T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HALLOYSİT KATKILI BİYOUYUMLU POLİMER ÜRETİMİ

Sevil Begüm KARAKAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL

Şubat, 2022

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HALLOYSİT KATKILI BİYOUYUMLU POLİMER ÜRETİMİ

S. Begüm KARAKAŞ tarafından hazırlanan tez çalışması 08/02/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Fatma Tuğçe ŞENBERBER DUMANLI, Üye
Nişantaşı Üniversitesi _____

Danışmanım Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Halloysit Katkılı Biyouyumlu Polimer Üretimi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Sevil Begüm KARAKAŞ

İmza

Aileme

ve

Biricik yeğenim Sevil Defne DEMİR'e

TEŞEKKÜR

Üniversite eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca bana tüm desteğini sunan, fikirleriyle çalışmalarıma yol göstericiliği yapan, bilgisini, tecrübesini, hoşgörü ve sabrını esirgemeyen, her anımda her anlamda yanımda olan, yanında çalışmaktan gurur duyduğum değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. Nurcan Tuğrul' a,

Deneysel çalışmalarımı gerçekleştirmem için fiziki imkânları sunan, engin tecrübeleriyle çalışmama ışık tutan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Sabriye Pişkin' e,

Eğitimim süresince bilgi, tecrübe ve güler yüzüyle desteğini benden esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Emek Möröydor Derun' a,

Çalışmalarım süresince bilgisi ve hoşgörüsüyle yanımda olan, fikirleri ile çalışmalarıma yön veren ve analizlerim sırasındaki yardımlarından dolayı sayın hocam Doç. Dr. Müge Sarı Yılmaz'a,

Her zaman yanımda olan, desteğini benden hiçbir zaman esirgemeyen aileme ve sevgili arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Sevil Begüm KARAKAŞ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ vii
KISALTMA LİSTESİ viii
ŞEKİL LİSTESİ ix
TABLO LİSTESİ xi
ÖZET xii
ABSTRACT xiv
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti ... 1
1.2 Polimerler ... 4
1.2.1 Biyopolimerler ... 7
1.3 Killer ... 17
1.3.1 Halloysit Kili ... 19
1.4 Polimer-Kil Nanokompozitler ... 26
1.4.1 Çözelti Ortamında Polimerizasyon Yöntemi ... 29
1.5 Tezin Amacı ... 31
1.6 Hipotez ... 31
2 DENEYSEL ÇALIŞMA 33
2.1 Deneysel Çalışmalar ... 33
2.1.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar ... 33
2.1.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar ... 33
2.1.3 Deneysel Çalışmalarda Karakterizasyonda kullanılan Cihazlar ... 36
2.1.4 Halloysitin Saflaştırılması ... 41
2.1.5 Halloysitin Modifikasyonu ... 42
2.1.6 PLA/HNTS Biyonanokompozit Filmlerin Sentezlenmesi ... 43
3 DENEYSEL SONUÇLAR 45
3.1 Hammaddelerin ve Ürünlerin Karakterizasyon Sonuçları ... 45
3.1.1 HNTs'lerin FT-IR Analizleri ... 45
3.1.2 HNTs'lerin XRD Analizleri ... 46
3.1.3 HNTs'lerin XRF Analizleri ... 46
3.1.4 Filmlerin FT-IR Analizi ... 47
3.1.5 Filmlerin SEM Analizi ... 49

3.1.6 Filmlerin Çekme Testi Analizi 50
4 SONUÇ VE ÖNERİLER **53**
4.1 Sonuçlar ve Tartışma 53
KAYNAKÇA **55**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **61**

SİMGE LİSTESİ

K	Boyutsuz Şekil Faktörü
θ	Bragg Açısı
T_g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
λ	Dalga Boyu
T_m	Erime sıcaklıkğı
2θ	Gelme ve Yansıma Açısının Toplamı
B	Maksimum yoğunluğun yarısı
τ	Ortalama Tanecik Boyutu
°C	Santigrat derece

KISALTMA LİSTESİ

APTES	Aminopropiltrietoksisilan
CNF	Selüloz Nanolifler
CNT	Karbon Nano Tüp
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GNP	Nanoplateler
HDPE	Yüksek Yoğunluklu Polietilen
HNT	Halloysit
HNT-1	Yüksek Demir Oksit Bileşikli HNTs
HNT-2	HNT-1'in Saflaştırılmasından Elde Edilen HNT
HNT-3	Düşük Demir Oksit Bileşikli HNT
HNT-4	HNT-2 'nin Modifikasyonundan Elde Edilen HNT
HNT-5	HNT-3'ün Modifikasyonundan Elde Edilen HNT
LA	Laktik Asit
PA6	Poliamid
PDLA	Poli (D-laktik asit)
PDLLA	Poli (DL-laktik asit)
PE	Polietielen
PEG	Polietilen Glikoz
PLA	Polilaktik Asit
PLLA	Poli (L-laktik asit)
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X Işını Kristalografisi
XRF	X Işını Floresansı

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Monomerler ile polimer arasındaki ilişki 4
Şekil 1.2 Polimerlerin Sınıflandırılması.....7
Şekil 1.3 Biyopolimerlerin döngüsü.....8
Şekil 1.4 Biyopolimerlerin sınıflandırılması.....8
Şekil 1.5 Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması.....9
Şekil 1.6 PLA'nın döngüsü.....10
Şekil 1.7 Laktik asitin izomer yapıları.....11
Şekil 1.8 Laktik asitten laktid oluşumu.....11
Şekil 1.9 Laktik izomerlerinin yapısı.....12
Şekil 1.10 PLA'nın bazı sentez yöntemleri.....12
Şekil 1.11 Farklı izomerlerden oluşmuş PLA yapıları.....13
Şekil 1.12 Birçok polimerin T_g ve T_m değerleri.....14
Şekil 1.13 PLA ile yapılan şişenin bozunması.....15
Şekil 1.14 PLA ve diğer polimerlerin mekanik özelliklerinin karşılaştırılması.....15
Şekil 1.15 Killerin sınıflandırılması.....19
Şekil 1.16 Halloysit tabakaları.....20
Şekil 1.17 Halloysitin hidratlı ve dehidratlı hali arasındaki ilişki.....21
Şekil 1.18 Halloysitin yapısı.....21
Şekil 1.19 Asit ile işlem görmüş halloysit.....23
Şekil 1.20 HNTs'nin ortam pH'ına bağlı olarak davranışı.....24
Şekil 1.21 HNT' nin por hacmi-por çapı değişiminin ortam pH'ına göre değişimi.....24
Şekil 1.22 HNTs'nin NAOH ile fonksiyonelleştirilmesi.....25
Şekil 1.23 Killer içinde oluşan yollar.....28
Şekil 1.24 Polimer/kil nanokompozit türleri.....29
Şekil 1.25 Nanokompozit malzeme sentezleme yöntemleri.....29
Şekil 1.26 Çözelti ortamında polimerizaston yöntemi.....30
Şekil 2.1 OHAUSAB-0066-K marka terazi.....33
Şekil 2.2 MMMgrup Ecocell marka etüv.....34
Şekil 2.3 IKA C MAG HS 7 ısıtmalı manyetik karıştırıcı ve VWR marka termometre.....34
Şekil 2.4 WiseStir SMHS-3 marka manyetik karıştırıcı.....35
Şekil 2.5 ELEKTRO-MAG-M 415 P marka santrifüj cihazı.....35

Şekil 2.6 Vakum pompası ve EV018 vakumlu fırın……35
Şekil 2.7 Porselen havan……..36
Şekil 2.8 BANDELINSONOPULS marka ultrasonic prob……...36
Şekil 2.9 Perkin Elmer Spectrum One marka FT-IR……..37
Şekil 2.10 Panalytical MiniPA14 marka XRF……..37
Şekil 2.11 Philips Panalytical X'Pert-Pro marka XRD……39
Şekil 2.12 CamScan-Apollo300 SEM……40
Şekil 2.13 Universal test makinesi (Zwick Z250 Allround)……40
Şekil 2.14 Çekme testi için numune hazırlığı……40
Şekil 2.15 Saflaştırma işlemi……41
Şekil 2.16 Yıkama işlemi……..41
Şekil 2.17 HNT-1ve HNT-2……42
Şekil 2.18 Santrifüj işlemi……42
Şekil 2.19 Petri kabında kuruyan filmler……43
Şekil 2.20 Petri kabından sıyrılan ve soğuk su içerisinde bekletilen filmler……43
Şekil 3.1 a) HNT-1 ve HNT-3, b) HNT-2, c) HNT-4 ve d) HNT-5 killerinin FT-IR analizleri……45
Şekil 3.2 a) HNT-1 ve b) HNT-3'ün XRD görüntüleri……...46
Şekil 3.3 Saf PLA/PEG'den üretilen BPH 35 filmin FT-IR görüntüsü……..48
Şekil 3.4 %2,5 oranında kil katkılı BPH 36 ve BPH 37 filmlerinin FT-IR görüntüler……49
Şekil 3.5 %5 oranında kil katkılı BPH 36 ve BPH 37 filmlerinin FT-IR görüntüleri……....49
Şekil 3.6 %10 oranında kil katkılı BPH 36 ve BPH 37 filmlerinin FT-IR görüntüleri……....49
Şekil 3.7 HNT-4'den elde edilen BPH 32 filminin 5k ve 10k SEM analizi……50
Şekil 3.8 HNT-5' den elde edilen BPH 26 filminin 5k ve 10k SEM analizi……..50
Şekil 3.9 Saf PLA, HNT-4 ve HNT-5'in değişik oranlarda katılmasıyla elde edilen filmlerin çekme dayanım sonuçları……..51

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1 Polimerlerin gelişim süreci.....4
Tablo 1.2 Killerin içerdiği bileşikler ve özellikleri.....18
Tablo 1.3 HNTs'yeuygulanan modifikasyon çeşitleri.....23
Tablo 2.1 Sentezlenen filmlerin içerikleri.....44
Tablo 3.1 Saflaştırılmış ve saflaştırılmamış HNT'lerin XRF analiz sonuçları.....47
Tablo 3.2 Filmlerin çekme gerilmesi.....51

ÖZET

Halloysit Katkılı Biyouyumlu Polimer Üretimi

Sevil Begüm KARAKAŞ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL

Polilaktik asit (PLA) doğal biyo kaynaklı malzemelerden üretilebilmektedir. Yapısı gereği petrol bazlı polimerlere göre daha kısa sürede bozunabilmektedir. Bu özelliği sayesinde son zamanlarda birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır. Fakat PLA'nın düşük darbe dayanımı, kırılganlığı, zayıf gaz bariyeri, düşük ısı direnci ve yavaş kristalleşme oranı gibi özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir. PLA modifikasyonu nano dolgu malzemelerinden biri olan halloysit kili ile gerçekleştirilebilir.

Halloysit kili, alumina, silika ve su tabakalarından oluşmakta ve içerisinde birçok farklı özelliği barındırmaktadır. Düzgün gözenek dağılımı, diğer killere göre iyi fiziksel ve termo-mekanik özelliklerine sahip olması, doğal, biyouyumlu olması ve toksik olmaması nedeniyle polimerlerde dolgu malzemesi olarak kullanılabilmektedir.

Bu çalışmada iki farklı yataktan çıkarılan halloysit kili belirli oranlarda PLA'ya katılarak gıda ambalajlama malzemesi üretilmiştir. Killer PLA'ya katılmadan önce içerisindeki demir oksit liç reaktifiti ile giderilmiş ve PLA ile daha iyi dağılım gösterilebilmesi için yüzey modifikasyonu uygulanmıştır. Son olarak da PLA ile

çözücü dökme metodu kullanılarak gıda ambalaj malzemesi olarak kullanılacak filmler üretilmiştir.

Sonuç olarak halloysit kili içerğiğindeki demir oksit liç reaktifi kullanılarak % 75 oranında giderilmiştir ve killerin PLA içerisinde daha iyi dağılım göstermesi için yüzey modifikasyonu uygulanmıştır. Killer % 2.5, 5 ve 10 oranında PLA'ya çözücü dökme metodu ile katılmıştır. Kil katkısının belli bir orandan snra PLA'nın özelliklerini iyileştirmediği ve demir oksit giderimi yapılmayan kil katkılı ürünlerde mekanik özelliklerin daha az geliştiği gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: PLA, halloysit kili, liç, solving casting

ABSTRACT

Synthesis of Biocompatible Polymer with Additives Halloysite

Sevil Begüm KARAKAŞ

Department of Chemical Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL

Polylactic acid (PLA) can be produced from natural bio-sourced materials. It can be degraded in a shorter time than petroleum-based polymers due to its structure. Thanks to this feature, it has been used in many fields recently. However, some of PLA's properties such as low impact strength, brittleness, weak gas barrier, low heat resistance, and slow crystallization rate need to be improved. PLA modification can occur with halloysite clay which is one of the nano-filling materials.

Halloysite clay consists of alumina, silica, and water layers and its contains many different properties. It can be used as a filling material in polymers due to its uniform pore distribution, good physical and thermo-mechanical properties compared to other clays, being natural, biocompatible, and non-toxic.

In this study, food packaging material was produced by adding halloysite clays, which were taken from two different sources to PLA in certain proportions. Before the clays were added to PLA, the iron oxide in it was removed with the leaching reagent and surface modification was applied for better dispersion with PLA. Finally, the films were produced as food packaging materials with solvent casting method with PLA.

As a result, 75% of the iron oxide in the halloysite clay content was removed by using the leaching reagent, and surface modification was applied for better distribution of the clays in PLA. Clays were added to PLA at a rate of 2.5, 5, and 10% by solving the casting method. It has been observed that the clay additive does not improve the properties of PLA after a certain amount, and the mechanical properties are less improved in the clay added products without iron oxide removal.

Keywords: PLA, halloysite clay, leaching, solving casting

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Dünyada petrol bazlı plastiklerin tüketiminin artmasıyla çevre kirliliği de aynı oranda artmıştır. Bu nedenle biyobozunur ve yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen malzemelerin kullanımı her geçen gün artmıştır. Polilaktik asit gibi biyobazlı, biyozonur, yeşil ve sürdürülebilir polimerlerin kullanımı petrol bazlı plastiklere çevre dostu bir alternatif olacaktır [1].

Polilaktik asit yüksek mukavemet, iyi şeffaflık, işlenebilirlik ve biyouyumluluk gibi özellikleri nedeniyle geniş bir kullanım alanına sahip olduğundan birçok bilim insanının dikkatinin çekmiştir [2,3]. Fakat doğal kırılganlık ve zayıf tokluk gibi olmusuz özellikleri nedeniyle kullanım alanı daralmaktadır. Düşük maliyetli ve esnek ticari polimerlerle rekabet edebilmesi dolasıyla bu dezavantajlarının giderilebilmesi için pek çok çalışma yapılmıştır. Örneğin, PLA'nın diğer polimerlerle, plastikleştiricilerle veya inorganik nano dolgu maddeleriyle karıştırılması gibi. Diğer tekniklerle karşılaştırıldığında, mekanik ve termal özelliklerini geliştirmek için PLA'ya nano dolgu maddeleri ekleyerek PLA nanokompozitlerinin üretimi, düşük maliyeti ve gelişmiş özellikleri nedeniyle uygun bir seçenek olabilir [2]. PEG plastikleştirci malzeme olarak PLA'nın kırılganlık özelliklerini iyileştirdiği literatürde görülmüştür. Kulinski ve Piorkowska, PEG ile plastikleştirilmiş PLA'nın kristalizasyonunu, yapısını ve özelliklerini araştırmışlardır. PLA zincirlerinin hareketliliğini artıran plastikleştiricilerin, amorf PLA ile kıyaslandığında plastik deformasyona karşı kabiliyetini arttırdığını, akma stresini azalttığını ve kopma uzamasını arttırdığını göstermiştir. Ayrıca, plastikleştirilmiş yarı kristal numunelerin plastik deformasyon yeteneği kazandıklarını ve ağırlıkça %10 plastikleştirici içeriğinin eklenmesiyle kopmada yaklaşık %20 uzamaya yol açtığını bulmuşlardır [1-4]. Jacobsen ve Fritz yaptıkları çalışmada, PLA'ya PEG, glukozmonoesterler ve kısmi yağ asidi esterleri gibi plastikleştiricilerin eklemişlerdir. PLA'nın kopma uzamasının, ağırlıkça %10 PEG ilavesiyle %3.3'ten %40'a çıktığını göstermişlerdir.

PLA'ya ağırlıkça %2,5 PEG eklenmesinin darbe direncinde bir azalmaya yol açtığı, ancak ağırlıkça %10 PEG eklendiğinde, plastikleştirici etkinin baskın yön haline geldiğini belirtmişlerdir. Darbe direnci, seçilen koşul altında numunelerin kırılmayacağı seviyeye kadar artmıştır. [1,5]

Literatürde PLA'nın özelliklerini sadece PEG gibi plastikleştiricilerin dışında nano dolgu malzemelerin eklenmesi ile de geliştirilebileceği gözlemlenmiştir. Nanokompozitler, tane-dolgulu, dağılan taneciklerin en az bir boyutunun nanometre büyüklüğünde olduğu polimerik kompozitlerdir. Polimerik nanokompozitler, dolgu malzemesinin yüksek en-boy oranından ve matris içerisinde nanometre büyüklüğünde dağılmasından dolayı, mekanik, fiziksel, ısıl ve bariyer özellikler bakımından saf polimerlere ve kompozitlere oranla önemli gelişmeler gösterirler. Mohapatra ve ark. PEG'in PLA ve nanokompozitleri üzerindeki etkisini incelemiş ve PLA/PEG matrisine nanodolgu maddelerinin (organoclay) eklenmesinin çekme ve darbe özelliklerini iyileştirdiğini bulmuştur. Nanokil, çinko oksit nanopartiküller, karbon nanotüpler (CNT'ler), grafen nanoplateletler (GNP'ler), selüloz nanolifler (CNF'ler) gibi farklı nano doldurucuların kullanımı PLA'nın mekanik ve termal özelliklerini geliştirmek için şu anda uygulanmaktadır [6-10].

Kimyasal yapıları, mekanik özellikleri ve dünya yüzeyinde bolca bulunabilmeleri dolayısıyla maliyet etkinlikleri nedeniyle nanokiller hakkında pek çok çalışma yapılmaktadır. Halloysit kili biyouyumlu, geniş en-boy oranı, yüksek yüzey alanı, düşük maliyetli ve yüksek performanslı olması nedeniyle nano dolgu malzemeleri arasında öne çıkmaktadır [11,12]. Günümüzde HNT'ler, çeşitli polimer türlerinin mekanik ve termal özelliklerini güçlendirmek amacıyla nano-dolgu maddeleri olarak başarıyla kullanılmaktadır [12-13].

Dong ve ark., elektro-eğirme kullanarak PLA/HNT kompozit hazırladılar ve termal stabilitesinde iyileştirme ile gerilme mukavemeti ve modülünde bir gelişme gözlemlediler [14].

PLA-nanokompozit malzemelerin üretiminde pek çok yöntem kullanılmıştır**;** **ç**özelti dökümü, eriyik birleştirme, yerinde polimerizasyon ve elektro-eğirme gibi. PLA nanokompozitleri, filmler ve nano lifli matları hazırlamak için kullanılmıştır.

Bunlar arasında işleme maliyeti ve makineler açısından çözelti dökümü en uygun yöntemdir. [13]

Matusik et al. Çözelti döküm yöntemini kullanarak PLA/sentetik kaolinit tüpleri kompozitleri hazırlamışlardır (bu boru biçimli dolgu maddeleri, interkalasyon/de-interkalasyon yöntemi kullanılarak kaolinitten türetilmiştir). Çalışmalarında, PLA'ya % 1 w/w sentetik kaolinit tüplerinin eklenmesi PLA'nın çekme mukavemetini 29 MPa'dan 43 MPa'ya, çekme elastik modülü ise üç kat artırmıştır. Ek olarak, 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) 35 ve bis-(2-hidroksietil) metil36 gibi modifiye ediciler, termo-mekanik özellikleri geliştirmek için farklı tipteki dolgu maddelerine aşılanmış ve PLA ile karıştırılmıştır [15].

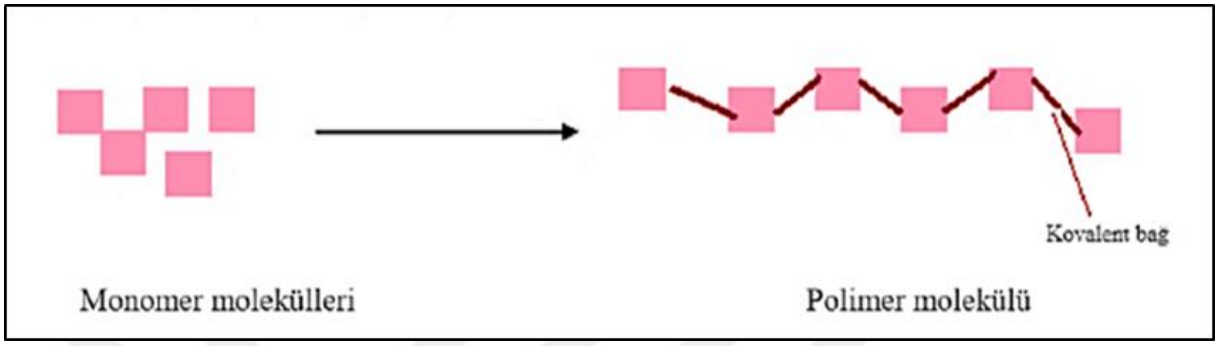
De Silve ve ark., yaptıları çalışmada PLA/HNT filmleri, % 2.5, 5, 7.5 ve %10 w/w HNT eklenerek çözelti döküm yöntemiyle başarılı bir şekilde üretilmiştir. Çekme testi verileri, %5 w/w HNT ile güçlendirilmiş filmlerin optimum sonuçları verdiğini ortaya koymuştur; çekme elastik modülü ve çekme mukavemeti, HNT'ler ve PLA arasındaki daha iyi arayüzey yapışması sayesinde sırasıyla %58 ve %43 oranında önemli ölçüde iyileştirilmiştir [13].

Sharma ve ark., yaptıkları çalışmada ise, PLA'ya HNT ilavesi, düşük konsantrasyonda çekme mukavemetini etkilemiş, ancak HNT içeriği ağırlıkça %3'ün üzerine çıktıkça, artan kırılganlık ile gerilme mukavemeti düşmeye başlamıştır. PLA/PEG5/HNT3 kompozit filmlerinde, plastikleştirilmiş PLA (PLA/PEG5) ile karşılaştırıldığında gerilme mukavemeti önemli ölçüde iyileşmiştir. Daha yüksek HNT konsantrasyonlarında, aglomerasyonlar nedeniyle çekme mukavemetinin azaldığı gözlemlenmiştir [16].

Bu tez çalışmasında ise; ağırlıkça %0, 2.5, 5 ve 10 oranlarında iki farklı yataktan çıkartılan HNTs PLA/PEG'e katılarak mekanik özellikleri incelenmiştir. Bu HNTs'lerin yapılarında bileşiklerin farklılıklarının PLA'ya etkisi de gözlemlenmiştir. Ayrıca HNTS'lerin PLA ile daha iyi bağ kurabilmesi için yüzey modifikasyonları gerçekleştirilmiştir.

1.2 Polimerler

Polimerler, aynı tip bağlantı (kovalent bağ) ile birleştirilen çok sayıda tekrar eden, aynı ya da farklı tipteki yapısal birimlerden (monomer) oluşan malzemelerdir Polimerler için makromolekül ifadesi de kullanılmaktadır. Monomerler ile polimerler arasındaki ilişki Şekil 1.1'de gösterilmiştir [17].



Şekil 1.1 Monomerler ile polimer arasındaki ilişki [17]

Polimer kavramını anlamak için öncelikli olarak polimer tarihini incelemek gerekir. Poli kavramı, Yunan dilinde çok anlamına gelmektedir Faraday'ın 1826 yılında yapmış olduğu bir deney sonucunda; etilen gazının ışın enerjisi ve basınç uygulamasıyla gazın bir kısmının sıvılaştığı gözlemlenmiştir. Bu sıvı kısmın hala etilen bileşimi olduğu belirlenmiş ancak molekül ağırlığının etilenin iki katı olan bir bileşik olduğu ortaya çıkmıştır. Bu maddeye Berzelius, büten adını vermiştir. Etilenin bir izomeri olarak öngörülmüştür. Sonuç olarak polimerler; yapısal (elementel) bileşimi aynı olup, molekül ağırlıkları birbirleriyle doğru orantılı olan malzemelerdir. Fakat ilerleyen zamanlarda bu tanımın doğruluğuna şüphe ile yaklaşılmış ve Staudinger'in polimer olarak yaklaştığı maddelerin monomerlerinin bileşim yönünden başlangıç hali ile benzer olmadığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, polimer kavramının diğer kovalent bağlı bileşikler ve molekül kümelerinden farklı noktaları vurgulanmadığı için daha derinlemesine bir araştırma yapılmıştır. Polimerler; Carothers tarafından R adı verilen sıralı, birbirinden bağımsız olmayan radikal grupları (-R-R-R-) içeren yapılar olarak tanımlanmıştır [18]. Tablo 1.1' de polimerlerin gelişim süreci verilmiştir [18].

Tablo 1.1 Polimerlerin gelişim süreci [18]

Yıl	Gelişme
1839	Eduard Simon polistireni (PS) keşfetti.
1872	Eugen Bauman polivinil klorürü (PVC) buldu.
1907	Leo Baekeland ilk sentetik polimer olan Bakalit'i sentezledi.
1912	Fritz Klatte polivinil asetatı keşfetti ve PVC üretim yönteminin patentini aldı.
1928	Otto Rohm dağılmaz camı icat etti.
1933	Polietilen (PE) keşfedildi.
1935	Wallace Carothers naylonu keşfetti.
1936	Polimetil metakrilat (PMMA) üretildi.
1937	Otto Bayer poliüretanın patentini aldı.
1938	Roy Plunkett politetrafloroetilen (PTFE) diğer adıyla teflonu keşfetti.
1941	Polietilen teraftalat'ın (PET) patenti alındı.
1951	Paul Hogan ve Robert Banks yüksek yoğunluklu polietileni ve kristalin polipropileni (PP) keşfett
1953	Ziegler katalizörü kullanılarak düşük basınçta polietilen polimerizasyonu gerçekleştirildi.
1958	Polikarbonatın seri üretimine geçildi.
1987	BASF poliasetilen üretti.

Özellikle 2. Dünya savaşında ortaya çıkan malzeme yetersizlikleri ve ihtiyaçlar nedeniyle; var olan polimerlerin geliştirilmesi ve yeni polimerlerin sentezlenmesi zorunluluğu doğmuştur [19]. Ayrıca üretilen malzemeler kullanılarak;

- Daha az maliyet
- Performansta artış
- Korozyona karşı direnç
- Daha hafif malzemeler
- İsteğe göre elektrik iletim veya yalıtımı [18]

gibi faydalar sağlanmıştır.

Polimerlerin çok çeşitli özellikleri vardır. Katkı maddeleri ile birçok fonksiyonel özellik kazanabilir ve özellikleri iyileştirilebilir. Bazı polimerler çevreye duyarlı olup, bozunabilir ve renginde değişikliklere sebep olur. Stabilizatörler ve antioksidanlar ile bu özelliği geliştirebilir. Bununla birlikte polimerlerin büyük bir kısmı renksizdir ve renklendirmek amaçlı katkı maddeleri ilave edilebilir [20].

Polimerlerin çok çeşitli özellikleri vardır. Katkı maddeleri ile birçok fonksiyonel özellik kazanabilir ve özellikleri iyileştirilebilir. Bazı polimerler çevreye duyarlı olup, bozunabilir ve renginde değişikliklere sebep olur. Stabilizatörler ve antioksidanlar ile bu özelliği geliştirebilir. Bununla birlikte polimerlerin büyük bir kısmı renksizdir ve renklendirmek amaçlı katkı maddeleri ilave edilebilir [20].

Polimerler uygun özelliklerine sahip oldukları ve ihtiyaca bağlı olarak fonksiyonelleştirilebildikleri için mevcut olan diğer malzemelerden daha fazla kullanım alanına sahiptir. Mevcut uygulamalar yapıştırıcılar, kaplamalar, köpükler ve ambalaj malzemelerinden tekstil ve endüstriyel elyaflara, elastomerlere ve yapısal plastiklere kadar uzanmaktadır. Polimerler ayrıca birçok kompozit, elektronik cihaz, biyomedikal cihaz, optik cihaz ve yeni geliştirilen birçok ileri teknoloji seramikler için öncü olarak kullanılır [17]. Bu çeşitli özelliklere ve kullanım alanlarına göre bazı sınıflara ayrılmışlardır [21].

a) Doğada bulunuşlarına göre (doğal, sentetik, yarı sentetik)

b) Zincir yapısına göre (homopolimer, kopolimer)

c) Sentez yöntemine göre (basamaklı, katılma)

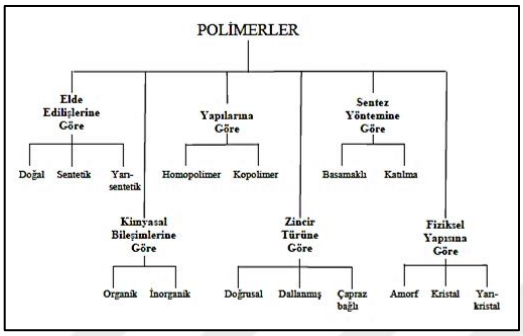
d) Kimyasal bileşimlerine göre (organik, inorganik)

e) Zincir türüne göre (doğrusal, dallanmış, çapraz bağlı)

f) Fiziksel yapısına göre (amorf, kristal, yarı kristal)

g) Isı ve çözücüye göre sınıflandırılması (termoplastikler, termosetler

Polimerlerin sınıflandırılması Şekil 1.2'de gösterilmiştir.



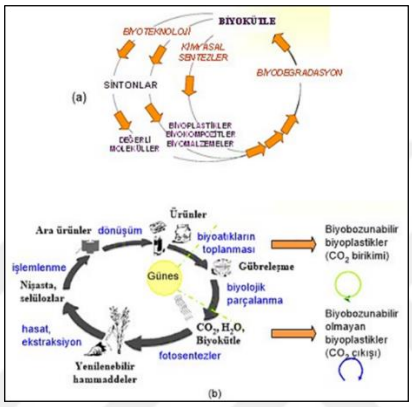
Şekil 1.2 Polimerlerin sınıflandırılması [22]

Polimerlerin daha kolay incelenebilmesi için bu sınıflandırılma yapılmıştır. Bu sayede kullanım alanlarına uygun polimer kolayca seçilebilir. Özellikle son zamanlarda artan çevre kirliliğinden kaynaklı olarak petrol bazlı polimerler yerine doğal polimere yönelim artmıştır. Doğal polimerler doğada kendiliğinden oluşan ve ekstrakte edilebilen polimerlerdir. Bunlara örnek olarak proteinler, ipek ve selüloz verilebilir [22]. Genellikle canlıların yapısında bulunan bu polimerler biyopolimerler olarak da adlandırılırlar [23].

1.2.1 Biyopolimerler

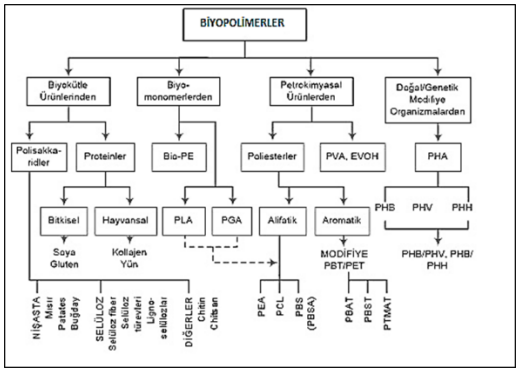
Biyopolimerler bir polimer alt grubudur. Bu polimer grubu birçok şekilde tanımlanabilir. 2011 yılında Singh'in yaptığı bir çalışmada biyopolimerleri; " Doğal yollar kullanılarak bitkilerden, hayvanlardan, bakterilerden ve mantarlardan bir döngü içerisinde üretilen polimer gruplar" şeklinde tanımlamıştır. Armentano ve arkadaşları 2013 yılında biyopolimerler için başka bir tanımlama getirmiştir: "Moleküllerin, karbondioksit ve su gibi daha küçük moleküllere mikroorganizmalar tarafından enzimlerin yardımı ile gerçekleşen tepkime sonucu parçalanmasıdır." Rao ve ark. 2014 yılında ise " Tüm organizmaların büyüme döngüsü esnasında meydana gelen polimerler" olarak betimlemiştir [23].

Bütün bu tanımlar göz önüne alındığında biyopolimerler; biyokütle tarafından direkt olarak kendilerinden, canlı metabolizmaların ara veya ana ürünlerinin sentetik veya doğal olarak doğrudan ortamda bulunan mikroorganizmalar tarafından ve çevre kirliliği yaratmadan bileşenlerine kadar dönüştürülebilen önemli bir polimer alt grubudur [24] Özetlemek gerekir ise; biyo bazlı polimerler kısmen veya tamamen biyokütle veya mikroorganizmalardan türetilir. Ayrıca bu polimerlerin çoğuna biyoplastik adı da verilir [25]. Şekil 1.3'de biyopolimerlerin döngüsü verilmiştir.



Şekil 1.3 Biyopolimerlerin döngüsü [25]

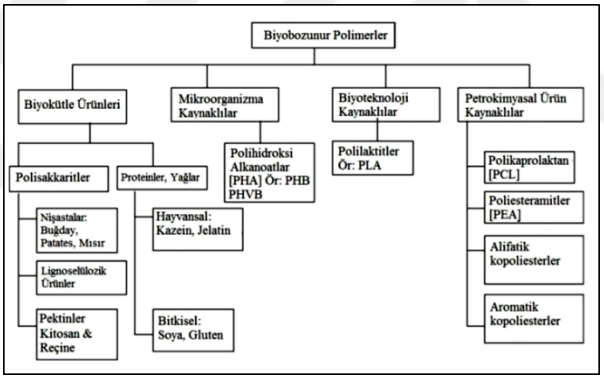
Biyopolimerler (biyoplastikler), üretildikleri kaynaklara göre belli gruplara ayrılmıştır. Bunlar; biyokütle ve tarımsal kaynaklardan, mikroorganizmalar ve genetiği değiştirilmiş bakterilerden, biyokaynaklı monomerlerin kimyasal polimerizasyonu ve petrol kaynaklı ürünlerden elde edilen polimerler olarak sınıflandırılabilir. Biyopolimerlerin sınıflandırılması Şekil 1.4'de gösterilmiştir [25].



Şekil 1.4 Biyopolimerlerin sınıflandırılması [25]

Biyopolimerler, üretildikleri hammadde kaynağına ve üretim koşullarına bağlı olarak nem, saydamlık, yüksek ısı ve su dirençliliği gibi özelliklerinde farklılıklar gösterirler. Ayrıca yapılarına bağlı olarak antibakteriyel özellik gösterebilirler. Bununla birlikte bu polimer grubu döngü ile geri kazandırılabilir, biyobozunur ve biyo uyumludur. Bu polimerler, yenilenebilirlik ve bozunabilirlik gibi çevresel açıdan elverişli özelliklere sahip olması nedeniyle " Yeşil Polimerler" olarak da adlandırılırlar [24].

Biyobozunur polimerler; bakteri, mantar ve alg gibi mikroorganizmalar tarafından enzimatik reaksiyonlar ile mineralize olan, foto-bozunuma uğrayan, okside ya da hidrolize olan polimerlerdir. Bir diğer tanıma göre bu polimer grubu enzim yardımı ile girdiği tepkimeler sonucunda karbondioksit, metan, inorganik bileşikler ya da biyokütleye dönüşerek bozunabilen polimerlerdir [26]. Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması Şekil 1.5'de gösterilmiştir.



Şekil 1.5 Biyobozunur polimelerin sınıflandırılması [27]

Biyo-uyumlu polimerler ise bulundukları canlılar için herhangi bir şekilde tehdit olarak algılanmamaktadır, çünkü canlı yapı içerisinde kimyasal veya biyolojik açıdan uyumluluk gösterirler [27].

Biyopolimerler; biyolojik olarak parçalanabilmeleri, atıklarının değerlendirilebilmesi ve geri dönüşümlerinin kolay olması gibi bu özellikleri sayesinde petrol-bazlı üretilen polimerlere karşı bir alternatif olarak kabul edilmiş ve kimya, biyoloji, gıda ve tıp gibi birçok alanda kullanılmaktadır [28]. Bu alanlar;

- Katkı maddesi (gıda),
- Yapay organ ve doku,
- İlaç iletim sistemleri,

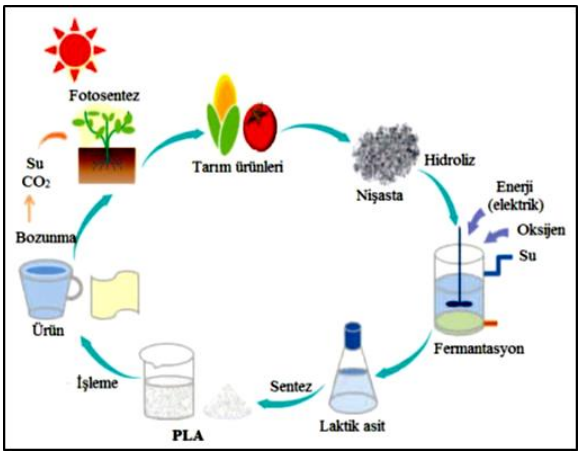
- Ameliyat ipliği ve eldiven yapımı,
- Kağıt sanayinde kalite arttırıcı,
- Kozmetik alanında yapı düzenleyici,
- Gıda ambalajlama paketidir [28].

Biyopolimerlerin bu kadar geniş bir kullanım alanına sahip olması biyoteknoloji alanında pek çok çalışma yapılmasına neden olmuştur [28].

1.2.1.1 Polilaktik asit (PLA)

Polilaktik asit (PLA), ilk kez laktik asidin polikondenizasyonu yöntemiyle Theophile-Jules Pelouze tarafından üretilmiştir [29]. Daha sonra 1932 yılında Wallce Hume Carothers tarafından laktidin vakum altında ısı ile polimerizasyonu yöntemiyle PLA üretilmiştir. 1932 yılında keşfedilen bu polimer düşük molekül ağırlığına sahipken 1954 yılında DuPont, polimeri daha yüksek molekül ağırlığına sahip olarak üretmiş ve patentini almıştır. 1990 yıllarının ortalarında ise endüstriyel ölçekte ve ticarileştirilmiş PLA üretilmiştir [29].

PLA, birbirini tekrar eden laktik asit gruplarından oluşan, alifatik polyesterler grubuna giren bir polimer çeşididir. PLA üretimi, LA'nın üretimden itibaren başlayan oluşumu kısmen kompleks olup, bir sürü basamaktan oluşur [24]. PLA'nın doğal döngüsü Şekil 1.6'da gösterilmiştir [30].

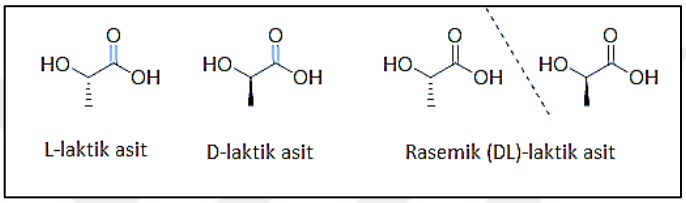


Şekil 1.6 PLA'nın doğal döngüsü [30]

PLA'nın yapıtaşı olan laktik asit, 1780 yılında sütten izole edilmiş ve ticari olarak İsveçli kimyacı Scheele tarafından üretilmiştir [31]. Laktik asit, bitkisel ve

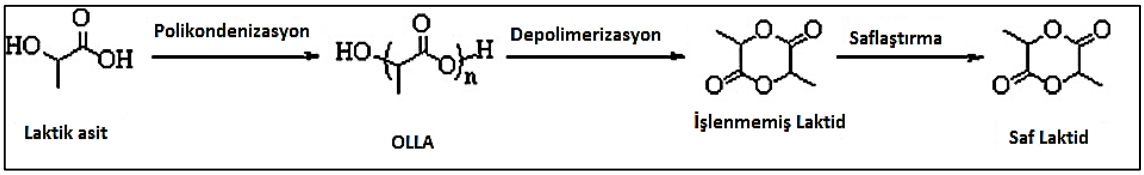
hayvansal kaynaklardan (balık atığı, nişasta, selüloz, mısır, buğday, şeker pancarı, tapyoka, vb.) üretilebilir [32].

Laktik asit kiral bir molekül olup, asit grubunun yanındaki karbon atomunda bir hidroksil grubu olan bir alfa hidroksi asittir. Eğer hidroksil grubu, asit grubunun ikinci karbonunda ise beta-hidroksi asit olarak adlandırılmaktadır. Merkezi karbon atomu; dört farklı gruba bağlandığından laktik asit, D (dextro) ve L (levo) olmak üzere iki optik izomeri ile oluşturmaktadır [33-34]. D ve L izomerlerinin eş oranda karıştırılarak oluşturdukları rasemik (DL) laktik asit de vardır. Laktik asitin izomer yapıları Şekil 1.7'de gösterilmiştir [29,35].



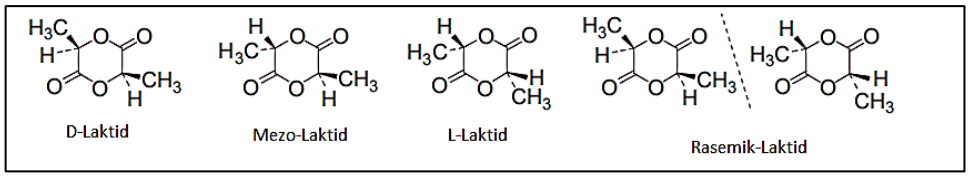
Şekil 1.7 Laktik asitin izomer yapıları [29]

Stereoisomerik laktik asitlerin düşük basınç altında depolimerizasyonu sonucu elde edilen 3 tane farklı laktid yapısı vardır. Laktik asitten laktid oluşumu Şekil 1.8'de gösterilmiştir [29].



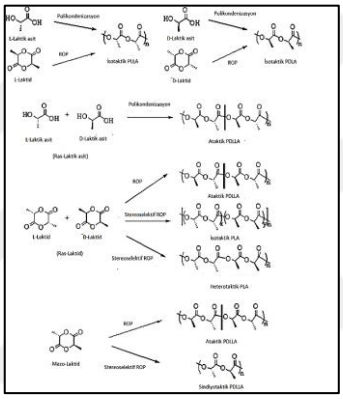
Şekil 1.8 Laktik asitten laktid oluşumu [29]

Elde edilen laktid birimleri, D-enantiyomer, L-enantiyomer ve mezo-izomeri olmak üzere üç farklı izomerin karışımı halinde bulunmaktadır. Mezo-izomer içerisinde hem D- hem de L- laktid asitlerini bulundurmaktadır. L- ve D-izomerlerinin eş miktarda olduğu mezo-izomer laktidlere rasemik laktid denmektedir. Laktik izomerlerinin yapısı Şekil 1.9'da gösterilmektedir [29].



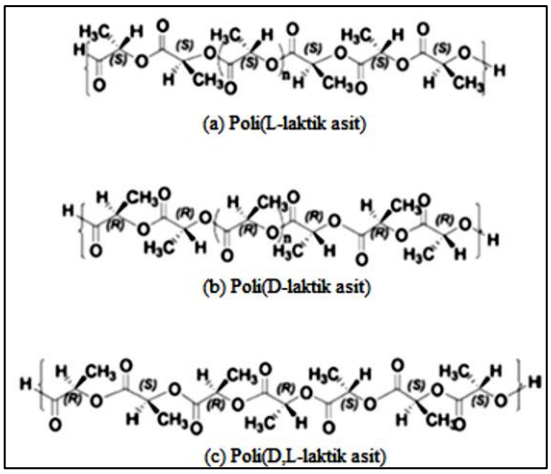
Şekil 1.9 Laktik izomerlerinin yapısı [29]

PLA'nın stereokimyasal yapısı; L-, D- ve mezo- yapıdaki laktidlerin harmanlanması ile ya da kopolimerizasyonları ile ayarlanabilmektedir. PLA; laktik asit monomerlerinden, serbest asidin polikondenzasyonu ya da yüksek molekül ağırlığındaki laktitin halka açma polimerizasyonu (ROP) ile sentezlenmektedir [29,36,37]. PLA'nın bazı sentez yöntemleri Şekil 1.10'da gösterilmiştir [29].



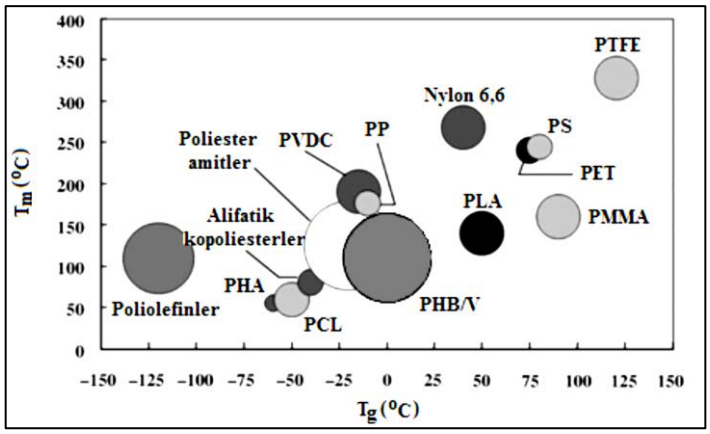
Şekil 1.10 PLA'nın bazı sentez yöntemleri [29]

İçerisinde sadece L izomeri bulunduran PLA'ya; poli (L-laktik asit) (PLLA), D izomeri bulunduranlara poli (D-laktik asit) (PDLA) ve L ile D izomerlerini (mezo) birlikte bulunduranlara poli (DL-laktik asit) (PDLLA) denir [38]. Genellikle ticari amaçla kullanılacak olan PLA, mezo-laktik asitten üretilmektedir ve çoğunun içindeki izomerlerin oranı yaklaşık olarak %95 L-laktik ve %5 D-laktik asitten oluşmaktadır [38]. Şekil 1.11'de farklı izomerlerden oluşmuş PLA yapıları görülmektedir [35].



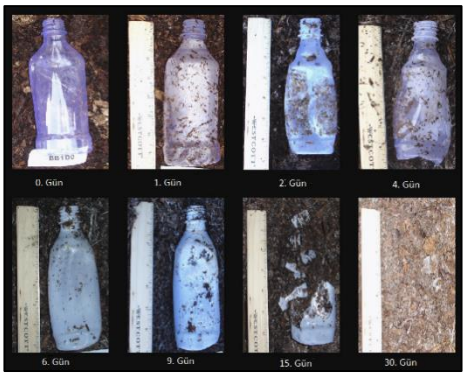
Şekil 1.11 Farklı İzomerleden oluşmuş PLA yapıları [39]

PLA'nın işlenebilirliği, kritalizasyon ve bozunma davranışlarını, mekanik özelliklerini, proses sıcaklığını ve morfolojik yapısını içerdiği L- ve D- izomerleri etkilemektedir [34, 40]. PDLA normal zincir yapısına sahip kristalimsi bir materyalken, PLLA normal bir zincir yapısında olup ancak yarı kristalindir. PDLLA ise amorf yapıdadır. D- ve L- LA'ların eşmolar karışımından elde edilen rasemik polimer, poli DLLA ya da polimeso LA amorf yapıdadır [34,40]. İçerisinde bulunan D- izomerinin oranı arttıkça kristallenme azalır ve malzemenin ısıl özellikleri etkilenir. Bu nedenle; PLA'nın erime noktası, camsı geçiş sıcaklığı, entalpi değişimi ve yoğunluğu gibi özellikleri değişir. Yüksek oranda L-izomeri içeren PLA'nın erime sıcaklığı (T_m) ve camsı geçiş sıcaklığının (T_g), polistiren (PS) ve polietilen teraftalat (PET) ile karşılaştırıldığında daha düşük olduğu gözlenmektedir. Düşük T_g ve T_m değerleri PLA'nın daha iyi yapışma ve işlenebilirlik özelliklerine sahip olduğuna işaret etmektedir [35]. Şekil 1.12' de polimerlerin T_g ve T_m değerleri gösterilmiştir [35,36].



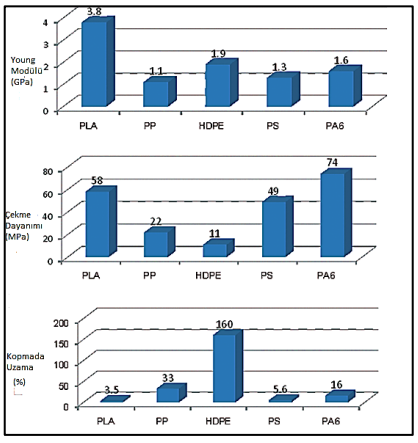
Şekil 1.12 Polimerlerin T_g ve T_m değerleri [35]

PLA yapısı itibariyle; biyouyumlu ve biyobozunur olması, termal hidrolize uğrayabilmesi, kolay işlenebilirlik ve tarımsal kaynaklardan düşük enerji kullanılarak üretilebilmesi gibi birçok özelliğe sahiptir [41]. PLA, diğer biyopolimer malzemelere kıyasla daha düşük maliyet ile üretilse de alternatif olarak görüldüğü petrol-bazlı polimerlere göre yaklaşık 3-4 kat fazla maliyetle üretilmektedir [35]. PLA üretiminde, petrol-bazlı polimerlere göre daha az su tüketilmekte ve %25-55 oranlarında daha az fosil yakıt kullanılmaktadır. Bununla birlikte karbondioksit emisyonu daha azdır. Karbondioksit emisyonu sırasında salınım yaptığı miktarla büyüme için kullandığı karbondioksit hemen hemen aynı miktarda olduğu için bir denge sağlamakta olup, düşük etkili bir sera gazı polimeri olarak düşünülebilir [42]. PLA ile üretilmiş bir şişe ile geleneksel bir PET şişe karşılaştırıldığında, PLA ile şişe üretiminde %44 daha az karbondioksit salınımı olur ve PET şişe üretimine kıyasla %36 daha az enerji tüketilir [43]. PLA bozunduğu zaman su ve karbondioksite dönüştüğünden toksik değildir [33]. Polistiren ve polietilen gibi geleneksel polimerlerin doğada bozunma süreleri 500 ile 1000 yıl arasında değişirken, PLA'nın bozunma süresi 6 ay ile 2 yıl arasında değişmektedir [31]. Auras ve arkadaşlarının 2007 yılında yaptıkları bir çalışmada; PLA kullanılarak bir şişe üretilmiş ve doğada 30 günde yok olmuştur. Şekil 1.13'da bu şişenin bozunması gösterilmiştir [44].



Şekil 1.13 PLA ile yapılan şişenin bozunması [44]

PLA polimerinin mekanik özellikleri incelendiğinde ise; zincir yapısı yönlendirilmemiş PLA'nın oldukça kırılgan olduğu, ancak iyi mukavemet ve sertlik değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Zincir yapısı yönlendirilmiş PLA'nın ise, yönlendirilmiş polistirenden daha yüksek mekanik özellikler sergilediği belirtilmiştir. PLA'nın modül değeri yüksek yoğunluklu polietilen, polipropilen ve polistirenden daha yüksektir. Fakat darbe mukavemeti ve kopma anındaki uzama değerleri petrol kökenli bu polimerlerden daha düşüktür. Bu da PLA'nın düşük tokluğa ve düşük darbe dayanımına sahip olmasına sebep olur. Genel olarak bakıldığında PLA, petrol bazlı termoplastik polimerlerin yerini alabilecek mekanik ve gaz geçirgenliği özelliklerine sahiptir [35]. Şekil 1.14 de PLA ve diğer polimerlerin mekanik özelliklerinin karşılaştırması verilmiştir [43].



Şekil 1.14 PLA ve diğer polimerlerin mekanik özelliklerinin karşılaştırılması [43]

PLA'nın bir diğer avantajı ise; geleneksel polimer işleme teknikleri ile üretimlerin gerçekleştirilebilmesidir. PLA bazlı ürünler enjeksiyonlu kalıplama, termoform,

basınçlı kalıplama, çözücü döküm, ekstrüzyon ve şişirerek kalıplama gibi birçok teknikle üretilebilmektedir [43].

PLA, sahip olduğu bu özellikleri sayesinde birçok sektörde kullanılmaktadır. Bunlar;

- Tekstil sektöründe; ceket, spor giysileri ve gelinliklerde,
- İnşaat sektöründe; laminantlar ve duvar kaplamalarında,
- Tek kullanımlık ürünlerde; çatal, bıçak, kaşık, vb.
- Elektrik ve elektronik alanında kablo kaplamalarında ve çeşitli cihaz parçalarında, otomasyonda).
- Medikal sektörde biyobozunabilir implantlar ve ilaç taşıma sistemlerinde, kontrollü ilaç salınımlarında
- Hijyen ürünlerinde,
- Gıda ambalajlama paket sitemlerinde kullanılmaktadır.

PLA'nın gıda ambalajlama paketlerinde kullanılmasının en temel sebeplerinden biri; sertlik ve gerilme direnci gibi üstün özelliklerinin yanı sıra şeffaf ve yüzeyinin son derece parlak olması (pus oranı %5'ten az) ve gres, katı ve sıvı yağlara karşı kimyasal direncinin fazla olması olarak sıralanabilir. İçerdiği ürünün aroma kaybını önleyici özellikleri, su buharı geçirgenliğinin yüksek olması ve gıda ile temas konusunda FDA (Gıda ve İlaç Derneği) onaylı olması sayesinde organik yetiştirilmiş taze gıdaların ambalajlanması için de uygundur [43]. Fakat bazı mekanik özellikleri (çok yüksek elastik modülüs, düşük darbe dayanımı, zayıf gaz bariyeri, düşük ısı direnci ve yavaş kristalleşme oranı), ambalaj endüstrisinde film olarak uygulanmasını ciddi şekilde kısıtlamaktadır [36,45]. PLA'nın bu özelliklerinin iyileştirilmek amacıyla; biyouyumlu plastikleştiricilerle ve diğer polimerler ile PLA harmanlanabilir. Bu amaçla polietilen glikol (PEG), glukozemonetreler ve kısmi yağ asidi esterleri gibi plastikleştirici malzemeler, mikro veya nano dolgu maddeleri kullanılmaktadır [45]. Ayrıca birçok olumlu özellikleri nedeniyle, doğal olarak oluşan halloysit killer de (HNT'ler) PLA için nano dolgu maddesi olarak kullanılabilir [46].

1.3 Killer

Kil kavramı ilk olarak 1546 yılında Georgius Agricola tarafından kullanılmıştır. Killer ile ilgili 2000'li yıllarda Uluslararası Kil Araştırmaları Birliği (AIPEA) Kil Mineralleri Derneği (CMS) tarafından ortak bir tanım yapılmıştır. Buna göre killer " İnce taneli minerallerden oluşan ve su kullanılarak istenilen şekle dönüştürülebilen, kurutulmuş ya da fırınlanmış doğal malzemelerdir" şeklinde tanımlanmıştır. Aynı zamanda killer; " Taneleri 2 mikrondan daha küçük ve ince sedimanter olup, toprağa benzeyen, su ile temas ettiğinde plastikleşen, ısı ile sert hale gelen, içerisinde alümina ve silis olan kayaç minerallerdir" şeklinde tanımlanır [47].

Kil doğada bol miktarda bulunmaktadır, ancak saf kil bulmak oldukça zordur. Doğal yatağından alınan bir kil içinde kaolinit, montmorillonit, illit, klorit, sepiolit ve attapulgit gibi kil minerallerinin biri ya da birkaçı yanında; kuars, amfibol, α-kristabolit, feldspat, kalsit, magnezit, dolamit, jips, alunit ve korendum gibi kil dışı minerallerin biri ya da birkaçı bulunmaktadır. Ayrıca, bazı killerde az da olsa organik maddelere rastlanmaktadır. İçerdiği kil minerallerinin türü, kimyasal bileşimi ve oranı bir kilin kalitesini belirler [48]. İçerisindeki yabancı maddeye bağlı olarak kahverengi, kırmızı, beyaz, pembe veya sarı renklerde doğada bulunabilir.

Killer içerisinde bulundukları maddelere ve bileşiklere bağlı olarak değişik özellikler göstermektedir. Killerin sahip olduğu bazı özellikler şunlardır;

- Su absorpsiyonu,
- Kırılmaya karşı mukavemet,
- Refrakterlik,

Killer sahip olduğu özelliklere ve içerdikleri bileşiklere bağlı olarak birçok sektörde kullanılmaktadır. Bunlar;

- Seramik endüstrisi (fayans, tuğla, çanak çömlek)
- Kağıt endüstrisi
- Petrol endüstrisi (katalizör)
- Tarım

- Çimento endüstrisi (hidrolik bağlayıcı)
- Lastik endüstrisi
- Döküm ve Peletleme
- Diğer (ilaç, gıda paketleme, kozmetik, asfalt)
- Killerin içerdiği bileşiklere bağlı olarak gösterdikleri özelikler Tablo 1.2'de gösterilmiştir [49].

Tablo 1.2 Killerin içerdiği bileşikler ve özellikleri [49]

BİLEŞİKLER	ÖZELLİKLER
Serbest Silis	• Plastikliği azaltır • Kırılmaya karşı direnci azaltır • Refrakterliği azaltır.
Alüminyum Bileşikler	• Plastikliği azaltır • Refrakterliği azaltır.
Alkali Bileşikler	• Refrakterlik ve camlaşma ısısını düşürür
Na_2O, K_2O'lı Bileşikler	• Plastikliği arttırabilir • Kurumayı kolaylaştırır • Hacim küçülmesini azaltır.
Kalsiyumlu Bileşikler	• Kırmızı rengi azaltır. • Havadaki nemi absorbe eder • Refrakterlik ve camlaşma ısısını düşürür.
Demirli Bileşikler	• Renk değişikliği yapar • Refrakterliği azaltır
Titanlı bileşikler	• Pişme rengini bozarlar • Refrakterliği yükseltirler

Killerin sahip oldukları özelliklerine bağlı olarak farklı şekillerde sınıflandırmışlardır [49]. Killerin sınıflandırılması şu şekilde yapılmıştır:

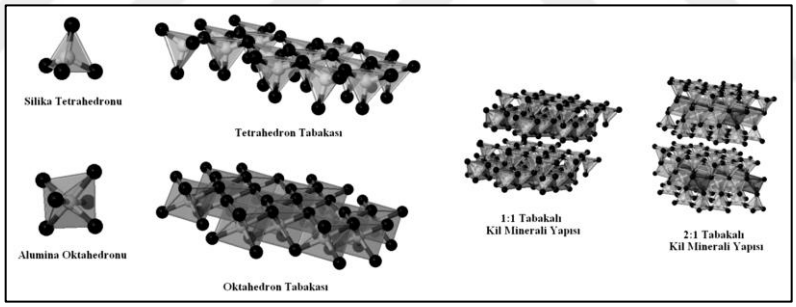
A. Bates sınıflandırması

- Kaolinit grubu kil mineralleri: Kaolinit, Dikit, Halloysit, vb.
- Montmorillonit (Smektit) grubu kil mineralleri: Montmorillonit, Baydelliyit, Vermikülit vb.
- İllit grubu kil mineralleri: Hidromika
- Klorit grubu kil mineralleri: Şamozit, Pennit
- Attapulgit ve Sepiolit grubu

B. Grim sınıflandırması

1. Amorf olanlar: Allofan Grubu
2. Kristal Yapıda olanlar: 4 gruba ayrılır.
   a) İki tabakalı Olanlar (Kaolinit ve Halloysit Grubu)
   b) Üç tabakalı olanlar (Montmorillonit ve Nontronit Grubu)
   c) Düzenli tabakalı olanlar (Klorit Grubu)
   d) Zincir yapılı olanlar (Sepiolit Grubu)

Bu sınıflandırma Şekil 1.15'de gösterilmiştir.



Şekil 1.15 Killerin sınıflandırılması [50]

C. Daer, Howie, Zussman Sınıflandırılması

- Kandit grubu (Kaolinit ve Halloysit)
- İllit grubu (İllit, Glokonit, Hidromike)
- Smektit grubu (Montmorillonit, Saponit, Nontronit)
- Vermikülit grubu (Vermikülit)
- Poligorskit grubu (Sepiolit, Attapulgit) [50].

1.3.1 Halloysit Kili

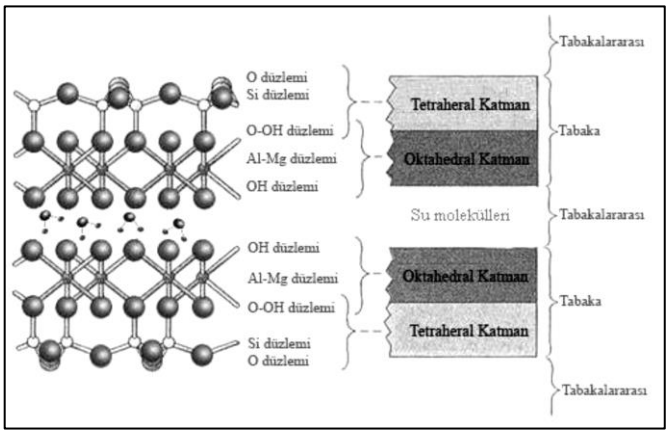
Halloysit kili, Belçika'nın Angleur, Liege bölgesinde Omalius d'Halloy tarafından bulunmuştur. Halloysit ismi ilk kez 1826 senesinde Berthier tarafından kullanılmış

olup, 1:1 tabakalı dioktahedral yapıda, kaolin alt grubunda olan kil olarak tanımlanmıştır [51,52]. 2000 yılında ise Churchman halloysitin, toprak ve parçalanmış kayaçların içerisinde bulunduğunu; magmatik veya magmatik olmayan kayaçlarda farklı şekillerde ve fazla miktarda halloysitin bulunabileceğini belirtmiştir [53].

Dünyadaki en büyük halloysit kili rezervi Yeni Zelanda'da olup ayrıca Japonya, Güney Kore, ABD, Brezilya ve Meksika'da büyük halloysit yatakları bulunmaktadır [54]. Fransa, Çin, Fas, Filipinler ve Türkiye'de ise küçük yataklar bulunmaktadır. Yeni Zelanda'da çıkarılan killer dünyanın en beyaz kili olarak kabul edilmektedir. Türkiye'deki halloysit kili Kuzeybatı Anadolu'da (Çanakkale-Balıkesir) çıkarılmakta ve mineral içerikleri bakımından Yeni Zelanda'dakine çok benzemektedir [55].

HNTs'nin morfolojisi (şekil, boyutlar, vb.) kristalleşme koşullarına ve çıkartıldıkları yatağa bağlı olarak değişmektedir [56]. Joussein ve arkadaşları, halloysit parçacıklarının çeşitli morfolojilerinin coğrafi konumları ile ilişkisini incelemişlerdir. Morfolojik olarak, halloysit nanopartikülleri üç ana sınıfta kategorize edilebilir: küresel, yassı ve tübüler. [56,57].

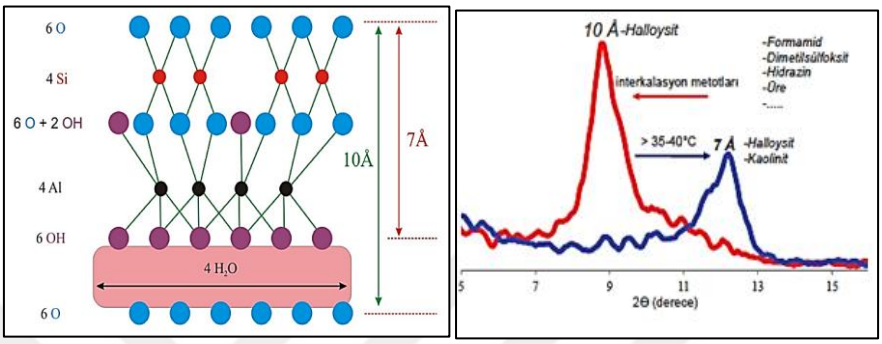
Halloysitler kaolinitler ile aynı yataktan çıkarılabilir [58]. Halloysitleri kaolinitlerden ayıran en önemli özellik ise katmanlarının arasında su katmanlarının bulunmasıdır. Halloysit tabakları Şekil 1.16'da verilmiştir [59,60].



Şekil 1.16 Halloysit tabakaları [59]

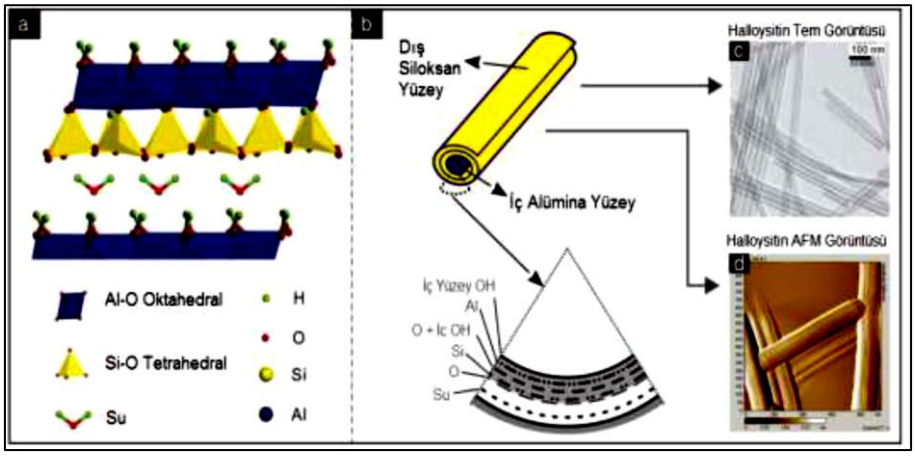
Kaolinit katmanları arasına su moleküllerinin girmesiyle kimyasal formülü $Si_4Al_4O_{10}(OH)_8.nH_2O$ şeklinde olup n=2, katman kalınlığı 1,0 nm olan halloysit

minerali oluşmuştur [59,60]. Halloysitin tabakalar arası mesafesi 10 Å olduğunda hidratlı yapıdadır. Ancak tabakalar arasında bulunan su, zayıf bağlarla tutulduğundan suyun hafif şartlarda (30-110 °C) uzaklaştırılmasıyla, geri dönüşsüz bir şekilde susuz halloysit elde edilir ve d001 uzaklığı 0,7 nm'ye (7 Å) düşer [55,61]. Halloysitin hidratlı ve dehidratlı hali arasındaki ilişki Şekil 1.17'de gösterilmiştir [62].



Şekil 1.17 Halloysitin hidratlı ve dehidratlı hali arasındaki ilişki [62]

Ham halloysit doğal tortulardan çıkartılır [58]. Halloysit genel yapısı itibari ile teori de yalnızca 3 tabakadan oluştuğu kabul edilir ve bunlar; alümina (oktahedral $Al_4O_4(OH)_8$), silikat (tetrahedral Si_4O_{10}) ve su tabakalarıdır. Alümina ve silikat katmanlarının arasında su molekülleri bulunmaktadır. Halloysitin yapısı Şekil 1.18'de gösterilmiştir [54,63].



Şekil 1.18 Halloysitin yapısı [54]

Halloysit bu 3 tabakanın yanında titan, kalsiyum ve demir gibi maddelerin oksitlerini içerebilir Halloysit genelde beyaz renklidir ancak bazen hafif kırmızı

renkte de görülebilir. Demir oksit gibi safsızlığa neden olan mineraller halloysit içerisinde miktarları ne kadar az da olsada kilin rengini çok fazla etkiler [55,62]. Bu nedenle HNTs'nin içerisinde olan demirin giderilmesi gerekmektedir. Bu amaçla kullanılacak olan yöntem demirin cevherdeki dağılımına bağlıdır. Demir oksitin giderilmesi için kimyasal, fiziksel ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır [64,65]. Kimyasal yöntemle demir oksit giderimi için genellikle sülfürik ve hidroklorik asit tercih kullanılır. Fakat bu asitlerin maliyetli ve çevreye zararlı olması nedeniyle organik asitler ile yapılan liç yöntemiyle demir oksit giderimi alternatif yöntem olarak kullanılmaktadır [64]. Özellikle oksalik asit diğer organik asitlerle kıyaslandığında asiditesinin yüksek olması, demir iyonlarını tutma yeteneği ve yüksek indirgeme gücü nedeniyle en umut verici olanlarından biridir [64,65]. Demirin uzaklaştırılmasındaki miktarı ve verimi etkileyen faktörler; oksalik asidin konsantrasyonu, tepkime sıcaklığı ve karıştırma hızıdır [64-66]. Okzalik asit kullanılarak demir giderimi yapılırken gerçekleşen tepkimeler gösterilmiştir [64] :

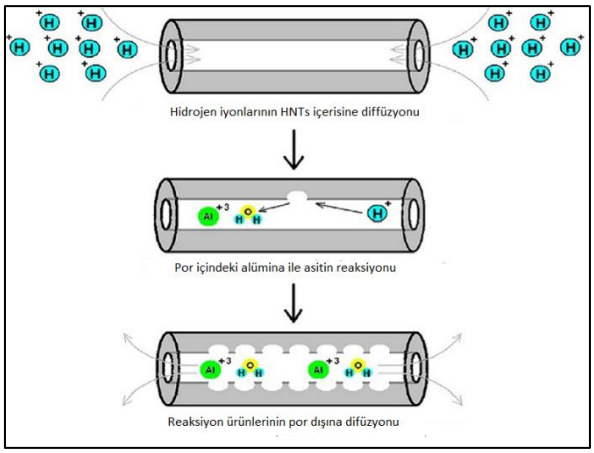
$$Fe_2O_3 + 6H_2C_2O_4 + \rightarrow 2Fe(C_2O_4)_3^{-3} + 6H^+ + 3H_2O \quad (1.1)$$

$$6H^+ + 2Fe(C_2O_4)_3^{-3+} + 4H_2O \rightarrow 2Fe(C_2O_4).2H_2O + 2CO_2 + 3H_2C_2O_4 \quad (1.2)$$

$$Fe_2O_3 + 3H_2C_2O_4 + H_2O \rightarrow 2FeC_2O_4.2H_2O + 2CO_2 \quad (1.3)$$

Oksalik asit kullanılarak çözünmüş demir liç çözeltisinden demir (II) oksalat dihidrat olarak çökeltilebilir [64-66] .

Halloysitin yapısında bulunan tetrahedral ve okthedral tabakalar asit ile halloysitin doğrudan reaksiyona girmesini sağlar. Asitle olan bu işlem killerde; kil partiküllerinin dağılmasını, mineral safsızlıkların giderilmesini ve dış katmanlarının çözülmesini sağlar. Bunun sonucunda; halloysit kilinin yüzey alanı, porozitesi ve çerisinde bulunan asit merkezlerinin sayısı arttırılabilir [67]. Asitle muamele edilmiş halloysit Şekil 1.19'da gösterilmiştir.



Şekil 1.19 Asit ile işlem görmüş halloysit [54]

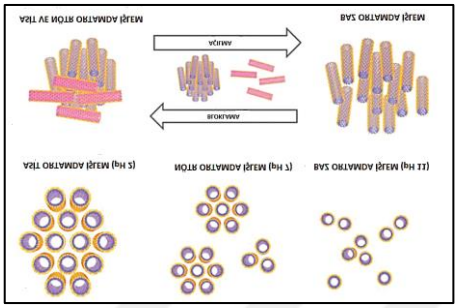
Halloysitin birçok işlem ile özellikleri kullanım amacına uygun olarak değiştirilmektedir. Örneğin; yüzey modifikasyon işlemi uygulanarak HNTs'nin özellikleri geliştirilebilir [54,56]. Bu modifikasyon işlemleri HNTs'nin hem iç hem de dış yüzeyine uygulanmaktadır. Tablo 1.3 'de HNTs'ye uygulanan modifikasyon çeşitleri gösterilmiştir [68].

Tablo 1.3 HNTs'ye uygulanan modifikasyon çeşitleri [68]

HNTs Modifikasyonları	
İç yüzey Modifikasyonu	*Dış yüzey Modifikasyonu*
Organosilanlar	Baz işlemi
Asit aşındırması	Polimerler
Yüzey aktif maddeler	Organosilanlar
Nanomalzemeler	Biyolojik kökenli bileşikler
Polimerler	Nanopartiküller
Biyolojik kökenli bileşikler	Yüzey aktif maddeler

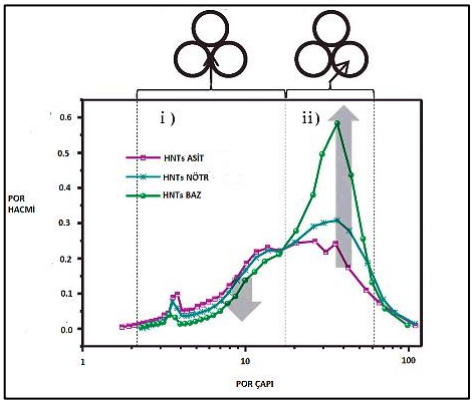
Halloysite uygulanan asidik ve bazik işlemler, halloysitin bir madde içerisinde topaklanmasını veya dağılmasını sağlar. İçerisinde bulunduğu ortamın pH değerine bağlı olarak; HNTs'nin iç yapısındaki porların açılıp, kapandığı gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmalarda; asidik ortamda (pH=2) HNTs'nin demetler halinde birleştiği ve malzemeler içerisinde dengesiz bir dispersiyon

gösterdiği gözlemlenmiştir. Bunun aksine; yüksek pH'larda (pH=8), van der Waals bağları sayesinde HNTs'nin kümelenmesi ve çöküntüsü söz konusu olmamıştır. HNTs'nin en fazla pH'ın 11 olduğu ortamda dağılım gösterdiği gözlemlenmiştir. HNTs'nin ortamın pH'ına bağlı olarak davranışlarındaki değişiklik Şekil 1.20' de gösterilmiştir [54].



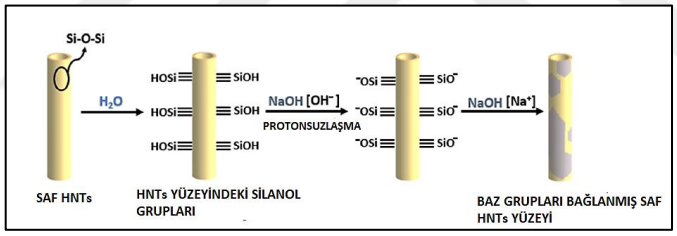
Şekil 1.20 HNTs'nin ortam pH'ına bağlı olarak davranışı [54]

Şekil 1.21'de gösterildiği gibi bazik ortamda HNTs demetleri birbirlerinden güzelce ayrılmış ve düzgünce bir dağılım göstermiş olup, HNTs'nin içindeki porlara ulaşıma da izin vermiştir. Buna karşın; HNTs demetleri asidik ortamda bir diğer komşu demetinin sonunda yer alarak, HNTs molekülünün içindeki porlara erişimini engellemiştir. Bu değişime ise; HNTs'nin ortamın pH değerine bağlı olarak por hacminin, alanının ve büyüklüğünün değişerek HNTs demetlerinin açılmasına ya da kapanmasına sebep olmasıdır [54]. Por hacminin por çapı ile pH'a göre değişimi Şekil 1.21'de gösterilmiştir.



Şekil 1.21 HNTs'nin por hacmi-por çapı değişiminin ortam pH'ına göre değişimi [68].

Bazik bir ortamda sadece porlara ulaşılmış olmaz aynı zamanda HNTs'nin duvarlarının incelmesi ve dış yüzeyindeki hidroksil gruplarının sayısının artması sağlanmıştır [68]. Halloysitin iç ve dış lümen yüzeylerinin birbirinden farklı kimyasal yapıları vardır. HNT'lerin dış yüzeyindeki siloksan (Si-O-Si) gruplarının reaktif olmadığı ve diğer fonksiyonel gruplarla kolayca birleşmediği varsayılır. Bu nedenle, HNT'lerin iç yüzeyi kimyasal olarak aktifken, dış yüzey reaktif değildir. Bununla birlikte, kenarlar ve kusurlar içindeki dış yüzeylerde bulunan bazı hidroksil grupları (Al-OH veya Si-OH) kimyasal reaksiyonlar için aktif alanlar sağlar. HNT'lerin dış yüzeyinin düşük aktivitesi, HNT'lerin takviye ve dağılım için verimliliğini düşürmenin yanı sıra, polimer matrislerle daha zayıf arayüzey etkileşimlerine neden olur [58]. Böylece, HNT bazik ortamda sodyum hidroksit (NaOH) ile fonksiyonelleştirilirse; yüzeyinde yüksek yoğunlukta hidroksil gruplar elde edilir. Bunun sonucunda; HNTs'nin su ve organik polar solventlerde dağılımı, polimer grupları ile arayüzey etkileşimi arttırılmış olur [63]. HNTs'nin NaOH ile fonksiyonelleştirilmesi Şekil 1.22'de gösterilmiştir [68].



Şekil 1.22 HNTs'nin NaOH ile fonksiyonelleştirilmesi [68]

HNTs'nin modifikasyonu ile birçok yeni özellik kazandırılabileceği gibi var olanlar da geliştirilebilir [55]. HNTs'nin sahip olduğu ve diğer killere göre avantajlı olmasını sağlayan özellikleri şunlardır:

1. Doğal, toksik olmayan, biyouyumlu ve çevre koruma ajansı (EPA 4A) listesinde yer alan malzeme,
2. İnce partikül boyutu, yüksek yüzey alanı ve mükemmel dağılım,
3. Yüksek katyon değişim kapasitesi,
4. Tek tip, sürekli salım oranlarını korur ve başlangıçta aşırı doz yoktur,
5. Tetiklenmedikçe ve ayarlanabilir deşarj hızları olmadıkça deşarjı engelleyebilir,

6. Sert malzeme işleme sırasında lümeni içindeki aktif maddeyi korur,
7. Aynı anda birden fazla aktif ajanı yükleyebilir,
8. Maliyetli aktif ajanların hacmini azaltır,
9. Tozlar, kremler, jeller, losyonlar ve spreyler gibi birçok biçimde uygulanabilir,
10. Diğer taşıyıcılara kıyasla üstün şarj oranları, hızlı adsorpsiyon oranı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi vardır,
11. Yüksek en-boy oranına, yüksek gözenekliliğe, şişmeyen yapıya, yenilenme yeteneğine ve artırılmış etkinliğe sahiptir,
12. İçerisinde bulundurduğu demir ve bariyer özellikleri sayesinde alev geciktirici özelliği vardır,
13. Geleneksel killere kıyasla, daha iyi fiziksel ve termo-mekanik özellik gösterir.
14. İç ve dış yüzeyi birbirinden farklı pH değerlerine sahiptir. Dış yüzeyi negatif yüklü, pH'ı 6-7 iken, iç yüzey pozitif yüklü ve ph'ı 8.5'un üzerindedir,
15. Doğada yatağı çoktur, kolayca ulaşılabilir ve ucuzdur [56].

HNTs'nin sahip olduğu bu özellikler sayesinde; optik, elektrik ve manyetik alanında, seramikte, enerji depolamada, adsorbsiyonda, atık su arıtımında kullanılır. Bununla birlikte biyolojik (biyomalzemelerde, antimikrobiyel etki, ilaç taşınım sistemlerinde, ten temizleme ajanı, kişisel bakım için nanotüp ve yara bakımında), çevresel (ağır metal gideriminde, gaz ayrımında, boya gideriminde ve pestisit iyileştirmede) ve katalitik (biokataliz ve kemokataliz) uygulamalarında, çimentonun ve polimerlerin mekanik özelliklerini geliştirmek için kullanılır. Polimerlerle nanokompozit malzeme oluşturur [55,56,68].

1.4 Polimer-Kil Nanokompozitler

Polimerler, sahip oldukları işlenme kolaylığı, düşük ağırlık, esneklik gibi özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat saf polimelerin sahip olduğu bazı özellikler diğer malzemlere kıyasla onları dezavantajlı konuma sokmaktadır [69]. Bu dezavantajları bertaraf etme amacıyla bazı nanopartikül malzemeler kullanılmaktadır. Polimerler ile beraber en çok kullanılan nano boyuttaki dolgu malzemelerinin başında killer gelmektedir. Kullanılan kil

mineralleri; saf polimerlerin zayıf özelliklerini iyileştirerek daha güçlü malzemeler üretilmesini sağlar. Bu malzemeler polimer/kil nanokompozit malzemelerdir [70].

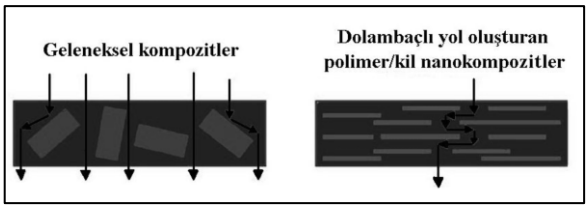
Kil içerisinde bulunan tabakaların partiküllerinin nanoboyutta dağılması için dağıtıcı faz olarak polimerler kullanılır. Bu işlem gerçekleştikten sonra oluşan malzemelere polimer/kil nanokompozit denir [71]. Polimer nanokompozit malzeme hazırlanırken kil tercih edilmesinin nedenleri arasında; kolay işlenebilir olması, yapıya az miktarda ilavesi ile istenilen özellikleri kazandırması ve düşük maliyetli olması gösterilebilir [70].

Polimer-kil nanokompozitlerinde (PCN's) dolgu malzemesi olarak doğal killer ve sentetik tabakalı silikatlar kullanılmaktadır. Polimerik nanokompozitler, dolgu malzemesinin yüksek en-boy oranından ve matris içerisinde nanometre büyüklüğünde dağılmasından dolayı, mekanik, fiziksel, ısıl ve bariyer özellikler bakımından saf polimerler ve diğer kompozitler göre oldukça gelişmişlerdir [72].

Birçok polimer için kil katkısıyla sağlanan iyileştirmenin uygulama veya endüstriyel anlamda kullanılabilir olması ve kimyasal modifikasyonlarla ya da geleneksel katkılarla benzer termal bozunma sıcaklıklarının çok zor elde edilebilir olmasından dolayı kil katkısının termal bozunma sıcaklığını artırması oldukça önemlidir [71].

Genel olarak polimer matrisin kil ile etkileşimi sonucunda oluşan kompozitin süper bir yalıtkan ve kütle transfer bariyeri gibi davranarak termal iyileştirme sağladığı görülmüştür. Kil katkısı, termal kararlılığı arttırarak bozunmanın başladığı sıcaklığın artmasını sağlamaktadır [73].

Polimerlerin gaz ve sıvı geçirgenliği de önemli bir özelliktir. Kil katkısı ile bu özelliklerin azaldığı yapılan çalışmalarda görülmüştür. Özellikle yiyecek paketleme endüstrisinde oksijenin raf ömrünü kısaltan etkisi ve CO_2 içeren içeceklerin gaz içeriğinin azalması gibi birçok sorunun çözümlenmesi gerekmektedir. Kil tabakalarının yüksek en-boy oranına sahip olması polimerlerde killerin bariyer özellik göstermelerini sağlamaktadır. Killerin, kompozitin bariyer özelliklerini iyileştirirken matrisin içerisinde labirent ya da dolambaçlı bir yol oluşturduğu düşünülmektedir. Şekil 1.23'de oluşturulan yollar gösterilmiştir [71].



Şekil 1.23 Killer içerisinde oluşan yollar [71]

Yüksek alan/hacim oranlarına sahip olmaları ve düşük kil konsantrasyonlarında etkileşimin fazla olması sebebiyle kil-polimer nanokompozit (PCN) malzemelerin fiziksel ve mekanik özellikleri araştırılmaya ve geliştirilmeye açık bir alan oluşturmuştur [72].

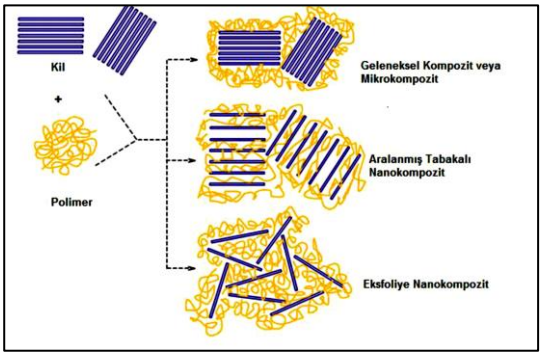
Kil-polimer nanokompozitlerin potansiyel kullanım alanları:

- Otomotiv endüstrisi (yüksek mekanik dayanım sebebiyle; yakıt tanklarında, iç ve dış panellerde, emniyet kemerlerinde)
- İnşaat sektörü (mekanik ve termal dayanım nedeniyle; panellerde, dış cephede, borularda
- Elektronik ve elektrik (iletkenlik, termal özellikleri ve ateşe dayanım nedeniyle; devrelerde, elektrik bileşenlerde)
- Gıda paketleme (düşük gaz geçirgenlikleri, termal ve mekanik dayanım nedeniyle; kutu, şişe vs kaplarda, filmlerde)
- Biyomedikal uygulamalar (Biyouyumluluğu ve mekanik dayanımı sebebiyle; ilaç taşıyıcı sistemler, yapay organ, biyosensörler) [72].

Geleneksel kompozitlerin tersine düşük oranlardaki kil katkısının iyileştirme için yeterli olduğu görülmüstür. Bazı özel uygulamalar için daha hafif bir malzeme olması nedeniyle son yıllarda çeşitli endüstriyel alanlarda polimer/kil nanokompozitleri tercih edilmeye başlamıştır [71].

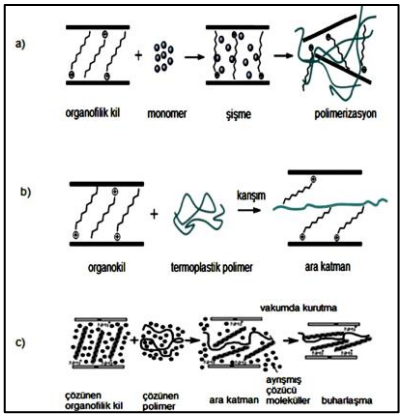
Katmanlı killer bir polimer matrisiyle doldurulduğunda bileşenlerin niteliğine ve işleme koşullarına bağlı olarak geleneksel kompozit veya nanokompozit malzeme oluşabilir. Polimer kil mineralleri içinde dağılamıyorsa geleneksel kompozit malzeme oluşur. Bu kompozitlerin özellikleri mikro partiküllerle güçlendirilmiş polimer kompozitlerin özelliklerine benzerdir. Yapısal olarak birbirinden farklı iki tip polimer-kil nanokompoziti bulunmaktadır. Aralanmış tabakalı yapıdaki polimer kil nanokompozitinde, polimer zinciri kil tabakaları arasındaki boşluklara

dağılmış vaziyettedir. Eksfoliye yapıdaki polimer-kil nanokompozitinde ise nanometre kalınlıktaki silikat tabakaları polimer matrisi içerisinde az ya da çok dağılmış şekildedir. Eksfoliye yapı düzenli veya düzensiz yapıda olabilmektedir. Şekil 1.24'de polimer/kil nanokompozit türleri gösterilmiştir [71-74].



Şekil 1.24 Polimer/kil nanokompozit türleri [73]

Kil-polimer nanokompozitlerin sentezinde; polimer ve kilin özelliklerine bağlı olarak çeşitlenen birçok metot mevcuttur. En çok tercih edilenler ise; yerinde, eriyik ortamda, çözelti ortamında polimerizasyon yöntemleridir. Nanokompozit sentezinde birçok metot olması; termoset veya termoplastik, suda veya organik çözücüde çözünen polimerlerin kullanımını mümkün kılmaktadır [75]. Şekil 1.25'de bu yöntemler gösterilmiştir.

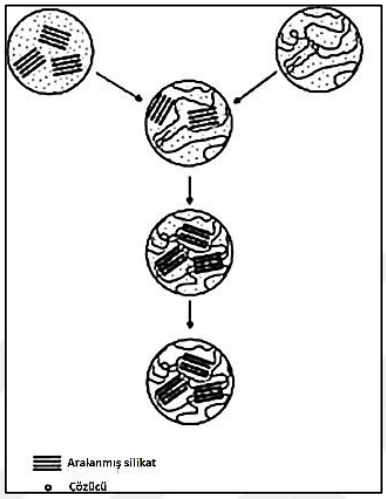


Şekil 1.25 Nanokompozit malzeme sentezleme yöntemleri [76]

1.4.1 Çözelti Ortamında Polimerizasyon Yöntemi

Bu yöntem bir polimer veya ön polimerin çözücü sisteminde çözülebildiği sistemleri içermektedir. Kil tabakaları da aynı çözücü içerisinde dağılmaktadır. Tabakalı silikat öncelikle kloroform ya da toluen gibi bir çözücü içinde şişer ve

polimer zincirleri bu tabakalar arasına girer. Aralanmış tabakalı yapıdaki nanokompozit buharlaştırma ve çöktürme yoluyla çözücünün giderilmesi ile elde edilmektedir. Killer su, aseton gibi çözücülerde kolaylıkla şişebilir. Polimer ve kil tabakaları arasındaki etkileşime bağlı olarak aralanmış tabakalı nanokompozit veya eksfoliye nanokompozit elde edilmektedir [76]. Şekil 1.26'de çözücü döküm metodu gösterilmiştir [1].



Şekil 1.26 Çözelti ortamında polimerizasyon yöntemi [76]

Bu yöntemde polimerin solvent içerisinde çözünmesinde etkili çeşitli parametreler vardır. Bunlar; polimer moleküler ağırlığı, stereokimya, yönlenme, polimer yapısı, bileşim ve konformasyon, çözücü türleri ve katkı maddeleri, çevresel parametreler ve kurutma sıcaklığı, kurutma hızı gibi işleme koşulları, çalkalama ve çözücünün karıştırma frekansıdır [77].

Çözücü döküm yöntemi, çok az polaritesi olan veya hiç polaritesi olmayan polimerlerin katmanlı yapılara eklenmesi için uygun bir yöntemdir ve polimer yönelimli kil interkalasyonlu katmanlara sahip ince filmlerin üretimini kolaylaştırır [1]. Ekstrüzyon ve enjeksiyonla kalıplama prosesleri ile kıyaslandığında fabrikasyon aşamasında herhangi bir özel ekipmana ihtiyacı olmaz ve düşük maliyetli bir yöntemdir [77,78]. Ayrıca eriyik karıştırma proseslerinde genelde meydana gelen liflerde oluşan tahribatlar burada oluşmaz). Eriyik karıştırma ve kalıplama proselerine nazaran, çok iyi bir karışım sağlandığı için polimer ile fiberler arasındaki arayüzey adhezyon kuvveti çok iyidir ve bu sayede fiberlerin dağılımı oldukça gelişmiştir [77]. Ayrıca bu iyi karıştırma özelliği sayesinde oluşan film yapıları homojen bir kalınlık dağılımına sahiptir [77]. Bu

sayede daha iyi fiziksel özelliklere sahip ürünler elde edilir Ancak, bu prosesin bazı kısıtlamaları vardır. Kullanılan organik solventler çevreye ve sağlığa zararlı olabilir [78]. Bu solventlerden kurtulmak için vakum altında bir kurutma işlemi gerçekleştirilir fakat bu da zaman kaybına neden olmaktadır. Ayrıca, bu yöntem sürekli bir proses olmadığı için solvent kazanımı açısından ekstra bir enerji maliyetine neden olmaktadır. Fakat bunlara rağmen birçok araştırmacı performans ve yüksek kaliteli ürün üretiminden dolayı bu yöntemi tercih etmektedir [77].

1.5 Tezin Amacı

Polilaktik asit kullanılarak üretilen birçok malzeme çevre dostudur. Doğada diğer polimer malzemelere göre özellikle petrol bazlı olanlara nazaran daha hızlı bozunmaktadır. Çoğu özelliği de diğer polimerlere göre oldukça avantaj sağlamaktadır, fakat kırılganlığı yüksek bir malzemedir. Bu tezin öncelikli amacı, ülkemizde ve dünyada çok miktarda bulunan biyouyumlu bir yapıdaki halloysit kilinin PLA'ya katılarak bu kırılgan özelliğini iyileştirmektir. Tezin diğer amacı ise; ülkemizde genelde seramik alanında kullanılan halloysit kilinin gıda ambalajlama paketi üretiminde kulllanılmasıdır. Ayrıca son zamanlarda artan çevre kirliliğini önlemek amacıyla doğada daha kısa sürede yok olabilen biyobozunur gıda ambaj malzemesinin üretimidir.

1.6 Hipotez

Dünya'da artan nüfus ile birlikte çevre kirliliği de günden güne artmaktadır. Bu kirliliğin artmasına sebep olan birçok etmen vardır. Bunlardan biri ise doğada uzun sürelerde yok olabilen, petrol türevli plasitklerin kullanımıdır. Bunun azaltılabilmesi için doğal kaynaklardan üretilen plastiklerin kullanımına yönelim artmıştır. PLA gibi doğal kaynaklardan plastikler üretilmesi tercih edilmiştir. Fakat PLA'nın kullanım alanlarının arttırılabilmesi için sahip olduğu bazı özelliklerin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla HNTs kullanılabilmektedir.

Yer altı kaynakları bakımından zengin olan Türkiye 'de HNTs yatakları bulunmaktadır. Çıkan HNTs'lerin PLA gibi malzemelerin çekme dayanım özelliklerinin geliştirilmesinde değerlendirelebilmesi bu killer için yeni bir kullanım alanı oluşturacaktır.

Bu çalışmada Türkiye'de Çanakkale bölgesinden iki farklı yataktan alınan HNTs killerinin saflaştırılması ve modifikasyon işlemi yapılacak, daha sonra modifiye edilmiş kil belli oranlarda PLA'ya katılarak film üretimi gerçekleştirilecektir.

Film üretimi yapılmadan önce killerde demir oksit oranları düşürülecek ve PLA ile daha kuvvetli bağlar yapabilmesi için yüzeyleri modifiye edilecektir. Daha sonra filmler üretilecektir. Üretilen filmlerin kimyasal bağ yapısı, morfolojik yapısı ve çekme dayanımı incelenecektir.

2
DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1 Deneysel Çalışmalar

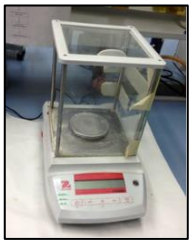
2.1.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada Halloysit kilinin saflaştırılmasında ve modifikasyonunda, PLA/HNTs filmlerinin sentezlenmesinde kullanılan kimyasallar verilmiştir.

- Halloysit: Çanakkale'nin 2 farklı bölgesinden alınmış olup, içerisinde bulunan oksitlerin oranları birbirinden farklıdır (HNT-1 ve HNT-3)
- Polilaktik asit: GEMApolimer'den temin edilmiştir. LX175 kodlu PLA, kristal, beyaz pellet şeklindedir. İçerisinde %96 oranında L- ve %4 oranında D- izomeri bulunmaktadır. Yoğunluğu 1.24 g/cm3 olup, erime sıcaklığı 155 °C ve camsı geçis sıcaklığı 60 °C'dir.
- Okzalik Asit: Liç reaktifi. Okzalik asit dihidrat, molekül ağırlığı= 126.07 g/mol, Carlo Erba.
- Hidrojen Peroksit: H_2O_2, %35 saflıkta, Merck.
- Sodyum hidroksit: NaOH, Granüllü, %99 saflıkta, molekül ağırlığı=40 g/mol ve yoğunluğu= 2.13 g/cm^3, Düzey Lab.
- Polietilen glikol: PEG plastikleştirici, molekül ağırlığı=400, Sigma-Aldrich.
- Kloroform: Çözücü, Merck.
- Distile su

2.1.2 Deneysel Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Tüm tartımlar OHAUS AB-0066-K marka terazi ile alınmıştır. Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



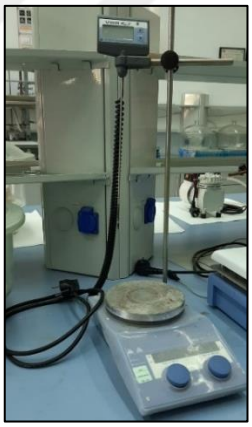
Şekil 2.1 OHAUS AB-0066-K marka terazi

HNTs killerinin saflaştırılmasından ve modifikasyonundan sonra kurutmada, PLA/HNTs filmlerinin sentezlenmesinden önce hammeddelerin nemini ve PLA/HNTs filmlerinde solvent gidermek için MMM Grup Ecocell marka etüv kullanılmıştır. Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



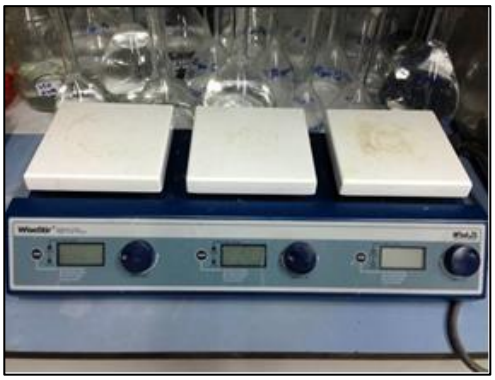
Şekil 2.2 MMM Grup Ecocell marka etüv

HNTs killerinin saflaştırılma işleminde IKA C MAG HS 7 ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ve VWR marka dijital termometre kullanılmıştır. Şekil 2.3 'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3 IKA C MAG HS 7 ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ve VWR marka dijital termometre

HNTs killerinin H_2O_2 ve NaOH ile modifikasyonunda, PLA/HNTs filmlerinin hazırlanmasında WiseStir SMHS-3 marka manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Şekil 2.4'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4 WiseStir SMHS-3 marka manyetik karıştırıcı

HNTs killerinin santrifüj işlemi, 5000 rpm'de 15 dk. boyunca ELEKTRO-MAG-M 415 P marka santrifüj cihazı kullanılarak yapılmıştır. Şekil 2.5'de gösterilmiştir.



Şekil 2.5 ELEKTRO-MAG-M 415 P marka santrifüj cihazı

HNTs killerinin modifikasyonu işleminde killerin vakumlu ortamda kurutulması, vakum pompası ve EV 018 vakumlu fırın ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.6'da gösterilmiştir



Şekil 2.6 Vakum pompası ve EV 018 vakumlu fırın

Saflaştırılmış ve modifiye edilmiş kil numunelerinin partiküllerinin homojen bir hale getirilebilmesi, partikül boyutlarının biraz daha küçültülüp PLA içersinde

daha iyi dağılabilmesi ve hazırlanan killerin analiziçin hazırlanmasında porselen havanda mekanik şekilde öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



Şekil 2.7 Porselen havam

PLA/HNTs filmlerinin hazırlanmasında BANDELIN SONOPULS marka ultrasonic prob kullanılmıştır. Şekil 2.8 'de gösterilmiştir.



Şekil 2.8 BANDELIN SONOPULS marka ultrasonic prob

2.1.3 Deneysel Çalışmalarda Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar

FT-IR yöntemi, kızıl ötesi ışınlarının absorbsiyonu ile yapıyı oluşturan kimyasal bağların titreşimlerinin ölçülmesi esasına dayanır. Kızıl ötesi radyasyonu kimyasal bağların gerilme ve bükülme gibi hareketleri ile absorbe edilir. Titreşimlerdeki bu değişiklikler spektral piklerin oluşmasını sağlar [79]. Burada ayırt edici nokta, yapıdaki fonsiyonel grupların her birinin titreşimi ve spektrumunun kendine özgü oluşudur. Elektromanyetik ışıma dizisinde 14000 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} arası kızılötesi bölgesi olarak kabul edilir ve bu bölge; yakın dalga boylu kızıl ötesi (4000∼14000 cm^{-1}), orta dalga boylu kızıl ötesi (400∼4000 cm^{-1}) ve uzak dalga boylu kızıl ötesi (4∼400 cm^{-1}) olmak üzere üç ana bölgeye ayrılır. Orta dalga boylu bölge, aynı

zamanda görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasında kabul edilir ve cihaz bu aralıkta analizi gerçekleştirir [79]. Sentezlenen numunelerin fonksiyonel bağ grup özellikleri Perkin Elmer Spectrum One marka FT-IR cihazı ile incelenmiştir. Numunelerin FTIR spektrumları 4000-650 cm^{-1} dalga boyu arasında kaydedilmiştir. Şekil 2.9' da gösterilmiştir.



Şekil 2.9 Perkin Elmer Spectrum One marka FT-IR

XRF çalışma prensibi; Temel olarak eğer atom yüksek enerjili bir X-ışını fotonu düşürülecek olursa atomdan fotoelektronlar kopartılacaktır. Bu koşulda atomun yörüngelerinde bir ya da daha fazla elektron boşlukları oluşacak ve kararsız olan atom dış yörüngelerdeki elektronların boşlukları doldurması ile kararlı duruma gelecektir. Fakat her bir elektron boşluğu doldurmada atom orbital enerji farkı ile orantılı bir foton yayınlayacaktır. Bu karakteristik foton enerjiler algılana rak kimyasal kompozisyon nitel ve nicel olarak hesaplanabilir. Toprak malzemeleri (örneğin, doğal kayalar), ışığın davranışını birçok karmaşık şekilde etkileyen oldukça değişken bileşimlerde ve yapılarda çeşitli temel minerallerden oluşur, bu elementlerin tanımlanması, X-ışını yöntemleri (örneğin, XRF) aracılığıyla hayati derecede mümkündür [80]. HNTs killerinin saf ve saflaştırma işleminden sonra içerisinde bulunan oksitlerin miktarı Panalytical MiniPA14 marka XRF cihazı ile belirlenmiştir. Şekil 2.10'da gösterilmiştir.



Şekil 2.10 Panalytical MiniPA14 marka XRF

Katıların kristal yapısı, yapıyı oluşturan atom ve moleküllerin o katı maddeye özel bir biçimde biraraya gelmesi ile oluşmaktadır. X Işını kırınımıyla bu geometrik düzlemdeki biraraya gelişi inceleyen ilk kişi Max Van Laue' dir. XRD cihazında işlem, her bir kristal fazın X ışınlarını karakteristik farklarla kırması esasına dayanmaktadır. Bu kırınımlar o fazın parmak izidir. XRD' nin analiz sırasında numunenin tahrip olmaması, analiz sonrası numunenin tekrar kullanılabilmesi, çok küçük miktarlarda numunenin bile analiz edilebiliyor oluşu gibi avantajları bulunmaktadır. X ışınlarının dalga boylarının atomik düzeyde oluşu, bu tekniği yapısal araştırmalarda kullanılabilir kılmaktadır. Katı malzemeleri incelemede kullanılan X ışınlarının dalga boylarının yaklaşık 0,5 Å - 2,5 Å arasında değiştiği bilinmektedir. Bu teknikte analizi yapılacak numunenin küçük ve homojen tane boyutuna öğütülmesi gerekmektedir. Katı ve bütün yüzeylerin ise düz olmaları gerekmektedir [81,82]. X ışınlarının kristal yapıdaki kırılımının açıklanmasında Bragg Kanunu kullanılır (2.1).

$$n\lambda = 2\, dsin\theta$$

Burada n maxsimum kırınım sayısı (birimsiz), λ dalga boyu (nm), d atomlar arası uzaklık (nm), 2θ ise gelme ve yansıma açısının toplamıdır (derece).

XRD ile kristal yapıyı ve yapının saflığını belirleme, kristalin doğrultusunu ve örgü sabitini tayin etme işlemleri kısa sürede gerçekleştirilmektedir. Mineral ve kayaçların tanımlanmasında, metal analizlerinde, seramik, polimer, ince film kompozisyonu tayinlerinde, safsızlıkların tespitinde bu analiz kullanılabilmektedir.

Scherrer eşitliği (2.2) kullanılarak analizden elde edilen veriler yardımıyla partikül büyüklüğü hesaplanabilmektedir.

$$\tau = \frac{K \times \lambda}{\beta \times cos\theta} \qquad (2.2)$$

Bu eşitlikte τ ortalama tanecik boyutu, K boyutsuz şekil faktörü, λ dalga boyu, β maksimum yoğunluğun yarısı (2θ olarak da kullanılabilir), θ ise Bragg açısıdır.

HNTs killerinin kristal yapı analizi oda sıcaklığında Philips Panalytical X'Pert-Pro marka XRD cihazında yapılmıştır. Analiz edilen numunelerin XRD diyagramları

CuKα radyasyonu (λ = 0.15406 nm), 45 kV ve 40 mA kullanılarak 0–2° arasında değişen difraksiyon açılarında kaydedilmiştir. Şekil 2.11'de gösterilmiştir.

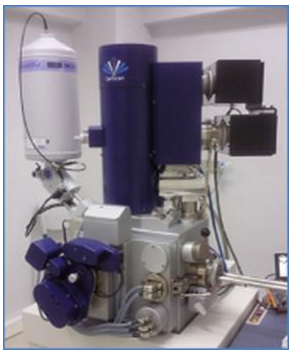


Şekil 2.11 sıcaklığında Philips Panalytical X'Pert-Pro marka XRD

Cihaz ilk kez 1935 yılında Max Knoll tarafından üretilmiş olup; 1965 yılında ilk kez ticari anlamda üretilip, piyasaya sunulmuştur. Cihaz, yüksek çözünürlüklü resim oluşturmak için vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromanyetik lenslerle inceltilen elektron demeti ile incelenecek malzemeyi analiz etme prensibine dayanır. Çözme gücünün, çözme derinliğinin ve büyütme imkânının yüksekliği en önemli avantajları arasında yer alırken; yüksek ilk kurulum maliyeti ve bakım masrafları, iletken numuneye ihtiyaç duyması dolayısıyla yapılan altın kaplama işleminin maliyeti ve vakum ortamı gerektirmesi gibi dezavantajlara da sahiptir [83].

SEM cihazında dar bir elektron demeti numune yüzeyine taranır gibi gönderilir. Bunun sonucunda yüzeyden salınan ikincil elektronlar ve geri yayılan elektronlar sayesinde yüzey yapısı belirlenir. SEM görüntülerinin çözünürlüğü 1 nm' den daha yüksektir. Yüzey morfolojisi hakkında yönü değiştirilmiş sinyaller sayesinde bilgi sahibi olunmasını sağlar. İkincil elektronların görüntülerinin izlenebilmesi, geri yansıtılan elektronlarınkinden genellikle daha zordur [83].

Yapılan karakterizasyon çalışmasında; CamScan- Apollo 300 cihazı kullanılmıştır. Şekil 2.12'de gösterilmiştir.



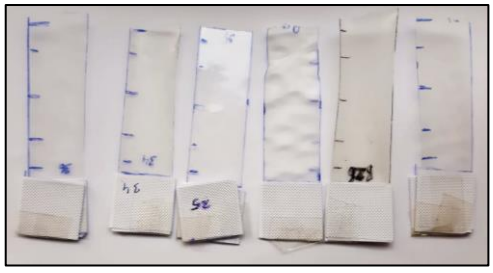
Şekil 2.12 CamScan- Apollo 300 SEM

ZwickiLine, çok çeşitli malzeme ve bileşenler için güçlü, esnek ve uygun maliyetli bir test çözümüdür. Bu test makinesi, araştırma ve geliştirmenin yanı sıra rutin kalite güvence testleri için idealdir. Çok çeşitli donanım seçenekleri, zwickiLine'ın plastikler, elastomerler, metaller, kompozitler, kâğıt, karton, tekstiller, köpükler, gıda ürünleri ve tıp mühendisliği ve ilaç endüstrisi bileşenleri üzerindeki testler için kullanılmasını sağlar [84]. PLA/HNTs filmlerinin çekme dayanım testleri Universal test makinesi (Zwick Z250Allround) ile test hızı 0.5 mm/s ile ASTM D882-18 standardına uygun olarak yapılmıştır. Şekil 2.13'de gösterilmiştir.



Şekil 2.13 Universal test makinesi (Zwick Z250Allround)

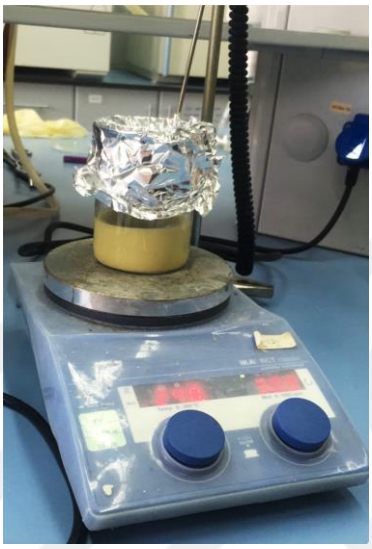
Numuneler 10x2 cm boyutunda kesilip test edilmiştir. Şekil 2.14 'de hösterilmiştir.



Şekil 2.14 Çekme testi için numune hazırlığı

2.1.4 Halloysitin Saflaştırılması

Demir oksit oranı yüksek olan halloysit (HNT-1) liç metodu kullanılarak saflaştırılmıştır. Bu metotta, katı/sıvı oranı %10 olacak şekilde; HNT-1, 1 M okzalik asit çözeltisi içerisinde 300 rpm karıştırma hızında, 80 °C sıcaklıkta ve 2.5 saatt manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Saflaştırma işlemi Şekil 2.15'de gösterilmiştir.



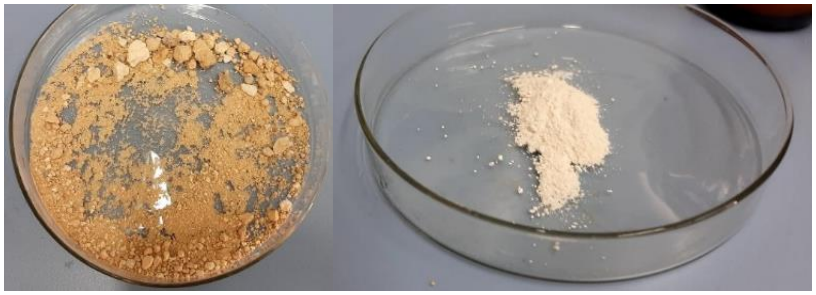
Şekil 2.15 Saflaştırma işlemi

Daha sonra elde edilen çözelti filtre edilmiş ve ph'ı 3 olana kadar saf su ile yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra oda sıcaklığında kurutulmuştur. Şekil 2.16'de gösterilmiştir.



Şekil 2.16 Yıkama işlemi

Böylece düşük demir oksit içerikli HNT-2 elde edilmiştir. Şekil 2.17'de gösterilmiştir [64-67].



Şekil 2.17 HNT-1 ve HNT-2

2.1.5 Halloysitin Modifikasyonu

Halloysit kilinin modifikasyonu amacıyla düşük miktarda demir oksit içeren ve farklı yataklardan çıkartılan HNT-2 ve HNT-3 killeri kullanılmıştır. 30-gram halloysit kili (HNT-2 ve HNT-3), 200 ml %30'luk H_2O_2 çözeltisinde 1 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışım ultrasonik prob kullanılarak 10 dakika boyunca homojenize hale getirilmiştir. Elde edilen karışıma daha sonra 5000 rpm'de 15 dakika santrifüj işlemi uygulanmıştır. Katı faz sıvı fazdan ayrıldıktan sonra ilk olarak 110 °C 12 saat etüvde daha sonra 60 °C 10 saat vakum etüvünde kurutulmuştur. Kurutulan numunelerden 2 gram HNTs kili alınarak 100 ml distile suda çözülmüş, çözeltiye 0.058 gram NaOH eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda 24 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Elde edilen bu çözelti 5000 rpm karıştırma hızında 15 dakika santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Şekil 2.18'de gösterilmiştir.

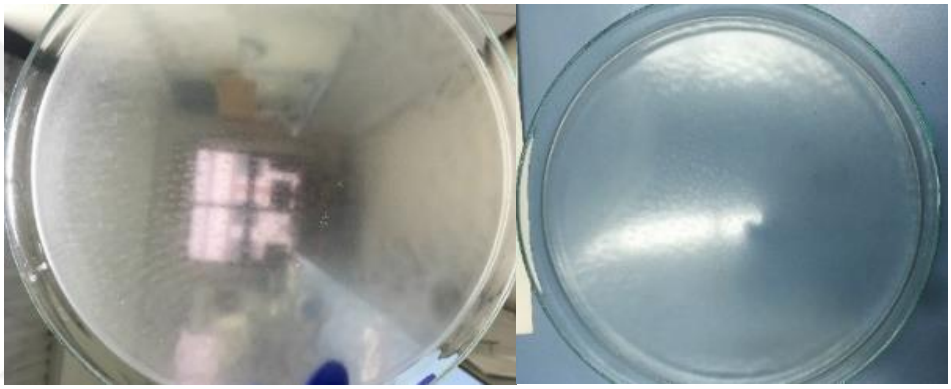


Şekil 2.18 Santrifüj işlemi

Katı faz sıvı fazdan ayrıldıktan sonra distile su ile yıkama işlemi uygulanmış ve ph 7 olarak ayarlanmıştır. Hazırlanan bu numuneler ilk olarak 110 °C 12 saat etüvde ve daha sonra 60 °C 10 saat vakumlu etüvde kurutularak, HNT-4 ve HNT-5 killeri elde edilmiştir [85].

2.1.6 PLA/HNTS Biyonanokompozit Filmlerin Sentezlenmesi

PLA/HNTs biyonanokompozit filmlerinin sentezlenmesi amacıyla 4,25-gram Polilaktik asit (PLA), 85 ml kloroform içerisinde 500 rpm hızda 3 saat manyetik karıştırıcıda çözülmüştür. Daha sonra içerisine farklı konsantrasyonlar da (%2,5, 5 ve 10) HNTs ve 0,5-gram PEG eklenerek 1 saat, 760 rpm hızda manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elde edilen bu çözelti %45 şiddette, 20 dakika boyunca ultrasonik prob ilehomojenize edilmiş ve 10 dakika boyunca oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Daha sonra bu karışımm 20 cm çapındaki petri kabına dökülüp ve 30 °C' de, 72 saat inkübatörde kurutulmaya bırakılmıştır. Petri kabında kuruyan filmler Şekil 2.19'da gösterilmiştir.



Şekil 2.19 Petri kabında kuruyan filmler

Kuruyan filmler 10 dakika soğuk su içerisinde bekletildikten sonra, petri kabından sıyrıldı. Şekil 2.20'de gösterilmiştir.



Şekil 2.20 Petri kabından sıyrılan ve soğuk su içerisinde bekletilen filmler

HNT-4 ve HNT-5 killeri her bir konsantrasyonda ayrı ayrı olmak üzere ve HNTs katkısı olmadan PLA için bu işlem tekrarlanmıştır [13,86, 87]. Saf PLA'ya % 2.5,

5 ve 10 oranlarında HNT-4 ve HNT-5 katılarak elde edilen filmler Tablo 2.1'de gösterilmiştir.

Tablo 2.1 Sentezlenen filmlerin içerikleri

FİLM	0%	2.5%	5%	10%	Kil Çeşidi
BPH35	X				SAF PLA
BPH 26			X		HNT-5
BPH 32			X		HNT-4
BPH 33				X	HNT-5
BPH 34				X	HNT-4
BPH 36		X			HNT-5
BPH 37		X			HNT-4

3
DENEYSEL SONUÇLAR

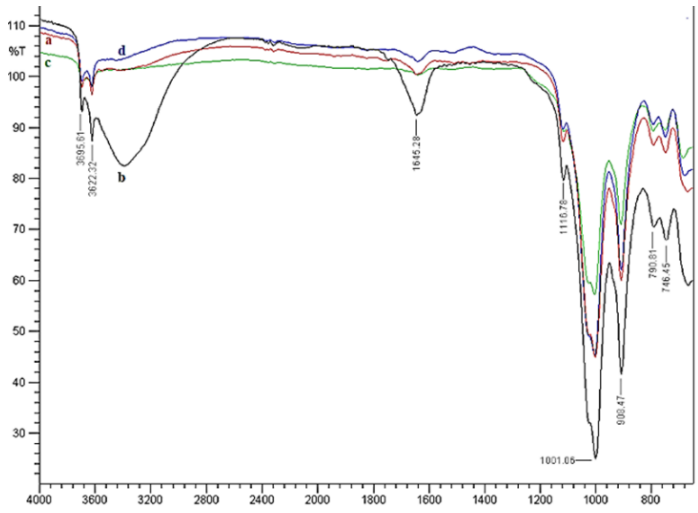
3.1 Hammaddelerin ve Ürünlerin Karakterizasyon Sonuçları

Deneysel çalışmada kullannılan HNTs'lerin saflaştırıldıktan ve modfikasyonu yapıldıktan sonra XRD, XRF ve FT-IR analizleri yapılmıştır. Daha sonra belli oranlarada HNTs katıkılı ve HNTs katkısız filmlerin FT-IR, SEM ve çekme testi analizleri yapılmıştır.

3.1.1 HNTs'lerin FT-IR Analizleri

Saflaştırılmış ve modifiye edilmiş HNT killerinin FT-IR analizleri ile moleküller arasındaki bağlar tespit edilmiştir.

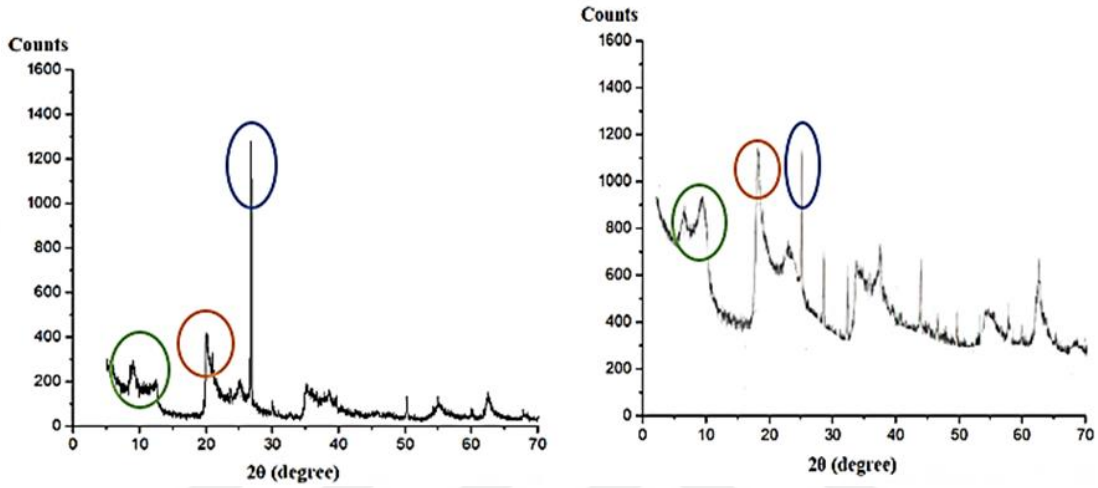
HNT killerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde 3699.61 ve 3620.32 cm^{-1}'deki pikler karakteristik OH gerilmelerine karşılık gelmektedir. 1645.28 cm^{-1}'deki pik H-O-H deformasyonuna bağlıdır. HNTs killerinin FT-IR analizleri yapılmıştır. Elde edilen FT-IR absorpsiyon bantları Şekil 3.1'de verilmiştir. Hidroksil gruplarının O-H eğilme titreşimlerini 908.47 cm-1'deki pik , Si–O düzlem içi gerilme bantlarını ise 1001.05 cm-1'de pik ve 1116.78 cm-1'de ki pik Si-O gerilmesini ifade etmektedir. Yüzey hidroksil gruplarının Al-OH titreşimleri 746.45 ve 790.91 cm-1'de gözlenmektedir [88-89]. Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 a) HNT-1 ve HNT-3, b) HNT-2, c) HNT-4 ve d) HNT-5 killerinin FT-IR spektrumları

3.1.2 HNTs'lerin XRD Analizleri

Herhangi bir saflaştırma ya da modifikasyon işlemine uğramamış halloysitin XRD modeli Şekil 3'te gösterilmiştir. HNT'lerin (HNT-1 ve HNT-3) XRD modeli, halloysitin 10 A°'de karakteristik bazal tepe noktalarını gösterilmiştir. Ayrıca, kaolinit de 12,43°'de ortaya çıkmıştır. Gösterilen pikler ise; kuvars, hematit, kaolinit ve meta halloysittir [90,91]. Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



a b

Şekil 3.2 a) HNT-1 ve b) HNT-3'ün XRD görüntüleri

3.1.3 HNTs'lerin XRF Analizleri

Saflaştırılmış ve saflaştırılmamış HNT'lerin XRF analiz sonuçları Tablo 3.1'de verilmiştir. HNT'lerin bileşimleri literature ile benzerlik göstermektedir. SiO_2 ve Fe_2O_3 yüzdeleri, HNT-1 ve HNT-3'ün arasında çıkarıldığı bölgelerden dolayı farklılıklar gözlemlenmiştir. Ayrıca, HNT'lerin (HNT-2) XRF sonucu, HNT'lerin (HNT-1) liç reaktifi ile içerisinde bulunan SiO_2, Al_2O_3 ve Fe_2O_3 yüzdesinde azalmaya neden olduğunu göstermiştir [88-89].

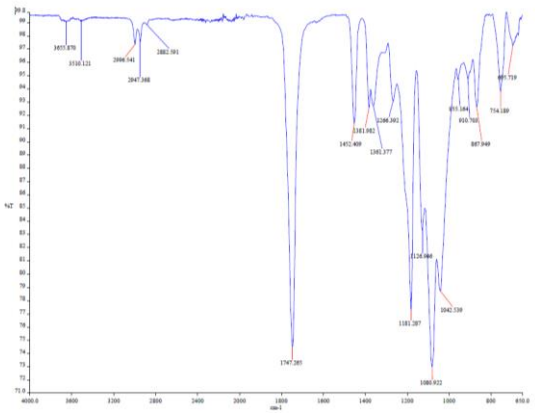
Tablo 3.1 Saflaştırılmış ve saflaştırılmamış HNT'lerin XRF analiz sonuçları

	HNT-1	HNT-2	HNT-3
SiO_2	60,23	53,07	42,80
Al_2O_3	32,81	21,87	38,81
Fe_2O_3	4,17	1,60	0,88
CaO	0,62	0,58	0,08
MgO	0,53	0,58	0,16
TiO_2	0,48	-	-
K_2O	0,36	0,28	0,01
As_2O_3	0,23	0,30	-
SO_3	0,19	0,60	-
P_2O_5	0,16	-	1,31
Na_2O	0,12	0,25	0,04
Cl^-	0,06	0,019	-
LOI	0,044	14,59	15,65

3.1.4 Filmlerin FT-IR Analizi

PLA/PEG ve HNTs katkılı PLA/PEG fimlerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde sırasıyla 1746, 2995, 2946 ve 1080 cm^{-1}'de karakteristik C=O, $–CH_3$ asimetrik, $–CH_3$ simetrik ve C–O gerilme frekansları görülmektedir. $–CH_3$ asimetrik ve $–CH_3$ simetrik için bükülme frekansları sırasıyla 1452 ve 1361 cm^{-1} bant aralıklarında görülmektedir. Terminal hidroksil grubuna karşılık gelen PEG için 3446 cm^{-1}'de geniş bir pik gözlemlenmiştir. PLA/PEG ve PLA/PEG nanokompozit, bozulmamış

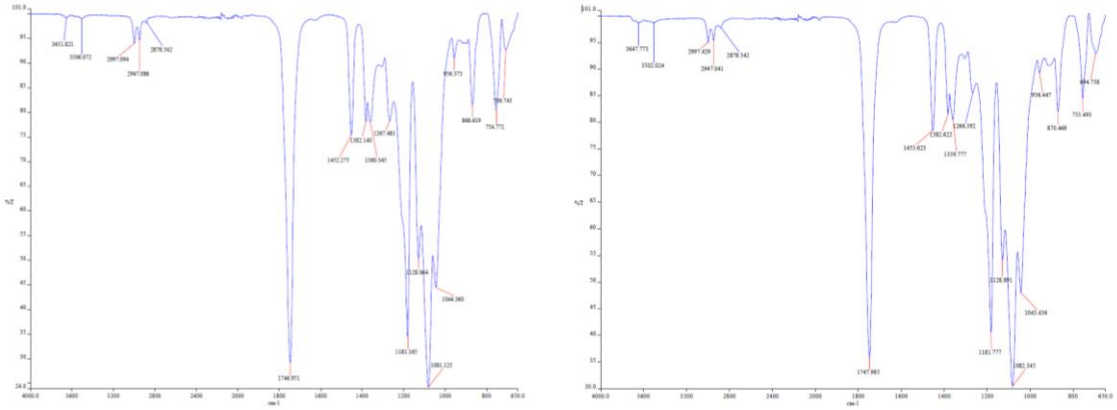
PLA ile hemen hemen aynı absorpsiyon piklerini göstermiştir [92]. Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



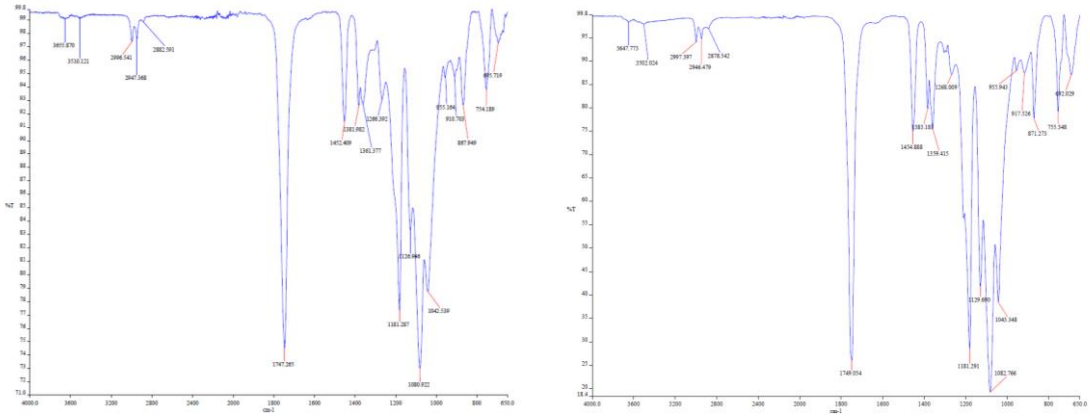
Şekil 3.3 Saf PLA/PEG'den üretilen BPH 35 filmin FT-IR görüntüsü

HNT'lerin kızılötesi eğrisi, iki tip —OH'nin absorpsiyon tepe noktaları olan 3600–3800 cm^{-1} aralığında iki absorpsiyon tepe noktasını gösterir. Farklı —OH türleri için absorpsiyon tepe noktalarının konumları da farklıdır: harici hidroksil absorpsiyon tepe noktası 3621 cm^{-1}'dir ve dahili hidroksil absorpsiyon tepe noktası 3695 cm^{-1}'dir.

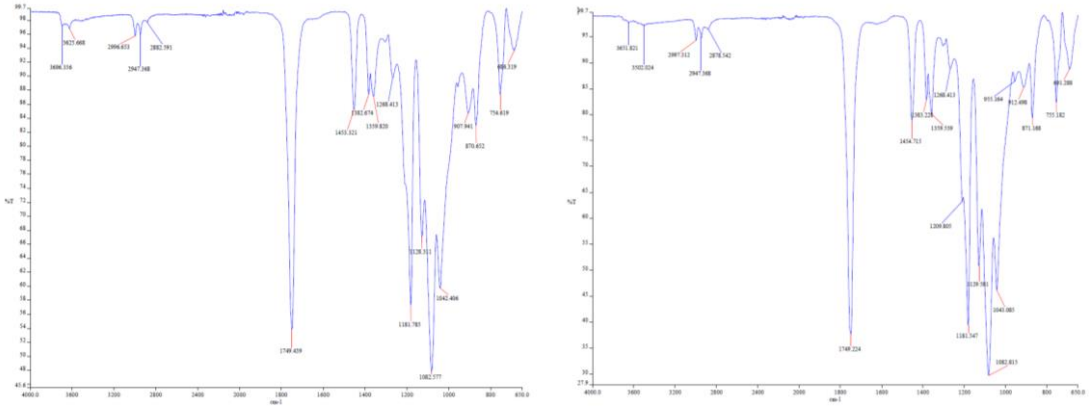
PEG'nin kızılötesi spektrumu, —OH'nin karakteristik kızılötesi absorpsiyon piklerini 3655 ve 1747 cm^{-1}' de ortaya çıktığını gösterir. 2888 ve 1452 cm^{-1}' deki absorpsiyon pikleri, metilendeki C—H bağının sırasıyla gerilme ve bükülme titreşim pikleri karşılık gelir. —CH_2'nin sallanan titreşim piki 1381 cm^{-1}'dir. Bununla birlikte, PEG/HNT'lerin kızılötesi spektrumunda, HNT'ler üzerindeki hidroksil gruplarının ve dahili hidroksil gruplarının gerilme titreşim tepe noktaları sırasıyla 3510 cm^{-1} ve 3655 cm^{-1}'de görünür. Aynı zamanda, PEG'deki C—H bağının bir gerilme titreşimi ve eğilme titreşim piki 2882 cm^{-1} ve 1452 cm^{-1}'de ortaya çıkar. Bu durum, süpersonik titreşimin ve dinamik dağılımın, PEG ve HNT'ler arasında verimli bir karışım sağladığını göstermektedir [92].



Şekil 3.4 %2,5 oranında kil katkılı BPH 36 ve BPH 37 filmlerinin FT-IR görüntüleri



Şekil 3.5 %5 oranında kil katkılı BPH 36 ve BPH 37 filmlerinin FT-IR görüntüleri

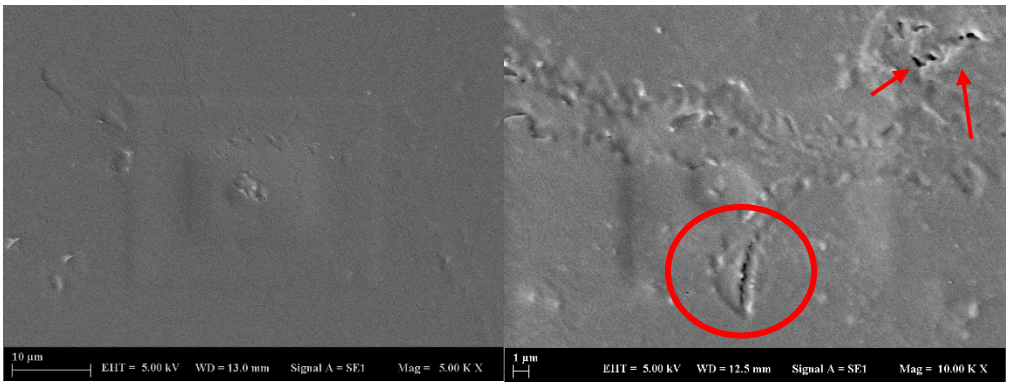


Şekil 3.6 %10 oranında kil katkılı BPH 36 ve BPH 37 filmlerinin FT-IR görüntüleri

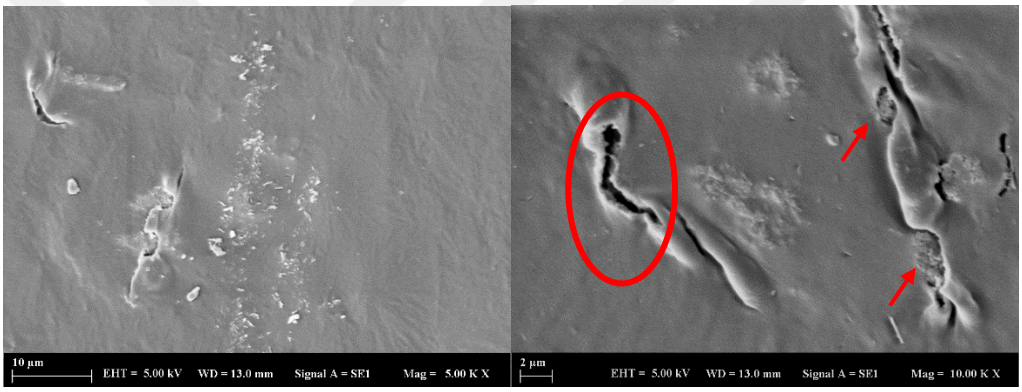
3.1.5 Filmlerin SEM Analizi

Bu çalışma %5 HNT-4 ve HNT-5 kil katkılı filmlerin, yüzey morfolojisini belirlemek amacıyla SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. BPH-26 ve BPH-32 numaralı filmlerin

altınla kaplanıp iletken hale getirildikten sonra 5000 ve 10000 büyütme SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. SEM analiz sonuçları Şekil 3.7 ve 3.8'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7 HNT-4'ten elde edilen BPH 32 filminin 5k ve 10k SEM analizi



Şekil 3.8 HNT-5' den elde edilen BPH 26 filminin 5k ve 10k SEM analizi

%5 oranında HNT-4 ve HNT-5'in PLA içerisindeki dağılımı SEM analizi ile belirlenmiştir. Her iki kilinde PLA içerisinde dağılımında 'boşluklar' oluştuğu gözlemlenmektedir. Bu durum, HNT'ler ve PLA arasındaki etkileşimin, %5 w/w HNT konsantrasyonunda yeterince güçlü olduğunu gösterir. Ayrıca HNT-5 ile elde edilen filmde de kil aglomerasyonu görülmektedir [13,93].

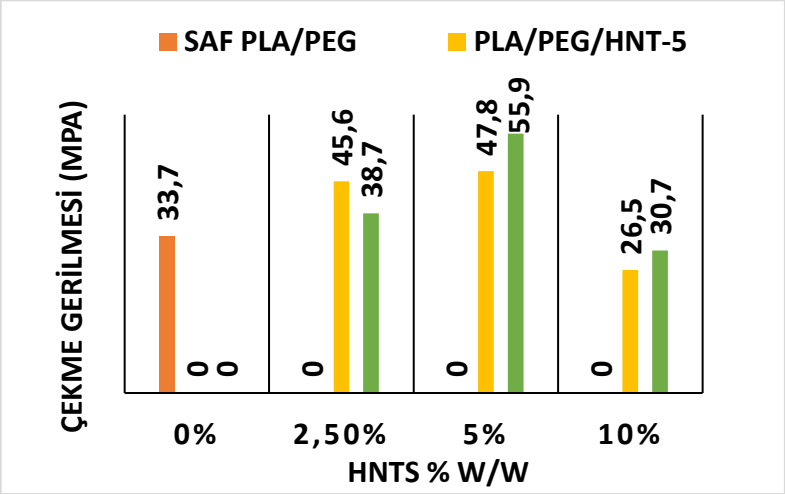
3.1.6 Filmlerin Çekme Testi Analizi

PLA/PEG ve PLA/PEG/HNTs filmlerinin ASTDM-882 standardına uygun olarak yapılan çekme testinin sonuçları Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2 Filmlerin çekme gerilmesi

FİLM	ÇEKME GERİLMESİ
BPH 26	47.8 MPa
BPH 32	55.9 MPa
BPH 33	26.5 MPa
BPH 34	30.7 MPa
BPH 35	33.7 MPa
BPH 36	45.6 MPa
BPH 37	38.7 MPa

Filmlerin çekme gerilimleri grafiği incelendiği zaman %5 kil katkısının saf PLA ile üretilen filme göre en yüksek değere ulaştığı görülmüştür. %2,5 kil katkı oranında da çekme geriliminin arttığı gözlemlenmiştir. Fakat kil katkısı belli bir orandan daha fazla olduğunda çekme özelliklerinin saf PLA'ya göre düştüğü, %10 kil katkılı filmlerin dayanımının daha düşük olduğu görülmüştür. Şekil 3.9 'da saf PLA, HNT-4 ve HNT-5'in değişik oranlarda katılmasıyla elde edilen filmlerin çekme dayanım sonuçları verilmiştir.



Şekil 3.9 Saf PLA, HNT-4 ve HNT-5'in değişik oranlarda katılmasıyla elde edilen filmlerin çekme dayanım sonuçları

Şekil 3.9 incelendiği zaman HNT-4 ve HNT-5'in kil katkı oranlarının aynı olması durumunda filmin çekme dayanım özelliğin gelişmesine eş değer oranda etki yapmadığı gözlemlenmiştir. HNT-4 katkılı filmlerin saf PLA'ya göre çekme dayanımları; %2,5 kil katkısında % 14, %5 kil katkısında % 65 artmış, %10 kil katkısında % 9 azalmıştır. HNT-5 katkılı filmlerin saf PLA'ya göre çekme dayanımları; %2,5 kil katkısında % 35, %5 kil katkısında % 41 artmış, %10 kil katkısında % 21 azalmıştır.

4
SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1 Sonuçlar ve Tartışma

Bu tezin amacı; halloysit killerinin kullanım alanını genişletilerek, PLA'ya katılarak mekanik özelliklerini geliştirip, biyouyumlu, çevre dostu film üretmektir.

Bu çalışmada Çanakkale'de iki farklı yataktan çıkarılan halloysit killerinin öncelikle XRD analizi yapılarak morfolojik özellikleri belirlenmiştir. Hamamddelerin karakteristik yapıları birbirine benzerdir. Daha sonra, XRF analizi yapılmış ve demir oksit oranları belirlenmiştir. Demir oksit zararlı bir malzeme olduğu için killerde %1,5'tan az olması hedeflenmiştir. HNT-3 kilinin çıkarılan yağından kaynaklı bu oran %0,88 olduğu için herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmamıştır. Fakat HNT-1 kilinde bu oran %4,17 olduğu için okzalik asit liç reaktifi ile demir oksit giderimi yapılmıştır. %75 oranında bir giderim yapılarak HNT-2 hammaddesi elde edilmiştir. Bu killerin PLA ile daha fazla bağ kurabilmesi için killer modifiye edilmiştir. Modifiye edilen ve saflaştırılan ham killerin bağ gruplarında herhangi bir değişiklik olup olmadığını gözlemlemek için FT-IR analizi yapılmış ve sonuç olarak benzer özellikler çıkmıştır. Killer arasında bir farklılık görülmemiştir.

PLA'nın mekanik özelliklerini geliştirmek için hem modifiye edilen killer hem de PEG katılmıştır. Bu filmlerin hem FT-IR hem SEM hem de çekme testi analizleri yapılmıştır.

Üretilen PLA/PEG ve PLA/PEG/HNTs filmlerinin yapılarının birbirleriyle ve literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür. Halloysitin karakteristik pikleri 3655, 1747 ve 1042 cm^{-1} bant aralıklarında görülürken, PEG'nin karakteristik pikleri 2882, 1452 ve 1361 cm^{-1} bant aralıklarındadır. PEG tarafından modifiye edilen halloysit, hem halloysit hem de PEG'nin karakteristik piklerine sahiptir. Bu, suyla durulandıktan sonra bile halloysitin yüzeyinde bir miktar PEG olduğunu gösterir.

Filmlerin SEM görüntülerine bakıldığı zaman çatlaklar görülmektedir. Sadece HNT-5'ten elde edilen filmde kilin topaklar halinde kaldığı yeterince dağılmadığı gözlenir.

Çekme testi sonuçlarında ise kil katkısının PEG'den daha fazla iyileştirme yaptığı gözlemlenmiştir. Fakat bu iyileşme kil katkısının yüzdesine bağlı olarak değişmektedir. %5 kil katkısı iki farklı kil içinde en iyi sonucu vermekte olup %10 kil katkısı ise tam tersi etki yapmaktadır.

Bu tez çalışmasında liç reaktifi ile HNTs'de demir oksit başarıyla giderilmiştir. HNTs katkısının belli bir oranda PLA'nın çekme dayanım özelliklerini iyileştirdiği görülmüştür.

Bu çalışmanın devamında; liç reaktifinin kil yapısına etkisi, kil yüzdesinin çekme dayanımına etkisi ve kile yapılan saflaştırma işleminin çekme dayanımına etki parametrleri daha detaylı olarak incelenebilir. Üretilen bu biyouyumlu filmlerin doğada yok olma süreleri tespit edilip, iyileştirme çalışmalarına gidilebilir.

KAYNAKÇA

[1] Balakrishnan, H., vd. (2012). Toughening of polylactic acid nanocomposites: A short review. Polymer-Plastics Technology and Engineering, Cilt 51, No 2, ss 175-192.

[2] Chieng, B. W., vd. (2014). Poly (lactic acid)/poly (ethylene glycol) polymer nanocomposites: Effects of graph ene nanoplatelets. Polymers, Cilt 6, No 1, ss 93-104.

[3] Kausar, A. (2018). Review on polymer/halloysite nanotube nanocomposite. Polymer-Plastics Technology and Engineering, cilt 57, no 6, ss 548-564.

[4] Kulinski, B., Piorkowska, E. (2005). Crystallization, structure and properties of plasticized poly (L-lactide). Polymer, Cilt 46, No 23, ss 10290-10300.

[5] Jacobsen, S., Fritz, H. G. (1999). Plasticizing polylactide—the effect of different plasticizers on the mechanical properties. Polymer Engineering & Science, Cilt 39, No 7, ss 1303-1310

[6] Mohapatra, A. K., vd. (2014). Effect of PEG on PLA/PEG blend and its nanocomposites: A study of thermo-mechanical and morphological characterization. Polymer composites, Cilt 35, No 2, ss 283-293.

[7] Feijoo, J. L., vd. (2005). Development of amorphous PLA-montmorillonite nanocomposites. Journal of materials science, cilt 4, no 7, ss 1785-1788.

[8] Frone, A. N., vd. (2016). The effect of cellulose nanofibers on the crystallinity and nanostructure of poly (lactic acid) composites. Journal of materials science, cilt 51, no 21, ss 9771-9791.

[9] Zhou, Y., vd. (2018). Preparation and characterization of polylactic acid (PLA) carbon nanotube nanocomposites. Polymer Testing, cilt 68, ss 34-38.

[10] De Silva, R. T., vd. (2015). ZnO deposited/encapsulated halloysite–poly (lactic acid) (PLA) nanocomposites for high performance packaging films with improved mechanical and antimicrobial properties. Applied clay science, Cilt 111, ss 10-20.

[11] Pasbakhsh, P., vd. (2010). EPDM/modified halloysite nanocomposites. Applied Clay Science, Cilt 48, no 3, ss 405-413.

[12] Du, M., Guo, B., ve Jia, D. (2010). Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review. Polymer International, Cilt 59, no 5, ss 574-582.

[13] De Silva, R. T., vd. (2014). Synthesis and characterisation of poly (lactic acid)/halloysite bionanocomposite films. Journal of Composite Materials, Cilt 48, no 30, ss 3705-3717.

[14] Dong, Y., vd. (2015). Polylactic acid (PLA)/halloysite nanotube (HNT) composite mats: Influence of HNT content and modification Part A Applied science and manufacturing.

[15] Huda, M. S., vd. (2008). Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly (lactic acid) (PLA) and kenaf fibers. Composites science and technology, Cilt 68, No 2, ss 424-432.

[16] Sharma, S., vd. (2019). Tailoring the mechanical and thermal properties of polylactic acid-based bionanocomposite films using halloysite nanotubes and polyethylene glycol by solvent casting process. Journal of materials science, Cilt 54, no 12, ss 8971-8983.

[17] Pan, F., vd. (2005). Photochemical modification and patterning of polymer surfaces by surface adsorption of photoactive block copolymers. Langmuir, cilt 21, no 8, ss 3605-3612.

[18] Akay, M. (2012). Introduction to polymer science and technology book. N. Ireland: Ventus publishing Aps.

[19] Carraher, C. E. (2003). J. J. Lagowski, (Ed), Polymer Chemistry (6. Baskı). ABD: Marcel Dekker, Inc.

[20] Murphy, J. (Ed.). (2001). Additives for plastics handbook. Elsevier.

[21] Rodriquez, F., vd. (2015). Principles of Polymer Systems (6. Baskı). ABD: CRC Press, Taylor&Francis.

[22] Achmad, F., vd. (2009). Synthesis of Polylactic Acid by Direct Polycondensation Under Vacuum Without Catalysts, Solvents and Initiators. Chemical Engineering Journal, cilt 151, ss 342-350.

[23] Dursun, S., vd. (2010). Dogal biyopolimer bazli (biyobozunur) nanokompozit filmler ve su ürünlerindeki uygulamalari. Journal of FisheriesSciences. com, cilt 4, no 1, ss 50.

[24] Adeosun, S. O., vd. (2012). Review of green polymer nanocomposites. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, cilt 11, no 4, ss 385.

[25] Broderick, D. (2018). Consciousness and Science Fiction. Springer International Publishing.

[26] Mohanty, A. K., vd. (2002). Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world. Journal of Polymers and the Environment, cilt 10, no 1, ss 19-26.

[27] John, M. J., ve Thomas, S. (2008). Biofibres and biocomposites. Carbohydrate polymers, cilt 71, no 3, ss 343-364.

[28] Kavazanjian Jr, E., vd. (2009). Biopolymer soil stabilization for wind erosion control. In Proceedings of the 17th International Conference on Soil Mechanics and Geotechnical Engineering cilt 1, 2, 3 ve 4, ss 881-884. IOS press.

[29] Jiménez, A., vd. (2014). Poly (lactic acid) science and technology: processing, properties, additives, and applications, cilt 12. Royal Society of Chemistry.

[30] Tracy, A. A., vd. (2018). Bio-based materials as applicable, accessible, and affordable healthcare solutions. Springer.

[31] Garlotta, D. (2001). A literature review of poly (lactic acid). Journal of Polymers and the Environment, cilt 9, no 2, ss 63-84.

[32] Jin, F. L., vd. (2019). Improvement of thermal behaviors of biodegradable poly (lactic acid) polymer: A review. Composites Part B: Engineering, cilt 164, ss 287-296.

[33] Tawakkal, I. S., vd (2014). A review of poly (lactic acid) -based materials for antimicrobial packaging. Journal of food science, cilt 79, no 8, ss 1477-1490.

[34] Chen, Y., vd. (2016). Review of multifarious applications of poly (lactic acid). Polymer-Plastics Technology and Engineering, cilt 55, no 10, ss 1057-1075.

[35] Auras, R. A., vd. (2011). Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications, cilt 10. John Wiley & Sons.

[36] Grigale-Sorocina, Z., vd. (2010). Biodegradable plasticized poly (lactic acid) films. Rigas Tehniskas Universitates Zinatniskie Raksti, cilt 21, ss 97.

[37] Paetz, C., ve Hagen, R. (2014). Melt Phase Polymerization of Racemic Lactide to High-Performance Poly (Lactic Acid). Chemie Ingenieur Technik, cilt 86, no 4, ss 519-523.

[38] Shen, L., vd. (2010). Present and future development in plastics from biomass. Biofuels, Bioproducts and Biorefining: Innovation for a sustainable economy, cilt 4, no 1, ss 25-40.

[39] Zhang, J. F., ve Sun, X. (2005). Poly (lactic acid)-based bioplastics JF ZHANG and X SUN, Kansas State University, USA. Biodegradable polymers for industrial applications, cilt 3, ss 251.

[40] Xiao, L., vd. (2012). Poly (lactic acid)-based biomaterials: synthesis, modification and applications. Biomedical science, engineering, and technology, cilt 11, ss 247-82.

[41] Rasal, R. M., vd. (2010). Poly (lactic acid) modifications. Progress in polymer science, cilt 35, no 3, ss 338-356.

[42] Karamanlioglu, M., vd. (2017). Abiotic and biotic environmental degradation of the bioplastic polymer poly (lactic acid): a review. Polymer Degradation and stability, cilt 137, ss 122-130.

[43] Byun, Y., ve Kim, Y. T. (2014). Bioplastics for food packaging: Chemistry and physics. In Innovations in food packaging, ss. 353-368. Academic Press.

[44] Kale, G., vd. (2007). Compostability of bioplastic packaging materials: an overview. Macromolecular bioscience, cilt 7, no 3, ss 255-277.

[45] Martin, O., ve Avérous, L. (2001). Poly (lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. Polymer, cilt 42, no 14, ss 6209-6219.

[46] Yuzay, I. E., vd. (2010). Effects of synthetic and natural zeolites on morphology and thermal degradation of poly (lactic acid) composites. Polymer Degradation and Stability, cilt 95, no 9, ss 1769-1777.

[47] Martin, R. T. (1995). Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA and CMS Nomenclature Committees. Clay Minerals, cilt 30, no 3, ss 257-259.

[48] Greenwood, N. N., ve Earnshaw, A. (1997). Chemistry of the Elements 2nd Edition. Butterworth-Heinemann.

[49] Kaytaz Y., Seramik hammaddeleri YL ders notları, İTÜ Maden Fakültesi

[50] Murray, H. H. (1991). Overview—clay mineral applications. Applied clay science, cilt 5(5-6), ss 379-395.

[51] Zahidah, K. A., vd. (2017). Halloysite nanotubes as nanocontainer for smart coating application: A review. Progress in Organic Coatings, cilt 111, ss 175-185.

[52] Zhang, Y., vd. (2016). Applications and interfaces of halloysite nanocomposites. Applied Clay Science, cilt 119, ss 8-17.

[53] Rosas-Aburto, A., vd. (2015). Intercalation of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) within halloysite nanotubes: synthesis of composites with improved thermal and electrical properties. Microporous and Mesoporous Materials, cilt 218, ss 118-129.

[54] Yuan, P., vd. (2015). Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects. Applied Clay Science, cilt 112, ss 75-93.

[55] Yang, Y., vd. (2017). Recent advances on surface modification of halloysite nanotubes for multifunctional applications. Applied Sciences, cilt 7, no 12, ss 1215.

[56] Abbasi, S. (2018). Purification, size separation and ionic fnctionalization of halloysite nanotubes (Doctoral dissertation).

[57] Joussein, E., vd. (2005). Halloysite clay minerals—a review. Clay minerals, cilt 40, no 4, ss 383-426.

[58] Pasbakhsh, P., ve Churchman, G. J. (Eds.). (2015). Natural mineral nanotubes: properties and applications. CRC Press.

[59] Churchman, G. J., ve Carr, R. M. (1972). Stability fields of hydration states of an halloysite. American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials, cilt 57(5-6), ss 914-923.

[60] Churchman, G. J., ve Carr, R. M. (1975). The definition and nomenclature of halloysites. Clays and Clay Minerals, cilt 23, no 5, ss 382-388.

[61] Du, M., Guo, B., ve Jia, D. (2010). Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review. Polymer International, cilt 59, no 5, ss 574-582.

[62] BAŞARA, B., ve SAKLAR, S. HALLOYSITE INTERCALATION OF NORTHWEST ANATOLIA. Bulletin of the Mineral Research and Exploration, cilt 150, no 150, ss 121-130.

[63] Ferrari, P. C., vd. (2017). Halloysite nanotubes-polymeric nanocomposites: characteristics, modifications, and controlled drug delivery approaches. Cerâmica, cilt 63, ss 423-431.

[64] Du, F., vd. (2011). Improvement of iron removal from silica sand using ultrasound-assisted oxalic acid. Ultrasonics Sonochemistry, cilt 18, no 1, ss 389-393.

[65] Lee, S. O., vd. (2006). Study on the kinetics of iron oxide leaching by oxalic acid. International Journal of Mineral Processing, cilt 80, no (2-4), ss 144-152.

[66] Hernández, R. H., vd. (2013, June). Iron removal from a kaolinitic clay by leaching to obtain high whiteness index. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering Cilt. 45, No. 1, ss 012002. IOP Publishing.

[67] Zhang, A. B., vd. (2012). Effects of acid treatment on the physico-chemical and pore characteristics of halloysite. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, cilt 396, ss 182-188.

[68] Tharmavaram, M., vd. (2018). Surface modified halloysite nanotubes: a flexible interface for biological, environmental and catalytic applications. Advances in colloid and interface science, cilt 261, ss 82-101.

[69] Zhu, J., ve Wilkie, C. A. (2000). Thermal and fire studies on polystyrene–clay nanocomposites. Polymer International, cilt 49, no 10, ss 1158-1163.

[70] Orman, F., ve Altinten, A. (2017). Temperature controlled synthesis of polystyrene/clay nanocomposites and their characterizations. Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, cilt 32, no 2.

[71] Ray, S. S., ve Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Progress in polymer science, cilt 28, no 11, ss 1539-1641.

[72] Theng, B. K. G. (2012). Some practical applications of the clay–polymer interaction. In Developments in Clay Science, Cilt 4, ss 153-199. Elsevier.

[73] Paul, D. R., ve Robeson, L. M. (2008). Polymer nanotechnology: nanocomposites. Polymer, cilt 49, no 15, ss 3187-3204

[74] Loganathan, S. (2017). An overview of polymer/clay nanocomposites. Clay Polymer Nanocomposites, ss 149-156.

[75] Alexandre, M., ve Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. Materials science and engineering: R: Reports, cilt 28(1-2), ss 1-63.

[76] Cui, Y., vd. (2015). Gas barrier properties of polymer/clay nanocomposites. Rsc Advances, cilt 5, no 78, ss 63669-63690.

[77] Kong, I., vd. (2015). Manufacturing of natural fibre-reinforced polymer composites by solvent casting method. In Manufacturing of natural Fibre Reinforced polymer composites, ss. 331-349. Springer, Cham.

[78] Karki, S., vd. (2016). Thin films as an emerging platform for drug delivery. asian journal of pharmaceutical sciences, cilt 11, no 5, ss 559-574.

[79] Koca, Y., vd. (2014). Farklı Karıştırma Teknikleri ve Başlangıç Maddelerinden Sentezlenmiş Hidroksiapatit Tozunun Özelliklerinin İncelenmesi", 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 2-5 Eylül 2014, Eskişehir.

[80] Oyedotun, T. D. T. (2018). X-ray fluorescence (XRF) in the investigation of the composition of earth materials: a review and an overview. Geology, Ecology, and Landscapes, cilt 2, no 2, ss 148-154.

[81] Orta Doğu Teknik Üniversitesi, X Işını Difraktometresi, http://merlab.metu.edu.tr/x-isini-difraktometresi, 11 Haziran 2016.

[82] Arslan, T., (2010). X Işınları ve Kullanım Alanları, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fizik Eğitim Anabilim Dalı, Ankara.

[83] Hitit Üniversitesi, Taramalı Elektron Mikroskobu, http://www2.aku.edu.tr/~hitit/DERSLER/BAHAR/MALZEME%20KARAKTERIZASYON%20TEKNIKLERI/TARAMALI%20ELEKTRON%20MIKROSKOBU

[84] (https://www.zwickroell.com/tr/sirket/kalite/)

[85] Zeng, S., vd. (2014). Facile hydroxylation of halloysite nanotubes for epoxy nanocomposite applications. Polymer, cilt 55, no 25, ss 6519-6528.

[86] Risyon, N. P., vd. (2020). Characterization of polylactic acid/halloysite nanotubes bionanocomposite films for food packaging. Food Packaging and Shelf Life, cilt 23, ss 100450.

[87] Alakrach, A. M., vd. (2019, June). Physical properties of plasticized PLA/HNTs bionanocomposites: effects of plasticizer type and content. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering Cilt 557, No 1, ss 012067. IOP Publishing.

[88] Saklar, S., ve Yorukoglu, A. (2015). Effects of acid leaching on halloysite. Physicochemical Problems of Mineral Processing, cilt 51, no 1, ss 83-94.

[90] Saklar, S., vd. (2012). Kuzeybatı Anadolu halloysit/kaolinitlerinin karakterizasyon çalışmaları. Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü Dergisi, cilt 145, ss 48-61.

[91] Szczepanik, B., vd. (2015). The effect of chemical modification on the physico-chemical characteristics of halloysite: FTIR, XRF, and XRD studies. Journal of Molecular Structure, cilt 1084, ss 16-22.

[92] Tchakouté, H. K., vd. (2020). Microstructural and mechanical properties of poly (sialate-siloxo) networks obtained using metakaolins from kaolin and halloysite as aluminosilicate sources: A comparative study. Applied Clay Science, cilt 186, ss 105448.

[93] Jia, S., vd. (2019). Morphologies, crystallization, and mechanical properties of PLA-based nanocomposites: Synergistic effects of PEG/HNTs. Journal of Applied Polymer Science, cilt 136, no 18, ss 47385.

[94] Canan, E. Y., vd. (2012). Use of Halloysite Nanotubes for the Production of Poly (lactic acid) Nanocomposites. MRS Online Proceedings Library, cilt 1504, no 1, ss 1-9.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. KARAKAŞ, S. B., PİŞKİN, M. B., & TUGRUL, N. Synthesis of Bionanocomposite Films with PLA/Halloysite. Eurasian Journal of Biological and Chemical Sciences, 3(1), 38-41.