ANKARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİ (LAKTİK ASİT)-ORGANOKİL NANOKOMPOZİTLERİ SENTEZİ

Melin ŞENKURT

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2013

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POLİ (LAKTİK ASİT)-ORGANOKİL NANOKOMPOZİTLERİ SENTEZİ

Melin ŞENKURT

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Emine BAYRAKTAR

Bu çalışmada, Poli(laktik asit) (PLA) ve montmorillonit (MMT) kullanılarak eşanlı polimerizasyon ve çözeltiyle karıştırma yöntemi ile nanokompozit sentezi ve bu nanokompozitlerin ilaç salınımında kullanımı amaçlanmıştır.

Poli (laktik asit)-kil nanokompozitleri, uzun zincirli yapıda olan setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ve halkalı yapıda benziltrietilamonyum bromür (BTEAB) ile organokil yapısına dönüştürülen montmorillonitin (MMT) polimere eklenmesiyle sentezlenmişlerdir. Nanokompozit sentezi, erime polikondensasyonu yöntemi kullanılarak eşanlı polimerizasyon olarak yapılmıştır. Deneyler, monomere göre %0.3 (g) $SnCl_2$ (katalizör) ve 1:1 (M) TSA (başlatıcı) varlığında, 180^oC sıcaklık ve 10 mmHg basıncında yürütülmüştür. BTEAB-MMT ile sentezlenen nanokompozitlerde tabakalı yapı elde edilmiş ve %2-4-6 oranlarında tabakalar arası uzaklık değerleri (d_{001}) 15.09, 15.68 ve 15.18 Â olarak elde edilmiştir. CTAB-MMT nanokompozitlerinde ise, ayrılmış tabakalı yapı sentezlenerek, sayısal değerler ortadan kalkmış ve en iyi sonuç %6'lık kil oranıyla elde edilmiştir. %6'lık kil oranıyla devam edilerek, 3-4 ve 5 saatlik polimerizasyon süresinin yapı üzerine etkisi araştırılmıştır. XRD sonuçlarına göre, en iyi sonuç 5 saatlik polimerizasyon süresiyle ayrılmış tabakalı yapı olarak elde edilmiştir. Ardından, PLA'nın kırılgan yapısını ortadan kaldırmak amacıyla polietilen glikolün (PEG) etkisi araştırılmıştır. %10 PEG kullanımıyla d_{001} = 18.63 Â elde edilmiştir. Elde edilen bu nanokompozitlere ilaç yükleme işleminin yapılamaması sebebiyle, ilaç salım çalışmaları çözeltiyle karıştırma yöntemi ile sentezlenen nanokompozitlerle yapılmıştır. Çözeltiyle karıştırma yönteminde, BTEAB kullanıldığında, %2-4-6 oranlarında d_{001} değerleri sırasıyla 15.23, 15.10 ve 14.77 Â, CTAB kullanıldığında ise %4-6'lık oranlar için sırasıyla 18.40 ve 18.99 Â olarak, %2'lik oranda ise bu değer yer almamış ve ayrılmış tabakalı yapı elde edilmiştir. İlaç salım çalışmalarında, %2'lik CTAB-MMT nanokompozitleri kullanılmıştır. Salınım deneylerinde, 40 dakikadan sonra kontrollü salınımın gerçekleştirildiği ve saf PLA'ya göre, nanokompozitlerde kilin bariyer etkisi göstererek %25 salınım değerine ulaşıldığı sonucuna varılmıştır.

Temmuz 2013, 100 sayfa

Anahtar Kelimeler: Polimer, Poli(laktik asit), montmorillonit, nanokompozit, ilaç salım

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS OF POLY (LACTIC ACID)-ORGANOCLAY NANOCOMPOSİTES

Melin ŞENKURT

Ankara University
Gradute School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Emine BAYRAKTAR

In this study, the aim is to synthesize poly(lactic acid)-montmorillonite (MMT) nanocomposites via in situ polimerization and solution intercalation methods and using these nanocomposites in drug delivery.

Poly (lactic acid)-clay nanocomposites are synthesized by adding montmorillonite clay as an additive which is modified by using two different active surfactants; long chained setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) and ring structured benziltrietilamonyum bromür (BTEAB). Nanocomposites are synthesized via in situ polymerization (melt polycondensation) at 180°C and 10 mmHg polymerization pressure with the usage of %0.3 (g) $SnCl_2$ and 1:1 (M) TSA relative to monomer. Intercalated structure is obtained with nanocomposites that are synthesized with BTEAB organoclay with amount as %2-4-6 and, gallery distances (d_{001}) of these nanocomposites are (d_{001}) 15.09, 15.68 ve 15.18 Â, respectively. However, exfloiated structure is obtained with using CTAB organoclay with amount as %2-4-6. The best result is obtained with the usage of CTAB organoclay with an amount as %6. Then, the effect of polymerization time that 3,4 and 5 hours is investigated. As a result of XRD analysis, exfloiated structure was obtained in 5 hours polymerization time. In this study, because of the fragile structure of PLA, the effect of polyethylene glycol (PEG) is investigated. Gallery distance was obtained 18.63Â with using % 10 PEG. Loading of drug to these nanocomposites wasn't achieved, so nanocomposites was synthesized via solution intercalation method to use in drug delivery. With using %2-4-6 BTEAB organoclay, the gallery distances were obtained 15.23, 15.10 ve 14.77 Â, respectively and, with using %4-6 CTAB organoclay, the gallery distances were obtained 18.40 and 18.99 Â. However, with using %2 CTAB organoclay, exfloiated structure was obtained, and this nanocomposite was used in drug delivery experiments. In these experiments, controlled drug delivery was obtained after 40 minutes and, nanocomposites showed barrier effect rather than using pure PLA with %25 drug delivery result.

July 2013, 100 pages

Key words: Polymer, Poly(lactic acid), montmorillonite, nanocomposite, drug delivery

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimin ikinci yılında bana güvenerek danışmanlığımı üstlenen, çalışmalarımı hızlandıran, bilgi ve öngörüleri ile çalışmalarımı en iyi şekilde tamamlamamı sağlayan, karşılaştığım tüm zorluklarda bana yardım eden, akademik alanın dışında da beni dinleyen, yol gösteren, anlayışı ve desteğiyle hep yanımda hissettiğim çok değerli hocam Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Sn. Prof. Dr. Emine BAYRAKTAR'a sonsuz teşekkür ederim.

Grup toplantılarında bilgi ve deneyimleriyle bize yol gösteren, çok değerli hocalarım Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyeleri Prof. Dr. Ülkü MEHMETOĞLU, Prof. Dr. Afife GÜVENÇ'e çok teşekkür ederim. Ayrıca çalıştığım alanda birikimleriyle bana yardım eden Sn. Nuray YILDIZ'a çok teşekkür ederim.

Lisans eğitimimi dereceyle bitirmiş olmamın o güzel gözlerinde bıraktığı mutluluk yaşlarıyla bana bakan, fakat yüksek lisans eğitimimi bitireceğim günü paylaşamadığım ve tekrar o gözleri göremediğim, buna rağmen en derinde hissettiğim, yüksek lisansımın ilk yılı boyunca yanından her geri dönüşümde sadece eğitimimi düşünmem gerektiğini ve ne olursa olsun yüksek lisansımın kesinlikle bitmesi gerektiğini söylemiş olan ve bana hala yaptığım her işte yürekten güç verdiğini hissettiğim, bir hastalık sonucu kaybettiğim canım annem Elif ŞENKURT'a ve yaşadığım zor günlerimde yanımda olarak destek olan, çalışmalarımın bitmesinde beni yüreklendiren, hayatıma getirdiği güzelliklerle bilinen, yüzümün her daim gülmesini sağlayan Anıl BOSTANCIOĞLU'na teşekkür ederim.

Yüksek lisansa aynı grup içinde başladığım, fakat danışman değişikliği sebebiyle çalışmalarımızda ayrı kaldığım ama her zaman yanımda olan, pozitif enerjisiyle hayatıma renk katan arkadaşım Kimya Mühendisi Zülbiye ULUŞAN'a ve analizlerimde bana yardım eden Kimya Mühendisi Zafer ÇIPLAK'a çok teşekkür ederim.

Melin ŞENKURT
Ankara, Temmuz 2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET..... i

ABSTRACT.....ii

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....iii

KISALTMALAR DİZİNİ.....vii

ŞEKİLLER DİZİNİ.....ix

ÇİZELGELER DİZİNİ.....xii

1.GİRİŞ.....1

2.KURAMSAL TEMELLER.....3

2.1. Polimer.....3

2.2. Polimerlerin Sentezi.....7

2.2.1 Basamaklı polimerizasyon.....7

2.2.2 Katılma polimerizasyonu.....7

2.2.3 Halka açılma polimerizasyonu.....9

2.3 Poli (Laktik Asit) ve Özellikleri.....10

2.3.1 PLA sentezi.....11

2.4 Killer ve Özellikleri.....16

2.5 Polimer-Kil Nanokompozitleri.....19

2.5.1 Polimer-kil nanokompozit üretim yöntemleri.....21

2.5.2 Polimer-kil nanokompozit karakterizasyon yöntemleri..... 25

2.6 Polimerik Nanokompozitlerin Kullanım Alanları.....31

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....34

3.1 Poli (laktik asit) Nanokompozitleri Üretimi.....34

3.1.1 Poli (laktik asit)-fiber nanokompozitleri üretimi.....34

3.1.2 Poli (laktik asit)-hidroksiapatit (HA) nanokompozitleri üretimi.....37

3.1.3 Poli (laktik asit)-oksit/tuz nanokompozitleri üretimi.....38

3.1.4 Poli (laktik asit)-kil nanokompozitleri üretimi.....38

3.1.5 Poli (laktik asit) nanokompozitlerinin ilaç salım sistemlerinde kullanımı.....46

4. MATERYAL VE YÖNTEM.....50

4.1 Materyal.....50

4.2 Yöntem.....50

4.2.1 Kilin saflaştırılması ve KDK belirlenmesi.....50

4.2.2 Organokil sentezi.....53

4.2.3 Nanokompozit sentezi.....55

4.2.4 İlaç yükleme çalışmaları.....57

4.2.5 İn-vitro salım deneyleri.....58

4.3 Analizler.....58

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....60

5.1 Kilin Saflaştırılması ve KDK Belirlenmesi.....60

5.2 Organokil Sentezi.....61

5.3 Eşanlı Polimerizasyon Yöntemi ile Nanokompozit Sentezi.....64

5.3.1 Kil oranı etkisi.....64

5.3.2 Polimerizasyon süresi etkisi.....72

5.3.3 Polietilen glikol (PEG) oranı etkisi.....75

5.4 Çözeltiyle Karıştırma Yöntemi ile Nanokompozit Sentezi.....77

5.4.1 Kil oranı etkisi.....77

5.4.2 Polietilen glikol (PEG) oranı etkisi.....81

5.5 PLA/CTAB-MMT Nanokompozitinin İlaç Salım Sistemlerinde Kullanımı.....83

6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....85

KAYNAKLAR.....88

EKLER.....94

EK 1 CTAB-BTEAB Molekül Yapıları.....95

EK 2 BSA Derişim-Absorbans Grafiği.....96

EK 3 KDK Değerinin Hesaplanması.....97

EK 4 Organokil Sentezi İçin Yüzey Aktif Madde Miktarının Belirlenmesi.....98

EK 5 PBS Tamponu Bileşimi…….....99

ÖZGEÇMİŞ.....100

KISALTMALAR DİZİNİ

PLA	Poli (laktik asit)
PLLA	Poli (L-laktik asit)
PDLA	Poli (D-laktik asit)
PDLLA	Poli (DL-laktik asit)
LA	Laktik asit
PET	Polietilen teraftalat
H_2O	Su
HCl	Hidroklorik asit
NaOH	Sodyum hidroksit
NH_3	Amonyak
ACE	Aktif zincir ucu mekanizması
AM	Aktif monomer mekanizması
FDA	Food and Drug Administration
HAP	Halka açılma polimerizasyonu
PK	Polikondensasyon
ODA	Oktadesil amonyum
HDA	Hekzadesil amonyum
MMT	Montmorillonit
KDK	Katyon değişim kapasitesi
XRD	X ışını kırınımı analizi
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
UV	Ultraviyole ışın
FTIR	Fourier Transform infrared spektroskopisi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu

TGA	Termogravimetrik analiz
TMA	Termomekanik analiz
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
LSCM	Lazer görüntüleme mikroskobi
MCC	Mikrokristal selüloz
WP	Odun hamuru
WF	Odun tozu
HA	Hidroksiapatit
KBF	Kenaf fiber
RSF	Pirinç fiberi
MMA	Metil metakrilat
Tg	Camsı geçiş sıcaklığı
DMF	Dimetil formamit
CDHA	Karbonlanmış kalsiyumsuz hidroksiapatit
CHA	Karbonlanmış hidroksiapatit
PCL	Poli (e-kaprolakton)
DCP	Dikümil peroksit
LDH-C_{12}	Mg-Al tabakalı çift hidroksit
POSS-NH_2	aminopropilisobutil polihedral oligomerik silsekuikson
BTEAB	Benziltrietil amonyum bromür
CTAB	Benziltrimetil amonyum bromür
BTEAB-O	BTEAB organokil
CTAB-O	CTAB organokil
BSA	Bovin serum albumin
KBr	Potasyum bromür

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Polimer yapılarının şematik gösterimi.....4

Şekil 2.2 Termoplastik ve termoset polimerlerin sıcaklık-modül grafiği.....6

Şekil 2.3 Aktif zincir ucu mekanizmasının (ACE) şematik gösterimi.....9

Şekil 2.4 Aktif monomer mekanizmasının (AM) şematik gösterimi.....10

Şekil 2.5 PK ve HAP yoluyla PLA üretim şeması.....11

Şekil 2.6 PLA üretimi için kullanılan yöntemler.....12

Şekil 2.7 PLA'nın doğada döngüsünün şematik gösterimi.....15

Şekil 2.8 Kil yapısı ve tabakaların şematik gösterimi.....17

Şekil 2.9 Eriyik karıştırma yönteminin şematik gösterimi.....22

Şekil 2.10 Çözelti ile karıştırma yönteminin şematik gösterimi.....23

Şekil 2.11 Eşanlı polimerizasyon yönteminin şematik gösterimi 24

Şekil 2.12 Nanokompozit yapıları TEM görüntüleri: (a) Geleneksel kompozit yapısı, (b) Tabakalı yapı, (c) Ayrılmış tabakalı yapı.....24

Şekil 2.13 Şekil 2.13 XRD yöntemi.....26

Şekil 2.14 X-ışını tüpü şematik gösterimi.....27

Şekil 2.15 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) şematik gösterimi.....28

Şekil 2.16 SEM optik kolon şematik gösterimi.....29

Şekil 2.17 Polimer-kil nanokompozitleri ile optimum ilaç iletiminin şematik gösterimi.....33

Şekil 3.1 Tensil dayanıma fiber etkisi: (a) RSF, (b) RSF-MMA (%0.01), (c) RSF-MMA (%0.02), (d) RSF-MMA (%0.04), (e) RSF-MMA (%0.06), (f) RSF-MMA (%0.08) (g) RSF-MMA (%0. 1).....36

Şekil 3.2 ODA-M-PLA/ODA-M ve PGS-M-PLA/PGS-M nanokompozitlerine ait XRD sonuçları.....39

Şekil 3.3 ODA-M-PLA/ODA-M ve PGS-M-PLA/PGS-M nanokompozitlerine ait TEM sonuçları.....40

Şekil 3.4 XRD analiz sonuçları: (a) Organokil, (b) PLA-Organokil (%2), (b) PLA-Organokil (%3), (b) PLA-Organokil (%4), (b) PLA-Organokil (%5).....41

Şekil 3.5 Nanokompozitlere ait DSC termogramı (Soğutma hızı: 0.5 ^{o}C/dk).....42

Şekil 3.6 Nanokompozitlere ait SEM görüntüleri: A. PLA, B. PLA/sentetik zeolit, C. PLA/chabazit (1000x) 43

Şekil 3.7 PLA/MMT nanokompozitlerinin kristalizasyon sıcaklığı ve kristalizasyon grafiği.....45

Şekil 3.8 LSCM sonuçları: K562 hücre üzerinde; (a)Daunorubicin,(b) Daunorubicin+ PLA nanofiber, (c) Daunorubicin+nano-TiO_2, (d) Daunorubicin+ nano-TiO_2+PLA nanofiber.....47

Şekil 3.9 Optik mikroskobi sonuçları: (a) K562 hücreleri, (c) Daunorubicin, (e) Daunorubicin+PLA+Au Etkisi, (b) K562/AO2 hücreleri (d) Daunorubicin, (f) Daunorubicin+PLA+Au Etkisi.....48

Şekil 3.10 BSA salım grafiği.....49

Şekil 4.1 Kilin saflaştırılması.....51

Şekil 4.2 Metilen mavisi deneyi.....53

Şekil 4.3 Organokil sentezi.....54

Şekil 4.4 Eşanlı polimerizasyon yöntemiyle nanokompozit sentezi.....55

Şekil 5.1 Saf kilin XRD spektrumu.....61

Şekil 5.2 BTEAB organokiline ait XRD spektrumu.....62

Şekil 5.3 CTAB organokiline ait XRD spektrumu.....62

Şekil 5.4 Saf kil ve organokillere ait FTIR spektrumu.....63

Şekil 5.5 PLA-BTEAB nanokompozitlerine ait XRD spektrumu.....65

Şekil 5.6 PLA-BTEAB (%4) nanokompozitine ait TEM görüntüsü.....66

Şekil 5.7 PLA-CTAB nanokompozitlerine ait XRD spektrumu.....67

Şekil 5.8 PLA-CTAB (%6) nanokompozitine ait TEM görüntüsü.....68

Şekil 5.9 PLA/MMT nanokompozitine ait TEM görüntüsü.....69

Şekil 5.10 PLA-BTEAB nanokompozitlerine ait FTIR spektrumu.....69

Şekil 5.11 PLA-CTAB nanokompozitlerine ait FTIR spektrumu.....70

Şekil 5.12 PLA ve PLA-BTEAB (%4)/CTAB (%6) nanokompozitlerine ait DSC grafiği.....71

Şekil 5.13 PLA-CTAB nanokompozitleri farklı polimerizasyon süreleri XRD spektrumu..... 72

Şekil 5.14 PLA-CTAB (%6) nanokompoziti için 3 st polimerizasyon süresine ait FTIR spektrumu.....73

Şekil 5.15 PLA-CTAB (%6) nanokompoziti için 4 st polimerizasyon süresine ait FTIR spektrumu.....74

Şekil 5.16 PLA-CTAB (%6) nanokompoziti için 5 st polimerizasyon süresine ait FTIR spektrumu.....74

Şekil 5.17 PLA-CTAB (%6)-PEG (%10) nanokompozitlerine ait XRD spektrumu.....75

Şekil 5.18 PLA-CTAB (%6)-PEG (%10) nanokompozitine ait FTIR spektrumu..... 76

Şekil 5.19 PLA-BTEAB nanokompozitlerine ait XRD spektrumu.....78

Şekil 5.20 PLA-CTAB (SI) nanokompozitlerine (çözeltiyle karıştırma) ait XRD spektrumu.....79

Şekil 5.21 PLA-CTAB (%2) (SI) nanokompozitine ait TEM görüntüsü.....80

Şekil 5.22 PLA-CTAB (SI) nanokompozitlerine (çözeltiyle karıştırma) ait FTIR spektrumu.....81

Şekil 5.23 PLA-BTEAB (SI) nanokompozitlerine (çözeltiyle karıştırma) ait XRD spektrumu.....82

Şekil 5.24 Zamana karşı BSA yüzde salınım grafiği.....84

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 PLA'nın fiziksel ve kimyasal özellikleri.....11

Çizelge 2.2 Kil mineralleri yapıları.....18

Çizelge 2.3 Bazı önemli kil minerallerine ait KDK değerleri (pH=7).....21

Çizelge 3.1 PLA-MCC/WP/WF nanokompozitlerine ait mekanik özellikler.....34

Çizelge 4.1 XRD analiz koşulları.....58

Çizelge 5.1 Sentezlenen organokillerin tabakalar arası uzaklık değerleri.....63

Çizelge 5.2 BTEAB organokil ve nanokompozitlerinin tabakalar arası uzaklık değerleri.....65

Çizelge 5.3 CTAB organokil ve nanokompozitlerinin tabakalar arası uzaklık değerleri.....67

Çizelge 5.4 PLA ve PLA-BTEAB (%4)/CTAB (%6) nanokompozitleri Tm değerleri..71

Çizelge 5.5 CTAB organokil ve nanokompozitlerinin(st) tabakalar arası uzaklık değerleri.....73

Çizelge 5.6 PLA-CTAB ve PLA-CTAB-PEG nanokompozitleri tabakalar arası uzaklık değerleri.....76

Çizelge 5.7 BTEAB organokil ve nanokompozitlerinin tabakalar arası uzaklık değerleri.....78

Çizelge 5.8 CTAB organokil ve çözeltiyle karıştırma yöntemi ile elde edilen nanokompozitlerinin tabakalar arası uzaklık değerleri.....80

Çizelge 5.9 CTAB organokil ve nanokompozitlerinin tabakalar arası uzaklık değerleri.....82

1. GİRİŞ

Nanoteknolojinin gelişmesiyle birlikte, gerek endüstriyel alanda gerekse akademik çalışmalarda polimer-kil nanokompozitlere olan ilgi artmıştır. Bunun sebebi ise, klasik kompozitlere kıyasla artan materyal özellikleridir. Bu özellikler, yüksek modül, artan mekanik ve ısıl dayanım, düşük gaz geçirgenliği ve biyopolimerlere ait yüksek biyodegredasyon özelliğidir (Ray vd. 2003).

Fosil yakıtlardan elde edilen polimerlerin çevreye verdiği zararlı etkiler düşünüldüğünde, biyodegredasyon özelliğine sahip polimerlerden elde edilen nanokompozitlerin üretimi önem kazanmıştır. Polyesterler hidrolizlenebilen ester bağlarına sahip olduğundan biyodegradasyon özelliği olan en önemli polimerlerdendir. Poli (laktik asit) (PLA), hem biyodegredasyon özelliğine sahip olması hem de yenilenebilir kaynaklardan üretilmesi özellikleri ile ticari bir öneme sahip bir polimerdir (Ray vd. 2003). Poli (laktik asit), yarı-kristal ya da amorf halde bulunan, yenilenebillir kaynaklardan elde edilen laktik asit monomerinin polimerizasyonu prosesi üretilen bir biyopolimerdir. PLA, paketleme endüstrisi, fiber, film yapımı ve biyouyumluluk özelliğine sahip olması ile ilaç salım sistemlerinde ve implant yapımında kullanılmaktadır (Henton vd. 2005).

Polimer kompozitlerin özelliklerinin iyileştirilmesi için ortama düşük miktarlarda katkı maddeler katılmaktadır. Bu maddeler cam, fiber olmakla birlikte, doğal nanoyapıda olması ve yüksek alan-hacim oranı ile kil en çok kullanılan katkı maddesidir. İlk ticari uygulama 1990'ların başında Toyota araştırma grubu tarafından naylon-6-kil bileşimi ile elde edilmiştir. Yaptıkları çalışmada , ağırlıkça % 4.2 oranında kil kullanarak mekanik ve termal özelliklerde % 50 oranında fark edilebilir değişimler elde etmişlerdir (Ray vd. 2003).

Fakat, kilin inorganik yapıda bir bileşen olması organik olan polimerle bir araya gelmesini kısıtlı hale getirmektedir. Dolayısıyla, killer alkil amonyum katyonları kullanılarak iyon değişimi reaksiyonu ile organokil yapısına dönüştürülmektedir (Jordan vd. 2005).

Polimerik nanokompozitlerin üretiminde üç yöntem kullanılmaktadır. Bunlar; eriyik karıştırma, çözelti ile karıştırma ve eşanlı polimerizasyondur (Ray *vd.* 2003). Eriyik karıştırma yöntemi çok kullanılmasına rağmen, eşanlı polimerizasyon yöntemi gaz/sıvı monomerlerle çalışılabilmesi, yüksek basınçlarda üretim yapılabilmesi, polimerizasyon sırasında sıcaklığın daha kolay kontrol edilebilmesi gibi avantajları ile öne çıkmaktadır (Mittal 2011).

Tez kapsamında, Poli (laktik asit) ve iki farklı yüzey aktif madde ile organokil yapısına dönüştürülmüş kilden eşanlı polimerizasyon ve çözeltiyle karıştırma yöntemleri ile nanokompozitler sentezlenmiş ve çözeltiyle karıştırma yöntemiyle elde edilen nanokompozitlerin ilaç salınımında kullanımı araştırılmıştır. Süreli yayınlardan örnek çalışmalar kaynak araştırması olarak sunulmuş ve yüksek lisans çalışması sırasında yapılan deneylere ve sonuçlarına yer verilmiştir.

2.KURAMSAL TEMELLER

2.1 Polimer

Polimer, çok sayıda tekrarlanan monomerin bir araya gelmesiyle oluşan uzun zincirli moleküldür. Protein, selüloz gibi polimerler doğada doğal olarak bulunabilirken, polistiren, PET, naylon gibi polimerler sentetik olarak üretilmektedir. Çoğu durumda da, doğal olarak bulunan polimerler sentetik olarak üretilebilmektedir.

Polimerler tüm canlıların yapısında bulunmasına rağmen, polimerlerin yapısı ancak 20. yy ortalarında anlaşılmıştır. Polimer endüstrisi 1868 yılında selüloid de denilen selüloz nitratın senteziyle başlamıştır. Bu ürün Amerika'da John Wesley Hyatt tarafından, pamuk selülozunun nitrik asit ve kamfor ile hazırlanan yarı sentetik polimeridir. Amerikalı bilim adamı Leo Hendrick Baekeland ise 1907 yılında tamamen sentetik ilk polimer olan ve elektrik alanında sıkça kullanılan fenol-formaldehit reçinelerin üretimini gerçekleştirmiştir. 1927'de selüloz asetat ve polivinil klorür, 1928'de polimetil metakrilat, 1929'da üre-formaldehit reçinelerinin üretimine başlanmıştır. Özellikle II. Dünya Savaşı sırasında üretilen stiren-bütadien kopolimerleri polimer teknolojisinin önemli ürünlerinden olmuşlardır. Polimer üretimi 1920'lerde yavaşlamasına rağmen, 1930-40'lı yıllarda hızlı bir ivme ile artış kazanmıştır. 1930'larda akrilik reçineler, polistiren keşfedilmiştir. 1935'li yıllarda naylonun bulunmasıyla birlikte polimer endüstrisi büyük bir devrim yaşamıştır. 1950'li yıllarda ise polimer ailesinin iki önemli ürünü olan asetal ve polikarbonatlar keşfedilmiştir. 1960-70'li yıllarda yüksek sıcaklığa dayanıklı polimerlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Son yıllarda da polimer teknolojisi gelişmesiyle çevresel kaygılar ortaya çıkmış ve bunlar dikkate alınarak, daha çevre dostu polimerlerin üretimi önem kazanmıştır.

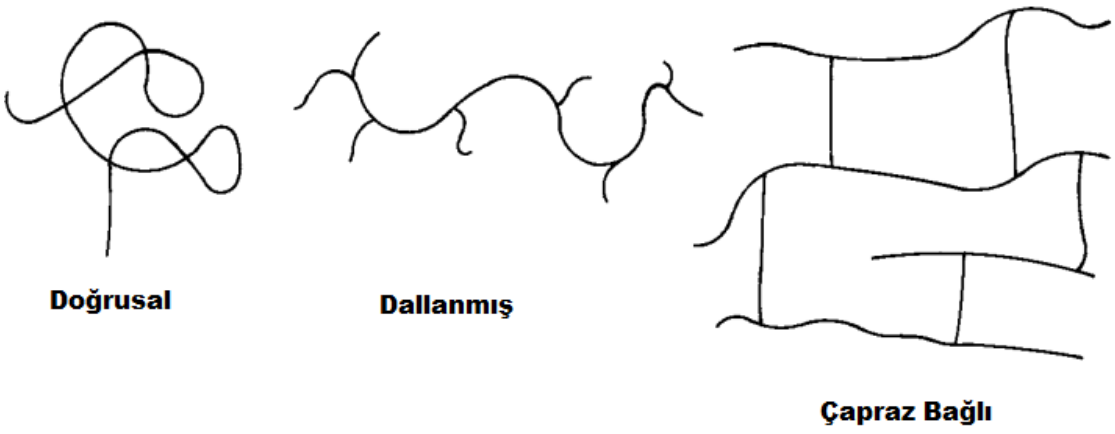
Polimerler çeşitli şekilde gruplandırılabilmektedir. Bunlar;

- Elde edilişlerine göre polimerler
- Yapılarına göre polimerler

- Fiziksel durumuna göre polimerler
- Monomer türüne göre polimerler
- Termal davranışlarına göre polimerler

Elde edilişlerine göre polimerler doğal ve sentetik olarak gruplandırılabilmektedir. Kağıdın hammaddesi olan selüloz doğal polimerler sınıfında yer almaktadır. Biyopolimer olarak isimlendirilen ve yaşamla ilgili faaliyetlerin sürdürülmesinde rol alan protein, nükleik asit ve enzimler de doğal polimerlere örnek olarak verilebilmektedir. Fiber, elastomer ve plastikler ise sentetik polimerler sınıfında yer almaktadır (Ebewele 2000).

Yapılarına göre polimerlere bakıldığında polimerlerin doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı yapıda oldukları görülmektedir (Şekil 2.1). Polimer zincirinin yapısı polimerin özelliklerini de etkilemektedir, ki polimerlerin fiber, elastomer ve plastik olarak sınıflandırılması bu bağların tipi ile ilgilidir.



Şekil 2.1 Polimer yapılarının şematik gösterimi (Ebewele 2000)

Yüksek molekül ağırlığına sahip ve moleküllerin yapıda düzgün sıralanmasıyla oluşan polimerlere fiber adı verilmiştir. Yüksek moleküller arası kuvvete ve simetriye sahip fiberler lineer yapıda polimerlerdir. Yapıdaki moleküllerin seyrek çapraz bağlarla bağlanmasıyla da elastomerler oluşmaktadır. Bu yapılar düzensizdir ve moleküller arası

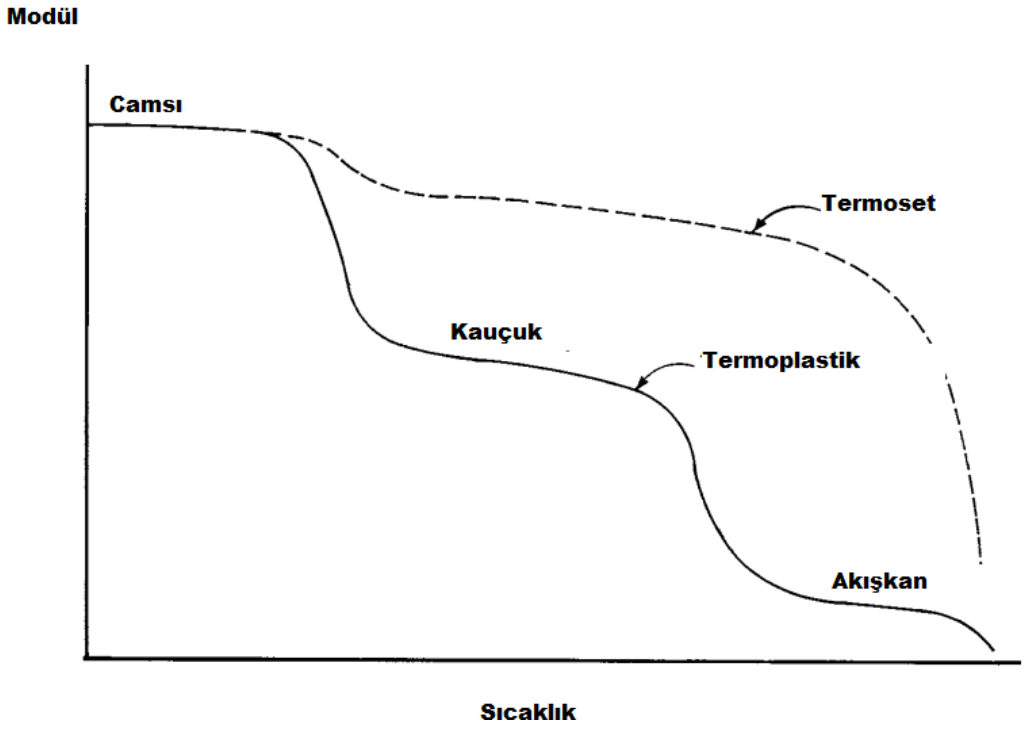
bağlar zayıftır. Ayrıca bu polimerler esnek yapıdadırlar. Oda sıcaklığında boylarının iki katına kadar uzayabilmekte, ve bu uzamayı sağlayan kuvvet ortadan kalktığında eski hallerine dönebilmektedirler. Kauçuk, polibütadien bu grupta yer almaktadır. Plastikler ise fiber ve elastomer yapıları arasında kalmakta, keskin bir çizgiyle birbirinden ayrılmamaktadırlar. Polipropilen, poliamid hem fiber hem de plastik olarak kullanılan polimerlerdendir.

Fiziksel durumuna göre polimerler amorf, kristal ve yarı kristal olarak sınıflandırılmaktadır. Amorf polimerler molekül yapılarının birbirine gelişigüzel şekilde bağlanmasıyla oluşmaktadır. Kendi aralarında rastgele bağlanmaları sebebiyle yapıda kristalleşme ve çapraz bağ yoktur. Polimetil akrilat bu polimerlere örnek olarak verilebilmektedir. Kristal yapıda polimerler ise yapı katı forma geçtiğinde birbirine daha çok yaklaşan moleküllerin bir düzeni içindedir. Kristal yapı daha yüksek erime sıcaklığına ve daha yüksek yoğunluğu sahiptir. Polietilen, poliakrilo nitril bu polimerler arasındadır. Polimer yapısının bazı bölümleri kristal, bazı bölümleri ise amorf yapıda olabilmektedir. Böylece yarı kristal polimerler meydana gelir, ki bu polimerlerin özellikleri yapıdaki kristal yüzdesine bağlıdır. Polibenzamid yarı-kristal formda bulunan polimerlere örnek olarak verilebilmektedir (Ghosh 2002).

Monomer türüne göre polimerleri homopolimer ve kopolimer olarak sınıflandırmak mümkündür. Tek cins monomerden yola çıkılarak elde edilen polimerlere homopolimer denilmektedir. Polietilen, polivinil klorür birer homopolimerdir. Zincirlerinde kimyasal yapısı farklı birden fazla monomerin bulunduğu polimerlere ise kopolimer denilmektedir.

Termal davranışlarına bakıldığında ise polimerler termoplastik ve termoset polimerler olarak sınıflandırılmaktadır. Termoplastik polimerler, uzun zincirler halinde bulunan, dallanmış ya da doğrusal zincirden oluşan polimer grubudur. Termoplastik polimerler sıcaklık ve basınç altında yumuşayabilen ve şekil değiştiren, soğutulduğunda ise sertleşen yapılardır. Polietilen, polistiren, naylon termoplastik polimerlerdendir. Termoset polimerler ise sıcaklık altında formu bozulmayan, sıcaklık ve katalizör etkisiyle bozunmaya uğrayan çapraz bağlı polimerlerdir. Moleküler arası kuvvetli

bağlardan dolayı bu davranışı sergilemektedirler. Üre-formaldehit termoset polimerlere örnek olarak verilebilmektedir. Termoplastik ve termoset polimerlerin termal davranışları arasındaki fark sıcaklık ile modüllerinin değişimleri ile ifade edilebilmektedir. Şekil 2.2'de termoplastik ve termoset polimerlerin sıcaklık-modül grafiği verilmiştir.



Şekil 2.2 Termoplastik ve termoset polimerlerin sıcaklık-modül grafiği (Ebewele 2000)

Düşük sıcaklıkta termoplastik polimerler sert yapıdadır, sıcaklığın arttırılmasıyla camsı yapı yerini akışkan ve viskoz bir sıvıya bırakmaktadır. Bu da modülün birkaç kademede azalması ile ifade edilmektedir. Termoset polimerlerde ise sıcaklığın arttırılmasıyla yapı camsı yapıdan kauçuk yapıya geçmekte ve sıcaklığın daha da artırılmasıyla bozunmaktadır. Yani akışkan faza hiç ulaşmamaktadır. Belli sıcaklıktan sonra bozunmanın gerçekleşmesiyle de modül hızla düşmektedir (Ebewele 2000).

2.2 Polimerlerin Sentezi

Polimerlerin sentezinde yararlanılan tepkimeler, işleyiş mekanizmaları açısında genel olarak basamaklı polimerizasyon, katılma polimerizasyonu ve halka açılma polimerizasyonu olarak üçe ayrılmaktadır.

2.2.1 Basamaklı polimerizasyon

Çeşitli basamaklı polimerizasyon tepkimeleri olmakla beraber, polimerler genellikle basamaklı polimerizasyon sınıfında yer alan kondensasyon polimerizasyonu ile üretilmektedir.

Kondensasyon tepkimelerinin genel tanımı fonksiyonel grupları bulunan iki molekül arasından, küçük bir molekül ayrılarak birleşmesi şeklinde yapılmaktadır. Kondensasyon tepkimelerine katılan moleküllerde genelde –OH, -COOH, $-NH_2$ türü fonksiyonel gruplar bulunmakta, ve kondensasyon sırasında H_2O, HCl, NH_3 gibi küçük moleküller ayrılmaktadır. Öncelikle iki monomer tepkimeye girerek dimer oluşturur ve dimer, diğer bir monomerle etkileşerek trimer veya kendisi gibi bir dimerle etkileşerek tetramere dönüşür, böylece benzer tepkimelerle zincir büyümesi sürdürülmektedir. Polimerizasyon ortamında bulunan her büyüklükteki molekül birbiriyle tepkimeye girebilmekte, ve polimerin mol kütlesi yavaş ve uzun zaman aralığında artmaktadır (Tektemur 2011).

2.2.2 Katılma polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda monomerlerin, büyümekte olan polimer zincirinin aktif merkezlerine birer birer ve hızla katılmasıyla zincir büyümesi gerçekleşmektedir. Hızlı zincir büyümesinden dolayı polimerizasyonun her aşamasında, yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunmaktadır.

Radikalik katılma polimerizasyonunda, katılma polimerizasyonu başlatma yöntemlerinden biri olan serbest radikaller kulllanılmaktadır. Kimyasal maddeler ve fiziksel etkenlerden yararlanılarak polimerizasyon ortamında serbest radikaller oluşturulabilir. Monomer, polimerizasyonu başlatacak olan serbest radikalle etkileşerek ilk monomerik radikali oluşturmaktadır. Bu yeni radikalik aktif merkez, ikinci monomeri benzer şekilde katar ve monomerlerin sırasıyla katılmasıyla polimerizasyon ilerler.

İyonik katılma polimerizasyonu, zincir büyümesinden artı ve eksi yüklü aktif merkezlerin sorumlu olduğu katılma polimerizasyonu türüdür. Monomer moleküllerin zincir uçlarındaki iyonik aktif merkezlere katılmasıyla polimer molekülü büyütülmektedir. Aktif merkezin yükü eksi ise anyonik katılma polimerizasyonu, artı ise katyonik katılma polimerizasyonu olarak tanımlanmaktadır.

Koordinasyon polimerizasyonu, 1950'lerde Ziegler-Natta katalizörlerinin polimer sentezinde kullanımı ile geliştirilmiştir. Koordinasyon katalizörleri polimerizasyonu başlatmanın yanında, üstün koordinasyon yetenekleri nedeniyle monomer birimlerinin polimer zincirine hep aynı geometride katılmalarını sağlamaktadır. Katalizörler genelde IVB-VIIIB geçiş metallerinin bileşikleri ($TiCl_4$, $TiCl_3$ vb.), eş katalizör ise IA-IIIA grubu metallerin alkil ve aril bileşikleridir ($((C_2H_5)_3Al$, C_4H_9Li).

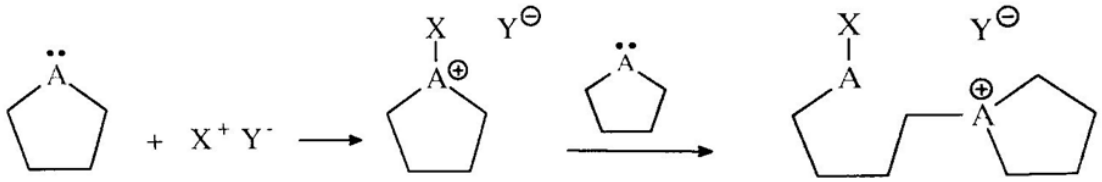
Polimerlerin sentezinde basamaklı polimerizasyon tepkimelerinde genelde katalizör kullanılırken, çoğu katılma polimerizasyonu, başlatıcı adı verilen kimyasal bileşiklerden yararlanılarak başlatılmaktadır. Katyonik polimerizasyon, iyonlaştığında kolayca proton verebilen kuvvetli protik asitler (sülfürik asit vb.) ve Lewis asitleriyle ($AlCl_3$, $SnCl_4$ vb.) başlatılmaktadır. Lewis asitleri genelde tek başlarına katyonik polimerizasyonu başlatmada yetersiz olduklarından, proton verme özelliğine sahip eş katalizör ya da yardımcı başlatıcı ile etkin olmaktadırlar. İkili katalizör sistemleri, bir metal iyonu katalizöründen (ör: $SnCl_2$) ve bir proton asit katalizöründen (ör: TSA) oluşmaktadır. Metal iyon katalizörü, dehidrasyon polimerizasyonunun ilerlemesini ve ortalama mol kütlesinin artmasını sağlamaktadır. Proton asit katalizörü ise, rasemizasyon ve diğer yan reaksiyonları önlemektedir (Tektemur 2011).

2.2.3 Halka açılma polimerizasyonu

Halka açılma polimerizasyonu halkalı bileşiklerin polimerizasyonu anlamında kullanılmaktadır. Monomer molekülleri katılma polimerizasyonuna benzer şekilde, birer birer zincire katılmakta ve polimerizasyon ortamında yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri bulunmaktadır .

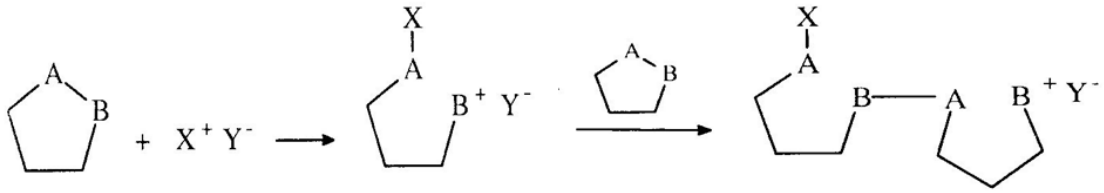
Halkalı bileşiklerin bazıları katalizörsüz halka açılma veya radikalik halka açılma yöntemleriyle polimerleşse de, halka açılma polimerizasyonu genellikle anyonik veya katyonik mekanizmayı izlemektedir. Polimerizasyonun başlamasına yönelik iki mekanizma önerilmiştir (Tektemur 2011).

Aktif zincir ucu mekanizmasında (ACE), halkanın açılmadığı ve monomer ile katalizörün etkileşmesi ile daha sonra başlatıcı olarak görev yapacak bir koordinasyon ara ürününün oluştuğu öne sürülmektedir (Tektemur 2011). Katyonik halka açılma polimerizasyonu göz önüne alınarak bu mekanizma şekil 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Aktif zincir ucu mekanizmasının (ACE) şematik gösterimi (Tektemur 2011)

Aktif monomer mekanizmasında (AM), katalizörün doğrudan halkaya etki ederek halkayı açtığı varsayılmıştır. Bu etkileşim sonucu oluşan iyonik üç grup, bir başka monomerle tepkimeye girmekte ve monomer katılması benzer adımlarla ilerlemektedir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Aktif monomer mekanizmasının (AM) şematik gösterimi (Tektemur 2011)

2.3 Poli (Laktik Asit) ve Özellikleri

Poli (laktik asit), yenilenebilir kaynaklardan üretilen ve son yıllarda petrol türevli polimerlere alternatif olarak geliştirilen, biyodegredasyon özelliğine sahip termoplastik bir polimerdir (Li 2011).

Bir Amerikan kimyacısı olan, Wallace Hume Carothers, naylon icadiyla tanınan ve birçok polimer çalışmasının yapıldığı DuPont deney merkezinde organik kimya alanında lider olarak çalışmış bir bilim adamıdır. 1932 yılında Carothers, PLA'yı kefetmiştir. 1970'li yılların başında biyolojik olarak kullanım açısından zararlı olmadığı yönünde Food and Drug Administration (FDA) tarafından onaylanmıştır. Natureworks LLC, Cargill firması yılda 140,000 ton PLA üretim kapasitesi ile bu tür malzemelerin üretiminde dünya lideri olarak bilinmekte ve firma bu üretim kapasitesini daha da arttırarak 210,000 tona çıkarmayı planlamaktadır (Xiao 2012).

PLA, üç stereokimyasal yapıda bulunmaktadır: poli (L-laktik asit) PLLA, poli (D-laktik asit) PDLA, poli (DL-laktik asit) PDLLA. Bu formlar içinde poli (DL-laktik asit) amorf yapıda iken, diğer iki polimer formu yarı kristal yapıda bulunmaktadır, ki bu da yapıda bulunan D-L enantiyomeri oranı yani stereokimyasallığa göre belirlenmektedir. (Nampoothiri vd. 2010). PDLA, PLLA ve PDLLA polimerleri benzen, kloroform gibi çeşitli çözücülerde çözünebilmekte ve ester bağlarının hidrolizi ile de degrede olmaktadır. PLA çevresel koşullarda bu hidrolizi katalizleyecek enzime gerek duymaz. Ayrıca PLA'nın yarılanma ömrü 6 ay ile 2 yıla kadar değişmektedir, ki bu da polimerin

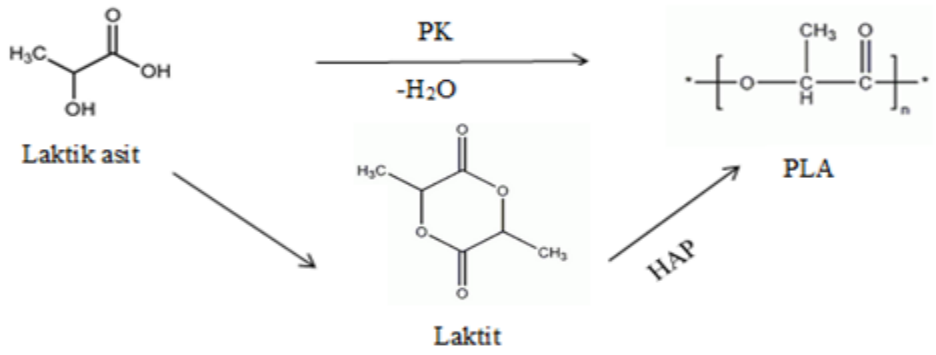
şekline, boyutuna ve ortam koşullarının sıcaklık ve nemine bağlıdır. Çizelge 2.1'de PLA'nın fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.1 PLA'nın fiziksel ve kimyasal özellikleri (Xiao 2012)

Özellikler	**PDLA**	**PLLA**	**PDLLA**
Çözünürlük	Benzen, toluen, kloroform gibi organik çözücülerde çözünür.		
Kristal yapı	Kristal	Yarı-kristal	Amorf
Erime sıcaklığı, Tm ^{o}C	~180	~180	Değişken
Camsı geçiş sıcaklığı, Tg (^{o}C)	50-60	55-60	Değişken
Bozunma sıcaklığı, (^{o}C)	~200	~200	~185-200
Uzama katsayısı, %	20-30	20-30	Değişken
Kırılma dayanımı, g/d	4.0-5.0	5.0-6.0	Değişken
Yarılanma ömrü, 37°C'de	4-6 ay	4-6 ay	2-3 ay

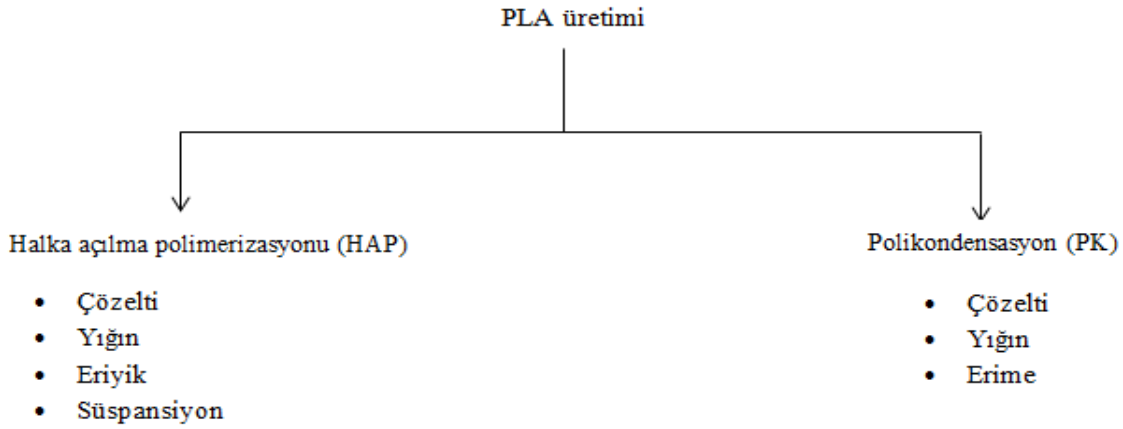
2.3.1. PLA sentezi

PLA, ticari olarak, laktik asitin dimerizasyonu ile elde edilen laktit monomerinin halka açılma polimerizasyonu (HAP) ya da laktik asitin polikondensasyonu (PK) ile sentezlenmektedir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 PK ve HAP yoluyla PLA üretim şeması (Tektemur 2011)

Safsızlık giderimi için ham LA'nın saflaştırılmasını, dehidratasyon ve polimerizasyon izlemektedir. LA'ten polikondensasyon ile sentezlenen polimere 'poli (laktik asit)', laktitten halka açılma polimerizasyonu ile sentezlenen polimere 'polilaktit' adı verilmektedir. LA monomerinden PLA eldesinde kabul edilen iki yöntem bulunmaktadır. Halka açılma polimerizasyonu, anyonik, katyonik, koordinasyon veya serbest radikal üzerinden ilerleyebilirken, polikondensasyon su gibi küçük moleküllerin eliminasyonu ile ilerlemektedir. Şekil 2.6'da PLA üretimi için değişik yöntemler verilmiştir.



Şekil 2.6 PLA üretimi için kullanılan yöntemler (Tektemur 2011)

Polikondensasyon

Katalizör varlığında laktik asitin polikondensasyonu, PLA ve yan ürün olarak da su oluşturur. Direkt polikondensasyonun dezavantajlarından biri, eriyik viskozitesindeki keskin artış ve yüksek işletme sıcaklığı nedeniyle düşük molekül ağırlıklı polimer eldesidir. Polikondensasyonda, metal katalizörlerin proton asitleri ile aktive edildiği ikili katalizör sistemlerinin kullanımının, sadece metalik bileşiklerin kullanımına göre daha etkili olduğu öngörülmektedir. LA'in polikondensasyonu iki reaksiyon dengesiyle ilgilidir; esterifikasyon için dehidrasyon dengesi ve L-laktite depolimerizasyonda halka-zincir dengesi.

Erime polikondensasyonunda, polikondensasyonu ilerletmenin bir yolu uygun katalizör sistemlerinin seçimi ile dehidratif reaksiyonu aktive edip L-laktit oluşumunu deaktive etmektir. Erime polikondensasyonu, katalizör eklenmeden LA dehidrasyonu ile belli derecede polimerizasyonun sağlandığı oligomerizasyon ve katalizör eklenmesiyle devam eden polimerizasyon aşamalarından oluşmaktadır. Laktik asitin camsı geçiş sıcaklığının (Tg ~55°C) üzerinde, erime sıcaklığının (Tm ~175°C) altında gerçekleştirilen oligomerizasyon aşamasında kondensat, indirgenmiş basınçta uzaklaştırılmaktadır. bu reaksiyon, polimerin tüm reaktif gruplarının bulunduğu amorf kısımda gerçekleşmektedir. Bu nedenle, son grupların etkileşebileceği hareketli bir faz sağlamak için camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda çalışılmaktadır. Erime polikondensasyonu aşaması ise, monomerde yan reaksiyonlar ve halkalaşmanın olmayacağı ancak zincir büyümesinin sağlanacağı sıcaklık değerlerinde çalışılmaktadır.

Laktik asitin polikondensasyonu bir çok basamakta gerçekleşmektedir. Aşağıda ilişkili adımlar verilmiştir.

- Dehidratasyon

Polikondensasyon reaksiyonu ile PLA sentezinde kullanılan ticari laktik asit % 80-95 L-LA, %10-15 su, D-LA ve diğer safsızlıkları içermektedir. Polikondensasyon sırasında su ayrıca üretilmektedir. Bu nedenle ileri reaksiyonun yürütülebilmesi için ortamdaki suyun çabuk bir şekilde uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu durumda öncelikle dehidratasyon aşaması ile reaksiyon başlamadan hammaddenin, LA, içeriğindeki suyun uzaklaştırılması gerekmektedir. Tüm dehidratasyon prosesi değişik sıcaklık, basınç ve süreleri içeren basamaklardan oluşmaktadır. Dehidratasyon, basamaklı bir şekilde yapılarak ortamdaki suyun kontrollü uzaklaştırılması sağlanmaktadır.

- Esterifikasyon

Bu basamakta, yan ürün olarak su moleküllerinin oluşumu ile birlikte LA, PLLA'ya dönüşmektedir. Reaksiyon ürünü su içerdiğinden, iyi verim ve yüksek mol kütlesi için

katalizörün suya toleranslı olması gerekmektedir. Esterifikasyon reaksiyonu genellikle 30 mmHg basınçta 180°C sıcaklıkta yürütülmektedir. Daha yüksek sıcaklık değeri suyun buhar basıncını arttırmakta ve su moleküllerinin polimer eriğinden kaçmasına neden olmaktadır. Bu da ileri reaksiyonun hızını arttırmaktadır. Basıncın düşürülmesi de suyun uzaklaştırılmasına yardımcı olmaktadır.

- Erime polikondensasyonu

Bu aşama PLLA'nın erime sıcaklığında yürütülmektedir. Bu sıcaklıkta, yüksek verimle polimer eldesi, oluşan laktitin buharlaştırılmasıyla sağlanmaktadır (Tektemur 2011).

Halka açılma polimerizasyonu

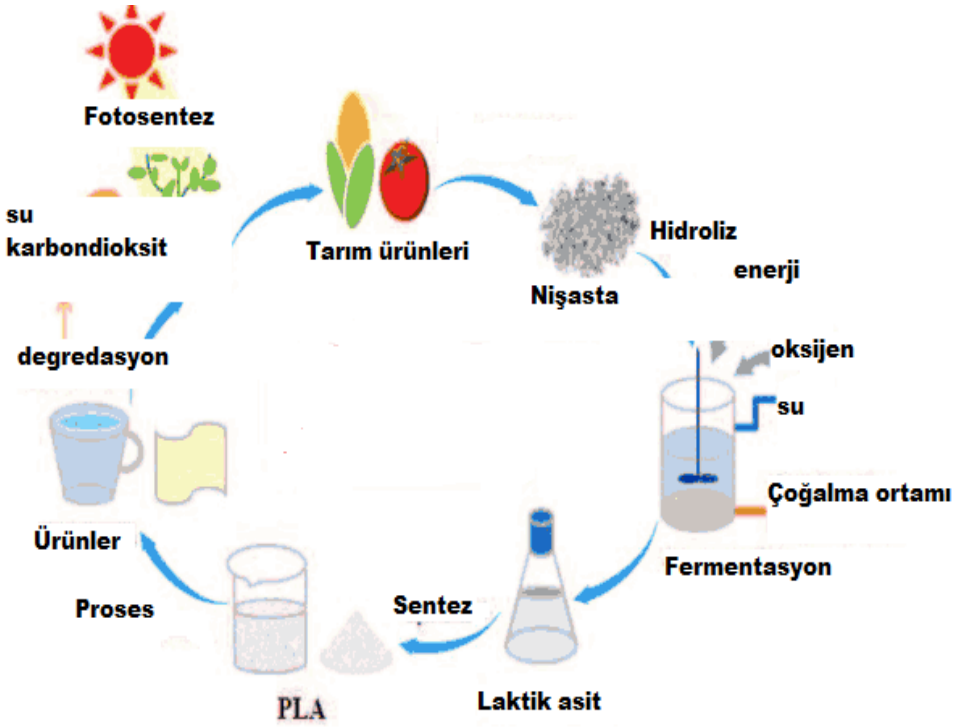
Düşük molekül ağırlıklı PLA'nın dekompozisyonu ile elde edilen L-laktitin HAP ile yüksek molekül ağırlıklı PLA elde edilebilmektedir. Halka açılma polimerizasyonu yöntemi laktik asitin polikondensasyonunu takiben dimer, laktit oluşumunu sağlayan depolimerizasyonla devam etmekte ve halka açılma aşaması başlamaktadır.

Halka açılma polimerizasyon adımlarının gösterildiği Şekil 2.5'deki depolimerizasyon aşamasında, basınç düşürülmekte (< 2 mm Hg) ve sıcaklık 150-220°C arasında tutularak laktit elde edilmektedir. Depolimerizasyon aşaması, elde edilen laktitin distilasyonu ile tamamlanmaktadır. Laktitin halka açılma polimerizasyonunda kalay, bizmut, alüminyum, çinko gibi metaller katalizör olarak kullanılabilmektedir. Bunlardan kalay (II) bileşikleri erimiş laktteki çözünürlükleri, yüksek katalitik aktiviteleri ve düşük rasemizasyon hızı ile laktitin yığın polimerizasyonunda tercih edilmektedir (Tektemur 2011).

PLA'nın en önemli avantajları; yenilenebilir olması, biyouygunluğu ve enerji tasarrufu sağlamasıdır. İlk olarak PLA, mısır, pirinç gibi degrede olabilir kaynaklardan üretilmektedir. Bu da petrol türevli polimerlere bağımlılığı azaltmaktadır. İkinci olarak Biyodegrede olduğunda monomeri olan laktik asite parçalanmaktadır, ki bu monomerde

insan metabolizmasında yer almaktadır, dolayısıyla toksik etki göstermediği kanıtlanmıştır. Bu da PLA'yı biyomedikal alan için önemli kılmaktadır. Ayrıca PLA, termal özellikleri ile diğer polimerlere kıyasla ekstruzyon, spinning gibi çok çeşitli yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Bu termal özellikler PLA'nın tekstil, gıda gibi çeşitli sanayi alanlarında uygulanmasını sağlamaktadır. PLA, diğer petrol türevli polimerlere bakıldığında %25-55 daha az enerji tüketimi ile üretilmektedir.

Şekil 2.7'de poli (laktik asit)'in doğada döngüsü verilmiştir.



Şekil 2.7 PLA'nın doğada döngüsünün şematik gösterimi (Xiao 2012)

Sahip olduğu özellikler ile her ne kadar çevre dostu bir polimer olsa da, PLA bir takım dezavantajlara da sahiptir. Bunlar;

- Ester gruplarının hidrolizi ile gerçekleşen degredasyon hızı çok yavaştır.
- PLA, kırılgan yapıya sahiptir, bu da kullanım alanını kısıtlamaktadır.

- PLA, hidrofobik yapıdadır, bu da doku mühendisliğinde kullanıldığında polimerin dokularla etkileşimini kısıtlamaktadır.
- Sanayide sıkça kullanılmasına rağmen düşük gaz bariyer özelliklerine sahiptir. Bu özelliği de endüstride paketleme alanlarında kullanımını kısıtlamaktadır (Xiao 2012).

Bu dezavantajlar ve yüksek maliyet göz önüne alındığında PLA'nın hakettiği ilgiyi görmemektedir. Dolayısıyla araştırmalar polimere çeşitli katkı maddelerinin katılmasıyla polimer özelliklerin iyileştirilmesi yönünde yapılmaktadır.

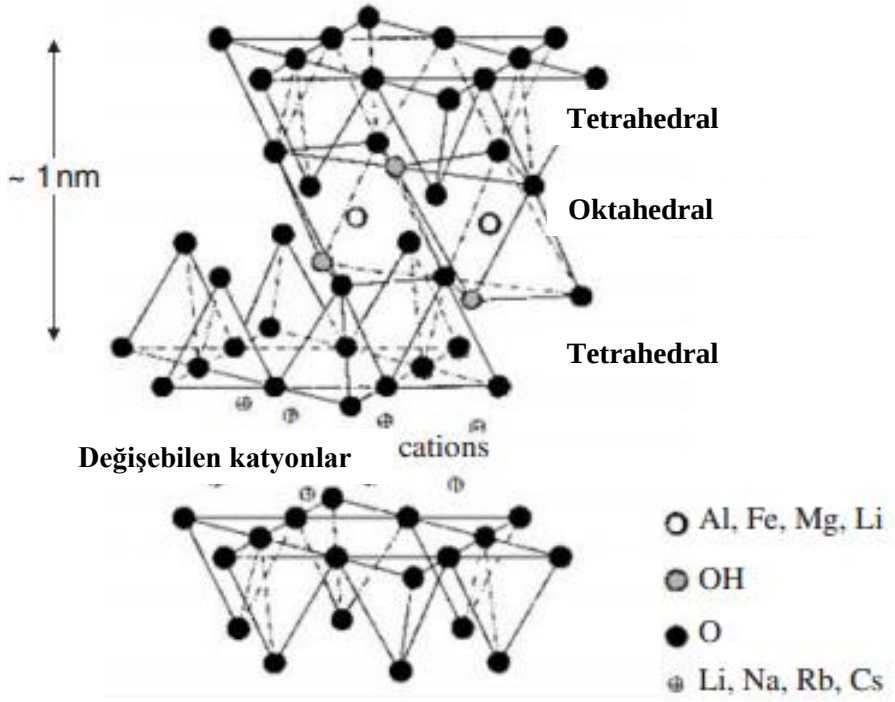
PLA, hem PET davranışı gösteren hem de polipropilen ve poliefin performansına sahip tek polimerdir. Dolayısıyla birçok polimer prosesine tabi tutulabilmekte, bu da kullanım alanını genişletmektedir (Nampoothiri vd. 2010). PLA, tekstilden, paketleme endüstrisine ve film yapımından biyomedikal endüstriye kadar pek çok uygulama alanına sahiptir. Fakat PLA bir takım istenmeyen özelliklere sahiptir, ki bu da uygulama alanını kısıtlamaktadır. Bunlar; düşük ısıl ve mekanik dayanım, düşük gaz bariyer özellikleridir. Bu özellikleri de çeşitli katkı maddeleri katılarak nanokompozit üretimiyle gerek endüstriyel gerekse akademik alanda giderilmeye çalışılmaktadır (Li 2011).

2.4 Killer ve Özellikleri

Kil, kristal yapıları birbirinden farklı olan birkaç mineralin oluşturduğu mineral karışımının genel adıdır (Hussain *vd.* 2006). Kimyasal olarak killer, potasyum, sodyum, kalsiyum, magnezyum veya demir gibi küçük miktarda safsızlık içeren alüminyum silikatlardır. Kaolinit, smektit ve illit gibi farklı türde kil mineralleri vardır. Killer polimer endüstrisinde, polimerin fiziksel ve kimyasal özeliklerini iyileştirmek için dolgu maddesi olarak sıkça kullanılmaktadır (Akçay 2006).

Killer, tetrahedral ve oktahedral birimlerinden oluşan tabakalı yapıda bulunmaktadırlar. Tetrahedral birim, merkezinde bir silisyum atomu bulunan ve bu atomun dört oksijen

atomuyla çevrilmesiyle oluşmuş düzgün dörtyüzlü şeklidir. Oktahedral birim, merkezinde bir alüminyum atomu bulunan ve bu atomun dört ya da altı oksijen atomuyla çevrilmesiyle oluşmuş düzgün sekizyüzlü şeklidir. Şekil 2.8'de kristal yapıların birleşmesi sonucu oluşan kil mineraline ait temel yapı yer almaktadır. Tabakaların arasında alkali ya da toprak alkali katyonları bulunmaktadır (Hussain *vd.* 2006).



Şekil 2.8 Kil yapısı ve tabakaların şematik gösterimi (Hussain vd. 2006)

Kil mineralleri, kristal yapıları ve mineralojik bileşimlerine göre sınıflandırılmaktadır. Kil minerallerinin kristal yapıları, tabaka kalınlığını , şişme özelliklerini ve katyonların yer değiştirme özelliklerini etkiler.

Hektorit, saponit ve montmorillonit nanokompozit yapımında kullanılan smektit grubu killerdendir. Bunlar arasında en çok kullanılan da montmorillonittir.

Damour ve Solvetat Fransa'nın merkez bölgesinde buldukları minerale montmorillonit (MMT) adını vermişlerdir. Fransız kimyacı Henry Lechatelier MMT üzerine çalışmalar yapmış ve 1882 yılında MMT'in hidratize alüminyum silikat olduğunu tanımlamıştır. 1933'e kadar MMT'in yapısı hakkında karmaşa olmakla beraber, Almanya'da Hofman, Endell ve Wilm ilk defa MMT'in şişebilme yeteneğini açıklamışlardır (Akçay 2006). MMT, 2:1 kristal yapıdan oluşan ve her bir tabakası 1 nm olan kil mineralidir. MMT, yüksek yüzey alanı ve aktifliği sebebiyle tercih edilmektedir (Hussain vd. 2006).

Kil mineral gruplarının daha iyi anlaşılması için yapıların kimyasal bileşimi çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Kil mineralleri yapıları (Hussain vd. 2006)

Yapı	**Grup**	**Mineraller**	**d_{001} (Â)**
2:1 (TOT)	Smektit	Montmorillonite Hektorit Saponit	12.4-17
2:1 (TOT)	İllite	İllite	10
2:1 (TOT)	Vermikulit	Vermikulit	9.3-14
1:1 (TO)	Kaolin Serpentin	Kaolinit	7.14

Silika tabakalarındaki tetrahedronlarda bazılarının merkezinde Si^{4+} iyonları yerine Al^{3+} ve Fe^{3+} gibi, alümina tabakalarındaki oktahedronların bazılarının merkezinde ise Al^{3+} iyonu yerine Fe^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+} ve Li^{2+} gibi yükseltgenme basamağı düşük iyonların geçmesiyle MMT içinde negatif yük fazlalığı meydana gelmektedir. Bu negatif yük fazlalığı katmanlar arasına giren Na^{2+}, Ca^{2+} ve K^{+} gibi katyonlarla dengelenerek elektronötrallik sağlanır. Katmanlar arasında bulunan bu iyonlar inorganik ve organik katyonlar ile yerdeğiştirebildiğinden dolayı değişebilir katyonlar adını almaktadırlar.

Na^+ katyonlar arasına çok fazla suyun girerek mineralin çok şişmesine yol açarken, Ca^{2+} daha az miktar suyun girmesine ve yapının daha az şişmesine neden olmaktadır. Bu iki yapı birbirinden oldukça farklıdır. Bu iki yapının tabakalar arası uzaklık değerleri ise 1.2-1.5 nm aralığındadır (Akçay 2006).

2.5 Polimer-Kil Nanokompozitleri

İki veya daha fazla materyalin üstün özelliklerinin bir araya getirilmesi ile oluşan yeni materyale nanokompozit ismi verilmektedir. Nanokompozit üretiminde amaç; materyal özelliklerinin iyileştirilmesidir (Gupta ve Gupta 2005).

Artan yüzey alanı ve kuantum etkileri nanokompozitleri geleneksel yapılardan ayırmaktadır. Yüzey alanının artmasıyla birlikte fazların birbiriyle etkileşimi daha kolay ve etkin olmaktadır. Dolayısıyla, daha üstün performans elde edilmektedir (Hussain vd. 2006).

Nanokompozitler bir matriks ile dolgu maddesinden oluşmaktadır. Kullanılan matriks kompozit özelliklerini etkilemektedir. Kullanılan matriksler üç gruba ayrılmaktadır. Bunlar;

- Seramik matriksler
- Metal matriksler
- Polimer matriksler

Seramik matriksler, yüksek dayanıma sahip olmalarına karşın şekil almalarının zor olması sebebiyle polimerlere göre daha az tercih edilmektedir.

Metal matriksler ise metallerin korozyon riskleri olması sebebiyle en az tercih edilen yapıdır.

Polimer matriksler, kolay işlenebilirliği ve hafif olmaları sebebiyle ideal materyallerdendir. Nanokompozit üretiminde iki tip polimer kullanılmaktadır. Bunlar; termoplastik ve termoset polimerler. Termoplastik polimerler ısıyla tekrar şekillendirilebilen polimerlere verilen isimdir. Kompozit üretiminde büyük ilgi görmektedir. Dolgu maddesinin eklenmesiyle birlikte termoplastiklerin ısıl dayanımı daha da arttırılmaktadır. Termoset polimerler olan ısıyla yeniden şekillendirilemeyen polimerler de genellikle fiber nanokompozit üretiminde tercih edilmektedir.

Kompozitlere katılan dolgu maddesinin yüksek dayanıma sahip olmasına ve ucuz olmasına dikkat edilmektedir. Kullanılan bu bileşenler; kil, fiber, cam veya bileşimleridir. Kil, yüzey alanların geniş olasından dolayı polimerle etkileşiminin iyi olması sebebiyle en çok tercih edilen materyaldir. Dolgu maddelerinin polimere eklenmesiyle polimerin zayıf özellikleri olan düşük ısıl ve mekanik dayanım iyileştirilmektedir (Gupta ve Gupta 2005).

Polimer-kil nanokompozitleri son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Fakat bu nanokompozitleri hazırlarken polimer-kil uyumluluğunun sağlanması gerekmektedir. Bu da inorganik yapı olan kilin organik yapıya dönüştürülmesiyle mümkündür. Organokil hazırlamada genel işlem alkil amonyum katyonları ile iyon değişimi işlemidir. Organokiller, kuarterner organik bileşikler gibi katyonik yüzey aktif madde ile kil tabakalarının yüzeyindeki eksi yük yoğunluğuna sahip merkezle etkileşimi ile hazırlanmaktadır. Uzun zincirli alkil amonyum katyonları kullanıldığı zaman kil yüzeyinde hidrofobik ortam oluşmaktadır. Modifiye edilmemiş kilin tabakaları arası uzaklık azdır ve çevresi hidrofiliktir. Organokil senteziyle hem tabakalar arası boşluk artmakta, hem de kil tabakalarının çevresi hidrofobik yapıya dönmektedir. Organokiller ayrıca sorbent olarak ve boyalarda kullanılmaktadır. Organokil sentezinde kullanılan amonyum tuzları çok çeşitli olmakla beraber, oktadesil amonyum (ODA), hekzadesil amonyum (HDA) tuzlarıdır (Erol 2008). Uzun zincirli, kısa zincirli ya da halkalı bir yüzey aktif madde kullanılması, elde edilecek organokilin adsorpsiyon kapasitesi, tabakalar arası uzaklık değerini ve hidrofobiklik derecesini doğrudan etkilemektedir.

Tepkimede kullanılacak yüzey aktif madde miktarı her kil için farklıdır. Bu miktar, kilin Katyon Değişim Kapasitesi (KDK) ile belirlenir. Katyon değişim kapasitesi kil minerallerinin endüstriyel kullanımı ile ilgili en önemli parametrelerdendir. Kil mineralleri sulu çözeltide tabakaları arasına giren bir takım inorganik ve organik anyon veya katyonları adsorplama özelliğine sahiptir. Bu değişim miktarı ise 100 gramlık örnekte yer değiştirebilen katyonların millieşdeğer miktarı olarak tanımlanır. Birimi meq/100 g'dır (Hussain vd. 2006).

Çizelge 2.3'de bazı önemli kil minerallerine ait KDK değerleri verilmiştir.

Çizelge 2.3 Bazı önemli kil minerallerine ait KDK değerleri (pH=7) (Demir 2008)

Kil Minerali	**KDK (meg/100g)**
Montmorillonit	80-150
Vermikülit	100-150
Sepiolit	20-30
Hallosit	5-10
İllite	20-50
Klorit	10-40
Kaolinit	3-15

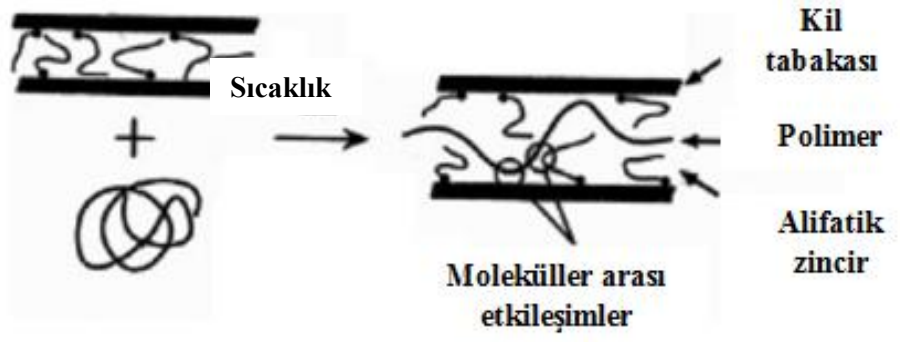
2.5.1 Polimer-kil nanokompozit üretim yöntemleri

Üretim yöntemleri en genel olarak üç grupta toplanmaktadır. Bunlar;

- Eriyik karıştırma
- Çözelti ile karıştırma
- Eşanlı polimerizasyon

Eriyik karıştırma

Eriyik karıştırma yöntemi en çok kullanılan ve en basit üretim yöntemidir. Uyumlu Çözücü ve uygun monomer kullanımını gerektirmediğinden kolay uygulanabilir bir yöntemdir. Polimer ve kil erime sıcaklıklarının üzerinde ısıtılarak eriyik halde karıştırılmaktadır. Isıtma işlemi boyunca polimer zincirleri silikat tabakaları arasına difüzlenir ve araya girme derecesine bağlı olarak farklı yapılar oluşmaktadır (Şekil 2.9). Eriyik karıştırma yöntemi şuan kullanılan endüstriyel ölçekli proseslere uygunluk sağlamaktadır. Ayrıca termoplastik nanokompozitlerin hazırlanmasında tercih edilen bir yöntemdir. Diğer iki yöntemle üretilemeyen nanokompozitler eriyik karıştırma ile kolaylıkla üretilebilmektedir (Ray vd. 2003).

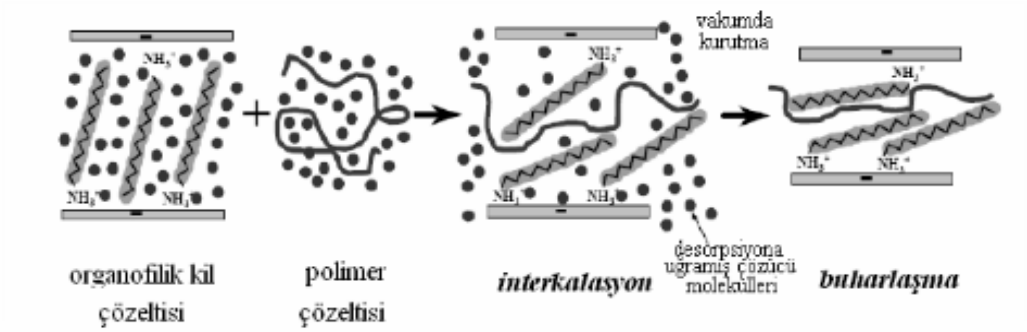


Şekil 2.9 Eriyik karıştırma yönteminin şematik gösterimi (Hussain vd. 2006)

Çözelti ile karıştırma

Polimerin çözünür ve kilin şişebilir olduğu çözücü sisteminin temel alındığı bir yöntemdir. Bu yöntemde polimerin tamamen çözündüğü ve kilin kauçuk formunu aldığı organik bir çözücü kullanılmaktadır. Kloroform, toluen gibi bu çözücülerin içinde kauçuk formunu alan kil ile polimer karıştırılmakta, ardından çözücünün uzaklaştırılmasıyla nanokompozit elde edilmektedir (Ray vd. 2003). Tabaka yığınını bir arada tutan zayıf kuvvetlere sahip olduğu bilinen kil uygun bir çözücüde kolayca dağılmaktadır. Daha sonra dağılmış tabakalar üzerine polimer adsorbe olmakta ve

çözücü buharlaştığı zaman tabakalar tekrar düzenlenerek yeni yapı elde edilmektedir (Şekil 2.10). Çözeltide kil tabakaları arasına polimerin girmesini sağlayan yürütücü kuvvet hapsedilmiş tabakalar arasındaki zincirlerin entropisindeki azalmayı sağlayan çözücü maddenin desorpsiyonu ile kazanılan entropidir. Bu yöntem, daha çok epoksi-kil nanokompozitlerin üretiminde kullanılmaktadır. Bu yöntemde kritik nokta nanokompozitin kullanılacağı yere göre ortamdan çözeltinin tamamen uzaklaştırılmasıdır (Hussain vd. 2006).



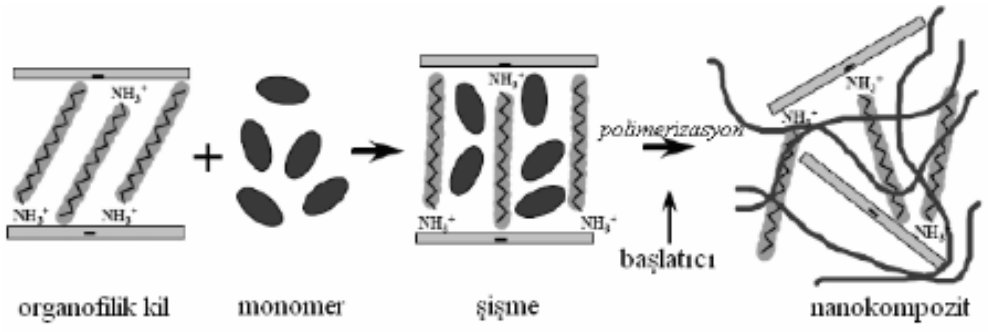
Şekil 2.10 Çözelti ile karıştırma yönteminin şematik gösterimi (Erol 2008)

Eşanlı polimerizasyon

Eşanlı polimerizasyon yöntemi polimer-kil nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan ilk yöntemdir. Bu yöntemde sıvı monomer içinde kauçuk formunu almış olan kil tabakaları arasında polimerizasyon başlatılarak polimer zincirleri uzamaktadır. Polimer oluşumu kil tabakaları arasında bir başlatıcı veya katalizör etkisiyle olmaktadır (Ray vd. 2003). Elde edilen polimerin zincir büyümesi sırasında kil tabakalarının zorlanarak açılması sağlanarak kil tabakalarının polimer içinde dağılımı sağlanmaktadır (Şekil 2.11). Bu yöntem ilk olarak naylon-kil nanokompozitlerin üretiminde kullanılmış ve daha sonra tüm termoplastiklerde kullanımına başlanmıştır. Ayrıca termoset polimer için de güvenilir bir yöntem olduğu kanıtlanmıştır (Hussain vd. 2006).

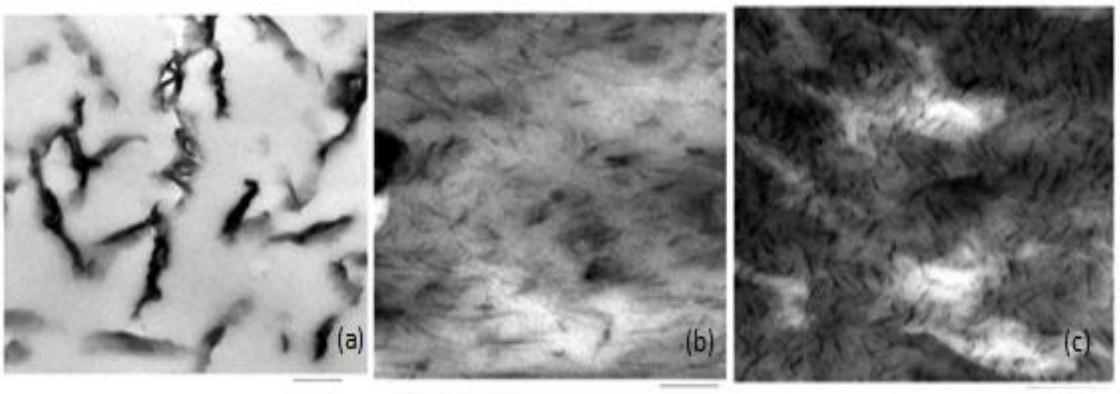
Eşanlı polimerizasyonda en önemli nokta dolgu maddesinin monomer içinde uygun şekilde dağılımının sağlanmasıdır. Bu da genelde, dolgu maddesi yüzeyinin modifiye

edilmesini gerektirir; çünkü dağılım sıvı ortamda viskoz eriyikten daha kolay olmasına rağmen, çökelme süreci daha hızlıdır (Erol 2008) .



Şekil 2.11 Eşanlı polimerizasyon yönteminin şematik gösterimi (Erol 2008)

Sonuçta, elde edilen nanokompozit çeşitli karakterizasyon yöntemleri ile karakterize edilerek yapı hakkında bilgi edinilmektedir. Üretimler sonucu üç tip yapı oluşmaktadır. Bunlar, aglomerasyonun olduğu ve istenen özelliklerin elde edilemediği geleneksel kompozit yapısı, en çok karşılaşılan ve istenen özelliklere ulaşıldığını gösteren tabakalı yapı ve üretimi zor olan fakat üstün özelliklerin elde edildiği ayrılmış tabakalı yapıdır. Şekil 2.12'de bu yapılar yer almaktadır (Hussain vd. 2006).



Şekil 2.12 Nanokompozit yapıları TEM görüntüleri (Hussain vd. 2006)
(a) Geleneksel kompozit yapısı, (b) Tabakalı yapı, (c) Ayrılmış tabakalı yapı

Polimer zincirleri silikat tabakaları arasına nüfuz edemediği zaman ve kil tabakalarının yığın halinde birbirine tutunduğu durumda geleneksel kompozit yapısı elde edilmektedir. Tabakalı yapıda ise kil oranına bağlı olmaksızın polimer zincirinin kil tabakaları arasına girerek tabakalar arası uzaklığı artar, fakat tabaka düzeninin bozulmamaktadır. Polimer zincirlerleri kil tabakaları arasına girdiğinde tabakaların birbirinden tamamen ayrıldığı ve tek tek polimer içinde dağıldığı yapıda ayrılmış tabakalı yapıyı oluşturmaktadır (Erol 2008).

2.5.2 Polimer-kil nanokompozit karakterizasyon yöntemleri

Literatürde çok farklı karakterizasyon yöntemleri kullanılmakla birlikte en genel olarak kullanılan karakterizasyon yöntemlerini aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür:

- X Işını Kırınımı Analizi (XRD)
- Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)
- Taramalı elektron mikroskobu (SEM)
- Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)
- Termogravimetrik analiz (TGA)
- Termomekanik analiz (TMA)

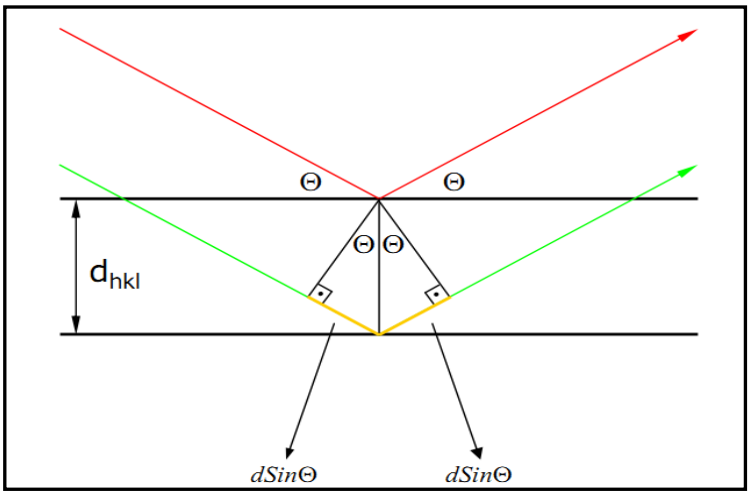
X Işını Kırınımı Analizi (XRD)

X ışınları yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleri ile meydana gelen dalga boyları 0.1-100 Â arasında değişen elektromanyetik dalgalardır.

X ışınları spektroskopisi olarak da bilinen XRD, X ışınları denilen UV'den daha kuvvetli, Gama ışınından daha zayıf enerjili ışınların kullanımı temeline dayanmaktadır. XRD, kristal yapının belirlendiği en basit metotlardandır ki, nanomalzemeler için de yapının belirlenmesi oldukça önemlidir. XRD metotunun diğer metotlara göre bir takım avantajları vardır. Bunlar;

- Atmosfer koşullarında ölçümlerin yapılabilmesi
- Örnek hazırlama kolaylığı
- Ortalama kristal yapının kantitatif olarak belirlenmesi

XRD, materyal atomlarının elektronlar aracılığı ile yaydığı X ışınlarının yoğunluğuna bağlıdır. Dağıtılan ışınların açısal analizi ile atom dizilişleri belirlenmektedir. XRD yönteminde kristal yapı pikin pozisyonu ve bu pikin yoğunluğu ile belirlenmektedir (Hasokowa vd. 2012). XRD yönteminde materyale çarpan ışınların yayınımları şekil 2.13'de yer almaktadır.



Şekil 2.13 XRD yöntemi

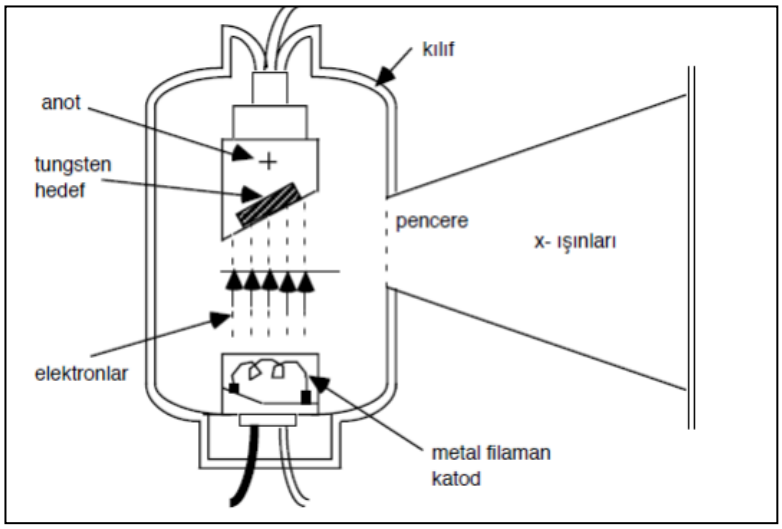
X ışınları kristal yapıdaki kırınımı Bragg yasası ile açıklanmaktadır. Şekilde yer alan 2θ sapma açısı, tabakalar arası uzaklık d ve X ışını dalga boyu λ iken Bragg yasası aşağıdaki eşitlikle verilmektedir (Hasokowa vd. 2012).

$$\lambda = 2dsin\theta \quad (2.1)$$

XRD analizi için makromatik ışın kullanılmaktadır. Tüp, yüksek vakumda havası boşaltılmış cam bir kılıftan oluşmaktadır. Bir uçta anot, diğer uçta katot bulunmaktadır. Katot ısıtıldığında elektron salan bir materyaldir. Anot ise bir çubuk ve bu çubuğun

sonunda bir hedeften oluşmaktadır. Anot ve katot arasına yüksek voltaj uygulandığında filamentten elektron yayılır ve anoda doğru hızlandırılır. Yüksek hızlı elektronlar hedefe çarptıklarında enerjilerini aktararak foton yaymaktadırlar. Oluşan X-ışını demeti ince cam pencereden geçerek kristal yapı üzerine düşürüldüğünde de ışınlar katı yüzeyden geliş açıları ile tam yansımaya uğrarlar ve kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar ki bu saçılımlar kırınım olarak adlandırılmaktadır.

Şekil 2.14'te X-ışını tüpü yer almaktadır.



Şekil 2.14 X-ışını tüpü şematik gösterimi (Erlik 2013)

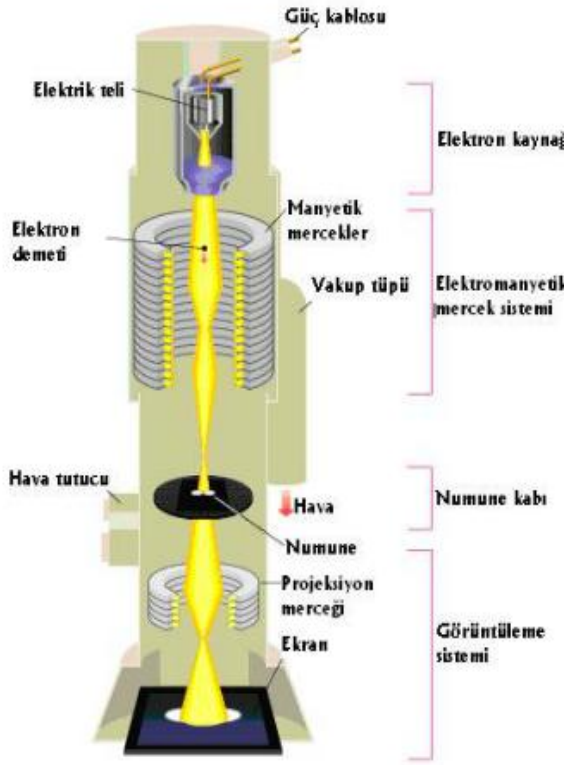
X-ışını analizinde önemli olan dalga boyuna karar vermektir. Kısa dalga boyu düşük azalmaya sahip ve örnek tarafından daha az absorplanmaktadır. Dolayısıyla daha avantajlıdır. Yüksek dalga boyu ise silikatlar arası geniş aralıkların belirlenmesi için daha iyidir ve daha iyi bir çözünürlük elde edilmektedir (Ulery ve Drees 2008).

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Nanoölçekte ölçme ve görüntüleme özel yöntemler gerektirir. Atom seviyede görüntü etmek için hassas yöntemlerden biri de TEM'dir. Elektron tabancası tarafından üretilen elektron demetinin çeşitli merceklerden geçerek numune üzerine odaklanması ve

malzemenin içinden geçerek yol alması prensibine dayanmaktadır. Elektron demetinin enerjisi 100-500 kV aralığındadır.

TEM görüntüleri XRD'yi tamamlar niteliktedir ve genellikle literatürde bir arada kullanılmaktadır. TEM'in dezavantajlarından biri elektron demeti malzeme içinden geçeceği için malzemenin çok ince olması gerekmektedir, dolayısıyla karakteristik özellikleri tam olarak yansıtabileceği konusunda kaygılar doğurmaktadır (Erkoç 2001). Şekil 2.15'de geçirimli elektron mikroskobunun şematik gösterimi yer almaktadır.



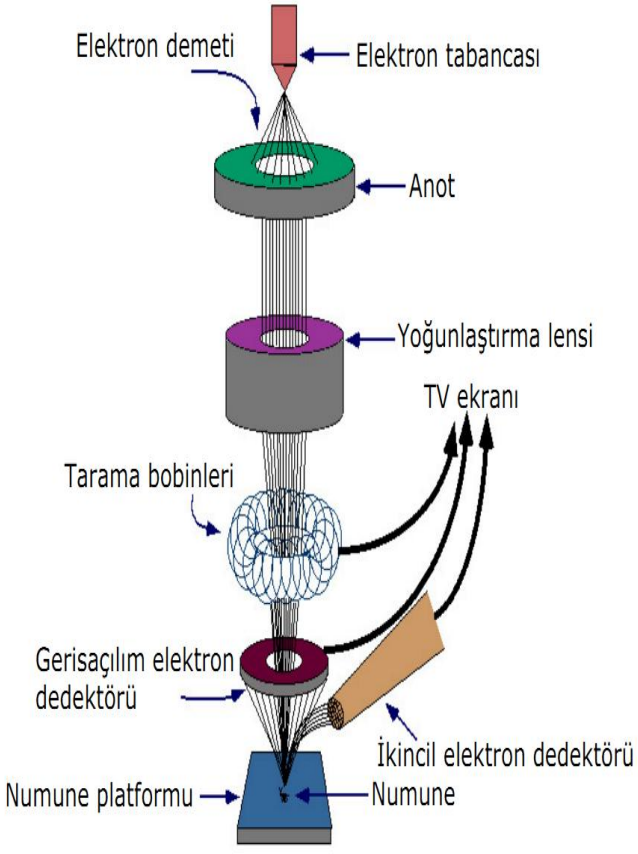
Şekil 2.15 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) şematik gösterimi
(http://www.hk-phy.org/atomic_world/tem/tem02_e.html, 2013)

Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM)

Elektron mikroskopları çeşitlerinden biri olan SEM, materyal morfolojisi ve kimyasal kompozisyonun karakterizasyonunu yapan en önemli analiz tekniklerinden biridir.

Görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması ve bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektronlarla atomları arasında oluşan etkileşimlerin toplanması ve sinyal güçlendiriciler ile ekran üzerine aktarılması ile gerçekleşmektedir. Elektron mikroskoplarının en büyük dezavantajlarından biri örneği hazırlama aşamasının karmaşıklığıdır ki bu SEM için de söz konusudur.

Optik bir kolondan oluşan SEM'de elektronlar elektron tabancası tarafından üretilip anot tabakaya doğru hızlandırılmaktadır. Objektif mercekler yardımıyla örnek üzerine odaklandırılmaktadır. Bunun ardından elekromanyetik saptırıcı bobinler yardımıyla tarama işlemi gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.16) (Varadan vd. 2010).



Şekil 2.16 SEM optik kolon şematik gösterimi (http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm, 2013)

Bir elektron demeti bir malzeme ile çarpıştırıldığı zaman bazı ışınlar ve elektronlar yayar. Bunlar; X ışınları, katot ışımaları, Auger elektronları, geri saçılan elektronlar ve ikincil elektronlardır.

Örneğe çarpan elektronlar, örnekteki atomun iç yörüngesinde bir elektron kopmasına neden olunca enerji dengelenmesi gereği bir üst yörüngedeki elektron bu seviyeye geçmekte ve geçerken ortama X-ışını yaymaktadır. X ışınları malzeme atomlarının cinsleri ve bileşimleri hakkında bilgi vermektedir. Katot ışımaları malzemenin dış kabuk elektronlarının geçişleri sonucu oluşan ışınlardır. Auger elektronları malzeme iç kabuğundan gelmektedir ve malzeme atomları bileşimleri hakkında bilgi vermektedir. Geri saçılan elektronlar ise elektron demetine ait elektronlardır. Malzeme yapı ve yüzeyi hakkında bilgi vermektedir. İkincil elektronlar ise malzeme atomundan gelen elektronlardır ve malzeme yüzeyi hakkında bilgi vermektedir. SEM analizinde de genellikle araştırıcıları ilgilendiren ikincil elektronlardır. İkincil elektronlar düşük enerjili elektronlardır ve yaklaşık 10 nm derinlikten ortaya çıkmaktadır.

Bir SEM cihazında kolonun en üst kısmında elektron tabancası bulunmaktadır. Genellikle Tungsten elektron tabancaları kullanılmaktadır. Bu elektron tabancası bir katot ve anottan oluşmaktadır. Tungsten filament olan katot yaklaşık 10 μm çapındadır.

SEM analizinde elektron demeti ve incelenecek malzeme vakumlu bir ortamda bulunmalıdır. Çünkü elektronlar içinden geçtiği boşluk etrafında gaz molekülü ile karşılaşırsa saçılmaya uğrayacaktır ki bu da yanlış sonuçlara sebep olmaktadır.

Nanotüp, nanotel gibi çoğu nanomateryal SEM ile analiz edilebilmektedir. Tek koşul analiz yapılacak malzemenin iletken olmasıdır. Bazı iletken olmayan materyaller özellikle biyoorganik materyallerin etrafı metalle kaplanmaktadır ki bu da prosesi zorlaştırmaktadır (Zhou ve Wang 2006).

2.6 Polimerik Nanokompozitlerin Kullanım Alanları

Polimerler ile polimer-kil nanokompozitleri kıyaslandığında en önemli farklılık elektik, optik, manyetik özellikleri gibi fonksiyonel özelliklerinde görülmektedir. Nanokompozitlerin özelliklerini aşağıdaki gibi sınıflamak mümkündür:

- Nanokompozitler üstün mekanik özelliklere sahiptir. Bunlar;
  - Kırılma dayanımının artmasıyla oluşan katılık
  - Tensil dayanımın artması
  - Tabakalar arası dayanımın artması

- Nanokompozitler üstün termal özelliklere sahiptir. Bunlar;
  - Yüksek yumuşama sıcaklığı
  - Yüksek termal iletkenlik
  - Yüksek camsı geçiş sıcaklığı

- Nanokompozitler (özellikle karbon nanotüpler) üstün elektriksel özelliklere sahiptir. Bunlar;
  - Yüksek elektriksel iletkenlik

- Nanokompozitler artan yanma dayanımına sahiptir.

- Manyetik ve optik özellikleri ise değişim göstermektedir, ki kullanılacağı alana göre optimize edilmeye çalışılmaktadır.

Bu özelliklere bakılarak nanokompozitlerin çok çeşitli kullanım alanlarının olduğu görülmektedir. Bunlar;

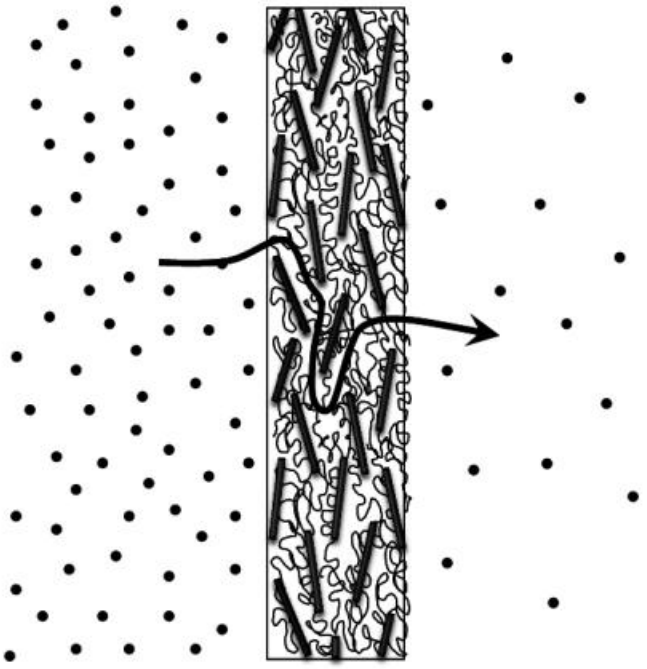
- Elektrik güç üretim ve depolanması
- Askeri uygulamalar (Görüntüleme vb.)
- Komünikasyon sektörü

- Gıda sanayi
- Tekstil sanayi
- İlaç salım sistemleri (Savage 2004)

Son yıllarda nanoteknolojik alanda ilaç salım sistemlerine yönelik çalışmalar hız kazanmıştır. Çünkü nanopartiküllerin yükleme kapasitesi daha yüksektir ve yüzeylerinin modifiye edilmesine imkan tanıdıkları için immün sistem tarafından tanınamaması sebebiyle hedef bölgeye daha kolay ulaşabilmektedir. Ayrıca kullanılan nanopartikülün vücuda uyumlu olması gerekmektedir.Çünkü insan vücudu uyumlu olmayan bir etkenle karşılaştığında sonuç ölümcül safhaya ulaşabilmektedir. Nanopartiküllerin mikropartiküllere göre daha kolay hedef bölgeye ulaştığı çeşitli çalışmalarla kanıtlanmıştır. 100 nm boyutundaki bir nanopartikül 1 μm büyüklüğündeki mikropartüküle göre 2.5 kat daha hızlı iletilmektedir.

İlaç salım sisteminde kullanılan organik nanopartiküller; polimerik nanopartiküller, miseller, lipozomlar, nanokompozitler ve dendrimerlerdir (Kumar 2010). Polimerik nanopartiküller kontrollü salınım sağlamaları amacıyla yüzey kimyası ve karakteristiği değiştirilerek üretilebilmektedirler. Özellikle çeşitli dolgu maddeleriyle karıştırılarak ilaç salım karakteristiği değiştirilebilmekte, daha etkin bir salınım elde edilebilmektedir (Panyam ve Labhasetwar 2003).

Poli (laktik asit) biyodegredasyon özelliğine sahip olması ve biyouyumlu olması sebebiyle ilaç salım sistemlerinde en çok tercih edilen polimerlerdendir. PLA-kil nanokompozitlerinin de hazırlanmasıyla PLA'nın biyodegredasyon süresi değiştirilebilir ve kilin bariyer özelliğinden yararlanılarak optimum dozlarda iletim sağlanabilmektedir (Şekil 2.17).



Şekil 2.17 Polimer-kil nanokompozitleri ile optimum ilaç iletiminin şematik gösterimi

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

PLA-Kil nanokompozitleri ile ilgili literatür taraması yapılmış ve aşağıdaki gibi gruplandırılmıştır.

3.1 Poli (laktik asit) Nanokompozitleri Üretimi

PLA nanokompozitlerinde çeşitli katkı maddeleri kullanılarak üretimler yapılmıştır. Bu katkı maddeleri fiber, tuzlar, hidroksiapatit (HA) ve kil olarak sınıflandırılabilmektedir.

3.1.1 Poli (laktik asit)-fiber nanokompozitleri üretimi

Mathew vd.(2005) yaptıkları çalışmada, polilaktik asit-mikrokristal selülozun (MCC) nanokompozit yapılarını incelemişlerdir. MCC, odun hamurunun (WP) amorf kısımlarının asit hidrolizi ile uzaklaştırılmasıyla elde edilen üründür. Kompozitler, %10-15-20 oranlarında dolgu maddesiyle hazırlanmış ve MCC'un odun tozu (WF) ve odun hamuruyla hazırlanan nanokompozitlerle karşılaştırılması yapılmıştır. Çizelge 3.1'de bu nanokompozitlere ait mekanik özellikler verilmiştir.

Çizelge 3.1 PLA-MCC/WP/WF nanokompozitlerine ait mekanik özellikler

Materyal	Tensil Dayanım (MPa)		Uzama Katsayısı, %		E-modül (GPa)	
PLA	49.6	± 1	2.4	± 0.1	3.6	± 0.2
PLA/MCC10	38.2	± 0.5	1.8	0	4.1	± 0.7
PLA/MCC15	37.8	± 0.8	1.9	± 0.2	4.4	± 0.2
PLA/MCC20	38.1	± 0.7	1.8	± 0.1	4.7	± 0.3
PLA/MCC25	36.2	± 0.9	1.7	± 0.2	5.0	± 0.2
PLA/WP25	45.2	± 1.3	1.9	± 0.3	6.0	± 0.7
PLA/WF25	45.2	± 1.3	1.7	± 0.1	6.3	± 0.2

Çizelge 3.1'e bakıldığında nanokompozitlerin elde ediliş amacına aykırı olarak MCC'nin ortama katılmasıyla mekanik özelliklerde düşüş gözlenmiştir, ayrıca yüzde

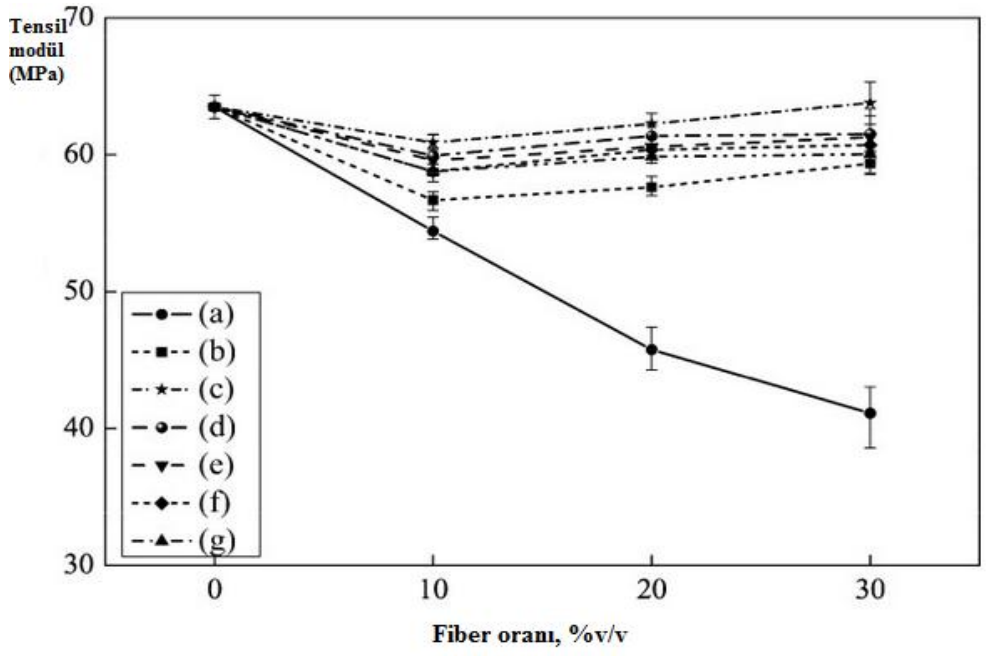
miktarı arttıkça da bu düşüş gerçekleşmektedir. Diğer dolgu maddeleriyle kıyaslandığında ise mekanik özellikler en iyi odun tozu ile edilmiştir. Çalışmada bir de materyallerin degredasyon özelliklerine bakılmıştır. PLA'nın degredasyon süresi 3-4 hafta iken, nanokompozitler 4-8 haftada degrede olmuşlardır ve en iyi degredasyon özelliği yine odun tozu ile elde edilmiştir.

Ibrahim vd. *(*2011) yaptıkları çalışmada, % 30 kenaf fiberin (KBF) eriyik karıştırma yöntemi ile poli (laktik asit) nanokompozitlerine etkisini araştırmışlardır. Fiber, farklı yüzdelerde NaOH ile ön işleme tutularak, polimerde %5 oranında triasetin ile yumuşatılarak nanokompozit ortamına eklenmiştir. Yapılan çalışmada mekanik özelliklerde iyileşme gerçekleştirilmiş ve en iyi sonuç % 4 NaOH ile ön işleme tabi tutulan fiber ile elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında fiber ve polimerin ön işlemden geçirilmesinin fiber-polimer yüzey etkileşimin arttırdığı gözlenmiştir.

Meng vd. (2011) yaptıkları çalışmada, eriyik karıştırma yöntemi ile hazırlanan polimer-kil nanokompozitine odun tozunun etkisini araştırmışlardır. Polimer-kil nanokompozitin tabakaları yapılan analizler sonucunda tabakalı yapı gösterirken, ortama odun tozunun katılmasıyla bu tabakalar arası uzaklıkların daha da arttığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca ortama % 30 oranında odun hamurunun katılması tensil modülün 3.75 GPa'dan 7.08 GPa'a yükselmesini sağlamıştır, bu da mekanik özelliklerin ortama odun hamurunun katılmasıyla daha da iyileştirildiği anlamına gelmektedir.

Pickering vd. (2011), kısa fiberlerle eriyik karıştırma yöntemiyle hazırlanan poli (laktik asit) nanokompozitlerine PLA'nın kristallik derecesinin ve fiberin ön işlemden geçmesinin ve kırılma dayanımı testlerinde besleme hızının etkisini araştırmışlardır. Yaptıkları analizde % 0-30 oranlarında fiber kullanarak besleme hızını 0.5-2.0 mm/dk aralığında değiştirmişlerdir. Kırılma dayanımının besleme hızının artması ve yüzde oranın artmasıyla arttığı, 10 mm/dk besleme hızı ve üstünde sabit mekanik özelliklerin elde edildiği sonucuna varılmıştır. Aynı şekide fiber yüzdesinin artmasıyla ve ön işlemlerle yapının kristalliği artmış, bununla birlikte mekanik özelliklerde artış meydana gelmiştir. Kompozit üretimi süresince kristalliğin kontrol edilmesinin istenilen özelliklerin elde edilmesini sağlayacağı düşünülmüştür.

Zhao vd. (2011) yaptıkları çalışmada, ortama doğal bir fiber olan pirinç fiberini (RSF) katarak PLA'nın mekanik ve termal özelliklerini arttırmayı amaçlamışlardır. Polar fiber ile apolar PLA'nın yüzey etkileşimini gerçekleştirmek amacıyla fiber metil metakrilatla (MMA) ön işleme tabi tutulmuştur. MMA ile kaplanan fiber ortama % 10-20 ve 30 oranlarında katılmış ve enjeksiyon kalıplama yöntemi ile üretim yapılmıştır. Fiberin yüzde oranı arttıkça mekanik özelliklerin arttığı sonucuna varılmıştır.Ayrıca ön işlemden geçmesi mekanik özelliklerin artışında etkili olmakla beraber, % MMA'ın değişmesiyle de benzer sonuçların elde edildiği görülmektedir (Şekil 3.1). TGA sonuçları incelendiğinde de polimer nanokompozitin termal stabilitesinin arttırıldığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 3.1 Tensil dayanıma fiber etkisi

(a) RSF, (b) RSF-MMA (%0.01), (c) RSF-MMA (%0.02), (d) RSF-MMA (%0.04), (e) RSF-MMA (%0.06), (f) RSF-MMA (%0.08) (g) RSF-MMA (%0. 1)

3.1.2 Poli (laktik asit)-hidroksiapatit (HA) nanokompozitleri üretimi

Hidroksiapatit implant yapımında kullanılan vücuda uyumlu bir materyaldir. PLA'nın da biyouyumluluk özelliği dikkate alındığında elde edilen nanokompozitlerin biyomedikal sektörde kullanımının amaçlandığı görülmektedir.

Nazhat vd. (2001) yaptıkları çalışmada, nanokompozitlerin kemik dokusunun tedavisinde kullanımını amaçlamışlardır. Bu amaçla hidroksiapatit, PLLA ve yarı kristal formda PDLLA'nın üçlü karışımıyla nanokompozit eldesi üzerinde çalışmışlardır. Elde edilen sonuçlarda HA'nın tek başına da nanokompozitin mekanik özelliklerini iyileştirdiği, fakat üçlü kombinasyonun yapılmasıyla da daha iyi sonuçların elde edildiği belirtilmiştir. Çalışmada camsı geçiş sıcaklığına (Tg) yoğunlaşılmış, ve katkı maddelerinin camsı geçiş sıcaklığını arttırdığı sonucuna varılmıştır.

Zhou vd. (2011), diğer çalışmadan farklı olarak nanokompozit ortamına karbonlanmış kalsiyumsuz hidroksiapatit (CDHA) eklemişlerdir. Nanokompozit diğer yöntemlerden farklı olarak elektrospinnig yöntemiyle üretilmiş, ve çözelti olarak da Dimetil formamit (DMF) kullanılmıştır. Çalışmada CDHA'nın kullanılmasının nedeni kemik dokusunda bulunan mineraller gibi HA'dan daha iyi davranabilmesidir. Çalışmada yapısal özellikler ve degredasyon kapasitesi araştırılmıştır. Sonuçlara bakıldığında CDHA'nın yapıyı nano-yapıya çevirdiği ve PLA'nın biyodegredasyonunu hızlandırdığı gözlenmiştir.

Rakmae vd. (2011) yaptıkları çalışmada, % 20-40 oranlarında karbonlanmış hidroksiapatit (CHA)-PLA nanokompozitlerini iki farklı yöntemle hazırlayarak bu iki yöntemi birbiriyle kıyaslamışlardır. Eriyik karıştırma yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin molekül ağırlıklarının çözeltiyle karıştırmayla hazırlanan nanokompozitlerden daha düşük olduğu, ve çözeltiyle karıştırmada aglomerasyonların olduğu sonucuna varılmıştır. Böylece, eriyik karıştırma yönteminin kullanılabileceğine karar verilmiştir.

3.1.3 Poli (laktik asit)-oksit/tuz nanokompozitleri üretimi

Jiang vd. (2007) yaptıkları çalışmada, PLA ortamına stearik asitle kaplanmış kalsiyum karbonat ekleyerek eriyik karıştırma yöntemiyle nanokompozitleri sentezlemişler, ve % 2.5-5-7.5 oranlarında tuz kullanımıyla yapının durumunu araştırmışlardır. Yapılan çalışmada nanokompozitler tabakalı yapı olarak elde edilmiştir.

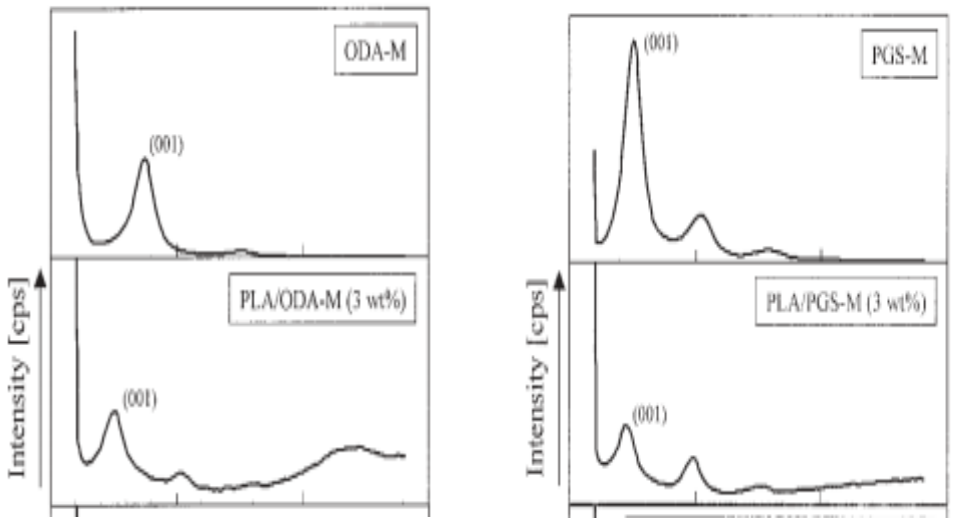
Wen vd. (2011) yaptıkları çalışmada ise SiO_2 kullanılarak nanokompozit üzerine oksit etkisini araştırmışlardır. Ortama %1-10 aralığında SiO_2 katarak eriyik karıştırma yöntemiyle nanokompozit üretimini gerçekleştirmişlerdir. Yapılan WAXD sonuçlarına bakılarak %5'lik SiO_2 oranına kadar yapının tabakalı olduğu, fakat yüzdenin daha da artmasıyla aglomerasyonların meydana geldiği gözlenmiştir.

3.1.4 Poli (laktik asit)-kil nanokompozitleri üretimi

Literatürde sıkça karşılaşılan dolgu maddelerinden biri de kildir. Kil ile bir çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda farklı kil türlerinin etkisi, kil oranların veya kullanılan yüzey aktif maddelerin etkisi araştırılmıştır.

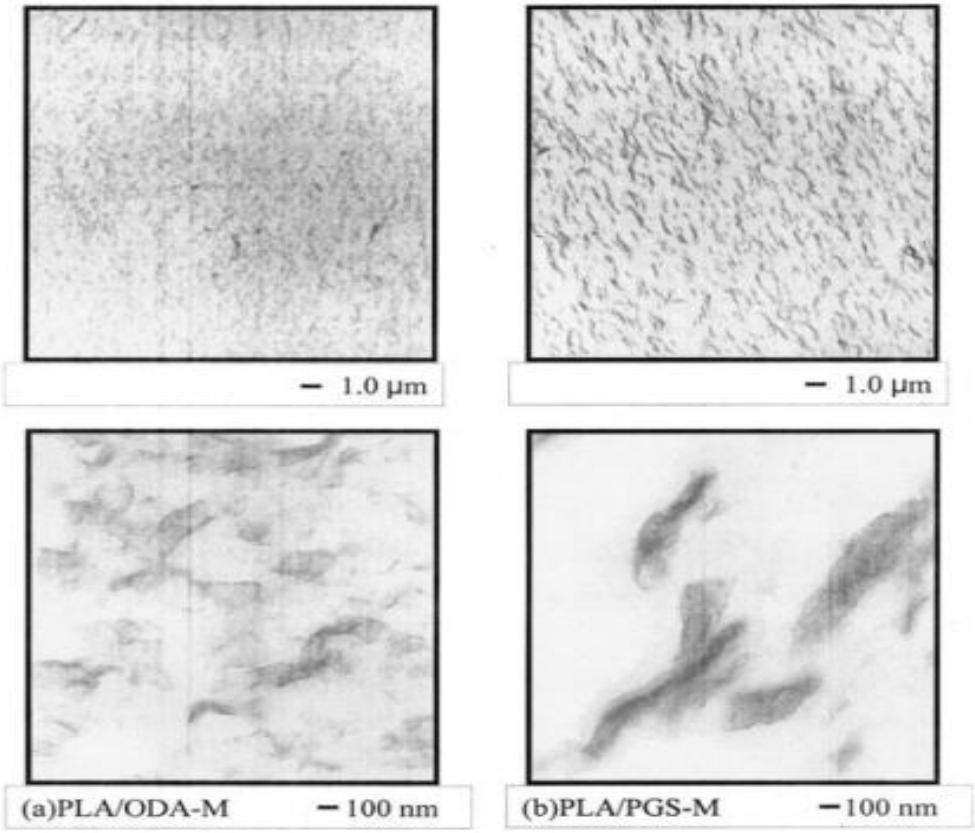
Chang vd. (2003) yaptıkları çalışmada, farklı kil türünün nanokompozit yapısı üzerine etkisini araştırmışlardır. Bu amaçla, % 2-4-8 oranlarında hekzadesilamin ile modifiye edilmiş montmorillonit ve yine aynı oranlarda hekzadesilaminle modifiye edilmiş mika kullanılmıştır. Nanokompozitler çözeltiyle karıştırma yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. İki yapıyla da % 4 oranında en iyi mekanik dayanım sonuçlarına ulaşılmış, ve yüzde oranın artmasıyla da yapının bozulduğu gözlenmiştir. MMT ve mika karşılaştırıldığında da en iyi dağılımının PLA-MMT nanokompozit yapısında elde edildiği sonucuna varılmıştır, ki bu da MMT'in daha aktif yüzeye sahip olduğunu göstermektedir.

Shibata vd. (2006), farklı yüzey aktifle modifiye edilen kil ile hazırlanan nanokompozitlerin yapılarını incelemişlerdir. Yapılan çalışmada n-oktadesilamin ve polietilen glikol sterilamin olmak üzere iki farklı yüzey aktif madde kullanılmıştır. Organokil ortama %3 oranında katılarak eriyik karıştırma yöntemiyle nanokompozitler sentezlenmiştir.



Şekil 3.2 ODA-M-PLA/ODA-M ve PGS-M-PLA/PGS-M nanokompozitlerine ait XRD sonuçları

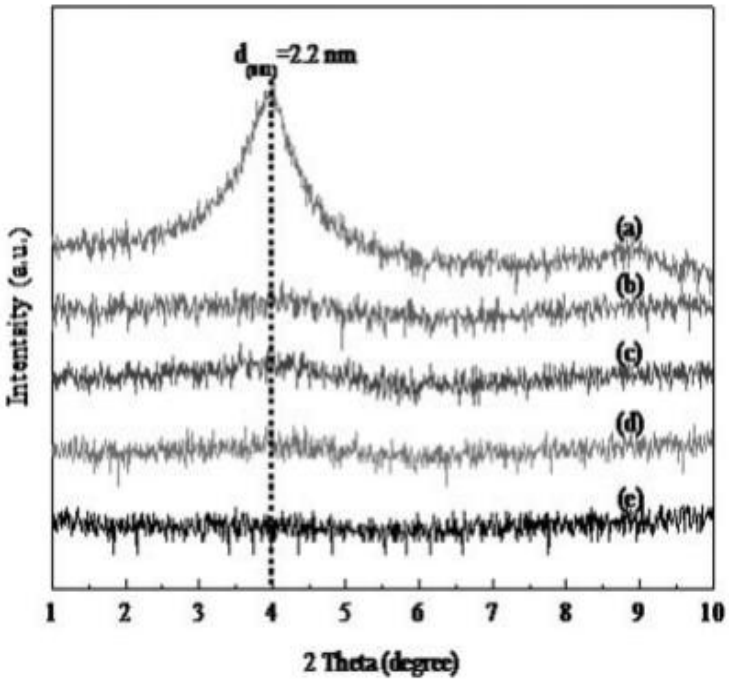
Yapılan XRD analizlerine bakıldığında her iki grafikte de piklerin öne kaydığı, fakat tamamen kaybolmadığı görülmektedir. Bu da tabakalı yapı elde edildiğini göstermektedir. Tabakalar arası uzaklıklara bakıldığında da en yüksek aralığınn polietilen glikol sterilamin ile modifiye edilen kil ile edildiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 3.3 ODA-M-PLA/ODA-M ve PGS-M-PLA/PGS-M nanokompozitlerine ait TEM sonuçları

TEM analizlerine bakıldığında ise en iyi dağılımın PLA/ODA nanokompozitlerinde elde edildiği, PGS ile modifiye edilen killerle hazırlanan nanokompozitlerde ise aglomerasyonların olduğu görülmektedir.Ayrıca termal ve mekanik dayanımlarının arttırıldığı sonucu da araştırma da yer almaktadır.

Lin vd. (2007) yaptıkları çalışmada, farklı kil oranlarının kompozit yapısına etkisini araştırmışlardır. %2-3-4-5 oranlarında Dodesildimetil amonyum bromitle modifiye edilmiş kil kullanmışlardır. Nanokompozit üretimi için Tetrahidrofuranın çözücü olarak kullanıldığı çözelti ile karıştırma yöntemi uygulanmıştır. Yapının karakterizasyonunu XRD, TEM,SEM ve FTIR analizleri ile yapmışlardır.



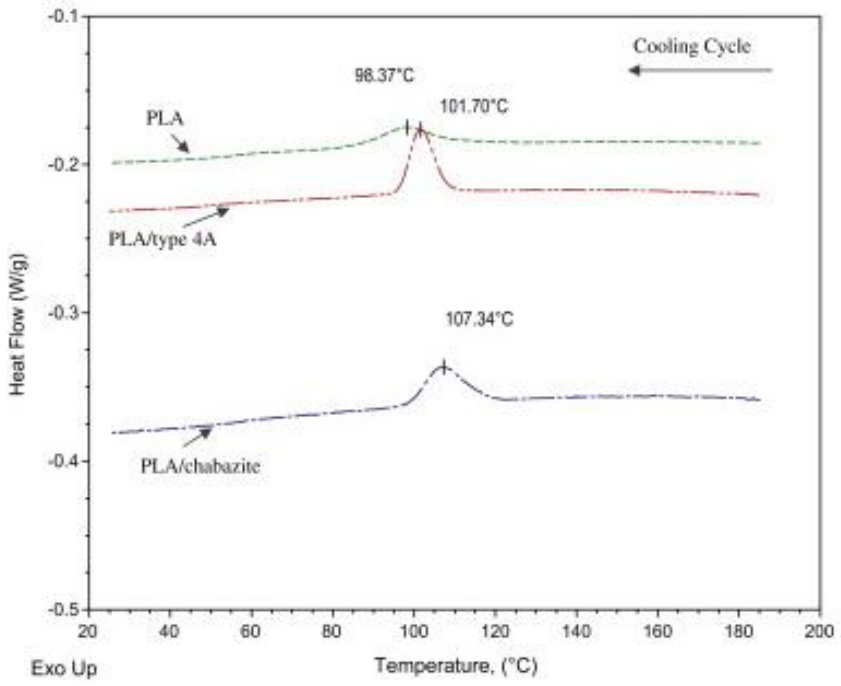
Şekil 3.4 XRD analiz sonuçları
(a) Organokil, (b) PLA-Organokil (%2), (b) PLA-Organokil (%3), (b) PLA-Organokil (%4), (b) PLA-Organokil (%5)

Elde ettikleri XRD sonuçlarında (a)'da organokile ait pik görülürken, diğer yapılarda pike rastlanmamıştır. Bu da yapının ayrılmış tabakalı yapı olduğunu ve termomekanik özelliklerde artış olduğunu göstermektedir. Organokil yüzdesinin artışı ile birlikte termal dayanım da artmaktadır.

Gu vd. (2007), dioktodesi dimetil amonyum bromit ile modifiye edilen MMT ile % 20-25 oranlarında hazırlanan nanokompozitlerin yapısını araştırmışlardır. Eriyik karıştırma yöntemiyle sentezlenen nanokompozitlerde iki yapının uyumunu arttırmak amacıyla ortama % 3-15 oranında değişen Poli (ϵ-kaprolakton (PCL) eklenmiştir. Çalışmada amaç, ARES rheometre kullanılarak erime ve viskoelastik özelliklerin araştırılmasıdır. Montmorillonit oranı arttıkça erime ve viskoelastik özelliklerin iyileştirildiği sonucuna varılmıştır.

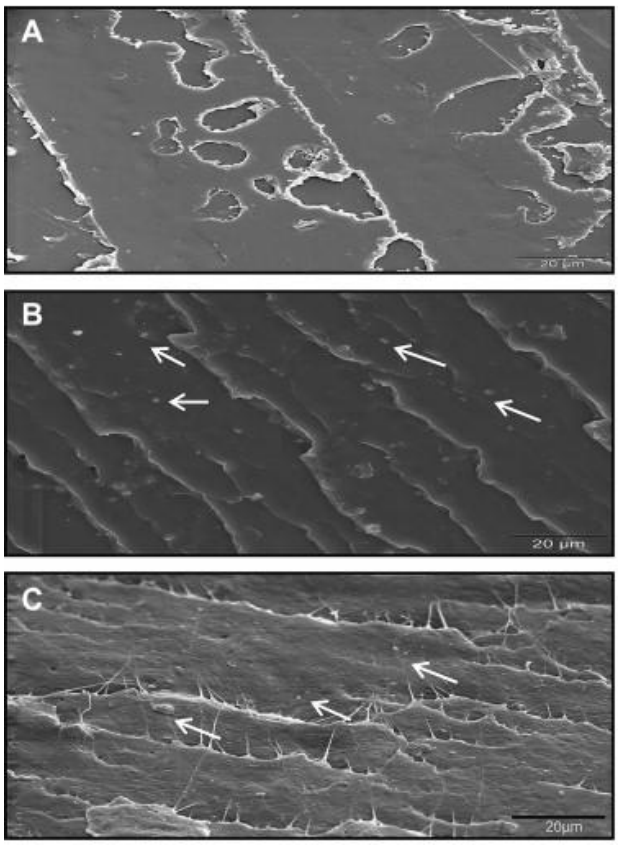
Zhou vd. (2009) yaptıkları çalışmada, montmorillonit ile ticari MMT'den olan Cloisite 30B (*Modifiyer: bis-(2-hidroksi etil) metil mum yağı alkil amonyum katyonları)* ve Cloisite 15A (*Modifiyer: dimetil dehidrojenlenmiş mum yağı amonyum katyonları)*'nın poli (laktik asit) nanokompozitlerinin yapısı üzerine etkisini araştırmışlardır. Bu amaçla %5 kil oranı kullanılarak eriyik karıştırma yöntemiyle nanokompozitler sentezlenmiştir. Beklendiği gibi modifiye edilmeyen montmorillonitle mikro yapıda nanokompozti elde edilmiştir, diğer ticari MMT'lerle hazırlanan nanokompozitlere bakıldığında yapıların tabakalı ve ayrılmış tabakalı yapılar olduğu sonucu elde edilmektedir.

Yuzay vd. (2010), sentetik zeolit ile doğal zeolit olan chabazitin poli (laktik asite) % 5 oranında katılmasıyla, nanokompozitin yapısı ve özellikleri üzerine etkisini araştırmışlardır. Nanokompozitler ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama yöntemleri kullanılarak sentezlenmişlerdir. Yapısal ve termal özellikler SEM, FTIR ve DSC analiz yöntemleri ile incelenmiştir. DSC sonuçları yapının camsı geçiş sıcaklığının ve erime sıcaklığının önemli oranda etkilenmediğini göstermektedir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5 PLA-sentetik zeolit/doğal zeolit nanokompozitlere ait DSC termogramı (Soğutma hızı: 0.5 ^{o}C/dk)

SEM analiz görüntülerine bakıldığında sentetik zeolitle elde edilen nanokompozitlerin yüzeyinin parlak olduğu, doğal zeolitin katıldığı nanokompozitin ise yüzeyinde bu parlaklığın değiştiği ve nanokompozit yüzeyinin diğerlerinden farklı görünüm aldığı görülmektedir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6 Nanokompozitlere ait SEM görüntüleri
A. PLA, B. PLA/sentetik zeolit, C. PLA/chabazit (1000x)

Elde edilen bu görüntünün PLA matriksinin gerilmesinden oluşan çatlaklara konumlanmış fibril yapılardan meydana geldiği belirlenmiştir. Bu fibril yapıların ise doğal zeolitin yüksek Si/Al oranından, farklı kimyasal yapısından, nanokompozitin yüksek molekül ağırlığından veya yüzeyin düşük asitlik derecesi gibi nedenlerden kaynaklandığı söylenebilmektedir.

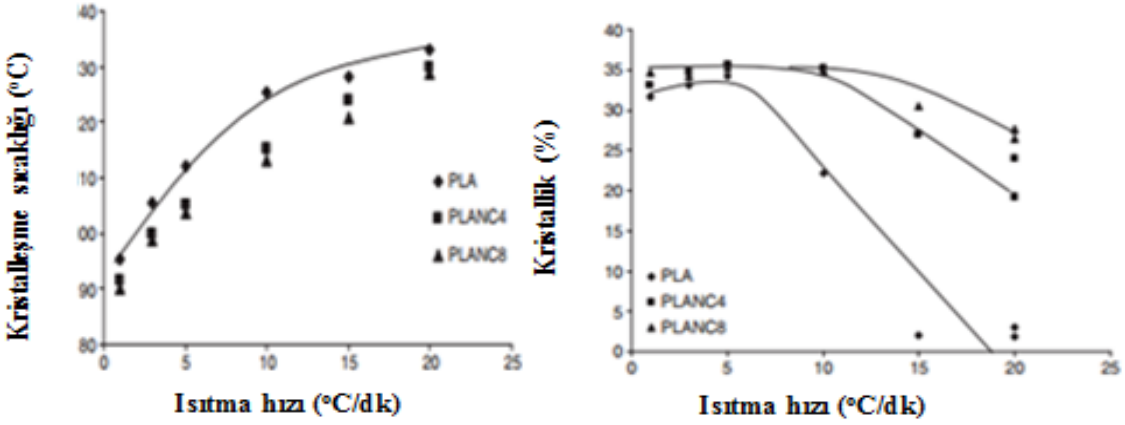
Kim vd. (2010), PLA-mika nanokompozitlerin mekaniksel ve termal özelliklerini araştırmışlardır. PLA-mika nanokompozitler ortama % 15 oranında kil katılmasıyla ve eriyik karıştırma yönteminin uygulanmasıyla sentezlenmişlerdir. PLA matriksinin kristalizasyon aşamasından geçmesiyle mika ve polimerin fazlararası adhezyonunun arttırıldığı sonucuna varılmıştır. Yapılan dinamik mekanik analiz sonucunda da ortama kil katılması ile PLA'nın termal dayanımının arttırıldığı gözlenmiştir.

Kumar vd. (2010) yaptıkları çalışmada, montmorillonit ile hazırlanan nanokompozitlere mandelik asit, benzilik asit, dikümil peroksit (DCP) gibi katkı maddelerinin etkisini araştırmışlardır. Bu amaçla nanokompozitler erşyşk karıştırma yöntemiyle sentezlenmiştir. Ortama MMT eklenmesiyle yapının mekanik ve termal özelliklerinin arttırıldığı, ardından ortama yukarıda sayılan amfilik katkı maddelerinin eklenmesiyle de daha iyi sonuçlara ulaşıldığı belirtilmiştir. Katkı maddeleri içinde de DCP'in en iyi etki gösterdiği, ve mekanik özelliklerde en iyi değişimi sağladığı da söylenebilmektedir.

Katiyar vd. (2011), laurik asitli Mg-Al tabakalı çift hidroksit (LDH-C_{12}) ve ticari MMT olan Cloisite 30B'in PLA nanokompozitine eklenmesiyle nanokompozit özelliklerinde değişimi araştırmışlardır. Bu iki dolgu maddesinin PLA içinde dağılımı iki yöntemle araştırılmıştır. İlk olarak bu dolgu maddeleri ekstrüzyon öncesi PLA'ya katılmıştır, ikinci olarak da eriyik karıştırma yöntemi devam ederken ortama dolgu maddesi eklemesi yapılmıştır. Yapılan GPC analizleri sonucunda, ortama LDH-C_{12}'nin direkt eklenmesinin PLA'nın molekül ağırlığında düşüşe neden olduğu, ve bu düşüşün proses devam ederken ortama eklendiğinde ise daha az elde edildiği sonucuna varılmıştır. Bunun da nanokompozitin termal dayanımı ile ilgili olduğu, LDH-C_{12} ile hazırlanan nanokompozitlerin termal dayanımının düşük olduğu sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte, Cloisite 30B ile hazırlanan nanokompozitlerin molekül ağırlığında önemli bir düşüş kaydedilmemiştir. XRD ve TEM analizleri tabakalı-ayrılmış tabakalı yapı elde edildiği, LDH-C_{12} kullanıldığında ise yapının içinde agglomerasyonların olduğunu göstermektedir. PLA/Cloisite 30B'nin özelliklerine bakıldığında üstün oksijen ve su bariyer özellikleri elde edildiği sonucuna varılmıştır.

Gamez vd. (2011) yaptıkları çalışmada, eriyik karıştırma yöntemiyle hazırlanan PLA/MMT nanokompozitlerin kristallik derecesinin nanokompozitin kırılma dayanımının üzerine etkisini araştırmışlardır. Bu amaçla, ticari MMT olan Cloisite-30B kullanılmış ve ortama % 0.5-2.5 oranlarında eklenmiştir. Sonuçlara bakıldığında nanokompozitin amorf bölgelerinde bile gittikçe katılaşma etkisi ve tavlanan nanokompozitlerde ise gevreme etkisi görülmüştür. Yapılan XRD sonuçlarına bakıldığında yapının ayrılmış tabakalı yapı olduğu, böylece termal dayanımın arttırıldığı sonucuna ulaşılmaktadır.

Picard vd. (2011) yaptıkları çalışmada, dihidroksi metil yüzey aktif maddesi ile modifiye edilen montmorillonitin %0-8 aralığında değişen oranlarda ortama eklenmesiyle PLA'nın kristalizasyonu özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Nanokompozitler eriyik karıştırma yöntemiyle sentezlenmiştir. MMT oranının artmasıyla yapının kristalizasyon sıcaklığı daha düşük noktalara kaymaktadır, fakat kristalizasyon sıcaklığı profilinde herhangi bir değişim olmamıştır (Şekil 3.7). Kristalizasyon derecelerine bakıldığında ise yüzde kristalizasyonun daha yüksek sıcaklıklarda daha yüksek oranda MMT eklenmesiyle daha da uzun süre korunduğu söylenebilmektedir.



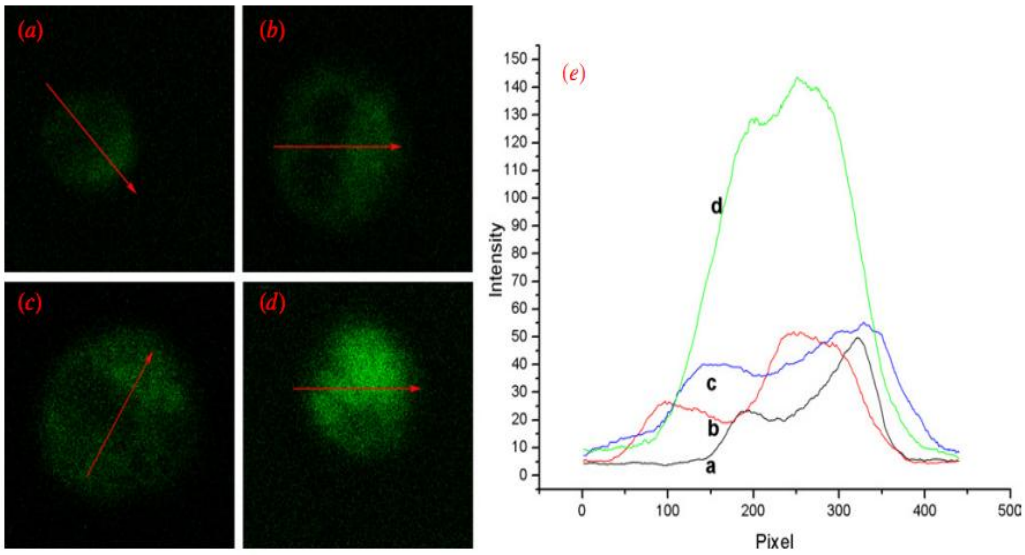
Şekil 3.7 PLA/MMT nanokompozitlerinin kristalizasyon sıcaklığı ve kristalizasyon grafiği

Lee vd. (2011), aminopropilisobutil polihedral oligomerik silsekuiokson (POSS-NH_2) kristali kullanılarak elde edilen organo-MMT'in nanokompozite % 1-3-5-7-10 oranlarında katılmasının nanokompozitin yapısal özelliklerindeki değişimi araştırmışlardır. XRD sonuçlarına göre elde edilen yapının ayrılmış tabakalı yapı olduğuna karar verilmiştir. Ardından yapılan termal analizlerde ise erime sıcaklığında bir tek %3'lük MMT içeren nanokompozitte önemli bir değişim olduğu, erime sıcaklığının arttığı, böylece termal özelliklerin iyileştirilebildiği sonucuna varılmıştır.

3.1.5 Poli (laktik asit) nanokompozitlerinin ilaç salım sistemlerinde kullanımı

Nieddu vd. (2009) yaptıkları çalışmada, PLA-kil nanokompozitlerin ilaç salım sistemlerinde kullanılıp kullanılamayacağı araştırılmıştır. Beş farklı kil yapısı kullanılmıştır: Sepiolite CD1, Bentone SD2 *(MMT-Modifiyer: aril)*, Somafif MEE (fluorohektorit- *Modifiyer:* dihidroksi organik), Nanofil 804 (MMT- *Modifiyer:* dihidroksi organik), Cloisite 30B (MMT-*Modifiyer:* dihidroksi organik). Killer ortama % 5-10 aralığında eklenmiş ve nanokompozit üretim yöntemi olarak eriyik karıştırma yöntemi uygulanmıştır. Yapılan SEM analizleri sonucunda % 10'luk Cloisite 30B ve %10'luk Somafif MEE ile en iyi dağılımın elde edildiği sonucuna varılmıştır. %10'luk Somafif MEE ile hazırlanan nanokompozitlerle PLA'nın degredasyon süresinin kısaltıldığı, en iyi sonucunun bu kille elde edildiği sonucuna varılmıştır.

Chen vd. (2007) yaptıkları çalışmada, PLA kullanılarak hazırlanan nanokompozitlerle ilaç salım sisteminde yeni bir materyal geliştirmişlerdir. Dolgu maddesi olarak TiO_2 kullanarak, lösemi hastalığının tedavisinde kullanılan Daunorubicin'in kanserli hücre üzerinde birikimini amaçlamışlardır. TiO_2 ile elektrostatik çekim sonucu ilaç yüzeye tutundurulmuştur. PLA ile TiO_2'in kompozit sentezinin ardından ilacın Leukemia K562 hücreleri üzerinde birikimi araştırılmıştır.

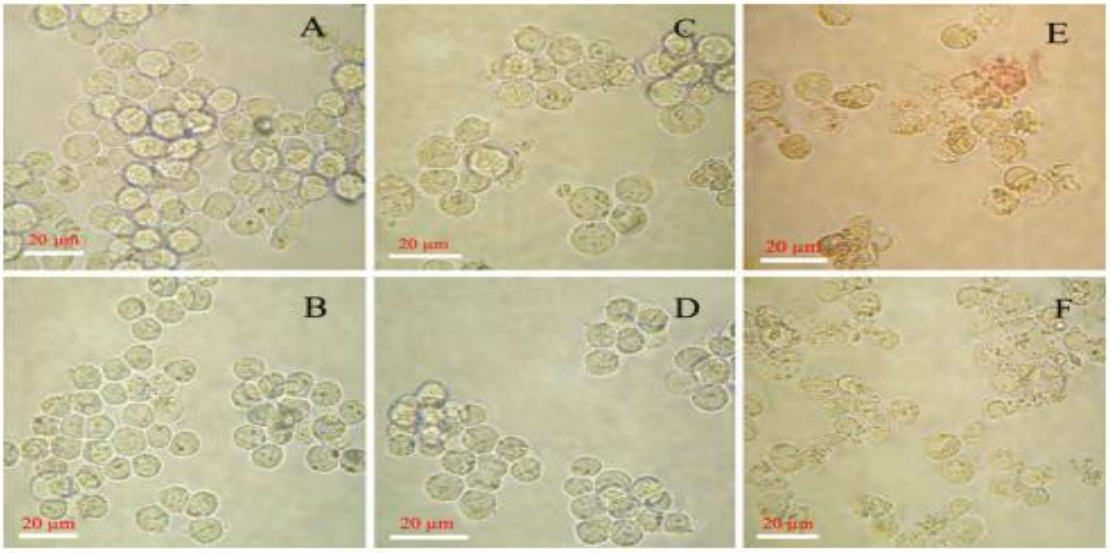


Şekil 3.8 LSCM sonuçları

K562 hücre üzerinde; (a)Daunorubicin,(b) Daunorubicin+PLA nanofiber, (c) Daunorubicin+nano-TiO_2, (d) Daunorubicin+nano-TiO_2+PLA nanofiber

LSCM ile yapılan karakterizasyon sonuçlarına bakıldığında en çok ilaç birikimin PLA-TiO_2 nanokompozitleri ile elde edildiği sonucuna varılmıştır.

Li vd. (2011) yapmış oldukları çalışma, bir önceki çalışmanın devamı niteliğindedir. Bu çalışmada TiO_2 yerine Au nanopartikülleri ile PLA nanokompozitleri hazırlanmış ve yine Daunorubicin ilacının ilaca dirençli ve dirençli olmayan kanser hücreleri üzerinde etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada, diğer çalışmadan farklı olarak birikimi arttırmanın yanısıra kanserli hücrelerin ne oranda yok edildiği araştırılmıştır. Bu amaçla optik mikroskobi ile karakterizasyon yapılmıştır.

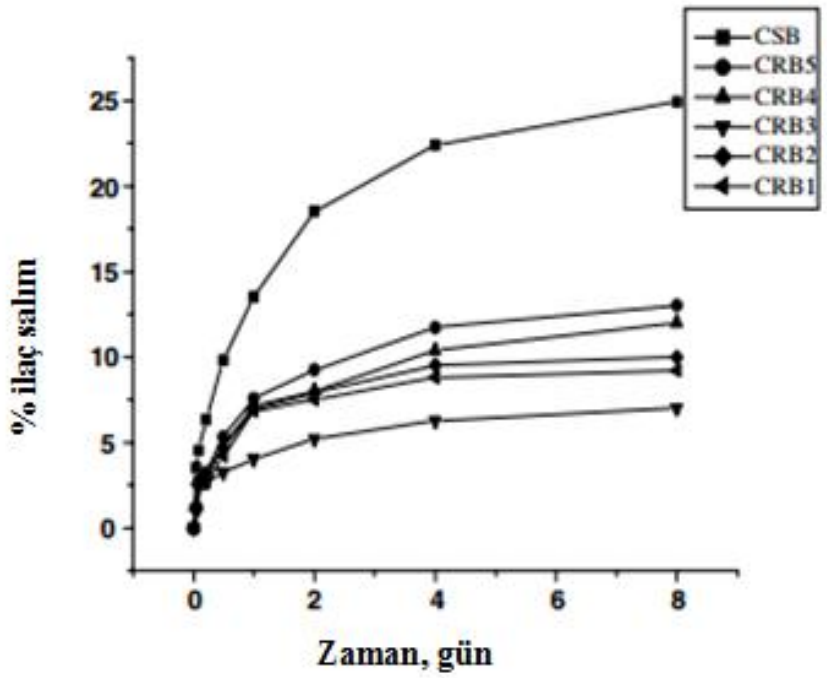


Şekil 3.9 Optik mikroskobi sonuçları

(a) K562 hücreleri, (c) Daunorubicin, (e) Daunorubicin+PLA+Au Etkisi, (b) K562/AO2 hücreleri (d) Daunorubicin, (f) Daunorubicin+PLA+Au Etkisi

Optik mikroskobi ile elde edilen sonuçlara göre hem kansere dirençli hem de dirençli olmayan hücrelerin nanokompozit yardımıyla ilaç iletimiyle yüksek oranda yokedildiği sonucuna varılmıştır.

Wang vd. (2006) yaptıkları çalışmada, çözeltiyle karıştırma yöntemiyle hazırlanan kitosan / organik rektorit (OREC) nanokompozitlerinin ilaç salım sistemlerinde kullanımını araştırmışlardır. İlaç salım çalışmalarında model ilaç olarak bovin serum albümin (BSA) proteini kullanılmıştır. Yapılan deneylerde, ilaç salımını saf kitosana kıyasla nanokompozitlerde daha yavaş olduğu, ilk 12. Saate kadar hızlı bir salımın daha sonra da kontrollü salımın olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 3.10).



Şekil 3.10 BSA salım grafiği

Yapılan kaynak araştırması sonucunda, çalışmalarda en fazla kullanılan dolgu maddesinin kil olduğu, ortama çok düşük miktarlarda bile katılsa yapıda önemli değişikliklere sebep olduğu sonucuna varılmaktadır. Çalışmalardan da görüldüğü gibi aynı etkiler diğer dolgu maddeleriyle, bunların ortama daha yüksek miktarda katılması, yani daha maliyetli olmasına sebep olmaktadır. PLA nanokompozitleri üretimindeki amaç, literatürden de anlaşılacağı üzere PLA'nın düşük mekaniksel, termal ve gaz bariyer özelliklerini arttırarak sanayide ve günlük hayatta kullanımı arttırmaktır. Bu amaçla yapılan çalışmalarda, mekanik ve termal özelliklerin arttırılmasında en başarılı sonuçların kilin dolgu maddesi olarak kullanımı ile elde edilebildiği sonucuna varılabilmektedir.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1 Materyal

PLA-montmorillonit nanokompozit sentezinde kullanılan kimyasal maddelerin tümü aşağıda verilmiştir:

- Doğal sodyum kili (Reşadiye / Tokat, Karakaya Bentonit Sanayi ve Ticaret A.Ş.)
- Metilen mavisi (Sigma)
- Sülfürik asit (Merck, extra pure 98%)
- Yüzey aktif maddeler
    - Benziltrietil amonyum bromür (BTEAB)
    - Setiltrimetil amonyum bromür (CTAB)

4.2 Yöntem

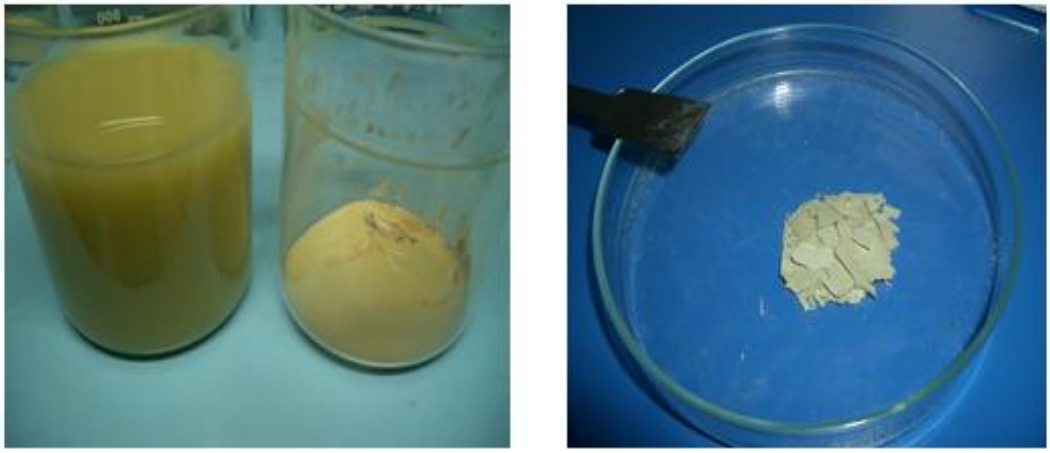
PLA-MMT nanokompozit sentezi üç temel adımda gerçekleştirilmiştir. Bu adımlar aşağıda detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

- Kilin Saflaştırılması ve KDK Belirlenmesi
- Organokil Sentezi
- Nanokompozit Sentezi

4.2.1 Kilin saflaştırılması ve KDK belirlenmesi

Kilin yapısında kuvars ve demiroksit gibi bir çok safsızlık bulunabilir. Bu nedenle kullanılmadan önce saflaştırılması gereklidir. Saflaştırma, dekantasyon yöntemi ile yapılmıştır. Uygulanan işlemler aşağıda sıralanmıştır :

- Fabrikadan kırılmış olarak temin edilen doğal sodyum kili elek analizinden geçirilmiştir. Saflaştırma için 125 μm'lik eleğin altında kalan bölüm alınmıştır.
- Behere 1 L saf su koyulur ve 10 g kil eklenir.
- Homojen bir karışım elde edilinceye kadar manyetik karıştırıcıyla karıştırılır.
- Karışım homojen hale geldikten sonra safsızlıkların çökmesi için 24 h beklenir.
- Sıvı kısım ayrılır ve 15 dakika süreyle 5000 rpm hızında santrifüjlenir.
- Elde edilen süspansiyonun sıvı kısmı alınır ve etüvde 24 h kurumaya bırakılır.
- Kurumuş saf kil, kazınarak alınır, havanda ezildikten sonra desikatörde saklanır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 Kilin saflaştırılması

Elde edilen saf kil ile organokil sentezi yapmadan önce kilin katyon değişim kapasitesinin (KDK) bulunması gereklidir. KDK belirlenmesi ANSI/ASTM C837-76 standardına göre yapılmıştır (Şekil 4.2). Bu yöntem, belirli pH ve derişimde hazırlanan metilen mavisi çözeltisinin kil tarafından absorpsiyonuna dayanır. Bu standarda göre yapılan işlemler şu şekildedir;

- 0.01 N değerinde metilen mavisi çözeltisi hazırlanır.
- 2 g saf kil örneği, 300 ml saf su ile homojen bir karışım elde edilinceye kadar mekanik karıştırıcıda karıştırılır.
- Karışımın pH'ı 2.5-3.8 arası olacak şekilde sülfürik asitle ayarlanır.
- 0.01 N'lik metilen mavisi çözeltisinden 5 ml karışıma eklenir ve mekanik karıştırıcıda 1-2 dakika karışması beklenir.
- Cam baget yardımıyla karışımdan alınan damla filtre kağıdına damlatılır ve rengi gözlemlenir.
- Standartta belirtilen renge ulaşılana kadar işlem tekrarlanır.

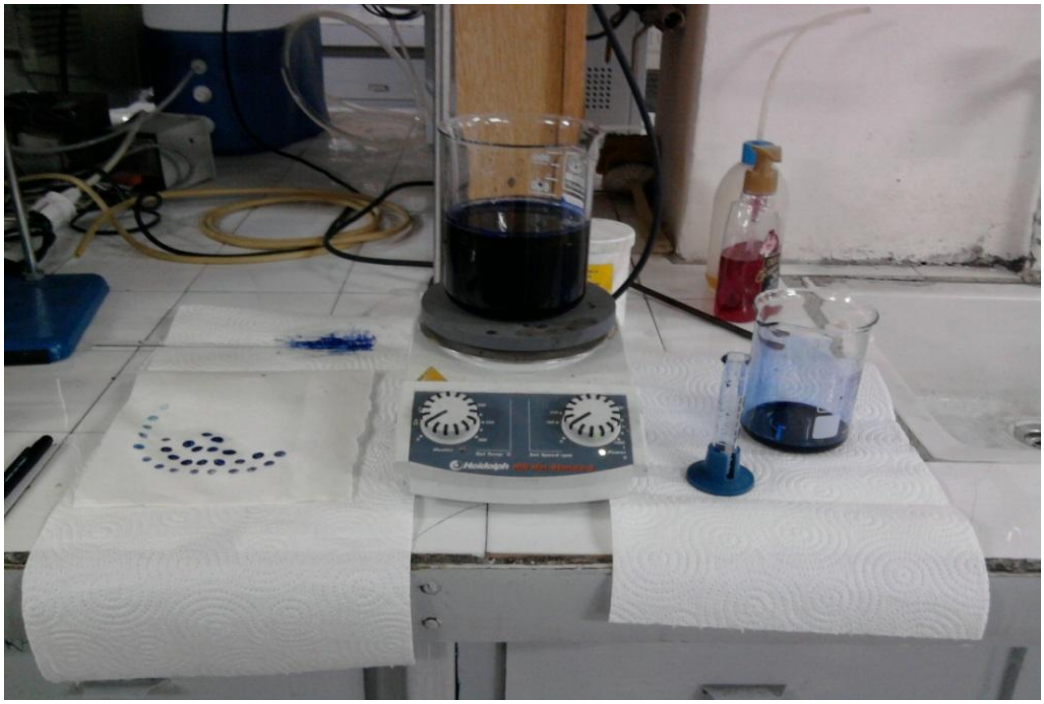
Teste başlandığında elde edilen damlalar mavi renklidir ve çevresinde renksiz bir su halkası bulunur. Zaman ilerledikçe kilin absorpladığı metilen mavisi miktarı arttığı için damlaların rengi giderek koyulaşır. Koyu mavi damla dışında açık mavi renkli halka görülene kadar deneye devam edilir. Bu noktaya ulaşıldıktan sonra test bitirilir ve harcanan metilen mavisi miktarından aşağıdaki eşitlik yardımıyla kilin KDK'sı hesaplanır.

KDK = (E*V/W)*100 meq/100 g kil.....(4.2)

E: Metilen mavisi çözeltisinin derişimi, N

V: Kullanılan metilen mavisi çözeltisi miktarı, ml

W: Kil kütlesi, g



Şekil 4.2 Metilen mavisi deneyi

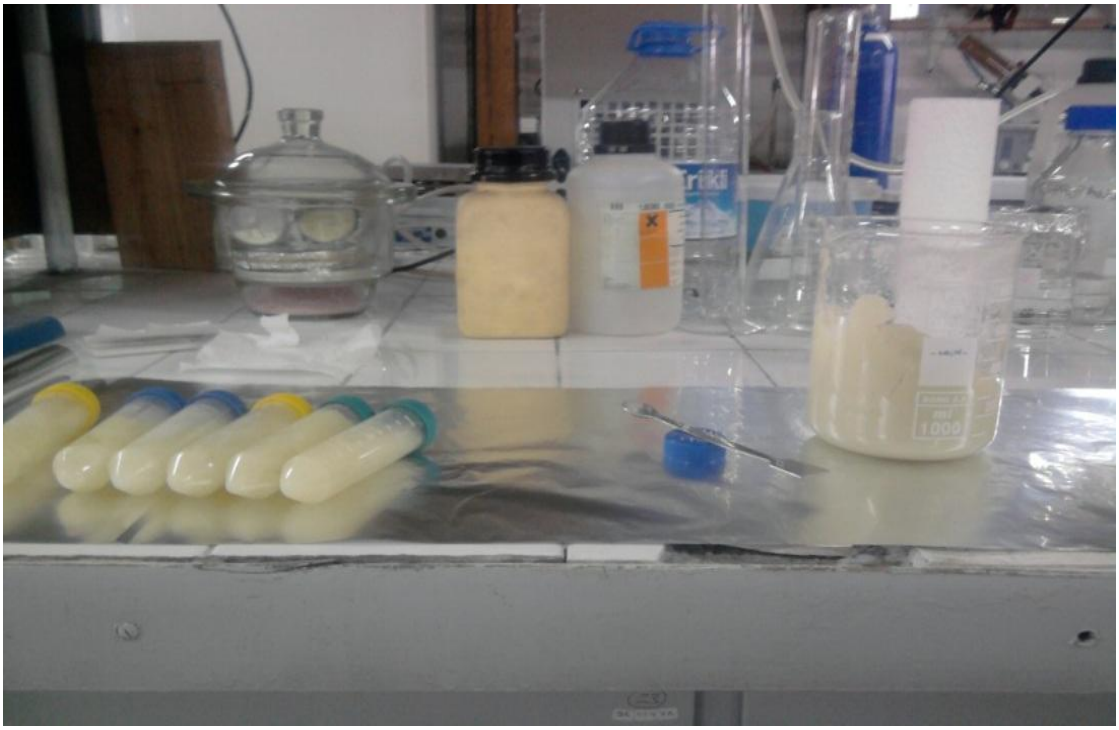
4.2.2 Organokil sentezi

Organokil sentezi için farklı türlerde katyonik yüzey aktif madde ile deney yapılacaktır. Her yüzey aktif madde ile organokil sentezi için aynı yol izlenmektedir. Sentezde kullanılan saf kil, deneyden önce etüvde 80ºC'de 48 h süreyle kurutulur. Yüzey aktif madde türüne göre tepkime ortamına eklenecek yüzey aktif madde miktarı değişmektedir. Hesaplamalar, kilin KDK değerine göre yapılmaktadır.

Sentezde aşağıdaki işlemler gerçekleştirilmektedir;

- 1 L'lik beher 800 ml saf su koyulur ve 10 g saf kil eklenir.
- Homojen karışım elde edilene kadar manyetik karıştırıcıyla karıştırılmıştır.
- Ayrı bir beherde; kilin KDK değeriyle hesaplanan yüzey aktif maddenin kütlece %2 fazlası, 200 ml saf su içerisinde çözülür.

- Önceki aşamada elde edilmiş homojen kil karışımına yüzey aktif madde çözeltisi eklenir.
- Organokilin çökmesi için 4 h beklenir.
- Sürenin sonunda beyaz çökelek oluşur ve organokil sudan tamamen ayrılır (Şekil 4.3).
- Su-organokil süspansiyonu 5000 rpm hızında 15 dakika santrifüjlenir.
- Elde edilen organokil, deiyonize su kullanılarak 3 defa yıkanır ve 5000 rpm hızında 15 dakika santrifüjlenir.
- Organokiller etüvde 48 kurutulur.
- Kurutulan örnekler, porselen havanda dövüldükten sonra elek analizinden geçirilir.
- 125 μm'nin altında olanlar alınır ve desikatörde nanokompozit sentezi için saklanır.



Şekil 4.3 Organokil sentezi

4.2.3 Nanokompozit Sentezi

Nanokompozit sentezinde farklı yüzdelerde organokil miktarı ortama eklenecektir. Nanokompozit sentezinde iki farklı yöntem kullanılmıştır. Bunlardan ilki, eşanlı polimerizasyon yöntemi olmakla birlikte yüksek lisans çalışmasının esas konusudur. Bir diğer yöntem ise, çözeltiyle karıştırma yöntemidir, ki bu yöntemi kullanılmasındaki amaç ilaç salım sisteminde kullanılacak nanokompozitlerin sentezinin gerçekleştirilmesidir.

Eşanlı polimerizasyon yönteminde kullanılacak düzenek şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.4 Eşanlı polimerizasyon yöntemiyle nanokompozit sentezi

Eşanlı polimerizyon yöntemi iki aşamadan oluşmaktadır. Bunlar; oligomerizasyon ve erime polimerizasyonu yöntemiyle nanokompozit üretimi.

Oligomerizasyon

Oligomerizasyon aşamasında Şekil 4.4.'de verilen deney sistemi kullanılmıştır. Nanokompozit üretim sistemi; laktik asitin distilasyonunun yapıldığı balon, yoğuşturucu (dikey) ve distilat balonu (yoğuşuk kapanı) içermektedir. Distilasyonun yapıldığı balon iki ağızlı olup bir ağzı üçlü bağlantıya diğeri sıcaklık okumalarının yapıldığı sensöre bağlıdır. Balon, sıcaklık ve karıştırma hızının ayarlanabildiği bir ısıtıcı üzerindedir. Ayrıca balon, reaksiyon sıcaklığının korunması için metal ceket içerisine yerleştirilmiştir. Üçlü bağlantının diğer iki ucu, yoğuşuk kapanına ve yoğuşturucuya bağlanmıştır. Yoğuşturucunun üzerindeki bağlantı kuru buz içeren tuzaktan geçerek pompaya ulaşmaktadır.

Oligomerizasyon aşamasında aşağıdaki işlemler gerçekleştirilmektedir;

- 250 mL'lik, iki ağızlı balona yaklaşık 100 g laktik asit konulmuştur.
- Oligomerizasyon aşaması; PLA'nın erime sıcaklığı olan 175°C'nin 5-10°C altında ve camsı geçiş sıcaklığı olan 55°C'nin üzerindeki bir sıcaklık değeri olan 150°C'de yürütülmüştür. Polimerizasyon sırasında, zincir büyümesini sağlamak için yeterli yüksek sıcaklık sağlanmalı, ancak çok yüksek sıcaklık değerleri yan reaksiyonlara ve halkalaşmaya neden olabilmektedir. Bu sıcaklık son grupların etkileşebileceği hareketli bir faz sağlamaktadır. Sıcaklık 150°C'ye ayarlanmış ve 150°C'ye ulaşan laktik asitin vakum pompası çalıştırılmaksızın 2 saat boyunca manyetik karıştırma yapılarak, geri soğutucu altında dehidratasyonu yapılmıştır.
- Atmosferik koşulda gerçekleştirilen 2 saatin sonunda, tuzağa kuru buz konulmuş ve vakum pompası çalıştırılarak basınç değeri kademeli olarak 100 mmHg değerine getirilmiştir.
- 2 saat boyunca 100 mmHg'lık vakum basıncının uygulandığı ortamın basıncı 30 mmHg'ya düşürülerek 4 saat sonunda yaklaşık 50-60 g oligomer elde edilmektedir. 8 saatin sonunda elde edilen oligomer, viskoz sarı-yeşil renkte, sıcaklığı yüksek iken akışkan fakat oda koşullarında 5-10 dakikalık süre sonunda katı ve çok sert bir maddedir.

Erime Polimerizasyonu Yöntemi

- Bu aşamada aynı deney sistemi ile çalışılmaya devam edilmiştir. Ancak 100 mL'lik balon kullanılmıştır.
- 20 g oligomer, oligomere göre %0.3 (g) $SnCl_2$ (katalizör), katalizör miktarına göre 1:1 molar oranda TSA (başlatıcı) ve belirlenen miktarlarda organokil balona eklenerek 180^oC sıcaklık ve vakum basıncında nanokompozit sentezi gerçekleştirilmiştir.
- Sistem basıncı kademeli olarak 10 mmHg'ya düşürülmüştür.
- Belirlenen deney süreleri sonunda nanokompozitler elde edilmiştir.

4.2.4 İlaç yükleme çalışmaları

İlaç salım sistemlerinde kullanılması amacıyla nanokompozitler eşanlı polimerizasyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Fakat yükleme çalışmalarının yapılamaması sebebiyle literatürde ilaç salım sistemleri için en çok kullanılan yöntem olan çözeltiyle karıştırma yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla çözeltiyle karıştırma yöntemiyle PLA-kil nanokompozitler hazırlanmıştır. Yapılan çalışmada ilaç salım sistemlerinde sıkça kullanılan protein olan Bovin Serum Albumin (BSA) kullanılmıştır.

Çözeltiyle karıştırma yönteminde ise aşağıdaki işlemler gerçekleştirilmiştir;

- Farklı oranlarda organokil 10 mL ($MgSO_4$ ile süzülmüş) kloroforma eklenmiştir.
- 0.5 g PLA (erime polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenerek saflaştırılmış) 10 mL kloroformda çözülmüştür. (İlaç salımında 0.3 g BSA ortama eklenmiştir.)
- Organokil çözeltisi PLA çözeltisine eklenerek manyetik karıştırıcı ile 400 rpm'de yaklaşık 24 saat tutulmuştur.
- 24 saatin sonunda elde edilen karışım döner buharlaştırıcıda 50^oC'de çözücü uzaklaştırma aşamasından geçirilmiştir.
- Elde edilen nanokompozit 50^oC'lik etüvde 24 saat kurutulmuştur.

4.2.5 İn-vitro ilaç salım deneyleri

Salınım deneylerinde hazırlanan PLA-CTAB (%2) nanokompozitinin salım özelliklerinin incelenmesi için kullanılan ortam PBS tamponudur. İlaç salımında hazırlanan nanokompozitin tümü kullanılmış, 10 ml'lik PBS tamponuna (Ek 1) eklenmiştir. Çalkalayıcı 100 rpm ve 37°C deney koşullarında tutularak, belirli aralıklarla çözeltilerden 3 ml örnek alınmış, aynı miktarda PBS yine ortama eklenerek hacim sabit tutulmuştur. Alınan 3 ml'lik örnek UV cihazında 280 nm dalga boyunda analizlenmiş, kalibrasyon grafiği kullanılarak derişim değerlerine geçilmiştir.

4.3 Analizler

XRD Analizleri

Kristal yapının belirlendiği en basit metotlardan olan XRD analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarı AR-GE Eğitim ve Ölçme Merkezi tarafından yapılmıştır. XRD analiz koşulları çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 XRD analiz koşulları

Cihaz	Rigaku Ultima-IV X-Işını Kırınım Cihazı
X-ışını Tüpü	Cu hedefli
Goniometer	Ultima IV In-plane
Monokromatör	Grafit CBO
Tarama Yöntemi	2θ
Tarama Aralığı	3.000-90.000 derece
Tarama Hızı	2.000 derece/dakika

FTIR Analizleri

Sentezlenen bütün nanokompozitlerin FTIR analizleri yapılmıştır. Örneklere saydamlığın sağlanması için az miktarda KBr katılarak havanda iyice öğütülmüştür. Elde edilen toz karışım pellet yapma makinesi ile disk haline getirilmiştir. Analizde, Shimadzu FTIR-8400S Spectrometre cihazı kullanılmıştır.

UV Analizleri

İlaç salım deneyleri yapılırken ortama salınan BSA miktarını bulmak amacıyla UV analizleri yapılmıştır. Analiz, Shimadzu UV-Visible UV-1601 Spektrometre cihazı kullanılarak 280 nm dalga boyunda kuvars kuvetler ile gerçekleştirilmiştir.

BSA derişim-absorbans kalibrasyon grafiği EK 2'de verilmiştir.

TEM Analizleri

Eşanlı polimerizasyonla sentezlenen PLA-BTEAB (%4) ve PLA-CTAB (%6) nanokompozitleri ile çözeltiyle karıştırma yöntemiyle sentezlenen PLA-CTAB (%2) nanokompozitlerinin TEM analizleri yapılmıştır. Analizler Ankara Üniversitesi Elektron Mikroskobu Birimi tarafından yapılmıştır. Analizde, LAB_6 flamanlı elektron kaynağı kullanılan FEI TECNAI G2 S-TWIN TEM cihazı kullanılmıştır.

DSC Analizleri

Eşanlı polimerizasyonla sentezlenen PLA-BTEAB (%4) ve PLA-CTAB (%6) nanokompozitlerinin DSC analizleri yapılmıştır. Analizler, ODTÜ Merkez Laboratuvarı AR-GE Eğitim ve Ölçme Merkezi tarafından Perkin Elmer Diamond Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazı kullanılarak yapılmıştır.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmasında PLA-Kil nanokompozitlerinin üretilmesi ve ilaç salım sistemlerinde kullanımı amaçlanmıştır. PLA, hem biyodegredasyon özelliği olması hem de FDA (Food and Drug Administration) onaylı biyouyumlu bir polimer olması sebebiyle bu çalışmada tercih edilmiştir. PLA'nın en önemli dezavantajı pahalı olmasıdır. Literatür incelemeleri sonucunda eriyik karıştırma yönteminin nanokompozit üretiminde en çok tercih edilen ve en kolay yöntem olduğu sonucuna varılmıştır. Eşanlı polimerizasyon yöntemi ile de daha dağılmış ve kararlı yapıların elde edildiği sonucuna varılarak, çalışmadaki sisteme uygulandığında tek sistemde hem de nanokompozitin elde edilmesi ve monomerinden polimerin elde edilebilmesi ile maliyetin düşürülmesi amacıyla eşanlı polimerizasyon yönteminin kullanılmasına karar verilmiştir. Bu amaçla, PLA monomerinden elde edilerek erime polikondensasyon yöntemiyle nanokompozit sentezi amaçlanmıştır. Polimerizasyon, $180^{o}C$ sıcaklık ve 10 mmHg basınçta gerçekleştirilmiştir. Tez kapsamında reaksiyon ortamına iki farklı yüzey aktif madde ile (BTEAB ve CTAB) modifiye edilmiş kil literatüre uygun olarak % 2,4,6 olarak katılarak nanokompozit üzerinde etkisi araştırılmıştır. Ardından, polimerizasyon süresi ve nanokompozitlere PEG eklenmesinin etkisi araştırılmıştır.

İlaç salım sistemlerinde kullanılması amacıyla literatürdeki eşanlı polimerizasyon boşluğu farkedilmiş ve deneylerin bu yönde ilerlemesine karar verilmiştir. Bu amaçla ilaç salım sistemlerinde en çok kullanılan proteinlerden biri olan Bovin Serum Albumin'in kullanımına karar verilmiştir. Fakat, yüksek sıcaklıkların proteine zarar vermesi ve ultrasonikasyon yönteminin de ilaç yükleme aşamasında başarısız olması sebebiyle ilaç yükleme çalışmaları çözeltiyle karıştırma yöntemiyle gerçekleştirilmiştir.

5.1 Kilin Saflaştırılması ve KDK Belirlenmesi

Deneylerde kullanılan kil örneği Karakaya Bentonit Sanayi ve Ticaret A.Ş.'den temin edilen Reşadiye / Tokat bentonitidir. Örnek, %90 oranında montmorillonit içeren saf sodyum bentonittir ve su süspansiyonunda topaklaşma olmadan dağılmaktadır.

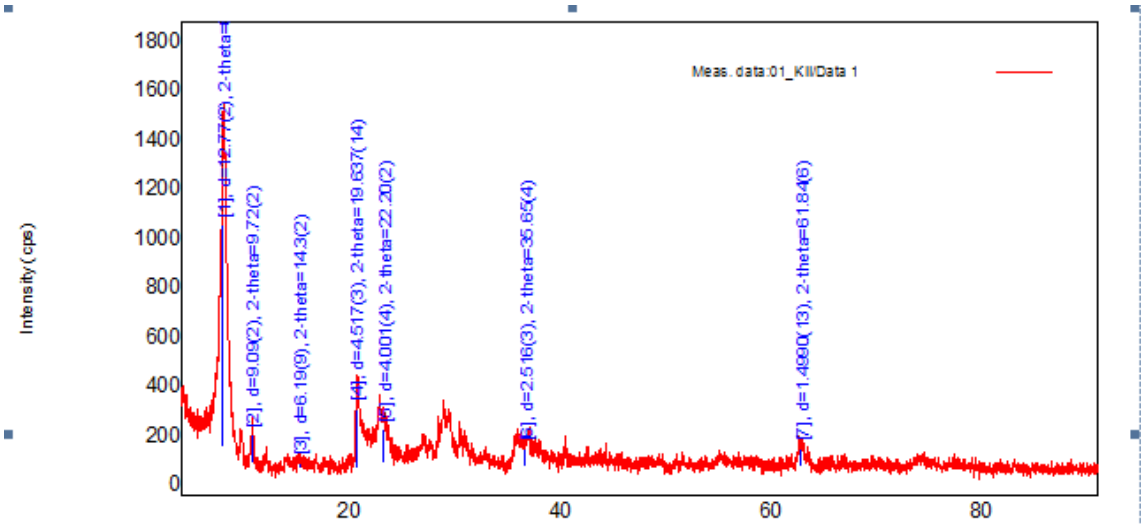
Smektit türü killerden olan MMT'nin KDK değeri 80 ile 150 meq/100g arasında değiştiği ve tabaka uzunluklarının 200 nm civarı olduğu bilinmektedir (Demir 2008).

Dekantasyon sonucunda elde edilen saf kilin KDK değerinin hesaplanması için metilen mavisi yöntemi uygulanmıştır (ANSI/ASTM C837-76). Deney sonucunda Reşadiye kilinin KDK değeri 110 meq/100 g kil olarak bulunmuştur. KDK değerinin hesaplanması EK 2'de verilmiştir.

5.2 Organokil Sentezi

Organokil sentezi; uzun zincirli (CTAB) ve halkalı (BTEAB) (EK 5) olmak üzere iki tür yüzey aktif madde kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tabakalı kil yapılarının en önemli özeliği olan tabakalar arası uzaklık değeri, kompozit sentezi içinde önemli parametrelerden biridir. Bu nedenle doğal kilden başlayarak kompozit üretiminin en son noktasına kadar tabakalar arası uzaklık değerleri belirlenmelidir. Bunun için XRD analizleri yapılmaktadır.

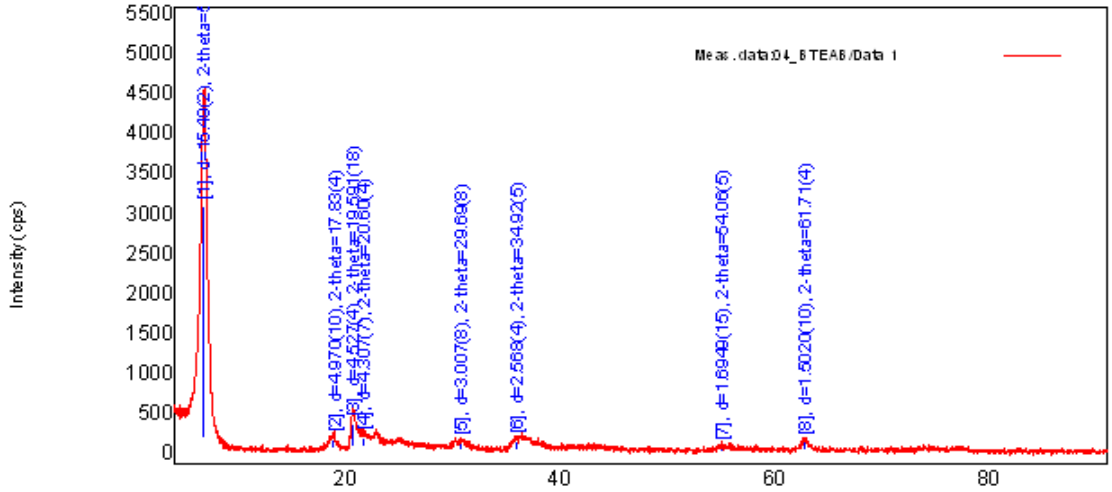
Deneysel çalışmada kullanılan saf sodyum kilinin XRD analizi şekil 5.1'de görülmektedir.



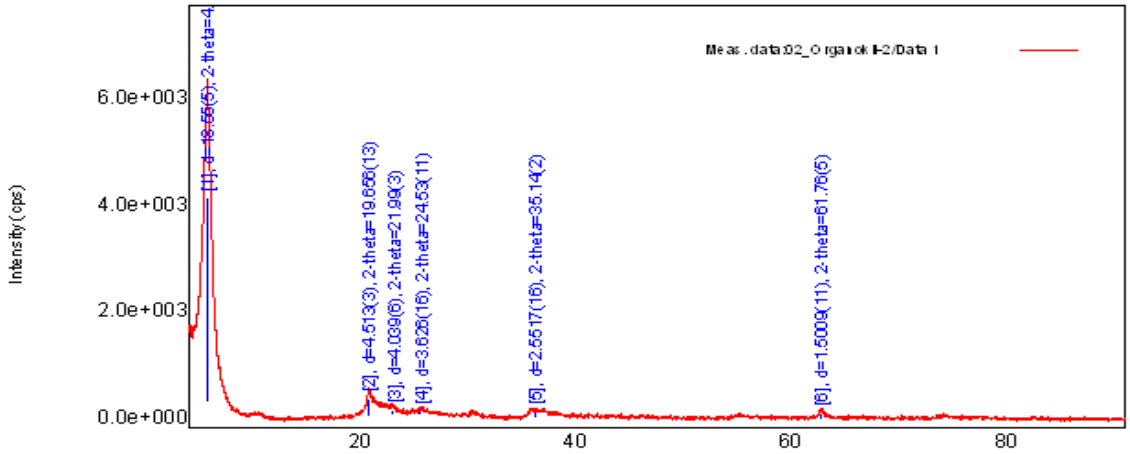
Şekil 5.1 Saf kilin XRD spektrumu

Montmorillonit mineralinin karakteristik piki 2.5°-7.5° arasında gözlenen piktir. Tabakalar arası uzaklık değeri ise 12.77 Â'dur. Literatürde aynı kil için tabakalar arası uzaklık değeri 12.50 Â'dur (Yalçınkaya 2008).

Belirlenen miktarlara göre iki tür yüzey aktif madde ile organokil sentezi yapılmıştır. Şekil 5.2-5.3'de BTEAB ve CTAB organokillere ait XRD spektrumları yer almaktadır.



Şekil 5.2 BTEAB-O organokiline ait XRD spektumu



Şekil 5.3 CTAB-O organokiline ait XRD spektumu

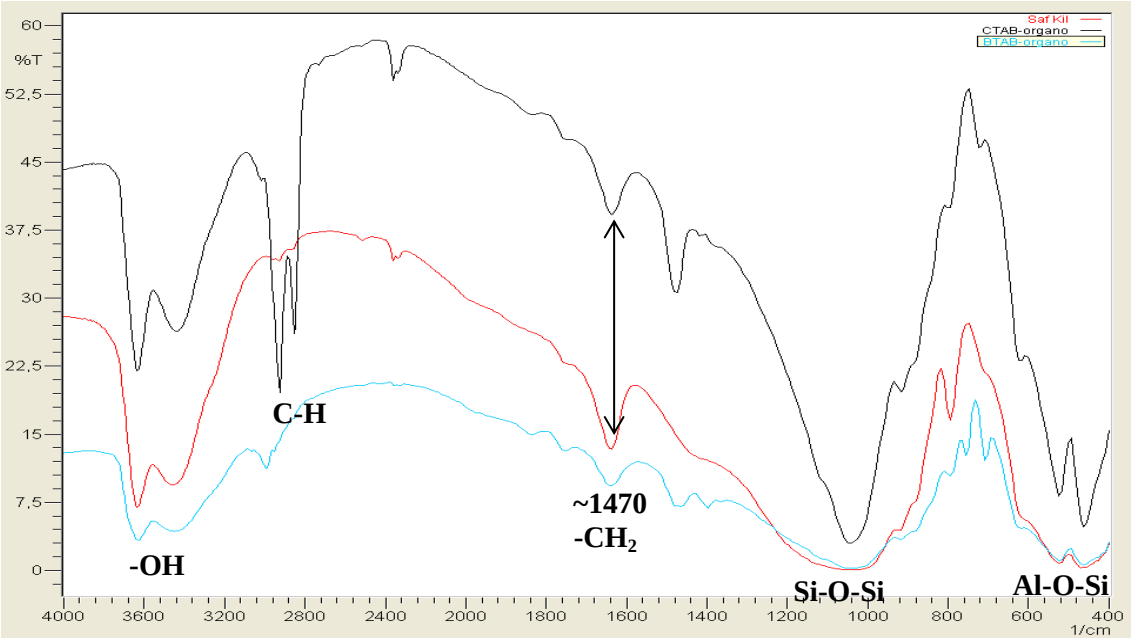
Çizelge 5.1'de bu iki organokile ait tabakalar arası uzaklık değerleri verilmektedir.

Çizelge 5.1 Sentezlenen organokillerin tabakalar arası uzaklık değerleri

Organokil	**Uzaklık (Å)**	**Yalçınkaya, 2008 (Å)**
BTEAB	15.49	16.3
CTAB	18.55	20.9

Tabakalar arası uzaklık değerlerinde en yüksek artış CTAB yüzey aktif maddesi ile sentezlenen organokilde görülmektedir. Uzun zincirli yapının tabakalar arasına girmesi tabakaların birbirlerinden uzaklaşmalarını ve yapının genişlemesini sağlamıştır.

Şekil 5.4'de saf kil ile organokillere ait FTIR spektrumları verilmiştir.



Şekil 5.4 Saf kil ve organokillere ait FTIR spektrumu

Şekil 5.4'de MMT'in FTIR spektrumunda gözlenen bandlar incelenecek olursa 800 cm^{-1} üstü değerler tetrahedral yapıyı, altı değerler ise kilin oktahedral yapısını ve bu yapıdaki değişimleri göstermektedir. Tüm yapılarda olan 3600 cm^{-1}'deki pik MMT'in kristal örgüsünde bulunan –OH grubunun gerilme titreşimini göstermektedir. Bu pik smektit grubuna dahil killer için Al-Al-OH gerilme titreşimini göstermektedir. 3400 cm^{-1}'de gözlenen pik yapıdaki adsorplanmış suyun –OH gerilme-titreşim bandıdır. 2900 cm^{-1}'deki pik C-H bağı titreşimlerini, 1049 cm^{-1}'deki geniş pik Si-O-Si bağını ve 500 cm^{-1}'deki piklerde Al-O-Si bağlarını göstermektedir. Bu pikin daha düşük değerlere kayması yapının daha fazla su barındırdığını ifade etmektedir. Saf kil ile organo yapıdaki en büyük fark 1470 cm^{-1}'de bulunan $–CH_2$ grupları smetrik ve asimetrik gerilme titreşim bandlarına ait piktir. Bu pikin oluşması CTAB ve BTEAB yüzey aktif maddelerinin silikat tabakaları arasına girdiğini gösteren karakteristik piktir. Ayrıca –OH piklerindeki azalma yapının hidrofobikliğinin arttığını göstererek, organokil oluşumunu doğrulamaktadır (Krikorian vd. 2005).

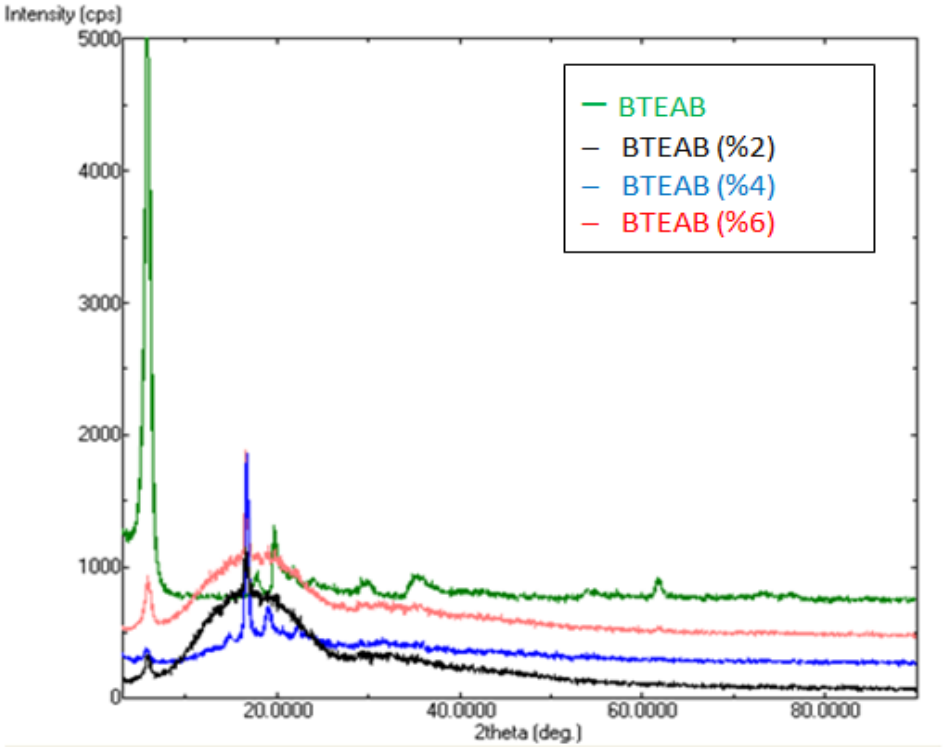
5.3 Eşanlı Polimerizasyon Yöntemi ile Nanokompozit Sentezi

Yapılan üretimler sonucu üç tip yapı oluşmaktadır. Bunlar, aglomerasyonun olduğu ve istenen özelliklerin elde edilemediği geleneksel kompozit yapısı, en çok karşılaşılan ve istenen özelliklere ulaşıldığını gösteren tabakalı yapı ve üretimi zor olan fakat üstün özelliklerin elde edildiği ayrılmış tabakalı yapıdır (Hussain vd. 2006).

5.3.1 Kil oranı etkisi

Sentezlenen nanokompozitlere % kil oranının etkisinin araştırılması amacıyla üç farklı oranda kil ortama katılmıştır. Bu oranlar, % 2,4 ve 6'dır. Yüzde değerlerin etkileri XRD ve FTIR analizleri ile belirlenmiştir.

Tabakaların yapısı XRD analizi ile belirlenmiştir. Şekil 5.4 ve 5.5'de eşanlı polimerizasyon yöntemi ile elde edilen nanokompozitlere ait XRD spektrumları verilmiştir.



Şekil 5.5 PLA-BTEAB nanokompozitlerine ait XRD spektumu

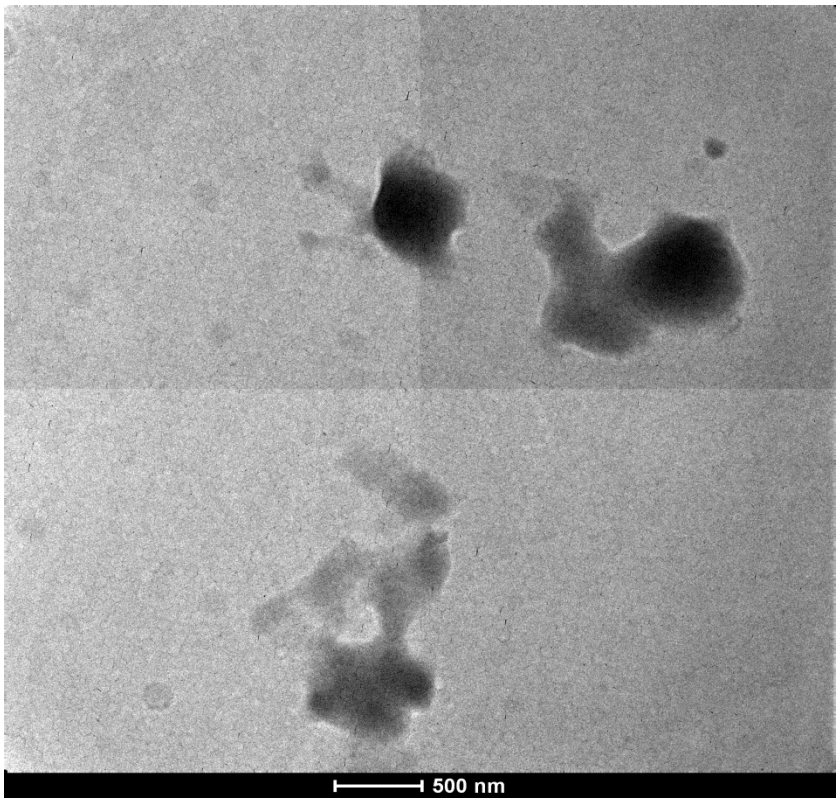
Şekil 5.5'de BTEAB organokilinde %2-4-6 kil oranları ile elde edilen nanokompozitler görülmektedir. Organokile ait karakteristik pikin nanokompozitlerde kaybolmaması yapının tabakalı olduğu hakkında fikir vermektedir. Daha kesin bir sonuç elde etmek amaciyla Çizelge 5.2'de bu nanokompozitlere ait tabakalar arası uzaklık değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.2 BTEAB organokil ve nanokompozitlerinin tabakalar arası uzaklık değerleri

Yapı	**Uzaklık (Â)**
BTEAB-O	15.49
PLA-BTEAB (%2)	15.09
PLA-BTEAB (%4)	15.68
PLA-BTEAB (%6)	15.18

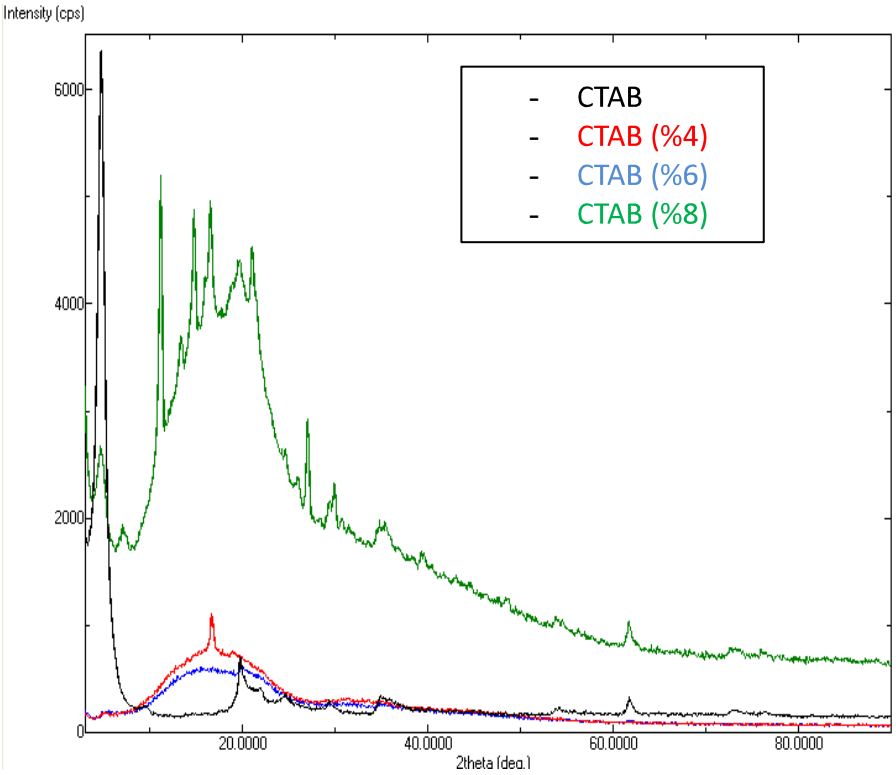
Çizelge 5.2'de de görüldüğü gibi tabakalar arası uzaklık değerlerinin yer alması yapının tabakalı olduğu sonucunu verebilmektedir. Ayrıca en iyi sonuç, PLA-BTEAB (%4)'lük yapıda en yüksek tabaka arası değer ile elde edilmiştir.

XRD analizi, nanokompozit içindeki tabakaların durumunu detaylı bir şekilde göstermektedir. Bu sonuçları desteklemek ve tabakaların durumlarını görmek için TEM analizleri yapılmıştır. Şekil 5.6'da PLA-BTEAB (%4) nanokompozitinin TEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 5.6 PLA-BTEAB (%4) nanokompozitine ait TEM görüntüsü

Şekil 5.6'da siyah bölgeler kili, açık renkli kısımlar da polimeri göstermektedir. Şekilde de görüldüğü gibi, kil tabakalarının birbirinden tamamen ayrılmadığı, tabakalı yapı elde edildiği doğrulanmaktadır. Süreli yayınlarda da benzer sonuçlar görülmektedir (Urbanczyk vd. 2009).



Şekil 5.7 PLA-CTAB nanokompozitlerine ait XRD spektumu

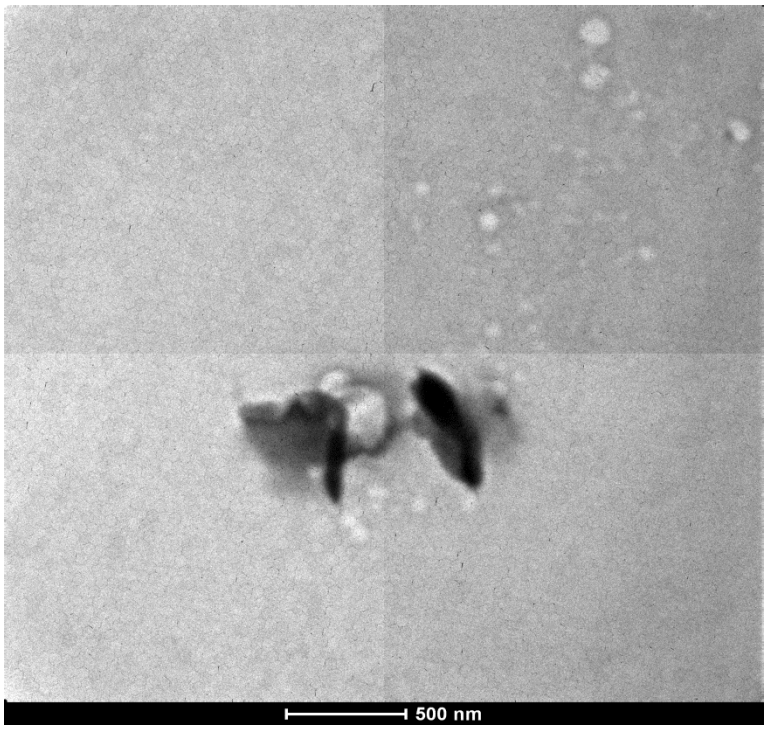
Şekil 5.7'de CTAB organokilinde %4-6-8 kil oranları ile elde edilen nanokompozitlere ait pikler görülmektedir. %2 kil oranıyla istenen nanokompozit yapısı elde edilemediğinden dolayı grafikte bu nanokompozite ait analiz yer almamaktadır. Diğer yapılara bakıldığında organokile ait karakteristik pik %4,6'lık nanokompozit yapısında yer almamaktadır. Bu da yapının ayrılmış tabakalı yapı olduğunu göstermektedir. Tabakaların yapıları hakkında daha kesin bilgi elde etmek amaciyla çizelge 5.3'de bu nanokompozitlere ait tabakalar arası uzaklık değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.3 CTAB organokil ve nanokompozitlerinin tabakalar arası uzaklık değerleri

Yapı	**Uzaklık (Â)**
CTAB-O	18.55
PLA-CTAB (%4)	-
PLA-CTAB (%6)	-
PLA-CTAB (%8)	18.49

Çizelge 5.3'de de görüldüğü gibi PLA-CTAB (%4),(%6) oranları için tabakalar arası uzaklık değerleri yer almamaktadır. Bu da yapılarda ayrılmış tabakalı yapı elde edildiği sonuca ulaştırmaktadır (Yalçınkaya 2008). %6'lık kil oranı ile ayrılmış tabakalı yapının elde edilmiş olması %8'lik oranın nasıl bir etkisi olacağının araştırılmasına sebep olmuştur. Bu oranla yapılan analizde ise grafikten yapıda kilin ortama çok fazla geldiği ki tabakalar arası değerin daha da küçüldüğü sonucu elde edilmektedir. Dolayısıyla grafik ve çizelgeden elde edilen değerlerle en iyi yapının %6'lık kil oranı ile elde edildiği sonucuna varılmıştır. Bundan sonra yapılan deneyler %6'lık oranla yapılmıştır.

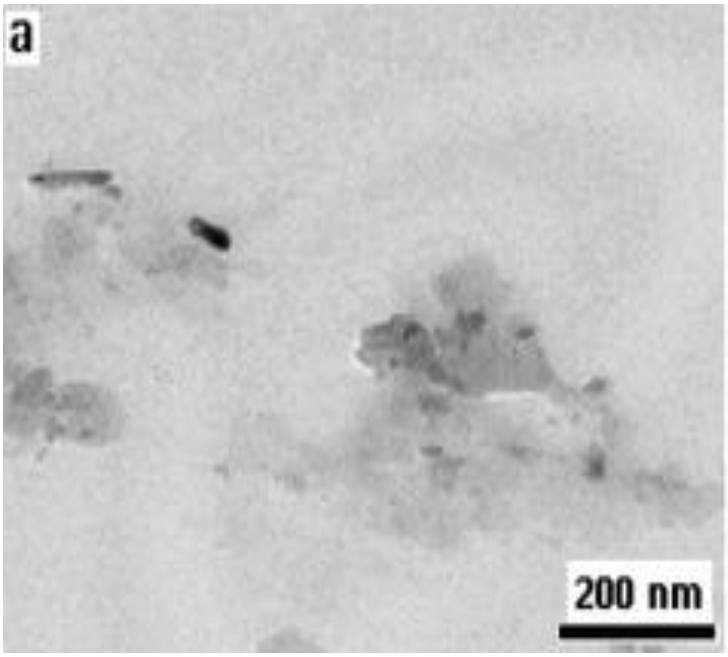
Şekil 5.8'de PLA-CTAB (%6) nanokompozitinin TEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 5.8 PLA-CTAB (%6) nanokompozitine ait TEM görüntüsü

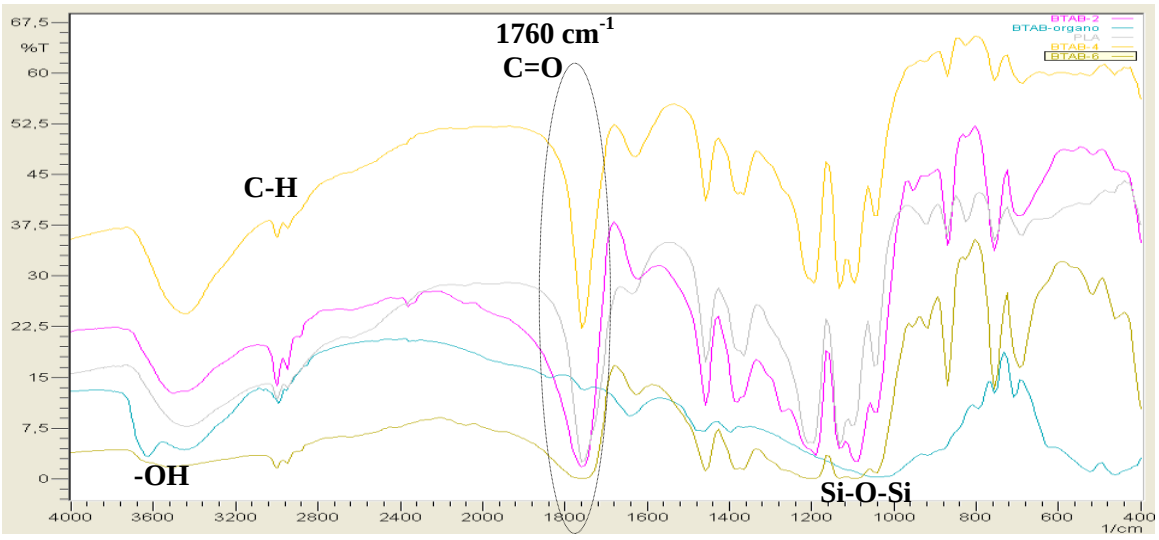
Şekil 5.8'de görüldüğü gibi, kil tabakalarının birbirinden ayrılmıştır, ayrılmış tabakalı yapı elde edildiği doğrulanmaktadır.

Balakrishnan vd. 2010 yılında yapmış oldukları çalışmada çalışmamıza benzer sonuçlar elde etmiştir (Şekil 5.9).

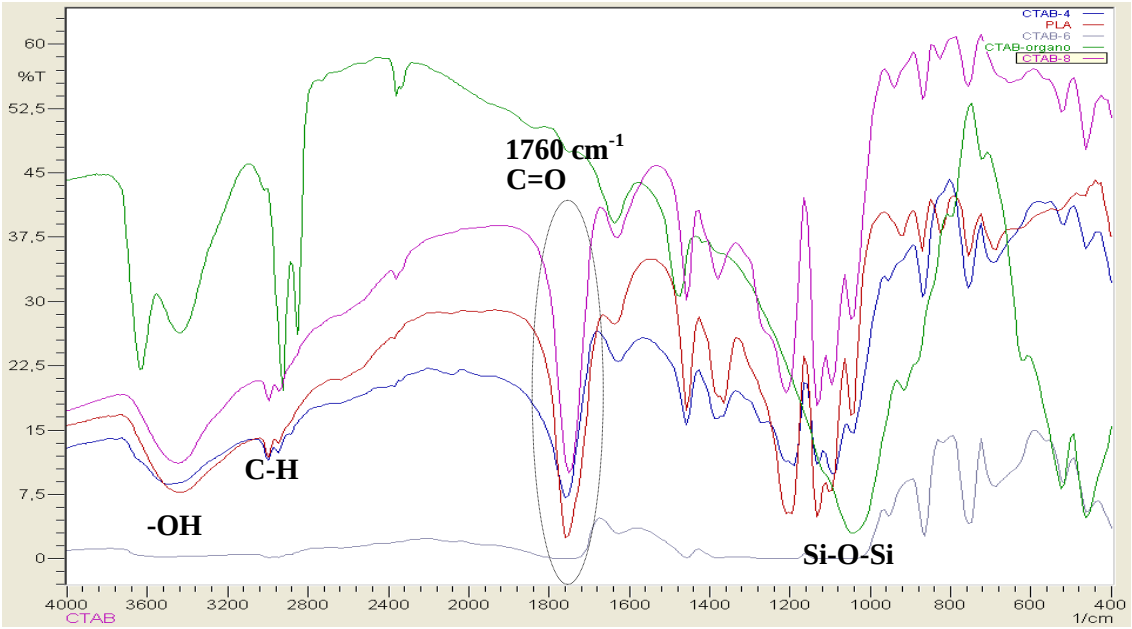


Şekil 5.9 PLA/MMT nanokompozitine ait TEM görüntüsü (Balakrishnan vd. (2010))

Şekil 5.10'de BTEAB nanokompozitlerine ve şekil 5.11'de CTAB nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları verilmiştir.



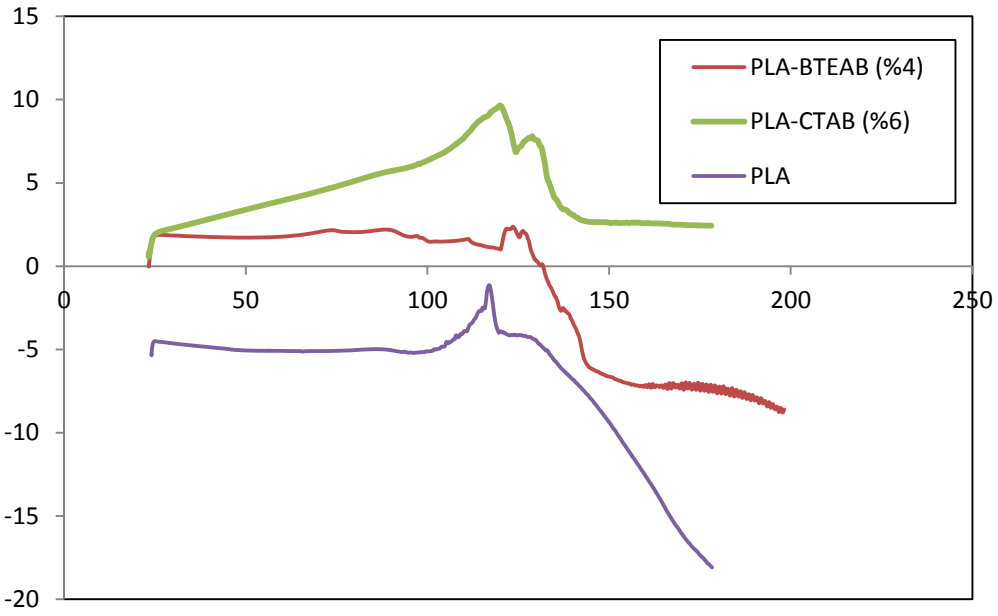
Şekil 5.10 PLA-BTEAB nanokompozitlerine ait FTIR spektrumu



Şekil 5.11 PLA-CTAB nanokompozitlerine ait FTIR spektrumu

Literatürde PLA'ya ait karakteristik absorbsiyon pikleri esterler için (-COO-) 1760 cm^{-1} olarak verilmektedir. Bu pikin nanokompozitlerde yer alması PLA'nın kil tabakaları arasına girdiğini göstermektedir (Krikorian 2005). Ayrıca yaklaşık 3400 cm^{-1}'de olan O-H pikinin her iki materyale ait pikin ortasında bulunması polimere ait C=O karbonil grubu ile kile ait OH grubu arasında zayıf hidrojen bağı olduğunu göstermektedir. Örneğin şekil 5.11'de OH grubuna ait pik kilde 3634.01 cm^{-1}'de, PLA örneğinde 3433.41 cm^{-1}'de iken nanokompozitte 3510.56 cm^{-1}'ya kaymıştır, ki bu da hidrojen bağının olduğunu göstermektedir. Ayrıca yapıdaki kil miktarı arttıkça OH bağının keskinlik azalmaktadır, bu da yapıların literatürle uyumlu olduğunu göstermektedir.

En iyi dağılım elde edilen PLA-BTEAB (%4) ve PLA-CTAB (%6) nanokompozitlerinin DSC analizleri yapılarak, nanokompozitlerin erime noktalarının saf PLA'nın erime noktasıyla karşılaştırması yapılmıştır. Şekil 5.12'de PLA ve nanokompozitlerine ait DSC grafiği verilmiştir.



Şekil 5.12 PLA ve PLA-BTEAB (%4)/CTAB (%6) nanokompozitlerine ait DSC grafiği

Grafikte elde edilen pikler nanokompozitlerin erime noktalarını vermektedir. PLA'ya kil eklenmesiyle erime noktasının yükseltildiği, dolayısıyla termal dayanımın arttırıldığı sonucuna varılmaktadır.

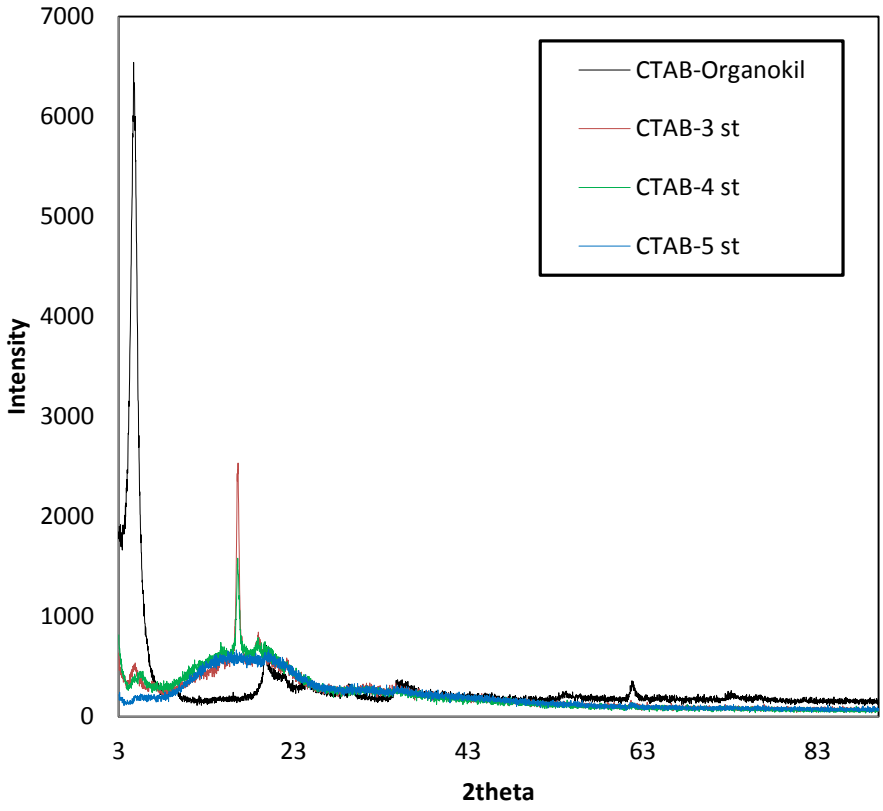
Çizelge 5.4'de erime noktalarına ait değerler yer almaktadır.

Çizelge 5.4 PLA ve PLA-BTEAB (%4)/CTAB (%6) nanokompozitleri Tm değerleri

Yapı	**Erime Noktası (Tm)**
PLA	117.15
PLA-BTEAB (%4)	123.82
PLA-CTAB (%6)	120.03

5.3.2 Polimerizasyon süresi etkisi

Polimerizasyon süresinin etkisi için farklı sürelerde polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon süresinin polimerin molekül ağırlığının arttırmasının yanısıra yapıya nasıl bir etkisinin olduğu araştırılmıştır. Bu amaçla 3-4-5 saat olmak üzere üç farklı polimerizasyon süresinin etkisi araştırılmıştır. Şekil 5.13'de bu etkiye ait pikler yer almaktadır.



Şekil 5.13 PLA-CTAB nanokompozitleri farklı polimerizasyon süreleri XRD spektumu

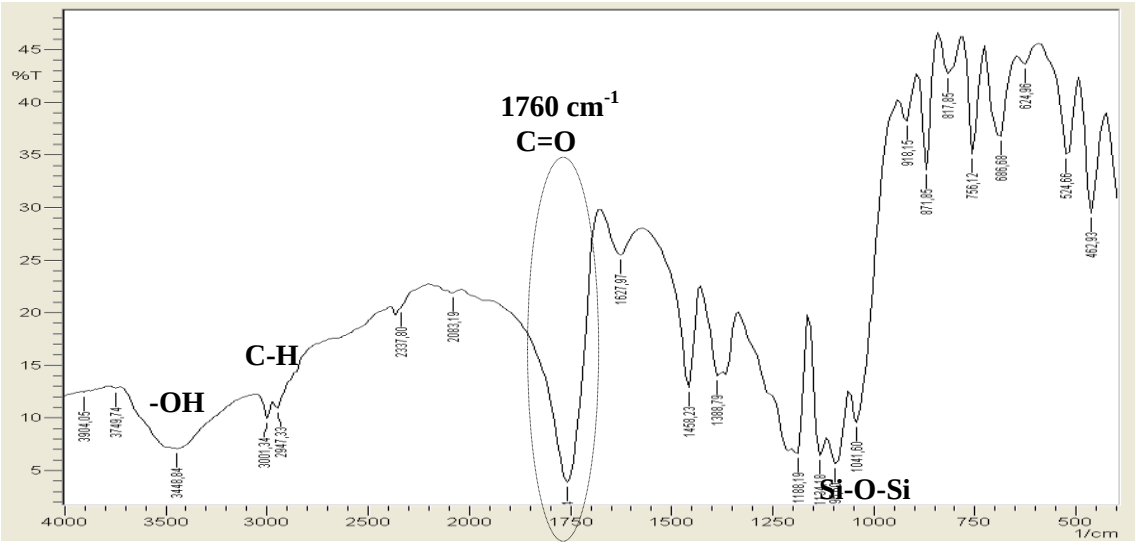
Grafiğe bakıldığında yalnızca 5 saatlik polimerizasyon süresinde ayrılmış tabakalı yapının elde edildiği, diğer saatlerde tabakalı yapı elde edildiği sonucuna varılmaktadır. 2θ=16 değerinde olan piklerin yapılan XRD analizleri sonucunda PLA'ya ait pik olduğu belirlenmiştir. Tabakalar arası uzaklık değerleri Çizelge 5.5'de verilmiştir.

Çizelge 5.5 CTAB organokil ve nanokompozitlerinin (st) tabakalar arası uzaklık değerleri

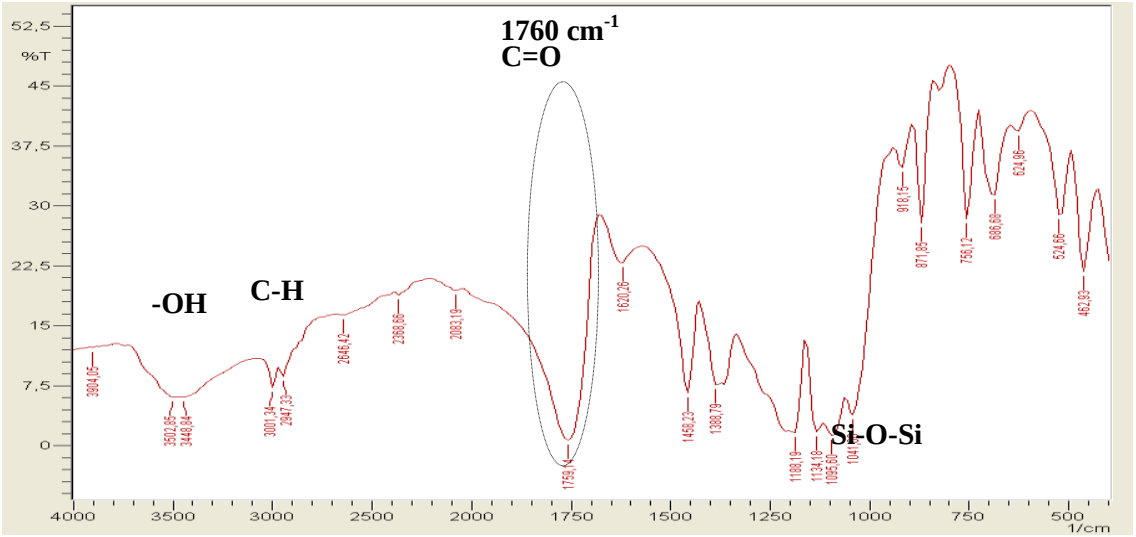
Yapı	**Uzaklık (Å)**
CTAB	18.55
PLA-CTAB- 3 st	19.10
PLA-CTAB-4 st	16.00
PLA-CTAB-5 st	-

Çizelge 5.5'de de tabakalar arası uzaklık değerlerinin yer almaması yapıların ayrılmış tabakalı yapı olduğu sonucunu kesinleştirmektedir.

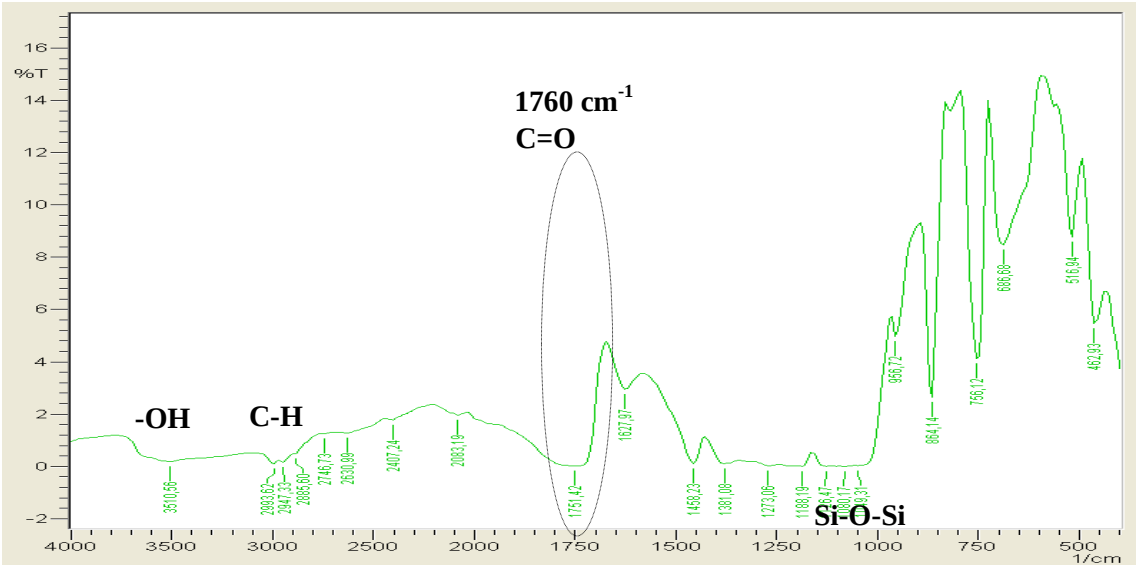
Şekil 5.14-15 ve 5.16'da CTAB organokili ile farklı sürelerde sentezlenen nanokompozitlere ait FTIR spektrumları gösterilmiştir.



Şekil 5.14 PLA-CTAB (%6) nanokompoziti için 3 st polimerizasyon süresine ait FTIR spektrumu



Şekil 5.15 PLA-CTAB (%6) nanokompoziti için 4 st polimerizasyon süresine ait FTIR spektrumu



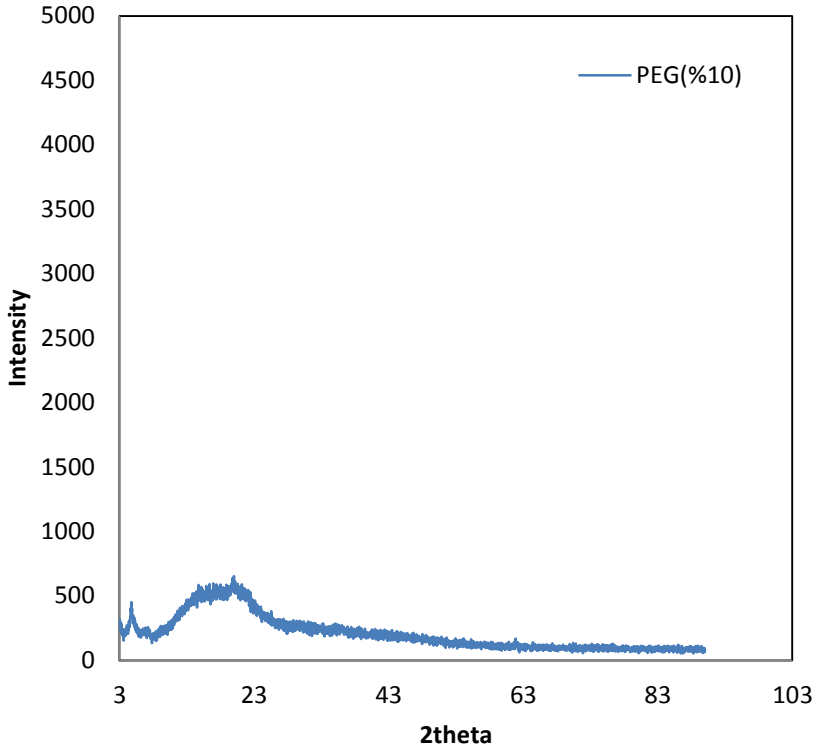
Şekil 5.16 PLA-CTAB (%6) nanokompoziti için 5 st polimerizasyon süresine ait FTIR spektrumu

Şekil 5.14-15 ve 5.16'da görüldüğü gibi karbonil (C=O) piki tüm yapılarda bulunmaktadır. Bu da polimerin yapı içine dağılmış olduğunu göstermektedir.

5.3.3 Polietilen glikol (PEG) oranı etkisi

Yapılacak olan ilaç salım deneylerinde vücuda olan uyumun arttırılması ve PLA nanokompozitlerin diğer kullanım alanlarında kullanılmak üzere kırılganlığının azaltılması amacıyla literatürden elde edilen veriler kullanılarak %10 ve 20 olmak üzere iki farklı oranda PEG ortama katılarak etkisi araştırılmıştır.

Şekil 5.17'de bu nanokompozitlere ait XRD analizleri yer almaktadır.



Şekil 5.17 PLA-CTAB(%6)-PEG(%10) nanokompozitlerine ait XRD spektumu

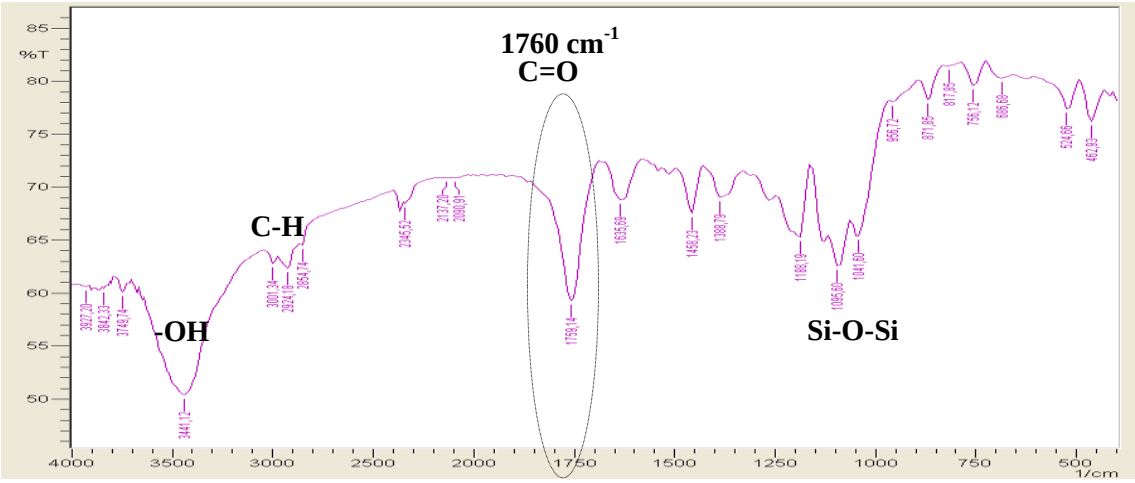
Şekil 5.17'de PLA-CTAB(%6)-PEG(%10) nanokompozite ait pik görülmektedir. %20 PEG oranıyla yapının çok yumuşak olması ve analizlenememesi sebebiyle bu grafikte yer almamaktadır. Tabakaların yapıları hakkında bilgi elde etmek amaciyla Çizelge 5.6'de bu nanokompozitlere ait tabakalar arası uzaklık değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.6 PLA-CTAB ve PLA-CTAB-PEG nanokompozitleri tabakalar arası uzaklık değerleri

Yapı	**Uzaklık (Â)**
CTAB	18.55
PLA-CTAB (%6)	-
PLA-CTAB (%6)-PEG (%10)	18.63

Çizelge 5.6'da da görüldüğü gibi CTAB (%6)'lık nanokompozitin yapısı ayrılmış tabakalı yapı olarak elde edilmişti. Fakat ortama % 10 oranında PEG eklendiğinde yapının tabakalı yapı olduğu, sadece tabakaların birbirinden daha da uzaklaştığı sonucuna varılabilmektedir, ki grafikte de 4° civarında olan pik de bu yapıyı göstermektedir.

Şekil 5.18'de CTAB organokili ve ortama PEG eklenerek sentezlenen nanokompozitlere ait FTIR spektrumları gösterilmiştir.



Şekil 5.18 PLA-CTAB (%6)-PEG(%10) nanokompozitine ait FTIR spektrumu

Şekil 5.18'de bu tüm karakteristik pikler yer almaktadır. Polietilen glikole ait karakteristik eter grubu (C-O-C) 1188 cm^{-1}'de görülmektedir.

Eşanlı polimerizasyon ile sentezlenen nanokompozitlerde en iyi sonucun uzun zincirli yapıda olan CTAB organokili elde edildiği, kil oranları ile yapılan araştırmalar sonucunda da üstün özelliklerin elde edilebildiği ayrılmış tabakalı yapının %6 (g/g)'lık oranla elde edildiği sonucuna varılmıştır. Yapının kırılganlığının azaltılması ve ilaç salım sistemlerinde kullanımında vücuda uyumlu olması sebebiyle eklenen polietilen glikolün %10 (g/g) oranında ortama eklenmesiyle ise yine tabakalı yapının elde edildiği sonucuna varılmıştır.

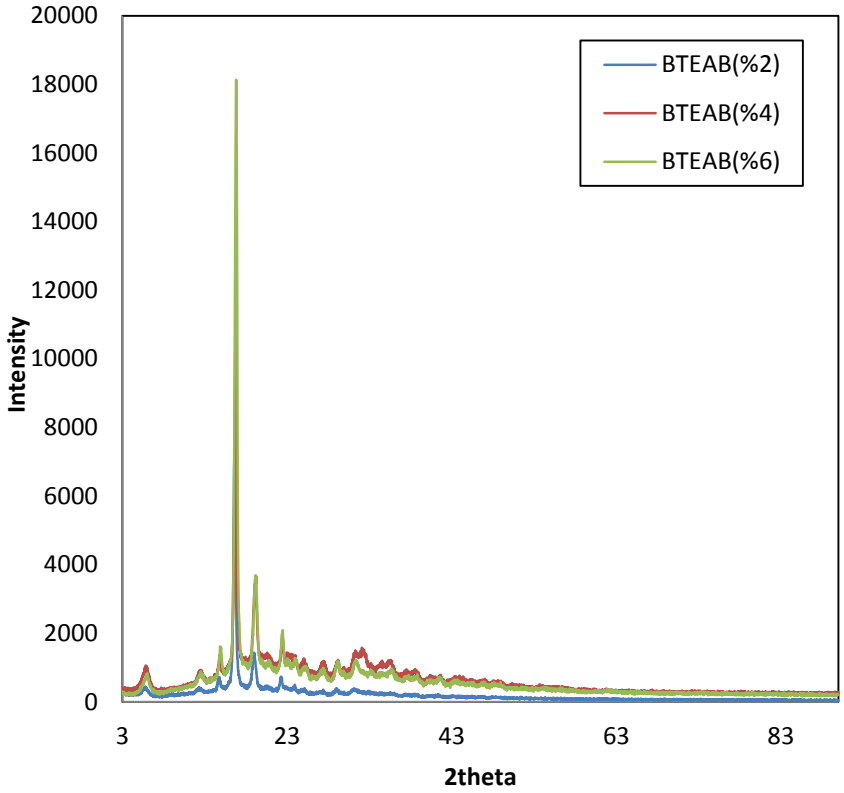
5.4 Çözeltiyle Karıştırma Yöntemi ile Nanokompozit Sentezi

İlaç salım sistemlerinde kullanılması amacıyla nanokompozitler eşanlı polimerizasyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Fakat yükleme çalışmalarının yapılamaması sebebiyle literatürde ilaç salım sistemleri için en çok kullanılan yöntem olan çözeltiyle karıştırma yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla çözeltiyle karıştırma yöntemiyle PLA-kil nanokompozitler hazırlanmış ve yapıları araştırılmıştır.

5.4.1. Kil oranı etkisi

Sentezlenen nanokompozitlere % kil oranının etkisinin araştırılması amacıyla üç farklı oranda kil ortama katılmıştır. Bu oranlar, % 2-4 ve 6'dır. Yüzde değerlerin etkileri XRD ve FTIR analizleri ile belirlenmiştir.

Tabakaların yapısı XRD analizi ile belirlenmiştir. Şekil 5.19 ve 5.20'de çözeltiyle karıştırma yöntemi ile elde edilen nanokompozitlere ait XRD spektrumları verilmiştir.



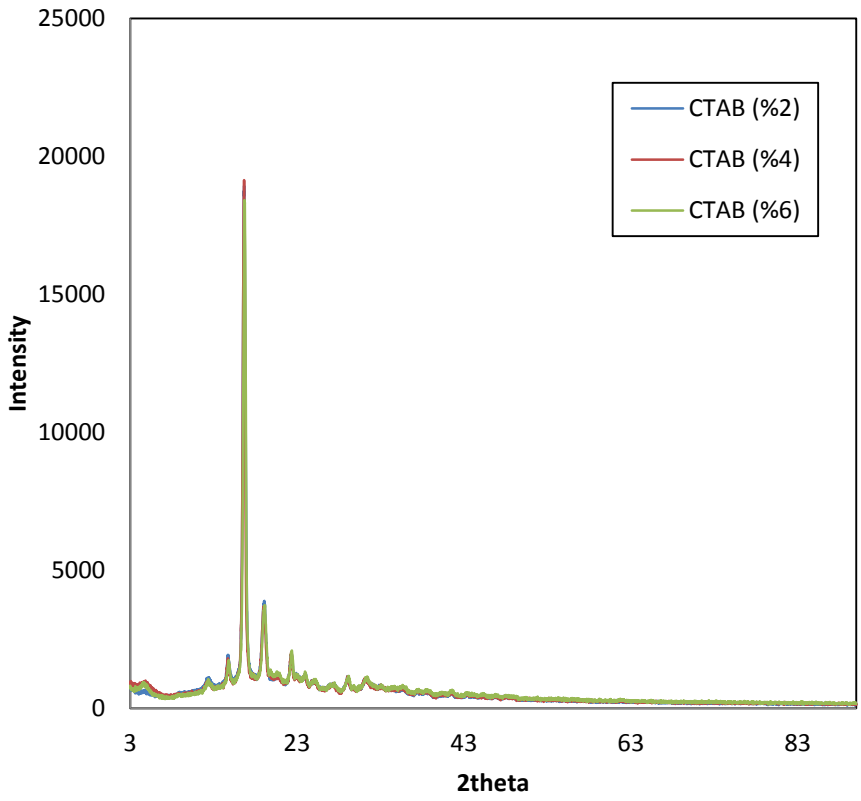
Şekil 5.19 PLA-BTEAB (SI) nanokompozitlerine ait XRD spektumu

Şekil 5.19'da BTEAB organokilinde %2-4-6 kil oranları ile elde edilen nanokompozitler görülmektedir. Yaklaşık 4°'de görülen piklerden dolayı tabakalı yapı elde edildiği sonucuna varılmaktadır. Daha kesin bir sonuç elde etmek amaciyla Çizelge 5.7'de bu nanokompozitlere ait tabakalar arası uzaklık değerleri verilmiştir

Çizelge 5.7 BTEAB organokil ve nanokompozitlerinin tabakalar arası uzaklık değerleri

Yapı	**Uzaklık (Â)**
BTEAB-O	15.49
PLA-BTEAB (%2) (SI)	15.23
PLA-BTEAB (%4) (SI)	15.10
PLA-BTEAB (%6) (SI)	14.77

Çizelge 5.7'de de görüldüğü gibi tabakalar arası uzaklık değerlerinin yer alması yapının tabakalı olduğu sonucunu verebilmektedir. Ayrıca en iyi sonuç, PLA-BTEAB (%2) (SI)'lik yapıda en yüksek tabaka arası değer ile elde edilmiştir.



Şekil 5.20 PLA-CTAB (SI) nanokompozitlerine (çözeltiyle karıştırma) ait XRD spektumu

Şekil 5.20'de grafiğe bakıldığında %4 ve 6'lık oranlarda 4° civarında bulunan küçük piklerle tabakalı yapıların elde edilmiş olabileceği sonucuna ulaşılmaktadır. Yüzde oran arttıkça tabakalı yapıda tabakalar arası uzaklık da artmaktadır. Bu sonuçta literatüre uyumlu olarak elde edilmiştir (Xuanjun vd. 2008).

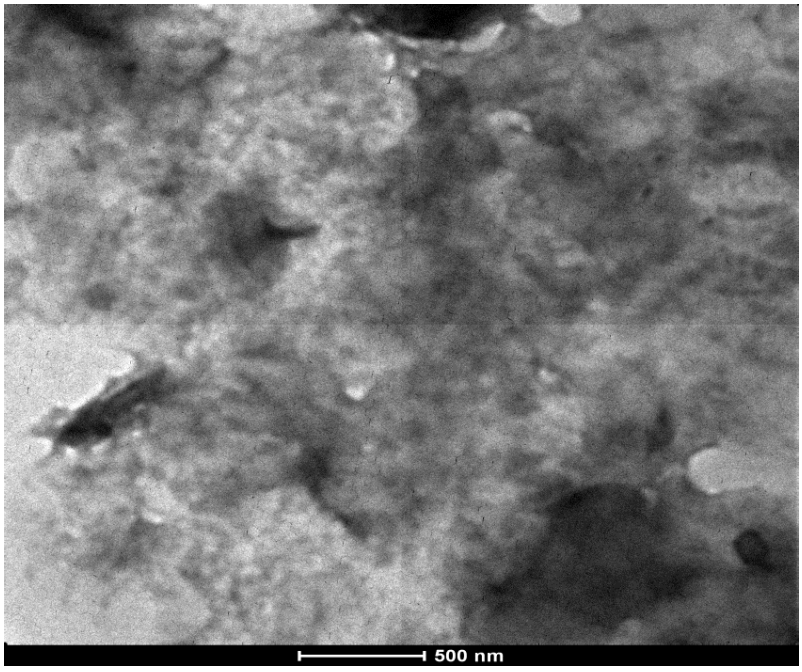
Daha kesin sonuç elde etmek amacıyla tabakalar arası değerler Çizelge 5.8'de verilmiştir.

Çizelge 5.8 CTAB organokil ve çözeltiyle karıştırma yöntemi ile elde edilen nanokompozitlerinin tabakalar arası uzaklık değerleri

Yapı	**Uzaklık (Å)**
CTAB-O	18.55
PLA-CTAB(%2) (SI)	-
PLA-CTAB(%4) (SI)	18.4
PLA-CTAB(%6) (SI)	18.99

Çözeltiyle karıştırma yönteminde eşanlı polimerizasyon yönteminin aksine yüzde oran arttıkça tabaka yapısı bozulmaktadır. %2'lik kil oranıyla çizelgeden de görüldüğü üzere ayrılmış tabakalı yapı edilmiştir ve en iyi yapı olduğu sonucuna varılmaktadır.

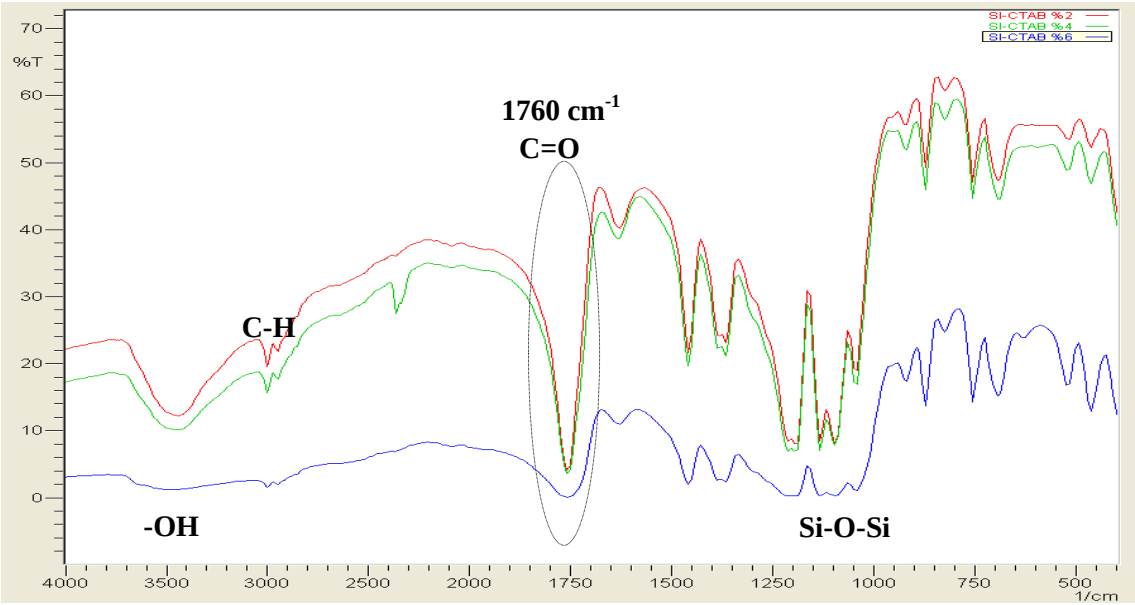
Şekil 5.21'de PLA-CTAB (%2) (SI) nanokompozitine ait TEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 5.21 PLA-CTAB (%2) (SI) nanokompozitine ait TEM görüntüsü

Şekil 5.21'den de görüldüğü gibi kil tabakaları birbirinden ayrılarak, karışık bir formda PLA içinde dağılmıştır.

Şekil 5.22'de CTAB nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları yer almaktadır.

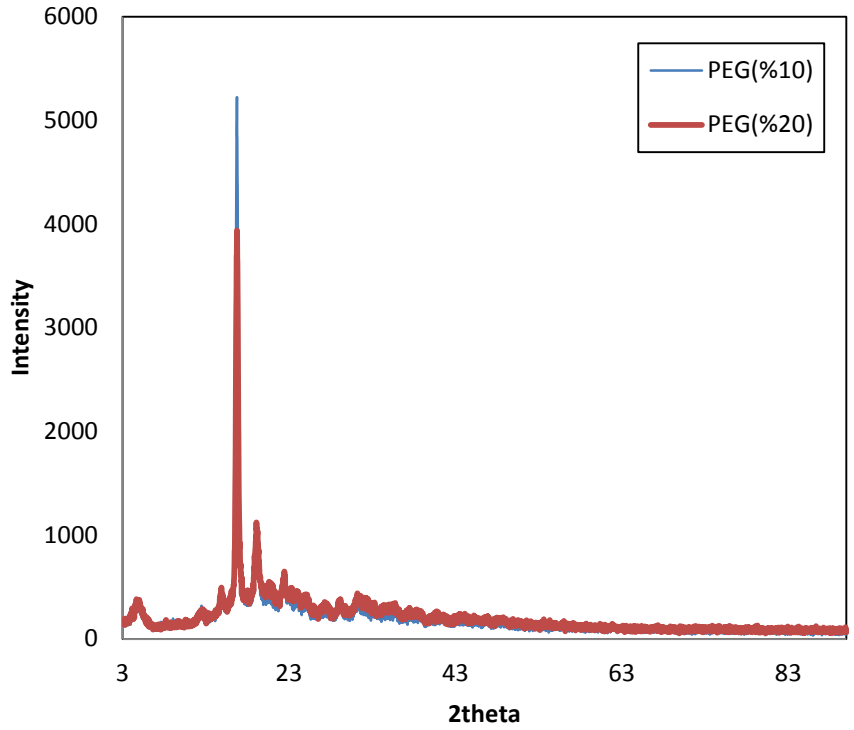


Şekil 5.22 PLA-CTAB (SI) nanokompozitlerine (çözeltiyle karıştırma) ait FTIR spektrumu

Şekil 5.22'den de görüldüğü gibi bütün karakteristik pikler eşanlı polimerizasyonla üretilen nanokompozitlerin FTIR analizlerine benzerlik göstermektedir. Bu da yapıların birbirine benzediğini, polimerin kil tabakaları arasında dağıldığını, istenen yapıların elde edildiğini göstermektedir.

5.4.2 Polietilen glikol (PEG) oranı etkisi

Eşanlı polimerizasyon yönteminde olduğu gibi %10-20 (g/g) oranlarında PEG ortama katılmıştır ve çözeltiyle karıştırma yöntemiyle sentezlenen nanokompozit yapısına etkisi araştırılmıştır. Şekil 5.23'de bu nanokompozitlere ait grafikler yer almaktadır.



Şekil 5.23 PLA-BTEAB (SI) nanokompozitlerine (çözeltiyle karıştırma) ait XRD spektumu

Şekil 5.23'de %10 ve 20 PEG oranları ile elde edilen nanokompozitler görülmektedir. Yaklaşık 4°'de görülen piklerden dolayı tabakalı yapı elde edildiği sonucuna varılmaktadır. Daha kesin bir sonuç elde etmek amaciyla çizelge 5.9'da bu nanokompozitlere ait tabakalar arası uzaklık değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.9 CTAB organokil ve nanokompozitlerinin tabakalar arası uzaklık değerleri

Yapı	**Uzaklık (Â)**
CTAB-O	18.55
CTAB (%2) (SI)	-
CTAB (%2)-PEG (%10) (SI)	18.06
CTAB (%2)-PEG (%20) (SI)	18.04

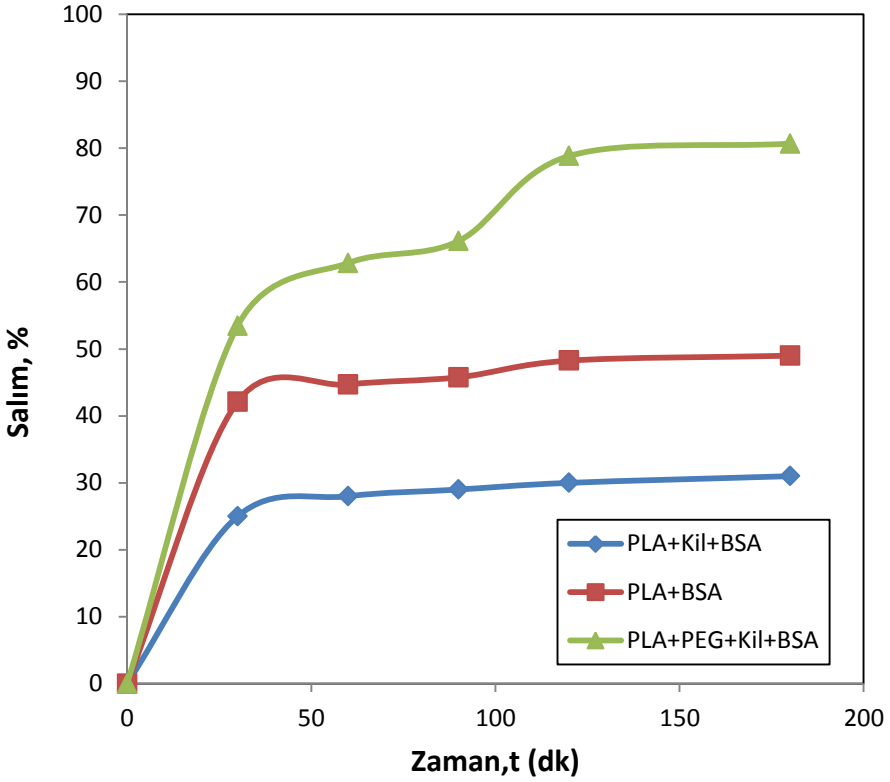
Çizelge 5.9'de de görüldüğü gibi CTAB (%2)'lık nanokompozitin yapısı ayrılmış tabakalı yapı olarak elde edilmişti. Fakat ortama % 10 oranında PEG eklendiğinde yapının tabakalı yapı olduğu, tabakalar arası uzaklığın daha da azaldığı belirlenmiştir, ki grafikte de 4° de olan pik de bu yapıyı göstermektedir.

5.5. PLA/CTAB-MMT Nanokompozitinin İlaç Salım Sistemlerinde Kullanımı

Yapılan tez çalışmasının amacı hazırlanan nanokompozit ilaç salım sisteminde kullanılmasıdır. İlaç salım sistemlerinde kullanılması amacıyla nanokompozitler eşanlı polimerizasyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Fakat yükleme çalışmalarının yapılamaması sebebiyle literatürde ilaç salım sistemleri için en çok kullanılan yöntem olan çözeltiyle karıştırma yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla çözeltiyle karıştırma yöntemiyle PLA-kil nanokompozitler hazırlanmıştır. Yapılan çalışmada ilaç salım sistemlerinde sıkça kullanılan protein olan Bovin Serum Albumin (BSA) kullanılmıştır.

Bovin serum albümin, büyükbaş hayvanlardan elde edilen ve kanda en çok bulunan proteinlerdendir. BSA, kanda yağ asitleri gibi maddelerin taşınmasının yanında, kan ve dokular arası suyun dengelenmesini sağlamaktadır.

Şekil 5.24'de ilaç salım deneyine ait sonuçlar yer almaktadır.



Şekil 5.24 BSA kümülatif salım grafiği

Şekil 5.24'de görüldüğü gibi yalnızca PLA kullanıldığında da kontrollü salınım gerçekleştirilmektedir. Literatürde bu yönde çalışmalara sıkça rastlanmıştır. PLA-kil nanokompozitlerinin salımına bakıldığında ise beklendiği gibi kilin bariyer etkisi ortaya çıkarak nanokompozitin bariyer özelliğini arttırdığı, böylece ilaçların optimum dozlarla salınımının gerçekleştirilebileceği görülmektedir. Literatürde kitosan-kil nanokompozitleri ile yapılan çalışmada da nanokompozitlerin saf kitosana göre daha yavaş bir salınım gerçekleştirdiği, dolayısıyla elde ettiğimiz sonuçların bu çalışma ile uyumlu olduğu görülmektedir (Wang vd. 2006).

Şekil 5.24'e bakıldığında PEG eklenerek hazırlanan nanokompozitlerin daha hızlı bir salınım gerçekleştirdiği gözlenmektedir. Yapılan araştırmalar sonucunda da, bu etkinin PEG'in hidrofobik yapıdaki materyallerin su içinde çözünmesini sağladığı, dolayısıyla grafikte elde edilen yüzde salım değerlerinin içinde hidrofobik yapıda olan çözünmüş PLA'nın da olabileceği düşünülmektedir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yüksek lisans çalışmasında, Poli (laktik asit) ve iki farklı yüzey aktif madde ile organokil yapısına dönüştürülmüş kilden eşanlı polimerizasyon ve çözeltiyle karıştırma yöntemleri ile nanokompozitler sentezlenmezi ve çözeltiyle karıştırma yöntemiyle elde edilen nanokompozitlerin ilaç salınımında kullanımı amaçlanmıştır.

Eşanlı polimerizasyonla üretimde, PLA monomerinden elde edilerek erime polikondensasyon yöntemiyle nanokompozit sentezi gerçekleştirilmiştir Polimerizasyon, 180°C sıcaklık ve 10 mmHg basınçta gerçekleştirilmiştir. Tez kapsamında reaksiyon ortamına iki farklı yüzey aktif madde ile (BTEAB ve CTAB) modifiye edilmiş kil monomere göre % 2,4,6 oranlarında katılarak nanokompozit üzerinde etkisi araştırılmıştır.

Eşanlı polimerizasyon ile sentezlenen nanokompozitlerde, PLA-BTEAB nanokompozitlerde tabakalı yapı elde edilmiş ve %2-4-6 oranlarında tabakalar arası uzaklık değerleri (d_{001}) 15.09, 15.68 ve 15.18 Â olarak elde edilmiştir. CTAB-MMT nanokompozitlerinde ise, ayrılmış tabakalı yapı sentezlenerek, sayısal değerler ortadan kalkmıştı. En iyi sonucun uzun zincirli yapıda olan CTAB organokili elde edildiği, kil oranları ile yapılan araştırmalar sonucunda da üstün özelliklerin elde edilebildiği ayrılmış tabakalı yapının %6 (g/g)'lık oranla elde edildiği sonucuna varılmıştır.

Sentezlenen nanokompozit yapılarına 3-4 ve 5 saatlik polimerizasyon süresinin etkisi araştırıldığında ise, en iyi sonuç 5 saatlik polimerizasyon süresiyle ayrılmış tabakalı yapı olarak elde edilmiştir. Diğer saatlerde ise tabakalı yapı elde edilmiştir, tabakalar arası uzaklık değerleri ise 3 ve 4 saatler için sırasıyla 19.10 ve 16.00 Â olarak belirlenmiştir.

Yapının kırılganlığının azaltılması ve ilaç salım sistemlerinde kullanımında vücuda uyumlu olması sebebiyle nanokompozite Polietilen glikol eklenerek etkisi araştırılmıştır. Ayrılmış tabakalı yapının elde edildiği PLA-CTAB (%6)

nanokompozitine polietilen glikolün %10 (g/g) oranında eklenmesiyle tabakalı yapının elde edilmiştir.

Eşanlı polimerizasyonla sentezlenen PLA-BTEAB (%4)/CTAB (%6) nanokompozitlerinin DSC analizleri sonuçlarında ise, BTEAB organokili ortama eklendiğinde PLA'nın erime sıcaklığı 123.82^{o}C'a, CTAB organokili kullanıldığında ise 120.03^{o}C'a çıkarılmıştır. Dolayısıyla, sentezlenen nanokompozitlerle yapının termal dayanımının arttırıldığı sonucuna varılmıştır.

İlaç salım sistemlerinde kullanılması amacıyla nanokompozitler eşanlı polimerizasyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Fakat yükleme çalışmalarının yapılamaması sebebiyle literatürde ilaç salım sistemleri için en çok kullanılan yöntem olan çözeltiyle karıştırma yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla çözeltiyle karıştırma yöntemiyle PLA-kil nanokompozitler hazırlanmış ve yapıları araştırılmıştır.

Çözeltiyle karıştırma yönteminde, BTEAB kullanıldığında, %2-4-6 oranlarında d_{001} değerleri sırasıyla 15.23, 15.10 ve 14.77 Â, CTAB kullanıldığında ise %4-6'lık oranlar için sırasıyla 18.40 ve 18.99 Â olarak, %2'lik oranda ise bu değer yer almamış ve ayrılmış tabakalı yapı elde edilmiştir.

Eşanlı polimerizasyon yönteminde olduğu gibi çözeltiyle karıştırma yönteminde de polietilen glikolün nanokompozit yapısı üzerine etkisi araştırılmıştır. %10 ve % 20 PEG ortama eklendiğinde eşanlı polimerizasyonda olduğu gibi tabakalı yapının elde edildiği, tabakalar arası uzaklık %10 PEG kullanıldığında 18.06 Â, %20 PEG kullanıldığında ise 18.04 Â olarak elde edilmiştir.

İlaç salım deneylerinde çözeltiyle karıştırma yöntemiyle sentezlenen ve en iyi yapının elde edildiği PLA-CTAB (%2) nanokompoziti kullanılmıştır. Model ilaç olarak ise, ilaç salım sistemlerinde sıkça kullanılan bir protein olan bovin serum albümin kullanılmıştır. Literatüre uygun olarak yalnızca PLA kullanıldığında da kontrollü salınım gerçekleştirilmektedir. PLA-kil nanokompozitlerinin salımına bakıldığında ise

beklendiği gibi kilin bariyer etkisi ortaya çıkarak nanokompozitin bariyer özelliğini arttırdığı, böylece ilaçların optimum dozlarla salınımının gerçekleştirilebileceği görülmektedir. Ortama PEG eklenerek hazırlanan nanokompozitlerde ise daha hızlı bir salınım gerçekleştirdiği gözlenmiştir. Yapılan araştırmalar sonucunda da, bu etkinin PEG'in hidrofobik yapıdaki materyallerin su içinde çözünmesini sağladığı, dolayısıyla salım değerlerinin içinde hidrofobik yapıda olan çözünmüş PLA'nın da olabileceği düşünülmüştür.

Yapılan çalışmalarda, PLA, hem biyodegredasyon özelliği olması hem de FDA (Food and Drug Administration) onaylı biyouyumlu bir polimer olması sebebiyle tercih edilmiştir. PLA'nın en önemli dezavantajı pahalı olmasıdır. Çalışmada, PLA, eşanlı polimerizasyon yöntemi ile monomerinden elde edilerek maliyet düşürülmüştür. Nanokompozit sentezi, sentezlenen ürünün nerede kullanılacağına göre yöntem olarak farklılıklar gösterebilmektedir. Bu nedenle, sentezlenen ürünün yapısal özelliklerinin yanı sıra, termal ve mekanik dayanımının da araştırılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

Akçay D. 2006. Poli (metil metakrilat)/ Bentonit Nanokompozitin Kütle Polimerizasyonu Yöntemiyle Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, FBE, İstanbul Üniversitesi, İSTANBUL

Balakrishnan, H., Hassan, A., Wahit, M.,U., Yussuf, A.A. and Razak, S.B.A. 2010 . Novel toughened poly lactic acid nanocomposite: Mechanical, thermal and morphological properties, Material & Design, 31 (7): 3289-3298.

Chang J.H., An Y.K., Cho D., Giannelis E.P. 2003. Poly (lactic acid) nanocomposites: comparison of their properties with montmorillonite and synthetic mica (II), 44: 3715-3720.

Chang J-H., An, Y.U. and Sur, G.S. 2003. Poly(lactic acid) nanocomposites with various organoclays. I. Thermomechanical properties, morphology and gas permeability, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 41:94-103.

Ebewele, R.O. 2000. Polymer Science and Technology, CRC Press, New York.

Erkoç, Ş. 2001. Nanobilim ve Nanoteknoloji, ODTÜ Toplum ve Bilim Merkezi, ODTÜ Yayıncılık, ANKARA.

Erlik, C. (2013). Karadenizde 4 istasyondan alınan sediment örneklerinin içeriğindeki ana element ve kirlilik element miktarlarının EDXRF yöntemi ile bulunması, Lisans Bitirme Tezi, FEF, İstanbul Kültür Üniversitesi, İSTANBUL.

Erol, Ö. 2008. Poliindol/Montmorillonit Nanokompozit Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektroreolojik Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, FBE, Gazi Üniversitesi, ANKARA.

Gamez-Perez, J., Nascimento, L., Bou, J.J., ,Franco-Urquiza, E., Santana, O.O., Carrasco, F. and Maspoch, M.L. 2011. Influence of crystallinity on the fracture tougness of poly(lactic acid)/montmorillonite nanocomposites prepared by twin-screw extrusion, Journal of Applied Polymer Science, 120:896-905.

Gu, S-Y., Ren, J. and Dong, B. 2007 Melt rheology of polylactide/montmorillonite nanocomposites, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 45:3189-3196.

Gupta M.C. and Gupta A.P. 2005. Polymer Composite, New Age International Publisher, DELHİ.

Hasokowa, M., Nagi, K., Naito, M. and Yokoyoma, T. 2012. Nanoparticle Technology Handbook, Second Edt., Elseiver, UK.

Henton, D.E., Gruber, D., Lunt, J. and Randall, B. 2005. Polylactic acid Technology, Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites, Sayfa: 527-569.

Hussain F., Hojjati M., Okamoto M. and Gorga R.E. 2006. Revier article: Polymer-matrix nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview, Journal of Composite Materials, 40: 1511-1575.

Ibrahim, N.A., Yunus, W.M.Z.W., Othman, M. and Abdan, K. 2011 Effetc of chemical surface treatment on the mechanical properties of reinforced plasticized poly(lactic acid) biodegradable composites, Journal of Reinforced Plastics&Composites, 30: 381-388.

Jiang,L.,Zhang, J. and Wolcott, M.P.,2007. Comparison of polylactide/nano-sized calcium carbonate and polylactide/montmorillonite composites: Reinforcing effects and toughening mechanism, Polymer, 48: 7632-7644.

Jordan J., Jacob K.I, Tannenbaum R., Saharaf M.A. and Jasiuk I., 2005. Experimental trends in polymer nanocomposites-a review, Materials Science and Engineering A, 393: 1-11.

Katiyar, V., Gerds, N., Koch, C.B., Risbo, J., Hansen, H.C.B. and Plackett, D. 2011. Melt processing of poly(L-lactic acid) in the presence of organomodified anionic or cationic clays, Journal of Applied Polymer Science, 122:112-125.

Kim, M.W., Song, Y.S. and Youn, J.R. 2010. Effects of interfacial adhesion and crystallization on the thermoresistance of poly(lactic acid)/mica composites, Composites: Part A, 41:1817-1822.

Krikorian, V. and Pochan, D.J., 2005. Crystallization behaviour of Poly (L-lactic acid) nanocomposites, nucleation and growth probed by infrared spectroscopy, Macromolecules, 38:6520-6527.

Kumar, R., Yakabu, M.K. and Anandjiwala, R.D. 2010. Effect of montmorillonite clay on flax fabric reinforced poly lactic acid composites with amphiphilic additives, Composites:Part A, 41:1620-1627.

Li, Y. 2011. Biodegredable Poly(lactic acid) Nanocomposites: Synthesis and Characterization, Thesis of Doctor of Philosophy, Kansas State University, KANSAS.

Li,J.,Chen, C., Wang, X., Gu, Z. and Chen, B., 2011. Novel strategy to fabricate PLA/Au nanocomposites as an efficient drug carrier for human leukemia cells in vitro, Nanoscale Ress Letter, 6:2-8.

Lin, L-H., Liu, H-J. and Yu, N-K. 2007. Morphology and thermal properties of poly(L-lactic acid)/Organoclay nanocomposites, Journal of Applied Polymer Science, 106:260-266.

Mathew,A.P., Oksman, K. and Sain, M., 2005. Mechanical properties of biodegredable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC)., Journal of Applied Polymer Science,97:2014-2025.

Meng, Q.K., Hetzer, M. and Kee, D.D. 2010. PLA/clay/wood nanocomposites:nanoclay effects on mechanical and thermal properties, Journal of Composite Materials, 45:1145-1158.

Mittal, V. 2011. In-situ Synthesis of Polymer Nanocomposites (Polymer Nano-, Micro- and Macrocomposites), Wiley VCH.

Nampoothiri K.M., Nair N.R and John R.P. 2010. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, Bioresource Technology, 101: 8493-8501.

Nazhat, S.N., Kellomaki, M., Tormala, P., Tanner, K.E. and Bonfield, W. 2001. Dynamic mechanical characterization of biodegredable composites of hydroxyapatite and polylactides, Journal Biomedical Material Res, 58:335-343.

Nieddu, E., Mazzucco, L., Gentile, P., Benko,T., Balbo,V., Mandrile,R. and Ciardelli, G., 2009. Preparation and biodegredation of clay composites of PLA, Reactive&Functional Polymers,69:371-379.

Panyam J. and Labhasetwar, V. 2003. Biodegradable nanoparticles for drug and gene delivery to cells and tissue, Advanced Drug Delivery Reviews, 55: 329-347.

PHYSICS WORLD,2000 Web Sitesi. http://www.hk-phy.org/atomic_world/tem/tem02_e.html. Erişim Tarihi: 18. 06.2013

Picard, E. Espuche, E. and Fulchiron, R. 2011. Effect of an organo-modified montmorillonite on PLA crystallization and gas barrier properties, Applied Clay Science, 53:58-65.

Pickering, K.L., Sawpan, M.A., Jayaraman, J. and Fernyhough, A. 2011. Influence of loading rate,alkali fibre treatment and crystallinity on fracture toughness of random short hemp fibre reinforced polylactide bio-composites, Composites: Part A. 42:1148-1156.

PURDUE UNIVERSITY, Radiological and environmental management, 2010. http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm, Erişim Tarihi: 18.06.2013.

Rakmae, S., Ruksakulpiwat,Y., Sutapun, W. and Suppakarn, N. 2011. Effects of mixing technique and f,iller content on physical properties of bovine bone-based CHA/PLA composites, Journal of Applied Polymer Science,122:2433-2441.

Ray S.S. and Okamoto M. 2003. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, Progress in Polymer Science, 28: 1539-1641.

Savage , S.J. 2004. Defence Application of Nanocomposite Materials, FOI Swedish Defence Research Agency, User Report, ISSN 16650-1942.

Shibata, M., Someya, Y., Orihara, M., and Miyoshi, M., 2006. Thermal and mechanical properties of plasticized poly(L-lactide) nanocomposites with organo-modified montmorillonites, Journal of Applied Polymer Science, 99:2594-2602.

Tektemur, E. 2011. Poli(Laktik Asit) Üretimine İşletme Parametrelerinin Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, FBE, Ankara Üniversitesi, ANKARA.

Ulery A.L. and Drees, R. 2008. Methods of Soil Analysis: Minerological Methods, Series 5, SSSA Book Series.

Urbanczyk, L., Ngoundjo, F., Alexandre, M., Jerome, C., Detrembleur, C. and Calberg, C. 2009. Synthesis of polylactide/clay nanocomposites by *in situ* intercalative polymerization in supercritical carbon dioxide, European Polymer Journal, 45 (3): 643-648.

Varadan, V.K., Sivathanu P.A., Mukherhi, D., Dwivedi, M. and Cheng, L. 2010. Nanoscience and Nanotechnology in Engineering, World Scientific Publishing, USA.

Wang, X., Du, Y., Luo, J., Lin, B. and Kennedy, J.F. 2006. Chitosan/organic rectorite nanocomposite films: structure, characteristic, and drug delivery behaviour, Carbohydrate Polymers, 69:41-49.

Wen,C., Lv, G., Pan,C.,Song,M., Wu, C., Guo,D., Wong,X, Chen,B and Gu,Z. 2007. Poly(lactic acid) (PLA) based nanocomposites-a novel way of drug-releasing, Biomedical Material, 2:1-4.

Wen, X., Zhang, K., Wang, Y., Han, L., Han, C., Zhang, H.,Chen,S. and Dong,L. 2011. Study of thermal stabilizaton mechanism of biodegredable poly(L-lactide)/silica nanocomposites, Polymer Int,60:202-210.

Xiao, L., Wang, B., Yang, G., and Gauthier, M. 2012. Poly (Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications, Biomedical Science, Engineering and Technology, Chapter 11.

Xuanjun, W., Jizu, Y., Yongfu, Y. and Yanxiong, W., 2008. Preparation and characterization of Polylactide/Montmorillonite Nanocomposites, Journal of Wuhan University of Technology-Material Science Ed., 24(4):562-566.

Yalçınkaya, S.E. 2008. Nanokil-Polimer Nanokompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, FBE, Ankara Üniversitesi, ANKARA.

Yuzay, I.S., Auras, R., Soto-Valdez and H., Selke, S. 2010. Effects of synthetic and natural zeolites on morphology and thermal degredation of poly(lactic acid) composites, Polymer Degredation and Stability, 95:1769-1777.

Zanetti M. 2000. Polymer layered silicate nanocomposites, Macromolecular Materials and Engineering, 279: 1-9.

Zhao, Y., Qiu, J., Feng,H.,Zhang,M., Lei, L. and Wu, X. 2011. Improvements of tensile and thermal properties of poly(lactic acid) composites with admicellar-treated rice straw fiber, Chemical Engineering Journal, 173:659-666.

Zhou, W. and Wang, Z. 2006. Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications, Springer LLC, USA.

Zhou, Q. and Xanthos, M., 2009. Nanosize and microsize clay effects on the kinetics of the thermal degredation of polylactides, Polymer Degredation and Stability, 94:327-338.

Zhou, H., Touny,A.H. and Bhaduri, S.B., 2011. Fabrication of novel PLA/CDHA bionanocomposites fibers for tissue engineering applications via electrospinnig, Journal Material Science, 22: 1183-1193.

EKLER

EK 1 PBS tamponu bileşimi

EK 2 BSA derişim-absorbans kalibrasyon grafiği

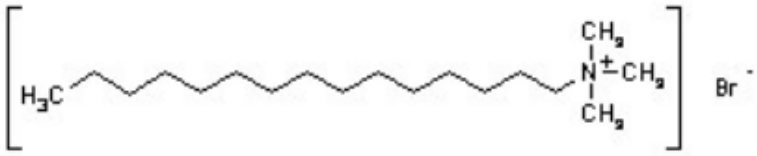
EK 3 KDK Değerinin Hesaplanması

EK 4 Organokil Sentezi İçin Yüzey Aktif Madde Miktarının Belirlenmesi

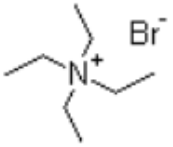
EK 5 CTAB ve BTEAB molekül yapıları

EK 1 CTAB ve BTEAB molekül yapıları

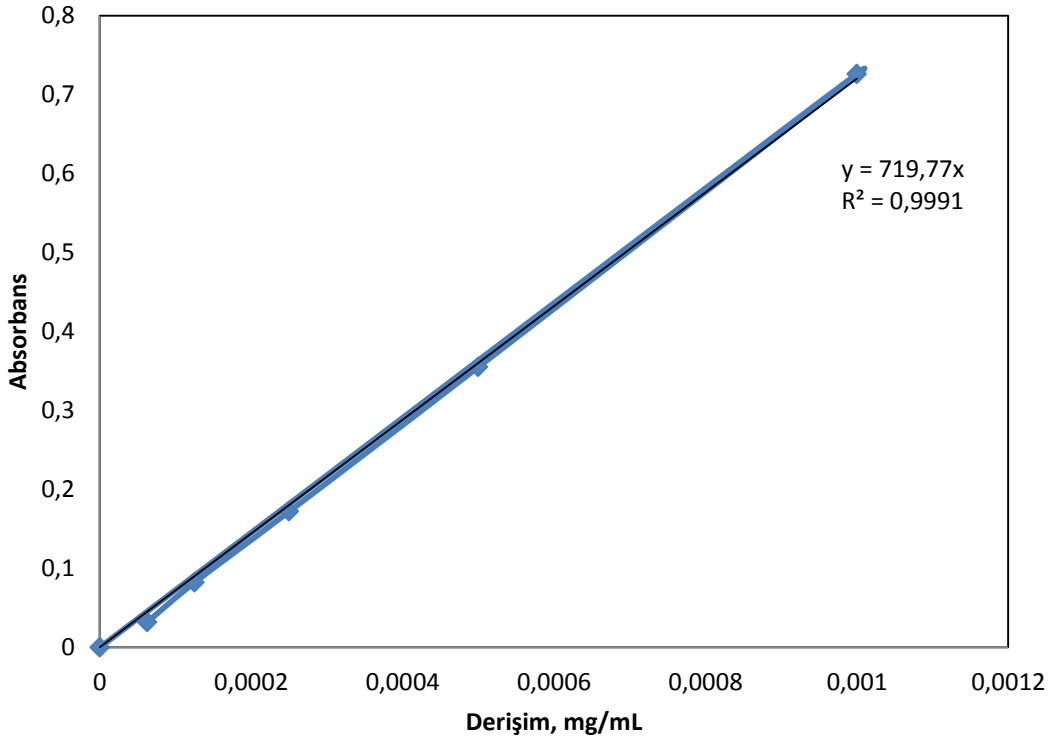
Uzun zincirli: Hekzadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB)



Kısa zincirli: Tetraetilamonyum bromür (TEAB)



EK 2 BSA Derişim-Absorbans Grafiği



EK 3 KDK Değerinin Hesaplanması

KDK = (E*V/W)*100 meq/100 g kil

E: Metilen mavisi çözeltisinin derişimi, N

V: Kullanılan metilen mavisi çözeltisi miktarı, ml

W: Kil kütlesi, g

E = 0.01 N

W = 2 g

Her biri 5'er ml olarak 44 damlatma yapılmıştır.

V = 5 ml * 44 = 220 ml metilen mavisi çözeltisi

KDK = (0.01 N * 220 ml / 2 g)*100

KDK = 110 meq / 100 g kil

EK 4 Organokil Sentezi İçin Yüzey Aktif Madde Miktarının Belirlenmesi

KDK değeri kullanılarak 1 g kilin yer değiştirme tepkimesine gireceği yüzey aktif madde miktarı bulunur.

KDK = 110 meq / 100 g kil

CTAB Mw = 364.46 g / mol

BTEAB Mw = 272.22 g / mol

CTAB = (110 meq / 100 g) * (1 eq / 1000 meq) * (364.46 g CTAB / 1 eq) * (1000 mg / 1 g)

CTAB = 400.91 mg CTAB / 1 g kil

BTEAB = (110 meq / 100 g) * (1 eq / 1000 meq) * (272.22 g CTAB / 1 eq) * (1000 mg / 1 g)

BTEAB = 299.44 mg BTEAB / 1 g kil

EK 5 PBS tamponu bileşimi

PBS'yi hazırlamak için Çizelgede verilen maddeler 500 ml deiyonize suda sırasıyla çözülmüş, elde edilen çözeltinin pH'si 7.4 olacak şekilde HCl ve tris (hidroksil metil) amin metan ile ayarlanmıştır.

PBS çözeltisinin bileşimi (Feng 2006)

Madde	**Derişim (mol/L)**	**Miktar (g)**
NaCl	0.1368	3.9672
$NaHCO_3$	0.0042	0.1764
KCl	0.003	0.111
$K_2HPO_4.3H_2O$	0.0013	0.1135
$MgCl_2.6H_2O$	0.0032	0.1515
$CaCl_2$	0.0025	0.1375
Na_2SO_4	0.00047	0.0355

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	:	Melin ŞENKURT
Doğum Yeri	:	Toutrakan/ Bulgaristan
Doğum Tarihi	:	25.10.1987
Medeni Hali	:	Bekar
Yabancı Dili	:	İngilizce

Eğitim Durumu

Lise	: Bilecik Anadolu Lisesi
Lisans	:Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
	Kimya Mühendisliği Bölümü (Eylül 2005-Haziran 2010)
Yüksek Lisans	:Ankara Üniversitesi
	Fen Bilimleri Enstitüsü
	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı (Eylül 2010- Temmuz 2013)

İş Tecrübeleri

-