuşlardır [29]. Katalizör eklenen karışım, sıcaklık 160 °C'ye gelinceye kadar 1,5 saat boyunca yavaşça ısıtılmıştır. İstenen sıcaklığa ulaşıldığında sistem vakum altına alınmıştır. Karışım, bu sıcaklıkta vakum altında ve 200 rpm hızında 6 saat boyunca reaksiyonun gerçekleşmesi için mekanik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elde edilen reaksiyon ürünü, santrifüj edilmiş ve katı çökelek artan miktarda kloroform ile beş kez yıkanmıştır. Ayrılmış olan çökelek kloroformun uzaklaştırılması amacıyla vakum fırında 40 °C'de 3 gün boyunca kurutulmuştur ve LA-g- TiO_2 olarak isimlendirilmiştir.

AA-g- TiO_2 nanopartiküllerini üretmek amacıyla yapılan yöntemde ise TiO_2 nanopartikülleri propiyonik asit ve n-hekzilamin ile muamele görmüştür. 2,96 g TiO_2

tozları 50 mL 0,1 M propiyonik asit içerisinde dağıtılmış ve oda sıcaklığında 24 saat boyunca mekanik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karışım, 15 dakika santrifüj edilmiş ve katı çökelek propiyonik asidin fazlasının uzaklaştırılması için 0,1 M etilasetat ile beş kez yıkanmıştır. Islak kek halini alan TiO₂ nanopartikülleri 50 g metanol içerisinde dağıtılmış ve 1 saat boyunca ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. Elde edilen karışımın üzerine 50 mL 0,1 M n-hekzilamin eklenmiş ve bu karışım da 1 saat boyunca ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. Katı çökelek elde etmek üzere karışım 15 dakika santrifüj edilmiştir ve ekstra n-hekzilaminin uzaklaştırılması amacıyla çökelek 0,1 M etilasetat ile beş kez yıkanmıştır. Yıkanan ürün etilasetatın uzaklaştırılması için vakum fırında 40 °C'de 3 gün boyunca kurutulmuş ve AA-g-TiO₂ şeklinde isimlendirilmiştir.

PLA/LA-g-TiO₂, PLLA/AA-g-TiO₂ ve PLLA/TiO₂ nanokompozitlerini hazırlamak için çözelti dökme tekniği kullanılmıştır. Öncelikle havadan absorplanan nemin uzaklaştırılması amacıyla PLA peletleri, TiO₂, LA-g-TiO₂ ve AA-g-TiO₂ nanopartikülleri 80 °C'de 800 mbar vakum altında 3 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Etüvden alınan PLA'nın 5 gramı 100 mL kloroform ile birleştirilmiş ve polimer süspansiyonu tamamen çözünene kadar mekanik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Böylece polimer ağırlığının çözücü hacmine oranı %5 olacak şekilde çözelti hazırlanmıştır. Etüvden alınan TiO₂, LA-g-TiO₂ ve AA-g-TiO₂ nanopartiküllerinin her biri ile nanopartikül ağırlığının çözücü hacmine oranı %1 olacak şekilde nanopartikül-kloroform süspansiyonu hazırlanmıştır (1 g nanopartikül üzerine 100 mL kloroform ilave edilmiştir). Hazırlanan süspansiyonlar, mekanik karıştırıcıda oda sıcaklığında (~19°C) 2 gün boyunca karıştırılmıştır. Nanokompozitlerin oluşturulması için PLA'nın miktarının %0,5, 1, 2 ve 3'ü nanopartikül olacak şekilde hesaplanan miktarlardaki nanopartiküllerin her biri ve PLA 50 mL'lik erlenlerde birleştirilmiştir. Bu aşama şu şekilde yapılmıştır:

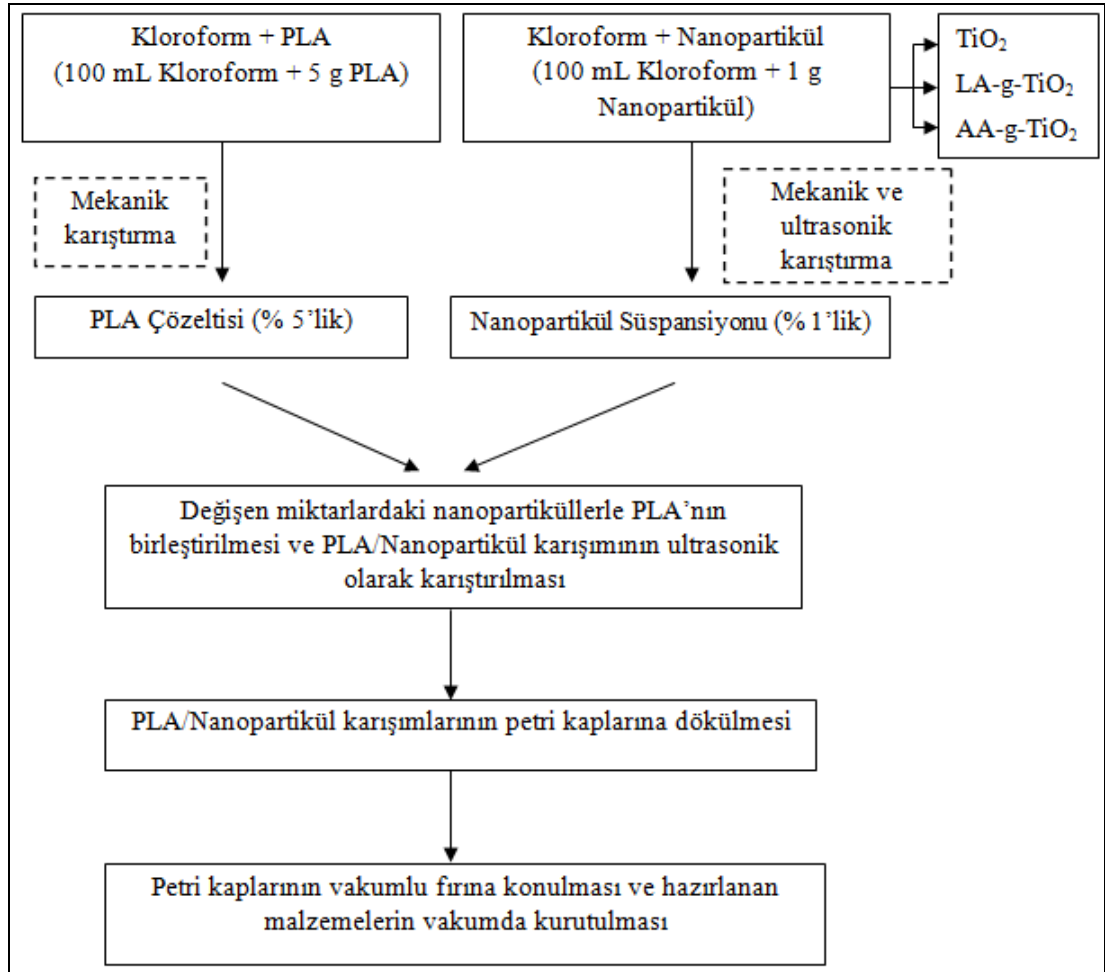
15 mL PLA-kloroform çözeltisi (0,75 g PLA içerir) erlene konmuştur. 0,75 g PLA'nın %0,5'i kadar nanopartikül içeren kompozit elde etmek için eklenmesi gereken nanopartikül miktarı $3,75 \cdot 10^{-3}$ g kadardır. Bu miktar, hazırlanan %1'lik

nanopartikül-kloroform süspansiyonunun 0,375 mL'sinde bulunmaktadır. Erlene konan 15 mL PLA-kloroform çözeltisinin üzerine 0,375 mL nanopartikül-kloroform süspansiyonu eklenerek %0,5'lik polimer/nanopartikül nanokompozitleri hazırlanmıştır.

Kısacası %0,5'lik PLA/LA-g-TiO₂, PLLA/AA-g-TiO₂ ve PLLA/TiO₂ nanokompozitleri hazırlanırken %5'lik PLA-kloroform çözeltisinden 15 mL alınır ve üzerine 0,375 mL nanopartikül-kloroform süspansiyonu eklenir. Aynı şekilde %1, 2 ve 3'lük nanokompozit malzemeleri elde etmek için 15 mL %5'lik PLA-kloroform çözeltisinin üzerine sırasıyla 0,75 mL, 1,5 mL ve 2,25 mL nanopartikül-kloroform süspansiyonları eklenmiştir.

Hazırlanan her bir karışım, yüzey kaplaması yapılan ve yapılmayan TiO₂ nanopartiküllerinin polimer çözeltisinin içerisinde dağılımını geliştirmek amacıyla 4 saat boyunca oda sıcaklığında ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. Bütün karışımlar, cam petri kaplarına dökülmüştür. Çözücünün ortamdaki uzaklaşmasını sağlamak amacıyla vakum fırınına yerleştirilen malzemeler 800 mbar vakum altında ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Çözücü uzaklaştıktan sonra film şeklini alan malzemeler petri kaplarından çıkarılmıştır. Elde edilen PLA/LA-g-TiO₂, PLLA/AA-g-TiO₂ ve PLLA/TiO₂ nanokompozit filmleri, ortamın nemini absorplamamaları için desikatörde saklanmıştır ve analizleri yapılmıştır.

Yapılan deneysel çalışmalardaki çözelti dökme metodunun şematik gösterimi Şekil 7.1'de gösterilmiştir.



Şekil 7.1. Deneysel çalışmada uygulanan çözelti dökme metodu ile nanokompozit film üretiminin şematik gösterimi.

7.4. Nanopartiküllerin ve Nanokompozit Numunelerin Karakterizasyonu

7.4.1. Kimyasal yapı karakterizasyonu

ATR (Absorption Transmission Reflectance) Spektroskopisi

TiO₂ nanopartiküllerinin ve yüzey kaplaması yapılmış olan LA-g-TiO₂ ve AA-g-TiO₂ nanopartiküllerinin yüzeylerindeki kimyasal yapı değişimlerinin incelenmesi için Bruker Tensor 27 ATR spektrometresi ile 400-4000 cm⁻¹ aralığında ATR spektralleri alınmıştır.

FTIR (Fourier Transform Infrared) spektroskopisi

Saf PLA filminin, PLA/TiO₂, PLA/LA-g-TiO₂ ve PLA/AA-g-TiO₂ nanokompozit filmlerinin kimyasal yapı analizi Jasco 480 plus FTIR spektroskopisi ile 400-4000 cm⁻¹ aralığında ve 16 cm⁻¹ dalgasayısı seçilerek yapılmıştır.

7.4.2. Yüze karakterizasyonu

Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM)

Saf PLA ve ağırlıkça %1 nanopartikül içeren PLA/TiO₂, PLA/AA-g-TiO₂ ve PLA/LA-g-TiO₂ nanokompozit filmlerin yüzey topografileri XE-100E AFM cihazıyla 5x5 µm² alanda taranmıştır. Alınan topografik görüntüler doğrultusunda nanopartiküllere yapılan yüzey modifikasyonunun etkisi ve polimer matris içerisinde nanopartiküllerin dağılımı incelenmiştir.

7.4.3. Termal karakterizasyon

Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC)

Nanokompozit filmlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m) ve erime entalpilerini (ΔH_m) belirlemek üzere Scinco DSC-N-650 cihazı kullanılmıştır. Analizler 10 °C/dak ısıtma hızıyla 25 °C'dan 200 °C'a kadar gerçekleştirilmiştir. Analizler saf PLA filmi, ağırlıkça %1 ve %3 nanopartikül içeren PLA/TiO₂, PLA/AA-g-TiO₂ ve PLA/LA-g-TiO₂ nanokompozit filmleri için yapılmıştır.

Termogravimetrik analiz (TGA)

TGA analizleri için TA Instruments Q500 V20.10 Build 36 model cihaz kullanılmıştır. Saf PLA ve nanokompozit filmlerin termal bozunma ve kütle kayıpları 20 °C/dak ısıtma hızında 25-900 °C sıcaklık aralığında incelenmiştir.

7.4.4. Mekanik karakterizasyon

Dinamik mekanik analiz (DMA)

Saf PLA ve nanokompozit filmlerin dinamik mekanik analizleri Gabo Eplexor 100 N cihazıyla yapılmıştır. Analizler oda sıcaklığından 200 °C sıcaklığa kadar gerçekleştirilmiştir. Test sonucunda depolama modülü (E'), kayıp modül (E'') ve kayıp modülün depolama modülüne oranlanması (E''/E') ile $\tan\delta$ değerleri elde edilmiştir.

7.4.5. Yüzey temas açısı karakterizasyonu

Statik temas açısı analizi

Saf PLA filminin ve nanokompozit filmlerin deiyonize su ile yaptığı temas açısı değerleri Krüss DSA 100 cihazı ile ölçülmüştür. Her bir ölçümde 10 μ L deiyonize su damlatılmıştır ve damlatılan su görüntülerinin resimleri çekilmiştir. Temas açısı ölçme çalışmalarında PLA ve nanokompozit film yüzeylerinde dört farklı noktadan ölçüm alınmış ve alınan bu değerlerin ortalaması belirlenmiştir.

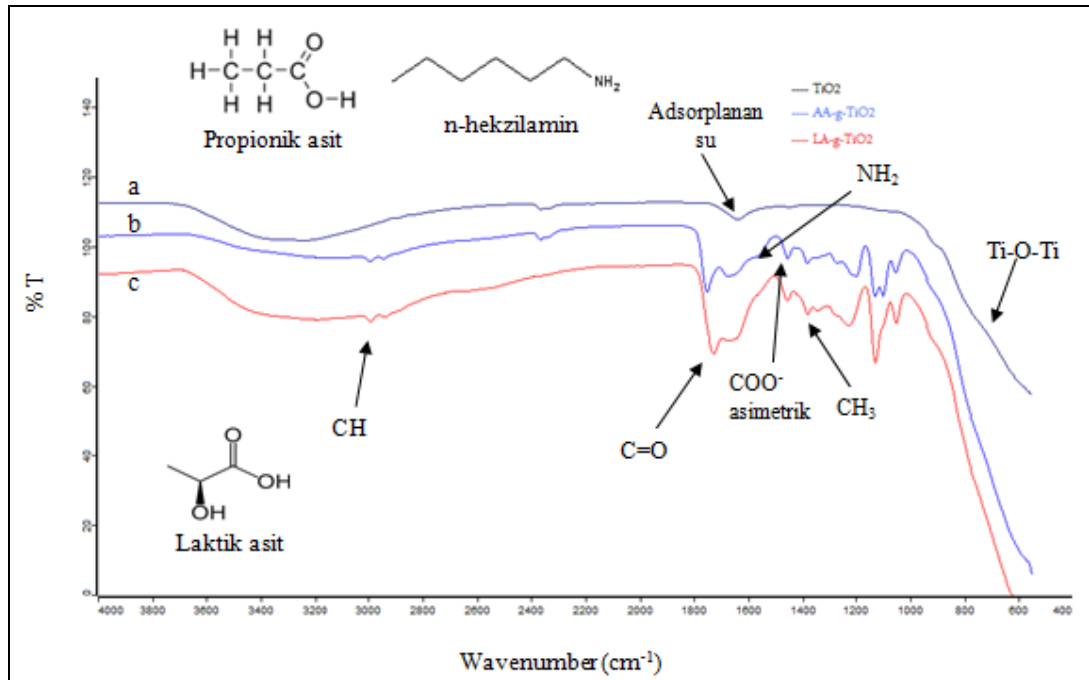
8. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

8.1. ATR ve FTIR Spektroskopisi Sonuçları

TiO₂ nanopartikülleri, amin ve asit ile yüzey kaplaması yapılan TiO₂ (AA-g-TiO₂) nanopartikülleri ve L-laktik asit oligomeri ile yüzey kaplaması yapılan TiO₂ (LA-g-TiO₂) nanopartiküllerinin yapı analizleri ATR spektrometresi ile yapıldı ve sonuçlar irdelendi. Saf poli(L-laktik asit) filmi, ağırlıkça %0,5, 1, 2 ve 3 nanopartiküller içeren PLA/TiO₂ nanokompozit filmleri, PLA/AA-g-TiO₂ nanokompozit filmleri ve PLA/LA-g-TiO₂ nanokompozit filmlerinin yapı analizleri FTIR spektrometresi ile yapıldı ve sonuçlar incelendi.

8.1.1. TiO₂, AA-g-TiO₂ ve LA-g-TiO₂ nanopartiküllerinin ATR analizi sonuçları

TiO₂, AA-g-TiO₂ ve LA-g-TiO₂ nanopartiküllerinin ATR spektrumları Şekil 8.1'de verilmiştir.



Şekil 8.1. Nanopartiküllerin ATR spektrumu a) TiO₂, b) AA-g-TiO₂, c) LA-g-TiO₂ nanopartikülleri

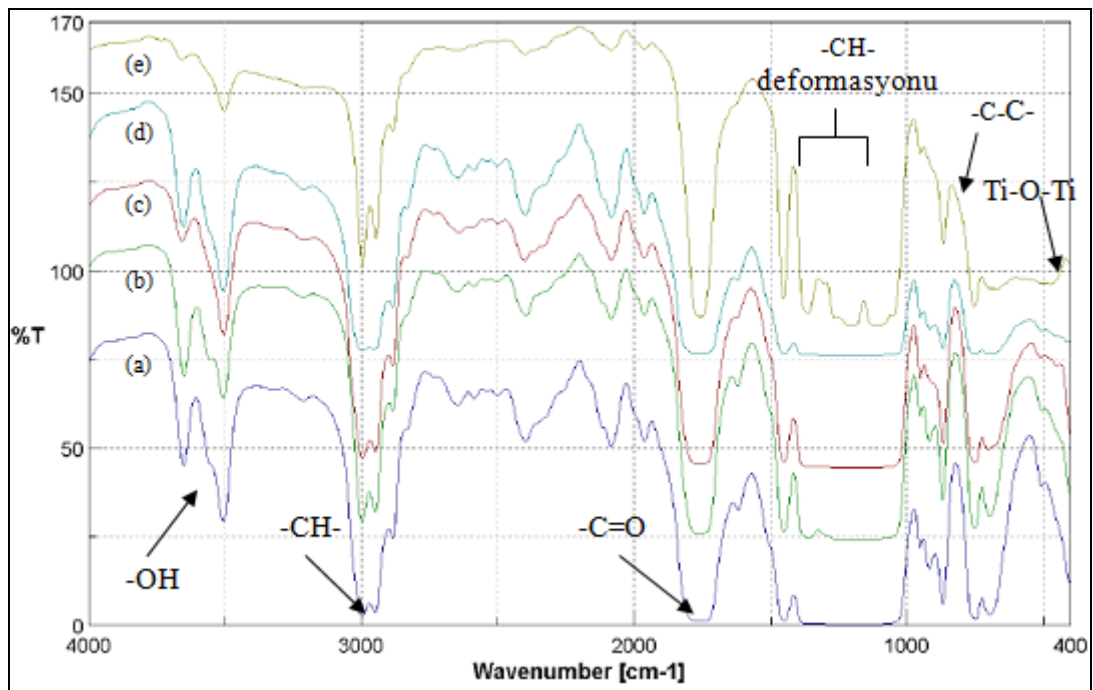
TiO₂, AA-g-TiO₂ ve LA-g-TiO₂ için ATR spektrumu incelendiğinde 500-800 cm⁻¹ arasında gözlenen geniş absorplama piki karakteristik pik olup Ti-O-Ti ve Ti-O gerilme titreşimini göstermektedir [14].

Karboksilik asit ve uzun zincir alkil amin ile yüzey kaplaması yapılmış olan AA-g-TiO₂ nanopartikülleri için belirgin yeni absorpsiyon bandı görülmektedir. Bu bant 1743 cm⁻¹'deki (C=O) karbonil grubunun gerilme titreşimidir. Bu pik heksil amin ve propiyonik asit ile işlem görmüş AA-g-TiO₂ nanopartiküllerinin yüzeyinde propiyonik asitten kaynaklanan C=O gerilme pikini işaret etmektedir. 1505 ve 1410 cm⁻¹'de gözlenen pikler ise sırasıyla asimetrik COO⁻ ve simetrik COO⁻ bantlarını göstermektedir. Bu durum TiO₂ yüzeyinde bronsted asit sitesi ile karboksil grup arasında kimyasal bağ oluştuğunu göstermektedir. 1390 cm⁻¹ civarında gözlenen pik propiyonik asidin sahip olduğu CH₃ gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. NH₂ ve NH₂⁺ gerilme piklerinin sırasıyla 1580-1650 ve 1560-1620 cm⁻¹ aralığında görülmesi beklenir. Bu iki absorpsiyon piki birbiri üzerine kapanmıştır ve iç içe geçmiştir. Bu yüzden amino gruplarından hangisinin oluştuğu net şekilde gözlenememiştir [14].

LA oligomeri ile yüzey kaplaması yapılmış olan TiO₂ nanopartiküllerin ATR spektrumu Şekil 8.1'de gösterilmiştir. TiO₂ nanopartiküllerinin titreşim bandından farklı olan 1743 cm⁻¹'deki gerilme titreşimi laktik asitin (C=O) karbonil grubunun titreşimini işaret etmektedir. 1648 cm⁻¹'deki pik absorplanan suya denk gelmektedir. 1400-1390 cm⁻¹'e denk gelen pik CH₃ gerilme titreşiminin göstergesidir [29]. Ayrıca 1550-1409 cm⁻¹ arasındaki bantlar LA-g-TiO₂ için Ti atomları ile laktik asidin karboksil grupları arasında koordinasyon olduğunu göstermektedir [34]. TiO₂'nin piklerinden farklı olarak gözlenen yukarıda bahsedilen pikler nanopartikülün yüzeyine LA oligomerinin başarıyla kaplandığını ve LA-g-TiO₂ nanopartiküllerinin oluşturulduğunu göstermektedir. Ayrıca, AA-g-TiO₂ ve LA-g-TiO₂ nanopartiküllerinin spektrumunda 2900-3000 cm⁻¹ arasında gözlenen pik ise CH bağı titreşimine karşılık gelmektedir [34].

8.1.2. Saf PLA ve PLA/TiO₂, PLA/AA-g-TiO₂, PLA/LA-g-TiO₂ nanokompozit filmlerinin FTIR analizi sonuçları

Saf PLA ve PLA/TiO₂, PLA/AA-g-TiO₂, PLA/LA-g-TiO₂ nanokompozit filmlerinin FTIR spektrumları Şekil 8.2’de, Şekil 8.3’te ve Şekil 8.4’te sırasıyla yer almaktadır ve PLA moleküllerinden kaynaklanan piklerin titreşime karşılık dalga sayıları Çizelge 8.1’de verilmiştir.



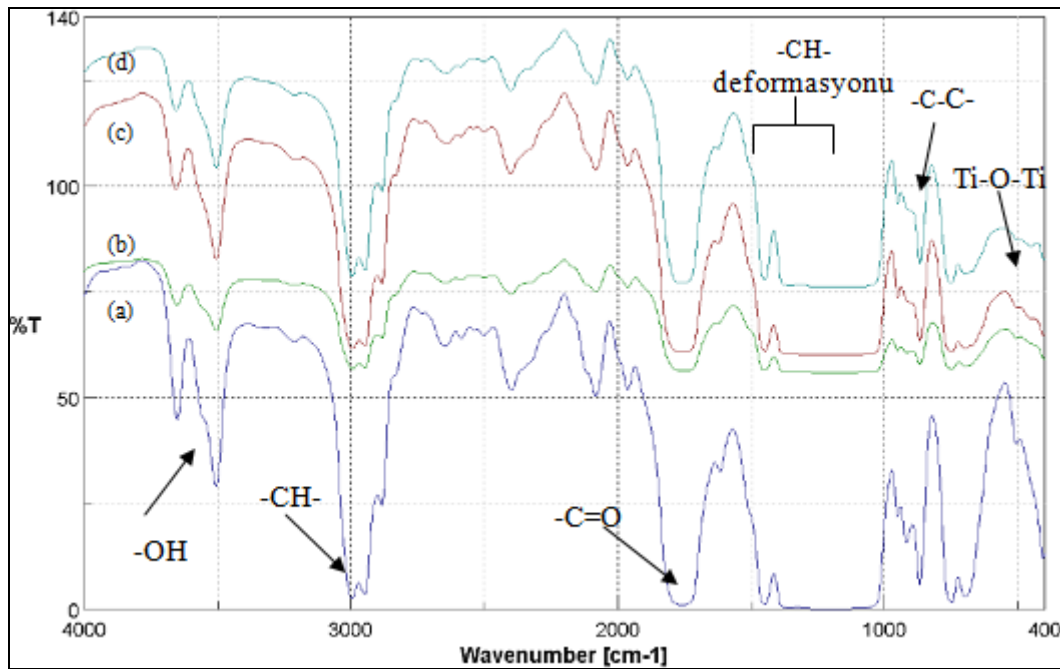
Şekil 8.2. Saf PLA filminin ve PLA/TiO₂ nanokompozit filmlerin FTIR spektrumları
a) saf PLA, b) %0,5’lik PLA/TiO₂, c) %1’lik PLA/TiO₂,
d) %2’lik PLA/TiO₂, e) %3’lük PLA/TiO₂

Saf PLA ve belirtilen derişimlerde hazırlanan PLA/TiO₂ nanokompozit filmlerinin FTIR spektrumları incelendiğinde PLA’nın karakteristik pikleri belirgin şekilde görülmektedir. 3500-3700 cm⁻¹ aralığındaki bant –OH hidroksil gruplarının gerilme titreşimine işaret etmektedir [40]. 2900-3000 cm⁻¹’de görülen pik C-H gerilme bandı, 1760 cm⁻¹’deki pik C=O ester karbonil grubunu, 1350-1460 cm⁻¹ aralığında görülen yayvan pik CH bozunmasını ve 870 cm⁻¹’de gözlenen pik C-C gerilmesini göstermektedir [14]. Burada saf PLA ile PLA/TiO₂ arasında kıyas yapıldığında 500-800 cm⁻¹ arasında gözlenmeye başlayan geniş absorpsiyon pikinin TiO₂’den

kaynaklanan (Ti-O-Ti) gerilme piki olduğu görülmektedir. Nanokompozitte TiO_2 içeriği arttıkça (Şekil 8.2e) bu aralıkta oluşan pikin gittikçe yayvanlaşması yapıda TiO_2 'in varlığını desteklemektedir.

Çizelge 8.1. PLA ve TiO_2 için başlıca FTIR spektrum verileri

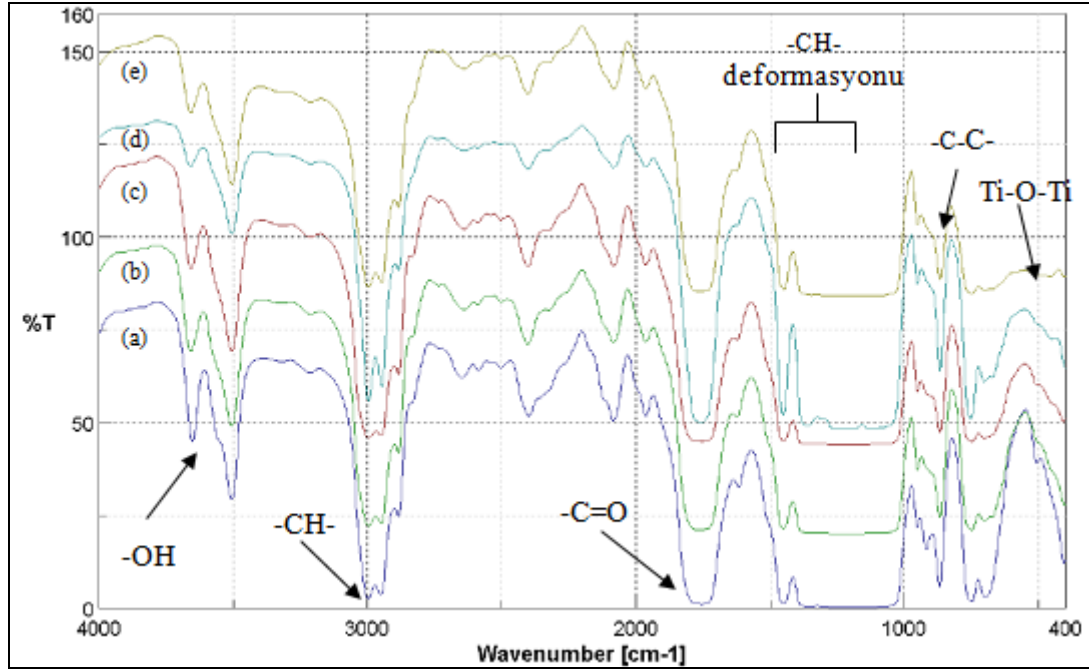
| Titreşim | -OH | C-H | C=O | CH deformasyonu | C-C | Ti-O-Ti |
|-----------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------------|-----|---------|
| Dalga sayısı (cm^{-1}) | 3500-3700 | 2900-3000 | 1743-1760 | 1350-1460 | 870 | 500-800 |



Şekil 8.3. Saf PLA filminin ve PLA/AA-g- TiO_2 nanokompozit filmlerinin FTIR spektrumları a) PLA, b) %1'lik PLA/AA-g- TiO_2 , c) %2'lik PLA/AA-g- TiO_2 , d) %3'lük PLA/AA-g- TiO_2

PLA ve PLA/AA-g- TiO_2 nanokompozit filmlerin FTIR spektrumları incelendiğinde PLA'in karakteristik pikleri rahatlıkla görülmektedir. Bu veriler daha önce Çizelge 8.1'de verilmiştir. Nanokompozitlerdeki TiO_2 varlığı 500-800 cm^{-1} aralığındaki pikin yayvanlaşmasıyla kendini belli etmektedir. Özellikle 500 cm^{-1} 'deki bant

incelendiğinde saf PLA'ya kıyasla nanokompozit filmlerin titreşim bandında (Şekil 8.3 b,c,d) yayvanlaşmanın olması yapıdaki Ti-O-Ti'nin gerilmesini kanıtlamaktadır.

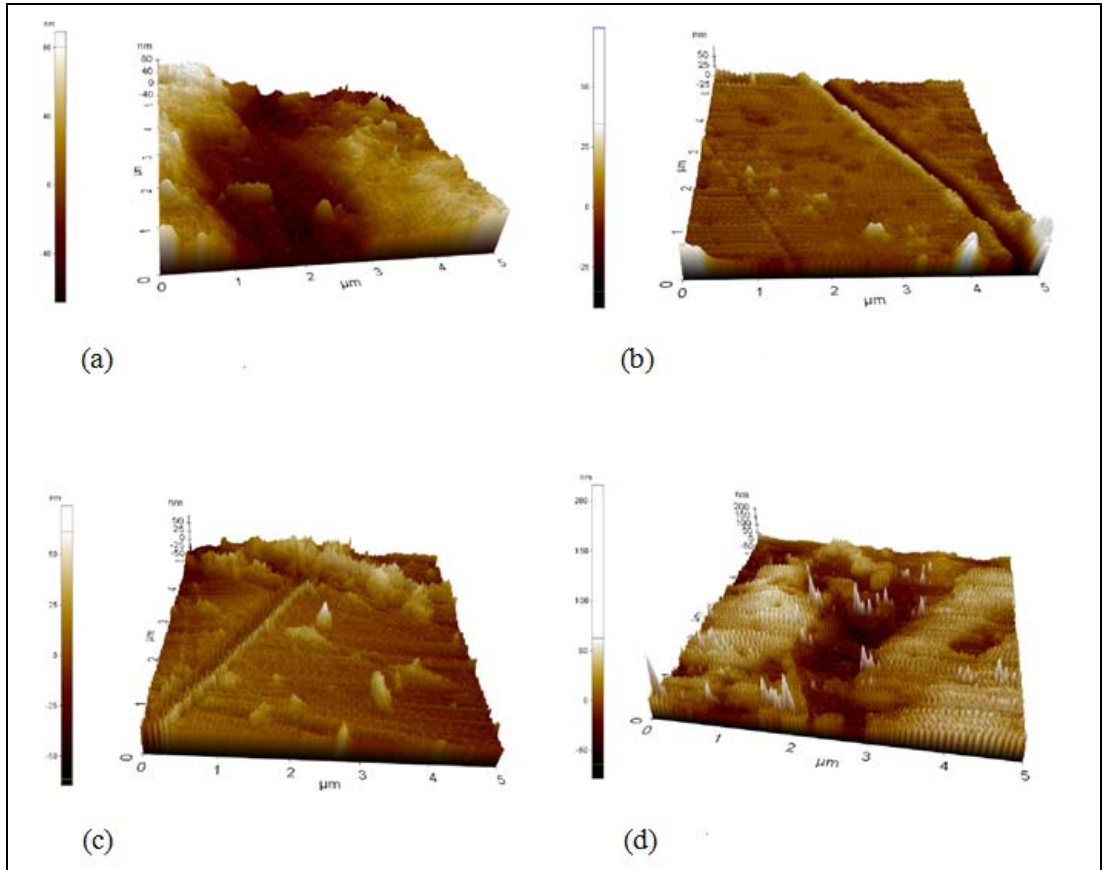


Şekil 8.4. Saf PLA filminin ve PLA/LA-g-TiO₂ nanokompozit filmlerin FTIR spektrumları a) PLA, b) %0,5'lik PLA/LA-g-TiO₂, c) %1'lik PLA/LA-g-TiO₂, d) %2'lik PLA/LA-g-TiO₂, e) %3'lük PLA/LA-g-TiO₂

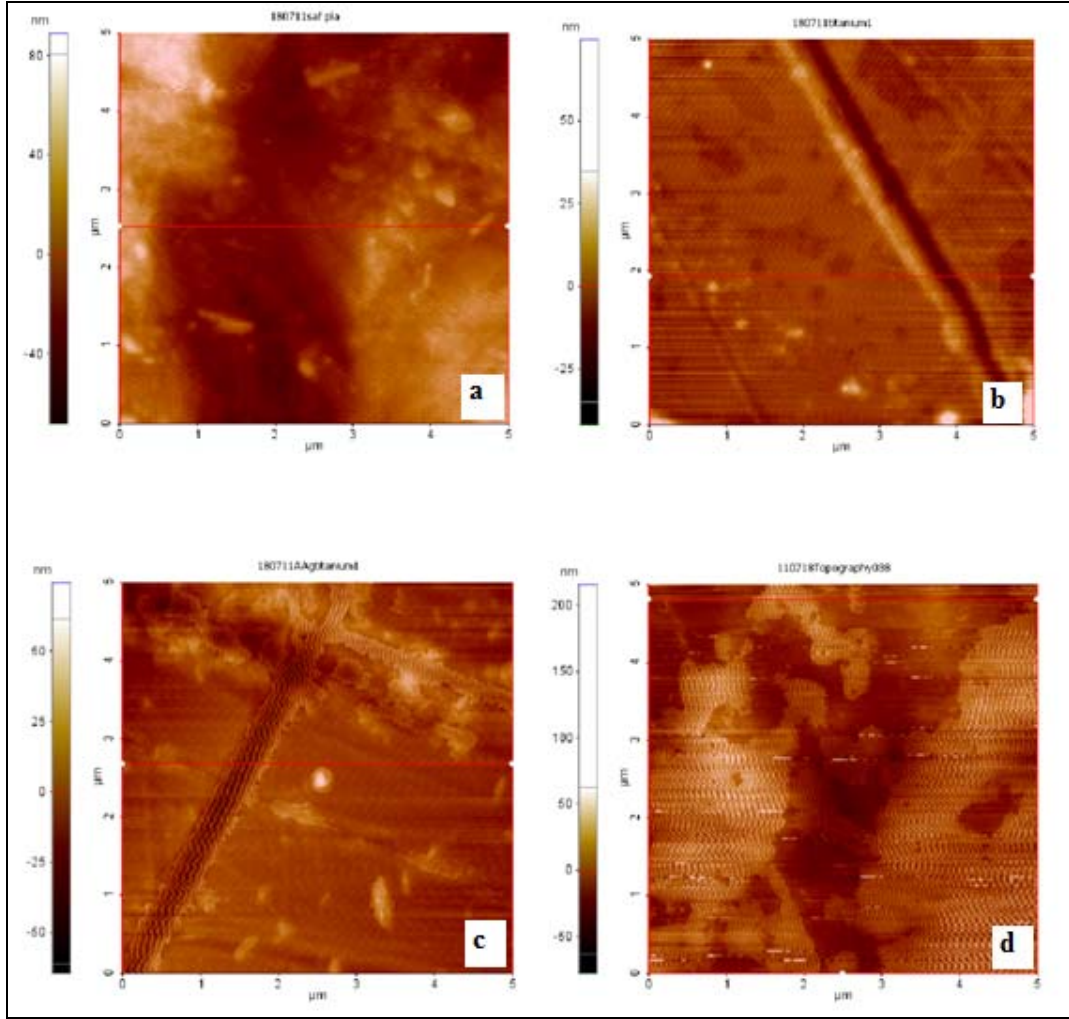
PLA için Çizelge 8.1'de belirtilen titreşim ve dalga sayıları Şekil 8.4'te gözlenen spektrumlar için de geçerlidir. Burada da PLA'nın ve PLA/LA-g-TiO₂ nanokompozitlerinde yer alan TiO₂'nin karakteristik pikleri rahatlıkla gözlenmiştir. Özellikle nanokompozitler için elde edilen spektrumlarda 500-800 cm⁻¹ aralığındaki geniş absorpsiyon bandı TiO₂ nanopartiküllerinde Ti-O-Ti bağlarının titreşim absorpsiyonuna işaret etmektedir. Nanokompozitlerde LA-g-TiO₂ miktarı arttıkça 400-800 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında piklerin yayvanlaştığı görülmektedir. Bu geniş absorpsiyon piki Ti-O-Ti gerilme pikini işaret etmektedir.

8.2. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) Resimleri

Saf PLA filminin ve ağırlıkça %1 nanopartikül içeren PLA/TiO₂, PLA/AA-g-TiO₂ ve PLA/LA-g-TiO₂ nanokompozit filmlerin yüzey topografileri Resim 8.1’de verilmiş olan AFM 3 boyutlu resimlerinden görülmektedir. Resim 8.2’de ise nanokompozit filmlerin yüzey topografilerinin 2 boyutlu görüntüleri bulunmaktadır. Elde edilen pürüzlülük değerleri (Rz) ise Çizelge 8.2’de yer almaktadır. Saf PLA ve nanokompozit filmlerin yüzeyleri 5x5 μm^2 ’lik bir alanda taranmıştır. Nanopartiküllerin PLA matrisi içerisindeki dağılımı ve nanokompozit filmlerin yüzey pürüzlülüğü incelenmiştir.



Resim 8.1. Saf PLA ve nanokompozit film yüzeylerinin 5x5 μm^2 3 boyutlu AFM resimleri, a) saf PLA, b) %1’lik PLA/TiO₂ c) %1’lik PLA/AA-g-TiO₂ d) %1’lik PLA/LA-g-TiO₂ nanokompozitleri



Resim 8.2. Saf PLA ve nanokompozit film yüzeylerinin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 2 boyutlu AFM resimleri, a) saf PLA, b) %1'lik PLA/TiO₂ c) %1'lik PLA/AA-g-TiO₂ d) %1'lik PLA/LA-g-TiO₂ nanokompozitleri

Resim 8.1 d ve 8.2 d'de görüldüğü üzere laktik asit oligomeri ile yüzey modifikasyonunun yapıldığı LA-g-TiO₂ nanopartikülleri PLA matrisi içerisinde homojen dağılmıştır. Böylece laktik asit oligomerinin TiO₂ nanopartiküllerinin yüzeyine kimyasal şekilde bağlandığı sonucuna varılır. PLA matrisi ile nanopartiküllerin uyumluluğu nanokompozitler arasında kıyaslandığında LA-g-TiO₂ nanopartikülleri ile oluşturulan nanokompozitlerin en iyi uyumu sergilediği anlaşılmaktadır.

Çizelge 8.2. Saf PLA ve nanokompozit filmlerin yüzey pürüzlülük değerleri

| Numuneler | Rz (Yüzey pürüzlülüğü) (nm) |
|---------------------------|--------------------------------|
| PLA | 39,592 |
| PLA/TiO ₂ | 5,281 |
| PLA/AA-g-TiO ₂ | 14,472 |
| PLA/LA-g-TiO ₂ | 32,847 |

Yüzey pürüzlülük değerleri (Çizelge 8.2) incelendiğinde nanokompozit filmler arasında pürüzlülüğün en az olduğu film PLA/TiO₂ nanokompozitidir. Yüzey modifikasyonu yapılan nanopartiküllerin (AA-g-TiO₂ ve LA-g-TiO₂) polimere eklenmesiyle yüzeyin pürüzlülüğünün arttığı görülmektedir.

Yüzey modifikasyonu yapılmış olan nanopartiküller (AA-g-TiO₂ ve LA-g-TiO₂) kloroform içerisinde kolayca dağılmış ve uniform süspansiyon oluşturarak günlerce kararlı halde kalmışlardır. Ne yazık ki işlem görmeyen TiO₂ nanopartikülleriyle hazırlanan süspansiyonun karıştırılmadığı takdirde birkaç dakika içinde çökmeye başladığı görülmüştür. Benzer sonuçlar PLA/TiO₂ nanokompozitleriyle çalışılan diğer çalışmalarda da görülmüştür [14,29,39].

8.3. Termal Testler

8.3.1. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi

Saf PLA, PLA/TiO₂, PLA/AA-g-TiO₂ ve PLA/LA-g-TiO₂ nanokompozit filmlerinin termal özelliklerini belirlemek amacıyla 25-200 °C aralığında DSC analizleri yapılmıştır. Numunelerin termogramları 10 °C/dak sıcaklık artışına göre alınmıştır. Numunelerin erime sıcaklıkları (T_m), camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) ve erime entalpileri (ΔH_m) ölçülmüştür. Erime entalpisi değerinden yararlanılarak numunedeki polimerin kristalinitesi (% kristalinite) Eşitlik 8.1'e göre hesaplanmıştır. PLA ve nanokompozit filmlerin (%1 ve %3 TiO₂, AA-g-TiO₂ ve LA-g-TiO₂ içeren

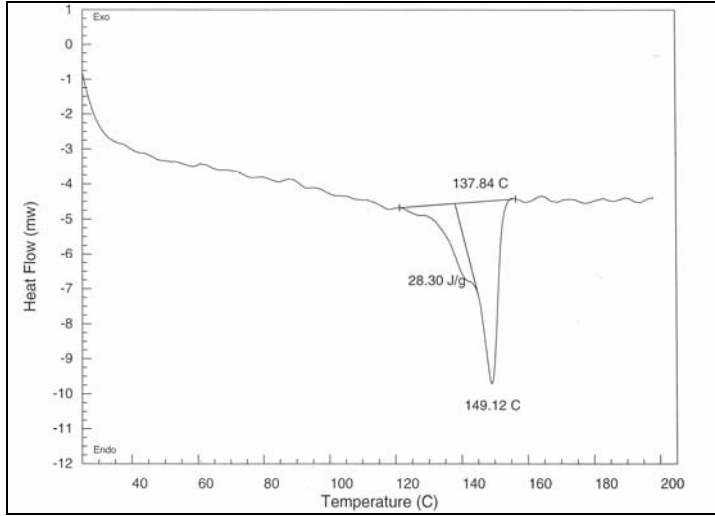
nanokompozit filmler) DSC eğrileri sırasıyla aşağıda Şekil 8.5-8.11’de gösterilmiştir. Ayrıca saf PLA ve nanokompozit filmlerin termal özellikleri Çizelge 8.3’de sunulmuştur.

$$\text{Kristalinite (\%)} (X_c) = (\Delta H_m / 93,7) \times 100 \quad (8.1)$$

Formülü ile nanokompozitlerdeki PLA’nın kristalinitesi hesaplanmıştır. Burada ΔH_m erime entalpisini (J/g) belirtir ki bu değer DSC eğrisinde erime sıcaklığında hesaplanan değerdir. 93,7 (J/g) değeri ise tamamen kristalin olan PLA’nın teorik entalpi değeridir [41].

Çizelge 8. 3. Farklı TiO₂ içeriğindeki nanokompozitlerin termal özellikleri

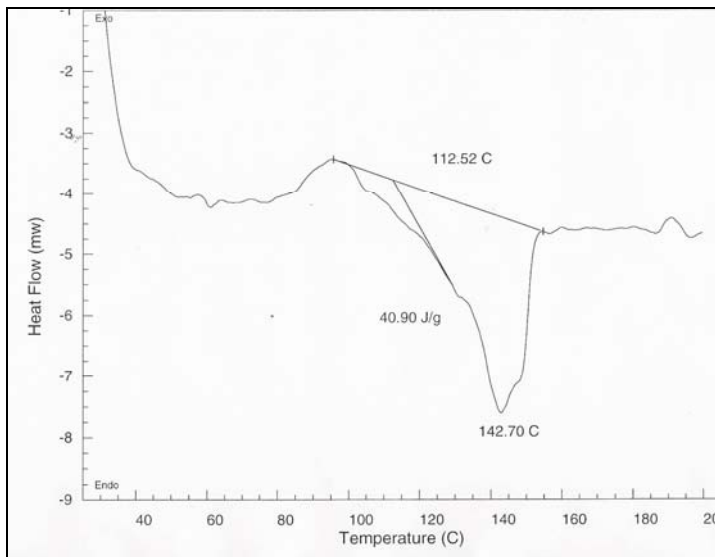
| TiO ₂ içeriği(%) | T _g (°C) | T _m (°C) | ΔH_m (J/g) | X _c (PLA’nın % kristalinitesi) |
|-----------------------------|---------------------|---------------------|--------------------|---|
| 0 | 73,7 | 149,12 | 28,30 | 30,20 |
| 1 (TiO ₂) | 59,43 | 142,7 | 40,90 | 43,64 |
| 3 (TiO ₂) | 74,67 | 146,03 | 30,86 | 32,93 |
| | | | | |
| 0 | 73,7 | 149,12 | 28,30 | 30,20 |
| 1 (AA-g-TiO ₂) | 73,41 | 148,51 | 29,90 | 31,91 |
| 3 (AA-g-TiO ₂) | 79,69 | 146,12 | 18,98 | 20,25 |
| | | | | |
| 0 | 73,7 | 149,12 | 28,30 | 30,20 |
| 1 (LA-g-TiO ₂) | 75,57 | 150,05 | 34,34 | 36,65 |
| 3 (LA-g-TiO ₂) | 76,37 | 148,01 | 34,22 | 36,52 |



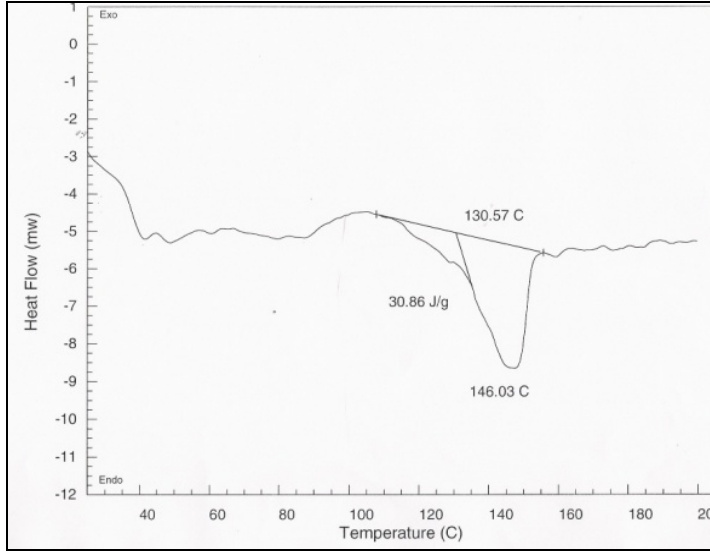
Şekil 8.5. Saf PLA filminin DSC eğrisi

DSC eğrisinde görülen keskin pik saf PLA'nın erime sıcaklığının (T_m) 149,12 °C olduğunu göstermektedir. Polimerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ise 73,7 °C'dir. Camsı geçiş sıcaklığı DSC eğrisinin 50-100 °C aralığında genişletilerek daha belirgin hale getirilmesiyle ölçülmüştür. T_g 'nin görüntülediği eğri Ek-1'de sunulmuştur.

%1'lik ve %3'lük PLA/TiO₂ nanokompozitlerinin DSC eğrileri sırasıyla Şekil 8.6-8.7'de sunulmuştur.

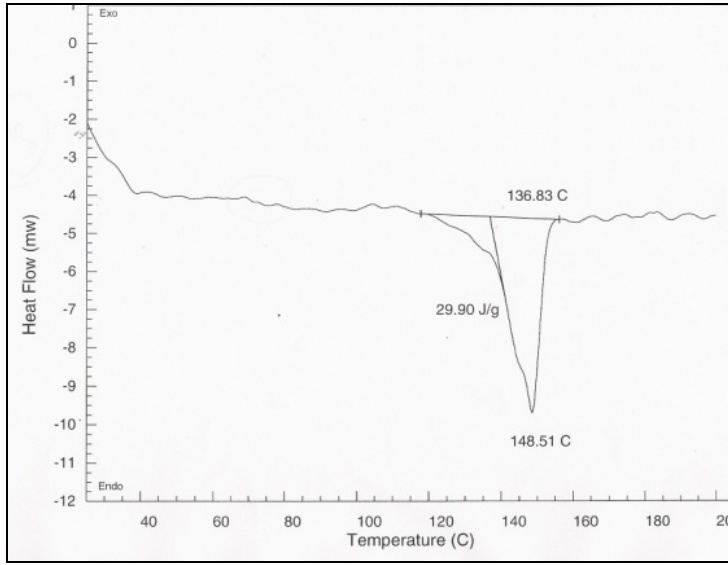


Şekil 8.6. %1'lik PLA/TiO₂ nanokompozitinin DSC eğrisi

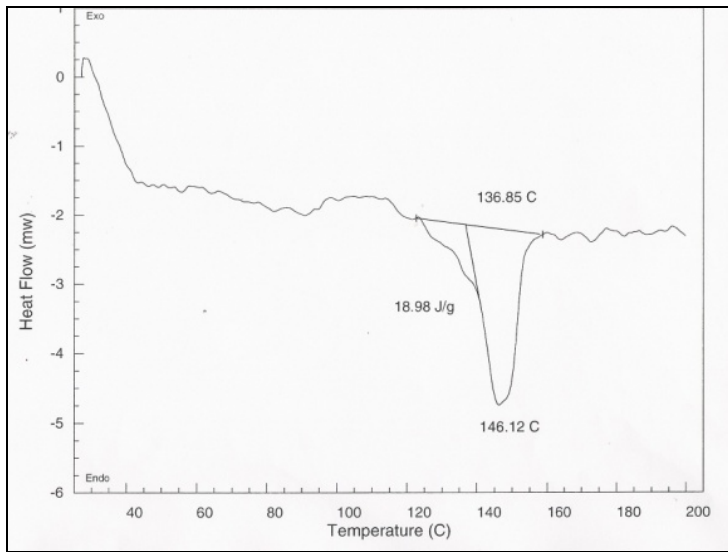


Şekil 8.7. %3'lük PLA/TiO₂ nanokompozitinin DSC eğrisi

PLA/TiO₂ nanokompozitlerinin DSC eğrileri (Şekil 8.6-8.7) incelendiğinde %1 ve %3 TiO₂ içeren nanokompozitlerin erime sıcaklıkları sırasıyla 142,7 °C ve 146,03 °C ölçülmüştür. Nanokompozitte TiO₂ içeriği arttıkça T_m değerinin de arttığı görülmektedir. Bu artış TiO₂ nanopartiküllerinin yapıya katılmasıyla polimerdeki zincir yapılarının düzenliliğini bozmasından (ayırmasından) kaynaklanmaktadır [29]. Polimere eklenen TiO₂ nanopartiküllerinin miktarı arttıkça nanokompozitin kristalinitesi azalmaktadır. Böylece nanokompozitin erimesi için verilen enerji de azalmaktadır. Nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) sırasıyla 59,43 °C ve 74,67 °C'dir. Camsı geçiş sıcaklığının ve erime sıcaklığının eklenen TiO₂ nanopartikül miktarından bağımsız olduğu, buna karşılık TiO₂ miktarının artmasıyla PLA matrisinin kristalliğinin azaldığı görülmektedir. Her iki derişimdeki nanokompozit için 50-100 °C aralığında görüntülenen T_g eğrileri Ek-1'de sırasıyla sunulmuştur.



Şekil 8.8. %1'lik PLA/AA-g-TiO₂ nanokompozitinin DSC eğrisi

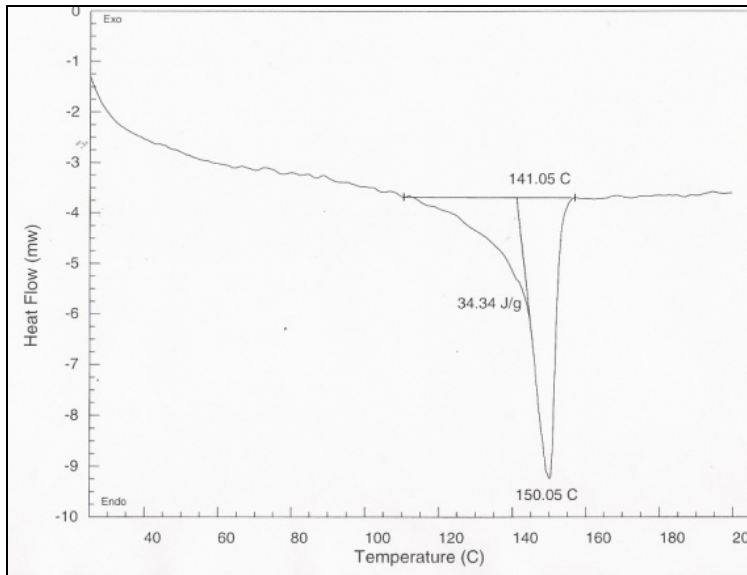


Şekil 8.9. %3'lük PLA/AA-g-TiO₂ nanokompozitinin DSC eğrisi

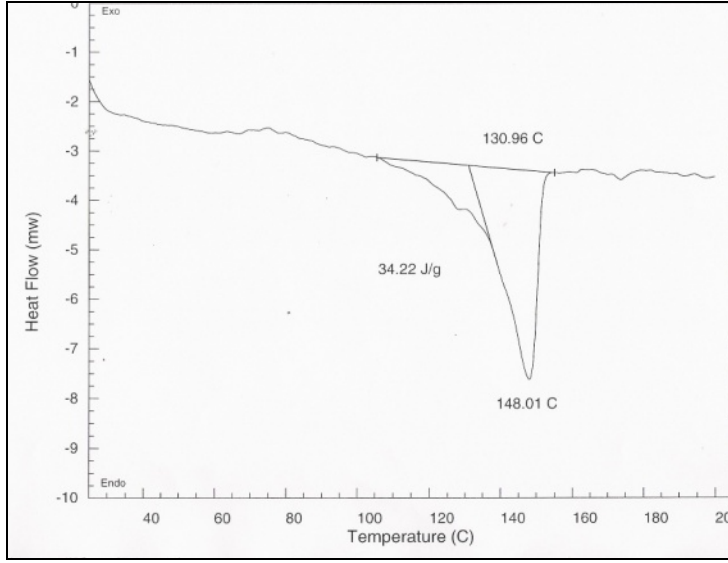
Karboksilik asit ve uzun-zincir alkil amin kullanarak yüzey modifikasyonu yapılan TiO₂ nanopartikülleriyle hazırlanan nanokompozitlerin DSC eğrileri Şekil 8.8-8.9'da sunulmuştur. Saf PLA'nın erime sıcaklığı 149,12 °C iken %1 ve %3 AA-g-TiO₂ içeren nanokompozitlerin erime sıcaklıkları sırasıyla 148,51 ve 146,12 °C olarak daha düşük sıcaklıklara kaymıştır. Erime entalpi değerlerinin de düşmesi erime

sıcaklıklarındaki düşüşü doğrulamaktadır. TiO_2 nanopartikülleri içeriğinin artmasıyla PLA'in kristallliği %30,2' den (saf PLA) %20,25 (%3'lük AA-g- TiO_2 /PLA) değerine düşmüştür. Bu durum TiO_2 nanopartiküllerinin PLA matrisi içerisinde zincir yapılarının düzenliliğini bozmasına ve zincirler arası yerleşmenin artmasına sebep olduğu için ortaya çıkmaktadır [14]. Nanokompozitlerin Tg eğrileri Ek-1'de sırasıyla sunulmuştur.

Şekil 8.10 ve Şekil 8.11'de ise LA ile yüzey modifikasyonu yapılan TiO_2 nanopartiküllerinin kullanıldığı PLA/LA-g- TiO_2 nanokompozit filmlerinin DSC termogramları yer almaktadır.



Şekil 8.10. %1'lik PLA/LA-g- TiO_2 nanokompozitinin DSC eğrisi



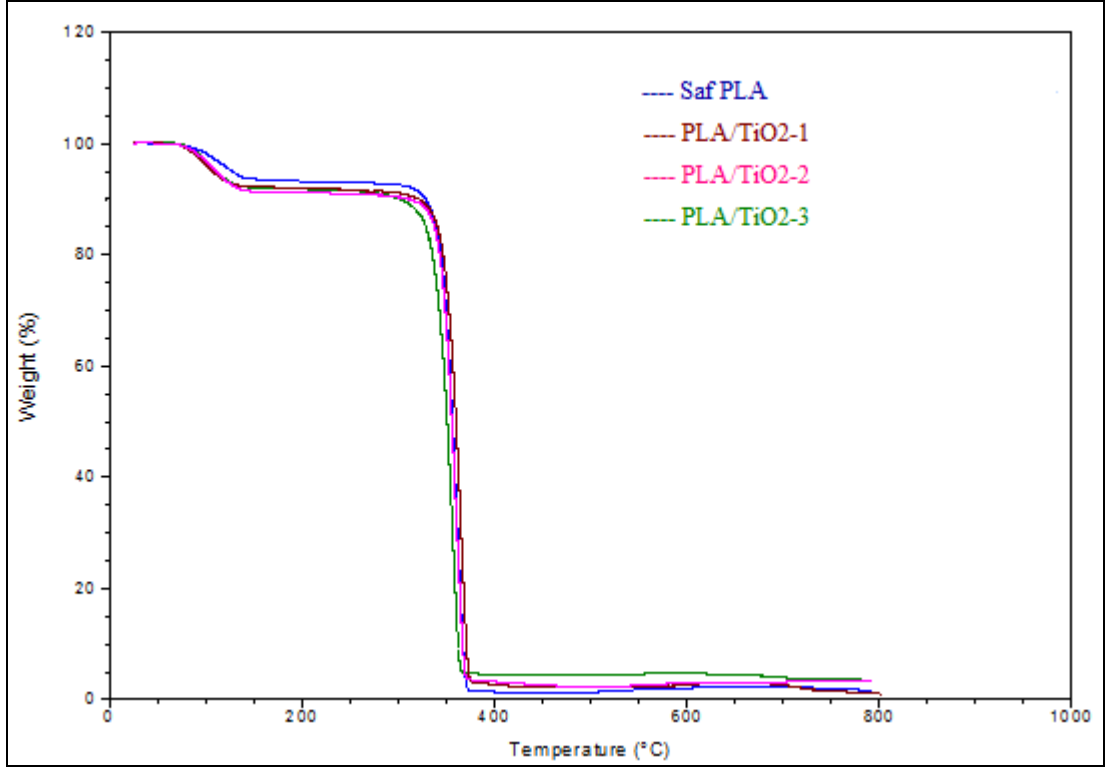
Şekil 8.11. %3'lük PLA/LA-g-TiO₂ nanokompozitinin DSC eğrisi

%1 ve %3'lük PLA/LA-g-TiO₂ nanokompozitlerinin T_m değerleri sırasıyla 150,05 ve 148,01 °C'dir. Erime sıcaklığındaki düşüş, nanopartiküllerin eklenmesi sebebiyle PLA kristal fazın ağırlığındaki azalışa işaret etmektedir [34]. T_g değerleri ise sırasıyla 75,57 ve 76,37 °C'dir. T_g eğrileri Ek-1'de ayrıca sunulmuştur. Numunelerin erime entalpisi ve PLA kristallik derecesi Çizelge 8.3'de daha önce verilmiştir. Çizelge incelendiğinde LA-g-TiO₂ içeriğinin artmasıyla nanokompozitlerin erime entalpisi ve PLA kristallik derecesi çok az miktarda değişim göstermektedir. Camı geçiş sıcaklığının ve erime sıcaklığının eklenen LA-g-TiO₂ miktarından bağımsız olduğu sonucuna varılmıştır.

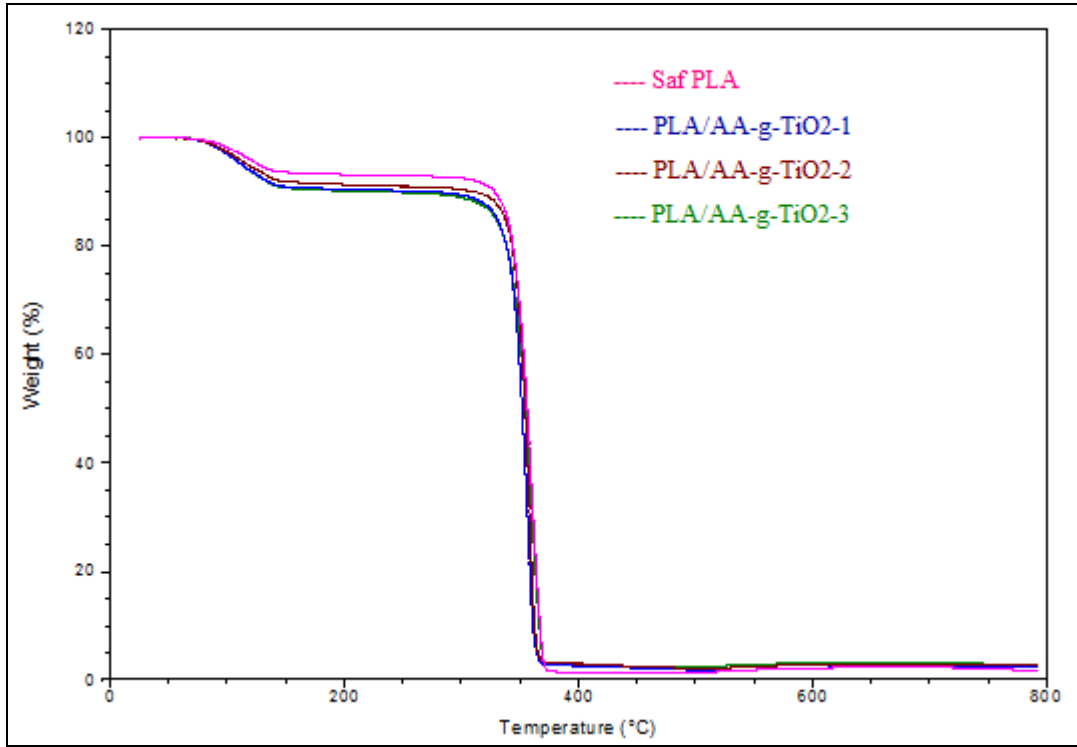
8.3.2. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları

TiO₂ nanopartiküllerinin yüzeyine uygulanan iki farklı modifikasyonun PLA ile nanokompozit oluşturduktan sonra yapıdaki termal özellikler üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla TGA çalışması yapılmıştır. Saf PLA ile ağırlıkça %1, 2 ve 3 TiO₂ içeren PLA/TiO₂ nanokompozitlerinin TGA termogramı Şekil 8.12'de; saf PLA ile ağırlıkça %1, 2 ve 3 AA-g-TiO₂ içeren PLA/AA-g-TiO₂ nanokompozitlerinin TGA termogramı Şekil 8.13'te verilmiştir. Ağırlıkça %1 ve %3 LA-g-TiO₂

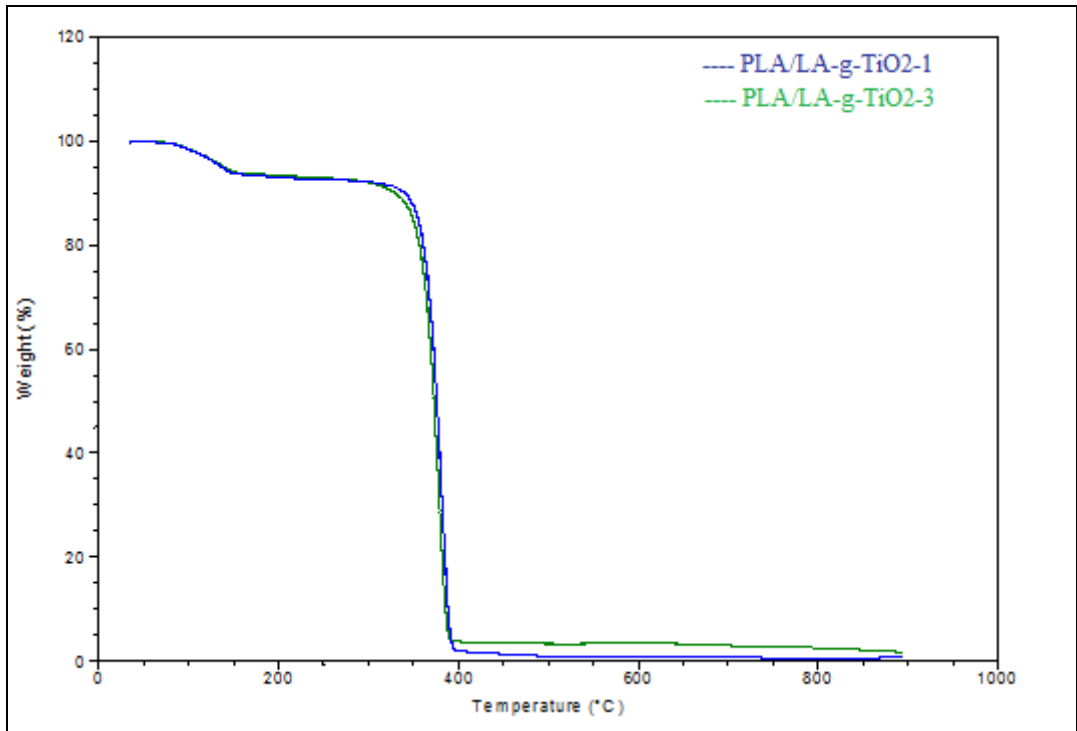
nanopartikülleri içeren PLA/LA-g-TiO₂ nanokompozitlerinin termogramı Şekil 8.14'te sunulmuştur. Her bir termogram Ek-2'de verilmiştir.



Şekil 8.12. Saf PLA ve PLA/TiO₂ nanokompozitlerine ait TGA termogramı



Şekil 8.13. Saf PLA ve PLA/AA-g-TiO₂ nanokompozitlerine ait TGA termogramı



Şekil 8.14. PLA/LA-g-TiO₂ nanokompozitlerine ait TGA termogramı

Saf PLA ve nanokompozit filmlerin TGA termogramlarından elde edilen bozunma sıcaklıkları ve 800 °C'deki geriye kalan artık miktarı Çizelge 8.4'de verilmiştir.

Çizelge 8.4. Saf PLA ve nanokompozitlerin bozunma sıcaklıkları

| TiO ₂ içeriği | İlk bozunma sıcaklığı (°C) | İkinci bozunma sıcaklığı (°C) | Artık miktarı (%) (800 °C'de) |
|----------------------------|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 0 | 328,91 | 370,28 | 1,635 |
| 1 (TiO ₂) | 334,89 | 372,82 | 1,77 |
| 2 (TiO ₂) | 333,58 | 368,87 | 3,399 |
| 3 (TiO ₂) | 326,62 | 364,14 | 3,544 |
| | | | |
| 0 | 328,91 | 370,28 | 1,635 |
| 1 (AA-g-TiO ₂) | 331,84 | 364,20 | 2,304 |
| 2 (AA-g-TiO ₂) | 333,39 | 364,30 | 2,599 |
| 3 (AA-g-TiO ₂) | 327,38 | 369,58 | 2,416 |
| | | | |
| 0 | 328,91 | 370,28 | 1,635 |
| 1 (LA-g-TiO ₂) | 348,30 | 392,00 | 0,698 |
| 3 (LA-g-TiO ₂) | 343,21 | 387,17 | 1,694 |

Her üç termogram (Şekil 8.12-8.14) incelendiğinde saf PLA'nın 300-400 °C arasında bozunmaya uğradığı görülmektedir. PLA/TiO₂ nanokompozitlerinin ilk bozunma sıcaklıkları kendi içinde kıyaslandığında TiO₂ içeriğinin artmasıyla ilk bozunma sıcaklığının daha düşük değerlere kaydığı görülmektedir. Fakat saf PLA'nın ilk bozunma sıcaklığı (328,91 °C) ile kıyaslandığında %1'lik ve %2'lik PLA/TiO₂ nanokompozitlerinin daha yüksek sıcaklık (sırasıyla 334,89 ve 333,58 °C) sergilediği görülmektedir. Aynı şekilde PLA/TiO₂ nanokompozitlerinin TiO₂ içeriği attıkça ikinci bozunma sıcaklıkları düşüş göstermiştir. 800 °C'ye ulaşıldığında geriye kalan artık miktarı incelendiğinde artan TiO₂ içeriğiyle bu değer de arttığı görülür. TiO₂ nanopartikülleri 800 °C'den daha yüksek sıcaklıklara dayanabildiği için bu sıcaklıkta

varlıklarını rahatlıkla korumaktadırlar. PLA/AA-g-TiO₂ nanokompozitlerinin de PLA/TiO₂'ye benzer termal davranışlar sergilediği Çizelge 8.4'den anlaşılmaktadır.

Ağırlıkça %1 ve %3 LA-g-TiO₂ içeren PLA/LA-g-TiO₂ nanokompozitlerinin termal davranışları incelendiğinde saf PLA'dan daha yüksek bozunma sıcaklıkları sergilediği görülmektedir. %1'lik PLA/LA-g-TiO₂ nanokompozit filmin ilk ve ikinci bozunma sıcaklıkları sırasıyla 348,3 ve 392 °C olup bu değerler saf PLA'nın sahip olduğu bozunma sıcaklıklarından (sırasıyla 328,9 ve 370,28 °C) %6 daha yüksektir. Saf PLA'ya LA-g-TiO₂ nanopartiküllerinin eklenmesi PLA'nın bozunma sıcaklığını 20 °C yükseltmiştir. Eklenen LA-g-TiO₂ nanopartiküllerinin termal kararlılığı artırdığı sonucuna varılmıştır.

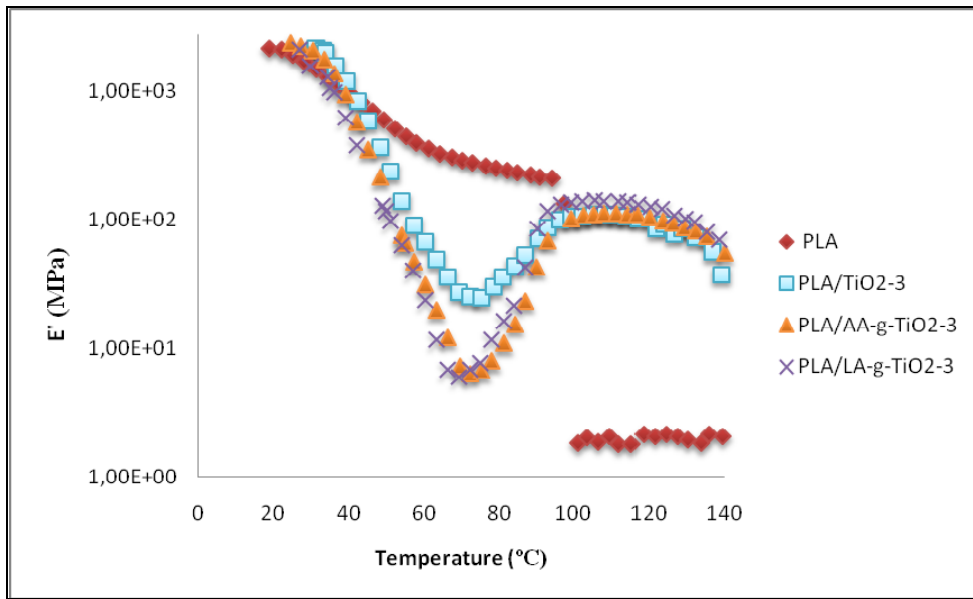
Li ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada in situ polimerizasyonu ile TiO₂ nanotelleri ve PLA nanokompoziti sentezlemişler ve yüksek konsantrasyonda TiO₂ içeren nanokompozitlerin termal kararlılığının geliştiğini görmüşlerdir [42]. Daha yüksek konsantrasyondaki nanotellerin daha çok grafte edilmiş (yüzey modifikasyonu yapılmış) PLA zincirlerine sahip olması termal kararlılıkta baskın rol oynamıştır. Ayrıca ekstra hidroksil gruplarının katalitik etkisi ikincil bir rol üstlenmiştir.

Az miktardaki nanopartiküller, nanopartikül örgüsü içerisindeki polimerin termal hareketliliğini kısıtladığı için nanokompozitin arta kalan miktarını artırır [39]. Çizelge incelendiğinde eklenen TiO₂ ve g-TiO₂ nanopartiküllerinin miktarı arttıkça nanokompozitten arta kalan miktar da artmıştır.

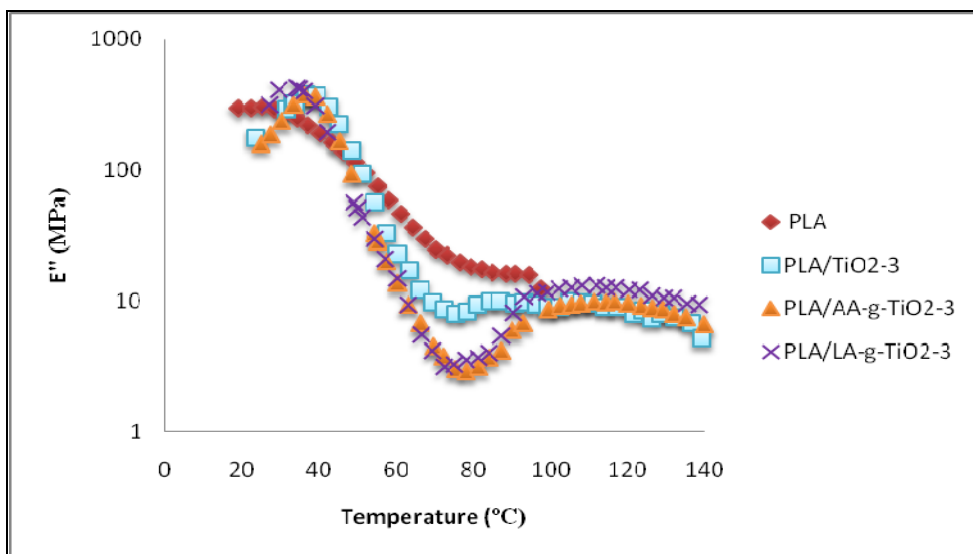
8.4. Dinamik Mekanik Analiz Sonuçları

Üretilen polimer nanokompozit filmlerin ve PLA filminin viskoelastik özelliklerini belirlemek amacıyla yapılan bu analizde ağırlıkça %3 nanopartikül (TiO₂, AA-g-TiO₂ ve LA-g-TiO₂) içeren nanokompozit filmler kullanılmıştır. DSC ve TGA analizlerinde en iyi termal özellikleri sergileyen nanokompozitlerin %3'lük filmler olduğu görülmüş ve DMA için bu numunelerin uygun olduğu düşünülmüştür.

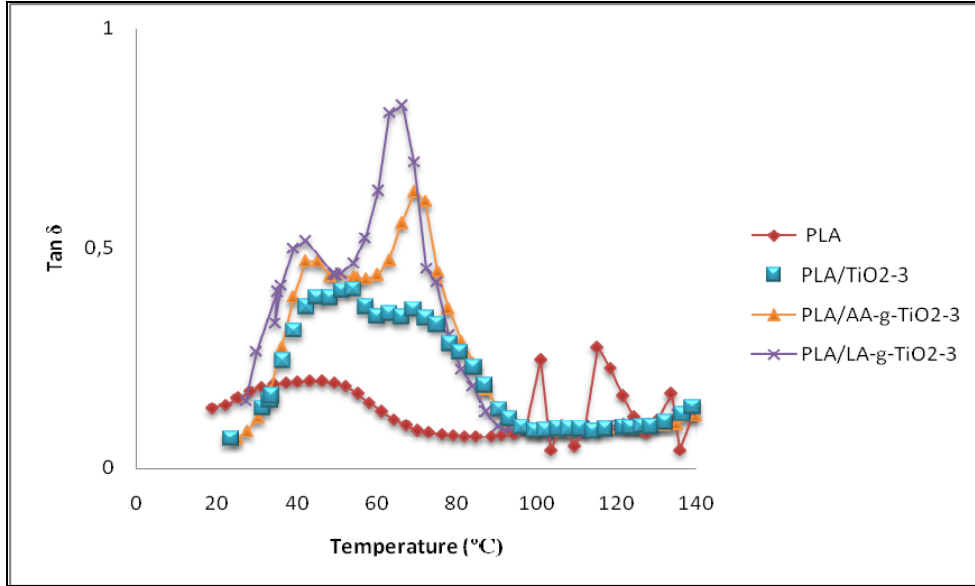
Malzemede depolanan deformasyon enerjisinin ölçüsü olan depolama modülü (E') Şekil 8.15'te; malzemenin ısı biçiminde kaybettiği deformasyon enerjisinin büyüklüğü olan kayıp modülü (E'') Şekil 8.16' da ve kayıp modülün, depolama modülüne oranlanmasıyla elde edilen tanδ grafiği Şekil 8.17'de verilmiştir. Ayrıca tanδ grafiğinden elde edilen camsı geçiş sıcaklıkları Çizelge 8.5'te sunulmuştur.



Şekil 8. 15. PLA ve çeşitli PLA/TiO₂ nanokompozitlerinin depolama modülü



Şekil 8. 16. PLA ve çeşitli PLA/TiO₂ nanokompozitlerinin kayıp modülü



Şekil 8. 17. PLA ve çeşitli PLA/TiO₂ nanokompozitlerinin sıcaklığa karşı tan δ varyasyonu

Nanokompozit malzemeler için tan δ grafiğinde yüksek sıcaklıklara doğru olan kaymalar sistemde polimer matris ile takviye elemanı arasındaki yapışmanın arttığına işaret eder [43]. Şekil 8.17'den de anlaşıldığı üzere saf PLA ile nanokompozitler kıyaslandığında TiO₂, AA-g-TiO₂ ve LA-g-TiO₂ nanopartiküllerinin varlığı tan δ eğrilerinde belirgin şekilde kaymaya sebep olmuştur. Özellikle PLA/LA-g-TiO₂ nanokompozitlerinin tan δ'nın yoğunluğunda keskin bir artış sergilediği görülmektedir. Böylece en etkili bağlanmanın ve uyumluluğun diğer nanokompozitlere kıyasla PLA/LA-g-TiO₂ nanokompozitinde olduğu görülmüştür.

Çizelge 8. 5. PLA ve nanokompozitlerinin camı geçiş sıcaklıkları

| Numuneler | Tg1 (°C) | Tg2(°C) |
|------------------------------|----------|---------|
| PLA | 46,2 | - |
| PLA/TiO ₂ -3 | 48,3 | 69,3 |
| PLA/AA-g-TiO ₂ -3 | 45,2 | 69,5 |
| PLA/LA-g-TiO ₂ -3 | 42,2 | 66,4 |

Çizelge 8.5'te verilen camsı geçiş sıcaklıkları Şekil 8.15 ve Şekil 8.16'dan elde edilen değerlerdir. Camsı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda saf PLA'ya nazaran nanokompozitlerde depolanan deformasyon enerjisi daha fazladır (Şekil 8.15). Bu durum takviye elemanı olarak kullanılan TiO_2 ve g- TiO_2 nanopartiküllerinin yapıya esneklik kattığını göstermektedir. Camsı geçiş sıcaklığının üzerine çıkıldığında saf PLA'nın depolama ve kayıp modülü düşüş gösterirken bütün nanokompozit filmlerin modül değerlerinde artış görülmektedir. $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerine çıkıldığında saf PLA'nın depolama modülü yaklaşık 2 MPa iken PLA/ TiO_2 nanokompoziti için bu değer 100 MPa, PLA/AA-g- TiO_2 için 110 MPa ve PLA/LA-g- TiO_2 için 135 MPa civarındadır.

8.5. Yüzey Temas Açısı Değerleri

Saf PLA, PLA/ TiO_2 , PLA/AA-g- TiO_2 ve PLA/LA-g- TiO_2 nanokompozit filmlerinin yüzey ıslanabilirlik özelliklerini belirlemek amacıyla numunelerin yüzeyine deiyonize su damlatılarak temas açıları ölçülmüştür. Bu ölçümler yapılırken her bir numunenin 4 farklı yerinden ölçüm alınarak ortalama temas açısı değeri belirlenmiştir. Saf polimerin polar yapısının nanopartikül eklenmesiyle nasıl değiştiği incelenmiştir. Ayrıca polimere eklenen nanopartikül içeriğinin artmasıyla yüzeyin polar özelliğinin nasıl değiştiği belirlenmiştir. Saf polimerin ve nanokompozit filmlerin ortalama temas açısı değerleri Çizelge 8.6'da verilmiştir. Numunelerin temas açısı değerlerinin eklenen TiO_2 içeriğine göre değişimi Şekil 8.18'de verilmiştir. Temas açısı ölçümünün alındığı anda çekilmiş olan resimler Resim 8.2'de gösterilmiştir. Ayrıca alınan temas açısı ölçümlerinin tümü standart sapma değerleriyle birlikte Ek-3'de verilmiştir.

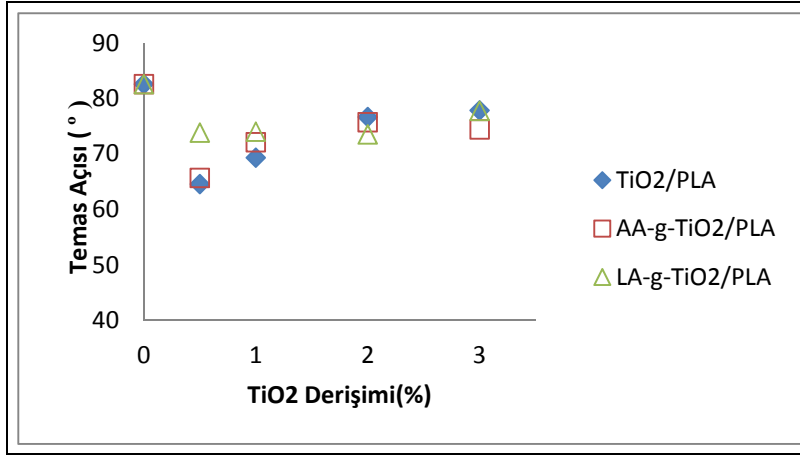
Yüzey pürüzlülüğü ve yüzey enerjisi arasında direk ilişki bulunmaktadır. Hidrofilik malzemeler daha yüksek yüzey enerjisi sergilemektedirler. TiO_2 , SiO_2 , Biyocam gibi malzemeler yüzeylerinde asılı duran hidroksil grupları sayesinde katıldıkları yapıların yüzey enerjisinin artmasını ve temas açısının düşmesini sağlar [37,40].

Eklenen TiO₂ nanopartikülleri yüzey pürüzlülüğünü artırırken temas açınının da düşmesini sağlamaktadır [37].

Saf polimerin deiyonize su ile yaptığı temas açısı değeri 82,6 ° olarak ölçülmüştür. Bu değer PLA'nın hidrofobik bir polimer olduğunu gösterir. CO₂-plazma muamelesi ile PLA filmlerinin yüzey özelliklerini inceleyen Kim ve Masuoka, muamele öncesinde PLA'nın deiyonize su ile yaptığı temas açığı yaklaşık 80° olarak ölçmüşlerdir [43].

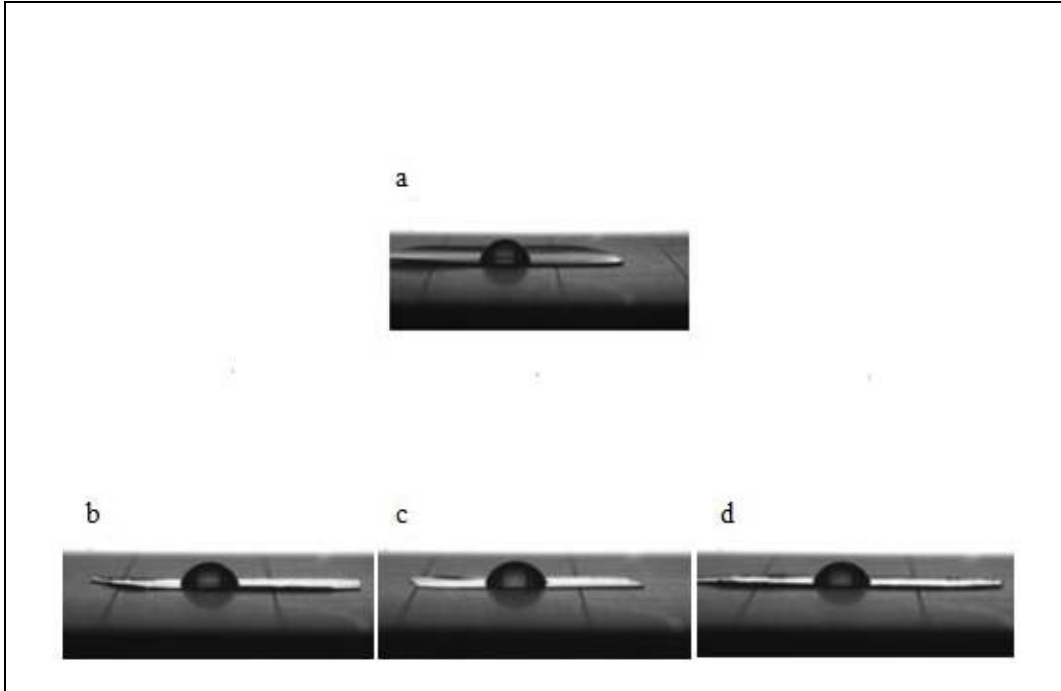
Çizelge 8. 6. PLA ve nanokompozit filmlerin suyla yaptığı yüzey temas açıları

| Nanopartikül Türü | Nanopartikül içeriği (%) | Temas Açısı (°) |
|------------------------|--------------------------|-----------------|
| TiO ₂ | 0 | 82,6±6,7 |
| TiO ₂ | 0,5 | 64,6±1 |
| TiO ₂ | 1 | 69,3±1,1 |
| TiO ₂ | 2 | 76,6±7,5 |
| TiO ₂ | 3 | 77,8±4,4 |
| | | |
| AA-g-TiO ₂ | 0 | 82,6±6,7 |
| AA-g-TiO ₂ | 0,5 | 65,7±1,9 |
| AA-g-TiO ₂ | 1 | 72,1±4,5 |
| AA-g-TiO ₂ | 2 | 75,7±8,2 |
| AA-g-TiO ₂ | 3 | 74,4±5,4 |
| | | |
| LA-g- TiO ₂ | 0 | 82,6±6,7 |
| LA-g- TiO ₂ | 0,5 | 73,8±9 |
| LA-g- TiO ₂ | 1 | 74±5,5 |
| LA-g- TiO ₂ | 2 | 73,5±8 |
| LA-g- TiO ₂ | 3 | 77,8±6,7 |



Şekil 8.18. PLA ve nanokompozit filmlerin suyla yaptığı yüzey temas açıları

Şekil 8. 18'den anlaşılacağı üzere ağırlıkça %0,5 nanopartikül içeren nanokompozit filmlerin suyla yaptıkları temas açısı saf PLA'nın temas açısından oldukça düşüktür. Saf PLA'nın temas açısı değeri 82,6 ° iken %0,5 TiO₂ ve AA-g-TiO₂ içeren nanokompozitlerin temas açıları sırasıyla 64,6 ve 65,7 ° olarak ölçülmüştür. Aynı şekilde LA-g-TiO₂ içeren nanokompozitin de temas açısı saf PLA'nın temas açısından daha düşük çıkmıştır. Eklenen TiO₂ ve g-TiO₂ nanopartiküllerinin yüzeylerinde bulundukları OH gruplarından ötürü yapıya hidrofilik özellik kazandırdıkları görülmektedir. Eklenen nanopartiküllerin miktarı arttıkça temas açısı değerlerinde az da olsa artış görülmektedir. Bu değerler saf PLA'nın temas açısı değerinden düşük çıkmıştır. Böylece eklenen polar yapıdaki nanopartiküllerin katıldıkları yapıya hidrofilik özellik kazandırdığı sonucuna varılmıştır.



Resim 8.3. Temas açu ölçümünün alındığı anda çekilmiş olan resimler a) Saf PLA
b) %1'lik PLA/TiO₂ c) %1'lik PLA/AA-g-TiO₂ d) %1'lik PLA/LA-g-TiO₂

Damlatılan deiyonize suyun saf PLA'ya kıyasla %1 nanopartikül içeren nanokompozitlerin yüzeyinde daha fazla yayıldığı Resim 8.3'den anlaşılmaktadır. TiO₂ ve g-TiO₂ nanopartiküllerinin yapıya hidrofilik özellik kazandırdığı resimden de görülmektedir. Ağırlıkça %2 ve 3 nanopartikül içeren nanokompozit filmlerin yüzey temas açu değerleri %1'lik nanokompozit filmlerin değerlerine göre çok değişmemektedir. Bu sebeple sadece %1 TiO₂ ve g-TiO₂ içeren nanokompozit filmlerin resimleri sunulmuştur.

9. SONUÇ VE ÖNERİLER

Polimer nanokompozit filmleri üretilmeden önce TiO_2 nanopartiküllerinin yüzey modifikasyonu (kaplaması) yapılmıştır. Yüzey modifikasyonunda iki farklı yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemlerden birincisi $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ katalizörü varlığında L-laktik asit oligomerinin TiO_2 nanopartiküllerinin yüzeyine kondenzasyon reaksiyonuyla kaplanması şeklinde olmuştur. Yüzey modifikasyonundaki ikinci yöntem ise santrifüj işlemi yapılarak TiO_2 nanopartiküllerinin sırasıyla propiyonik asit ve n-hekzilamin kimyasalları ile muamele edilmesi şeklindedir.

Nanopartiküllere yapılan yüzey modifikasyonunun etkilerini incelemek üzere; işlem görmeyen ve iki farklı şekilde yüzey modifikasyonu ile işlem gören TiO_2 nanopartikülleri çözelti dökme metodu kullanılarak poli(laktik asit) matrisi içerisinde dağıtılmışlardır. Elde edilen nanokompozit filmlerin termal, mekanik, fiziksel özellikleri belirlenmiş ve kendi aralarında kıyaslanmıştır.

TiO_2 nanopartiküllerine yapılan yüzey modifikasyonu işleminin gerçekleşip gerçekleşmediğini belirlemek için öncelikle nanopartiküllerin ATR spektrumları incelenmiştir. Spektrumlar kıyaslandığında işlem görmeyen TiO_2 nanopartiküllerinin sahip olduğu gerilme bantlarından farklı olarak yüzey modifikasyonu yapılan TiO_2 nanopartikülleri için CH, C=O, CH_3 ve COO^- gerilme piklerinin olduğu yeni bantlar görülmektedir. Yüzey modifikasyonu yapılan nanopartiküllerin spektrumlarında görülen bu yeni pikler her iki yöntemin de başarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir. $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ katalizörü varlığında LA oligomerinin kondenzasyon reaksiyonu sisteminin TiO_2 nanopartiküllerinin yüzeyine karbonil, metil ve karboksil gruplarının bağlanması için uygun olduğu görülmüştür. Diğer yöntemde ise karboksilik asit ve uzun-zincir alkil amin muamelesi ile yüzey kaplanmasında önerilen propiyonik asit ve n-hekzil amin karışımının TiO_2 nanopartiküllerinin yüzey modifikasyonu için uygun olduğu spektrumda gözlenen karbonil ve metil gruplarının gerilme bantlarının varlığından anlaşılmaktadır. Yüzey modifikasyonlarının gerçekleştiğinin belirlenmesinden sonra üretilen nanokompozit

filmlerin FTIR spektroskopisi ile yapı değişimine bakılmıştır. Nanokompozitin matris fazını oluşturan poli(laktik asit)'in ve takviye elemanı olan TiO_2 nanopartiküllerinin karakteristik pikleri, literatürde yapılan çalışmalarda görülen dalga sayılarıyla uyumluluk göstermiştir.

Nanopartiküllerin polimer matris içerisinde homojen şekilde dağıtılması; biyobozunur polimer nanokompozitin geliştirilmesinde matris-takviye elemanı arasındaki ara yüzey bağının iyileştirilmesi açısından önemli rol oynamaktadır. PLA matrisi içerisinde TiO_2 nanopartiküllerinin dağılımını incelemek üzere 3 boyutlu AFM resimleriyle nanokompozit filmlerin yüzey topografilerine bakılmıştır. LA-g- TiO_2 nanopartikülleriyle oluşturulan nanokompozit filmlerin en iyi dağılımı sergilediği görülmüştür. Nanokompozit filmler oluşturulmadan önce yüzey modifikasyonu yapılan nanopartiküllerin çözücü (kloroform) içerisinde günlerce asılı kalarak kararlı süspansiyon oluşturdukları gözlenmiştir. LA-g- TiO_2 nanopartikülleri AA-g- TiO_2 nanopartiküllerine göre çözücüde daha uzun süre asılı kalmışlardır. İşlem görmeyen TiO_2 nanopartiküllerinin ise çözücü içerisinde hemen çöktüğü görülmüştür. Nanokompozit filmler oluşturulduğunda da nanopartiküllerin aynı davranışı sergilediği AFM resimlerinden anlaşılmaktadır. Nanokompozit filmlerin DMA termogramları incelendiğinde $\tan\delta$ grafiğindeki en keskin artışın PLA/LA-g- TiO_2 nanokompozitinde görülmesi de matris-takviye elemanı arasında yapışmanın en iyi bu numunede olduğunu göstermiştir. AFM resimleri ile DMA ölçümlerinin sonucunda en etkili bağlanmanın ve uyumluluğun diğer nanokompozitlere kıyasla PLA/LA-g- TiO_2 nanokompozitinde olduğu görülmüştür. Bu sonuç TiO_2 nanopartiküllerinin yüzeyine LA oligomerinin kaplanması başarılı şekilde gerçekleştirildiğini ve yüzey modifikasyonunun polimer-nanopartikül arayüzey bağının iyileştirilmesinde etkili olduğunu gösterir. Böylece TiO_2 nanopartiküllerinin polimer içerisinde homojen dağılmasını sağlamak için yüzey modifikasyonu işleminin yapılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Nanokompozit filmlerin ve saf PLA filminin termal özelliklerini belirlemek üzere DSC analizleri yapılmış ve TGA termogramları alınarak sıcaklığa bağlı olarak kütle

kayıpları belirlenmiştir. DSC eğrileri, PLA/TiO₂ nanokompozit filmlerinde TiO₂ içeriğinin artmasıyla erime sıcaklığında artış olduğunu gösterirken PLA/AA-g-TiO₂ ve PLA/LA-g-TiO₂ filmlerinde artan nanopartikül miktarına karşılık erime sıcaklığında azalış olduğunu göstermektedir. Bu durum nanopartiküllere yapılan yüzey modifikasyonunun nanokompozit filmlerin erime sıcaklıklarını artırmada etkili olmadığını göstermektedir. AA-g-TiO₂ ve LA-g-TiO₂ nanopartiküllerinin eklenmesiyle nanokompozit filmlerin camsı geçiş sıcaklığının ve erime sıcaklığının eklenen AA-g-TiO₂ ve LA-g-TiO₂ miktarından bağımsız olduğu sonucuna varılmıştır. TGA termogramlarından saf PLA filminin ve ağırlıkça %1 nanopartikül içeren PLA/LA-g-TiO₂ nanokompozit filminin en yüksek bozunma sıcaklıkları sırasıyla 370 ve 392 °C olarak bulunmuştur. Buna göre LA-g-TiO₂ içeren nanokompozit filmlerin daha yüksek sıcaklıklarda termal bozunmaya uğradığı görülmüştür. TiO₂ ve AA-g-TiO₂ içeren nanokompozit filmlerin bozunma sıcaklıkları saf PLA'nın bozunma sıcaklığına yakın değerlerde çıktığı için eklenen bu nanopartiküllerin termal bozunmayı etkilemediği sonucuna varılmıştır.

Saf PLA filminin ve nanokompozit filmlerin temas açısı ölçümleri incelendiğinde üç nanokompozit türünün de hidrofilik özellik kazandığı görülmüştür. Hidrofilik özellik taşıyan TiO₂ nanopartiküllerinin PLA'ya eklenmesiyle yapının yüzey pürüzlülüğünü artırdığı ve temas açısı değerlerini düşürdüğü görülmüştür. Buna göre PLA'nın TiO₂ ile birleştirilmesi sonucunda nanokompozit film yüzeylerinin polar yapıdaki grupları barındırması dolayısıyla TiO₂'nin yapıya hidrofilik özelliği kattığı sonucuna varılmıştır.

Nanopartiküllere yapılan yüzey modifikasyonunun nanopartiküllerin polimer matris içerisinde homojençe dağılmasını sağladığı yapılan testlerden ve analizlerden görülmüştür. Yapılan yüzey modifikasyonu yöntemlerinin dışında plazma metodu veya silan monotabakaları tutunması metodu gibi yöntemlerle nanopartiküllerin geliştirilmesi sağlanabilir. Takviye elemanı olarak kullanılan TiO₂'nin yanında Biyocam, Hidroksiapatit gibi biyoyumlu sağılayan nanopartikülleri de kullanarak bu nanopartiküllerin nanokompozit filmlere kattığı özellikler incelenebilir. Yapılan

analiz ve testlerden başka nanokompozit filmlerin biyomedikal alanda vücut içerisinde kullanılabilirliğini incelemek üzere yapay vücut sıvısı içerisinde biyoaktiflik testlerinin yapılabileceği düşünülmüştür. Ayrıca elde edilen nanokompozit filmlerin çevre dostu polimer atık olduğunu belirlemek için biyobozunurluk testleri yapılabilir. Bunlardan başka saf PLA ile nanokompozit filmlerin fotobozunma özellikleri UV irradyasyonu ile kıyaslanabilir. Eklenen TiO_2 nanopartiküllerinin PLA'nın fotobozunmasını nasıl etkilediği ölçülebilir. Yüzey pürüzlülüğü hakkında daha kesin bilgilere ulaşabilmek amacıyla ışık interferometre cihazı da kullanarak ölçüm yapılabileceği düşünülmektedir. Cihazdan elde edilen resimler ve RMS değerleri sayesinde filmlerin yüzey pürüzlülüğü ve yüzey enerjisi hakkında bilgi edinilerek temas açısı ölçümleri ile bu ölçümler kıyaslanabilir.

KAYNAKLAR

1. Şahin, Y., “Kompozit Malzemelere Giriş 2. Baskı”, *Seçkin Yayıncılık*, Ankara,27-29, 99-106, 330-332 (2006).
2. Saçak, M., “Polimer Teknolojisi”, *Gazi Kitabevi*, Ankara, 276-292 (2005).
3. Demirel, A., “Karbon Elyaf Takviyeli Epoksi Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 18-21 (2007).
4. 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).
5. Wang, Z.L., Liu, Y., Zhang, Z., “Handbook of nanophase and nanostructured materials, materials systems and applications (II), Volume 4”, *Kluwer Academic/Plenum Publishers*, New York, 76,77,91 (2003).
6. Özdoğan, E., Demir, A., Seventekin, N., “Nanoteknoloji ve Tekstil Uygulamaları”, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 4: 225-229 (2006).
7. Camargo, P.H.C., Satyanarayana, K.G., Wypych, F., “Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities”, *Materials Research*, 12: 1-39 (2009).
8. Savaşçı, Ö.T., Uyanık, N., Akovalı, G., “Plastikler ve Plastik Teknolojisi”, *Çantay Kitabevi*, İstanbul, 7-13,17-20, 365, 366 (1998).
9. 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).
10. Hojjati, B., Sui, R., Charpentier, P.A., “Synthesis of TiO₂/PAA nanocomposite by RAFT polymerization”, *Polymer*, 48: 5850-5858 (2007).
11. Rezwan, K., Chen, Q.Z., Blaker, J.J., Boccaccini, A.R., “Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering”, *Biomaterials*, 27: 3413-3431 (2006).
12. Livage, J., Sanchez, C., “Sol–gel chemistry”, *J. Non-Cryst. Solids*, 145: 11–19 (1992).
13. Goddard, J.M., Hotchkiss, J.H., “Polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds”, *Prog. Polym. Sci.*, 32: 698-725 (2007).

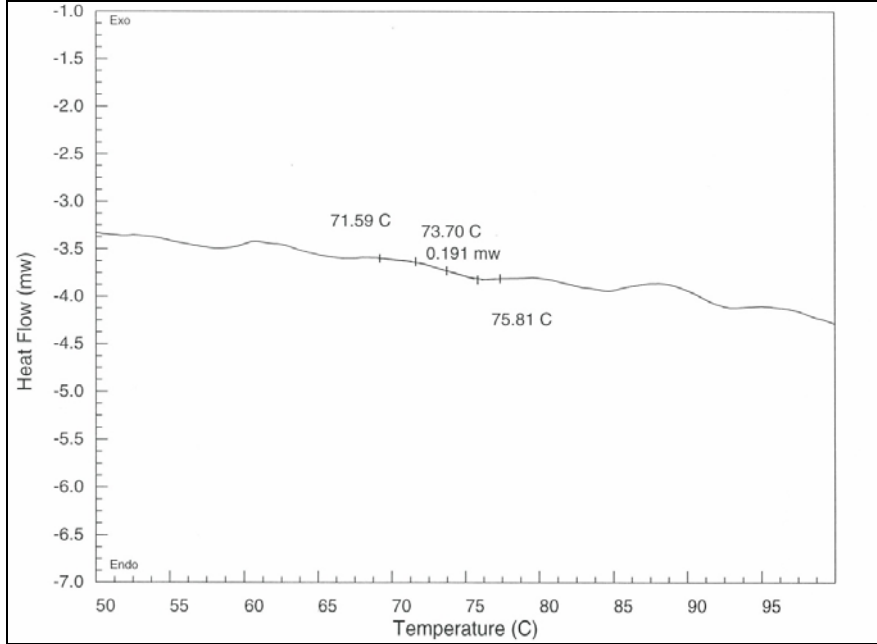
14. Nakayama, N., Hayashi, T., "Preparation and characterization of poly(L-lactic acid)/TiO₂ nanoparticle nanocomposite films with high transparency and efficient photodegradability", *Polymer Degradation and Stability*, 92: 1255-1264 (2007).
15. İnternet: Washington University, 2004 Symposium, Green Packaging Report <http://depts.washington.edu/poeweb/gradprograms/envmgt/2004symposium/GreenPackagingReport.pdf> (2010).
16. Ruban, S.W., "Biobased Packaging - Application in Meat Industry", *Veterinary World*, 2(2): 79-82 (2009).
17. Pitt, C.G., Gratzel, M.M., Kimmel, G.L., "Aliphatic polyesters 2. The degradation of poly(DL-lactide), poly(ϵ -caprolactone) and their copolymers in vivo", *Biomaterials*, 2: 215-220 (1981).
18. Dursun, S., Erkan, E., Yeşiltaş, M., "Doğal Biyopolimer Bazlı (Biyobozunur) Nanokompozit Filmler ve Su Ürünlerindeki Uygulamaları", *Journal of Fisheriesciences*, 201006: 1307-234X, (2009).
19. Şahin, O.I., Bayizit, A.A., "Nanokompozit Filmlerin Gıda Sanayi Uygulamaları", **Türkiye 10. Gıda Kongresi**, Erzurum, 145-148 (2008).
20. Doğan, G., Başal, G., "Elektrolif Çekim Yöntemine Göre Elde Edilen Biyopolimer Nanoliflerin İlaç Salınım Sistemleri, Yara Örtüsü ve Doku İskelesi Olarak Kullanımları", *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 3 (2): 58-70 (2009).
21. Mohanty, A. K., Misra, M., Drzal, L. T., "Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World", *Journal of Polymers and the Environment*, 10: 19-26 (2002).
22. Pasinli, A., "Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan Biyomalzemeler", *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 4: 25-34 (2004).
23. Lim, L.T., Auras, R., Rubino, M., "Processing technologies for poly(lactic acid)", *Progress in Polymer Science*, 33: 820-852 (2008).
24. Huntsman Tioxide Group, October, *TiInfo System* "Manufacture and general properties of titanium dioxide pigments", England, 1-15 (1999).
25. Reijnders, L., "The release of TiO₂ and SiO₂ nanoparticles from nanocomposites", *Polymer Degradation and Stability*, 94: 873-876 (2009).
26. İnternet: "The AZo Journal of Materials Online" http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=1179#_Pigments (2011).

27. İnternet: Colorado University, <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html> (2011).
28. Azeredo, H., “Nanocomposites for food packaging applications”, *Food Research International*, 42: 1240–1253 (2009).
29. Lu, X., Lv, X., Sun, Z., Zheng, Y., “Nanocomposites of poly(L-lactide) and surface-grafted TiO₂ nanoparticles: Synthesis and characterization”, *European Polymer Journal*, 44: 2476–2481 (2008).
30. Gündüz, T. “İnstrümental Analiz 6. Baskı”, **Gazi Kitabevi**, Ankara, 343 (2002).
31. Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., “Enstrümental Analiz İlkeleri, Birinci Baskı”, Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., **Bilim Yayıncılık**, 798-805, (1997).
32. Yücedağ, F., “Anti-Bakteriyel Poliüretan Film Üretimi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, **İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 24 (2006).
33. 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).
34. Luo, Y. B., Li, W. D., Wang, X. L., Xu, D. Y., Wang, Y. Z., “Preparation and properties of nanocomposites based on poly(lactic acid) and functionalized TiO₂”, *Acta Materialia*, 57: 3182-3191 (2009).
35. Luo, Y. B., Wang, X. L., Xu, D. Y., Wang, Y. Z., “Preparation and characterization of poly(lactic acid)-grafted TiO₂ nanoparticles with improved dispersions”, *Applied Surface Science*, 255: 6795-6801 (2009).
36. Boccaccini, A. R., Gerhardt, L. C., Rebeling, S., Blaker, J. J., “Fabrication, characterisation and assessment of bioactivity of poly(D,L lactic acid) (PDLA)/TiO₂ nanocomposite films”, *Composite: Part A*, 36: 721–727 (2005).
37. Wei, J., Chen, Q. Z., Stevens, M. M., Roether, J. A., Boccaccini, A. R., “Biocompatibility and bioactivity of PDLA/TiO₂ and PDLA/TiO₂/Bioglass® nanocomposites”, *Materials Science and Engineering C*, 28: 1-10 (2008).
38. Zhang, J., Lou, J., Ilias, S., Krishnamachari, P., Yan, J., “Thermal properties of poly(lactic acid) fumed silica nanocomposites: Experiments and molecular dynamics simulations”, *Polymer*, 49: 2381–2386 (2008).

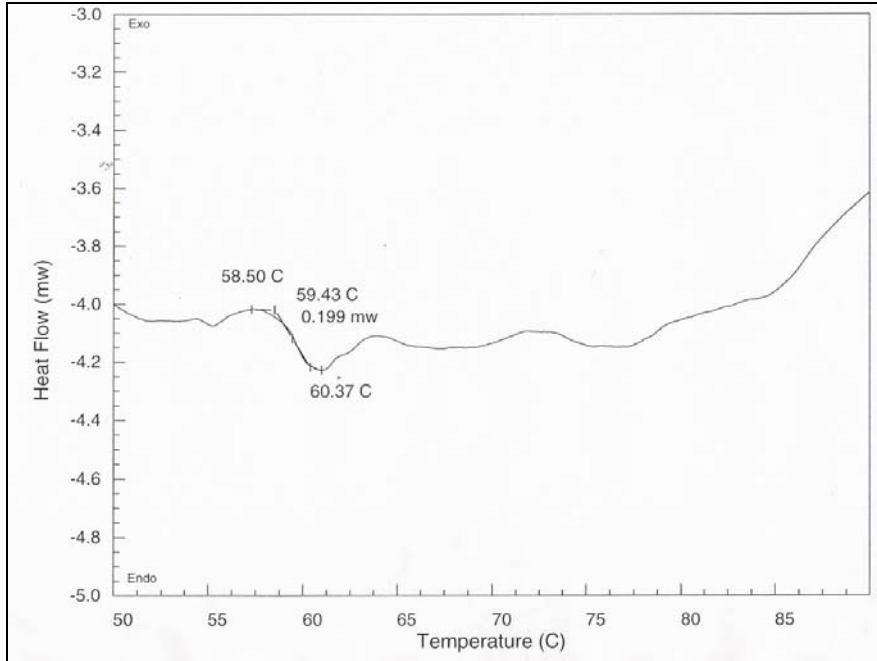
39. Yan, S., Yin, J., Yang, J., Chen, X., “Structural characteristics and thermal properties of plasticized poly(L-lactide)-silica nanocomposites synthesized by sol–gel method”, *Materials Letters*, 61: 2683–2686 (2007).
40. Bae, G. Y., Jang, J., Jeong, Y. G., Lyoo, W. S., Min, B. G., “Superhydrophobic PLA fabrics prepared by UV photo-grafting of hydrophobic silica particles possessing vinyl groups”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 344: 584-587 (2010).
41. Yan, S., Yin, J., Yang, Y., Dai, Z., Ma, J., Chen, X., “Surface-grafted silica linked with L-lactic acid oligomer: A novel nanofiller to improve the performance of biodegradable poly(L-lactide)”, *Polymer*, 48: 1688-1694 (2007).
42. Li, Y., Chen, C., Li, J., Sun, X. S., “Synthesis and characterization of bionanocomposites of poly(lactic acid) and TiO₂ nanowires by in situ polymerization”, *Polymer*, 52: 2367-2375 (2011).
43. Kim, M.C., Masuoka, T., “Degradation properties of PLA and PHBV films treated with CO₂-plasma”, *Reactive & Functional Polymers*, 69: 287–292 (2009).

EKLER

EK-1 PLA ve nanokompozit polimer filmlerin camsı geçiş sıcaklığı (Tg) eğrileri

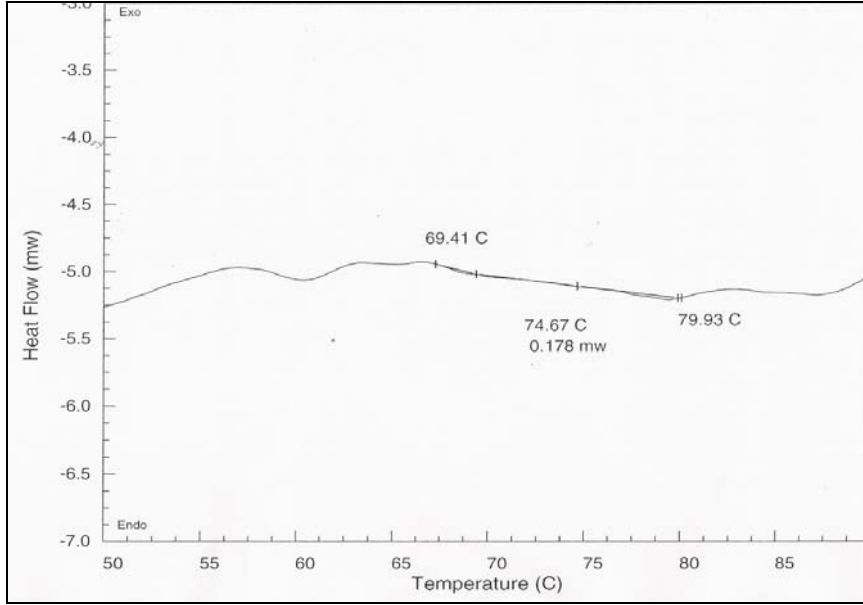


Şekil 1.1. Saf PLA filminin Tg eğrisi

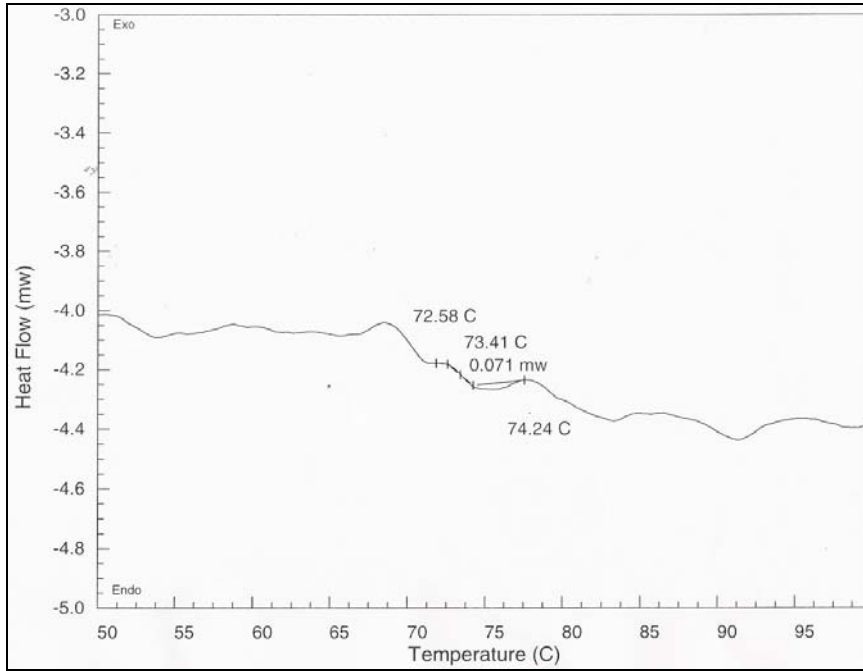


Şekil 1.2. %1'lik PLA/TiO₂ nanokompozitinin Tg eğrisi

EK-1 (Devam) PLA ve nanokompozit polimer filmlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) eğrileri

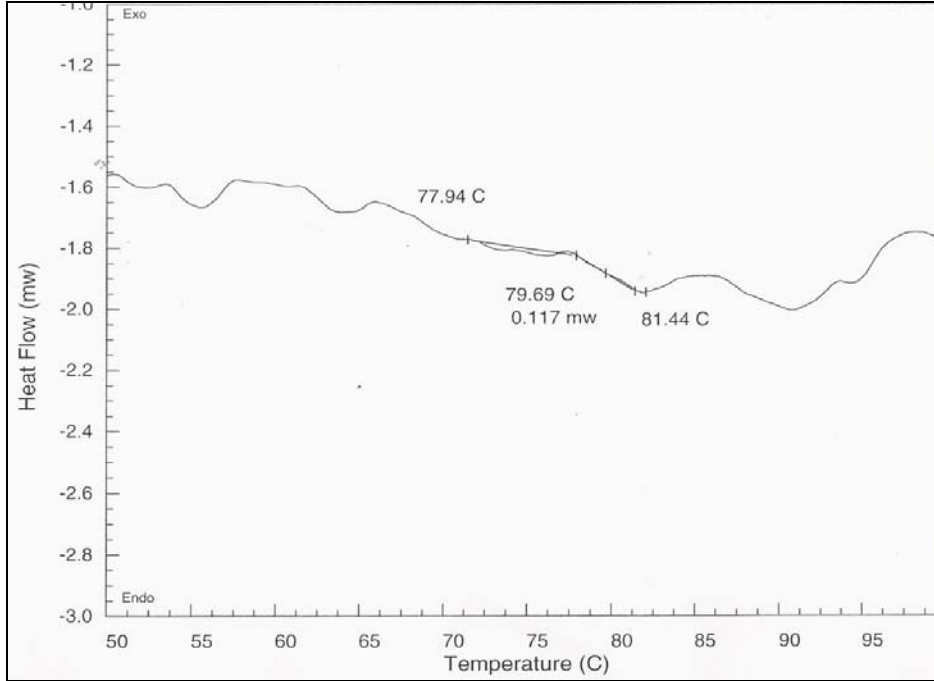


Şekil 1.3. %3'lük PLA/TiO₂ nanokompozitinin T_g eğrisi

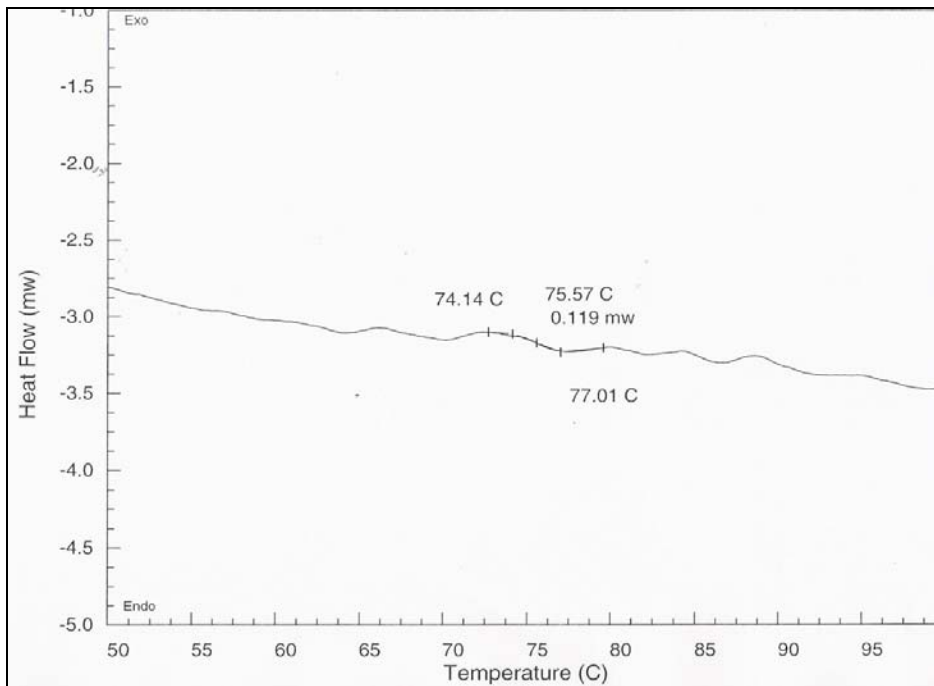


Şekil 1.4. %1'lik PLA/AA-g-TiO₂ nanokompozitinin T_g eğrisi

EK-1 (Devam) PLA ve nanokompozit polimer filmlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) eğrileri

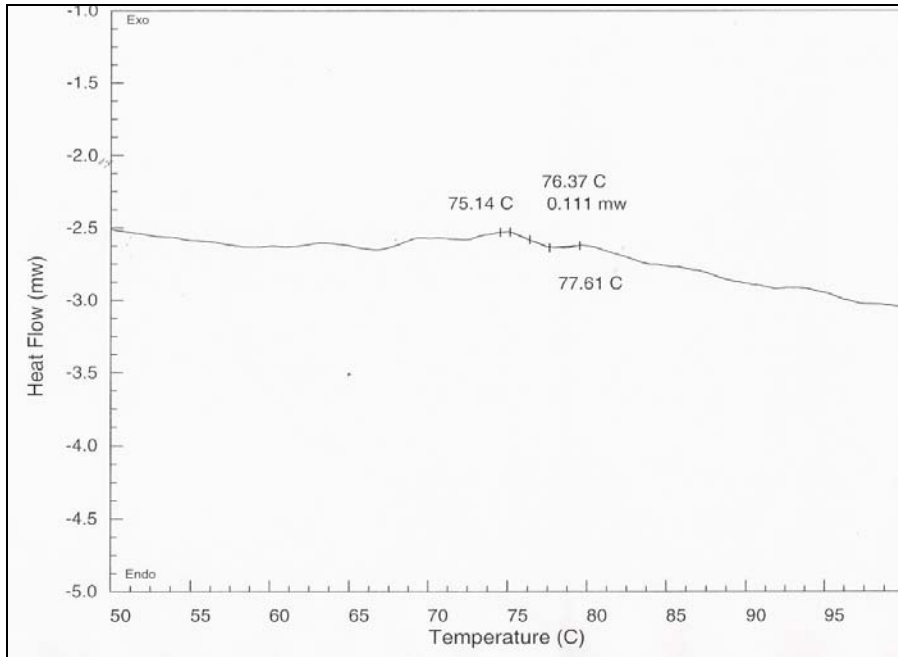


Şekil 1.5. %3'lük PLA/AA-g-TiO₂ nanokompozitinin T_g eğrisi



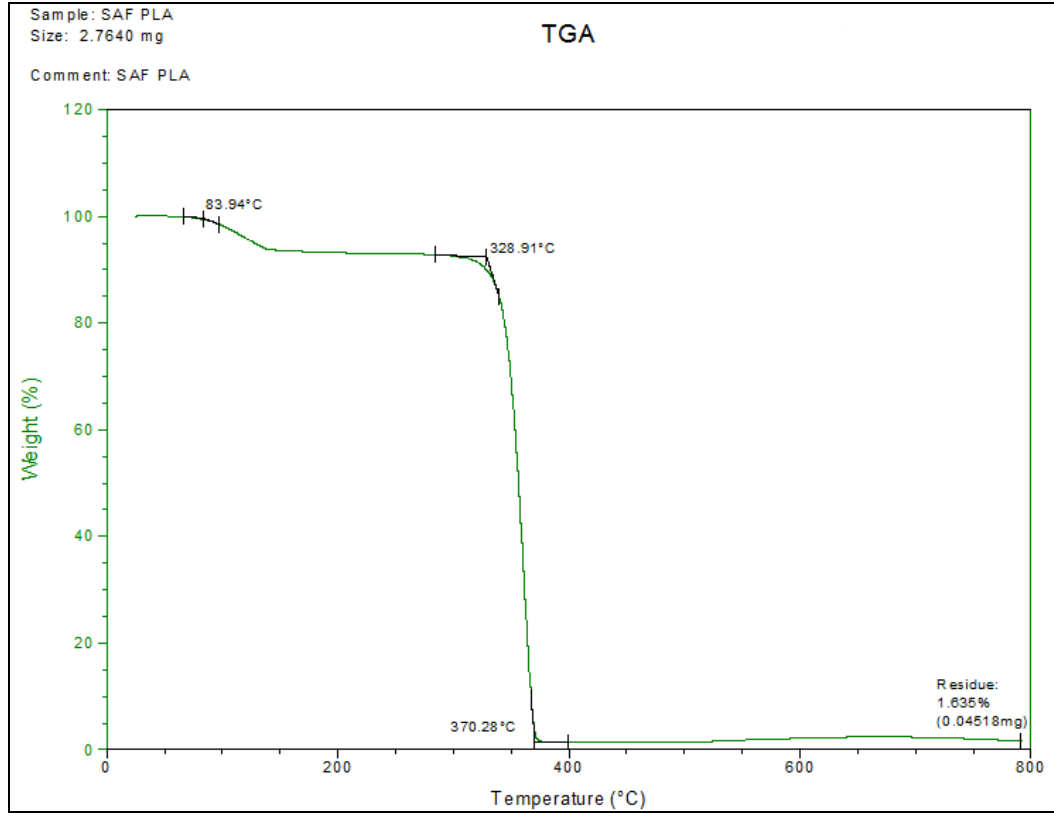
Şekil 1.6. %1'lik PLA/LA-g-TiO₂ nanokompozitinin T_g eğrisi

EK-1 (Devam) PLA ve nanokompozit polimer filmlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) eğrileri



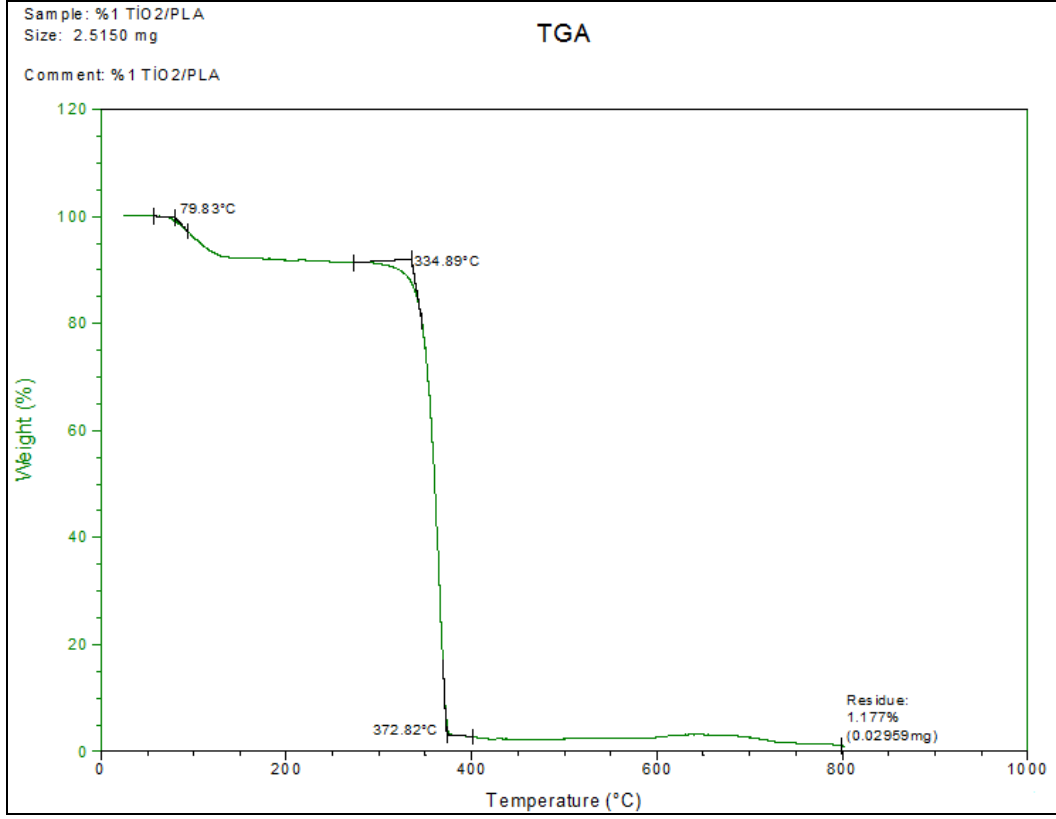
Şekil 1.7. %3'lük PLA/LA-g-TiO₂ nanokompozitinin T_g eğrisi

EK-2 PLA ve nanokompozit polimer filmlerin TGA eğrileri

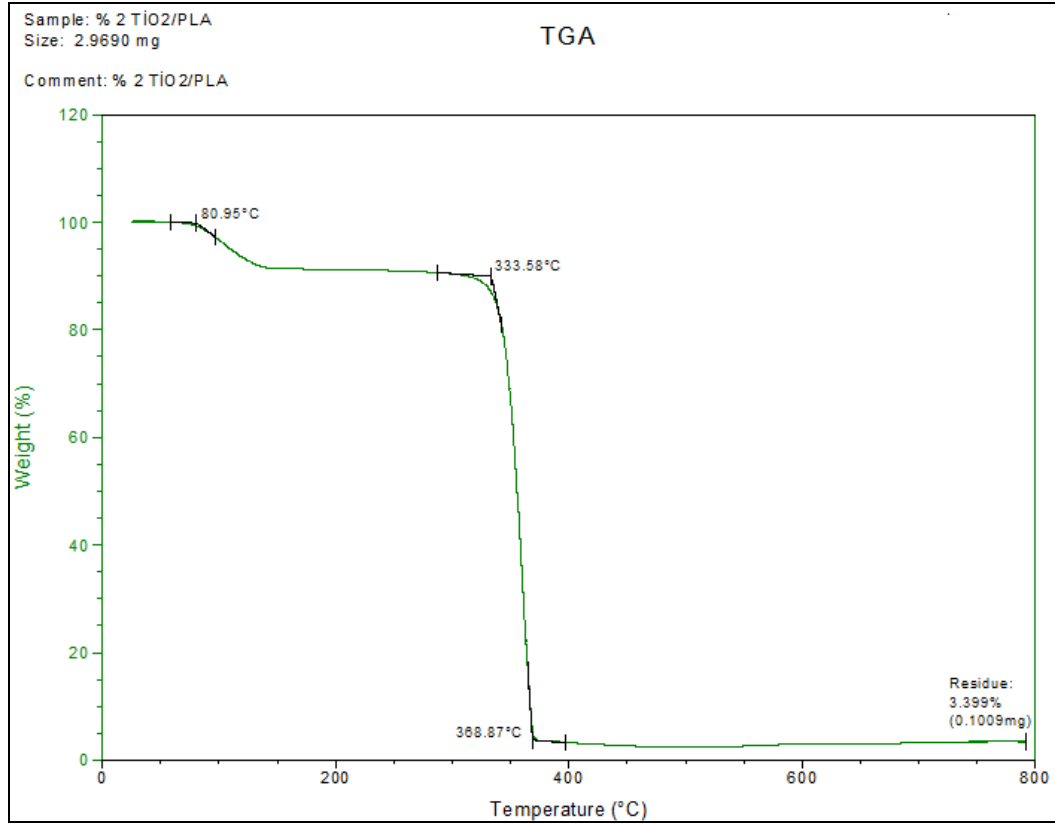


Şekil 2.1. Saf PLA'ya ait TGA termogramı

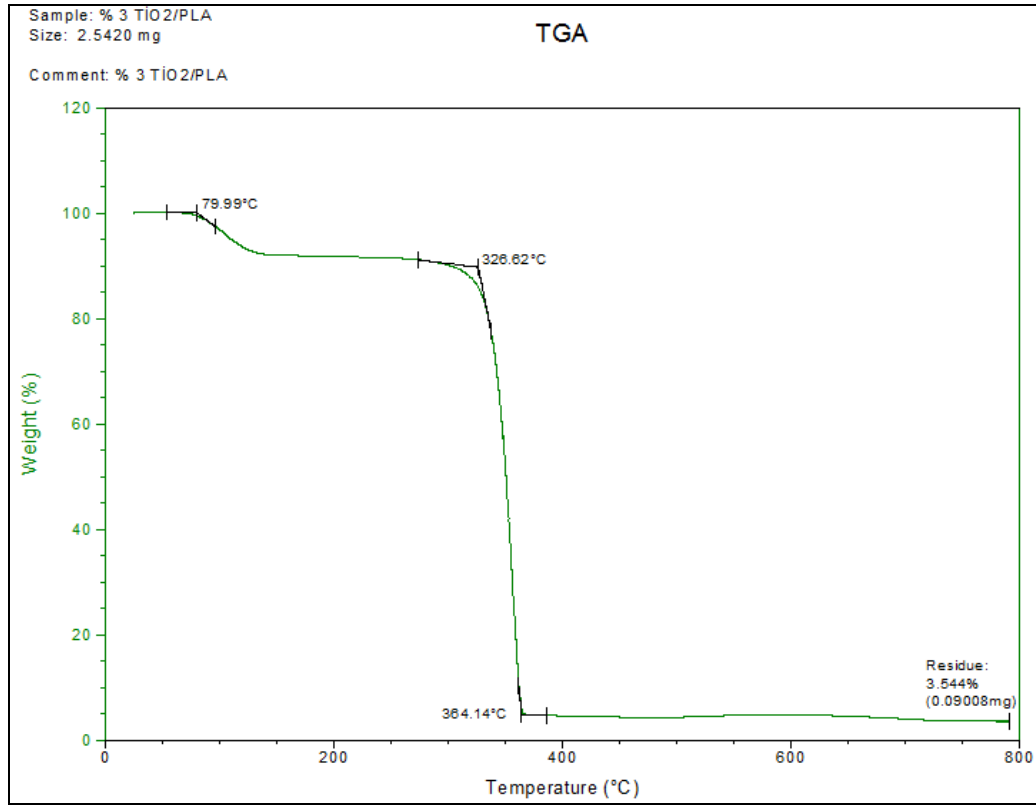
EK-2 (Devam) PLA ve nanokompozit polimer filmlerin TGA eğrileri

Şekil 2.2. %1'lik PLA/TiO₂ nanokompozit filmin TGA termogramı

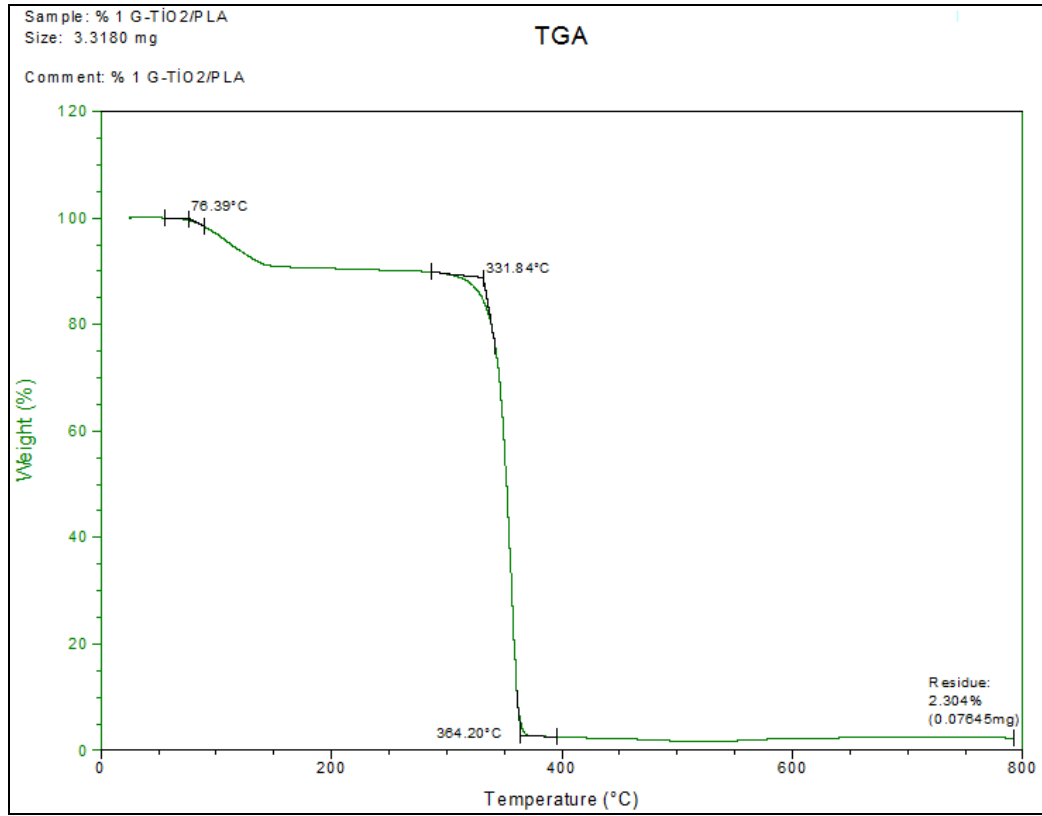
EK-2 (Devam) PLA ve nanokompozit polimer filmlerin TGA eğrileri

Şekil 2.3. %2'lik PLA/TiO₂ nanokompozit filmin TGA termogramı

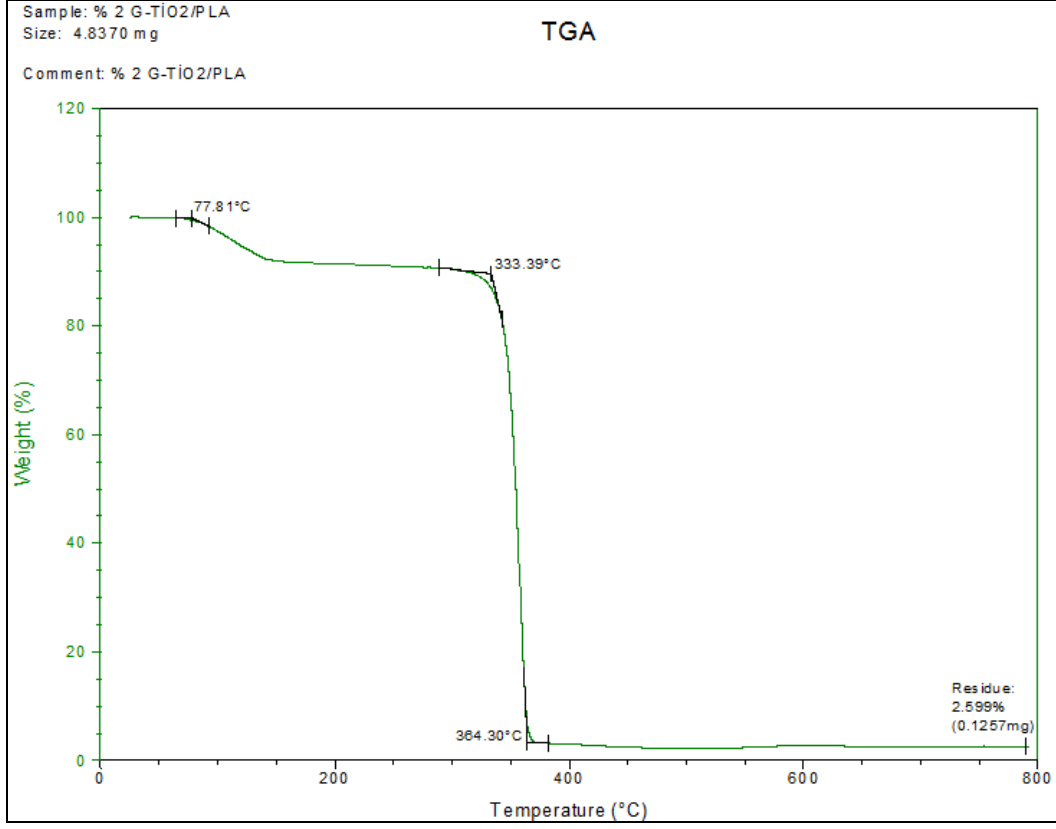
EK-2 (Devam) PLA ve nanokompozit polimer filmlerin TGA eğrileri

Şekil 2.4. %3'lük PLA/TiO₂ nanokompozit filmin TGA termogramı

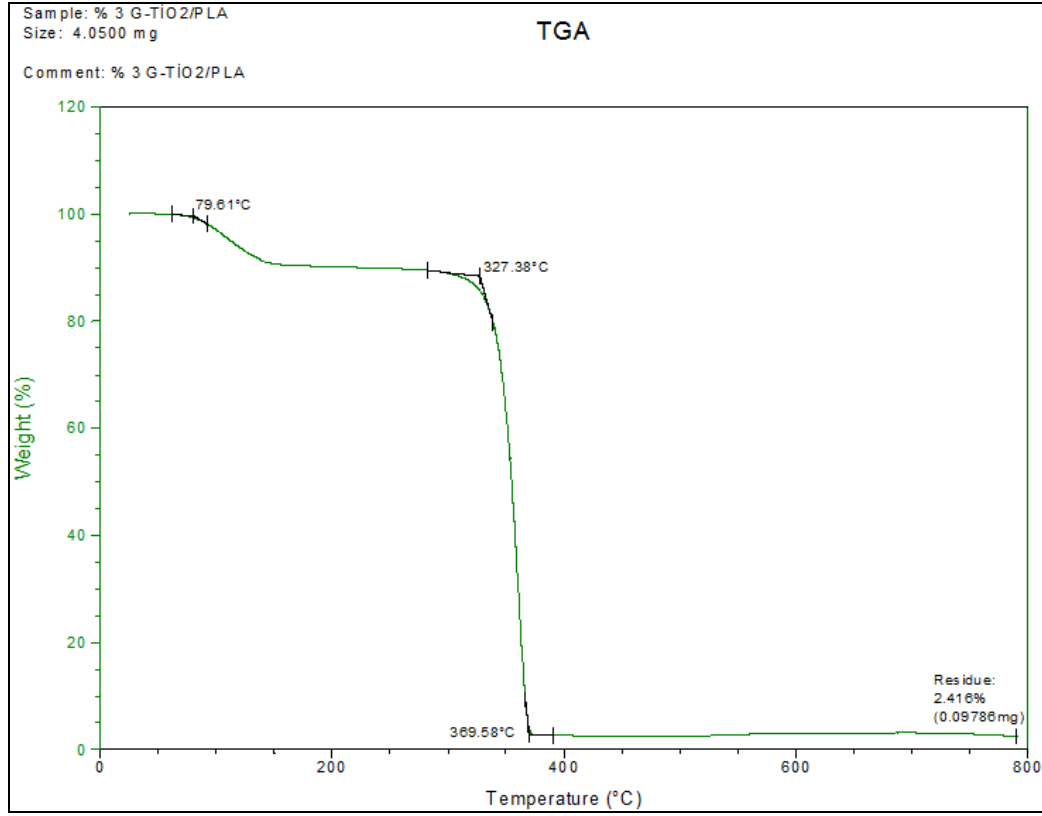
EK-2 (Devam) PLA ve nanokompozit polimer filmlerin TGA eğrileri

Şekil 2.5. %1'lik PLA/AA-g-TiO₂ nanokompozit filmin TGA termogramı

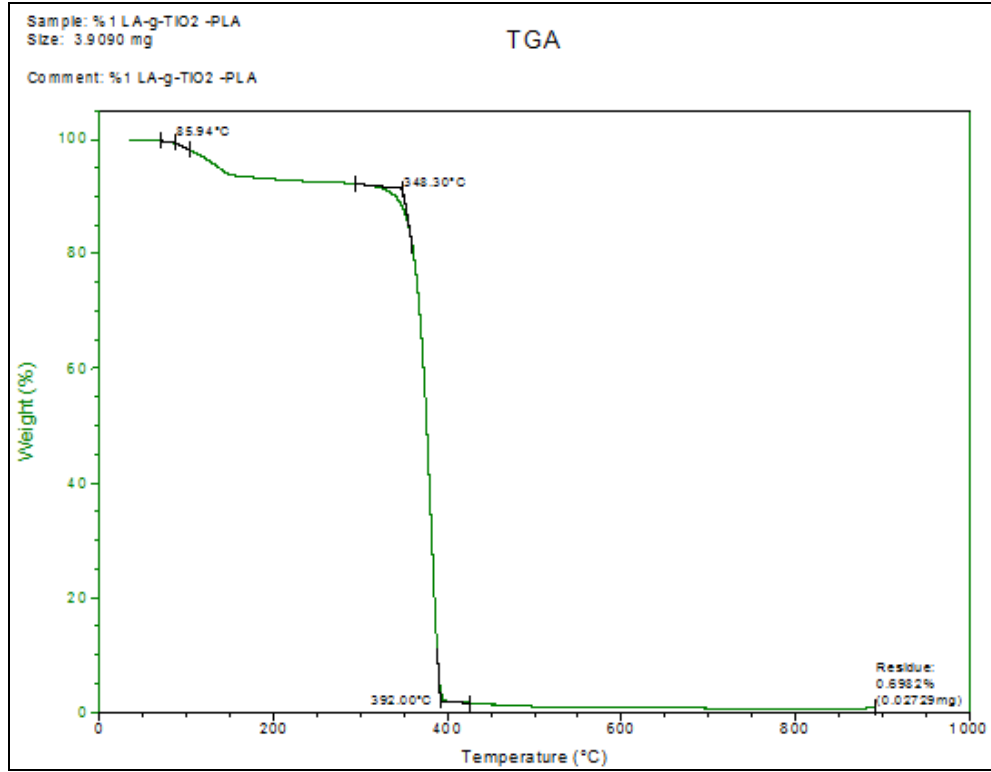
EK-2 (Devam) PLA ve nanokompozit polimer filmlerin TGA eğrileri

Şekil 2.6. %2'lik PLA/AA-g-TiO₂ nanokompozit filmin TGA termogramı

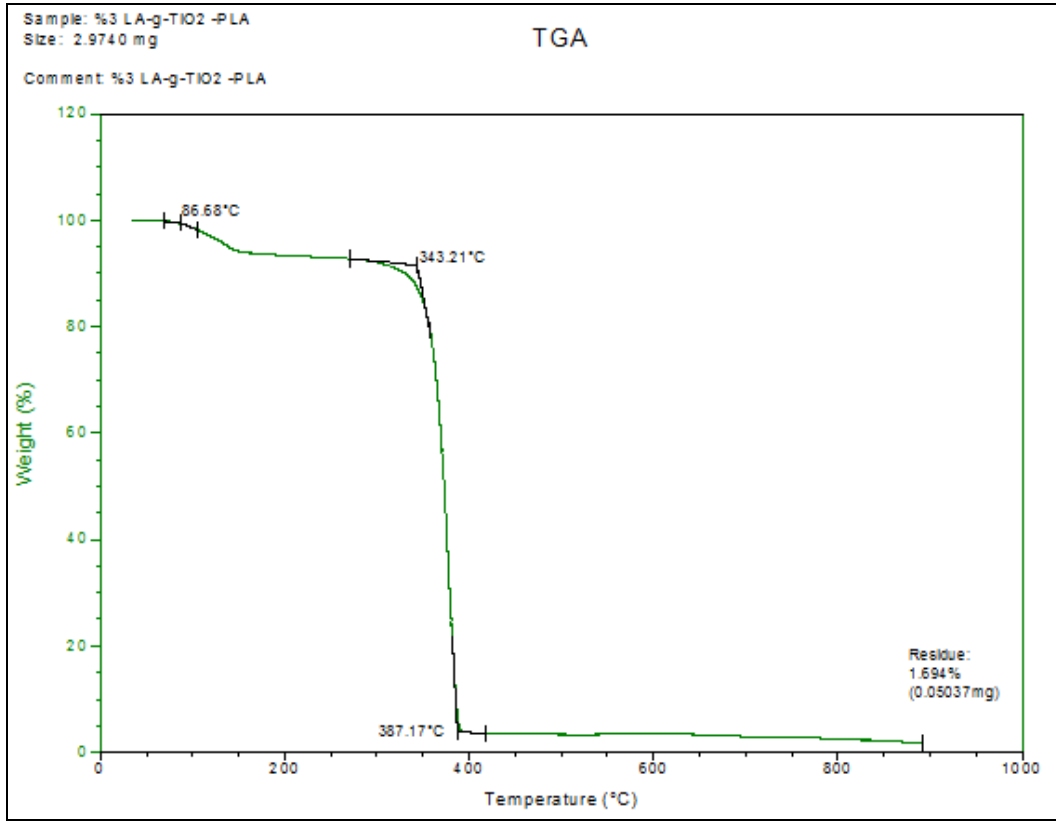
EK-2 (Devam) PLA ve nanokompozit polimer filmlerin TGA eğrileri

Şekil 2.7. %3'lük PLA/AA-g-TiO₂ nanokompozit filmin TGA termogramı

EK-2 (Devam) PLA ve nanokompozit polimer filmlerin TGA eğrileri

Şekil 2.8. %1'lik PLA/LA-g-TiO₂ nanokompozit filmin TGA termogramı

EK-2 (Devam) PLA ve nanokompozit polimer filmlerin TGA eğrileri

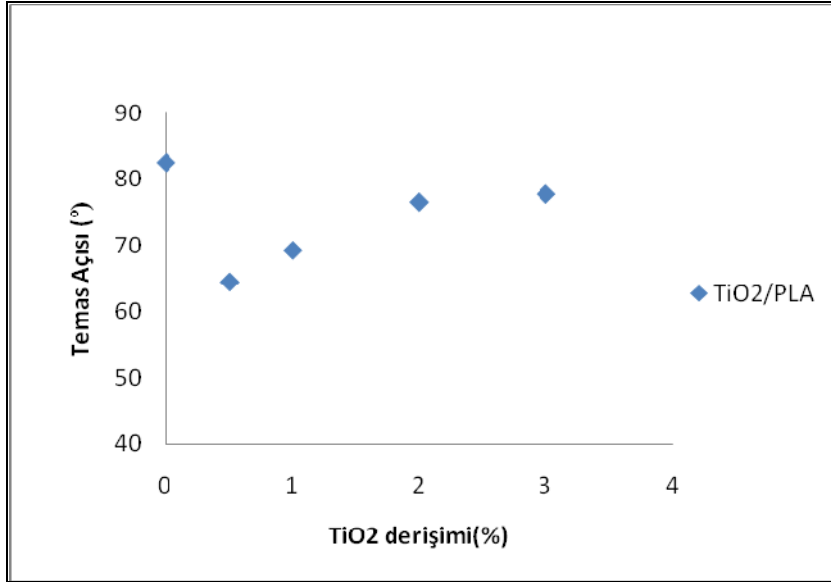
Şekil 2.9. %3'lük PLA/LA-g-TiO₂ nanokompozit filmin TGA termogramı

EK-3 PLA ve nanokompozitlerin su ile yaptığı yüzey temas açıları

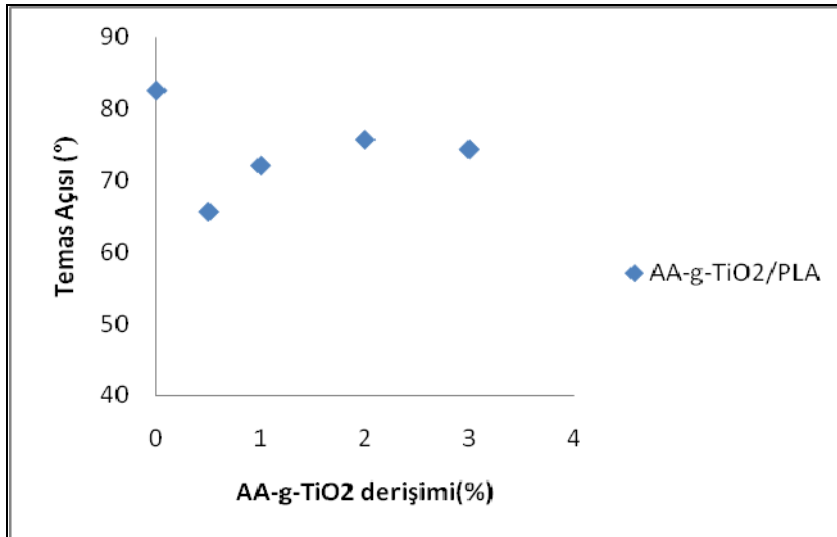
Çizelge 3.1. PLA ve nanokompozitlerin su ile yaptığı yüzey temas açı değerleri

| % TiO ₂ içeriği | TiO ₂ /PLA Temas aç değeri (°) | % AA-g- TiO ₂ /PLA Temas açı değeri (°) | % LA-g- TiO ₂ /PLA Temas açı değeri (°) |
|----------------------------|---|--|--|
| 0 (1.ölçüm) | 77,2 | 77,2 | 77,2 |
| 0 (2.ölçüm) | 76,5 | 76,5 | 76,5 |
| 0 (3.ölçüm) | 86,6 | 86,6 | 86,6 |
| 0 (4.ölçüm) | 89,9 | 89,9 | 89,9 |
| Ortalama | 82,6 | 82,6 | 82,6 |
| Std. Sap. | 6,7 | 6,7 | 6,7 |
| | | | |
| 0,5 (1.ölçüm) | 63,8 | 65,5 | 77,2 |
| 0,5 (2.ölçüm) | 63,8 | 64,8 | 74,2 |
| 0,5 (3.ölçüm) | 64,7 | 63,9 | 82,6 |
| 0,5 (4.ölçüm) | 65,9 | 68,4 | 61,3 |
| Ortalama | 64,6 | 65,6 | 73,8 |
| Std. Sap. | 1 | 1,95 | 9,0 |
| | | | |
| 1 (1.ölçüm) | 70,4 | 68,6 | 75,3 |
| 1 (2.ölçüm) | 69,9 | 75,3 | 81,2 |
| 1 (3.ölçüm) | 69 | 76,7 | 70 |
| 1 (4.ölçüm) | 68 | 67,8 | 69,5 |
| Ortalama | 69,3 | 72,1 | 74 |
| Std. Sap. | 1,1 | 4,55 | 5,4 |
| | | | |
| 2 (1.ölçüm) | 68,5 | 65,1 | 63,6 |
| 2 (2.ölçüm) | 84,8 | 75,4 | 78,3 |
| 2 (3.ölçüm) | 80,8 | 77,2 | 70,6 |
| 2 (4.ölçüm) | 72,4 | 85,1 | 81,5 |
| Ortalama | 76,6 | 75,7 | 73,5 |
| Std. Sap. | 7,5 | 8,2 | 8,0 |
| | | | |
| 3 (1.ölçüm) | 73,1 | 69,5 | 75,2 |
| 3 (2.ölçüm) | 78,0 | 70,7 | 72,1 |
| 3 (3.ölçüm) | 76,5 | 81,3 | 76,2 |
| 3 (4.ölçüm) | 83,7 | 75,9 | 87,5 |
| Ortalama | 77,8 | 74,4 | 77,7 |
| Std. Sap. | 4,4 | 5,4 | 6,7 |

EK-3 (Devam) PLA ve nanokompozitlerin su ile yaptığı yüzey temas açıları

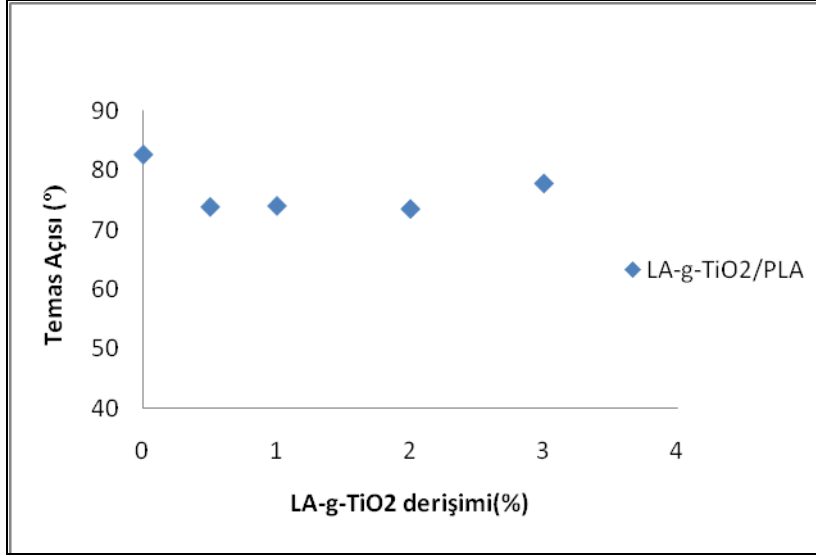


Şekil 3.2. PLA/TiO₂ nanokompozitine ait yüzey temas açısı değerleri



Şekil 3.3. PLA/AA-g-TiO₂ nanokompozitine ait yüzey temas açısı değerleri

EK-3 (Devam) PLA ve nanokompozitlerin su ile yaptığı yüzey temas açıları



Şekil 3.4. PLA/LA-g-TiO₂ nanokompozitine ait yüzey temas açısı değerleri

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : AKARSU, Ulya
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 24.07.1986 Ankara
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (312) 336 43 62
e-mail : ulya_86@hotmail.com

Eğitim

| Derece | Eğitim Birimi | Mezuniyet tarihi |
|---------------|--|------------------|
| Yüksek lisans | Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği Bölümü | 2011 |
| Lisans | Gazi Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği Bölümü | 2009 |
| Lise | Yenimahalle Alparslan Lisesi (YDA) | 2004 |

Yabancı Dil

İngilizce

İş deneyimi

| Yıl | Yer | Görev |
|-----------|-------------------|---------------------|
| 2009-2010 | Gazi Üniversitesi | Öğrenci asistanlığı |

Hobiler

Yüzme, ney üfleme, müzik