

# **Mermet Anıt Yüzeylerinin Polimer Nanokompozit Filmler ile Korunması**

**Proje No: 108M335**

Prof. Dr. Funda Tihminlioğlu

Prof. Dr. Hasan Böke

Doç.Dr. Aysun Sofuoğlu

Arş. Gör. Yılmaz Ocak

Arş. Gör. Hale Oğuzlu

Okan Akın

OCAK 2011  
İZMİR

## ÖNSÖZ

Artan hava kirliliğinin küresel iklim değişikliğine yol açması tüm dünya ülkelerinin sahip olduğu en büyük çevre sorununu oluşturmaktadır. İklim değişikliği, mevcut olan ekolojik dengeleri olumsuz yönde etkilemekte ve tüm canlı varlıkların yaşamını tehdit etmektedir. Hava kirliliği aynı zamanda oluşturduğu olumsuz çevre koşulları ile sahip olduğumuz kültür varlıklarının bozulma süreçlerini de hızlandırmaktadır. Bu bozulma, en fazla kalkerli taşlardan yapılmış (mermer, traverten, v.b) anıtlarda ve eserlerde gözlenmektedir.

Kirli havada bulunan kükürt dioksit gazı, kalkerli taşları oluşturan kalsiyum karbonatı alçı taşına dönüştürmektedir. Alçı taşının sudaki çözünürlüğü ve kapladığı hacim kalsit kristallerinden daha büyüktür. Bu nedenle, alçı taşı oluşumu kalkerli taşların bozulmasını hızlandırmaktadır. Alçı taşı oluşum mekanizması, buna etki eden koşullar ve taş yüzeylerin korunmasına yönelik birçok çalışma yapılmıştır. Korumaya ilişkin yapılan çalışmaların büyük bir kısmı, bazı polimerlerin taş yüzeylerinde koruyucu olarak kullanımına yönelik olmuştur. Elde edilen sonuçlardan, yüzey koruyucu olarak kullanılan sentetik polimer filmlerin bozulmayı önleyemediği hatta bazılarının hızlandırdığı tespit edilmiştir.

Son yıllarda özellikle tıp alanında kullanılan biyobozunur polimerler, gerek geriye dönüşür olması gerekse başka müdahalelere olanak tanınması açısından korumada kullanılacak malzemelerde aranılan en temel özelliklere sahiptir. Bu çalışmada, yüzey koruyucu olarak kullanılan biyobozunur polimer nanokompozit kaplamaların alçı taşı oluşumuna etkileri araştırılmıştır. Çalışma sonucunda, yüzey koruyucu olarak kullanılan bazı biyobozunur polimer nanokompozit kaplamaların alçı taşı oluşumunu kendileri bozunmaya uğrayana kadar geçen süreler içinde azaltmışlardır.

Kültür varlıklarımız, olumsuz çevre koşullarının ve bilinçsizce yapılan uygulamaların etkisi ile taşıdığı tarihi belge ve estetik niteliklerini yitirmektedir. Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK), sahip olduğumuz kültür varlıklarını korumaya yönelik olarak yürüttüğümüz bu çalışmayı desteklemiştir. Proje ekibi olarak verdiği bu destekten dolayı TÜBİTAK' a teşekkür ederiz

## İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÖZET.....	xii
ABSTRACT.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Hava Kirliliği.....	3
2.2. Kalkerli Taşlarda Alçı Taşı Oluşumu Sonucunda Gözlenen Bozulma.....	4
2.3. Kalkerli Taşların Hava Kirliliğinden Korunması.....	7
2.4. Biyopolimerler.....	9
2.4.1. Polilaktid (PLA).....	11
2.4.2. Polihidroksi bütirat (PHB).....	12
3. POLİMER NANOKOMPOZİTLER.....	13
3.1. Nanoparçacıklar.....	14
3.1.1. Nanokiller.....	15
3.1.2. Nanosilikalar.....	16
3.2. Polimer - Tabakalı Silikat Nanokompozit Yapıları.....	16
3.3. Polimer Nanokompozit Üretim Methodları.....	18
3.3.1. Yerinde Polimerizasyon Reaksiyonu ile İnterkalasyon.....	18
3.3.2. Çözücü İnterkalasyon Yöntemi.....	18
3.3.3. Eriyik İnterkalasyon Yöntemi.....	19
3.4. Tabakalı Silikat Nanokompozitlerin Bariyer Özellikleri.....	19
4. GEREÇ VE YÖNTEMLER.....	22
4.1. Mermer Öneklerinin Hazırlanması.....	22
4.2. Biyo-Nanokompozitlerin Hazırlanması.....	22
4.2.1. Tabakalı silikat-polilaktid nanokompozit hazırlanması.....	23
4.2.2. Silika-polilaktid nanokompozit hazırlanması.....	23
4.2.3. Tabakalı-polihidroksibütirat nanokompozit hazırlanması.....	24

4.3. Mermer Yüzeylerinin Biyo-Nanokompozit ile Kaplanması.....	24
4.4. Biyo-nanokompozit Filmlerin Karakterizasyonu.....	25
4.4.1. X-Işını Kırınım (XRD) analizi.....	25
4.4.2. Geçirgenlik analizleri.....	26
4.4.2.1. Su buharı geçirgenliği analizi.....	26
4.4.2.2. Gaz geçirgenliği analizi.....	26
4.4.3. Temas açısı analizi.....	26
4.4.5. Renk analizi.....	27
4.5. Biyo-nanokompozit Kaplı Mermer Yüzeylerinin Karakterizasyonu.....	28
4.5.1. Kaplanmış mermer yüzeylerde su hareketi etkisinin incelenmesi.....	28
4.5.1.1. Temas açısı analizi.....	28
4.5.1.2. Kılcal su absorpsiyonu ve su buharı geçirgenliği analizi.....	28
4.5.1.3. Renk analizi.....	29
4.6. Sülfonasyon Reaksiyonları.....	30
4.6.1. Toplam sülfat tayini.....	32
4.6.2. Morfolojik ve mikroyapısal analizler.....	33
4.6.3. Alçı taşı kalınlığının belirlenmesi.....	33
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	34
5.1. Polimer Nanokompozit Filmlerin Karakterizasyonu.....	34
5.1.1. XRD analizi.....	34
5.1.2. Geçirgenlik Sonuçları.....	37
5.1.2.1. Su buharı geçirgenliği analizleri.....	37
5.1.2.2. Gaz geçirgenliği analizleri.....	43
5.1.3. Temas açısı analizi.....	44
5.1.4. Renk analizi.....	45
5.2. Biyo-nanokompozit Kaplı Mermer Yüzeylerinin Karakterizasyon Sonuçları.....	46
5.2.1. Temas açısı analizi.....	46
5.2.2. Renk analizi.....	47
5.2.3. Kılcal su absorpsiyonu.....	47
5.2.4. Su buharı geçirgenliği.....	48

5.3.Biyo-nanokompozitlerle Kaplı Mermer Yüzeylerinin Sülfonasyon Reaksiyonundan Korunma Etkisi.....	49
5.3.1 Film kalınlığının korunmadaki etkisi.....	69
6. SONUÇLAR.....	88
7. KAYNAKÇA.....	90

## TABLO LİSTESİ

Tablo 1. 1995 yılı Türkiyedeki hava kirleticilerinin emisyon envanteri.....	4
Tablo 2. Polimer Nanokompozitlerin geliştirilebilen olumsuz etkilenebilen özellikleri.....	14
Tablo 3. Farklı çözenlerin ve organik düzenleyicilerin yüzey enerjileri.....	19
Tablo 4. Geçirgenlik Modelleri.....	20
Tablo 5. Killerin Özellikleri.....	23
Tablo 6. Biyo-Nanokompozit filmlerin temas açısı analiz sonuçları.....	45
Tablo 7. Biyo-Nanokompozit filmlerin renk analizi.....	46
Tablo 8. Kaplanmış ve kaplanmamış mermer yüzeylerinin ortalama temas açısı değerleri..	46
Tablo 9. PLA Polimeri ve nano-malzeme eklenmiş PLA polimerleriyle kaplanmış mermer yüzeylerin kontrol örnekleriyle olan karşılaştırmalı renk analizi değerleri.....	47
Tablo 10. Kaplanmış mermerlerdeki kılcal su absorpsiyonundaki düşüş yüzdeleri (KSAD %)......	48
Tablo 11. Kaplanmış mermerlerdeki su buharı geçirgenliği düşüş yüzdesi (SBGD %)......	48
Tablo 12. Üç farklı biyo-nanokompozitle, üç farklı kalınlıkta kaplanmış mermerlerin yüzeylerindeki ortalama film kalınlıkları.....	70

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. İstanbul Ortaköy semtinde hava kirliliğinin etkisi ile erozyona uğrayan tarihi Büyük Mecidiye Cami; yağmur gören dış yüzeylerinde gözlenen erozyon(a), yağmur görmeyen iç yüzeylerinde oluşan siyah patinalar (b).....	1
Şekil 2. Biyobozunur polimerlerin döngüsü.....	10
Şekil 3. Biyopolimerlerin sınıflandırılması.....	10
Şekil 4. Polimerlerin su buharı geçirim özelliklerinin karşılaştırılması.....	11
Şekil 5. L and D-laktik asidin kimyasal yapısı.....	12
Şekil 6. Polihidroksialkonat kimyasal yapısı.....	13
Şekil 7. Montmorillonitin moleküler yapısı.....	16
Şekil 8. Morfolojik yapılarına göre silikat tabakalı polimerler.....	17
Şekil 9. Nanokompozit malzemelerdeki kıvrımlı yolun şematik gösterimi. Geleneksel dolgu malzemelerinin kullanıldığı kompozitler solda, tabakalı silikat nanokompozit sağda.....	20
Şekil 10. Polimer kaplamanın yapıldığı “daldırmalı kaplama” cihazı.....	25
Şekil 11. Hidrofobik ve hidrofilik yüzeylerin temas açısı, yapışkanlık, ıslanabilirlik ve katı yüzey serbest enerji üzerindeki etkileri.....	27
Şekil 12. Deneilerin yürütüldüğü düzenek. A: Hava Silindiri, B: Manometre, C: Akışkanlık Ölçer, D: Permeation tüp düzeneği ve su banyosu, E: Su tüpü, F: Reaksiyon odası, G: Yıkama şişeleri.....	30
Şekil 13. 30 °C sıcaklıkta permation tüpünde tespit edilen ağırlık azalması.....	31
Şekil 14. IC ile yapılan analizler sonucu elde edilen kalibrasyon eğrisi.....	33
Şekil 15. Cloiste 10A ve 93A'nın XRD grafiği.....	35
Şekil 16. PLA65-10A nanokompozitlerinin XRD grafiği .....	36
Şekil 17. GFPLA-10A nanokompozitlerinin XRD grafiği.....	36
Şekil 18. GFPLA-93A nanokompozitlerinin XRD grafiği .....	37
Şekil 19. PLA65-Cloisite 10 A nanokompozit filmlerin kil derişimine göre su buharı geçirgenliği.....	38
Şekil 20. GFPLA-Cloisite 10A nanokompozit filmlerin kil derişimine göre su buharı geçirgenliği.....	38

Şekil 21. GFPLA-Cloisite 10 A ve Cloisite 93A filmlerin su buhari geçirgenlik karşılaştırılması.....	39
Şekil 22. PLA- Silikca nanokompozit filmlerin kil derişimine göre su buhari geçirgenliği .....	40
Şekil 23. PHB-Cloisite 10A nanokompozit filmlerin kil derişimine göre su buhari geçirgenliğii.....	41
Şekil 24. PLA bazlı nanokompozit filmlerin su buhari geçirgenlik değerlerinin karşılaştırılması.....	42
Şekil 25. Kil derişiminin nanokompozitlerin oksijen geçirgenlik değerlerine olan etkisi.....	43
Şekil 26. Kil derişiminin nanokompozitlerin karbon dioksit geçirgenlik değerlerine olan etkisi.....	44
Şekil 27. 120 günlük SO <sub>2</sub> -kalsit reaksiyonu sonunda silika (S) eklenmiş PLA bazlı nanokompozitlerin kontrol örnekleriyle yüzeyde oluşan alçıtaşı kalınlıklarının zamana bağlı değişimi. ....	50
Şekil 28. 120 günlük SO <sub>2</sub> -kalsit reaksiyonu sonunda silika bazlı PLA nanokompozitleri ile kaplanmış mer mer yüzeylerindeki alçıtaşı kalınlıklarının zamana bağlı değişimi.....	51
Şekil 29. 120 günlük SO <sub>2</sub> -kalsit reaksiyonu sonunda kil (MMT) eklenmiş PLA bazlı nanokompozitlerin kontrol örnekleriyle yüzeyde oluşan alçıtaşı kalınlıklarının zamana bağlı değişim.....	52
Şekil 30. 120 günlük SO <sub>2</sub> -kalsit reaksiyonu sonunda kil (MMT) eklenmiş PLA bazlı nanokompozitlerin yüzeyde oluşan alçıtaşı kalınlıklarının zamana bağlı değişimi.....	53
Şekil 31. 120 günlük SO <sub>2</sub> -kalsit reaksiyonu sonunda kil (MMT) ve silika eklenmiş PLA bazlı nanokompozitlerin kontrol örnekleriyle oluşan alçıtaşı kalınlıkların zamana bağlı değişimi.....	53
Şekil 32. SO <sub>2</sub> ile reaksiyona girmeden önceki (a) ve reaksiyona girdikten 15 gün (b), 32 gün (c), 60 gün (d) ve 120 gün (e) sonraki kaplanmamış mermer örneklerinin SEM görüntüleri (5000büyütme).....	54
Şekil 33. SO <sub>2</sub> ile reaksiyona girmeden önceki (a) ve reaksiyona girdikten 15 gün (b), 32 gün (c), 60 gün (d) ve 120 gün (e) sonraki PLA biyopolimeri ile kaplanmış mermer örneklerinin SEM görüntüleri (5000 büyütm).....	56



Şekil 34. Bir mermer blokun 60 gün (a, b) ve 120 gün (c, d) SO <sub>2</sub> ile reaksiyona girdikten sonar ki, PLA biyopolimeri kaplı olan (alt kısım) ve kaplı olmayan (üst kısım) gözlenen alçıtaşı oluşumlarının SEM görüntüleri.....	57
Şekil 35. SO <sub>2</sub> ile reaksiyona girmeden önceki (a) ve reaksiyona girdikten 15 gün (b), 32 gün (c), 60 gün (d) ve 120 gün (e) sonraki %2 PLA/Silika biyo-nano kompoziti ile kaplanmış mermer örneklerinin SEM görüntüleri (5000 büyütme).....	58
Şekil 36. Bir mermer bloğunun 60 (a, b) ve 120 günlük (c, d) SO <sub>2</sub> ile reaksiyona girdikten sonra ki, %2 PLA/Silika nano-biyo kompoziti ile kaplı olan ve olmayan kısımlarında gözlenen alçı oluşumlarının SEM görüntüleri.....	59
Şekil 37. SO <sub>2</sub> ile reaksiyona girmeden önceki (a) ve reaksiyona girdikten 15 gün (b), 32 gün (c), 60 gün (d) ve 120 gün (e) sonraki %5 PLA/Silika biyo-nano kompoziti ile kaplanmış mermer örneklerinin SEM görüntüleri (5000 büyütme).....	60
Şekil 38. Bir mermer blokun 60 (a, b) ve 120 gün (c, d) SO <sub>2</sub> ile reaksiyona girdikten sonar ki, %5 PLA/Silika nano-biyo kompoziti ile kaplı olan ve olmayan kısımlarında gözlenen alçı oluşumlarının SEM görüntüleri.....	61
Şekil 39. SO <sub>2</sub> ile reaksiyona girmeden önceki (a) ve reaksiyona girdikten 15 gün (b), 32 gün (c), 60 gün (d) ve 120 gün (e) sonraki %7 PLA/Silika biyo-nano kompoziti ile kaplanmış mermer örneklerinin SEM görüntüleri (5000 büyütme).....	62
Şekil 40. Bir mermer blokun 60 (a-c) ve 120 gün (d, e) SO <sub>2</sub> ile reaksiyona girdikten sonar ki, %7 PLA/Silika nano-biyo kompoziti ile kaplı olan ve olmayan kısımlarında gözlenen alçı oluşumlarının SEM görüntüleri.....	63
Şekil 41. SO <sub>2</sub> ile reaksiyona girmeden önceki (a) ve reaksiyona girdikten 15 gün (b), 32 gün (c), 60 gün (d) ve 120 gün (e) sonraki %2 PLA/kil (montmorillonit) biyo-nano kompoziti ile kaplanmış mermer örneklerinin SEM görüntüleri (5000 büyütme).....	64
Şekil 42. Bir mermer blokun 60 (a, b) ve 120 gün (d, e) SO <sub>2</sub> ile reaksiyona girdikten sonar ki, %2 PLA/Kil (montmorillonit) nano-biyo kompoziti ile kaplı olan ve olmayan kısımlarında gözlenen alçı oluşumlarının SEM görüntüleri.....	65
Şekil 43. SO <sub>2</sub> ile reaksiyona girmeden önceki (a) ve reaksiyona girdikten 15 gün (b), 32 gün (c), 60 gün (d) ve 120 gün (e) sonraki %5 PLA/kil (montmorillonit) biyo-nano kompoziti ile kaplanmış mermer örneklerinin SEM görüntüleri (5000 büyütme).....	66

Şekil 44. Bir mermer blokun 60 (a, b) ve 120 gün (c, d) SO <sub>2</sub> ile reaksiyona girdikten sonar ki, % 5 PLA/Kil (montmorillonit) nano-biyo kompoziti ile kaplı olan ve olmayan kısımlarında gözlenen alçı oluşumlarının SEM görüntüleri.....	67
Şekil 45. SO <sub>2</sub> ile reaksiyona girmeden önceki (a) ve reaksiyona girdikten 15 gün (b), 32 gün (c), 60 gün (d) ve 120 gün (e) sonraki % 7 PLA/kil (montmorillonit) biyo-nano kompoziti ile kaplanmış mermer örneklerinin SEM görüntüleri (5000 büyütme).....	67
Şekil 46. Bir mermer blokun 60 (a, b) ve 120 gün (c, d) SO <sub>2</sub> ile reaksiyona girdikten sonar ki, % 7 PLA/Kil (montmorillonit) nano-biyo kompoziti ile kaplı olan ve olmayan kısımlarında gözlenen alçı oluşumlarının SEM görüntüleri.....	68
Şekil 47. Altmış günlük SO <sub>2</sub> -kalsit reaksiyonu sonunda üç farklı kalınlıkta (1 Kat (1K), 2 Kat (2K) ve 3 Kat (3K)) kaplanmış olan %2 silika eklenmiş PLA nanokompozitleri ile kaplanmış mermer yüzeylerindeki alçıtaşı kalınlıkları.....	71
Şekil 48. Altmış günlük SO <sub>2</sub> -kalsit reaksiyonu sonunda üç farklı kalınlıkta kaplanmış olan %2 kil (montmorillonit) eklenmiş PLA nanokompozitleri ile kaplanmış mermer yüzeylerindeki alçıtaşı kalınlıkları.....	71
Şekil 49. Altmış günlük SO <sub>2</sub> -kalsit reaksiyonu sonunda üç farklı kalınlıkta kaplanmış olan %2 kil (montmorillonit) eklenmiş PHB nanokompozitleri ile kaplanmış mermer yüzeylerindeki alçıtaşı kalınlıkları.....	72
Şekil 50. Altmış günlük SO <sub>2</sub> -kalsit reaksiyonu sonunda kaplanmamış mermer yüzeylerinde oluşan alçıtaşı kalınlığının, %2 kil (montmorillonit) ve Silika eklenmiş PLA ve %2 kil (montmorillonit) eklenmiş PHB nanokompozitleri ile kaplanmış mermer yüzeylerindeki alçıtaşı kalınlıklarıyla karşılaştırılması.....	73
Şekil 51. 60 gün SO <sub>2</sub> gazı ile reaksiyona girdikten sonra polimer ile kaplanmamış mermer yüzeylerinde oluşan prizmatik alçı kristallerinin SEM görüntüleri.....	74
Şekil 52. 60 gün SO <sub>2</sub> gazı ile reaksiyona girdikten sonra 1 kat %2 Silika/PLA biyonano kompozit polimeri ile kaplanmış mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	75
Şekil 53. 60 gün SO <sub>2</sub> gazı ile reaksiyona girdikten sonra 1 kat %2 Silika/PLA-nano kompozit polimeri ile yarı kaplanmış (üst taraf kaplanmamış ve alt taraf polimer kaplanmış) mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	75
Şekil 54. 60 gün SO <sub>2</sub> gazı ile reaksiyona girdikten sonra 2 kat %2 Silika/PLA biyonano	

kompozit polimeri ile kaplanmış mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	76
Şekil 55. 60 gün SO <sub>2</sub> gazı ile reaksiyona girdikten sonra 2 kat %2 Silika/PLA biyonano kompozit polimeri ile yarı kaplanmış (üst taraf kaplanmamış ve alt taraf polimer kaplanmış) mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	77
Şekil 56. 60 gün SO <sub>2</sub> gazı ile reaksiyona girdikten sonra 3 kat %2 Silika/PLA biyonano kompozit polimeri ile kaplanmış mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	77
Şekil 57. 60 gün SO <sub>2</sub> gazı ile reaksiyona girdikten sonra 3 kat %2 Silika/PLA biyonano kompozit polimeri ile yarı kaplanmış (üst taraf kaplanmamış ve alt taraf polimer kaplanmış) mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	78
Şekil 58. 60 gün SO <sub>2</sub> gazı ile reaksiyona girdikten sonra 1 kat %2 Kil/PLA biyonano kompozit polimeri ile kaplanmış mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	79
Şekil 59. 60 gün SO <sub>2</sub> gazı ile reaksiyona girdikten sonra 1 kat %2 Kil/PLA biyonano kompozit polimeri ile yarı kaplanmış (üst taraf kaplanmamış ve alt taraf polimer kaplanmış) mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	80
Şekil 60. 60 gün SO <sub>2</sub> gazı ile reaksiyona girdikten sonra 2 kat %2 Kil/PLA biyonano kompozit polimeri ile kaplanmış mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	80
Şekil 61. 60 gün SO <sub>2</sub> gazı ile reaksiyona girdikten sonra 2 kat %2 Kil/PLA biyonano kompozit polimeri ile yarı kaplanmış (üst taraf kaplanmamış ve alt taraf polimer kaplanmış) mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	82
Şekil 62. 60 gün SO <sub>2</sub> gazı ile reaksiyona girdikten sonra 3 kat %2 Kil/PLA biyonano kompozit polimeri ile yarı kaplanmış (üst taraf kaplanmamış ve alt taraf polimer kaplanmış) mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	82
Şekil 63. 60 gün SO <sub>2</sub> gazı ile reaksiyona girdikten sonra 3 kat %2 Kil/PLA biyonano kompozit polimeri ile kaplanmış mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	82
Şekil 64. 60 gün SO <sub>2</sub> gazı ile reaksiyona girdikten sonra 1 kat %2 Kil/PHB biyonano kompozit polimeri ile kaplanmış mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	84
Şekil 65. 60 gün SO <sub>2</sub> gazı ile reaksiyona girdikten sonra 1 kat %2 Kil/PHB biyonano kompozit polimeri ile yarı kaplanmış (üst taraf kaplanmamış ve alt taraf polimer kaplanmış) mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	84
Şekil 66. 60 gün SO <sub>2</sub> gazı ile reaksiyona girdikten sonra 2 kat %2 Kil/PHB biyonano	

kompozit polimeri ile kaplanmış mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	85
Şekil 67. 60 gün SO <sub>2</sub> gazı ile reaksiyona girdikten sonra 2 kat %2 Kil/PHB biyonano kompozit polimeri ile yarı kaplanmış (üst taraf kaplanmamış ve alt taraf polimer kaplanmış) mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	86
Şekil 68. 60 gün SO <sub>2</sub> gazı ile reaksiyona girdikten sonra 3 kat %2 Kil/PHB biyonano kompozit polimeri ile kaplanmış mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	86
Şekil 69. 60 gün SO <sub>2</sub> gazı ile reaksiyona girdikten sonra 3 kat %2 Kil/PHB biyonano kompozit polimeri ile yarı kaplanmış (üst taraf kaplanmamış ve alt taraf polimer kaplanmış) mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	87

## ÖZET

### **Mermer Anıt Yüzeylerinin Polimer Nanokompozitlerle Korunması**

Mermer gibi kalsit içeren doğal taşlarla inşa edilmiş tarihi binalar ve anıtlarda artan hava kirliliğinin yarattığı problemler sonucu ortaya çıkan yüzey bozulmaları geçtiğimiz yüzyılda ivme kazanmıştır. Kükürt dioksit gazı mermerin yapısını oluşturan kalsit kristalleri ile reaksiyona girerek alçı taşı (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) oluşturarak yüzeyi erozyona uğratmaktadır. Bu çalışmada hem geri dönüşebilen hem de koruyuculuk özelliği olan biyobozunur polimer nano kompozit kaplama geliştirilerek, koruyuculuk özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla silika ve kil nano partikülleri içeren biyobozunur polimerle hazırlanmış yüzey koruyucu kaplamalarının koruma potansiyelleri belirlenmiştir. Polilaktid bazlı nanokompozitlerin filmlerin kil dağılımı ve yapı XRD analizlenmiş, polilaktid-10A nanokompozitlerinde %7, polilaktid-93A nanokompozitlerinde ise %5 kil derişimine kadar eksfoliye ve interkale yapılar elde edilmiştir. Bununla birlikte nanoparçacıkların polimer matriksindeki dağılımına paralel olarak biyo-nanokompozitlerin geçirgenlik değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Biyo-nanokompozitlerin bariyer özelliklerindeki değişim göz önüne alınarak mermer yüzey kaplamalarındaki nanoparçacık derişim aralıklarına karar verilmiştir.

Daha sonra kaplı mermer yüzeyleri SO<sub>2</sub> ve su buharı varlığında gerçekleşen sülfonasyon reaksiyonuna tabii tutularak koruyucu kaplamanın etkinliği araştırılmıştır. Her iki biyobozunur nano kompozit kaplamanında mermer yüzeyindeki sülfonasyon reaksiyonunu inhibe ederek alçı taşı oluşum miktarın kapsız kontrol mermere göre oldukça azaltmıştır. Ancak koruma potansiyeli açısından polimer-silika kompozitlerin en iyi kaplama ajanı olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Mermer, Alçı taşı, Biyobozunur polimerler, Nanokil, Koruma

## ABSTRACT

### **Protection of Marble Surfaces by Biodegradable Polymer Nanocomposites Coatings**

The decay on the surface of historic buildings and monuments constructed by natural stones like marble has been accelerated to a great extent in the past century due to the fact that the problems caused by air pollution. Sulphur dioxide reacts with  $\text{CaCO}_3$  in the presence of water vapor and forms gypsum that results in erosion on the surfaces. In this study, it was aimed to develop biodegradable protective coating and to determine its' potential protection capability. For this purpose silica and clay incorporated biodegradable composites as a protective coating have been investigated.

The structure of poly-L-lactide nanocomposite films and dispersion of the clay were characterized by XRD analyses. Exfoliated and intercalated structures were obtained in polylactide-10A and polylactide-93A nanocomposite systems, up to 5 wt. % and 7 wt. % clay concentration, respectively. In addition, depending upon the dispersion of nano particles in the polymer matrixes, the permeabilities of bio-nanocomposites were decreased. Taken into account of the water vapour permeability results, the concentration intervals were determined. Then in the presence of water vapour and  $\text{SO}_2$ , the sulfonation reactions were carried out on coated natural stone surfaces. PLA and PHB based biodegradable nanocomposite coatings inhibited the sulfonation reactions and significantly reduced the amount of formed gypsum but, in the view of the protection performance, PLA-silica composites showed the best performance.

Key Keywords : Marble, Gypsum, Biodegradable polymers, Nanoclay, Conservation

## 1. GİRİŞ

Son yüzyılda sanayi gelişimine paralel olarak artan hava kirliliği, sadece canlı varlıkların sağlığını olumsuz yönde etkilemediği aynı zamanda yeryüzünde cansız varlıklar üzerinde de olumsuz yönde etkiye neden olmaktadır. Bu cansız varlıklar içinde tüm dünyada ve ülkemizde, özellikle kalkerli taşlardan yapılmış (mermer, kuvars, traverten, v.b) anıtsal kültür varlıklarımızın hızlı ve artan bir şekilde bozulduğu çeşitli dökümanlarda yer almıştır. Kirli havada bulunan kükürt dioksit gazı ( $SO_2$ ) kalkerli taşları oluşturan kalsiyum karbonat ( $CaCO_3$ ) ile suyun varlığında reaksiyona girerek ara reaksiyon ürünü olan kalsiyum sülfat hemihidrat ( $CaSO_3 \cdot 0.5 H_2O$ ) ve bu ürünün oksitlenmesi sonucunda alçı taşı (jips) ( $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ ) oluşturmaktadır (Elfving 1994; Böke 1999; Gauri 1999) . Atmosfere açık anıt yüzeylerinde yağmur altında bulunan mermer yüzeylerin erozyonu oluşan alçı taşının sudaki çözünürlüğünün kalsitin çözünürlüğünden daha fazla olması nedeniyle hızlanmaktadır (Şekil 1a). Eğer mermer yüzeyleri yağmurdan korunan bir bölgede ise bu oluşum daha ağır bir şekilde önce yüzeyin kabuklanması ve giderek dökülmesine sonucuya olmaktadır (Şekil 1b). Tarihi anıtların ve arkeolojik alanlarda bulunan eserlerin büyük çoğunluğu kalsit kristallerinden oluşan kireç taşlarından oluşmaktadır. Bunlar, kirli havada bulunan  $SO_2$  nin etkisi ile bozulmaktadır. Oysa ki geleceğe geçmiş eserleri buldukları formda iletmek bu günün en önemli görevidir. Bu amaçla yapılan çalışmalar özellikle suyu sevmeyen polimerik yüzey kaplama ajanlarının kullanımıyla başlamıştır.



(a)



(b)

**Şekil 1.** İstanbul Ortaköy semtinde hava kirliliğinin etkisi ile erozyona uğrayan tarihi Büyük Mecidiye Cami; yağmur gören dış yüzeylerinde gözlenen erozyon(a), yağmur görmeyen iç yüzeylerinde oluşan siyah patinalar (b).

Ancak bu yüzey kaplama ajanlarının bir çoğu ya istenilen düzeyde koruma sağlayamamış veya suyun etkisini zenginleştirerek bozunmayı hızlandırmıştır. Bunlara ilaveten, yüzey ajanı faydalı yaşam süresini tamamladıktan sonra, koruma işlevinin sürdürülebilirliğini sağlamak için yeni kaplama uygulaması gerektiğinde eski kaplamanın yüzeyden temizlenmesi işlemi kolay olmamakta ve yüzey sıyırma gerekmektedir. Bu esnada yüzeyde mekanik bozulmalar olduğu gözlenmiştir. Oysa ki, Uluslararası Koruma Topluluğu bir yüzey koruma ajanında bulunması gereken özellikleri şöyle sıralamaktadır: renksiz, iyi bir estetik görünüm verebilme, optimum bir kalıcılık süresi ve yüzeyin kaplanmadan önceki haline dönebilme yetisini bozmayan geri dönüşebilme özelliğinin bulunması gibi. Özellikle yüzeyin uygulama öncesi yüzeye dönüşmesi en önemli özellik olup, yüzey ajanı uygulaması öncesinde ve sonrasında orijinal yüzeye zarar vermemiş olması kültür varlıklarının korunmasındaki en yaşamsal öge olarak ifade edilmiştir. Dolayısıyla potansiyel bir yüzey ajanı geliştirilmesi ve bu yüzey ajanının yüzeye uygulamasında tekrarlanabilirliği önemli bir parametre sayılarak, biyo-nano kompozit bir yüzey kaplama ajanının  $SO_2$  gazının varlığında mermer yüzeylerde ortaya yüzey koruma potansiyeli belirlenmek istenmiştir. Bu raporda bu amaçla kullanılan biyobozunur polimerlerin mermer yüzeyindeki kalıcılık ve koruyuculuk özelliklerinin nano partiküller ilavesiyle değişimleri incelenmiştir. Yüzey ajanının biyobozunur polimerlere değişik



miktarlardaki nanokil eklenerek optimum nanokil kompozisyonu belirlenemesi ve biyo-nano kompozit yüzey ajanının mermer yüzeyleri korumak amacıyla SO<sub>2</sub> gazının varlığındaki davranışlarının incelenmesi raporlanmıştır.

## **2. GENEL BİLGİLER**

### **2.1. Hava Kirliliği**

İnsan sağlığını ve malzemeyi en fazla etkileyen bileşimlerin bulunduğu atmosferin troposfer katmanında doğal ve temiz atmosfer gazlarının ağırlıkça % 95'i bulunur. Bu gazların kompozisyonunda ana bileşenler azot ve oksijen olmak üzere daha küçük miktarlarda argon, karbondioksit, su buharı, asal gazların karışımından meydana gelmiştir. Ancak insan oğlunun eliyle ortaya çıkan antropojenik gazlarda yine bu katmanda yerel olarak değişik kompozisyonlarda bulunmaktadır. Hava kirliliği; antropojenik gazların derişimleri ve atmosferde kalma sürelerinin, canlı veya cansız varlıklara olan etkisinin ifade edildiği atmosferik koşulların tanımlanması olarak ifade edilebilir. İnsan oğlunun neden olduğu ve tetiklediği hava kirliliğinin, temel kaynağı enerji üretimi ve kullanımı nedeniyle sabit ve hareketli kaynaklarda yakıt olarak kullanılan kullanılan kömür, odun, doğalgaz ve petrol türevi fosil yakıtlardan ortaya çıkan emisyonlardır. Ayrıca doğal olarak ifade edilen volkanik patlamalar sonucu açığa çıkan gazlarda bir diğer önemli kaynak olarak kabul edilebilir. Özellikle antropojenik kaynaklar nedeniyle hava kirliliği problemi endüstriyel devrimden sonra görülmeye başlamış 1950'li yıllarda dünyada endüstriyel devrimde ileri giden İngiltere'de büyük problemlerin açığa çıkmasına temeli olmuştur. Artan bilinç nedeniyle 1970'li yıllardan itibaren hava kirliliği yaratan yanma kaynaklarından salınan emisyonları azaltma çerçevesinde SO<sub>2</sub>, kurşun gibi kirlleticilerin kaynaktan azaltma çalışmaları hız kazanmış olmasına rağmen var olan fosil yakıtlarındaki içerikler nedeniyle SO<sub>2</sub> halen en önemli kirleticiler sınıfında izlenmektedir. SO<sub>2</sub>'nin asid depozisyonuna neden olması, bundan doğacak kirliliği yerel değil bölgesel boyuta taşımış ve uluslararası uzun mesafeli taşınım anlaşmalarda ele alınan ilk bileşik olmasına neden olmuştur.

Kirli havada bulunan kirleticiler, birincil ve ikincil olarak iki gruba ayrılabilir. Birincil kirleticiler, kaynaktan atmosfere direkt olarak salınan kükürtdioksit (SO<sub>2</sub>), hidrojen sülfür (H<sub>2</sub>S), azot monoksit (NO), azot dioksit (NO<sub>2</sub>), karbon monoksit (CO), karbon dioksit

(CO<sub>2</sub>), hidrojen florür (HF), ve partiküller olarak sayılabilir. Bunlar kısaca fosil yakıtların yakılması sonucu ortaya çıkan ürünler olarak adlandırılmaktadırlar (Amorassa 1983). İkincil kirleticiler, birincil kirleticilerin havada bulunan su veya su buharı ile oluşturdukları ürünlerdir. Sülfirik asid, nitrik asid ve karbonik asid oluşumları ikincil kirleticilere örneklerdir (Amorassa 1983).

Türk linyit kömüründeki sülfür içeriğinin yüksek olması, özellikle kış aylarında evsel ısınma kaynaklı kirliliğin boyutlarındaki büyüklük nedeniyle, doğal gaz geçişi ve kömürde ithal kaynaklara eğilim politikalarına neden olmuştur. Bu değişimle bile Türkiye'deki SO<sub>2</sub> emisyonunun halen hissedilebilir düzeylerde olmasına engel değildir (Tablo 1). Dolayısıyla asid depozisyonu ve yağmuru diğer ülkelerde olduğu kadar Türkiye'deki potansiyelinde korumaktadır.

**Tablo 1.** 1995 yılı Türkiye'deki hava kirleticilerinin emisyon envanteri (Elbir 2000, adapte edilmiştir)

Emisyon (ton/yıl)					
Sektör	PM	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	NMVOC	CO
Konut ısınma	848 883	337 434	62 510	227 800	258 946
Endüstriyel yanma	597 581	450 926	58 592	6 594	24 963
Endüstriyel işleme	324 265	143 430	55 421	239 423	632 955
Enerji santralleri	309 507	846 130	168 009	17 200	17 428
Trafik	20 521	-	240 619	178 999	1 350 260
<b>TOPLAM</b>	<b>2 100 757</b>	<b>1 777 920</b>	<b>585 151</b>	<b>670 016</b>	<b>2 284 552</b>

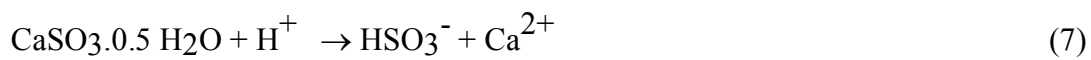
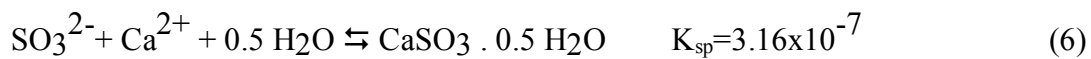
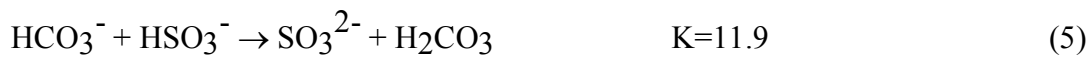
SO<sub>2</sub>: Kükürt dioksit; NO<sub>x</sub>: azot oksitler; NMVOC: Metan dışındaki uçucu organik karbonlar PM: partikül madde; CO: karbon monoksit

## 2.2. Kalkerli Taşlarda Alçı Taşı Oluşumu Sonucunda Gözlenen Bozulma

Hava kirliliği sonucu havadaki derişimlerinde artış olan kükürt dioksit ve azot oksit gazları kalkerli taşlarının bozulmasında önemli rol oynamaktadırlar. Özellikle de kükürt dioksit gazı bu bozunmaya neden olan en önemli kirlilik parametresidir. Azot oksitlerin taş üzerindeki etkileri ise kükürt dioksitten daha az olmakla birlikte, bu gazlar kükürt dioksitin yükseltilmesinde katalizör görevi görmektedir. Kükürt dioksit gazının kalkerli taşlar üzerinde depolanması kuru ve ıslak depolanma olarak iki farklı yöntemle gerçekleşmektedir. Kuru depolanmada, rüzgar ve hava akımlarıyla taşınan kükürt dioksit gazı taş yüzeyine ulaşır

(Garland 1978; Amorassa 1983). Gazın taş yüzeyinde tutularak reaksiyona girme hızı, yüzeyin durumuna, yüzeyde bulunan su filminin pH'sına ve ortam bağıl nemine bağlıdır. Büyük yüzey alanında, yüksek pH'da ve yüksek bağıl nemde kükürt dioksit gazının taş yüzeyinde tutulma hızları artmaktadır (Judeikis 1973; Serra 1978; Gauri 1982/1983). Yaş depolanmada ise kükürt dioksit gazı havada bulunan su damlacıkları içinde çözüldükten sonra taş yüzeylerine taşınmaktadır. Yaş depolanmaya, kükürt dioksit gazının derişimi, su damlacıklarının hacmi, şekli ve pH'ı etki etmektedir (Hales 1967; Garland 1978; Guidobaldi 1993).

Kalkerli taşları oluşturan kalsit kristalleri yaş ve kuru depolanma sonucunda taşa taşınan kükürt dioksit gazı ile reaksiyona girerek alçı taşını oluşturur. Geçmişte yapılan çalışmalar bu alçı taşı oluşumunun gaz-likid-katı reaksiyonları sonucunda olduğunu göstermektedir (Elfving 1994; Böke 1999). Gaz fazı kükürt dioksit, likid fazı taş yüzeyinde film halinde bulunan su, katı ise kalsit kristalleridir. Su fazında absorblanan SO<sub>2</sub> gazı, bisülfid ve sülfid iyonlarına dönüşerek ortamı asidik hale getirir (Reaksiyon 1-3) (Scott 1978). Kükürt dioksit gazının su fazında absorblanması, sülfid ve bisülfid iyonlarının oluşumları su filminin pH sına bağı olarak değişmektedir. pH değerinin azalması su fazında absorplanan SO<sub>2</sub> gazının miktarını azalmaktadır (Barrie 1978; Beilke 1975). Kükürt dioksitin su fazında çözünmesi sonucunda oluşan asidik ortamda kalsiyum karbonat çözülür (Reaksiyon 4). Kalsiyum karbonatın çözülmesi sonucu oluşan kalsiyum iyonu ortamda bulunan sülfid iyonları ile birleşerek kalsiyum sülfid hemihidratı oluşturur. Daha sonra oluşan kalsiyum sülfid hemidrat su fazında oksijenle birleşerek alçı taşını oluşturur (Reaksiyon 5-9).





Alçı oluşumuna etki eden birçok faktör bulunmaktadır. Bunlar; taşın gözenekliliği, ortamın bağıl nemi, NO<sub>x</sub> gazları, sıcaklık, taş yüzeyinde toplanan inorganik ve organik bileşikler olarak sıralanabilir. Yüksek gözenekliliğe ve pürüzlülüğe sahip kireç taşlarında, kükürt dioksitin reaksiyona gireceği yüzey alanı daha büyük olduğundan bu taşlarda alçı taşı oluşumu düşük gözenekli taşlardan daha fazladır (Johansson 1988; Kozłowski 1992). NO<sub>x</sub> gazları kükürt dioksit gazının oksidasyonunu hızlandırdığı için alçı taşı oluşumunu hızlandırmaktadır (Henriksen 1988). Yüksek derişime sahip kükürt dioksit ortamında alçı taşı oluşumu hızlanmaktadır (Göktürk 1993; Kulshresta 1989). Benzer şekilde yüksek bağıl nemli ortamda da alçı taşı oluşumu hızlanmaktadır (Göktürk 1993; Gauri 1982/1983).

Yukarıda belirtilen faktörlerin yanısıra havada asılı halde bulunan ve rüzgarın etkisi ile taş yüzeylerine taşınan killer, yanmamış karbon parçacıkları, tuzlar ve ağır metal bileşikler de alçı oluşumunu etkilemektedirler. Taş yüzeyinde toplanan bu bileşiklerin alçı taşı oluşumuna olan etkileri de bir çok çalışma ile incelenmiştir. Taş yüzeyinde toplanan karbon parçacıklarının kükürt dioksitin depolanma hızını artırarak alçı taşı oluşumunu hızlandırdıkları belirlenmiştir (Böke 1999; Sabbioni 1993; Zappia 1991; Jimenez 1993). Ayrıca Cheng ve arkadaşları (1987), kalkerli taşların yüzeylerinde toplanan demir, bakır, krom ve mangan içeren uçucu küllerin alçı taşı oluşumuna olan etkilerini araştırmışlardır. Yaptıkları çalışmada uçuşu kül içeren mermerlerde alçı taşı oluşumunun daha hızlı gerçekleştiği ve bunun da bu elementlerin kükürt dioksitin oksidasyonunu hızlandırması ile açıklamışlardır. Bir diğer çalışmada ise Böke ve arkadaşları kil minerallerinden sodyum montmorillonite, aktif karbon, demir oksit, vanadyum penta oksit bakır klorür, ve bunların karışımlarının SO<sub>2</sub>-Kalsit reaksiyonuna olan etkileri laboratuvar koşullarında saf toz kalsiyum karbonat kullanılarak incelenmişlerdir (Böke 1999). Çalışma sonucunda bu parçacıkların alçı taşı oluşumunu hızlandırdıkları belirlenmiştir.

Havada bulunan yanmamış karbon parçacıkları ve kükürt dioksit gazı, kalkerli taşların yüzeylerine kuru depolanma yöntemiyle depolanarak siyah patinalar oluşturmaktadırlar (Amorassa 1983). Bu patinalar bir müddet sonra kabuklar halinde taş yüzeylerinden

ayrılmaktadır. Taşların gözeneklerinde ve kalsit kristallerinin çeperlerinde meydana gelen alçı oluşumu ise kalsit kristallerinin birbirinden ayrılarak taşların ufalanmasına sebep olmaktadır (Caner 1989).

Hava kirliliğinin olmadığı veya ihmal edilecek kadar az olduğu bölgelerde yağmur suyu havada bulunan karbon dioksitten dolayı asidiktir. Bu bölgelerdeki yağmur suyunun pH'sı havadaki karbondioksit miktarından dolayı 5-6 arasındadır. Kükürt dioksit gazının olduğu atmosferde ise yağmur sularının pH sı 4'e kadar düşmektedir. Kirli havadaki yağmur suları açıkta bulunan kalkerli kayaçları temiz yağmur suyuna oranla en az elli katı kadar daha hızlı bir oranda aşındırmaktadır. Yağmur suları aynı zamanda kuru depolanma sonucu oluşan alçı taşını da çözmektedir. Ayrıca yağmur suları taşın gözeneklerinden girerek taşın iç kısımlarında alçı taşı oluşumuna yol açmaktadırlar. Kalkerli taşların yağmura açık olan kısımlarındaki aşınması, taş yüzeyinin pürüzlülüğüne, kimyasal kompozisyonuna, yağmurun sıklığına, şiddetine ve pH'sına bağlı olarak değişmektedir. Bu parametrelerden yağmur suyunun sıklığı, şiddeti ve pH sı taşların aşınmasında rol oynayan en temel faktörlerdir (Guidobaldi 1985).

### **2.3. Kalkerli Taşların Hava Kirliliğinden Korunması**

Hava kirliliğinin kireç taşlarına olan etkisi gerek tarihi yapılardan alınan taş örneklerde gerekse laboratuvar koşullarında yapay kirlilik oluşturularak incelenmiştir (Amorossa 1983; Gauri 1999; Cheng 1987; Ausset 1996; Gauri 1989; Johansson 1988; Böke 1999). Laboratuvarda yürütülen çalışmaların bir kısmı, bağıl nemin, SO<sub>2</sub> derişiminin, havada bulunan diğer kirlenici gazların, parçacıkları gibi etmenlerin doğal taşlardaki bozulmaya etkisi üzerine olmuştur. Yüksek bağıl nem ve yüksek SO<sub>2</sub> derişiminde, azot oksit gazlarının (NO<sub>x</sub>), karbon, kil gibi parçacıkların varlığında alçı taşı oluşumun hızlandığı gözlenmiştir (Böke 1999; Cheng 1987; Gauri 1982/1983; Göktürk 1993) . Kalkerli taşlardan oluşan tarihi eserlerin bozulmalarını azaltmanın en temel yolu, kükürt dioksit gazı emisyonunun azaltılması ve taş yüzeylerinin yağmur sularından korunmasıdır. Bu genel tedbirler dışında taş yüzeylerinin korunmasına yönelik yapılan çalışmalar beş grupta toplanabilir.

İlk grup çalışmalar, taş yüzeyinde oluşan alçı taşının karbonat içeren çözeltiler kullanılarak tekrar kalsiyum karbonata dönüştürme çalışmalarını kapsamaktadır (Reaksiyon 10) (Skoulikidis 1984; Alessandrini 1993). Bu çalışmalarda alçı taşı tekrar kalsiyum karbonata

dönüştürülmekte ancak taş yüzeyinde toz halinde bulunduğundan taş yüzeyinde kalıcılık özelliğini koruyamamaktadır.

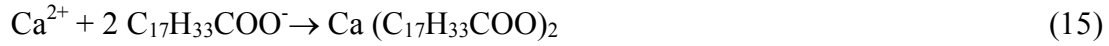


Benzer bir çalışmada ise taş yüzeylerinde oluşan alçı, *desulfovibrio desulhuricians* mikroorganizma yardımıyla kalsiyum karbonata çevrilmiştir (Atlas 1988). Ancak bu çalışmalar deneme aşamasında kalmıştır.

İkinci grup çalışmalar ise taş yüzeylerin sentetik polimer malzemelerle yüzey koruyucu ajanı olarak kullanımına dayalı koruma çalışmalarıdır (Alessandirisni 1993; Atlas 1988; Striegel 2003; Thompson 2003; Elfving 1994; Gauri 1973; Cimitan 1994). Taş yüzeylerinde kullanılan polimer malzemeler, kısa sürelerde kükürt dioksitin etkisini azaltmasına rağmen uzun vadede bu etki kaybolarak bozulmanın daha hızlı gerçekleşmesine yol açmaktadır. Taş yüzeylerinde termoplastik (geri alınabilir) polimerler kullanılmış olsa bile geçen süreçte birçok polimer bu özelliklerini yitirerek termoset (kalıcı) özelliği kazanmakta ve renklerini de değiştirmektedirler. Bundan dolayı eski kaplamanın taş yüzeylerinden temizlenmesi gerekmektedir. Bu temizleme ise tarihi yapılar için önerilmeyen mekanik metodların kullanımınıyla mümkün olmakta ve sonuçta yüzey daha fazla tahribata uğramaktadır.

Üçüncü grup çalışmalar ise kireç taşları üzerinde yüzey aktif malzemeler kullanılarak kalsiyum karbonatın su fazında çözünürlüğünü azaltarak alçı oluşumunun engellenmesine hizmet etmek üzere yapılan çalışmalarıdır. (Böke 2002). Laboratuvar koşullarında yapılan çalışmalarda Abil Quat 3270, Tween 20 gibi ticari isimle adlandırılan bazı yüzey aktif maddelerle alçı oluşumunun %10 civarında azaltıldığı belirlenmiştir.

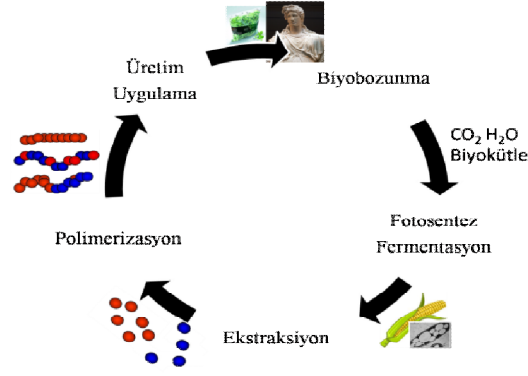
Dördüncü grup çalışmalarda fosfat, oksalat, oleat gibi anyonik yüzey aktif malzemelerin kullanımıyla kalsiyum karbonatlı yüzeyin asidik ortama daha dayanıklı hale getirilmesi yönünde yapılanları içermektedir (Böke 2003; Thompson 2003). Bu çözeltilerle kalsiyum karbonat yüzeyinde, kalsiyum oksalat, kalsiyum oleat gibi çözünürlüğü daha düşük olan tabakalar oluşmaktadır (Reaksiyon 11-15) (Böke 2003). Taş yüzeyinde oluşan bu bileşiklerin, kükürt dioksitin mermerler üzerindeki etkisini yaklaşık %15 azalttığı belirlenmiştir (Böke 2003).



En son yapılan çalışmalarda ise araştırmacılar, kullanılan kaplama malzemelerinin, yeni uygulamalara imkan tanıyor, iyi derecede su ve gaz bariyer özellikleri gösteriyor olması gerektiğini vurgulamışlardır (Ocak 2009). Tüm bu özellikler gözönüne alındığında, özellikle tıp ve gıda ambalaj sanayisinde kullanılan biyobozunur polimerler hemen dikkat çekmiştir. Biyobozunur polimerlerin uygulama ömrünün tamamlanması bozunma kinetiği ile ilgili olup, bu süre tamamlandığında yeni kaplama uygulanmasına olanak sağlamaktadır. Laboratuvar ortamında yapılan çalışmada, kullanılan iki farklı moleküler ağırlığa sahip polilaktik asid (PLA) ve polihidroksibütrat (PHB) biyopolimerleri kükürt dioksit ile mermerdeki kalsit reaksiyonunu engellediği belirlenmiştir. Özellikle de yüksek moleküler ağırlığa sahip PLA biyopolimeri yüzeyde gerçekleşen reaksiyonlar sonucu ortaya çıkan alçı taşı oluşumunu azalttığı ve koruma potansiyelini yaklaşık 90 günlük bir sürecin sonunda %60'lara varan düzeylerde koruduğu ifade edilmiştir (Ocak 2009).

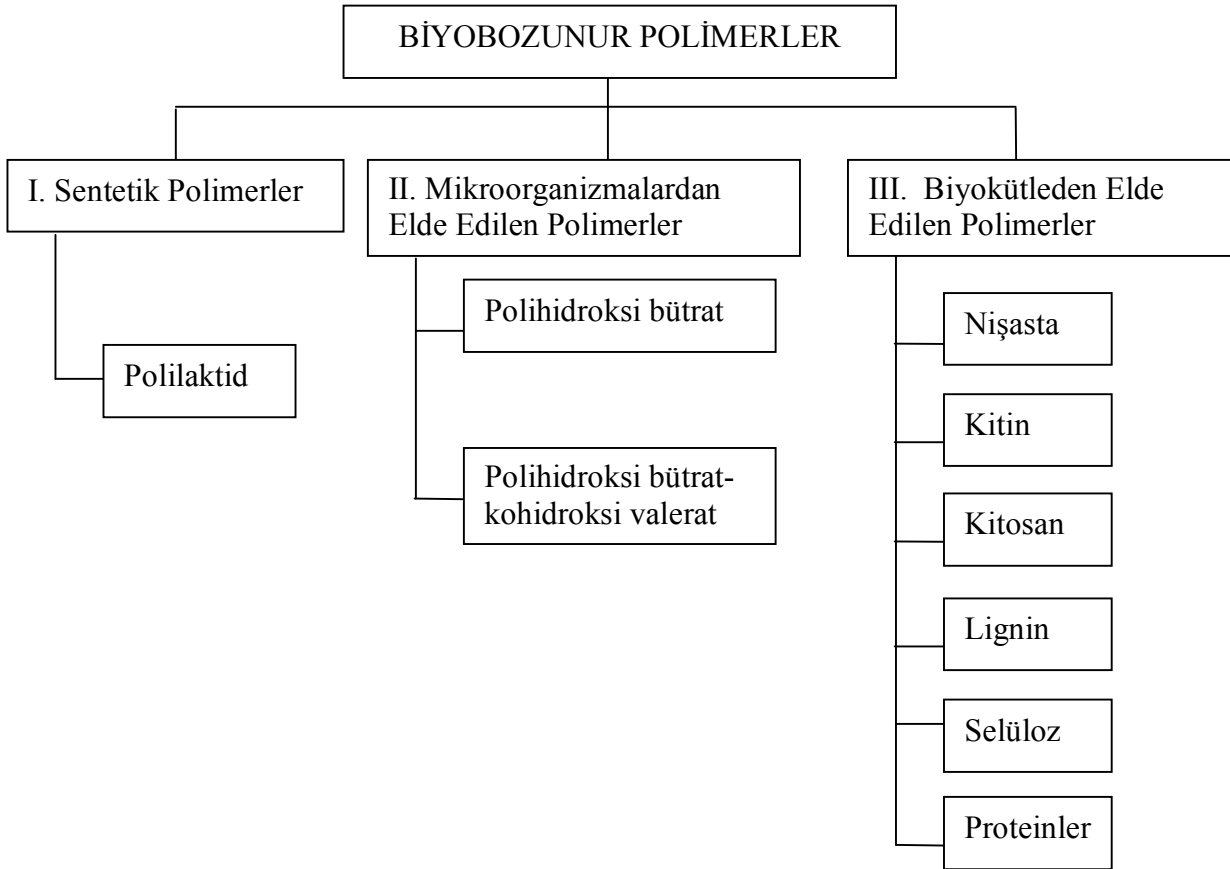
#### **2.4. Biyopolimerler**

Biyopolimerler; bakteri, mantar ve alg gibi mikroorganizmaların enzimatik aktivitesiyle ve/veya hidroliz, oksidasyon gibi kimyasal süreçlerle bozunmakta olup biyolojik süreçlerde tekrar kullanılabilen karbon dioksit, su, biyokütle ve diğer doğal maddelere dönüşmektedirler (Şekil 2). İdeal bir polimer yenilenebilir bir kaynaktan üretilmeli ve kullanımının sonunda biyolojik olarak bozunmalı ve kompost edilebilmelidir.



Şekil 2. Biyobozunur polimerlerin döngüsü (Siracusa'dan adapte edilmiştir, 2008)

Genel olarak biyopolimerler kökenine ve üretimine göre üç ana kategoride sınıflandırılmaktadır (Şekil 3). Sentetik biyopolimerler; kimyasal yöntemlerle biyo-kökenli sentezlenen polimerlerdir. Polilaktid tarımsal kaynaklardan üretilmektedir. Polihidroksibütirat ve kopolimerleri ise fermentörler yardımıyla uygun ortam koşulları ayarlanarak mikroorganizmalardan elde edilirken; III. zein, selüloz, kolajen gibi doğal polimerler kimyasal özelliklerinde hiçbir değişiklik yapılmadan hayvansal ya da bitkisel kaynaklardan basit ayırma işlemleriyle elde edilmektedir (Yang 2007).



Şekil 3. Biyopolimerlerin sınıflandırılması



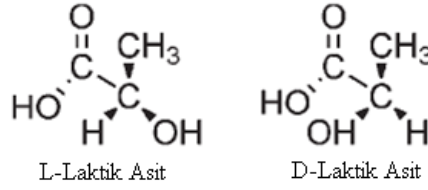
Mermer yüzeylerinin korunmasında kullanılacak polimerin düşük su buharı geçirgenliğine sahip olması gereklidir (Ocak 2009). Şekil 4’de görüldüğü gibi polilaktid (PLA) ve polihidroksibütrat (PHB) polimerleri diğer biyopolimerlerin arasında iyi bariyer özelliğine sahip polimerlerdir. Daha önceki TÜBİTAK “104M564“ nolu projemizde biyobozunur polimerlerin mermer anıtların korunmasındaki etkinliği araştırılmış ve PLA ve PHB biyobozunur polimerlerin koruma potansiyeli açısından iyi bir kaplama malzemesi olabileceği bulunmuştur. SO<sub>2</sub>-mermer arayüzeyinde gerçekleşen sülfanasyon reaksiyonunda polimerin su buharı geçirgenliğinin en önemli faktör olduğu bir kez daha ortaya çıkmıştır.

Log(WVT(g/m <sup>2</sup> /d))		
-5	-3	-1
EVOH		X
Kitosan		X
PLA	X	
PHA		
AYPE	X	
PVDC	X	
düşük	orta	yüksek

**Şekil 4.** Polimerlerin su buharı geçirim özelliklerinin karşılaştırılması (Weber’den adapte edilmiştir, 2000.)

#### 2.4.1. Polilaktid (PLA)

Polilaktik asit veya polilaktid (PLA) yenilenebilir kaynaklardan (mısır nişastası, seker pancarı,v.b ) üretilen bir alifatik poliesterdir. Yüksek molekül ağırlıklı PLA üretiminde halka açılımı polimerizasyon yöntemi kullanılmaktadır. Böylece geniş aralıkta istenilen molekül ağırlığı elde edilebilmektedir. Polilaktidler sterokimyasal yapılarına göre farklı formlarda olabilirler. Şekil 5’de görüldüğü gibi tekrar eden birim L(S) veya D(R) konfigürasyondan oluşabilir. Bu konfigürasyon farklı erime noktası, kristallik , çözünürlük gibi polimerlerin fiziksel özelliklerinde ve yapılarında farklılıklar meydana getirir. (Auras 2004).



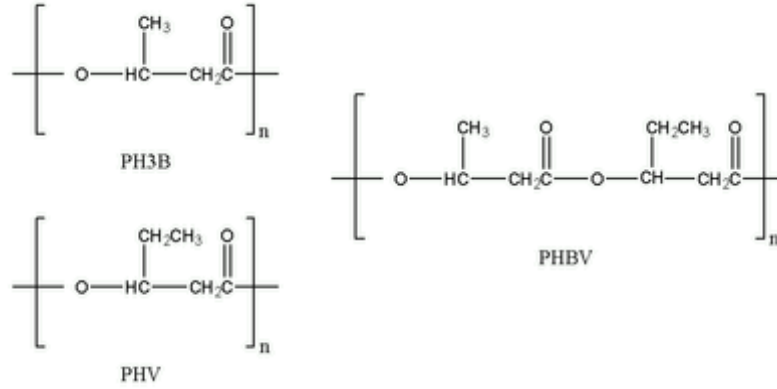
**Şekil 5.** L and D-laktik asidin kimyasal yapısı (Auras 2004)

PoliL-laktid (PLLA) polimeri L-laktid monomerinin polimerleşmesi ile elde edilen yarı kristal özelliğe sahip bir polimerdir. Kristallik yüzdesi %35-40, camsı geçiş sıcaklığı 60-65 °C ve erime sıcaklığı 170-178°C ve çekme modülü 2.7-16 GPa dır. (Södergård, 2002)

Bununla birlikte D ve L laktid monomerlerinin rasemik karışımı ile elde edilen poli DL-laktid (PDLLA) polimeri amorf bir polimer olup, bozunma hızı diğer PLLA polimerine göre hızlıdır. Kristallik derecesi ve bunun gibi bir çok önemli özellikler D/L oranı ile kontrol edilebilmektedir. Polilaktik asit polimerleri dioksan, asetonitril, kloroform, metilen klorür, 1,1,2 trikloroetan ve dikloroasetik asit gibi çözücülerde iyi çözünürler. Etil benzen, toluen, aseton ve tetrahydrofuran gibi çözümler oda şartlarında kısmen bu polimeri çözerler, ancak ısıtıldıklarında ise tamamen çözme özellikleri vardır. (Auras 2004)

#### 2.4.2. Polihidroksi bütirat (PHB)

Polihidroksibütirat (PHB), poliester ailesine ait olup bir çeşit polihidroksialkonat polimeridir. PHB polimeri *Alcaligenes eutrophus* veya *Bacillus megaterium* adlı mikroorganizmalar kullanılarak üretilmektedir. Bu polimer mikrobiyal olarak iki acetyl-CoA molekülünün kondensasyonu ile sentezlenmektedir. PHB polimeri fiziksel özellikleri açısından polipropilene benzemektedir fakat PHB polimerinin kimyasal yapısı farklıdır. PHB su içinde çözünmez ve hidrolitik bozunmaya karşı direnci vardır. Oksijen geçirgenliği yüksek olmasına rağmen su bariyeri oldukça iyidir. Kloroform ve klorlu hidrokarbonların içinde çözünür. PHB polimeri aynı zamanda yüksek ergime sıcaklığı ve biyobozunur olması nedeni ile ticari kullanımı gittikçe artmaktadır. (Reddy 2003; Weber 2000).



Şekil 6. Polihidroksialkonatlerin kimyasal yapısı (WEB1)

Biyopolimerlerin fiyatların yüksek olması ve fiziksel özelliklerinin (mekanik, bariyer, yüksek hidrofilité, proses edilebilirliği, v.b) endüstriyel ihtiyaçlar için yeterli olmaması gibi nedenlerden dolayı bugüne kadar olan kullanımı kısıtlıdır. Biyopolimerlerin özelliklerini iyileştirmeye yönelik pek çok metod arasından en çok ilgi çeken ve gelecek vaad eden nanoteknoloji uygulamalarıdır. Nanoteknoloji uygulamaları, bu polimerlerin hem özelliklerin geliştirilmesine, hem de fiyat avantajı sağlanması konusunda yeni imkanlar açmaktadır. (Sorrentinio ve ark., 2007; Okomato, 2005). Bu nedenlerden dolayı, bu çalışmada iki farklı biyobozunur polimere nanoparçacıklar ilave edilmesiyle bariyer özelliklerini geliştirmek ve mermer yüzeylerinin biyobozunur nanokompozitlerle kaplanarak alçı taşı oluşumunu azaltmadaki etkinliğinin incelenmesi amaçlanmıştır.

### 3. POLİMER NANOKOMPOZİTLER

Polimer nanokompozitler (PNs), polimer matris malzeme (örneğin termoplastik, termoset, elastomer) içinde nano ölçekte bir katkıının dağılması ile elde edilir. Nanokompozitlerde bu katkıının en az bir boyutunun katkı malzemelerinin nano düzeyde katkı malzemesi olarak tanımlanabilmesi için en az bir boyutu nano ölçekte olması gerekir. Polimerik nanokompozitlerde nano katkıları sayesinde, mekanik, bariyer, elektrik, termal, v.b özelliklerinde iyileştirmeler elde edildiği görülmektedir (Tablo 2).

Polimer nanokompozit malzemelerin özelliklerini etkileyen pek çok faktör bulunmaktadır. Bunlar;

- Kullanılan nanoparçacıkların çeşitleri ve yüzey modifikasyonları
- Polimer nanokompozitin morfolojisi

- Polimer nanokompozit malzemenin sentezlenme methodları: eriterek karıştırma, çözücü kullanarak karıştırma ve in situ polimerizasyon
- Polimer matriksleri örneğin kristal yüzdesi, molekül ağırlığı, polimer kimyası

Nano katkı ilavesi ile elde edilen kompozitin pek çok özelliği iyileştirilebilmekle birlikte, üretim zorlukları (dağılım zorluğu ve viskosite artışı gibi) ve bazı özellik kayıpları görülebilmektedir. (Tablo 2, Mail 2006).

**Tablo 2.** Polimer Nanokompozitlerin Geliştirilebilen ve Olumsuz Etkilenebilen Özellikleri (Mail 2006)

Geliştirilen Özellikler	Olumsuz Etkilenebilen
Mekanik Özellikler ( Gerinme kuvveti, sertlik, dayanıklılık)	Viskosite Artışı ( proses işlenebilirliğinde kısıtlama)
Bariyer (geçirgenlik)	Dağılım Zorlukları
Boyutsal Stabilitesi	Optik Özellikler
Termal Stabilitesi	Sedimentasyon
Termal İletkenliği	

### 3.1. Nanoparçacıklar

Ticari olarak farklı çeşitlerde nanoparçacıklar polimer matrikse ilave edilmesi ile polimer nanokompozit malzemeler sentezlenmektedir. Uygulama alanlarına bağlı olarak çok çeşitli nanoparçacıklar kullanılmaktadır. (Mail 2006).

Genel olarak kullanılan nanoparçacıklar;

- Nanosilikalar (N-Silika)
- Nanokiller (MMT)
- Karbon nanofiberler (CFNs)
- Polihedral oligomerik silseskuoksanlar (POSS)
- Karbon nanotüpler
- Nanoalüminyum oksitler ( $Al_2O_3$ )
- Nanotitanyum oksitler ( $TiO_2$ )

Bu çalışmada nanokiller ve nanosilikalar nanoparçacık olarak polimer içinde kullanıldığından aşağıda onlar hakkında kısa bilgi verilmiştir.

### 3.1.1. Nanokiller

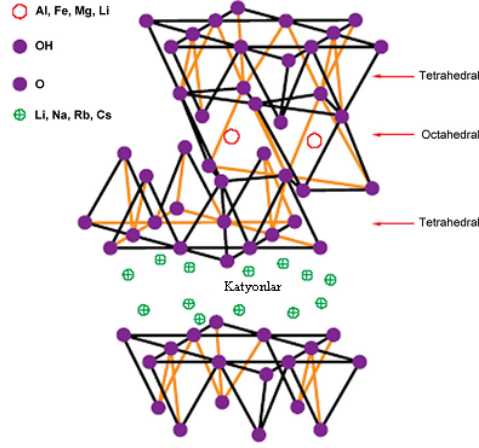
Nanokillerin (veya tabakalı silikatların) değişik polimerlerle etkileşimi yoğun olarak incelenmektedir (Ray 2003). Bentonit, hektorit, montmorillonit ve sentetik mika nanokil çeşitleri olup, bunların arasında montmorillonit (MMT) en çok kullanılan kil mineralidir.

MMT tabakaları tetrahedral yapıda bulunan iki silikat tabakası arasındaki oktahedral plaka yapılardan oluşur (Şekil 7). MMTlerin dominant bileşeni silikadır. MMT tabakalardan oluşmaktadır. Bunlar tetrahedral silika ve oktahedral alüminyum oksit tabakalarıdır. Bazen alüminyum atomları yerine magnezyum, demir, lityum atomları da görülmektedir. Tetrahedral silika tabakaları  $SiO_4$  gruplarının birbirine bağlanarak altıgen ağ yapısını  $Si_4O_{10}$  biriminin tekrarlanması ile oluşturur. Alüminyum oksit tabakaları oksijen ve hidroksil atomlarının istiflenerek oluşturdukları iki tabakadan meydana gelmektedir. Bu iki tabaka arasında oktahedral alüminyum oksit yapısı bulunmaktadır. Bu üç tabaka 0,96 nm kalınlıkta kil molekülünü oluşturmaktadır. Alüminyum ya da magnezyum atomları arasındaki değerlik farkından gelen eksi (-) yükü dengelemek için silikat tabakalar arasında sodyum iyonları ( $Na^+$ ) bulunmaktadır. (Mail 2006).

Çoğu kil yüzeyinin hidrofilik olmasından dolayı özellikle hidrofobik karakterli polimer içinde kilin homojen dağılımı genelde pek mümkün değildir. Bununla birlikte, nanokil esaslı kompozitlerde maksimum özelliklerin elde edilebilmesi amacıyla kil tabakalarının tamamen açılması ve tek tek dağılabilmesi, böylelikle de polimer molekülleri ile kil tabakalarının çok geniş bir alanda etkileşimleri en önde gelen beklentidir. Bu nedenle, nanokillerin polimer matrisler ile uyumlu hale getirilebilmeleri ve tabakalar arası boşluğun kısmen açılabilmesi için nanokiller organik düzenleyici malzeme ile organofilik hale getirilmesi gerekmektedir. Bu işlem, kil yüzeyindeki inorganik alkali katyonlar ile istenilen organik katyon arasında iyon değiştirme yöntemiyle yapılır. Böylelikle de tabaka aralığı nispeten yüksek organokiller elde edilebilmektedir. Nanokilin homojen dağılımı polimer matris ile kil malzemesinin çok geniş ara yüzey alanına sahip olmasına yol açmakta, böylece moleküllerin hareketliliğini değiştirebilmektedir. Kil tabakasının yüksek L/W (uzunluk/kalınlık) oranına sahip olması, yüksek spesifik yüzey alanına sahip olmasını ve sonucunda da takviye özelliğinin yüksek olmasını sağlamaktadır. Yaygın olarak kullanılan organik düzenleyiciler ;(Mail 2006); (Samir 2005).

- Kuaterner amonyum tuzları tekstildeki

- Alkil imidazoller
- Kaplama ajanları, fonksiyonel amonyum bileşikleri
- Fosforis iyonik bileşikleri içeren çışitli katyonlar



Şekil 7. Montmorillonitin moleküler yapısı

### 3.1.2. Nanosilikalar

Nanosilika (fume silika), silikon tetraklorürün oksihidrojen gaz alevinde yüksek sıcaklıkta hidroliz edilmesi ile sentezlenen boyutları 7nm ile 40 nm arasında değişen silikon dioksitin sentetik formlarından biridir (reaksiyon 16). Silikanın tanecik yapısı, alev şartlarının değişkenliğiyle modifiye edilebilmektedir. Kristal yapıdaki silikanın aksine amorf yapıda olan nanosilikalar toksik değillerdir. Kıvamlaştırıcı madde olarak sıvı sistemlerde kullanılırlar. Buna ek olarak epoksi reçinenlerin reolojik özelliklerini düzenlemek içinde yaygın olarak kullanılırlar. ( Koo 2006)



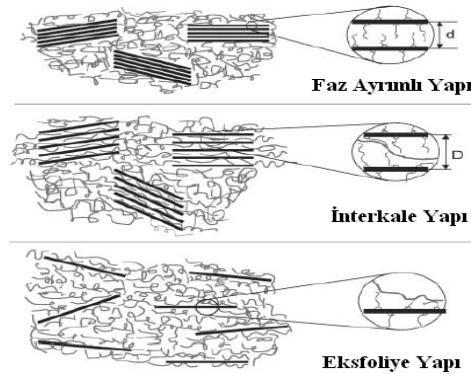
### 3.2. Polimer - Tabakalı Silikat Nanokompozit Yapıları

Polimer matrise katılan nanoboyutlu tabakalı silikat killer, polimer zincirlerinin kil tabakaları arasına nüfuz etmelerine bağlı olarak farklı nano-yapılara ve etkileşim güçlerine yol açarlar. Üretilen nanokompozitin özellikleri açısından nano-yapı kritik öneme sahiptir. Genel olarak, nano-yapılar silikatların matris içerisinde dağılımı göz önüne alınarak üç ana başlık altında incelenmektedir.

Tabakalı silikat kil tabakaları arasında yeterli açıklık bulunmaması ya da polimer ile kil yüzeyinin birbiri ile uyumsuz olması nedeni ile nano-killerin polimer zincirleri arasında etkili dağılımının sağlanamadığı durumlarda oluşan yapıya faz ayrımlı (phase separated) yapı adı verilir(Şekil 8). Faz ayrımlı yapılar nano-etkiler yerine, düşük performanslı mikrokompozit özelliklerinin etkin olduğu yapılardır. Kompozit yapıda yüksek oranda kil kullanılması (kütlece >%10-15) ya da hidrofobik özellikli polimerler ile birlikte kullanılan organomodifiye edilmemiş hidrofilik killer faz ayrımına yol açmaktadırlar (Choudalakis2009; Ray 2003).

Bir diğer tabakalı silikat nanokompozit yapısı ise interkale (intercalated) yapılardır. İnterkale polimer nanokompozit yapılarda başlangıçtaki tabakalı silikat dizilimi bir ölçüde bozulmuş, bir kaç polimer zinciri kil tabakaları arasına nüfuz etmiş haldedirler (Şekil 8.). Elde edilen iyileşmeler her ne kadar faz ayrımlı yapılar ile karşılaştırıldığında daha belirgin olsa da nanokompozitlerin potansiyel özelliklerinden uzaktır.

Polimer- tabakalı silikat nanokompozitlerinde hedeflenen, nanokil tabaka diziliminin yok olduğu, nanokillerin polimer zincirleri arasında tamamen dağıldığı yapılardır (Şekil 8.). Bu tür yapılarda kil polimer etkileşiminin maksimum olması nedeni ile geleneksel kompozitlerde elde edilemeyecek iyileşmeler bu nanokompozit yapılarda sağlanabilmektedir. Her ne kadar eksfoliye yapılar asıl amaçlanan yapılar olsa da, tüm yapıda buna ulaşmak oldukça zordur. Bazı koşullarda bahsedilen yapılar ve bunlara ek olarak bazı ara yapılar – örneğin kil tabakalarının daha küçük gruplara ayrılarak belli doğrultularda dizildiği interkale-topaklı yapılar- bir arada da bulunmaktadırlar (Okamoto, 2005).



**Şekil 8.** Morfolojik yapılarına göre silikat tabakalı polimerler

Polimer tabakalı silikat nanokompozitlerde ideal yapı olan eksfoliye yapının elde edilmesi pek çok parametreye bağlıdır. Üretim metodu, nanodolgu tipi ve miktarı, dolgu organomodifikasyonu polimer nanokompozit yapısını etkileyen en önemli parametreler

arasında yer almaktadır. Tabakalı kil miktarının belirli bir oranın üzerine çıktığı kritik dolgu derişimi (ağırlıkça %3-7.5) aşıldığında, dolgu dağılımındaki problemler nedeni ile nanokompozit performansında düşüşler meydana gelebilmektedir.

### **3.3. Polimer Nanokompozit Üretim Methodları**

Yukarıda da bahsedildiği üzere, nanokompozit malzemelerin performansı, nano katkının polimer matrisin içindeki dağılımına büyük ölçüde bağlıdır. Eksfoliye yapı, yüksek dağılım sonucu oluşur. Polimer çeşidine ve uygulama alanına bağlı olarak birçok metod kullanılmaktadır (Mail 2006).

#### **3.3.1. Yerinde Polimerizasyon Reaksiyonu ile İnterkalasyon**

Bu metod da polimerizasyon reaksiyonu, daha önce şişirilmiş tabakalı silikaların bulunduğu sıvı monomer solüsyonu içinde gerçekleşir. Yerinde polimerizasyon reaksiyonu sonucu, polimer ve nanodolgular birlikte sentezlenir. Bu sayede tabakalı silikatların dağılım verimi yükseltilmektedir (Ke 2005).

#### **3.3.2 Çözücü İnterkalasyon Yöntemi**

Çözücü interkalasyon yöntemi polimer nanokompozit malzemelerin hazırlanma teknikleri arasında en basitidir. Literatürde farklı adımlarla çözücü interkalasyon metodu uygulanmaktadır. Tabakalı silikatların önce çözücü içinde bırakılarak tabakaların açılmasının, polimer zincirlerinin daha sonra tabakaların aralarına girmesinde daha iyi sonuçlar alındığı literatürde verilmiştir (Pandey 2005). Kullanılan kil çeşidi ve çözücüye göre tabakalar arası açılmalar değişmektedir. Kil çeşidi ve solvent yüzey enerjisinde kil tabakalarının şişmesinde önemli bir etkidir (Tran 2006). Kil tabakalarının arasını açmakta en etkili yöntem olarak sonikasyon kullanılmaktadır. Sonikasyon sonucu polimer zincirlerin tabakalar arasına girmesi kolaylaşmaktadır. Buna ek olarak yüzey modifikasyonu ile silikat tabakaları ile polimer zincirleri arasında bağ yapmasına neden olarak aralarındaki etkileşimi arttırmaktadır (Pandey 2005).

Çözücü interkalasyon yöntemi kullanıldığında eksfoliye ya da interkale yapı oluşturmak için, kilin çözgenle etkileşimi incelenerek istenen özelliğe göre en uygun çözgen seçilmelidir. Kil tabakalarının arasının açılması ve killerin şişme derecesi çözücü yüzey enerjisi ve kil yüzey



enerjisi arasındaki farkla ilişkilidir. Tablo 3’ de çözümlenir ve organik düzenleyicilerin yüzey enerjileri verilmiştir. Benzil alkol bütün organik düzenleyicilerden yüksek yüzey enerjisine sahiptir ve benzil alkolde bekletilmiş tüm organik düzenleyicilere sahip killerin tabakaları arasında uzaklık en fazladır (Burgentzlé 2004).

**Tablo 3.** Farklı çözümlenir ve organik düzenleyicilerin yüzey enerjileri (Burgentzlé 2004)

Çözgen/Organik Düzenleyiciler	Yüzey Enerjisi (mNm <sup>-1</sup> )	Çözgen/Organik Düzenleyiciler	Yüzey Enerjisi (mNm <sup>-1</sup> )
Etil alkol	22.8	Etil Benzen	29.2
Aseton	23.7	Kisilen	30.1
Etil Asetat	23.9	Dimetilformamid	35.8
Bütan 1-ol	24.6	Benzil Alkol	39.0
Metil Etil Keton	24.6	Na+	44.0
Sikloheksan	25.5	2MBHT	30.0
Kloroform	27.1	2H2HT	25.4
Toluen	28.5	MT2EtOH	34.5

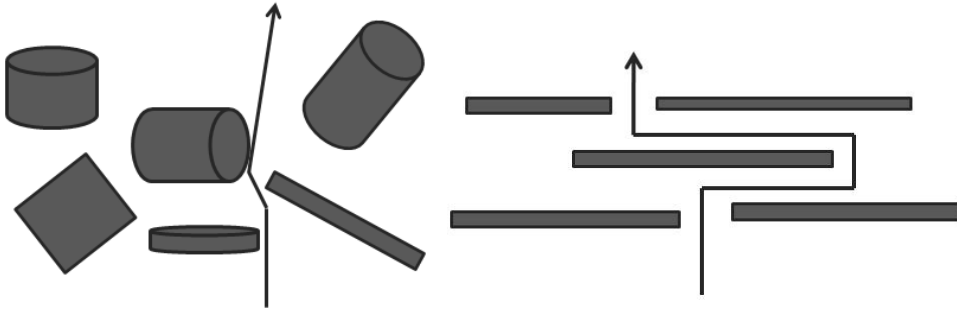
### 3.3.3 Eriyik İnterkalasyon Yöntemi

Eriyik interkalasyon yöntemi polimer nanokompozit üretiminde endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Çözücü interkalasyon metodu ile karşılaştırıldığında, eriyik interkalasyon metodu çözücü atık sorununu ortadan kaldırmaktadır ve maliyet açısından da daha avantajlıdır. Eriyik interkalasyon metodunda, kayma kuvveti ile yumuşayan polimer zincirlerin kil galerilerinin arasına yerleşmesi sonucu killerin polimer içinde dağıtılması sağlanır (Ke 2005). Eriyik interkalasyon tekniği genellikle çift vidalı ekstrüder kullanarak uygulanır.

### 3.4. Tabakalı Silikat Nanokompozitlerin Bariyer Özellikleri

Tabakalı silikat nanokompozit filmlerin en ilgi çeken özelliklerinden biri de gaz ve su buharı bariyer özelliğidir. Endüstride polimerlerin bariyer özelliklerini geliştirmek amaçlı, inorganik dolguların kullanımı yaygındır. Mikron boyuttaki dolguların bariyer özelliklerini arttırmasına rağmen mekanik ve optik özelliklerini olumsuz etkileme eğilimi gözlemlenmiştir (Lu 2007).

Dolgu malzemelerin polimer filmlerin bariyer özelliklerini geliştirmesindeki temel neden, polimer filme nüfuz eden moleküllerin dolambaçlı yol izlemesi nedeni ile geçirgenliğin azalmasıdır. Şekil 9 'da dolambaçlı yolun etkisi şematik olarak gösterilmiştir. Tabakalı silikat partikülleri küçük parçacık boyutu ve yüksek yüzey alanına sahip olması nedeniyle, geleneksel dolgu malzemelerine göre bariyer özelliklerdeki gelişme daha fazla olmaktadır. Boy-en oranı tabakalı silikatlar için yüksek olduğundan, bu özelliği sayesinde malzemelerin mekanik, bariyer özelliklerinde ciddi gelişmeler görülmektedir (Ray 2003).



**Şekil 9.** Nanokompozit malzemelerdeki kıvrımlı yolun şematik gösterimi. Geleneksel dolgu malzemelerinin kullanıldığı kompozitler solda, tabakalı silikat nanokompozit sağda.

Kalınlık-uzunluk oranının bariyer üzerindeki etkisini incelemek amacı ile literatürde yapılan çalışmada, bentonit/PLA tabakalı silikat nanokompozitin ve mikrokristal selüloz (MCC)/PLA mikrokompzitin bariyer özelliklerini karşılaştırılarak incelemiştir. Bulgulara göre oksijen geçirgenliğinin bentonit/PLA nanokompozitinde düştüğü fakat MCC/PLA kompozitinde ise geçirgenliğin arttığı rapor edilmiştir (Peterson 2006). Rhim ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada farklı organik düzenleyicilerle yüzeyleri değiştirilmiş killerin eklenmesiyle üretilen PLA nanokompozitlerinde yüzeyi değiştirilmemiş olan kil tabakalarına göre, tabakalar arasındaki mesafenin daha da arttığı, ve su buharı geçirgenliklerinde de düşüş olduğu gözlemlenmiştir (Rhim 2009).

Nanokompozitlerde gaz moleküllerinin kütle transferini tanımlamak için çeşitli empirik modeller geliştirilmiştir. Bu modeller her bir tabakanın düzenli ve belli bir şekli olduğunu ve düzgün bir sıra oluşturduklarını kabul etmektedir. Nielsen modeli, en basit geçirgenlik modeli olup tabakaların düzenli bir dağılımını kabul etmektedir. Model, polimer sistemleri için geçirgenlik ile dolambaçlık (tortuosity) faktörünü basit bir şekilde ilişkilendirmektedir.

Modele temel olarak bakıldığında difüzyon yolundaki dolambaçlık arttıkça geçirgenlik azalmaktadır. Kararlı koşullardaki geçirgenlik kil miktarı arttıkça azaldığını ifade etmektedir. Kısaca silikat tabakaların kalınlık uzunluk oranına göre belirlenmektedir. Nielsen modeli aşağıda denklem (17) ile ifade edilmiştir (Nielsen 1967).

$$\frac{P}{P_o} = \frac{1 - \phi}{1 + \left(\frac{\alpha}{2}\right)\phi} \quad (17)$$

Burada, P=Saf polimerin Geçirgenliği; P<sub>o</sub>= Polimer-kil Nanokompozitlerin Geçirgenliği;

$\alpha$  =Silikat tabakaların genişlik kalınlık oranları (L/W) ve  $\phi$  =Hacim fraksiyonunu ifade etmektedir.

Polimer kompozitlerdeki kil hacim fraksiyonu aşağıdaki denklem (18) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\phi = \frac{1}{1 + \left(\rho_c \frac{(1 - M_c)}{\rho_p M_c}\right)} \quad (18)$$

Burada  $\rho_c$  =Kilin özkütlesi

$\rho_p$  =Polimerin özkütlesi



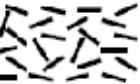
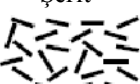
M<sub>c</sub>=Kilin kütle fraksiyonunu göstermektedir.

Cussler ve ark. gaz moleküllerinin difüzyona karşı direncine gas moleküllerinin gözeneklere girmesi ve gözenek boyutunun da katkıda bulunduğu yaklaşımı ile geçirgenlik modelini paralel çok katmanlı tabakalar için geliştirmişlerdir. Cussler modeli denklem (19) ile ifade edilmiştir.(Lu 2007)

$$\frac{P}{P_o} = \frac{1 - \phi}{1 + \frac{(\alpha\phi)^2}{4}} \quad (19)$$

Literatürde Nielsen ve Cussler modellerinin yanında kalınlık uzunluk oranını tahmin eden başka modellerde bulunmaktadır. Her modelin oluşturulmasında yapılan temel varsayımlar vardır.Tablo 4'de bu modeller ve varsayımlar belirtilmiştir. (Lu 2007)

**Tablo 4.** Geçirgenlik modelleri (Lu 2007)

Modeller	Dolgu Geometrisi	Dizi/ Oryantasyon	Boyut	Açı Oran	Formül
Nielsen	Şerit 	Düzenli dizi/ yönelmiş	2D	w/l	$\frac{P}{P_o} = \frac{1 - \phi}{1 + \left(\frac{\alpha}{2}\right)\phi}$
Cussler-düzenli dizi	Şerit 	Düzenli dizi/ yönelmiş	2D	w/l	$\frac{P}{P_o} = \frac{1 - \phi}{1 + \frac{(\alpha\phi)^2}{4}}$
Cussler-rastgele dizi	Şerit 	Rastgele dizi/ yönelmiş	2D	w/l	$\frac{P}{P_o} = \frac{1 - \phi}{\left(1 + \frac{\alpha}{3}\phi\right)^2}$
Bharadwaj	Şerit 	Rastgele dizi/ yönelmemiş	2D	w/l	$\frac{P}{P_o} = \frac{1 - \phi}{1 + \frac{3}{2}\frac{\alpha}{2}\phi\left(S + \frac{1}{2}\right)^2}$

## 4. GEREÇ VE YÖNTEMLER

### 4.1. Mermer Örneklerinin Hazırlanması

Bu çalışmada, tarihi yapılarda çok kullanılan kalkerli taşlardan biri olan Marmara mermeri kullanılmıştır. Blok halindeki Marmara mermeri Struers Discoplan-TS model taş kesme cihazı kullanılarak, yapılacak deneysel çalışmalara bağlı olarak farklı boyutlarda kesilerek ( 3 x 1.5 x 0,5 cm. ve 5 x 5 x 1 cm.) mermer plakalar şeklinde hazırlanmıştır. Bu plakaların tüm yüzeyleri daha sonra Struers Rotopol-35 cihazında 400-grit silicon carbide tozu ile parlatılmıştır. Parlatılma işleminden sonra örnekler saf su ile yıkanmış ve ultrasonik banyoda yüzeyindeki küçük mermer parçaçıkları ve silicon carbide tozları temizlenmiştir. Temizlenen örnekler etüvde 105°C’de kurutulmuştur ve desikatörde saklanmıştır. Örneklerin ağırlıkları hassas terazide, boyutları ise kumpas kullanılarak belirlenmiştir. Örnekler biyobozunur polimer nanokompozitlerle kaplanana kadar desikatörde saklanmışlardır.

### 4.2 Biyo-nanokompozitlerin Hazırlanması

Nanokompozitlerin hazırlanmasında polilaktid (PL65-Purac,  $\rho=1,24 \text{ g/cm}^3$ , Goodfellow,  $\rho=1,25 \text{ g/cm}^3$ ) ve PHB (Alrich,) polimerleri , çözücü olarak da kloroform (Merck)

kullanılmıştır. Nanodolgu olarak da amonyum tuzları ile modifiye edilmiş doğal montmorillonit olan Cloisite 10A , Cloisite 93A (Southern Clay) ve silika (S 5130, Sigma) kullanılmıştır. Kullanılan killerin genel özellikleri Tablo 5’de verilmiştir.

**Tablo 5.** Killerin Özellikleri

Kil Çeşidi	Özkütle(g/cm <sup>3</sup> )	Organik Değiştirici	Değiştirici Derişimi (meq/100g kil)
Cloisite 10A	1,90	<div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{HT} \end{array}</math> </div> 2MBHT	125
Cloisite 93A	1,88	<div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{HT} \\   \\ \text{HT} \end{array}</math> </div> M2HT	90

#### 4.2.1.Tabakalı silikat-polilaktid nanokompozit hazırlanması

Kil miktarı ağırlıkça % 1 ile % 10 arasında değiştirilerek nanokompozitler çözücü interkalasyon (tabakaların aralanması) yöntemi ile hazırlanmıştır. Polilaktid kloroform içerisinde çözülüp polimer solüsyonu hazırlanırken, killerde kloroform içerisinde şişirildi. Sonra kil solüsyonu yüksek güçte sahip ultrasonik cihazı (Misonix, 20Hz) ile ultrasonik titreşime 1 saat boyunca maruz bırakıldı. Polimer ve kil karışımı birbirleri ile karıştırıldıktan sonra tekrar 1 saatlik ultrasonik titreşim uygulandı. Elde edilen karışım otomatik film çekme cihazı ile film haline getirildi. Sonra filmler 60°C’de vakumlu kurutucuda kurutuldu ve analizlerde kullanılabilecek kadar filmler desikatörde muhafaza edildi.

#### 4.2.2. Silika-polilaktid nanokompozit hazırlanması

Silika miktarı ağırlıkça % 1 ile % 10 arasında değiştirilerek nanokompozitler çözücü interkalasyon (tabakaların aralanması) yöntemi ile hazırlanmıştır. Polilaktid kloroform içerisinde çözülüp polimer solüsyonu hazırlanırken, silikalarda kloroform içerisinde karıştırıldı. Polimer ve silika karışımı birbirleri ile karıştırıldıktan sonra tekrar 30 dakika boyunca ultrasonik titreşim uygulandı. Elde edilen karışım otomatik film çekme cihazı ile film haline getirildi. Sonra filmler 60°C’de vakumlu kurutucuda kurutuldu. Filmler camlar üzerinden kaldırılarak, analizler için desikatörde muhafaza edildi.

### **4.2.3. Tabakalı-polihidroksibütirat nanokompozit hazırlanması**

Nanokompozit filmler çözücü interkalasyon yöntemi ile hazırlandı. İlk olarak kil kloroform içerisinde ağırlıkça %1, %2, 3%, %5, ve %7 derişimlerinde olmak üzere bir gün süre ile karıştırıldı. Daha sonra silikat tabakalarının arasını açmak amacı ile 15 C° sıcaklıkta 1 saat boyunca ultrasonik titreşim uygulandı. PHB'nin çözelti içindeki derişimi %5 (ağırlık/hacim) olacak şekilde kloroform-kil karışımında 60 C° sıcaklıkta geri akım sisteminde çözüldü. Silikat tabakaları arasına PHB zincirlerini yerleştirebilmek için ikinci bir ultrasonik titreşim 1 saat süre ile uygulandı. Elde edilen kil-polimer- kloroform karışımı cam üzerine 500µm kalınlığındaki bıçak kullanarak film aplikatör ile çekildi. Çekilen filmler 60 C° sıcaklık vakumlu kurutucuda kurutuldu. Filmler camlar üzerinden kaldırılarak, ileriki analizler için desikatörde muhafaza edildi.

### **4.3. Mermer Yüzeylerinin Biyo-Nanokompozitlerle ile Kaplanması**

Hazırlanıp desikatörde saklanan mermer plakalar daldırmalı kaplama (Dip coating) cihazı kullanılarak saf polimer (PLA ve PHB) ve ağırlıkça %2, %5 ve %7 içeren nanosilika ve nanokil (%2, %5 ve %7) içeren PLA ve PHB nanokompozit çözeltileri ile mermerler kaplanmıştır (Şekil 10). Daldırmalı kaplama cihazı, NIMA Dipper Mechanism Type D1L marka daldırma aparatı ve NIMA Dipcoat software programından oluşmaktadır. Yüzeyleri temizlenmiş ve daldırma aparatı üzerine tutturulmuş mermer plakalar Schott şişede bulunan polimer çözeltisinin içine sabit bir hız ile daldırılmıştır (100 mm/dak). 30 saniye bekletildikten sonra sabit bir hız (150 mm/dak) ile çıkarılarak mermer üzerine kaplamalar yapılmıştır. Ayrıca kaplama kalınlığının koruyuculuk üzerine olan etkisini belirlemek için sabit kil ve silika derişimindeki (% 2) polimer çözeltisi üç farklı kalınlıkta (1 kat, 2 kat ve 3 kat olarak kaplanarak) mermerler üzerine kaplanmıştır. Kurutma işleminden sonra kaplanan mermerler desikatörde muhafaza edilmişlerdir.



Şekil 10. Polimer kaplamanın yapıldığı “daldırmalı kaplama” cihazı

#### 4.4. Biyo-nanokompozit Filmlerin Karakterizasyonu

Biyo-nanokompozit filmlerin mermer yüzeylerindeki koruma davranışlarının belirlenmesinde filmlerin bariyer özellikleri önemli olduğundan filmlerin geçirgenlik ve su temas açıları ölçülmüştür. Estetik açıdan nanoparçacık ilavesi ile optik özelliklerinin değişimi renk cihazı ile belirlenmiştir. Ayrıca nanoparçacıkların polimer içindeki dağılımları ve yapı özellikleri XRD analizi ile belirlenmiştir.

##### 4.4.1. X-Işını Kırınım (XRD) analizi

Kilin yapısal özellikleri UNAM’da  $2\theta$  kırınım açısı  $2^\circ$  ile  $8^\circ$  arasında değiştirilerek Philips X’Pert Pro MRD (Cu  $K_\alpha$  ( $\lambda=1.54$  nm), 40 kV, 40 mA) cihazı ile toz halinde analiz edilmiştir. Nanokompozitlerin yapısı ve killer arasındaki tabakaların tamamen açılıp açılmama durumu ise  $2\theta$  kırınım açısı  $1^\circ$  ile  $8^\circ$  arasında değiştirilerek Phillips X’Pert Pro MRD (Cu  $K_\alpha$  ( $\lambda=1.54$  nm) 40 kV , 40 mA) film olarak incelenmiştir. Tabakalar arası uzaklıktaki değişiklikler niceliksel olarak Bragg denklemi kullanılarak incelendi.

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (20)$$

Verilen denklemde:

$\lambda$ =kullanılan X-ışını dalgaboyunu

$\theta$ =malzeme yüzeyindeki kırınım açısını

d =düzlemler arası mesafeyi simgelemektedir.

#### 4.4.2. Geçirgenlik analizleri

##### 4.4.2.1.Su buharı geçirgenliği analizi

Su buharı geçirgenliği analizi Mocon Permatran-W model 3/33 cihazı ile %90 bağıl nemde, 37.8 °C'de ve 100 cm<sup>3</sup>/min azot gaz akışında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen su buharı geçirme hızı (WVTR) aşağıda bulunan ilişkilerle su buharı geçirgenliğine (PRMB) dönüştürülmüştür.

$$\text{Su buharı geçirimi} = \frac{WVTR}{\Delta P} = \frac{WVTR}{S(R_1 - R_2)} \quad (21)$$

$$\text{Su buharı geçirgenli ği} = \text{Su buharı geçirimi} \times T \quad (22)$$

$\Delta P$ =Su Buharı basınç farkı(mmHg)

$R_1$ =Ayarlanan bağıl nem (Örneğin 100% oranındaki bağıl nem için  $R_1=1.00$  alınır)

$R_2$ =Kuru azotun bağıl nemi( $R_2=0$ )

$S$ =Sistem sıcaklığındaki suyun buhar basıncı

$WVTR$ =Su buharı geçirim hızı

$T$ =Film kalınlığı

##### 4.4.2.2. Gaz geçirgenliği analizi

Gaz geçirgenliği analizleri Lyssy L-100 cihazı ile % 0 bağıl nemde , 22 °C'de ve 5-10 cm<sup>3</sup>/min gaz akışında gerçekleştirilmiştir. Basınç farkından yararlanılarak ölçülen gaz geçirme hızı aşağıda bulunan ilişkiyle gaz geçirgenliğine dönüştürülmüştür.

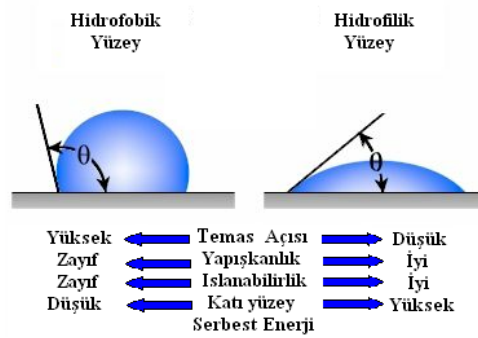
$$\text{Gaz geçirgenli ği} = \frac{\text{Gaz Geçirim Oranı}}{\Delta P} \times T \quad (23)$$

#### 4.4.3. Temas açısı analizi

Attension Theta Optical Tensiometer, KSV marka cihaz kullanılarak saf polimer ve nanokompozit filmlerin temas açısı analizi yapılmıştır. Analiz yapılırken platform tam olarak düz ayarlandıktan sonra kamera ayarları ile damla netliği sağlandı. Her ölçümde 6 mikro litre



olarak damlatılarak temas açıları bilgisayar programı yardımı ile dijital olarak bulundu. Her örnek 10 kere tekrarlandı ve sağ ve sol açı toplamlarının ortalaması temas açısı değeri olarak verildi. Hidrofobisite, filmlerin mermer yüzeyler üzerindeki koruma verimliliği açısından önemli bir parametredir. Şekil 11’de görüldüğü üzere temas açısı 90 dereceden büyük ( $\theta > 90^\circ$ ) yüzeyler hidrofobik, temas açısı 90 dereceden küçük yüzeyler ( $\theta < 90^\circ$ ) ise hidrofildir. Ayrıca bu şekilden hidrofilik ve hidrofobik yüzeylerin temas açısı, yapışkanlık, ıslanabilirlik ve katı yüzey serbest enerjileri üzerindeki etkileride görülebilir (Z,elecka 2006; Manoud,s 2007; Manoudis 2009).



**Şekil 11.** Hidrofobik ve hidrofilik yüzeylerin temas açısı, yapışkanlık, ıslanabilirlik ve katı yüzey serbest enerji üzerindeki etkileri

#### 4.4.5. Renk analizi

Renk analizi için ise saf polimer ve polimer nanokompozitle kaplanmış mermer yüzeylerindeki 6 farklı noktadan ölçüm yapılarak Colorimetre (Avantis, AvaSoft 6,2) kullanılarak belirlenmiştir. Kaplanmamış mermerler referans olarak alınmıştır. Kaplanmış mermer yüzeylerindeki aynı noktalardan alınmış toplam renk farkları ( $\Delta E$ ) aşağıdaki formülden bulunmuştur (Manoudis 2009).

$$\Delta E = \left[ (\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2 \right]^{1/2} \quad (24)$$

L: Parlaklık (siyah renk için 0, beyaz renk için 100)

a: Kırmızı-yeşil bileşen (kırmızı renk için pozitif ve yeşil renk için negatif)

b: Sarı-mavi bileşen (sarı renk için pozitif ve mavi renk için negatif)

## 4.5. Biyo-nanokompozit Kaplı Mermer Yüzeylerinin Karakterizasyonu

Biyo-nanokompozit kaplamaların mermerler üzerindeki koruyuculuk özellikleri iki farklı deneysel çalışma ile belirlenmiştir.

### 4.5.1 Kaplanmış mermer yüzeylerde su hareketi etkisinin incelenmesi

İlk kısım çalışmalarda, polimer kaplamaların suyun mermer üzerindeki zararlı etkilerini azaltmada herhangi bir etkisinin olup olmadığı araştırılmıştır. Bu amaçla, hidrofobisitenin koruma üzerindeki olumlu etkisi göz önüne alınarak, kaplamanın nano malzeme eklenmesiyle gösterdiği hidrofobisite özelliği, su-mermer temas açısı analizi ile belirlenmiştir. Ayrıca kaplamaların koruma verimliliği, su buharı geçirgenliği ve kılcal su absorpsiyonu testleriyle araştırılmış, nano katkı derişiminin koruma verimliliğine olan etkileri belirlenmiştir. Ayrıca kaplanmış mermer yüzeylerindeki renk değişimi renk analizi ile belirlenmiştir.

#### 4.5.1.1. Temas açısı analizi

Mermer-su temas açısı, kaplanmış ve kaplanmamış mermerler üzerinde gonyometre (Krus G10) ile 10 farklı noktadan ölçüm yapılarak ortalamaları rapor edilmiştir.

#### 4.5.1.2. Kılcal su absorpsiyonu ve su buharı geçirgenliği analizi

Kılcal su absorpsiyon (KSA) ölçümü gravimetrik sorpsiyon (Manoudis 2009) tekniği kullanılarak belirlendi. Dikdörtgenler prizması şeklindeki (2,5x2,5x1cm) mermerlerin tek yüzeyleri polimer/polimer nanokompozitlerle kaplandıktan sonra saf suya doygun olan filtre kağıtlarının üzerine yerleştirildi. 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240 dakikalık zaman dilimlerinde mermerlerin üzerindeki su damlacıkları silinerek mermerler tartıldı. Kılcal su absorpsiyonundaki düşüş yüzdesi (KSAD %) aşağıdaki denklemden belirlendi.

$$KSAD \% = \frac{m_{\text{kaplanmam } 1\text{ş}} - m_{\text{kaplanmam } 1\text{ş}}}{m_{\text{kaplanmam } 1\text{ş}}} \times 100 \quad (25)$$

$m_{\text{kaplanmamış}}$ : Kaplanmamış mermerdeki absorplanan su kütlesi

$m_{\text{kaplanmış}}$ : Kaplanmış mermerlerde absorplanan su kütlesi

Su buharı geçirgenliği (SBG) analizi için, kaplanmamış ve kaplanmış olan mermerler iyice kurutulduktan sonra içi yarıya kadar damıtılmış suyla doldurulmuş olan PVC kapların üzerine herhangi bir açıklık olmayacak şekilde yerleştirildi. Mermerlerin kaplı kısımları alt tarafa gelecek şekilde PVC kapların üzerine streç filmle tutturuldu. Bu kaplar önceden 40 °C ve % 25 bağıl neme ayarlanmış olan nemlendirme kabineye yerleştirildiler ve 24 saatlik zaman dilimlerinde sistemden çıkarılarak tartıldılar. Ağırlık düşüşü ( $\Delta M_i$  ve  $\Delta M_{i-1}$ ) sabit bir değere varıncaya kadar (<%5) devam edildi. Ağırlık düşüşü aşağıdaki denklemden belirlendi (Tsakalof 2007; Manoudis 2009).

$$\left( \frac{\Delta M_i - \Delta M_{i-1}}{\Delta M_i} \right) \times 100 < \%5 \quad (26)$$

Su buharı geçirgenliği düşüş yüzdesi (SBGD %) kaplı mermerler için aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$SBGD \% = \frac{m_{\text{kaplanmamış}} - m_{\text{kaplanmış}}}{m_{\text{kaplanmamış}}} \times 100 \quad (27)$$

$m_{\text{kaplanmamış}}$ : kaplanmamış mermere nüfuz eden su buharı kütlesi

$m_{\text{kaplanmış}}$ : kaplanmış mermerlere nüfuz eden su buharı kütlesi

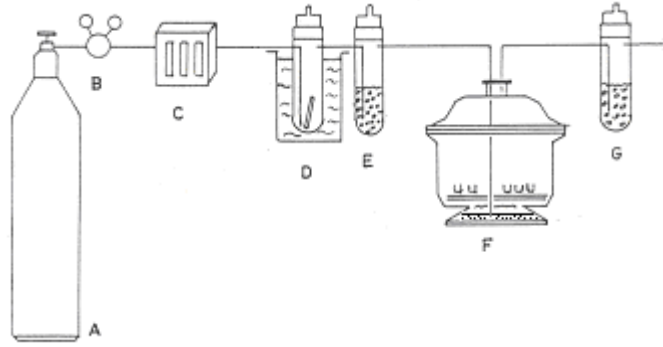
#### 4.5.1.3. Renk analizi

Renk analizi için ise kaplı mermerler ve kaplanmamış mermerlerin yüzeylerindeki renk farkları beşer örnek kullanılarak colorimetre (Avantis, AvaSoft 6,2) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Toplam renk farkı ( $\Delta E$ ), 4mm'lik homojen bir alan içerisinde bulunmuştur. Kaplanmış mermer yüzeylerindeki aynı noktalardan alınmış toplam renk farkları ( $\Delta E$ ) denklem (24) kullanılarak hesaplanmıştır (Manoudis 2009).

#### 4.6. Sülfonasyon Reaksiyonları

Polimer ile kaplanmış ve kaplanmamış (test) mermer örnekleri (30x15x2 mm), oda sıcaklığında, %100 bağıl nemde yaklaşık 8.1 ppm SO<sub>2</sub> gazı ile 216 mililitre/dakika akış hızı ile reaksiyona tutulmuşlardır. Deneyler 10 litrelik desikatörden modifiye edilmiş olan cam bir reaktör ve buna bağlı olan hava tüpü, akışkanlık ölçer ve yıkama şişelerinden oluşan bir sistemde gerçekleştirilmiştir (Şekil 12). Hava kirliliği SO<sub>2</sub> permeation tüpü kullanılarak sağlanmıştır (Şekil 12-e). Permeation tüpü 3400 ng min<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> yayılma hızına sahiptir. Bu tüpün üzerinden 216 ml/dak akış hızı ile kuru hava geçirilmiştir. Reaksiyon odasında %100 bağıl nem, desikatörün alt kısmında bulunan su ile sağlanmaktadır. Bu suya SO<sub>2</sub>-hava karışımı gönderilmiştir. Bunun amacı reaksiyon odasındaki nemi 100% de sabit tutabilmektir.

Reaksiyonun gerçekleştiği desikatöre (Şekil 12-F) en fazla 4 örnek konulmuştur. Daha fazla sayıda örneğin kullanılmamasının amacı, reaksiyon odasında SO<sub>2</sub> derişimini sabit tutabilmektir. Fazla sayıdaki örnek SO<sub>2</sub> nin absorplanmasını artırarak ortamdaki SO<sub>2</sub> derişimini düşürmekte ve yapılan hesaplarda yanlışlığa yol açmaktadır.



**Şekil 12.** Deneylerin yürütüldüğü düzenek. A: Hava Silindiri, B:Manometre, C: Akışkanlık Ölçer, D: Permeation tüp düzenegi ve su banyosu, E: Su tüpü, F: Reaksiyon odası, G: Yıkama şişeleri

Reaksiyon odasındaki SO<sub>2</sub> gazının derişiminin permeation tüpünde zamana bağlı olarak meydana gelen ağırlık azalması ( Şekil 13) ve geçirilen havanın hızı kullanılarak aşağıdaki denklemden hesaplanmıştır.

$$C = \frac{P \times K_m}{F_T} \quad (28)$$

Bu formülde,

C: SO<sub>2</sub> gazının derişimi (ppm)

P: Yayılma (permation) hızı ng/min/10 cm (permation tüpde SO<sub>2</sub> gazının çıkışına bağlı olarak zamana göre belirlenen ağırlık azalması

K<sub>m</sub> : SO<sub>2</sub> gazının molar sabiti (0.382)

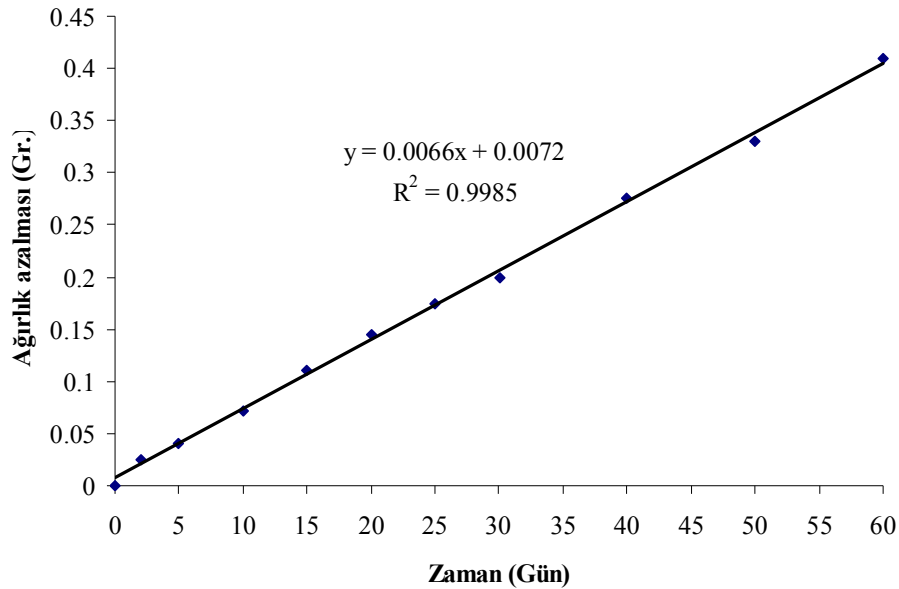
F<sub>T</sub>: Kuru havanın akış hızı (ml/dak.)

$$\text{SO}_2 \text{ (gram /saat)} = 0.0066 / 24 = 2.75 \times 10^{-4}$$

$$\text{SO}_2 \text{ (gram /dakika)} = 2.75 \times 10^{-4} / 60 = 4.58 \times 10^{-6}$$

$$\text{SO}_2 \text{ (nanogram /dakika)} = 4580 = P$$

$$C_{\text{SO}_2} = \frac{4580 \text{ (ng /dak)} \times 0.382}{216 \text{ (ml / dak)} (\text{akış hızı})} = 8.1 \text{ ppm} \text{ olarak hesaplanmıştır.}$$



Şekil 13. 30 °C sıcaklıkta permation tüpünde tespit edilen ağırlık azalması

Farklı derişimlerde (%2, %5 ve %7) nanokil ve fumed silika içeren PLA nanokompozitleri ile kaplanmış ve kaplanmamış mermer örnekler SO<sub>2</sub> gazı ile reaksiyon odasında toplam 120 gün reaksiyona tabi tutulmuşlardır. Reaksiyonun 15., 32., 60., ve 120. günün sonunda, mermer yüzeylerinde oluşan toplam sülfat miktarları belirlenmiştir. Ayrıca biyo-

nanokompozit kaplama kalınlığın etkisini araştırmak için hazırlanan üç farklı kalınlıktaki %2 kil ve silika içeren PLA ve % 2 kil içeren PHB nanokompozitleri ile kaplanmış ve kaplanmamış örnekler ise toplam 60 gün SO<sub>2</sub> ile reaksiyona girmişlerdir.

#### 4.6.1. Toplam Sülfat Tayini

SO<sub>2</sub> gazı, mermeri oluşturan kalsit kristalleri (CaCO<sub>3</sub>) ile reaksiyona girerek kalsiyum sülfid hemihidratı oluşturmaktadır. (CaSO<sub>3</sub>. ½ H<sub>2</sub>O) ve daha sonra bu ürün suyun varlığında oksijen ile alçı taşına dönüşmektedir (CaSO<sub>4</sub>. 2H<sub>2</sub>O). Giriş kısmında verilen reaksiyonlar (Reaksiyon 1-9) aşağıdaki iki reaksiyonla özetlenebilir (Reaksiyon 16-17).

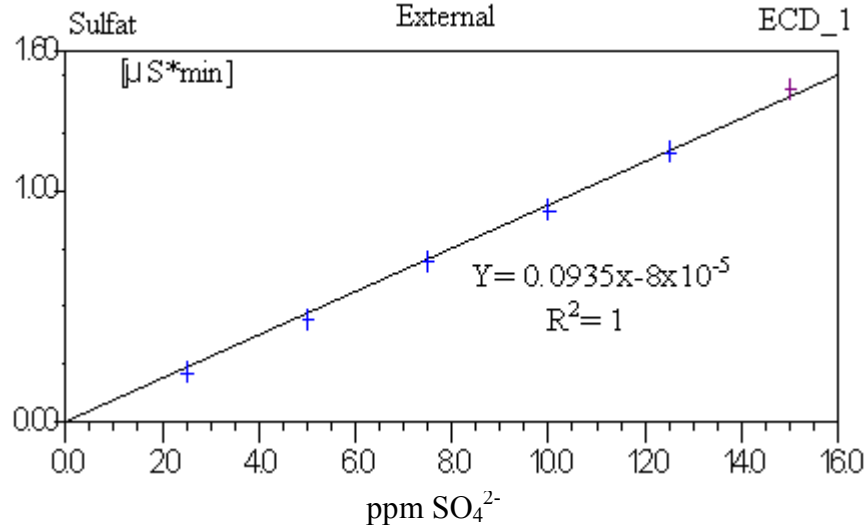


Kalsiyum sülfid hemihidratın sudaki çözünürlüğü düşüktür ( $K_{sp} = 3.16 \times 10^{-7}$ ), fakat suyun ve oksijenin varlığında hızlı bir şekilde alçı taşına dönüşerek daha çözünür hale gelmektedir ( $K_{sp} = 2.53 \times 10^{-5}$ ) (Sada 1982; Raju 1990). Bu nedenle mermer ile reaksiyona giren toplam kükürtü bulabilmek için oluşan CaSO<sub>3</sub>.½H<sub>2</sub>O suda çözünür olan CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O'a dönüştürülmesi gerekmektedir. Bu dönüşüm mermer örneklerin %2 lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> içeren 25 ml. deiyonize su içinde 72 saat bekletilerek sağlanmış ve daha sonra çözeltiye geçen toplam sülfat, iyon kromatografisi (Dionex-GP50 Gradient Pump; LC25 Chromatography Oven ve ED50) kullanılarak belirlenmiştir.

İyon kromatografisi cihazı (IC), kolon, taşıyıcı solvent, supresor, dedektör ve oven parçalarından oluşmaktadır. Kolon, Dionex IonPac AS9-SC marka olup, inorganik anyonların isokratik ayırımında kullanılan seçici bir kolondur. Taşıyıcı çözgen 10 mmol Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> içermektedir. Supresor Dionex ASRS ULTRA (4 mm) olup taşıyıcı çözgen olan Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'dan gelen anyonun iletkenliğini ortadan kaldırmak için kullanılmıştır. Kullanılan akım 50 mA'dir. İçinde kolon bulunan fırın ise 35 °C sabit sıcaklıkta çalışmaktadır.

IC analizleri için 2.3, 4.7, 7.4, 9.8, 12.5 ve 15.4 mg/L standart sülfat çözeltileri hazırlanmıştır. IC analizleri sonucunda elde edilen standart sülfat piklerinin alanları hesaplanarak kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır (Şekil 14). Mermer yüzeylerinde oluşan sülfat miktarlarının

belirlenmesinde bu standart eğri kullanılmıştır. IC ile belirlenen toplam sülfat tayininden mermer yüzeylerinde oluşan alçı taşının miktarları, kalınlıkları, reaksiyon hızları ve reaksiyon hız sabitleri belirlenmiştir.



Şekil 14. IC ile yapılan analizler sonucu elde edilen kalibrasyon eğrisi

#### 4.6.2. Morfolojik ve mikroyapısal analizler

Polimer kaplı ve kaplanmamış mermer yüzeyleri, SO<sub>2</sub> ile reaksiyona girmeden ve girdikten sonra Philips XL-30-SFEG model taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. SEM ile yapılan çalışmalarda yüzeyde oluşan sülfatlanma ürünlerinin morfolojileri, SO<sub>2</sub>-mermer reaksiyonunun nasıl geliştiği, yüzeyin mikroyapısı ve polimer yüzeylerinde oluşan bozulmalar belirlenmiştir.

#### 4.6.3. Alçı taşı kalınlığının belirlenmesi

Mermer yüzeylerinde oluşan alçı taşının miktarı ve kalınlıkları (CaSO<sub>3</sub>.½H<sub>2</sub>O' ın, CaSO<sub>4</sub>.2 H<sub>2</sub>O'ya dönüşeceği de göz önüne alınarak) iyon kromatografi analizlerinden elde edilen toplam sülfat analiz sonuçlarından hesaplanmıştır. Hesaplamalarda aşağıdaki formüller kullanılmıştır (Gauri 1999).

$$W_p = \frac{M_p}{M_A} * W_A$$

$$\delta_p = \frac{W_p}{A \cdot \rho_c} * \frac{M_p * \rho_c}{M_c * \rho_p}$$

### Burada

$W_p$  = Mermer yüzeyinde oluşan alçının ağırlığı

$M_p$  = Alçı taşının molekül ağırlığı ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 172.17$ )

$M_A$  = Sülfat iyonunun molekül ağırlığı ( $\text{SO}_4^{2-} = 96.056$ )

$M_c$  = Kalsiyum karbonatın molekül ağırlığı ( $\text{CaCO}_3 = 100.09$ )

$W_A$  = Mermer yüzeyinde oluşan sülfatın ağırlığı

$\delta_p$  = Mermer yüzeyinde oluşan alçının kalınlığı, cm

$A$  = Mermer yüzeyinin alanı,  $\text{cm}^2$

$\rho_c$  = Mermeri oluşturan  $\text{CaCO}_3$  mineralinin yoğunluğu,  $\text{g/cm}^3$  (2.71)

$\rho_p$  = Mermer yüzeyinde oluşan alçı taşının yoğunluğu,  $\text{g/cm}^3$  (2.32)

### Örnek Hesaplama

Deneyde kullanılan mermerin boyutları =  $1.515 \times 1.037 \times 0.165$  cm.

Mermerin Alanı =  $3.98427 \text{ cm}^2$

IC ile belirlenen sülfat miktarı (50 ml. deiyonize su içinde) = 301.6 ppm

$W_A = 0.050$  (l) x 301.6 ppm = 15.08 mg sülfat

$$W_p = \frac{172,17(M_p)}{96,056(M_A)} * 15,08(W_A) = 27,0293 \text{ mg} = 0,027093$$

$$\delta_p = \frac{0,0227093(W_p)}{3,9843(A) * 2,71(\rho_c)} * \frac{172,17(M_p) * 2,71(\rho_c)}{100,09(M_c) * 2,32(\rho_p)} = 5,03 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

$$\delta_p = 5.03 \times 10^{-3} \times 10000 = 50.3 \text{ mikrometre } (\mu\text{m})$$

## **5. BULGULAR VE TARTIŞMA**

### **5.1. Polimer Nanokompozit Filmlerin Karakterizasyonu**

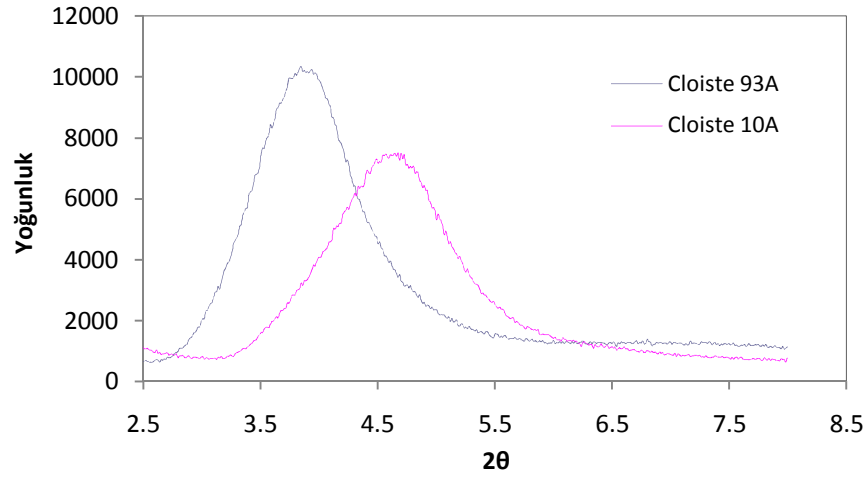
#### **5.1.1. XRD analizi**

XRD analizi ile kil tabakaları arasındaki açılma and polimer matris içinde dağılımı konusunda bilgiler alınabilmektedir. XRD analizi sonucu elde edilen karakteristik pikin orijinal pozisyonundan daha düşük açılarda gözlemlenmesi kilin polimer içersindeki dağılımının bir



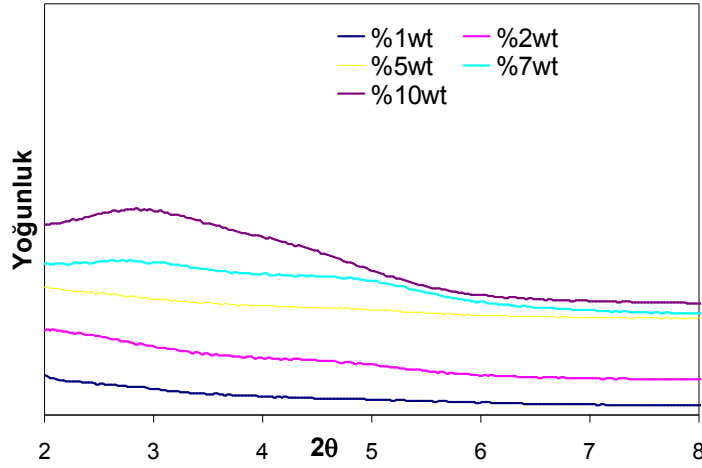
göstergesi olan tabakalar arası açıklığın artmasını ifade etmektedir. Pik pozisyonunun yanısıra, pik şekli ve şiddeti de dağılım ile ilişkilendirilmektedir. İnterkale nanokompozit yapılar daha düşük açıda bulunan pik pozisyonuna ek olarak, orjinal pikten daha geniş ve düşük şiddetli pikler vermektedirler. Bununla birlikte, kili polimer içinde dağılımın en iyi olduğu ideal yapı olan, eksfoliye yapılarda elde edilen XRD kromatogramında herhangi bir pik görülmektedir. Bu durum XRD analizi ile saptanamayacak kadar büyük tabaka açıklıkları ve kil tabakalarının pek çok doğrultuda düzensiz dağılımı ile açıklanmaktadır (Ray, 2005).

Şekil 15’da projede çalıştığımız iki farklı kilin; Cloiste 10A ve 93A, XRD analiz sonuçlarına göre karakteristik 2θ değerleri sırasıyla 4,65 ve 4,03 olarak belirlenmiştir.



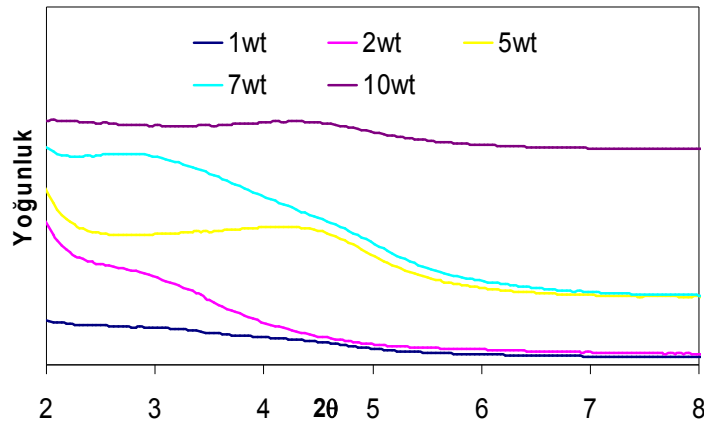
**Şekil 15.** Cloiste 10A ve 93A'nın XRD grafiği

Ağırlıkça %1 ile %10 arasında Cloisite 10A kili içeren içeren iki farklı PLA polimeri (PLA65 ve Good Fellow) ile hazırlanan nanokompozitlerinin XRD analizi sonuçları Şekil 16 ve 17 'de verilmektedir. PLA65 polimer nanokompozitlerinin sonuçlara göre ağırlıkça % 1 ve % 2 kil içeren kompozitlerde kile ait belirgin bir pik gözlenmemiştir. Bu da elde edilen nanokompozit filmlerde eksfoliye yapının elde edildiği, diğer bir ifade ile tabakaların tamamen açıldığını göstermektedir. %5, % 7 ve % 10 kil oranına sahip filmlerde ise tabakaların tamamen açılmadığı görülmüştür. Bu da kil miktarı artışının tabakalar arasındaki mesafenin açılma oranı azalttığı yönünde yorumlanabilir.



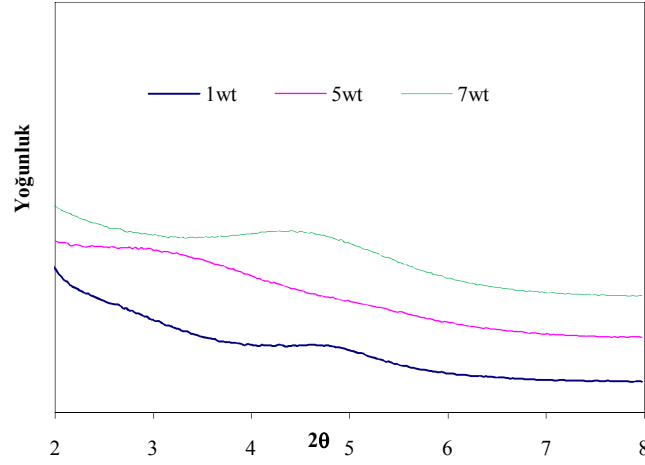
**Şekil 16.** PLA65-10A nanokompozitlerinin XRD grafiği

Bununla birlikte diğer PLA polimer nanokompozit sistemi için (GFPLA-10A kil), ağırlıkça %1 kil içeren nanokompozitlerde kile ait belirgin bir peak gözlenmezken , %2, % 5 ve % 7 kil oranına sahip filmlerde ise piklerin sola doğru kaydığı görüldü (Şekil 18). Bu da elde edilen %1 kil içeren nanokompozitlerin eksfoliye, %2, % 5 ve % 7 kil oranına sahip olanlar ise interkale yapıya sahip olduğu anlaşıldı. Kil miktarının artışı ile tabakalar arasındaki mesafenin açılma oranının azaltığı görülmektedir. Ağırlıkça %10 kil içeren kompozitlerde ise topaklanma olduğu tespit edildi.



**Şekil 17.** GFPLA-10A nanokompozitlerinin XRD grafiği

Cloisite 93A tipi farklı bir kil çeşidi ile hazırlanan GFPLA nanokompozitlerinin XRD sonuçlarında da yine % 1 kil içeren kompozitlerde eksfoliye yapı elde edildi ve %7 kil oranına kadar kil tabakalarının açıldığı ve interkale yapı olduğu görüldü. (Şekil 18). %10 kil içeren kompozitlerde ise faz ayrımı yapı olduğu tespit edildi.

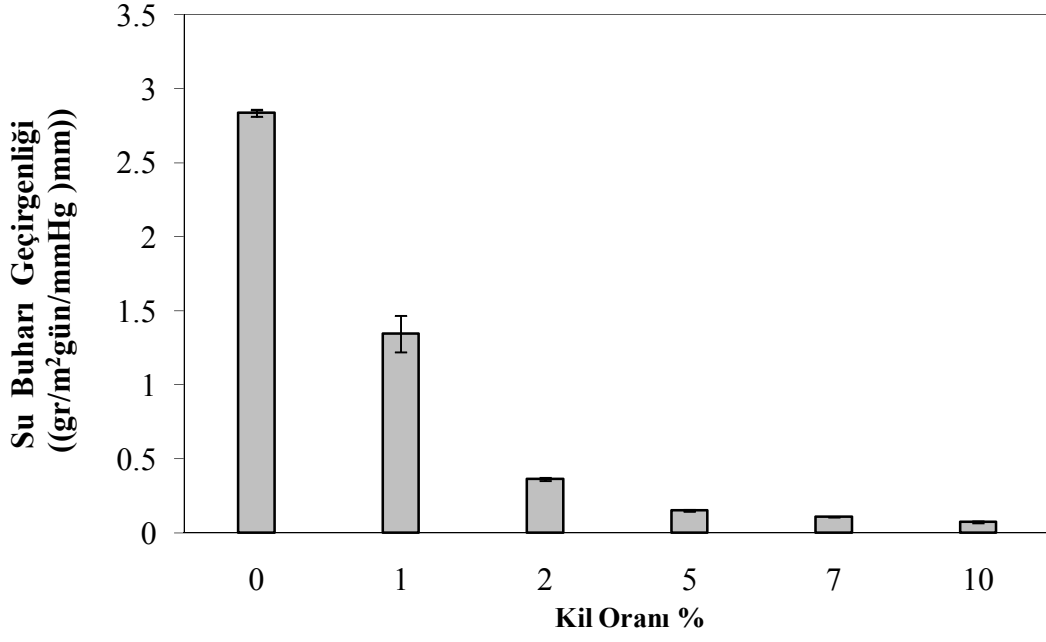


**Şekil 18.** GFPLA-93A nanokompozitlerinin XRD grafiği

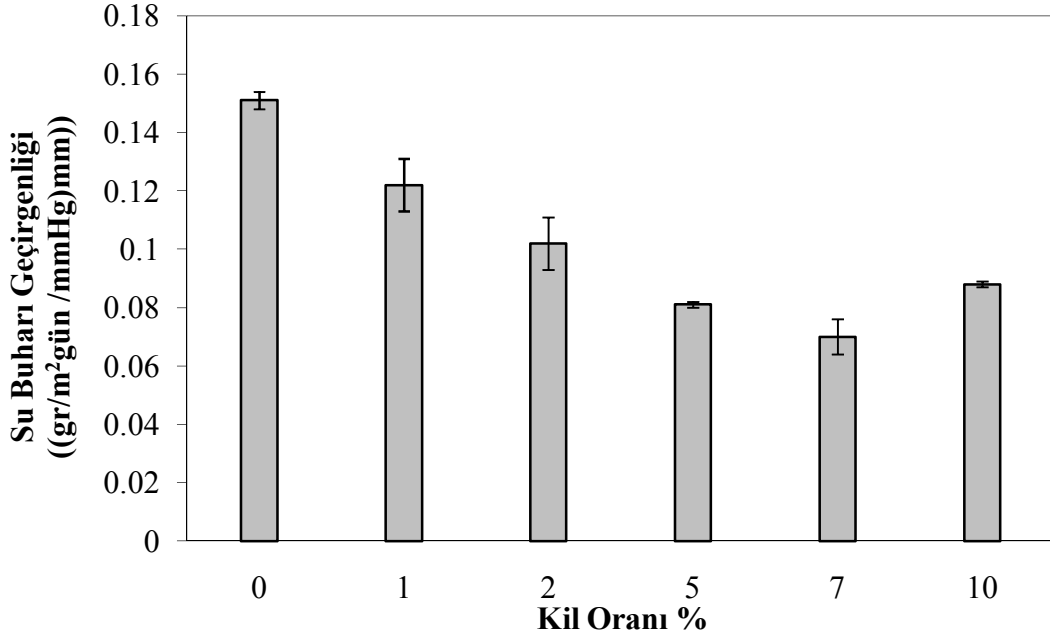
## 5.1.2 Geçirgenlik Sonuçları

### 5.1.2.1. Su buharı geçirgenliği analizleri

İki farklı PLA polimerin (PLA65 ve GFPLA) su buharı geçirgenliğinin kil miktarına göre değişimi Şekil 19 ve 20’de görülmektedir. PLA65 ve GFPLA su buharı geçirgenlikleri  $2,83$  ve  $1,51 \times 10^{-1}$  g mm/m<sup>2</sup> gün mmHg ölçülürken, %1 miktarında Cloisite 10A eklendiğinde geçirgenlik değerinde %52 ve %19 oranında düşüş görülmektedir. Grafiklerden anlaşılacağı üzere, kil oranı arttıkça polilaktid nanokompozitlerin su buharı geçirgenliği azalmaktadır. Bu da göstermektedir ki, su moleküllerinin aldığı yol kil oranı arttıkça artmakta ve filmlerin bariyer özelliği iyileşmektedir. Ancak %10 oranında kil içeren GFPLA nanokompozitin su buharı geçirgenliği değerinde artış gözlenmektedir. Bunun temel nedeni de kilin polimer matriksi içerisindeki dağılımıdır. %10’ kil içeren nanokompozitteki killer parçacık etkisinden dolayı topaklanma eğilimi gösterdiği düşünülmektedir. Bu filmin XRD analiz sonuçları da geçirgenlik sonuçlarını desteklemektedir.



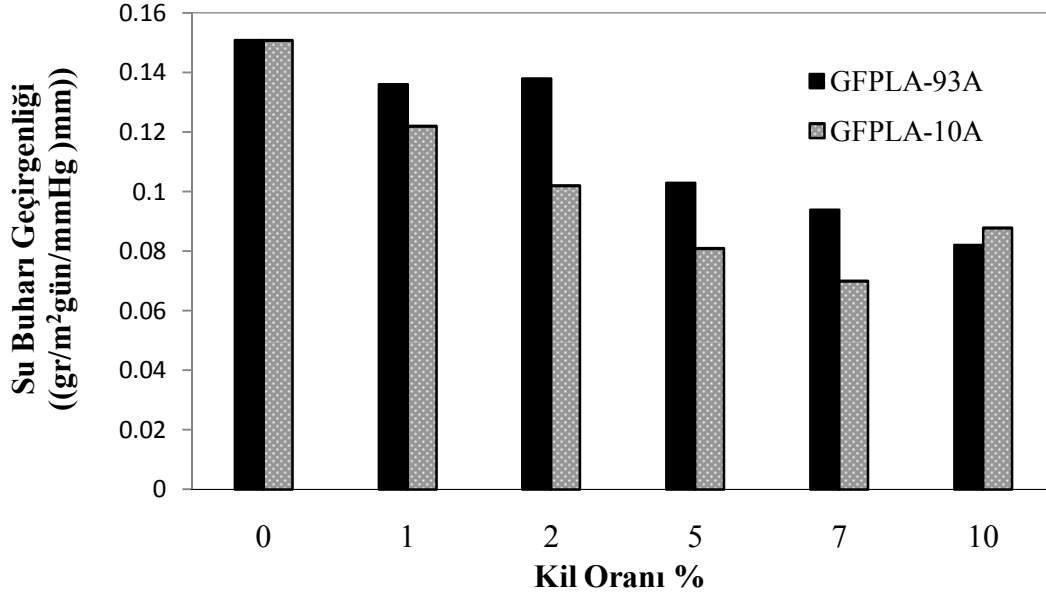
Şekil 19. PLA65-Cloisite 10 A nanokompozit filmlerin kil derişimine göre su buharı geçirgenliği



Şekil 20. GFPLA-Cloisite 10A nanokompozit filmlerin kil derişimine göre su buharı geçirgenliği

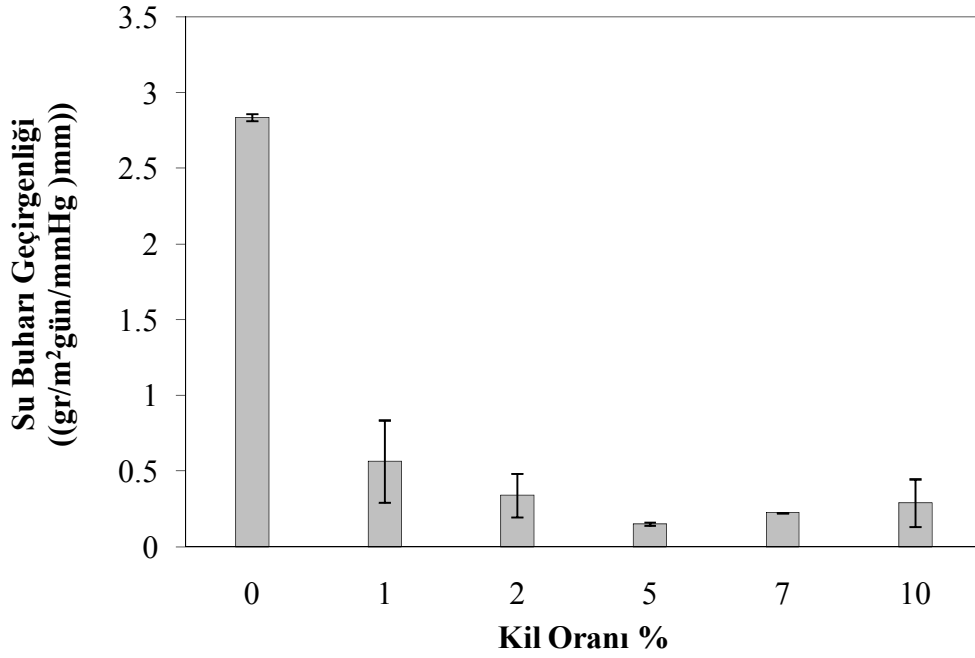
Projede ayrıca kil tipinin su buharı geçirgenliğine olan etkileri incelenmiştir. Şekil 21' de iki farklı kil tipinin (Cloisite 10 A ve Cloisite 93 A) kil miktarı ile su buharı değişim grafikleri verilmiştir. Her iki sistemde de bu düşüş %10'luk kil oranına sahip nanokompozitlere kadar

sürmektedir. Elde edilen su buharı geçirgenlik değerlerine bakıldığında Cloiste 10A kil tipi PLA polimeriyle etkileşimi Cloiste 93A kil tipine göre daha iyi olduğu düşünülmektedir.



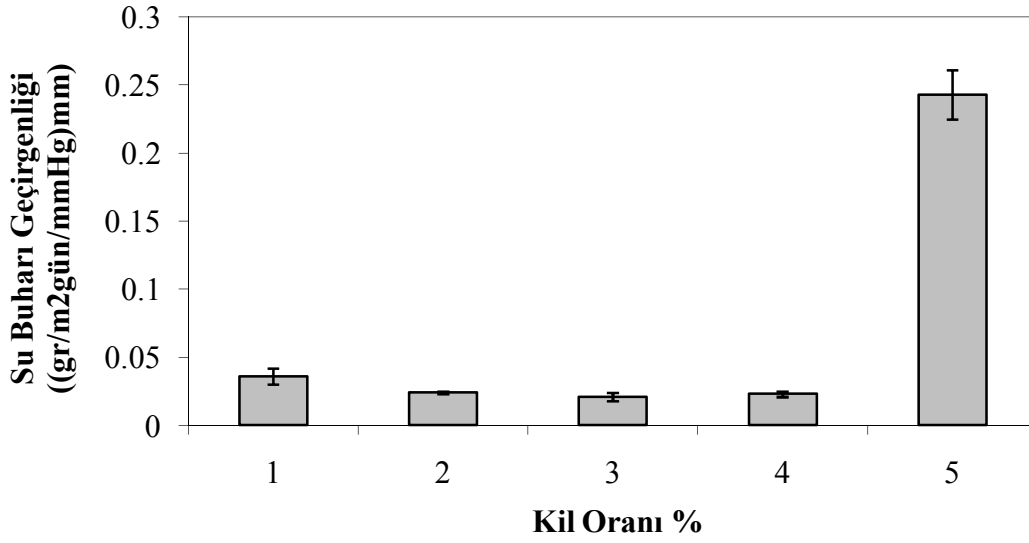
**Şekil 21.** GFPLA-Cloisite 10 A ve Cloisite 93A filmlerin su buharı geçirgenlik karşılaştırılması

Şekil 22'de grafiksel olarak silika derişimine göre, PL65 ile hazırlanan nanokompozitlerin su buharı geçirgenliklerindeki değişim görölmektedir. PLA polimeri matriksine %1 oranında silika eklendiğinde su buharı geçirgenlik değerlerinde %80 oranında düşüş gözlenmiştir.



**Şekil 22.** PLA-Silika nanokompozit filmlerin kil derişimine göre su buharı geçirgenliği

PHB polimerinin su buharı geçirgenliği  $3,60 \times 10^{-2}$  g mm/m<sup>2</sup> gün mmHg iken, ağırlıkça %1 kil ilavesi ile su buharı geçirgenliğinde yaklaşık %32 gibi yüksek oranda düşüş elde edilmiştir. Bulgulardan da gözlemlendiği üzere %2 kil derişiminden sonra su buharı geçirgenliğinde hafif bir artış olmuştur. %5 oranında kil ilavesinde ise geçirgenlik çok büyük oranda artarak  $24,48 \times 10^{-2}$  g mm/m<sup>2</sup> gün mmHg değerine yükselmiştir (Şekil 23) Polimer-tabakalı silikat nanokompozitlerinde geçirgenliğin azalmasının su buharı moleküllerin difüzyon yolunun artması olduğundan , %1 ve %2 kil derişimlerinde tabakaların arası açılmaların daha fazla olduğu, bu nedenle nanokompozit yapısının interkale/eksfoliye olduğu düşünülebilir. % 3 kil derişiminden sonra tabakalar arası açılmaların daha az olduğu veya diğer bir deyişle nanokompozit yapısının değiştii söylenenebilir.

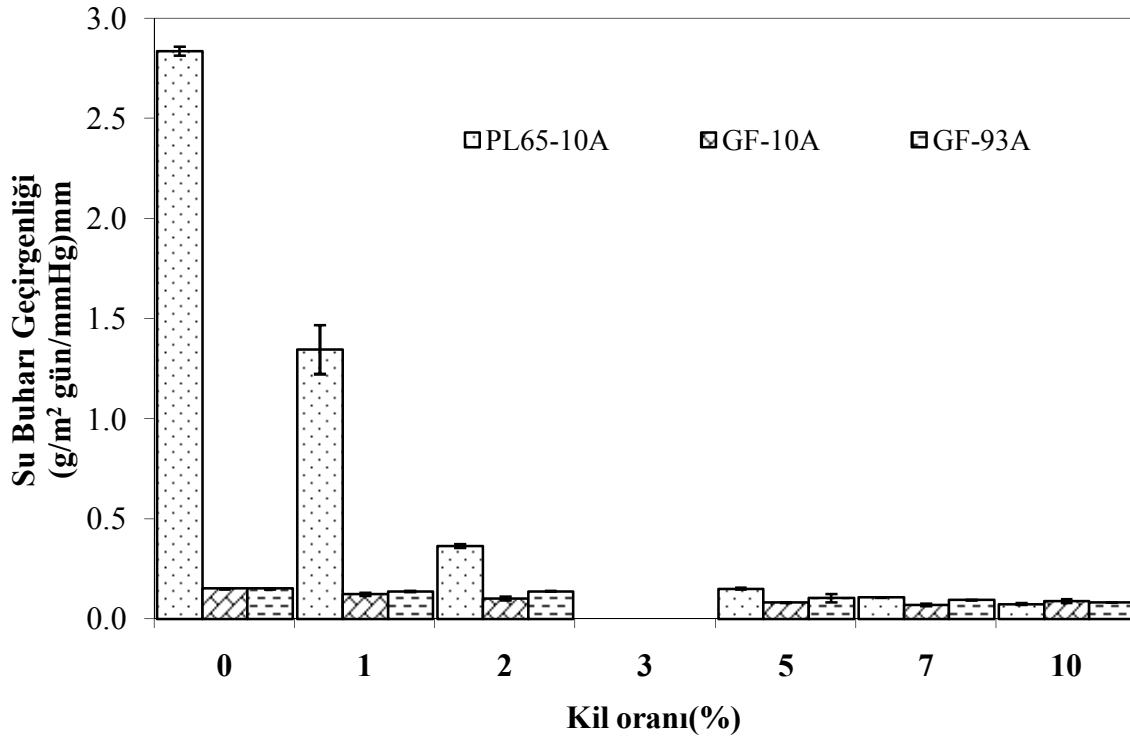


**Şekil 23.** PHB-Cloisite 10A nanokompozit filmlerin kil derişimine göre su buharı geçirgenlik özelliği

Şekil 24'de grafiksel olarak tüm nanokompozitlerin su buharı geçirgenlikleri kil derişimine göre trendi gösterilmiştir. PLA65 su buharı geçirgenliği  $2,83 \text{ g mm/m}^2 \text{ gün mmHg}$  ölçüldü ve %1 miktarında Cloisite 10A eklendiğinde geçirgenlik değerinde %52 oranında, silika eklendiğinde %80 oranında düşüş gözlemlendi. Kil miktarı arttıkça biyo-nanokompozitlerin geçirgenliklerinde de azalırken, silika eklenen biyo-nanokompozitlerin su buharı geçirgenlikleri %5 oranından sonra artmaya başlamıştır. GFPLA geçirgenliği  $1,51 \times 10^{-1} \text{ g mm/m}^2 \text{ gün mmHg}$  olarak ölçülmüştür. %1 oranında eklenen Cloisite 10A ve 93A için su buharı geçirgenlikleri yaklaşık %19 ve %11 oranında düşüş sağlanmıştır. Her iki sistemde de bu düşüş %10'luk kil oranına sahip nanokompozitlere kadar sürmektedir. Bulgulara göre PHB  $3,60 \times 10^{-2} \text{ g mm/m}^2 \text{ gün mmHg}$  iken, ağırlıkça %1 derişimindeki yüklemde geçirgenliğin  $2,45 \times 10^{-2} \text{ g mm/m}^2 \text{ gün mmHg}$ 'e düştüğü gözlemlenmektedir. %1 gibi az miktarda eklenen tabakalı silikat dolgu malzemesi, su buharı geçirgenlik yaklaşık %32 gibi yüksek oranda düşüş sağlaması, tabakalı silikat malzemenin etkisini gösterir. %2 ve %3 konsantrasyonundaki yüklemde su buharı geçirgenliği sırasıyla  $2,12 \times 10^{-2} \text{ g mm/m}^2 \text{ gün mmHg}$  ve  $2,30 \times 10^{-2} \text{ g mm/m}^2 \text{ gün mmHg}$  olarak bulunmuştur. Bulgulardanda gözlemlenlendiği üzere %2 derişiminden sonra su buharı geçirgenliğinde hafif bir artış olmuştur. %5 oranında kil yüklemesinde ise geçirgenlik çok büyük oranda artarak  $24,48 \times 10^{-2} \text{ g mm/m}^2 \text{ gün mmHg}$  değerine yükselmiştir. %7 derişimindeki geçirgenlik ise ölçülemeyecek

kadar yüksektir. Bulgular su buharı geçirgenliğinin %3 kil derişimine kadar azaldığını, bu derişimden sonra yüksek oranda arttığını gösterir. Kısaca belirli bir derişimden sonra geçirgenliğin artma nedeni ise yüksek derişimlerinde eksfoliye yapı elde edilememekte ve dolgu malzemelerin, polimer içinde topaklanma olmasına dayatılmaktadır.

PLA bazlı nanokompozitlerin su buharı geçirgenlik karşılaştırılması Şekil 24'de verilmiştir. PLA65 su buharı geçirgenliği  $2,83 \text{ g mm/m}^2 \text{ gün mmHg}$ , GFPLA polimerinin ise  $1.51 \times 10^{-1} \text{ g mm/m}^2 \text{ gün mmHg}$  olarak ölçülmüştür. Nanokatki ilavesi ile tüm PLA bazlı kompozit filmlerin su buharı geçirgenlik değerlerinde düşüş elde edilmiştir. PLA65 polimerine Cloisite 10A nanokil ilavesi ile geçirgenlik değerinde %52 silika ilavesi ile %80 oranında düşüş elde edilmiştir (Şekil 24). Sonuç olarak, katkı tipi ve katkı derişimine göre bağı olarak PLA polimerinin su buharı geçirgenlikleri iyileştirilmiş, filmler su buharına karşı dirençleri arttırılmıştır. GFPLA polimerine %1 oranında ilave edilen nanokil ; Cloisite 10A ve Cloisite 93A, su buharı geçirgenliklerini sırasıyla %19 ve %11 oranında düşürmüştür. Kil ilavesi ile su buharı geçirgenliğindeki iyileşme her iki kil katkısı için % 10 kil derişimine kadar sağlanmıştır.

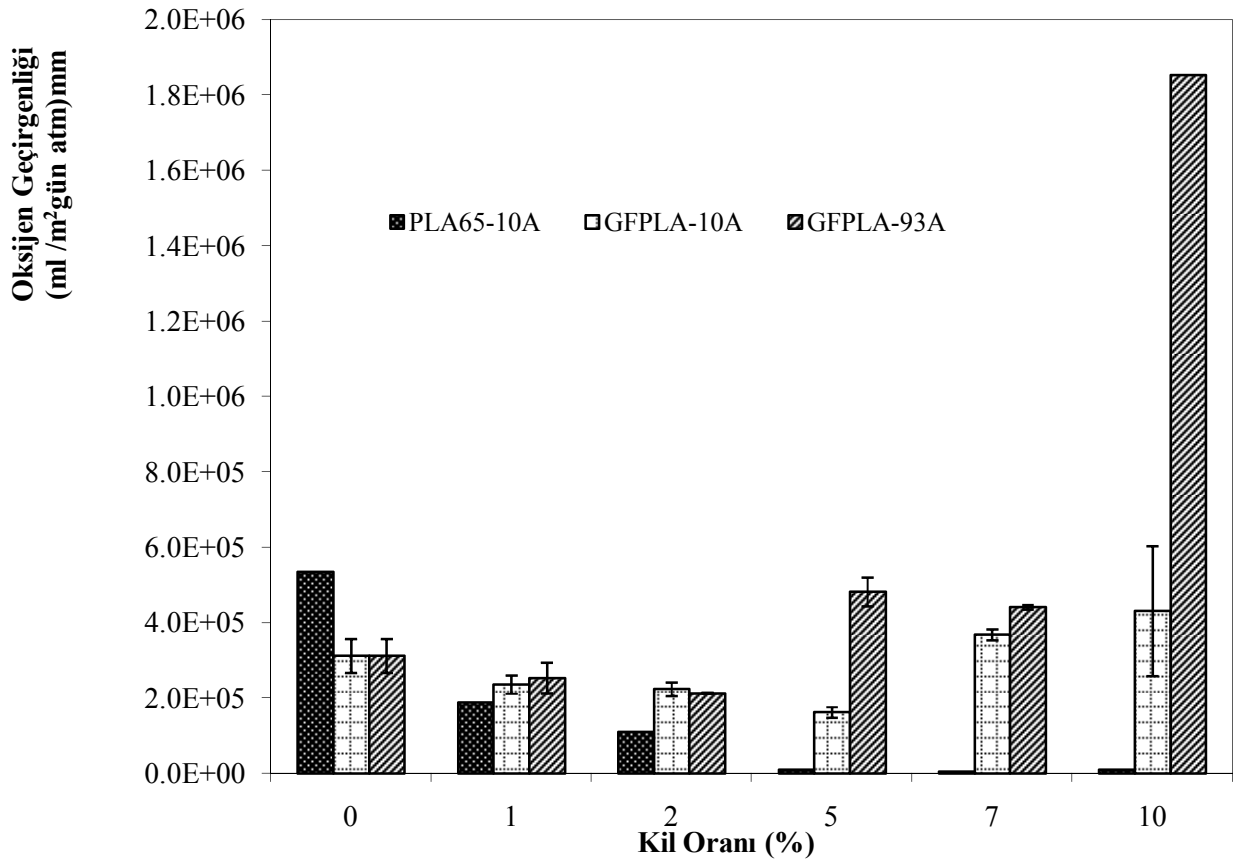


Şekil 24. PLA bazlı nanokompozit filmlerin su buharı geçirgenlik değerlerinin karşılaştırılması



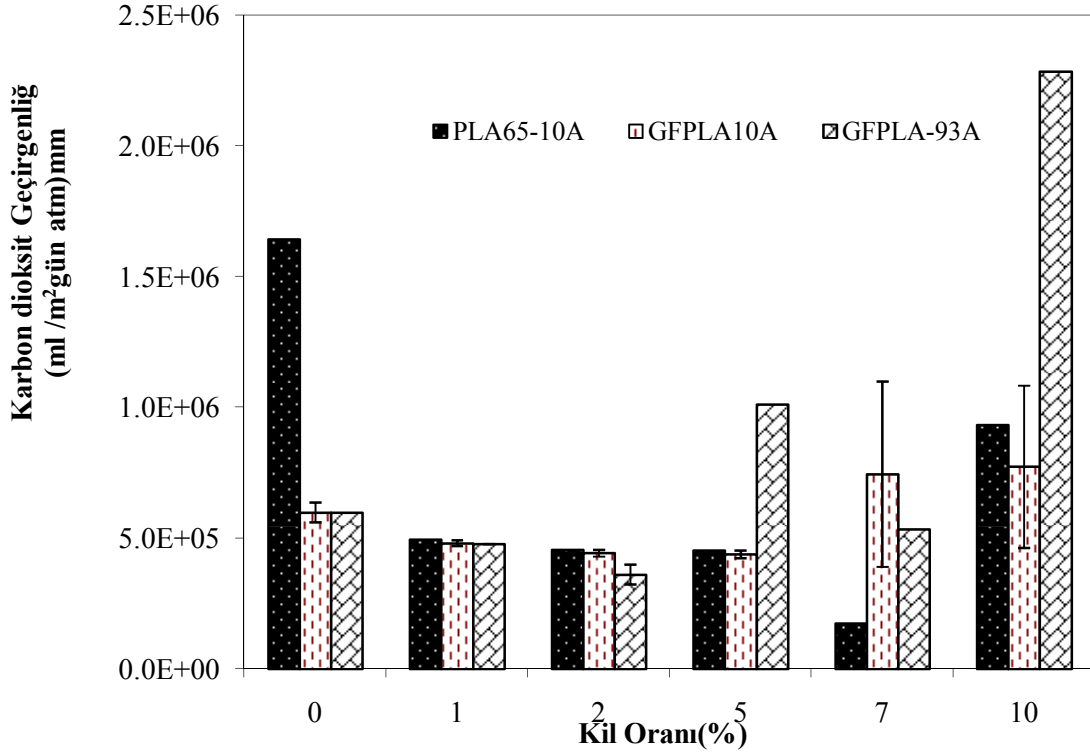
### 5.1.2.2. Gaz geçirgenliği analizleri

PLA bazlı nanokompozitlerin oksijen ve karbondioksit gaz geçirgenlikleri 23 ° C ve 0 % bağıl nemde ölçülmüştür. Şekil 25 ve 26'de sırasıyla nanokompozit filmlerin oksijen ve karbondioksit geçirgenliklerinin kil derişimi ile olan değişimi verilmiştir. %1 oranında kil içeren nanokompozit filmlerin oksijen geçirgenlikleri PLA polimer filmlere göre PLA65-10A, GFPLA-10A ve GFPLA-93A polimer-kil sistemleri için sırasıyla %64, %24 ve %19 oranında azalmıştır. PLA65 polimerinde % 7, GFPLA polimerinde ise %5 kil derişiminden sonra oksijen geçirgenlik değerleri tekrar artmaktadır, bu da nanokompozit yapısının değiştiiği, tabakalı silikatların ara mesafelerinin değiştiiği göstermektedir.



Şekil 25. Kil derişiminin nanokompozitlerin oksijen geçirgenlik değerlerine olan etkisi.

Karbon dioksit geçirgenlik değerleri %2 kil içeren nanokompozitli filmlerde PLA filmlere göre PL65-10A, GFPLA-10A ve GFPLA-93A polimer-kil sistemleri için sırasıyla %70, %19 ve %20 azaldiiğı bulunmuştur. Topaklanmadan dolayı karbon dioksit geçergenlik değerleri artışı oksijen geçirilenliklerindeki gibi benzer davranış göstermektedir.



**Şekil 26.** Kil derişiminin nanokompozitlerin karbon dioksit geçirgenlik değerlerine olan etkisi.

### 5.1.3. Temas açısı analizi

Biyonanokompozit film yüzeylerin temas açısının kil miktarına göre değişimi Tablo 6'da verilmiştir. Kil dolgusu olmayan PLA65, GFPLA ve PHB filmlerin ortalama yüzey temas açıları sırasıyla 46, 78 ve 76 derece olarak bulundu. Bu sonuç PLA65, GFPLA ve PHB filmlerinin yüzeylerinin hidrofilik özelliklere sahip aralıkta olduğunu göstermektedir. %1 gibi az miktarda kilin eklenmesiyle, PLA65-10A, GFPLA-10A, GFPLA-93A ve PHB nanokompozit filmlerinin ortalama yüzey temas açıları sırasıyla 69, 79, 84 ve 81 derecelere yükseldiği ve kil derişimi ile temas açılarının değiştiği gözlemlendi. PLA65 ve GFPLA polimer nanokompozitler için sırasıyla ağırlıkça %7 ve %5 kil oranına kadar temas açıları iyileşme gözlemlendi. Polihidroksibütirat/kil polimer nanokompozit sisteminde ise, yüzey temas açısının %1 kil oranına kadar arttığı, daha yüksek kil miktarlarında temas açısında düşüş olduğu gözlemlendi. Temas açısı sonuçları ve su buharı geçirgenlik sonuçlarının kil miktarına bağlı değişim eğilimini karşılaştırdığımız zaman paralellik gösterdiği yani temas açısı artan yüzeylerde su buharı geçirgenliğinde azaldığı gözlenmektedir. Dolayısıyla yüzey

hidrofobitesindeki artışın su buharı geçirgenlik hızında azalmaya neden olduğu sonucuna varılabilir. Bunun sebebi ise kilin tabakalarının arasının açılmasıyla eksfoliye ya da interkale yapı elde edilmesidir. Kumar ve Krishnamoorti (2009) nanopartiküllerin özellikle de anizotropik olanların polimerdeki bariyer özelliklerini üç nedenle:a) iyi dağılmış nanopartiküller difüzyon yolunu dolandırmaktadırlar. b) yerel ve segmental mobilitede değişimleri ve camsı geçiş sıcaklığında değişim ve c) difüz edecek olan molekülün nanopartikül ve polimer matriksinin etkileşiminden doğacak sorpsiyondaki değişimi nedeni ile değiştirdiklerini ifade etmişlerdir.

**Tablo 6.** Biyo-nanokompozit filmlerin temas açısı analiz sonuçları

Örnekler	Temas Açısı( <sup>0</sup> )	Örnekler	Temas Açısı( <sup>0</sup> )
PLA65	46,09±7,30	GFPLA	78,31 ±1,58
PLA65-10A %1	68,70±2,19	GFPLA -10A/%1	78,85 ±3,87
PLA65-10A %2	71,80±0,93	GFPLA -10A/%2	78,93 ±1,20
PLA65-10A %5	74,37±2,78	GFPLA -10A/%5	83,72 ±2,80
PLA65-10A %7	86,36±3,76	GFPLA -10A/%7	83,37 ±1,55
PLA65-10A %10	83,38±1,20	GFPLA -10A/%10	81,00 ±1,95
GFPLA	78,31 ±1,58	PHB	75,93±1,53
GFPLA -93A/%1	84,11 ±2,84	PHB-10A/%1	81,41±2,90
GFPLA -93A/%2	86,69± 6,96	PHB-10A/%2	76,27±2,34
GFPLA -93A/%5	86,27±2,50	PHB-10A/%3	74,73±1,54
GFPLA -93A/%7	80,49 ±3,12	PHB-10A/%5	73,91±1,77
GFPLA -93A/%10	80,63 ±3,21	PHB-10A/%7	69,84±1,04

### 5.1.5. Renk analizi

Yüzey koruma ajanı olarak kullanılacak kaplama malzemesindeki koruma potansiyeli önemli olmakla beraber, kaplama malzemesinin yüzeyin gözle algılanan rengini değiştirmemesi istenmektedir. Bu nedenle polimere ilave edilen nanopartiküllerin nanokompozit filmlerin optik özelliklerine olan etkilerinin belirlenmesi, bariyer özelliği kadar önemlidir.

Bu çalışmada referans renk olarak polimer filmlerin rengi temel alındı. Renk analiz sonuçları Tablo 7’de verilmiştir. Bulgulara göre renk farkı 2 den küçüktür. Renk farkının 3 ‘den küçük olması renk değişiminin gözle görülmeyecek kadar küçük olduğunu göstermektedir

**Tablo 7.** Biyo-nanokompozit filmlerin renk analizi

Örnek	$\Delta E$ Renk Farkı	Örnek	$\Delta E$ Renk Farkı	Örnek	$\Delta E$ Renk Farkı
GFPLA	0,00	GFPLA		PHB	0,00
GFPLA -93A/%1	0,15	GFPLA -10A/%1	0,32	PHB-10A/%1	1,29
GFPLA -93A/%2	0,88	GFPLA -10A/%2	0,36	PHB-10A/%2	0,70
GFPLA -93A/%5	0,88	GFPLA -10A/%5	1,12	PHB-10A/%3	0,94
GFPLA -93A/%7	1,68	GFPLA -10A/%7	0,55	PHB-10A/%5	0,76
GFPLA -93A/%10	1,29	GFPLA -10A/%10	0,25	PHB-10A/%7	0,51

## 5.2. Biyo-nanokompozit Kaplı Mermer Yüzeylerinin Karakterizasyon Sonuçları

### 5.2.1. Temas Açısı Analizi

Kaplanmamış mermer yüzeylerinin temas açısı ölçümleri mermer yüzeylerinin hidrofilik olduğunu göstermektedir. Mermer yüzeyleri PLA polimeri ve PLA bazlı nanokompozitlerle kaplandığında yüzey temas açılarını artırdığı bulunmuştur. Mermer yüzeyleri nanokompozit kaplama ile daha hidrofobik hale gelmiştir (Tablo 8). Ağırlıkça %7 silika içeren PLA nanokompozitle kaplanmış yüzeyler hariç, diğer tüm kaplanmış mermer yüzeylerinin hidrofobitesi katkı derişimi ile artmaktadır. En yüksek temas açısı değeri ise %7 lik montmorillonit eklenmiş PLA polimeriyle kaplanmış yüzeylerde belirlenmiştir. Bu sonuçlar ışığında biyopolimerlere nano kil ve silika ilavesinin, koruyucu kaplamaların temas açılarını artırdığı ve buna bağlı olarak da yüzeylerin hidrofobik özelliklerini iyileştirdiği bulunmuştur.

**Tablo 8.** Kaplanmış ve kaplanmamış mermer yüzeylerinin ortalama temas açısı değerleri

Kaplanmamış	PL A	%2 MMT eklenmiş PLA	%2 Silika eklenmiş PLA	%5 MMT eklenmiş PLA	%5 Silica eklenmiş PLA	%7 MMT eklenmiş PLA	%7 Silica eklenmiş PLA
75	98	105	106	112	113	119	101

### 5.2.2. Renk Analizi

Kaplanmış olan mermerlerin optik görünümündeki değişimleri kolorimetrik ölçümle belirlendi. Kaplanmış mermer yüzeylerindeki aynı noktalardan alınmış toplam renk farkları ( $\Delta E$ ) denklem (24) kullanılarak hesaplanmıştır. PLA Polimeri ve nano-malzeme eklenmiş PLA polimerleriyle kaplanmış mermer yüzeylerinin, kaplanmamış mermer yüzeyleriyle olan karşılaştırmalı renk analizi değerleri Tablo 9’da gösterilmiştir. %2 silika, %2 MMT ve %7 MMT kaplı mermerlerdeki renk değişimleri kaplanmamış mermerlerle karşılaştırıldıklarında renk değişimi 1’in altında bulunmuştur ( $\Delta E < 1$ ) ve bu değer renk değişimi açısından bu yüzeylerin mükemmel özellikte olduklarını göstermiştir. Silika ve montmorillonit eklenmiş polimer ile kaplanan mermerler kaplanmamış mermerlerle kıyaslandığında renk farkı  $\Delta E < 3,5$  olarak bulunmuş ve bu renk farkı aralığı geçmiş çalışmalarda işlevsel olarak kabuledilebilir bulunmuştur (Tsakalof 2007). Nano-malzeme eklenmemiş PLA ile kaplanmış yüzeylerde ise renk farkı 6,76 olarak belirlenmiştir. Bu sonuç bize biyopolimerlere nano-malzeme eklenmesinin, renk değişimini düşürdüğü ve kullanılabilirliği artırdığını göstermektedir.

**Tablo 9.** PLA polimeri ve nano-malzeme eklenmiş PLA polimerleriyle kaplanmış mermer yüzeylerinin kontrol örnekleriyle olan karşılaştırmalı renk analiz değerleri

Örnek	PLA	%2 MMT eklenmiş PLA	%2 Silika eklenmiş PLA	%5 MMT eklenmiş PLA	%5 Silica eklenmiş PLA	%7 MMT eklenmiş PLA	%7 Silica eklenmiş PLA
$\Delta E$	6,76	0,59	0,77	0,12	3,55	1,16	0,23

### 5.2.3. Kılcal Su Absorpsiyonu

Kaplanmamış ve kaplanmış olan mermerlerin kılcal su absorpsiyonundaki düşüş yüzdeleri denklem (25) kullanılarak hesaplandı. Kaplanmış mermerlerin kılcal su absorpsiyonu, kaplanmamış mermerlerle kıyaslandığında, elde edilen kılcal su absorpsiyonundaki düşüş yüzdeleri (KSAD %) Tablo 10’da gösterilmiştir .

**Tablo 10.** Kaplanmış mermerlerdeki kılcal su absorpsiyonundaki düşüş yüzdeleri (KSAD %)

Örnek	PLA	%2 MMT eklenmiş PLA	%2 Silika eklenmiş PLA	%5 MMT eklenmiş PLA	%5 Silika eklenmiş PLA	%7 MMT eklenmiş PLA	%7 Silika eklenmiş PLA
KSAD (%)	51.8	72.7	66.4	58.2	61.8	74.5	56.4

İdeal bir koruyucu kaplamanın kılcal su absorpsiyonunu düşürmesi beklenmektedir. Silika ilave edilmiş PLA nanokompozitleri ile kaplanmış mermerlerde en yüksek düşüş yüzdesi %2 lik derişimde belirlenmiştir. Ayrıca silika derişim yüzdesi arttıkça bu düşüş azalmıştır. Montmorilonit ilave edilmiş PLA polimeriyle kaplanmış mermerlerde ise en yüksek düşüş yüzdesi %7 montmorillonit içeren PLA nanokompozitleri ile kaplanmış yüzeylerde belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre kılcal su absorpsiyonu en fazla azaltan nano-malzemenin montmorillonit olduğu görülmüştür. Ayrıca, PLA nanokompozitlerle ile kaplanan mermerlerin kılcal su absorpsiyonundaki düşüş yüzdelerinin PLA polimeri ile kaplanan mermerlerden daha yüksek olduğu belirlenmiş olup, nano-malzemelerin mermer yüzeylerindeki polimer kaplamaların koruyuculuk özelliklerini daha da artırdığı belirlenmiştir.

#### 5.2.4. Su Buharı Geçirgenliği

Daha önce 3.5.1.3 bölümünde de belirtildiği üzere kaplanmamış ve kaplanmış olan mermerler su dolu PVC kaplarının üzerinde askıda kalacak şekilde, 30 °C ve % 25 bağıl neme ayarlanmış olan nemlendirme kabine yerleştirilerek düzenli bir zaman aralığında tartıma tabii tutuldular. Günlük tartım işlemlerine, ağırlık düşüşü ( $\Delta M_i$  ve  $\Delta M_{i-1}$ ) sabit bir değere varıncaya kadar (<%5) devam edildi. Kaplanmış mermerlerdeki su buharı geçirgenliği izlenerek düşüş yüzdesi Tablo 11’ de gösterilmiştir.

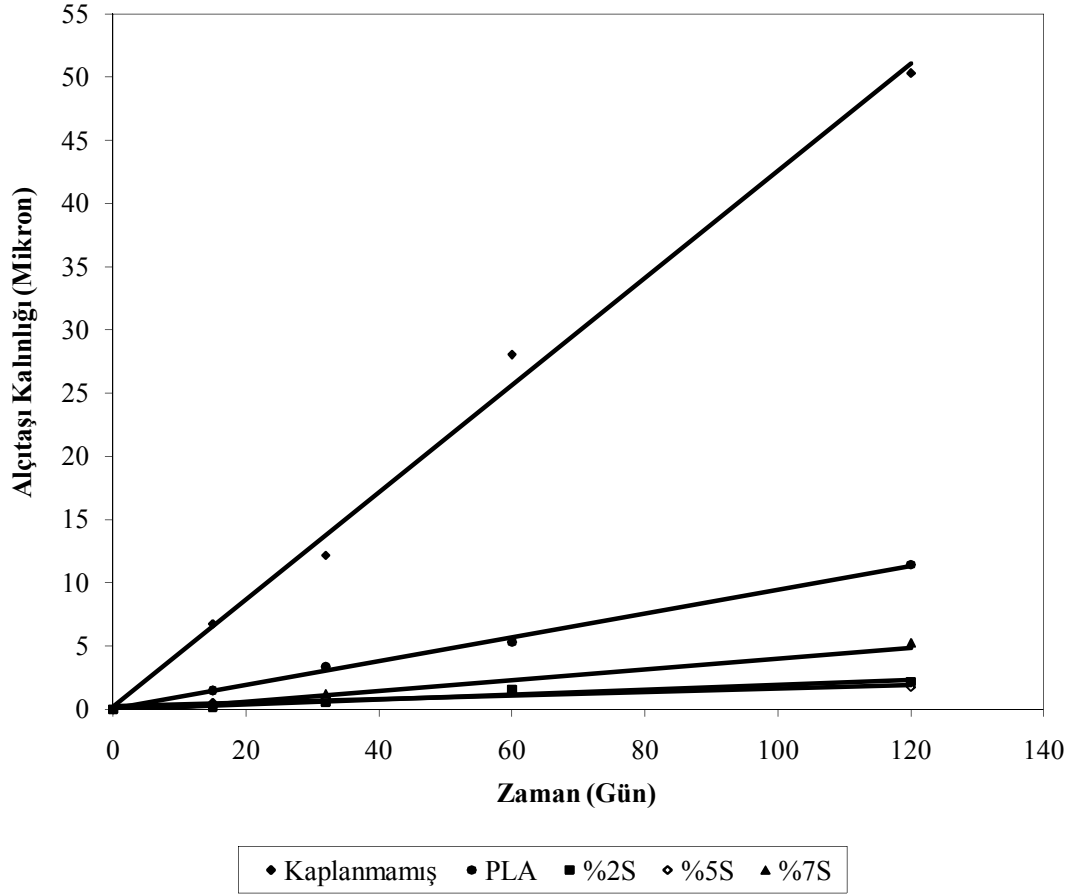
**Tablo 11.** Kaplanmış mermerlerdeki su buharı geçirgenliği düşüş yüzdesi (SBGD %)

Örnek	PLA	%2 MMT eklenmiş PLA	%2 Silika eklenmiş PLA	%5 MMT eklenmiş PLA	%5 Silika eklenmiş PLA	%7 MMT eklenmiş PLA	%7 Silika eklenmiş PLA
SBGD (%)	5.5	10,4	30,9	21,8	25,8	29,4	27,1

Bu düşüş yüzdesinin artması, yüzeyin kaplama malzemesi ile kaplanması ile su buharı sorpsiyonunu düştüğü anlamına gelmektedir. Kaplı mermerlerin su buharı geçirgenlikleri kaplanmamış mermerlerle kıyaslandığında, %2'lik derişimdeki silika ve %7 derişimdeki montmorillonit ilave edilmiş PLA nanokompozitleri ile kaplanan mermer yüzeylerinde en düşük su buharı geçirgenliği elde edilmiştir. PLA bazlı nanokompozitlerle kaplanan mermerlerin su buharı geçirgenliği düşüş yüzdeleri PLA polimeri ile kaplanan mermerlerden daha yüksek olduğu bulunmuş ve nano katkı ilavesi ile polimer kaplamaların mermerin koruyuculuk özelliklerini daha da artırdığı belirlenmiştir. Benzer sonuçlar literatürde sentetik polimer/silika kompoziti ile hazırlanan yüzey kaplama malzemesi ile de elde edilmiştir. Artan nano partikül kompozisyonlarda geçirgenliğin %2 ağırlık/hacim oranında % 40 oranında iyileşme elde edildiği belirtilmiştir (Manoudis, 2009).

### **5.3. Biyo-nanokompozitlerle Kaplı Mermer Yüzeylerinin Sülfonasyon Reaksiyonundan Korunma Etkisi**

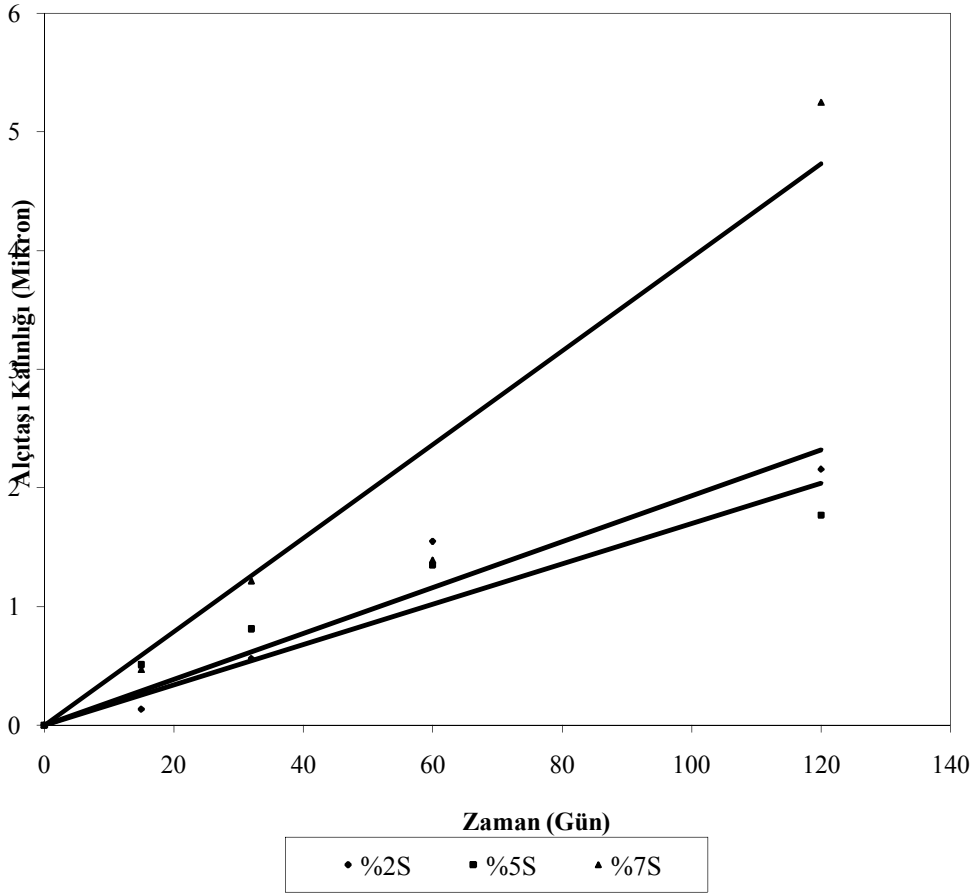
Sülfonasyon deneylerinde %2, %5 ve %7 kil (montmorillonit) ve fumed silika eklenmiş PLA-nanokompozitleri ve PLA biyopolimeri ile kaplanmış ve kaplanmamış mermer plakalar reaksiyon odasında 15, 32, 60 ve 120 gün zaman aralıklarında reaksiyona tutulmuşlardır. Kaplanmış ve kaplanmamış kontrol mermerleri yüzeylerindeki alçıtaşı kalınlıkları ve miktarları karşılaştırılmalı olarak Şekil 27-31'de gösterilmiştir. PLA biyopolimeri ile kaplanmış mermer yüzeylerindeki alçıtaşı kalınlıkları kaplanmamış kontrol mermerleriyle karşılaştırıldığında, PLA biyopolimerinin sağladığı koruma özelliği açık bir biçimde görülmektedir. Ayrıca 120 günlük SO<sub>2</sub>-kalsit reaksiyonu sonrasında, kaplanmamış mermer yüzeylerinde oluşan alçıtaşı kalınlığı PLA kaplanmış mermer yüzeylerinde oluşan alçıtaşı kalınlığının neredeyse 5 katıdır (Şekil 27). Aynı zamanda Şekil 28 farklı derişimlerde silika nano malzeme eklenmesinin biyo-polimerlerin koruyuculuk özelliklerini nasıl etkilediği de göstermektedir. Silika eklenmiş PLA-nanokompozit polimeri kaplamaların koruyuculuk özellikleri kaplanmamış kontrol mermerleriyle ve PLA biyopolimeri ile kaplanmış mermerlerle karşılaştırıldığında bu biyo-nanokompozitlerin muazzam bir koruma sağladıkları açıkça görülmektedir (Şekil 27 Silika katkının kullanımı biyopolimerlerin koruyuculuğunu neredeyse 4-5 kat artırmıştır. Biyopolimer kaplanmış mermerlerin, kaplanmamış mermerlere oranla 5 kat koruyuculuğu artırdığı gözönünde bulundurulursa, silika biyo-nanokompozit kaplama malzemesinin gösterdiği yüksek koruma açıkça görülmektedir (Şekil 27).



**Şekil 27.** 120 günlük SO<sub>2</sub>-kalsit reaksiyonu sonunda silika (S) eklenmiş PLA bazlı nanokompozitlerin kontrol örnekleriyle yüzeyde oluşan alçıtaşı kalınlıklarının zamana bağlı değişimi.

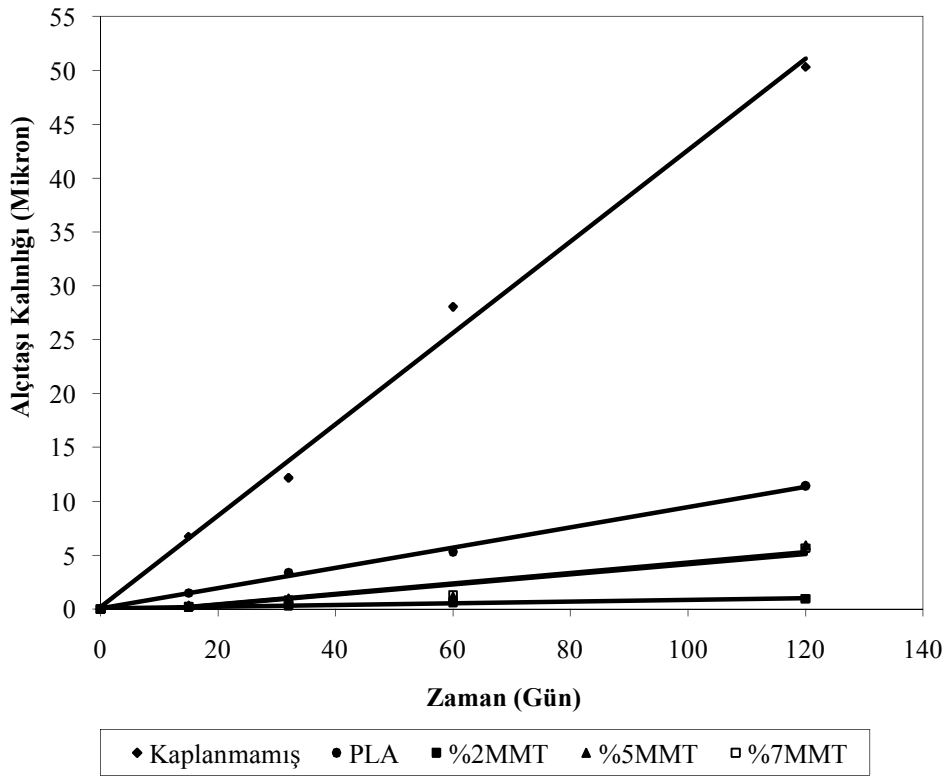
Silika ilave edilmiş biyo-nanokompozit kaplanmış mermerler kendi aralarında kıyaslandığında ise 120 günlük SO<sub>2</sub>-kalsit reaksiyonu sonunda %5 ve %2 silika eklenmiş biyo-nanokompozit polimerlerin neredeyse birbirlerine yakın koruma sağladıkları görülmektedir. Fakat 120 günlük SO<sub>2</sub>-kalsit reaksiyonu sonunda, %7 silika eklenmiş PLA-nanokompoziti ile kaplanmış mermer yüzeylerinde oluşan alçıtaşı miktarının %5 ve %2 silika derişimine sahip olan kaplamalı yüzeylerden daha fazla olduğu belirlenmiş ve buna bağlı olarak da koruyuculuk özelliklerinin daha düşük olduğu gözlenmiştir (Şekil 28).





**Şekil 28.** 120 günlük SO<sub>2</sub>-kalsit reaksiyonu sonunda silika PLA bazlı nanokompozitlerin kontrol örnekleriyle yüzeyde oluşan alçıtaşı kalınlıklarının zaman bağlı değişimi.

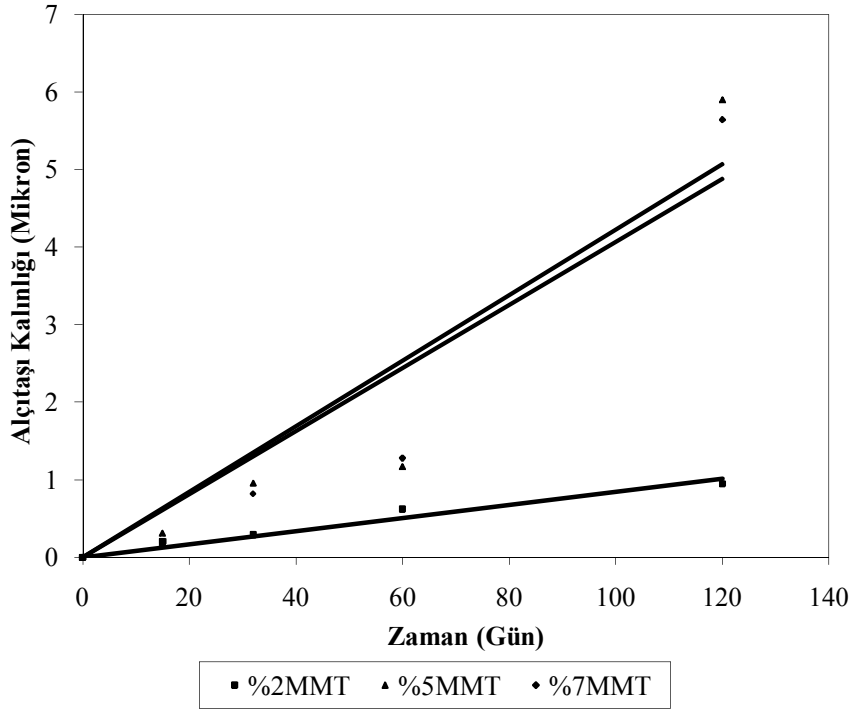
120 gün SO<sub>2</sub>-kalsit reaksiyonu sonucunda, %2, %5 ve %7 kil (montmorillonit) eklenmiş PLA nanokompozitlerle kaplanmış mermer yüzeylerinde oluşan alçı taşı kalınlıklarının PLA biyopolimeri ile kaplanmış ve kaplanmamış kontrol mermerleri yüzeylerindeki alçıtaşı kalınlıklarıyla karşılaştırıldığı grafik ise Şekil 29 de gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere, kil ilavesinin aynen silika nanokompozitlerinde olduğu gibi mermer yüzeylerinde koruyuculuk etkisi 4-5 kat artırmıştır. Biyopolimer kaplanmış mermerlerin kaplanmamış mermerlere oranla 5 kat koruyuculuğu iyileştirdiği gözönünde bulundurulursa, kil biyokompozit kaplama malzemesinin gösterdiği yüksek koruma açıkça görülmektedir (Şekil 29).



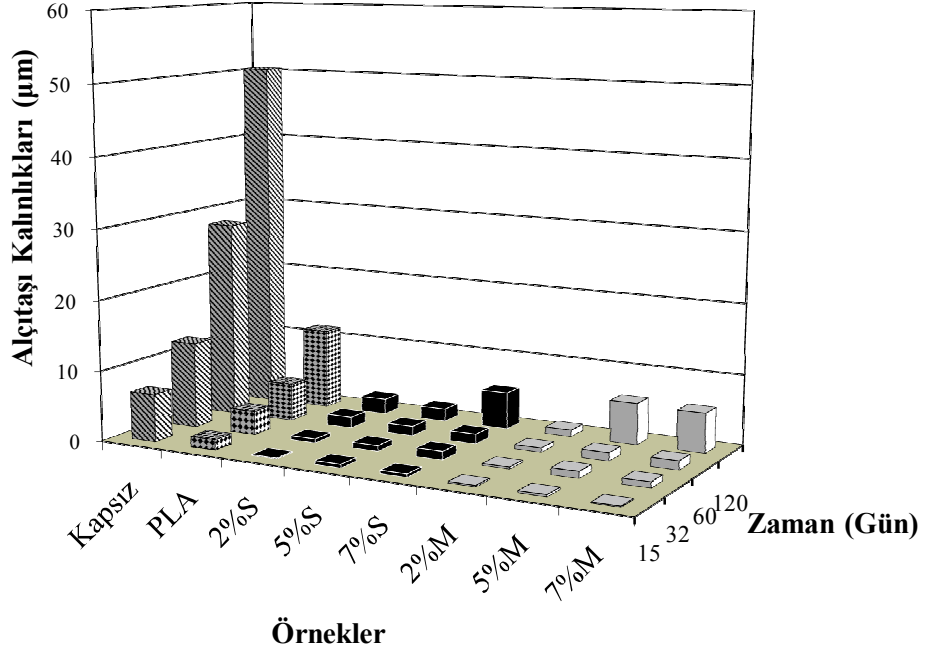
**Şekil 29.** 120 günlük SO<sub>2</sub>-kalsit reaksiyonu sonunda kil (MMT) PLA bazlı nanokompozitlerin kontrol örnekleriyle yüzeyde oluşan alçıtışı kalınlıklarının zamana bağlı değişimi.

Kil nano malzemesi eklenmiş biyo-nanokompozit polimeri ile kaplanmış mermerler kendi aralarında kıyaslandığında ise 120 günlük SO<sub>2</sub>-kalsit reaksiyonu sonunda %5 ve %7 kil eklenmiş biyo-nanokompozitleri neredeyse birbirlerine yakın koruma sağladıkları görülmektedir. Fakat 120 günlük SO<sub>2</sub>-kalsit reaksiyonu sonunda, %2 kil eklenmiş biyo-nanokompoziti ile kaplanmış mermer yüzeylerinde oluşan alçıtışı miktarının %5 ve %7 den daha az olduğu belirlenmiş ve buna bağlı olarak da koruyuculuk özelliklerinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir (Şekil 30).

Tüm çalışmalara genel bir bakış açısı sağlaması açısından, 120 günlük SO<sub>2</sub>-kalsit reaksiyonu sonunda PLA kaplı mermer yüzeylerinde oluşan alçıtışı kalınlığının, %2, %5 ve %7 kil (montmorillonit) ve silika eklenmiş PLA nanokompozitleri ile kaplanmış mermer yüzeylerindeki alçıtışı kalınlıklarıyla karşılaştırılması Şekil 31’ de gösterilmiştir. Literatürde silika ve kil benzeri nano malzemelerin polimerlerin mekanik ve kimyasal özelliklerini artırdığı ve buna bağlı olarak kaplama malzemesinin koruyuculuk özelliklerinin arttığı yapılan çalışmalarda belirlenmiştir (Manoudis 2007, Christopher 2008).

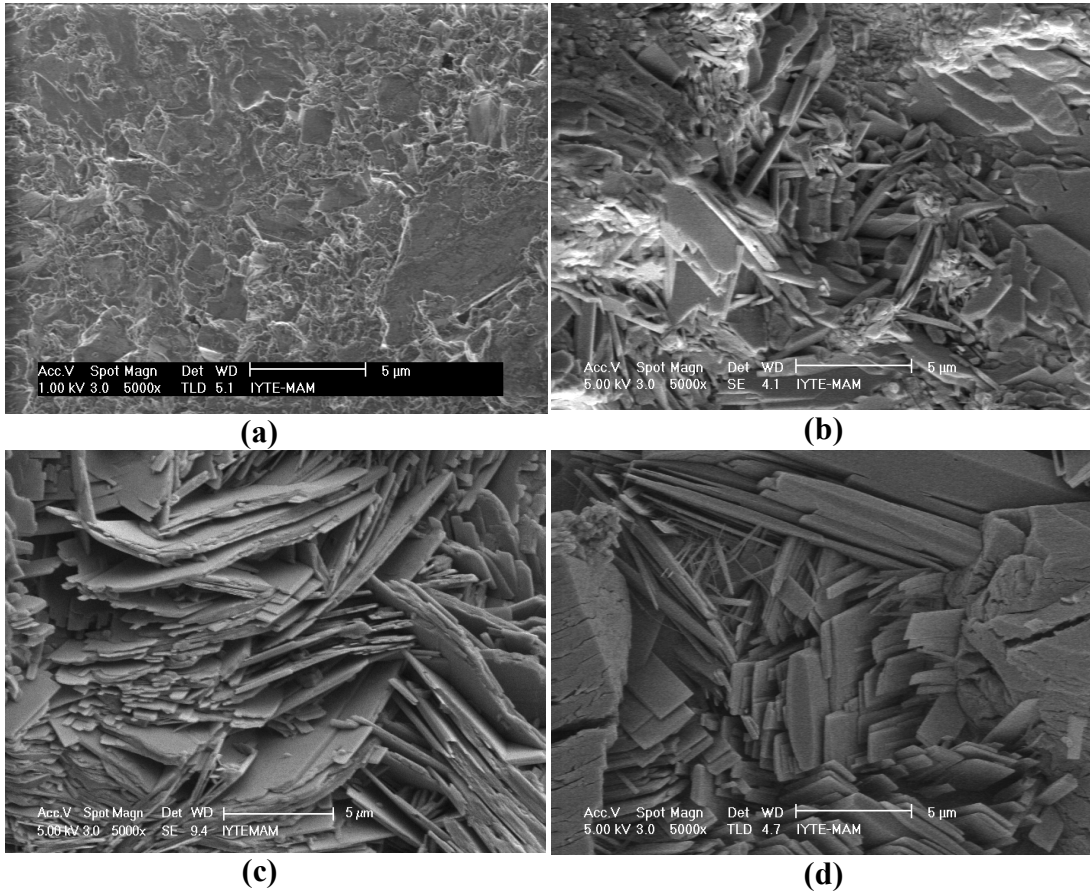


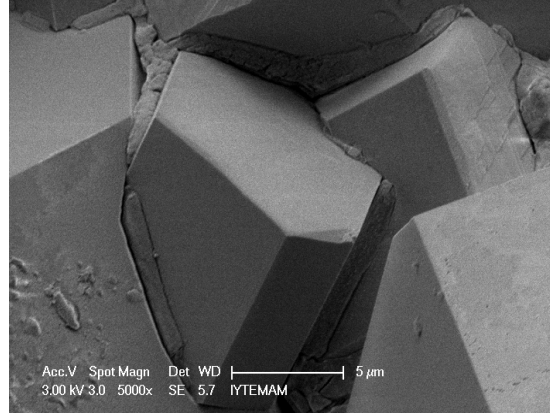
**Şekil 30.** 120 günlük SO<sub>2</sub>-kalsit reaksiyonu sonunda kil (MMT) PLA bazlı nanokompozitlerin kontrol örnekleriyle yüzeyde oluşan alçıtaşı kalınlıklarının zamana bağlı değişimi.



**Şekil 31.** 120 günlük SO<sub>2</sub>-kalsit reaksiyonu sonunda kil (MMT) ve silika eklenmiş PLA bazlı nanokompozitlerin kontrol örnekleriyle yüzeyde oluşan alçıtaşı kalınlıklarının zamana bağlı değişimi

PLA biyopolimeri, silika ve kil eklenmiş biyo-nano kompozitleri ile kaplanmış ve kaplanmamış mermer yüzeyleri, SO<sub>2</sub> ile reaksiyona girmeden ve girdikten sonra Philips XL-30-SFEG model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. SEM ile yapılan çalışmalarda yüzeyde oluşan sülfonasyon ürünlerinin morfolojileri, SO<sub>2</sub>-mermer reaksiyonunun nasıl geliştiği, yüzeyin mikroyapısı ve polimer yüzeylerinde oluşan bozulmalar belirlenmiştir. SO<sub>2</sub> ile reaksiyona girmeden önceki ve reaksiyona girdikten 15, 32, 60 ve 120 gün sonraki kaplanmamış mermer örneklerinin SEM görüntüleri Şekil 32'de gösterilmiştir. Reaksiyona girmemiş ve düzgün bir şekilde kesilen ve parlatılan mermer yüzeylerindeki düzgün kalsit kristalleri Şekil 32.a' da açıkça görülmektedir. 15, 32, 60 ve 120 günlük SO<sub>2</sub>-kalsit reaksiyonu sonucunda ise mermer yüzeylerindeki kalsit kristallerinin nasıl bozunduğu ve bozunma ürünü olan alçıtaşı kristallerinin nasıl oluştuğu Şekil 32.b, c, d ve e'de görülmektedir. Alçı taşı kristallerinin zamana bağlı değişimi 5000'lik büyütmede çok açık bir şekilde gözlenmiştir (Şekil 32). Benzer kristal yapıları geçmiş yıllarda yapılan koruma çalışmalarında belirlenmiştir (Gauri 1999, Boke 2002, Ocak 2009).





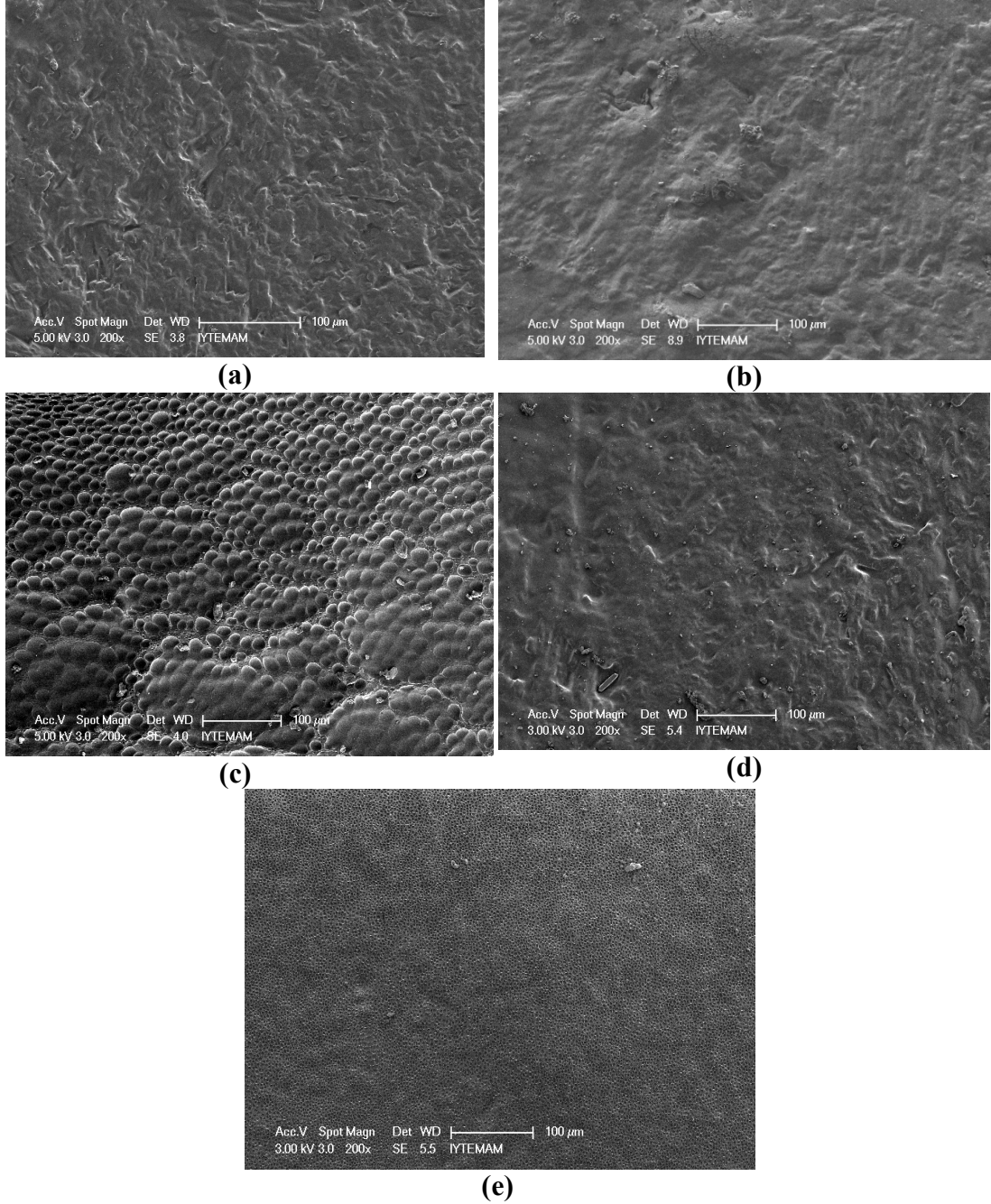
(e)

**Şekil 32.** SO<sub>2</sub> ile reaksiyona girmeden önceki (a) ve reaksiyona girdikten 15 gün (b), 32 gün (c), 60 gün (d) ve 120 gün (e) sonraki kaplanmamış mermer örneklerinin SEM görüntüleri (5000 büyütme)

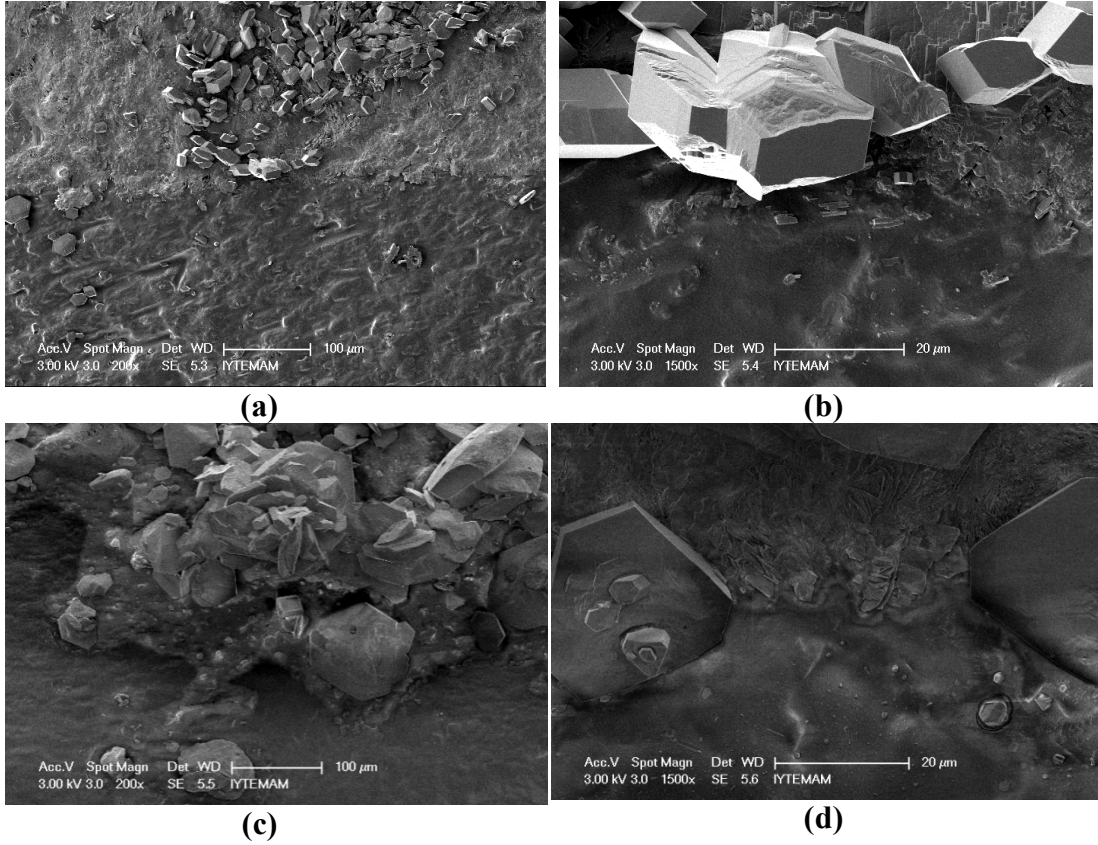
SO<sub>2</sub> ile reaksiyona girmemiş ve reaksiyona girdikten 15, 32, 60 ve 120 gün sonraki PLA biyopolimeri, %2, %5 ve %7 PLA/Silika ve PLA/MMT biyo-nano kompozit polimerleri ile kaplanmış mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri (5000 büyütme) Şekil 33, 35, 37, 39, 41, 43 ve 45 de gösterilmiştir. Bir mermer bloğun 60 gün ve 120 gün SO<sub>2</sub> ile reaksiyona girdikten sonraki , PLA polimeri, PLA/Silika ve PLA/MMT biyo-nano kompozitle kaplı olan (alt kısım) ve kaplı olmayan (üst kısım) mermer yüzeylerinde gözlenen alçıtaşı oluşumlarının SEM görüntüleri ise Şekil 34 36, 38, 40, 42, 44, 46' da gösterilmiştir. Yarı kaplı mermer yüzeylerindeki SEM görüntüleri kaplı ve kapsız yüzeyler arasındaki alçıtaşı oluşum farkını aynı yüzeyde göstermesi bakımından önemlidir.

Şekil 33.a dan görüldüğü üzere, mermer yüzeylerinin homojen bir biçimde PLA biyopolimerleriyle kaplanmıştır. 15 ve 32 gün sonunda biyopolimer yüzeyinde herhangi bir bozunma belirtisi görülmemiştir (Şekil 33.b, c) ama 60 ve 120 gün sonunda biyopolimerin bazı kısımlarında çok küçük bozunma ürünleri belirlenmiştir (Şekil 33.d, e). Bu çalışmada ayrıca mermer yüzeylerindeki koruyucu malzemenin koruma özellikleri, yarı kaplanmış mermer yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüleriyle de araştırılmıştır. Mermer bloğun 60 ve 120 gün SO<sub>2</sub> ile reaksiyona girdikten sonra ki, PLA biyopolimeri ile kaplı olan ve olmayan (yarı kaplı) kısımlarında gözlenen alçıtaşı oluşumlarının SEM görüntüleri Şekil 9'da gösterilmiştir. Bu SEM görüntülerinde alt kısım PLA ile kaplanmış kısım üst taraf ise kaplanmamış kısımdır. Şekil 34. a, b, c ve d'den görüldüğü üzere, 60 ve 120 gün sonunda

biyopolimer kaplanmamış kısımlarda prizmatik büyük alçıtaşı kristalleri gözlemlenmeye başlamıştır. Aynı zamanda kaplanmış yüzeylerde çok az miktarda sülfatlanma ürünleri oluşmaya başlamıştır. Benzer durum Ocak vd. (2009) çalışmasında da gözlenmesine rağmen alçıtaşı kalınlık miktarlarında hesaplanan değerler nanopatikül eklenmişlerde yaklaşık 10 kat daha düşük olarak gerçekleşmektedir.

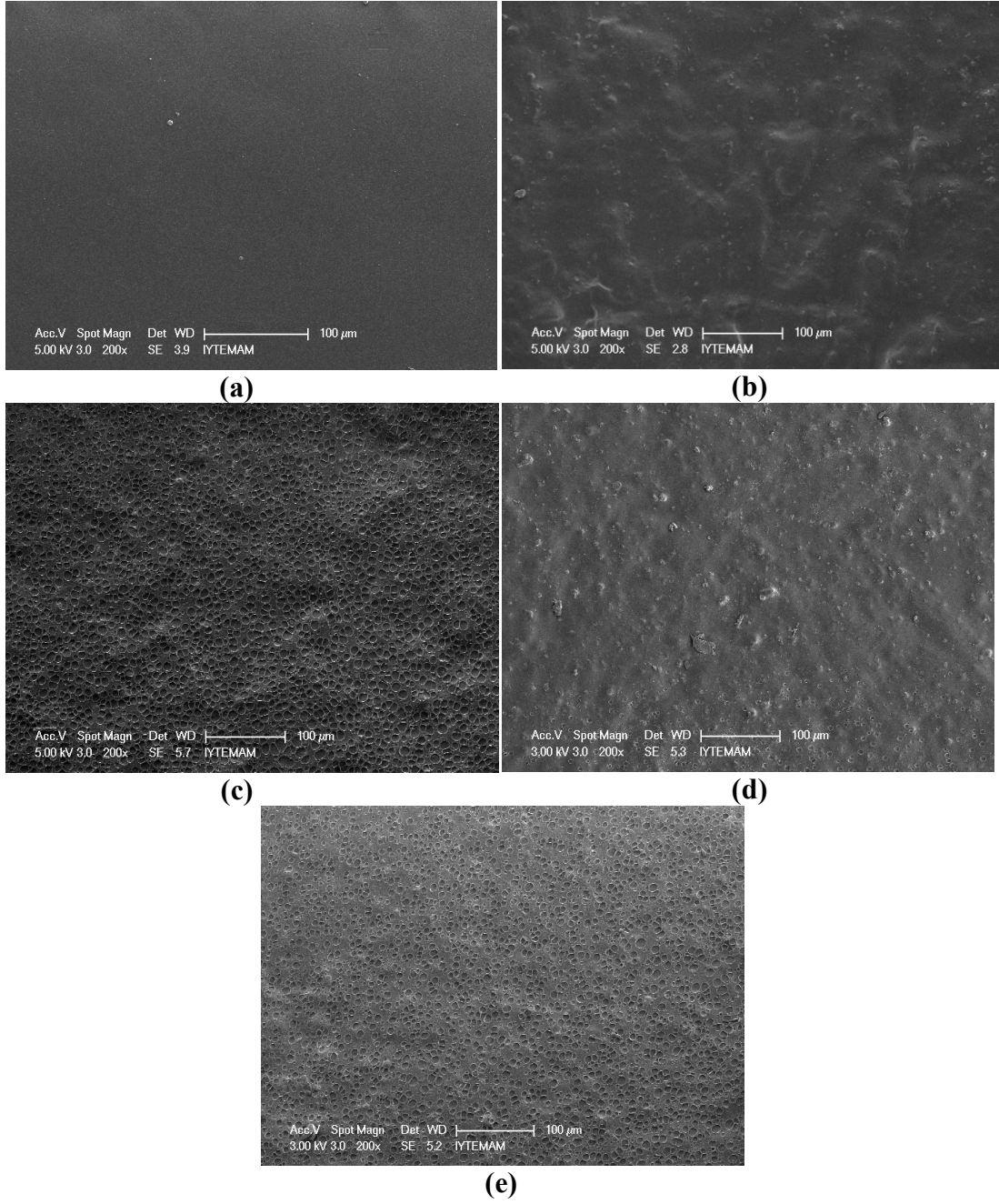


**Şekil 33.** SO<sub>2</sub> ile reaksiyona girmeden önceki (a) ve reaksiyona girdikten 15 gün (b), 32 gün (c), 60 gün (d) ve 120 gün (e) sonraki PLA biyopolimeri ile kaplanmış mermer örneklerinin SEM görüntüleri (5000 büyütme)



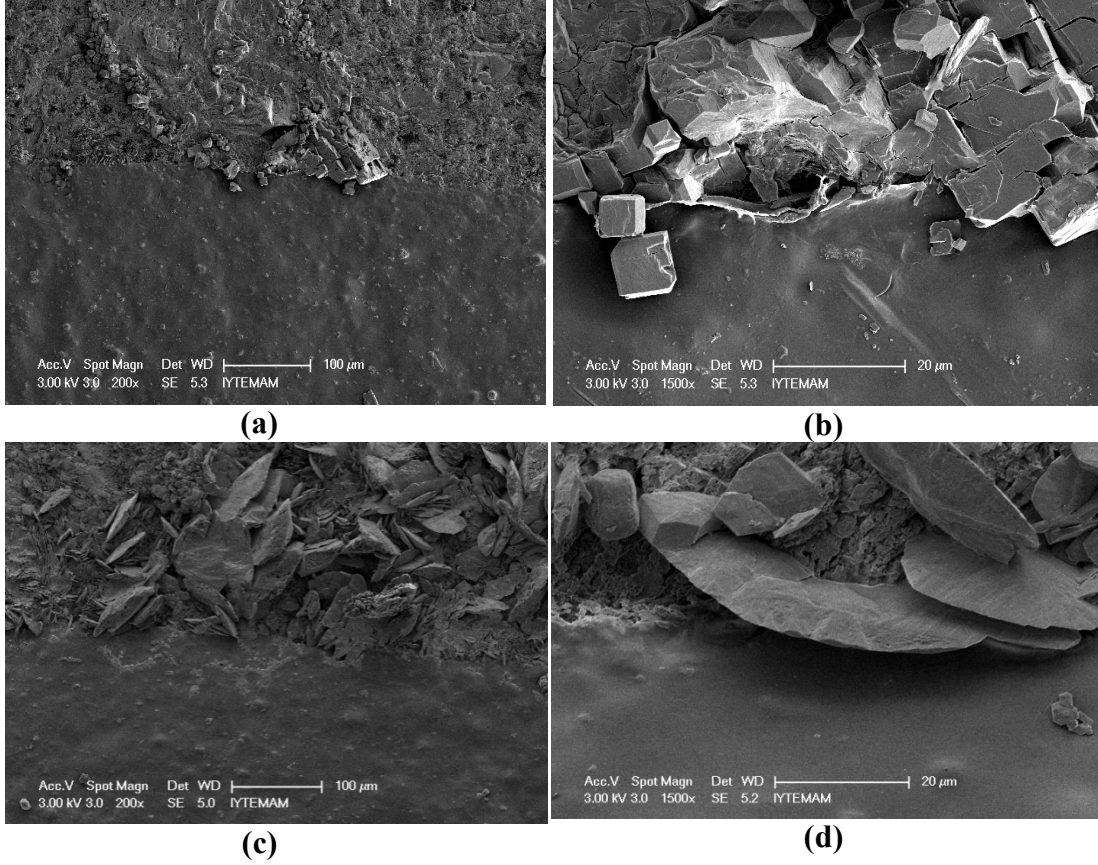
**Şekil 34.** Bir mermer blokun 60 gün (a, b) ve 120 gün (c, d) SO<sub>2</sub> ile reaksiyona girdikten sonar ki, PLA biyopolimeri kaplı olan (alt kısım) ve kaplı olmayan (üst kısım) gözlenen alçıtaşı oluşumlarının SEM görüntüleri.

SO<sub>2</sub> ile reaksiyona girmeden önce ve reaksiyona girdikten 15, 32, 60 ve 120. günler sonunda, %2 PLA/Silika biyo-nano kompoziti ile kaplanmış mermer örneklerinin SEM görüntüleri ise Şekil 35 ve 36'de gösterilmiştir. Reaksiyona girmemiş mermer yüzeylerin homojen bir şekilde %2 PLA/Silika nanokompoziti ile kaplandığı Şekil 35.a'da görülmektedir, ayrıca 15, 32, 60 ve 120 gün sonrasında polimer yüzeylerinde herhangi bir bozunma, yırtılma veya sülfatlanma ürünlerinin oluşumu belirlenmemiştir (Şekil 35.b, c, d ve e). Mermer bloğun 60 ve 120 gün SO<sub>2</sub> ile reaksiyona girdikten sonra ki, %2 PLA/Silika nanokompoziti ile kaplı olan (alt kısım) ve olmayan (üst kısım) bölümlerinde gözlenen alçı oluşumlarının SEM görüntüleri Şekil 35'de verilmiştir. Şekil 36 a, b, c ve d' den görüldüğü üzere, biyopolimer kaplanmamış kısımlarda büyük alçıtaşı kristallerinin oluşmasına rağmen kaplı kısımlarda büyük alçıtaşı kristalleri oluşumu gözlemlenmemiş ve biyo-nanokompozit kaplamanın nasıl etkin bir koruma sağladığı belirlenmiştir.



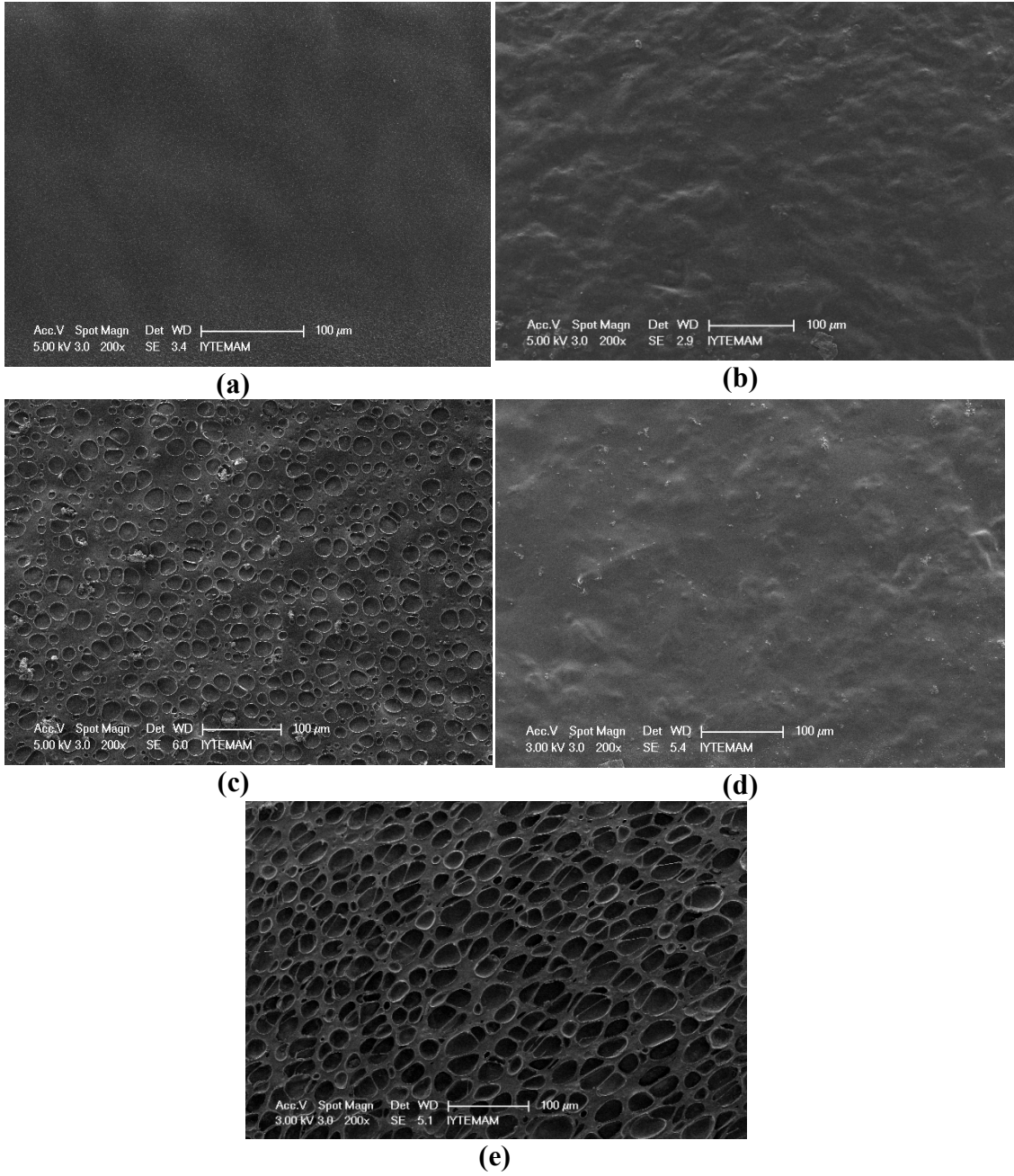
**Şekil 35.** SO<sub>2</sub> ile reaksiyona girmeden önceki (a) ve reaksiyona girdikten 15 gün (b), 32 gün (c), 60 gün (d) ve 120 gün (e) sonraki %2 PLA/Silika biyo-nano kompoziti ile kaplanmış mermer örneklerinin SEM görüntüleri (5000 büyütme)



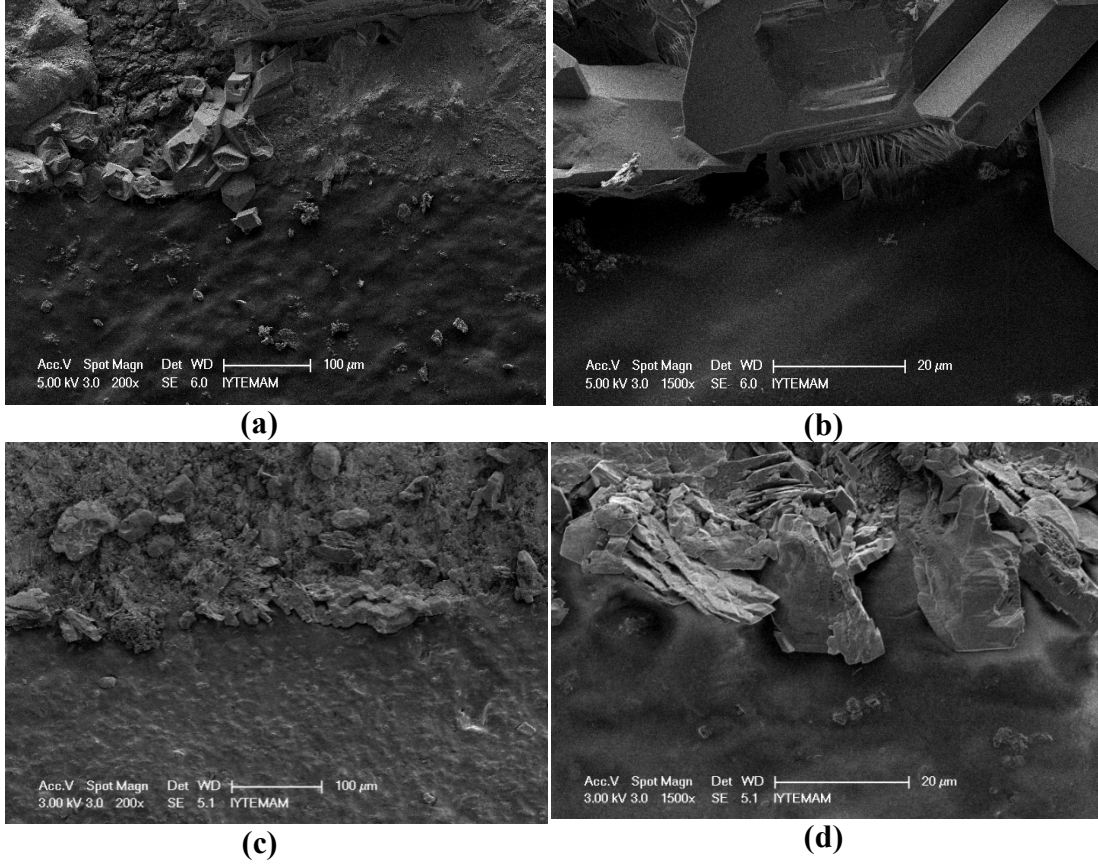


**Şekil 36.** Bir mermer bloğunun 60 (a, b) ve 120 günlük (c, d) SO<sub>2</sub> ile reaksiyona girdikten sonra ki, %2 PLA/Silika nano-biyo kompoziti ile kaplı olan ve olmayan kısımlarında gözlenen alçı oluşumlarının SEM görüntüleri

Reaksiyona girmemiş ve 15, 32, 60 ve 120 gün SO<sub>2</sub> ile reaksiyona girmiş % 5 PLA/Silika biyo-nano kompoziti ile kaplanmış mermer örneklerinin SEM görüntüleri ise Şekil 37 ve 38'de gösterilmiştir. Reaksiyona girmemiş mermer yüzeylerinin homojen bir şekilde % 5 PLA/Silika nanokompoziti ile kaplandığı Şekil 37.a'da görülmektedir, ayrıca 15, 32, 60 ve 120 gün sonrasında polimer yüzeylerinde herhangi bir bozunma, yırtılma veya bozunma ürünü oluşumu belirlenmemiştir (Şekil 37 b, c, d ve e). Mermer bloğun 60 ve 120 gün SO<sub>2</sub> ile reaksiyona girdikten sonar ki, % 5 PLA/Silika biyo-nano kompoziti ile kaplı olan (alt kısım) ve olmayan (üst kısım) bölümlerinde gözlenen alçı oluşumlarının SEM görüntüleri Şekil 38'de verilmiştir. Şekil 38 a, b, c ve d'den görüldüğü üzere, aynen % 2 silika eklenmiş biyo-nanokompozit kaplı mermerlerde olduğu gibi biyopolimer kaplanmamış kısımlarda büyük alçıtaş kristallerinin oluşmasına rağmen kaplı kısımlarda büyük alçıtaş kristalleri oluşumu gözlemlenmemiştir.

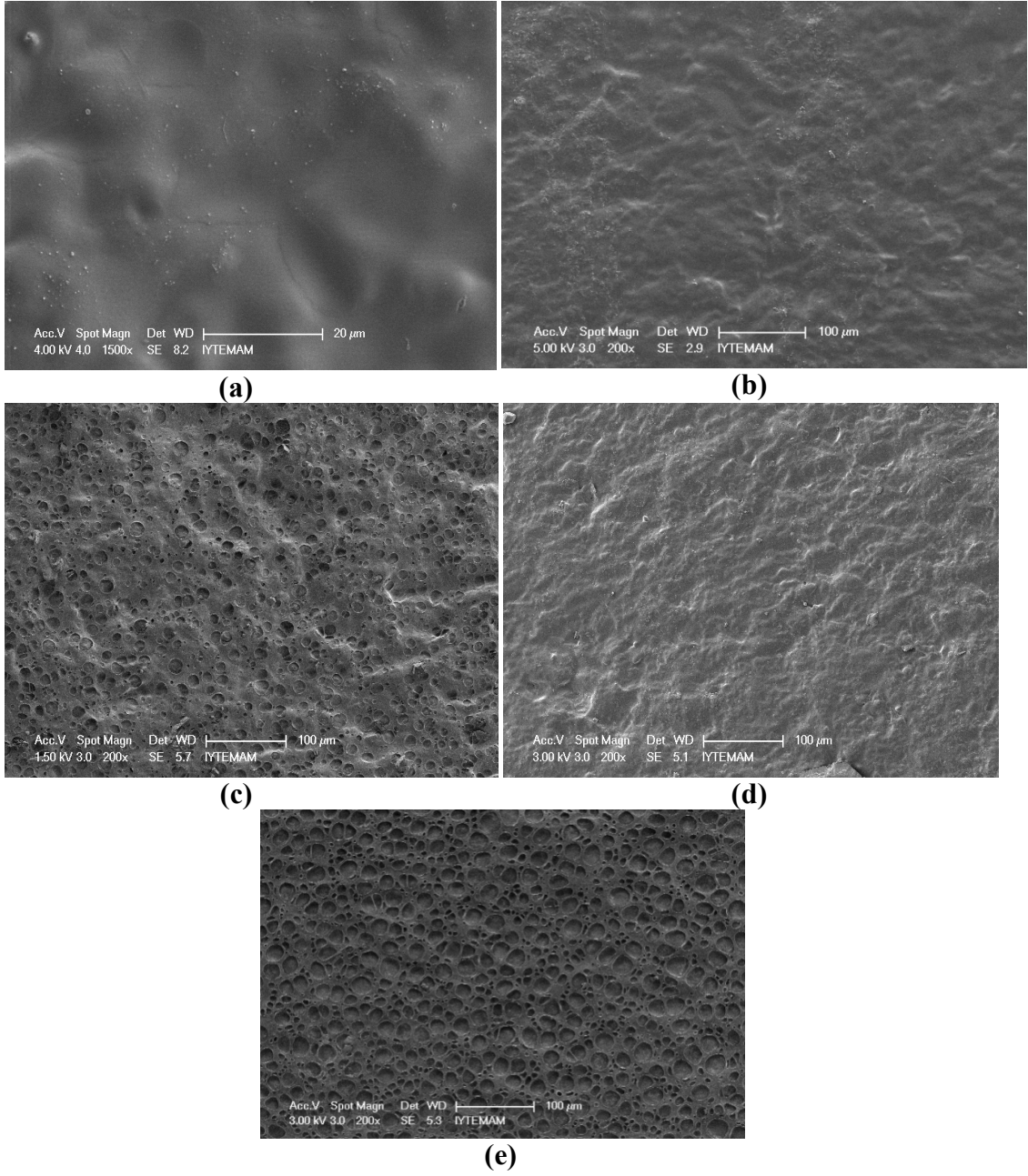


**Şekil 37.** SO<sub>2</sub> ile reaksiyona girmeden önceki (a) ve reaksiyona girdikten 15 gün (b), 32 gün (c), 60 gün (d) ve 120 gün (e) sonraki %5 PLA/Silika biyo-nano kompoziti ile kaplanmış mermer örneklerinin SEM görüntüleri (5000 büyütme)

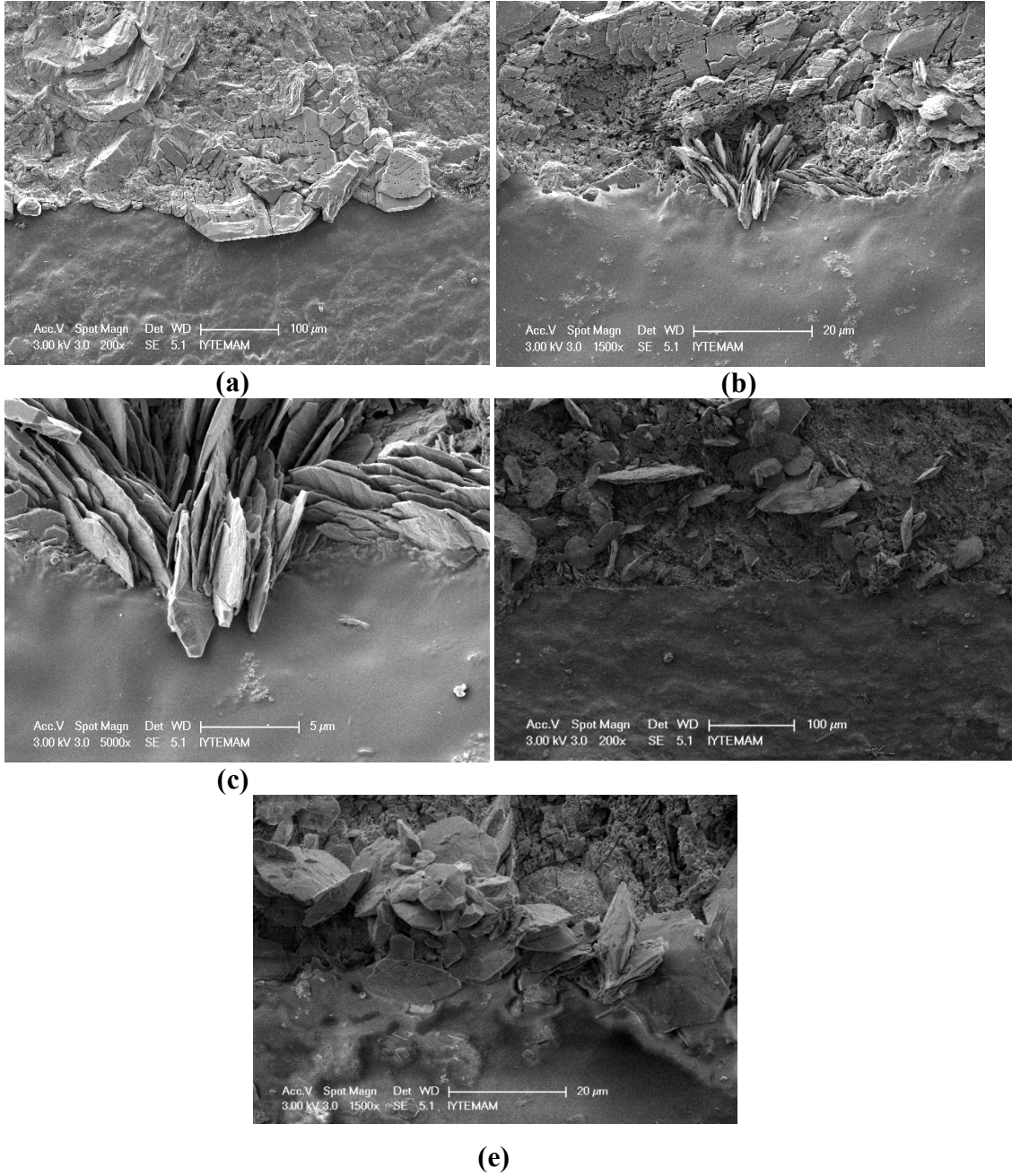


**Şekil 38.** Bir mermer blokun 60 (a, b) ve 120 gün (c, d) SO<sub>2</sub> ile reaksiyona girdikten sonar ki, %5 PLA/Silika nano-biyo kompoziti ile kaplı olan ve olmayan kısımlarında gözlenen alçı oluşumlarının SEM görüntüleri

SO<sub>2</sub> ile reaksiyona girmeden önce ve reaksiyona girdikten 15, 32, 60 ve 120. günler sonunda, % 7 PLA/Silika biyo-nano kompoziti ile kaplanmış mermer örneklerinin (Şekil 39) ve yarı kaplı mermer yüzeylerinin (Şekil 40) SEM görüntüleri aşağıda gösterilmiştir. %7 PLA/Silika-nanokompozit kaplı mermer yüzeylerinde herhangi bir bozulma belirtisi görülmemiş ayrıca yarı kaplı mermer yüzeylerinden görüldüğü üzere, kaplanmamış kısımlarda sülfatlanma ürünleri oluşmasına rağmen kaplanmış kısımlarda bu ürünler görünmemektedir. Bu sonuçlar ışığında, silika eklenmiş biyo-nanokompozit polimer kaplamaların SO<sub>2</sub>-kalsit reaksiyonunu azalttığı belirlenmiştir, ayrıca bu SEM görüntüleri alçıtaşı kalınlıklarını gösteren Şekil 27-31'le uyum göstermektedir.



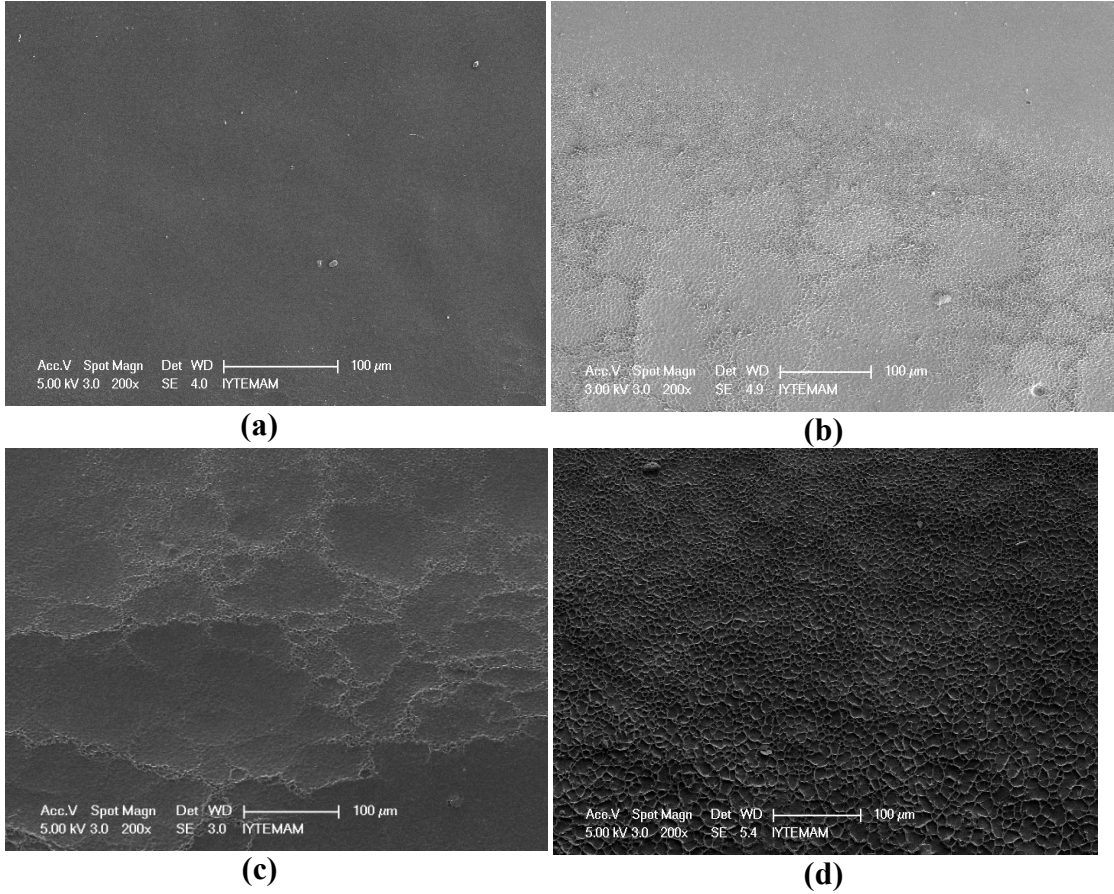
**Şekil 39.** SO<sub>2</sub> ile reaksiyona girmeden önceki (a) ve reaksiyona girdikten 15 gün (b), 32 gün (c), 60 gün (d) ve 120 gün (e) sonraki %7 PLA/Silika biyo-nano kompoziti ile kaplanmış mermer örneklerinin SEM görüntüleri (5000 büyütme)

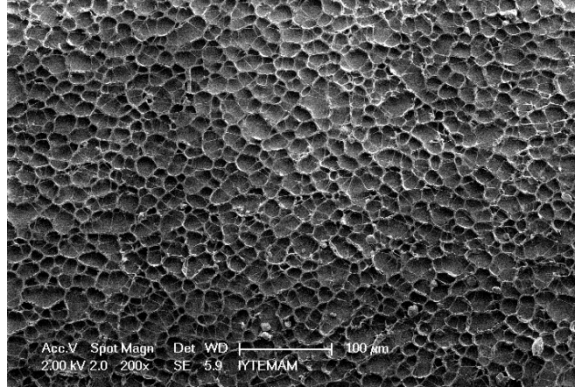


**Şekil 40.** Bir mermer blokun 60 (a-c) ve 120 gün (d, e) SO<sub>2</sub> ile reaksiyona girdikten sonar ki, %7 PLA/Silika nano-biyo kompoziti ile kaplı olan ve olmayan kısımlarında gözlenen alçı oluşumlarının SEM görüntüleri

Bir diğer kullanılan nano malzeme olan kilin (montmorillonit (MMT)) mermer üzerindeki koruyucuk etkisini öğrenmek için % 2, 5 ve 7 kil eklenmiş kompozit polimer ile kaplanmış yüzeylerin SEM görüntüleri incelendi. %2 PLA/MMT biyo-nano kompoziti ile kaplanmış

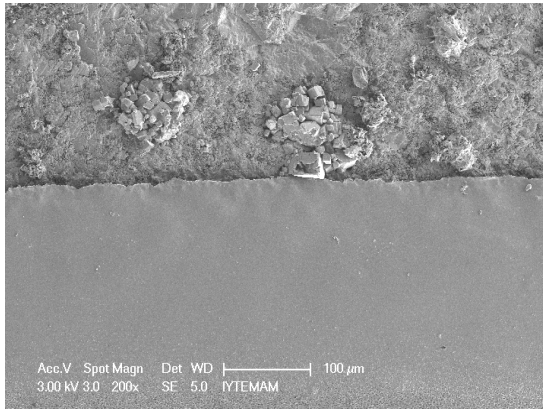
mermer örneklerinin, SO<sub>2</sub> ile reaksiyona girmeden önceki, reaksiyona girdikten 15, 32, 60 ve 120 gün sonraki (Şekil 41) ve yarı kaplı mermer yüzeyinde oluşan sülfatlanma ürünlerinin (Şekil 42) SEM görüntüleri aşağıda gösterilmiştir. Bu görüntülerden, aynen silika eklenmiş yüzeylerde olduğu gibi kil nano kompozit eklenmiş yüzeylerde herhangi bir bozunma belirtisi tesbit edilmedi ve yarı kaplı mermer yüzeylerinden görüldüğü üzere çok iyi koruyuculuk özellikleri gösterdikleri belirlenmiştir. Aynı şekilde %5 ve %7 PLA/MMT biyo-nano kompozit mermer yüzeylerinde sülfatlanma ürünleri ve bozunma belirtileri, SO<sub>2</sub> ile reaksiyona girmeden önceki, reaksiyona girdikten 15, 32, 60 ve 120 gün sonraki SEM görüntüleri üzerinden araştırıldı (Şekil 43 ve 45). Kil (montmorillonit) eklenmiş kompozit malzemelerin 15, 32, 60 ve 120 günlük SO<sub>2</sub>-kalsit reaksiyonu sonunda yüzeylerinde herhangi bir bozunma belirtisine rastlanmamış veya sülfatlanma ürünleri tesbit edilmemiştir. 60 ve 120 günlük SO<sub>2</sub>-kalsit reaksiyonu sonunda, mermer yüzeylerindeki kaplanmamış kısımlarla kaplanmış kısımların karşılaştırıldığı yarı kaplı mermer yüzeylerinde ise (Şekil 44 ve 46) kaplanmaya kısımlardaki koruyuculuk özelliği açıkça görülebilmektedir.



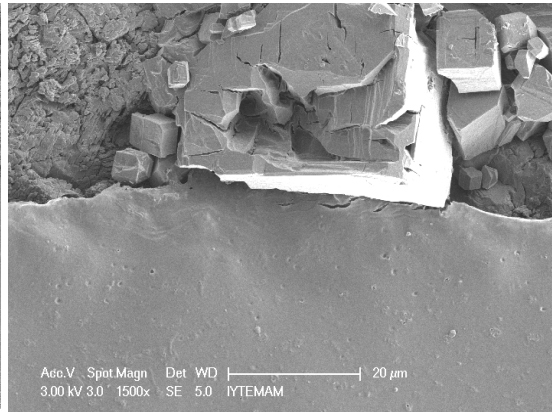


(e)

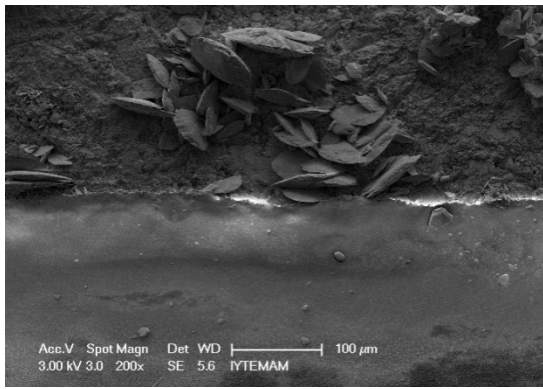
**Şekil 41.** SO<sub>2</sub> ile reaksiyona girmeden önceki (a) ve reaksiyona girdikten 15 gün (b), 32 gün (c), 60 gün (d) ve 120 gün (e) sonraki %2 PLA/Kil (montmorillonit) biyo-nano kompoziti ile kaplanmış mermer örneklerinin SEM görüntüleri (5000 büyütme)



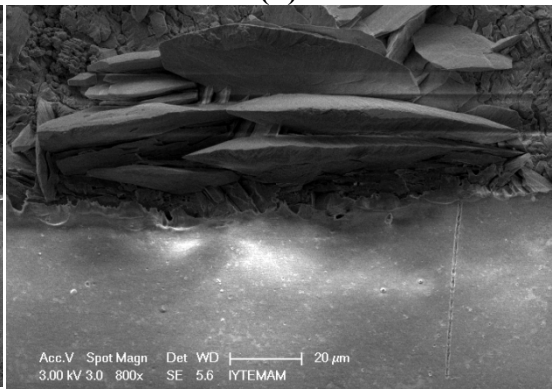
(a)



(b)

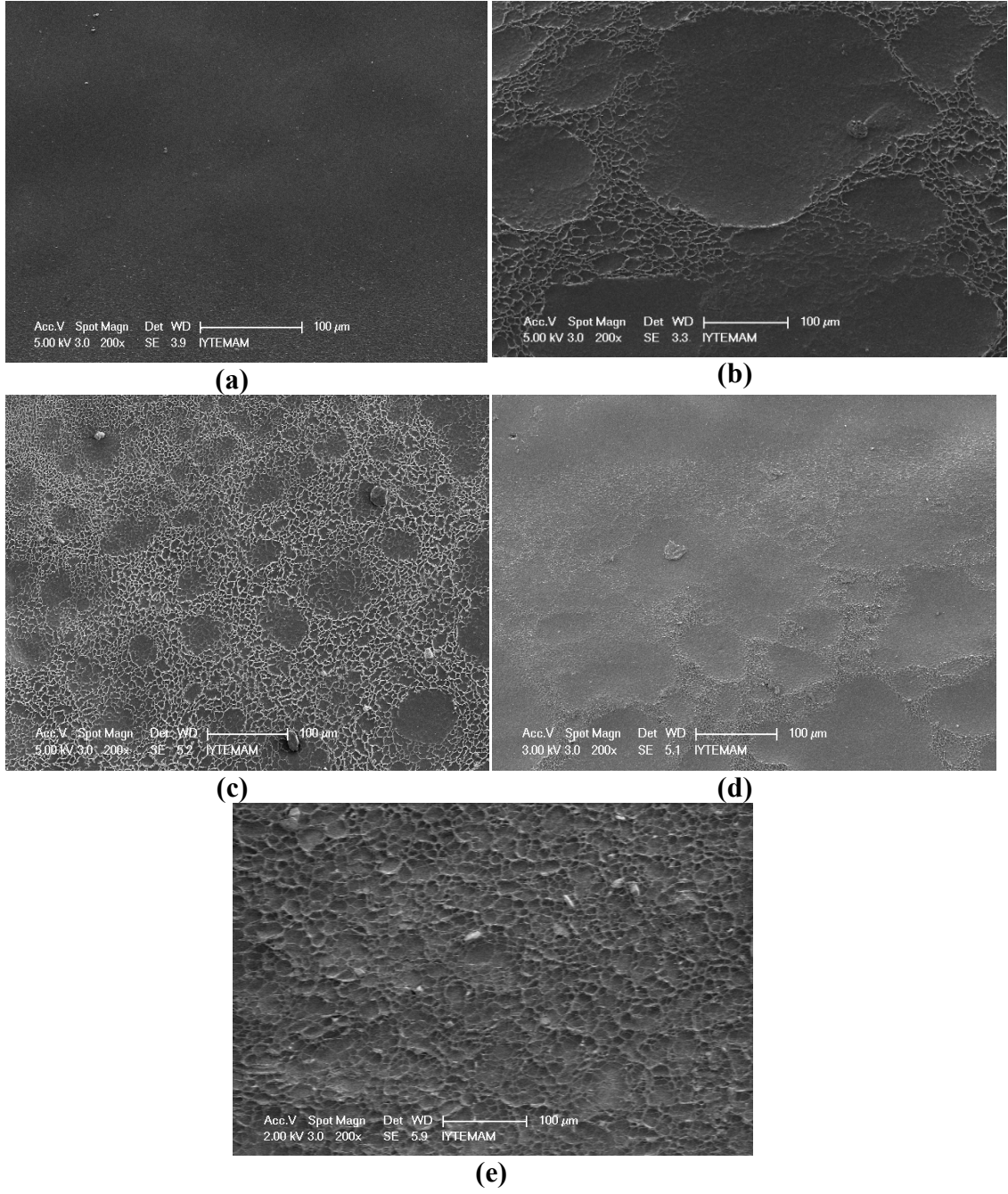


(c)



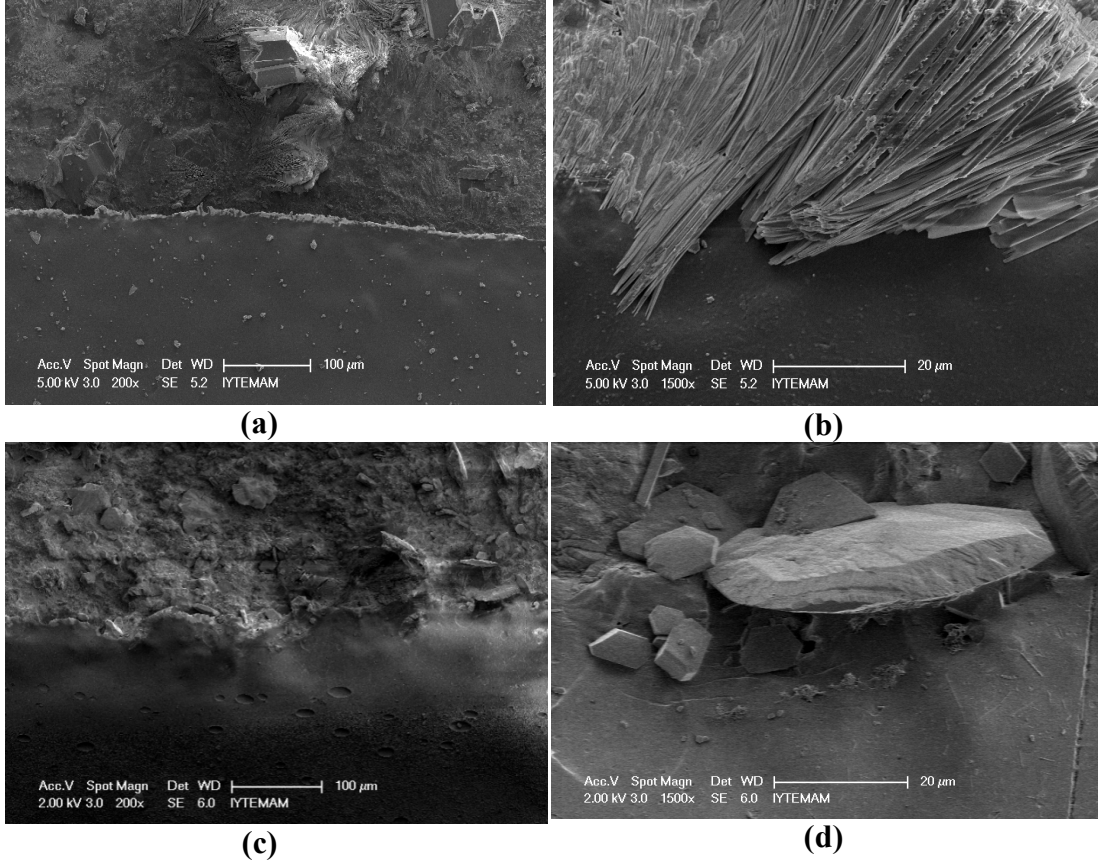
(d)

**Şekil 42.** Bir mermer blokun 60 (a, b) ve 120 gün (d, e) SO<sub>2</sub> ile reaksiyona girdikten sonar ki, %2 PLA/Kil (montmorillonit) nano-biyo kompoziti ile kaplı olan ve olmayan kısımlarında gözlenen alçı oluşumlarının SEM görüntüleri

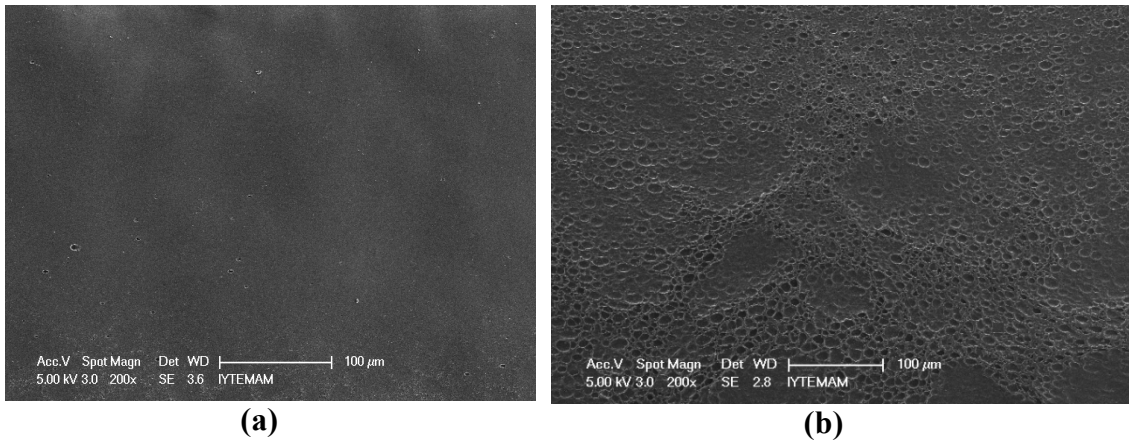


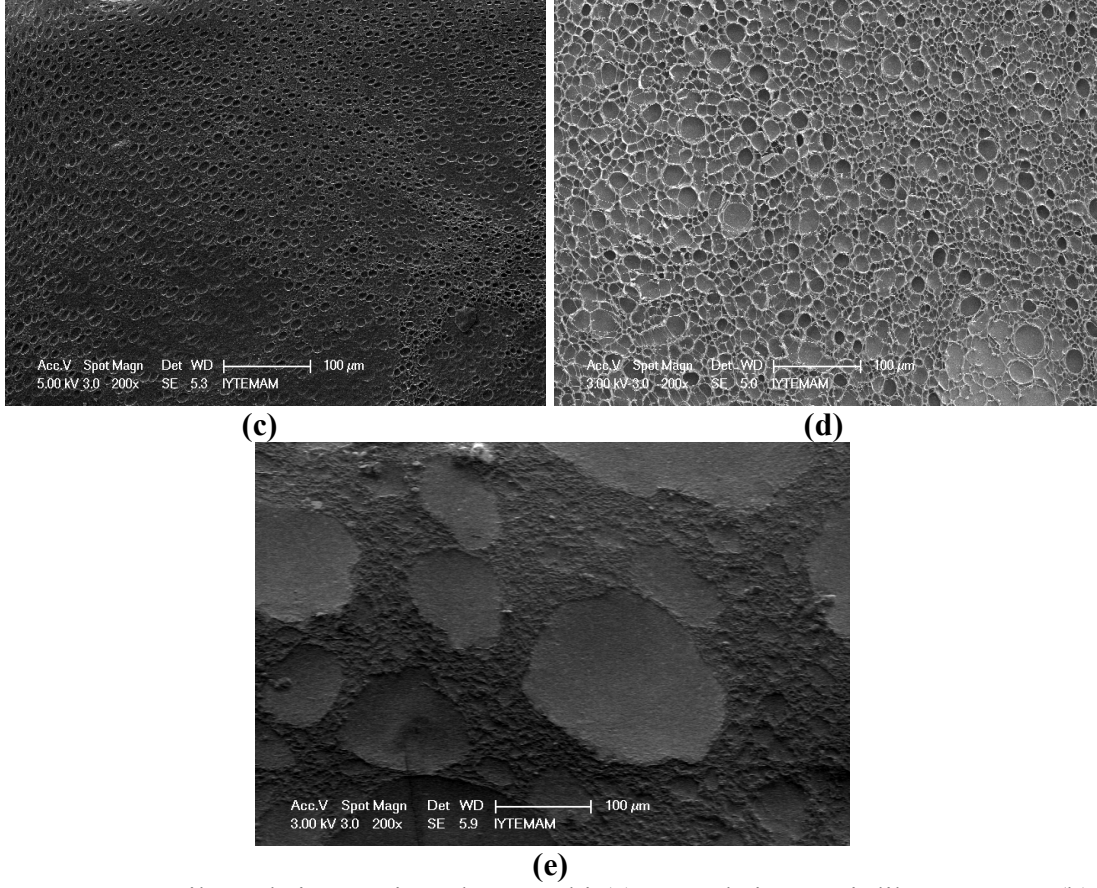
**Şekil 43.** SO<sub>2</sub> ile reaksiyona girmeden önceki (a) ve reaksiyona girdikten 15 gün (b), 32 gün (c), 60 gün (d) ve 120 gün (e) sonraki %5 PLA/Kil biyo-nano kompoziti ile kaplanmış mermer örneklerinin SEM görüntüleri (5000 büyütme)



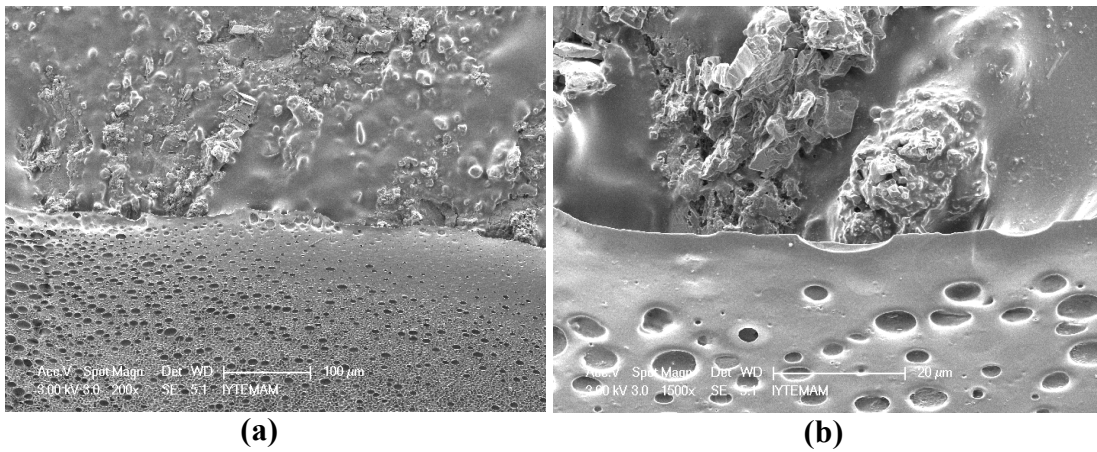


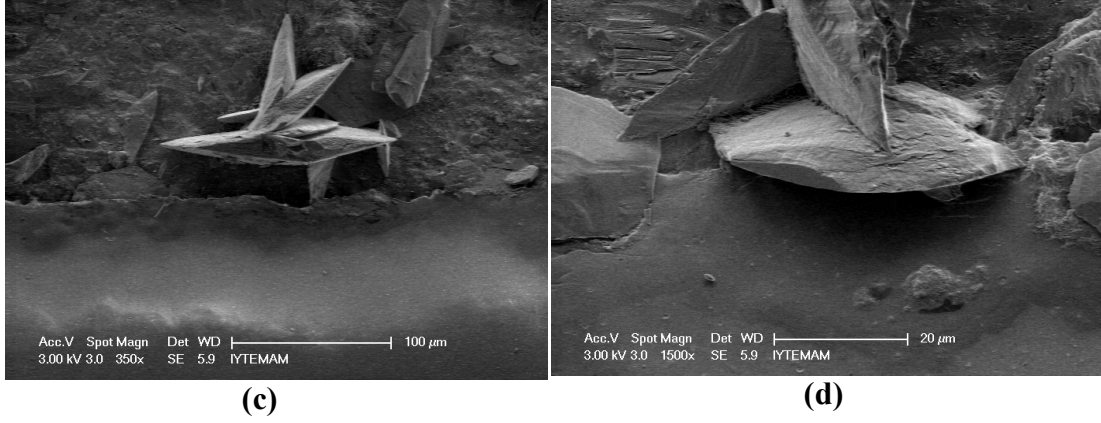
**Şekil 44.** Bir mermer blokun 60 (a, b) ve 120 gün (c, d) SO<sub>2</sub> ile reaksiyona girdikten sonar ki, % 5 PLA/Kil nano-biyo kompoziti ile kaplı olan ve olmayan kısımlarında gözlenen alçı oluşumlarının SEM görüntüleri





**Şekil 45.** SO<sub>2</sub> ile reaksiyona girmeden önceki (a) ve reaksiyona girdikten 15 gün (b), 32 gün (c), 60 gün (d) ve 120 gün (e) sonraki % 7 PLA/Kil biyo-nano kompoziti ile kaplanmış mermer örneklerinin SEM görüntüleri (5000 büyütme)





**Şekil 46.** Bir mermer blokun 60 (a, b) ve 120 gün (c, d) SO<sub>2</sub> ile reaksiyona girdikten sonar ki, % 7 PLA/Kil nano-biyo kompoziti ile kaplı olan ve olmayan kısımlarında gözlenen alçı oluşumlarının SEM görüntüleri

Sonuç olarak, kaplanmamış ve kaplanmış mermer yüzeylerindeki SEM görüntüleri incelendiğinde, kaplama malzemesinin mermer yüzeylerini nasıl koruduğu ve sülfatlanma ürünlerinin oluşumuna nasıl engel olduğu açıkça görülebilmektedir. Özellikle PLA biyopolimeri ve nano kompozit kaplı mermer yüzeylerinde herhangi bir bozunma belirtisi tesbit edilememiştir. Diğer bir taraftan, IC analizlerinden elde edilen sonuçlardan (Şekil 27-31) elde etmiş olduğumuz alçıtaşı kalınlıkları miktarları ise PLA, PLA/silika ve PLA/MMT kaplı mermer yüzeylerinde sülfatlanma ürünlerinin polimerin alt kısımlarında oluşmaya başladığını göstermiştir. Özellikle PLA kaplı mermer yüzeylerindeki alçı taşı kalınlığının diğer nano kompozit malzemelere oranla daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Oysa ki SEM görüntülerinde polimer yüzeylerinde bozunma ürünlerinin oluşmadığı tesbit edilmiştir. Bu durum, polimer kaplama altında kalan mermer yüzeylerinde çok az miktarda sülfatlanma ürünlerinin oluşmaya başladığını göstermektedir. Tüm yapılan analizler ışığında, biyopolimerlere nano malzeme eklenmesi polimerin koruyuculuk özelliklerini artırdığını göstermiştir. Özellikle %2'lik derişimlerde eklenen kil ve silikada bu etki daha çok görülmüştür.

### 5.3.1 Film Kalınlığının Korunmadaki Etkisi

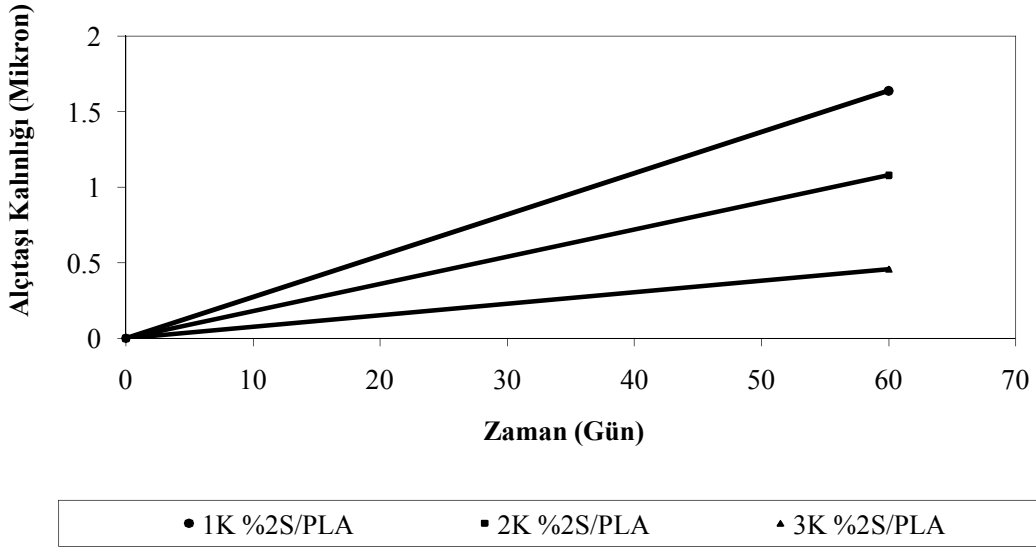
Polimerlerin koruyuculuk özelliklerinin polimer türüne göre değişim göstermesi kısa bir çalışma sonucu görüldüğünden, aynı polimer veya nanokompozit kaplama ajanının belirli bir

nano partikül derişimde ve farklı kalınlığa sahip kaplama yapıldığındaki performans değişimide araştırılmıştır. Bu amaçla en iyi performansın görüldüğü, %2'lik derişimde kil ve silika eklenerek hazırlanan biyo-nano kompozitlerin kalınlığa bağlı koruyuculuğunun SO<sub>2</sub> gazının varlığında mermer yüzeyi üzerine olan etkisi araştırıldı. Kaplama işlemi öncesi hazırlanan mermerler daha sonrasında %2 kil ve silika eklenmiş PLA ve %2 kil eklenmiş PHB ile kat kat olmak üzere üç farklı kalınlıkta kaplandı ve aşağıdaki tabloda bu kalınlıklar tahmini ortalamalarıyla verildi.

**Tablo 12.** Üç farklı biyo-nanokompozitle, üç farklı kalınlıkta kaplanmış mermerlerin yüzeylerindeki ortalama film kalınlıkları.

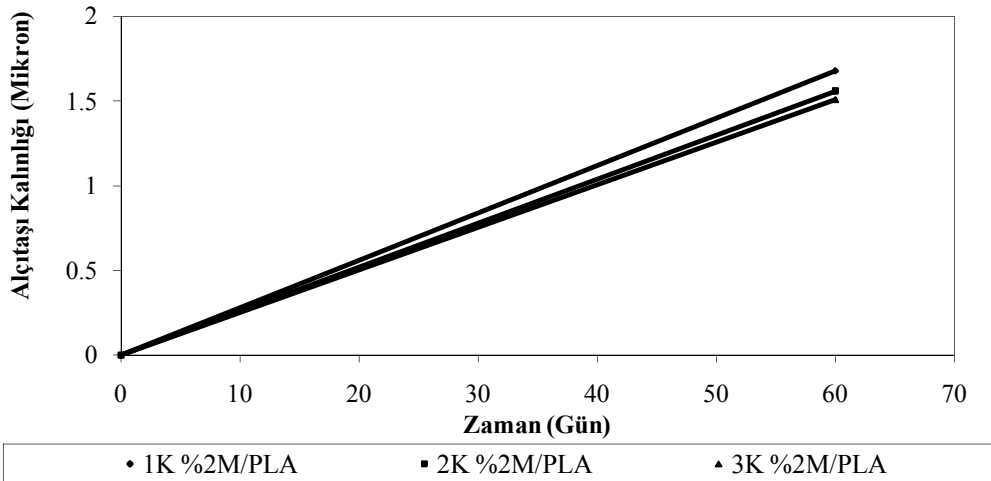
Kat sayısı	%2 Silika/PLA (µm)	%2 Kil/PLA (µm)	%2 Kil/PHB (µm)
1 Kat	15~25	15~25	15~25
2 Kat	30~45	30~45	30~45
3 Kat	45~55	45~55	45~55

Herbiri üç farklı kalınlıkta hazırlanmış, %2 kil ve fumed silika nano tozu eklenmiş PLA ve % 2 kil eklenmiş PHB biyo-nanokompozit ajanı ile kaplanmış ve kaplanmamış mermer plakalar reaksiyon odasında 60 gün süreyle reaksiyona tutulmuşlardır. Kaplanmış ve kaplanmamış kontrol mermerleri yüzeylerindeki alçıtaşı kalınlıkları ve miktarları karşılaştırılmalı olarak Şekil 47-50'de gösterilmiştir. Altmış günlük SO<sub>2</sub>-mermer reaksiyonu sonunda, farklı kalınlıklardaki (1 Kat (1K), 2 Kat (2K) ve 3 Kat (3K)) %2 silika/PLA biyo-nanokompozit polimerleri ile kaplanmış mermer yüzeylerinde oluşan alçıtaşı kalınlıkları kendi arasında Şekil 46'de kıyaslanmıştır. Görüldüğü üzere, kaplama malzemesinin kalınlığının artması koruyuculuk özelliklerini gözle görünür bir şekilde artırmıştır (Şekil 47). Özellikle üst üste 3 kat olarak kaplanmış olan 1 kat %2S/PLA biyo-nanokompozit polimeri ile kaplı olan mermer yüzeyinde oluşan alçıtaşı miktarını neredeyse 1/3 civarlarında azaltmıştır..



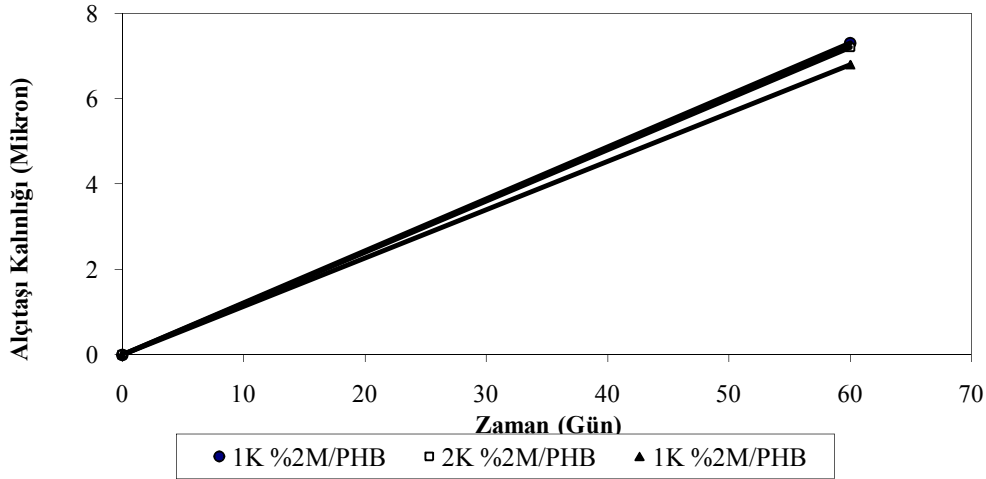
**Şekil 47.** Altmış günlük SO<sub>2</sub>-kalsit reaksiyonu sonunda üç farklı kalınlıkta (1 Kat (1K), 2 Kat (2K) ve 3 Kat (3K)) kaplanmış olan %2 silika eklenmiş PLA nanokompozitleri ile kaplanmış mermer yüzeylerindeki alçıtaşı kalınlıkları.

Altmış günlük SO<sub>2</sub>-mermer reaksiyonu sonunda, farklı kalınlıklardaki %2 Kil/PLA-nano kompozit polimerleri ile kaplanmış mermer yüzeylerinde oluşan alçıtaşı kalınlıkları Şekil 48’de gösterilmiştir. Kil eklenmiş biyo-nanokompozit filmlerde, kaplama malzemesinin kalınlığının artması, çok azda olsa mermer yüzeyince oluşan alçıtaşı miktarını azaltmıştır ama bu azalma miktarı silika eklenmiş biyo-nanokompozit polimerlerdeki kadar dikkat çekici değildir.



**Şekil 48.** Altmış günlük SO<sub>2</sub>-kalsit reaksiyonu sonunda üç farklı kalınlıkta kaplanmış olan %2 kil (montmorillonit) eklenmiş PLA nanokompozitleri ile kaplanmış mermer yüzeylerindeki alçıtaşı kalınlıkları.

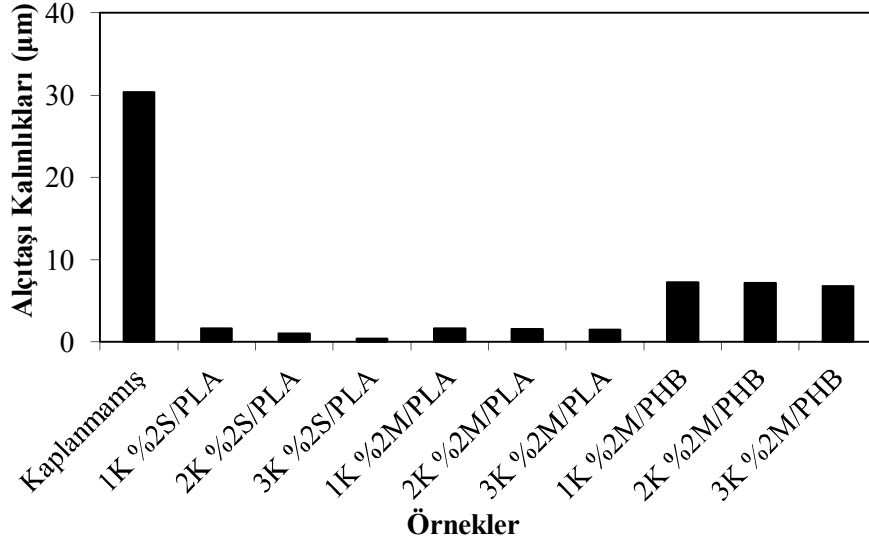
Bir diğerk biyobozunur polimer olan PHB ile hazırlanmış olan %2 kil eklenmiş biyo-nanokompozit polimerle kaplanmış mermerler üzerinde oluşan alçıtaşı kalınlıkları, altmış günlük SO<sub>2</sub>-kalsit reaksiyonu sonunda Şekil 49'de verilmiştir. Aynen kil eklenmiş PLA biyo-nanokompozit polimerlerle kaplanmış mermerlerde olduğu gibi, altmış günlük SO<sub>2</sub>-kalsit reaksiyonu sonunda, kompozit kaplama kalınlığı mermer yüzeyinde oluşan alçıtaşı miktarını çok azda olsa azaltmıştır. Fakat bu miktar silika eklenmiş biyo-nanokompozit malzemelerde olduğu kadar gözle görülür büyüklükte değildir. Aynı zaman da üç farklı kalınlıkta %2 kil eklenmiş PHB-nanokompozitle kaplanmış mermerler yüzeyinde oluşan alçıtaşı miktarı PLA ile hazırlanan biyo-nanokompozitlerden 5-6 kat daha fazladır. Bu sonuç bizlere PHB-nanokompozitlerin PLA-nanokompozitler kadar iyi koruyuculuk özelliklerine sahip olmadıklarını göstermektedir.



**Şekil 49.** Altmış günlük SO<sub>2</sub>-kalsit reaksiyonu sonunda üç farklı kalınlıkta kaplanmış olan %2 kil (montmorillonit) eklenmiş PHB nanokompozitleri ile kaplanmış mermer yüzeylerindeki alçıtaşı kalınlıkları.

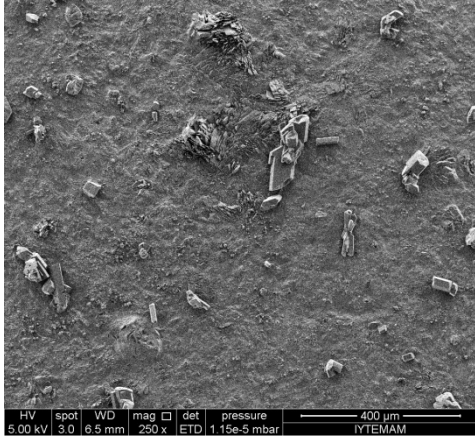
Ayrıca, kaplama kalınlığının koruyuculuk özellikleri üzerine olan etkisini anlayabilmek için, Altmış günlük SO<sub>2</sub>-kalsit reaksiyonu sonunda kaplanmamış mermer yüzeylerinde oluşan alçıtaşı kalınlığının, %2 kil ve silika eklenmiş PLA ve PHB ile hazırlanmış nanokompozitlerle kaplanmış mermer yüzeylerindeki alçıtaşı kalınlıklarıyla karşılaştırılması Şekil 50'de gösterilmiştir. Kalınlık etkisi PLA polimeri ile hazırlanan silika eklenmiş kompozitlerde hissediler bir fark yaratırken, PHB nanokompozitlerinde bu etkinin farklılığı oldukça birbirine yakın düzeyde olduğu gözlenmiş ve kalınlık farkının etkisi olamayacağına karar verilebilir (Şekil 50). Tüm biyo-nanokompozit malzemeler karşılaştırıldığında ise altmış

günlük SO<sub>2</sub>-kalsit reaksiyonu sonunda, 2 ve 3 kat silika eklenmiş PLA-nanokompozit polimerleri ile kaplanmış mermer yüzeylerinde oluşan alçıtaşı kalınlıkları en az olarak tesbit edilmiştir. Kaplama kalınlığının silika eklenmiş PLA biyo-nanokompozit kaplamaların koruyuculuk özelliklerini ciddi bir şekilde artırdığını göstermiştir (Şekil 50).

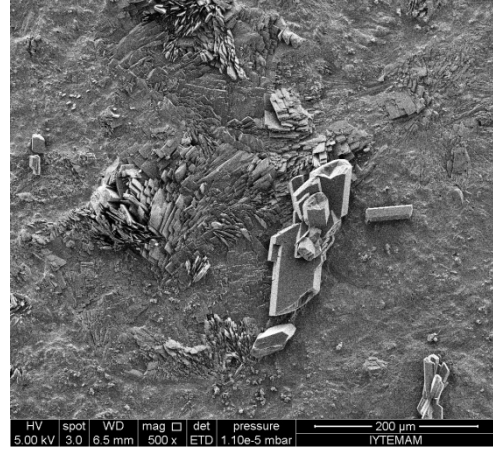


**Şekil 50.** Altmış günlük SO<sub>2</sub>-kalsit reaksiyonu sonunda kaplanmamış mermer yüzeylerinde oluşan alçıtaşı kalınlığının, %2 kil (montmorillonit) ve Silika eklenmiş PLA ve %2 kil (montmorillonit) eklenmiş PHB nanokompozitleri ile kaplanmış mermer yüzeylerindeki alçıtaşı kalınlıklarıyla karşılaştırılması.

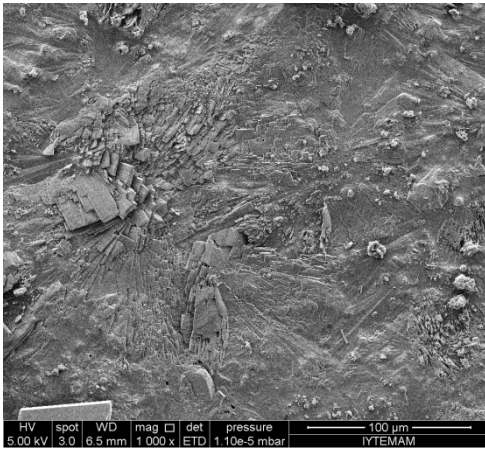
Yüzey morfolojilerindeki değişimleri yakından incelemek için altmış günlük SO<sub>2</sub>-kalsit reaksiyonu sonunda kaplanmamış mermer yüzeylerinin, %2 kil ve silika eklenmiş PLA ve %2 kil eklenmiş PHB nanokompozitleri ile kaplanmış ve yarı kaplanmış mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri incelenmiştir (Şekil 51-69). Altmış gün sonunda kaplanmamış mermer yüzeylerinde bozunma ürünleri oluşan prizmatik alçı kristallerinin gözlenirken, SO<sub>2</sub> ile reaksiyona girdikten 60 gün sonra üç farklı kalınlıkta kaplanan mermer yüzeylerinde (%2 PLA/Silika biyo-nano kompozit) (Şekil 52, 54 ve 56) ve yarı (Şekil 53, 55 ve 57) kompozit kaplı kısımlarda herhangi bir bozulma belirtisi veya sülfatlama ürünü belirlenmemiştir (Şekil 52, 54 ve 56). 60 gün SO<sub>2</sub> gazı ile reaksiyona girdikten sonra 1, 2 ve 3 kat olarak %2 Silika/PLA biyo-nanokompozit polimeri ile yarı kaplanmış (üst taraf kaplanmamış ve alt taraf polimer kaplanmış) mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri ise bizlere mermerlerin, kaplanmamış bölgelere nazaran kompozit polimer ile kaplanmış kısımlarının sülfatlanma ürünlerine karşı nasıl korunduğunu açıkça göstermektedir (Şekil 53, 55 ve 57)



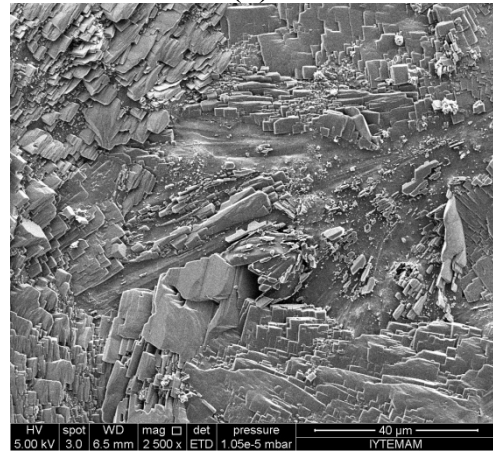
(a)



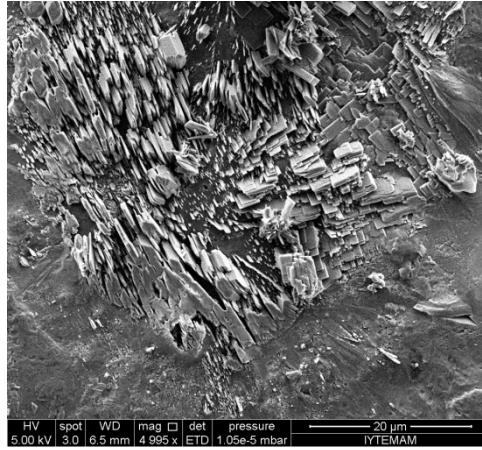
(b)



(c)



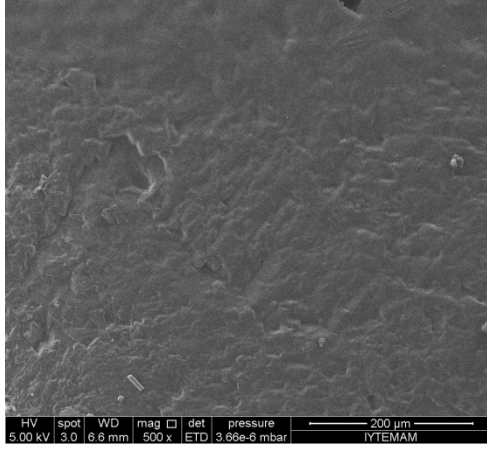
(d)



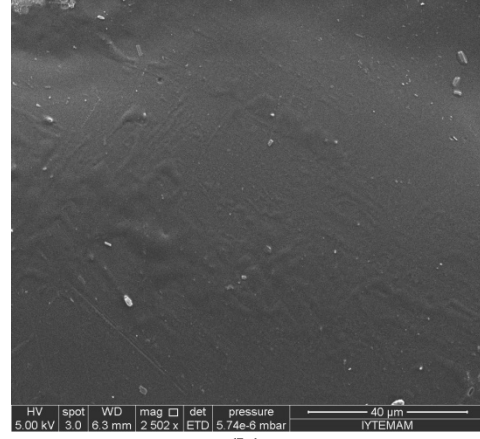
(e)

**Şekil 51.** 60 gün SO<sub>2</sub> gazı ile reaksiyona girdikten sonra polimer ile kaplanmamış mermer yüzeylerinde oluşan prizmatik alçı kristallerinin SEM görüntüleri.

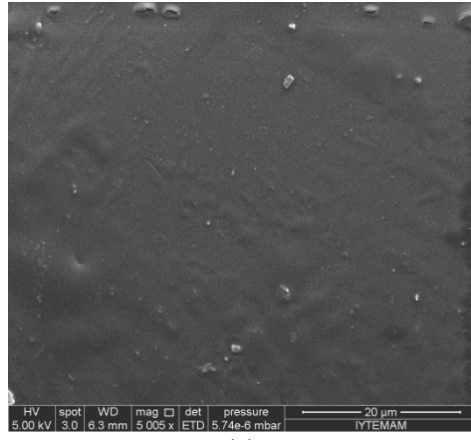




(a)

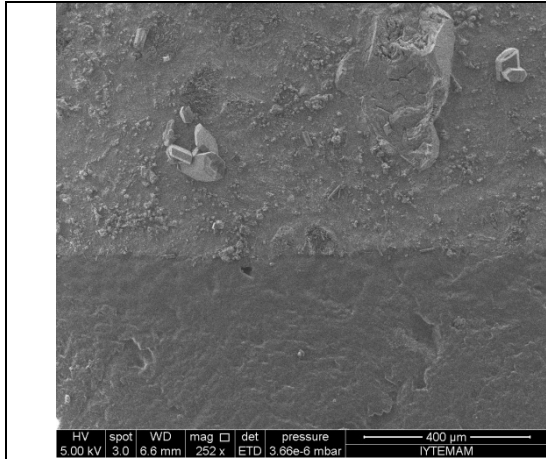


(b)

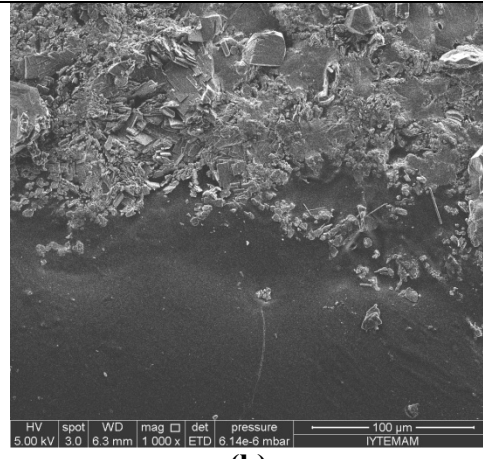


(c)

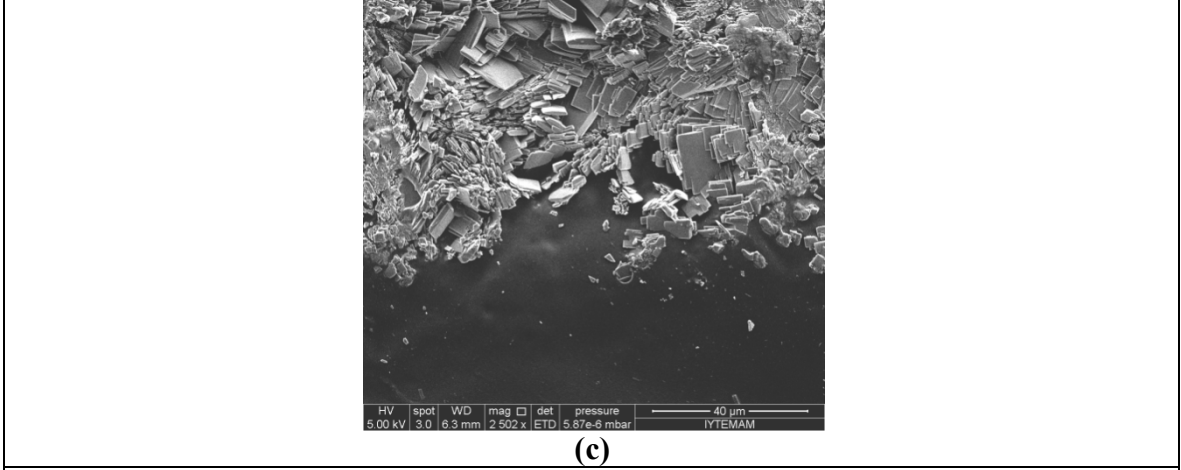
**Şekil 52.** 60 gün SO<sub>2</sub> gazı ile reaksiyona girdikten sonra 1 kat %2 Silika/PLA-nano kompozit polimeri ile kaplanmış mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri



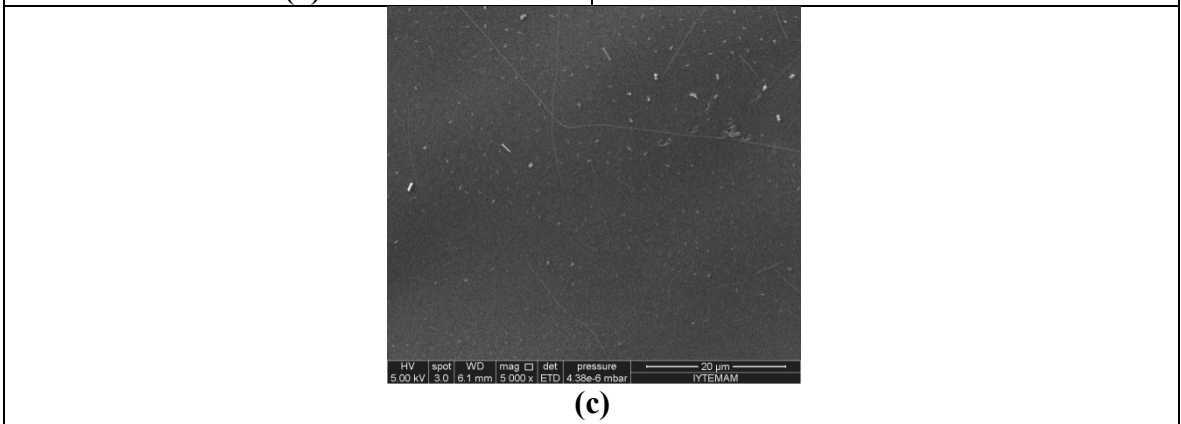
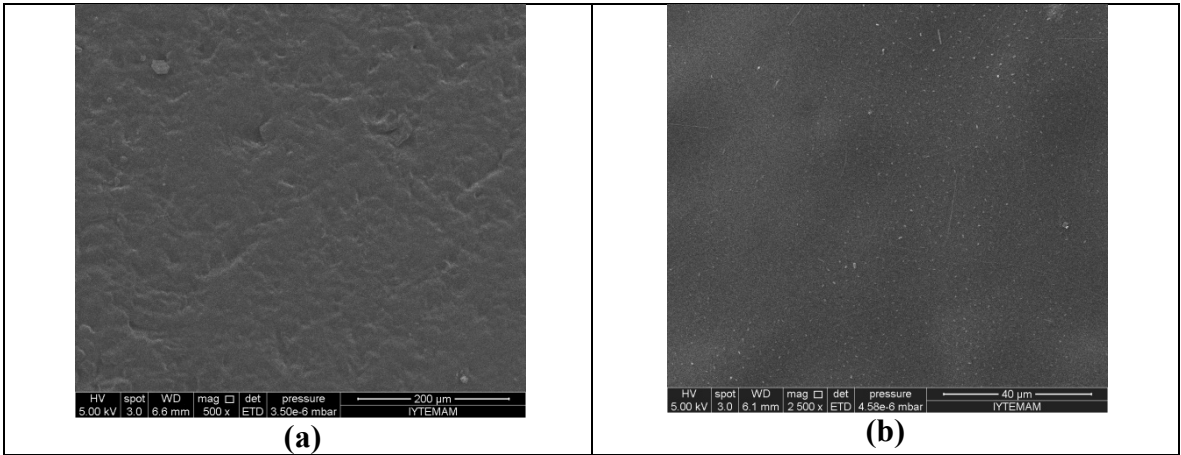
(a)



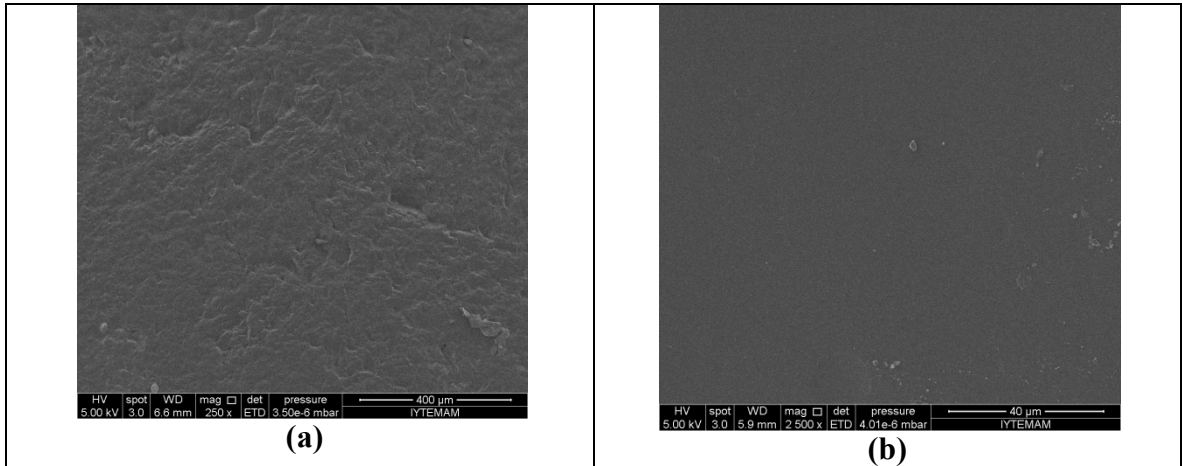
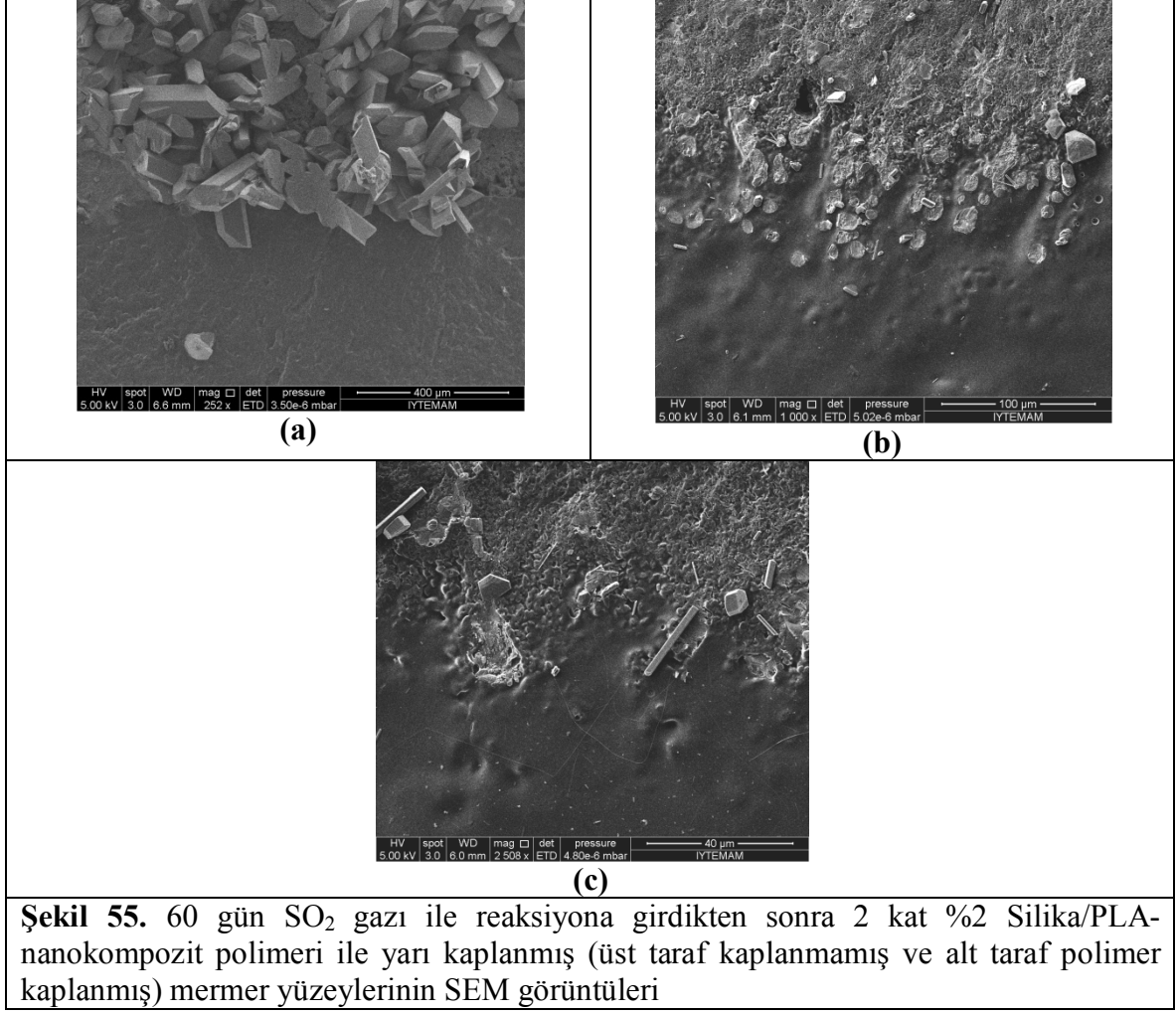
(b)

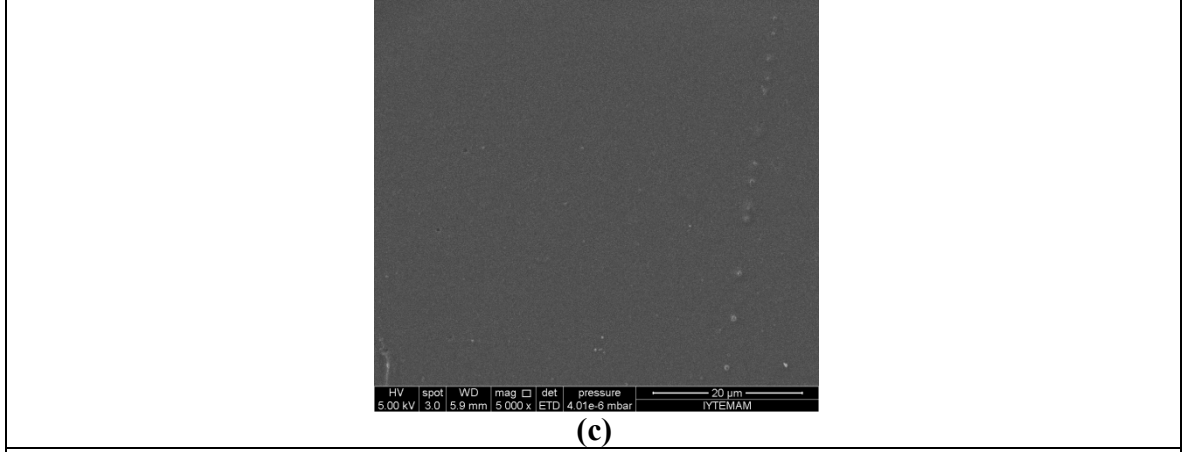


**Şekil 53.** 60 gün SO<sub>2</sub> gazı ile reaksiyona girdikten sonra 1 kat %2 Silika/PLA-nano kompozit polimeri ile yarı kaplanmış (üst taraf kaplanmamış ve alt taraf polimer kaplanmış) mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri



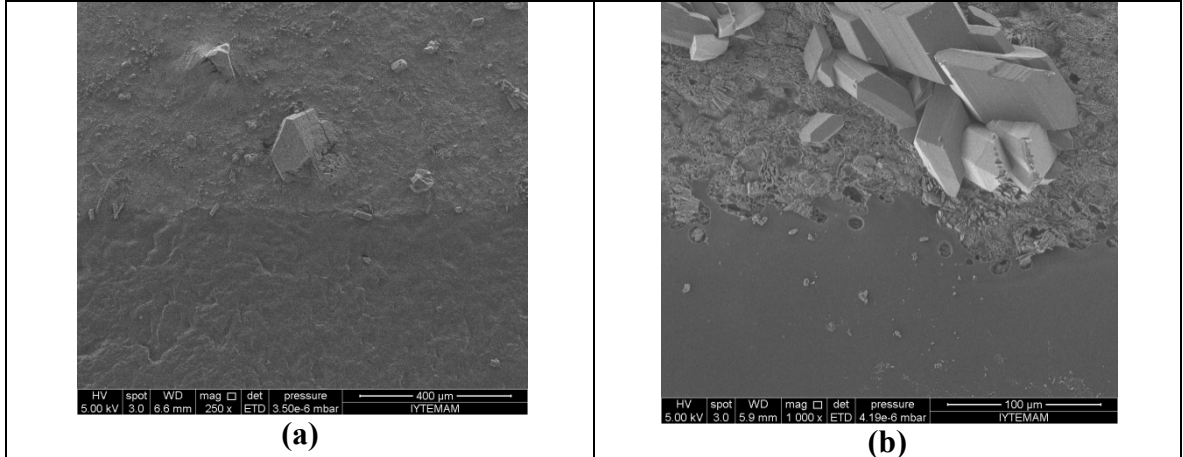
**Şekil 54.** 60 gün SO<sub>2</sub> gazı ile reaksiyona girdikten sonra 2 kat %2 Silika/PLA-nano kompozit polimeri ile kaplanmış mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri





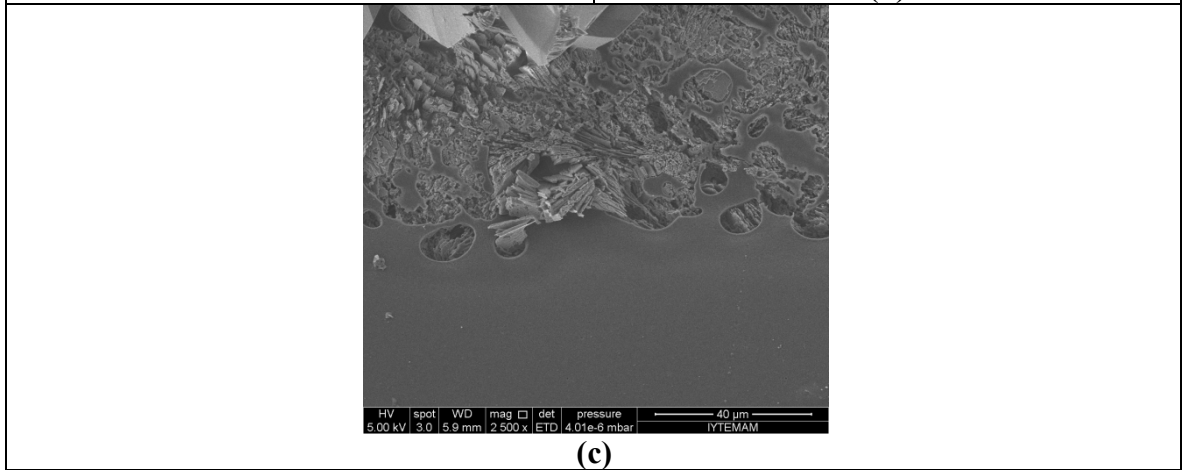
(c)

**Şekil 56.** 60 gün SO<sub>2</sub> gazı ile reaksiyona girdikten sonra 3 kat %2 Silika/PLA biyonanokompozit polimeri ile kaplanmış mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri



(a)

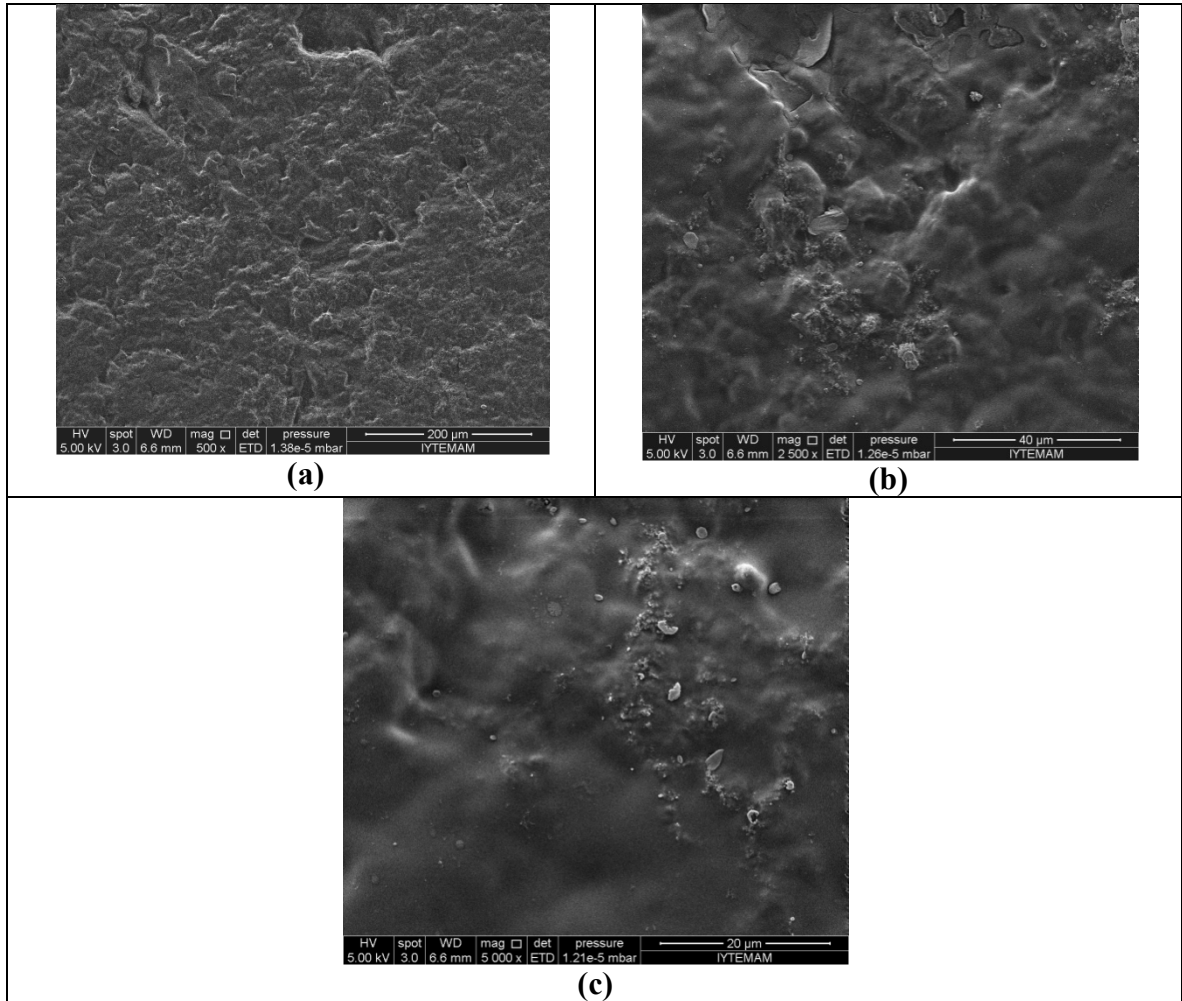
(b)



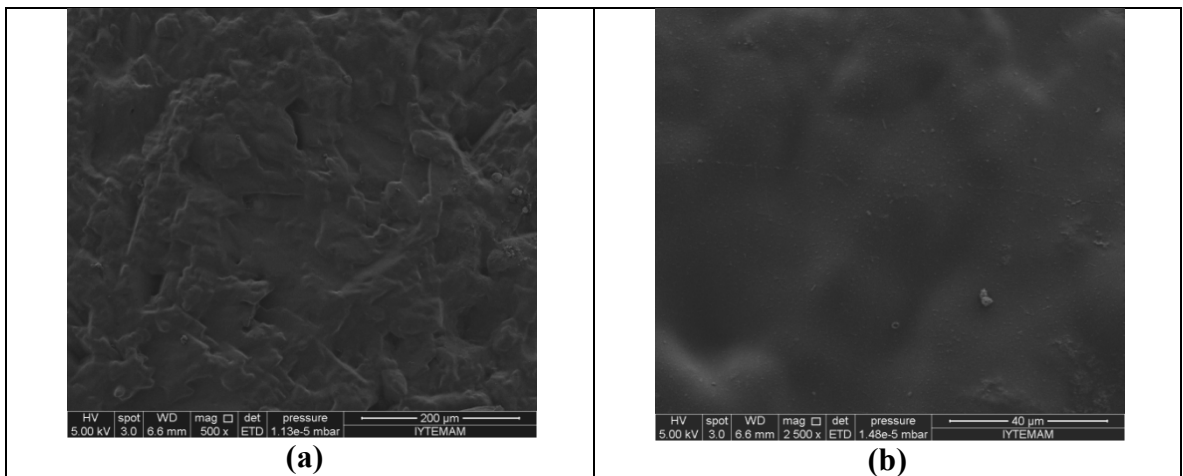
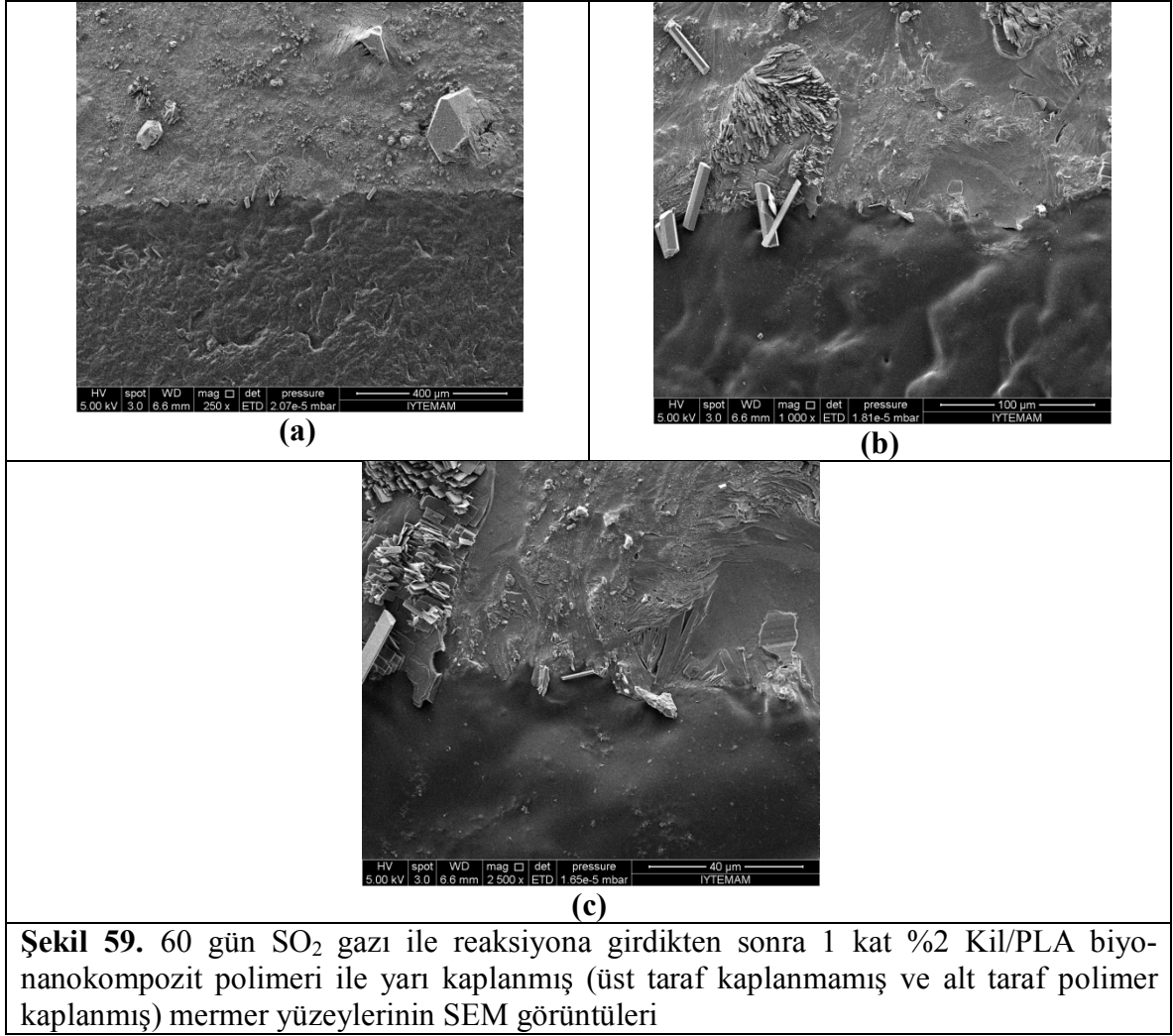
(c)

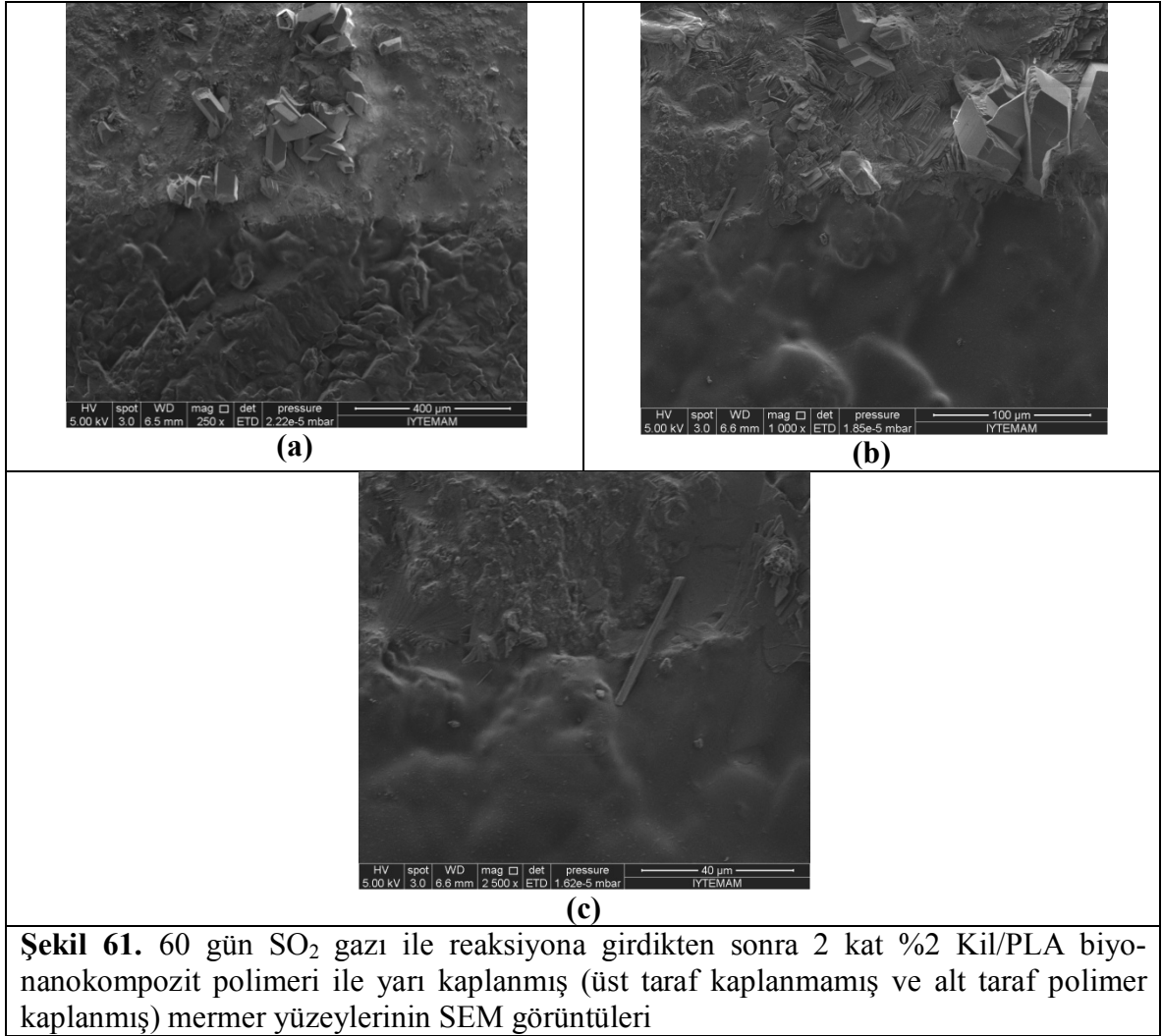
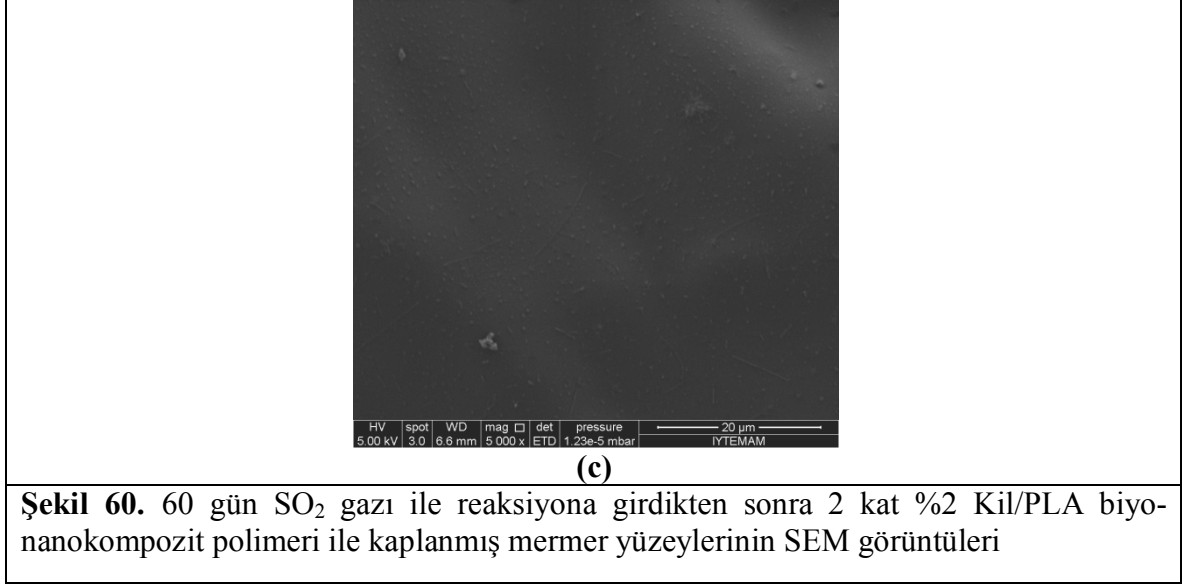
**Şekil 57.** 60 gün SO<sub>2</sub> gazı ile reaksiyona girdikten sonra 3 kat %2 Silika/PLA biyonanokompozit polimeri ile yarı kaplanmış (üst taraf kaplanmamış ve alt taraf polimer kaplanmış) mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri

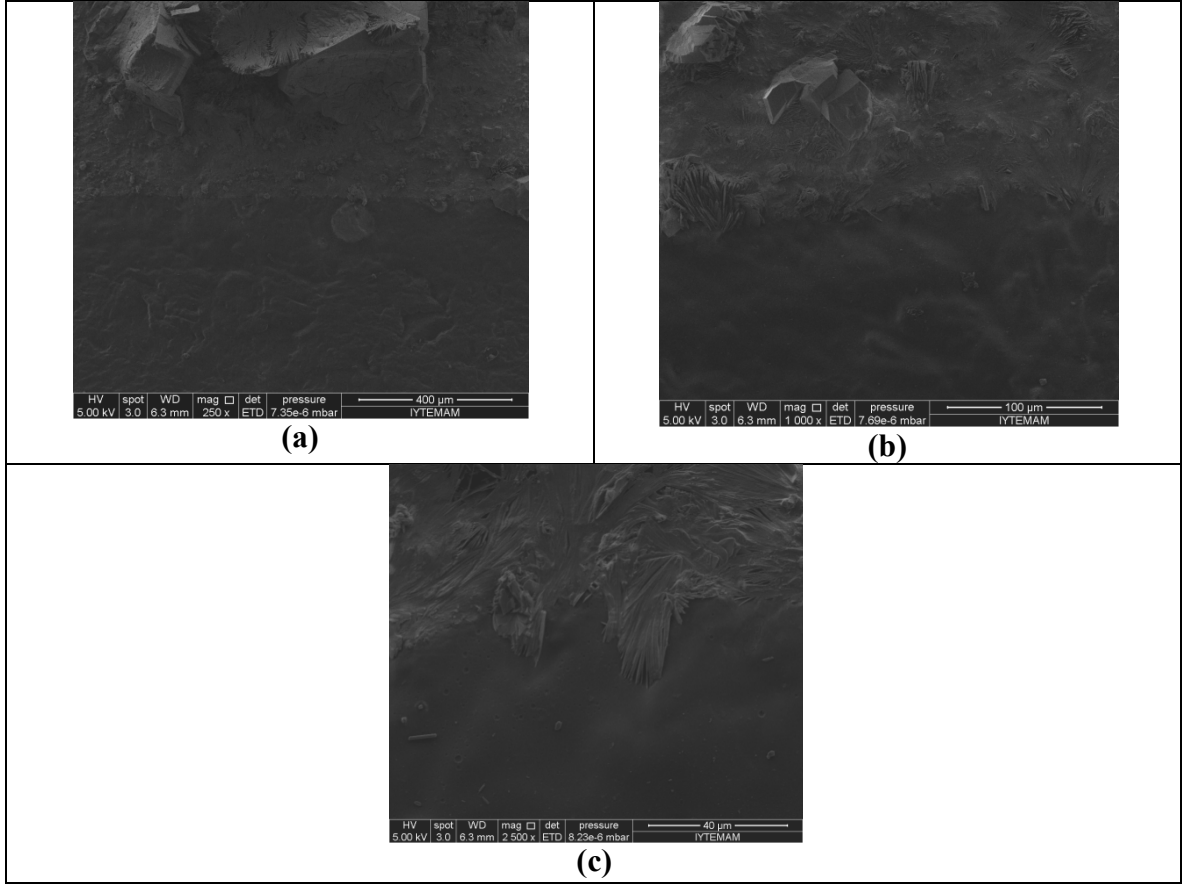
%2 Kil/PLA biyo-nano kompoziti ile kaplanmış yüzeyler ise SO<sub>2</sub> ile reaksiyona girdikten 60 gün sonra kaplı (Şekil 58, 60 ve 62) ve yarıkaplı (Şekil 59, 61 ve 63) mermerlerin SEM görüntüleri incelendiğinde öncelikle reaksiyona girmemiş yüzeylerde kaplamaların homojen yapıda oldukları gözlenmiş, reaksiyon süresi sonunda ise, kompozit polimer kaplama üzerinde herhangi bir bozulma belirtisi veya sülfatlama ürünü belirlenmemiştir. 60 gün SO<sub>2</sub> gazı ile reaksiyona girdikten sonra 1, 2 ve 3 kat olarak %2 kil/PLA biyo-nanokompozit polimeri ile yarı kaplanmış (üst taraf kaplanmamış ve alt taraf polimer kaplanmış) mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri ise bizlere mermerlerin, kaplanmamış bölgelere nazaran kompozit polimer ile kaplanmış kısımlarının sülfatlanma ürünlerine karşı nasıl korunduğunu açıkça göstermektedir (Şekil 53, 55 ve 57). Şekil 47-50 den elde edilen sonuçlarla tam uyum gösteren bu SEM görüntüleri, kaplama kalınlığının ve PLA biyopolimerine silika ve kil nano malzeme eklenmesinin koruyuculuk özelliklerini nasıl artırdığını gözler önüne sermektedir.



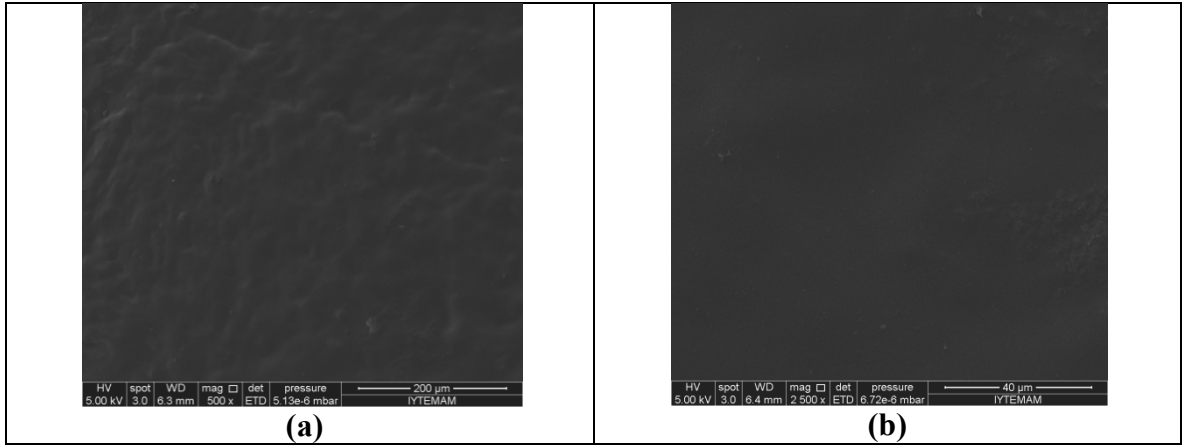
**Şekil 58.** 60 gün SO<sub>2</sub> gazı ile reaksiyona girdikten sonra 1 kat %2 Kil/PLA biyo-nanokompozit polimeri ile kaplanmış mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri



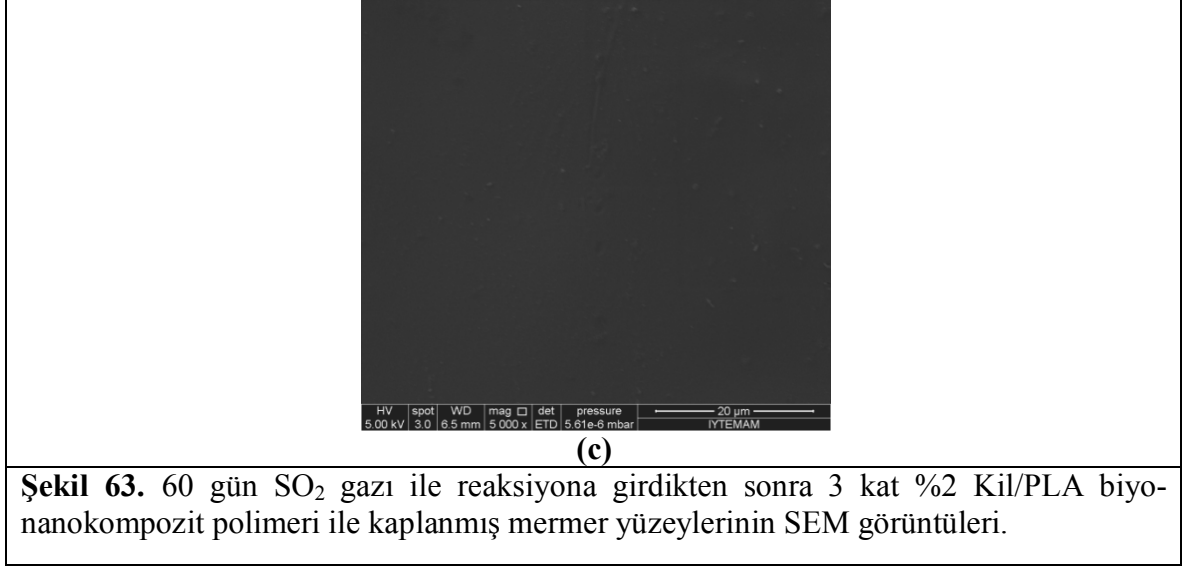




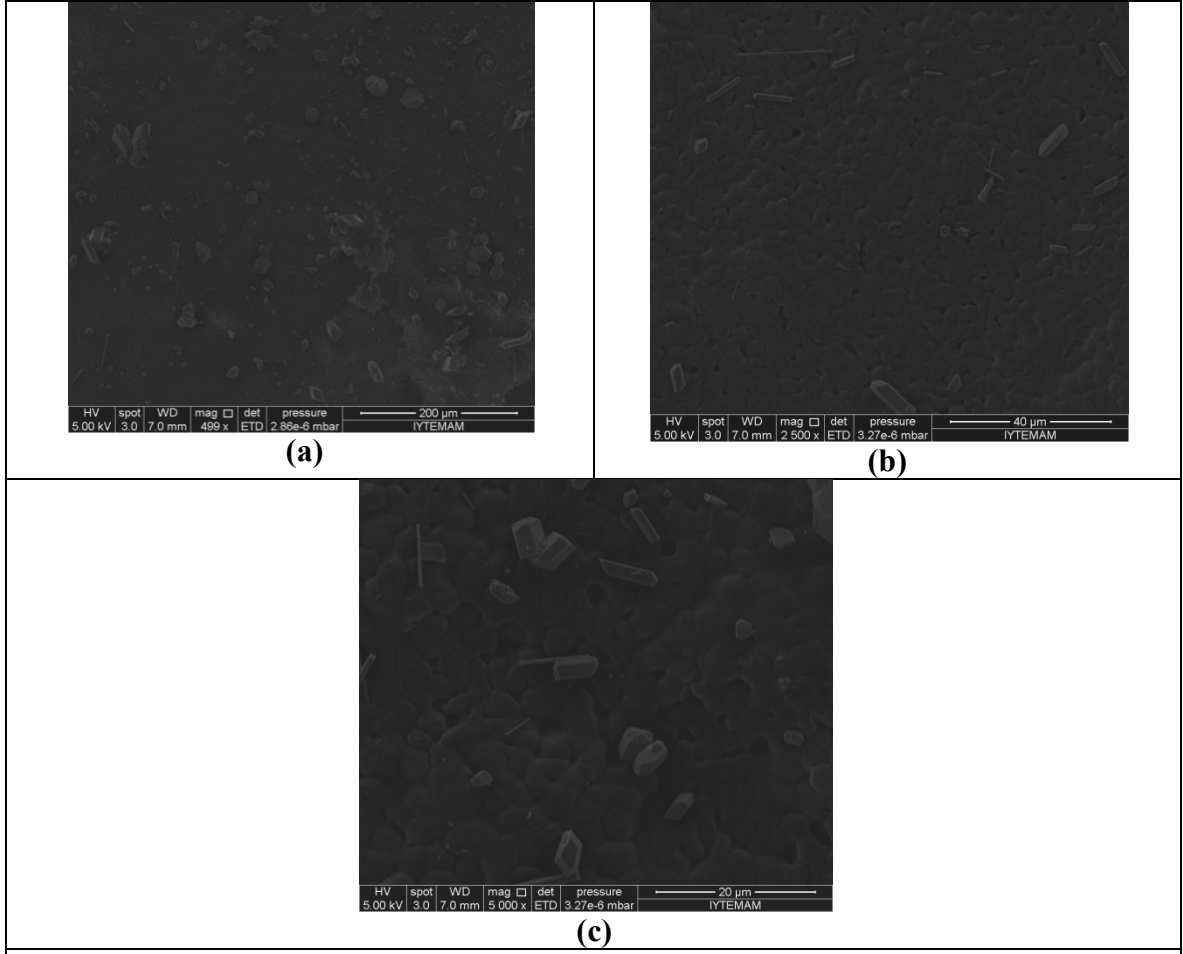
**Şekil 62.** 60 gün SO<sub>2</sub> gazı ile reaksiyona girdikten sonra 3 kat %2 Kıl/PLA biyonanokompozit polimeri ile yarı kaplanmış (üst taraf kaplanmamış ve alt taraf polimer kaplanmış) mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri



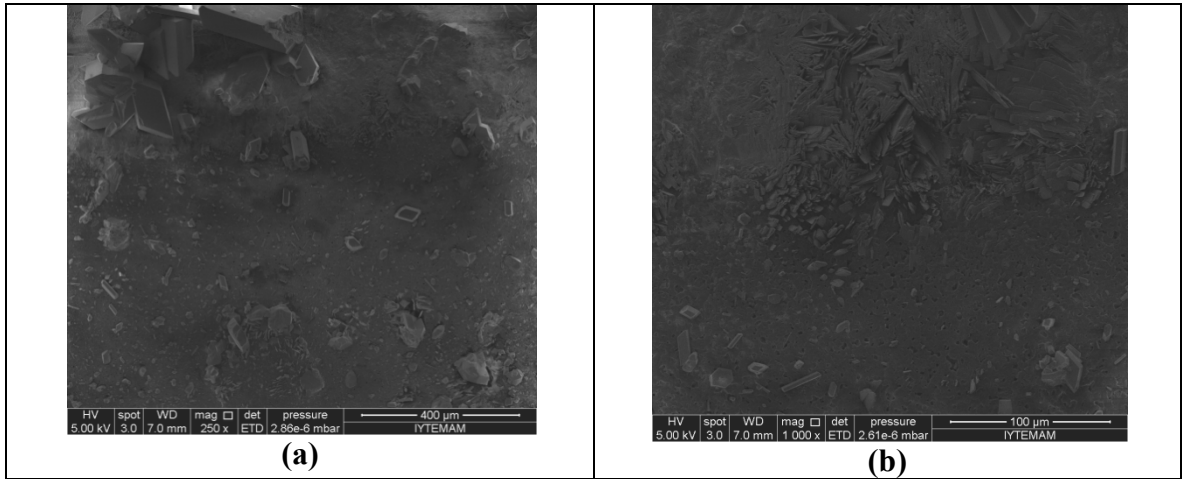


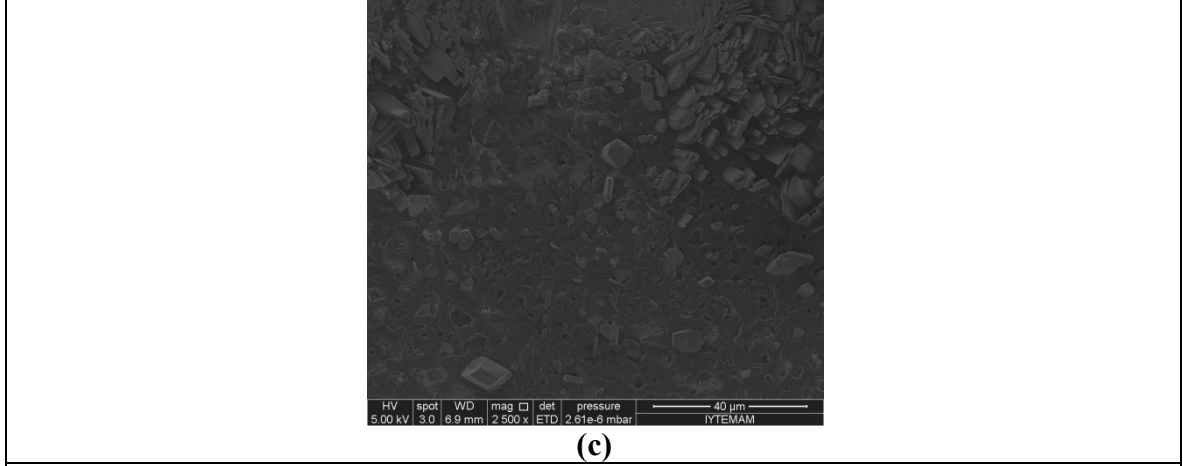


SO<sub>2</sub> ile reaksiyona girdikten 60 gün sonra, kil ve silika eklenmiş PLA-nanokompozit kaplamalarda olduğu gibi, yine üç farklı kalınlıkta (1, 2 ve 3 kat olmak üzere) %2 Kil/PHB biyo-nano kompoziti ile kaplanmış (Şekil 64, 66 ve 68) ve yarıkaplı (Şekil 65, 67 ve 69) mermerlerin SEM görüntüleriyle yüzeydeki değişimler gözlenmeye çalışılmıştır. 1, 2 ve 3 kat olarak %2 Kil/PHB nanokompoziti ile kaplanmış mermer yüzeylerde SO<sub>2</sub> gazı ile reaksiyona girdikten 60 gün sonra, biyo-nanokompozit kaplamanın homojen bir şekilde mermer yüzeyini kapladığı ancak kompozit polimer kaplama üzerinde bir takım bozulma belirtileri ve sülfatlaşma ürünleri belirlenmiştir (Şekil 64, 66 ve 68), bu sonuçlar Şekil 47-50 de elde edilen alçıtaşı oluşumu sonuçlarıyla uyum göstermekte ve neden kil eklenmiş PHB-nanokompozit kaplanmış mermerlerin reaksiyon sonrasında yüksek alçıtaşı kalınlığına sahip olduğunu ispatlamıştır. 60 gün SO<sub>2</sub> gazı ile reaksiyona girdikten sonra 1, 2 ve 3 kat olarak %2 Kil/PHB nanokompoziti ile yarı kaplanmış (üst taraf kaplanmamış ve alt taraf polimer kaplanmış) mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri ise bizlere mermerlerin, kaplanmamış bölgelere nazaran kompozit polimer ile kaplanmış kısımlarının sülfatlaşma ürünlerine karşı korunduğunu göstermiştir ama aynı zamanda ara yüzeyde çıkmaya başlayan prizmatik sülfatlaşma ürünleri bizlere kaplama altında bozulmanın başladığı göstermektedir (Şekil 65, 67 ve 69).

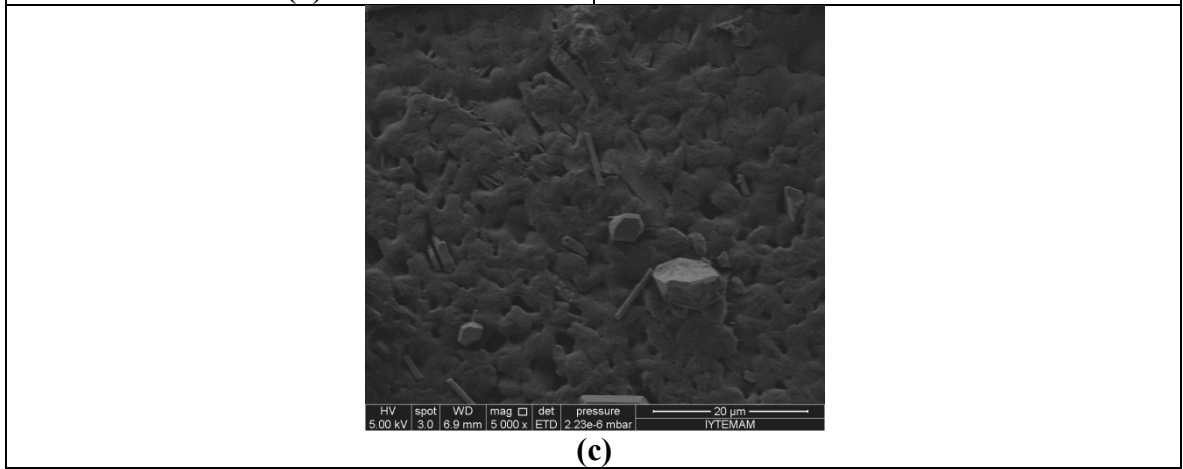
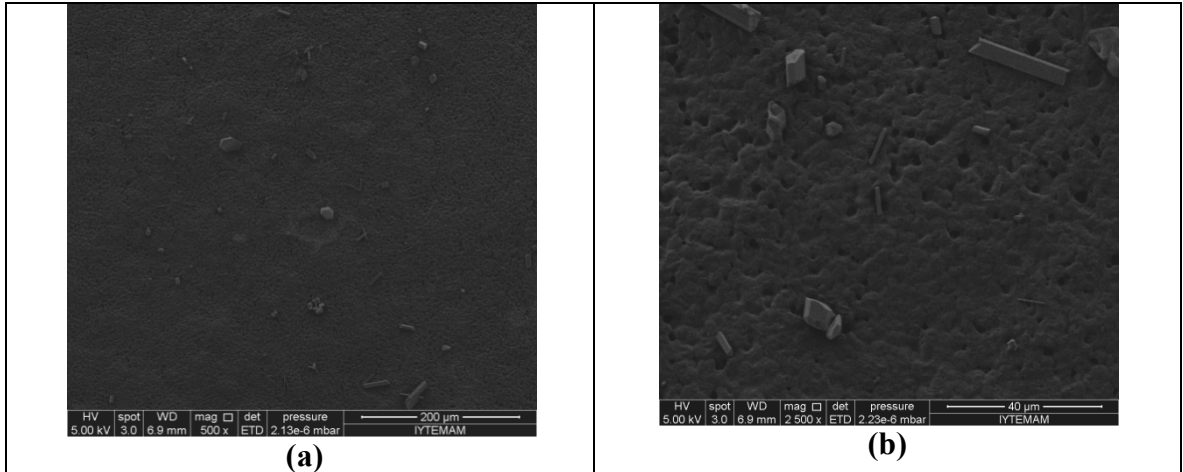


**Şekil 64.** 60 gün SO<sub>2</sub> gazı ile reaksiyona girdikten sonra 1 kat %2 Kıl/PHB biyokompozit polimeri ile kaplanmış mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri

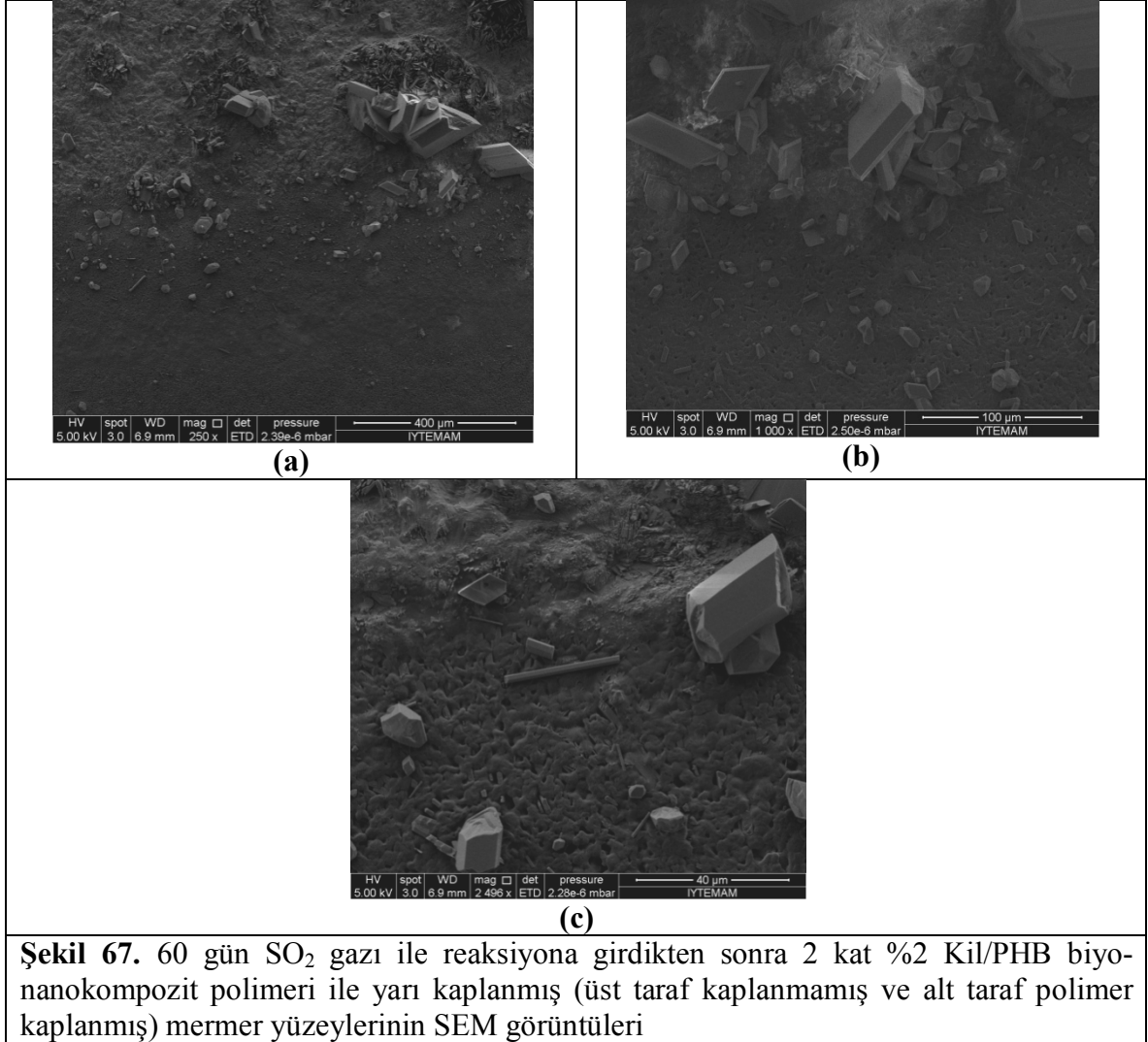


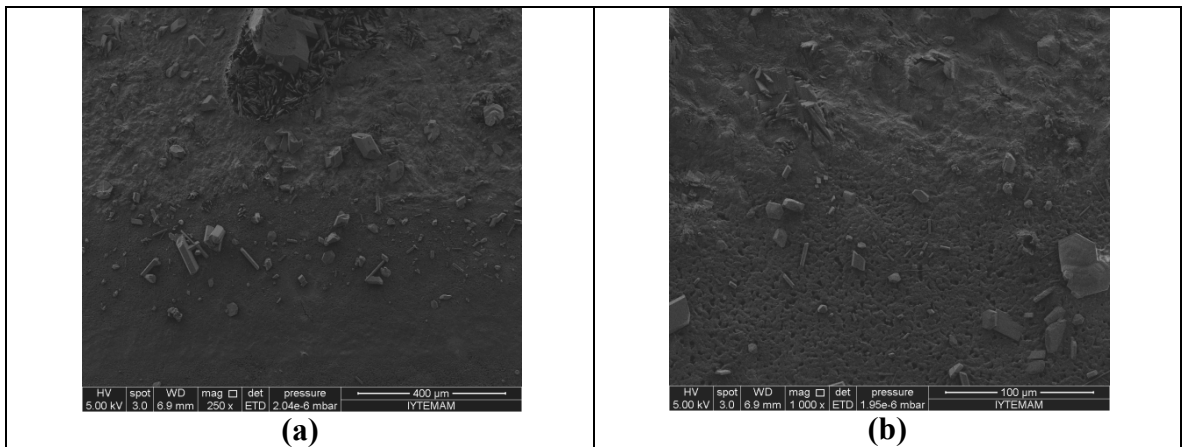
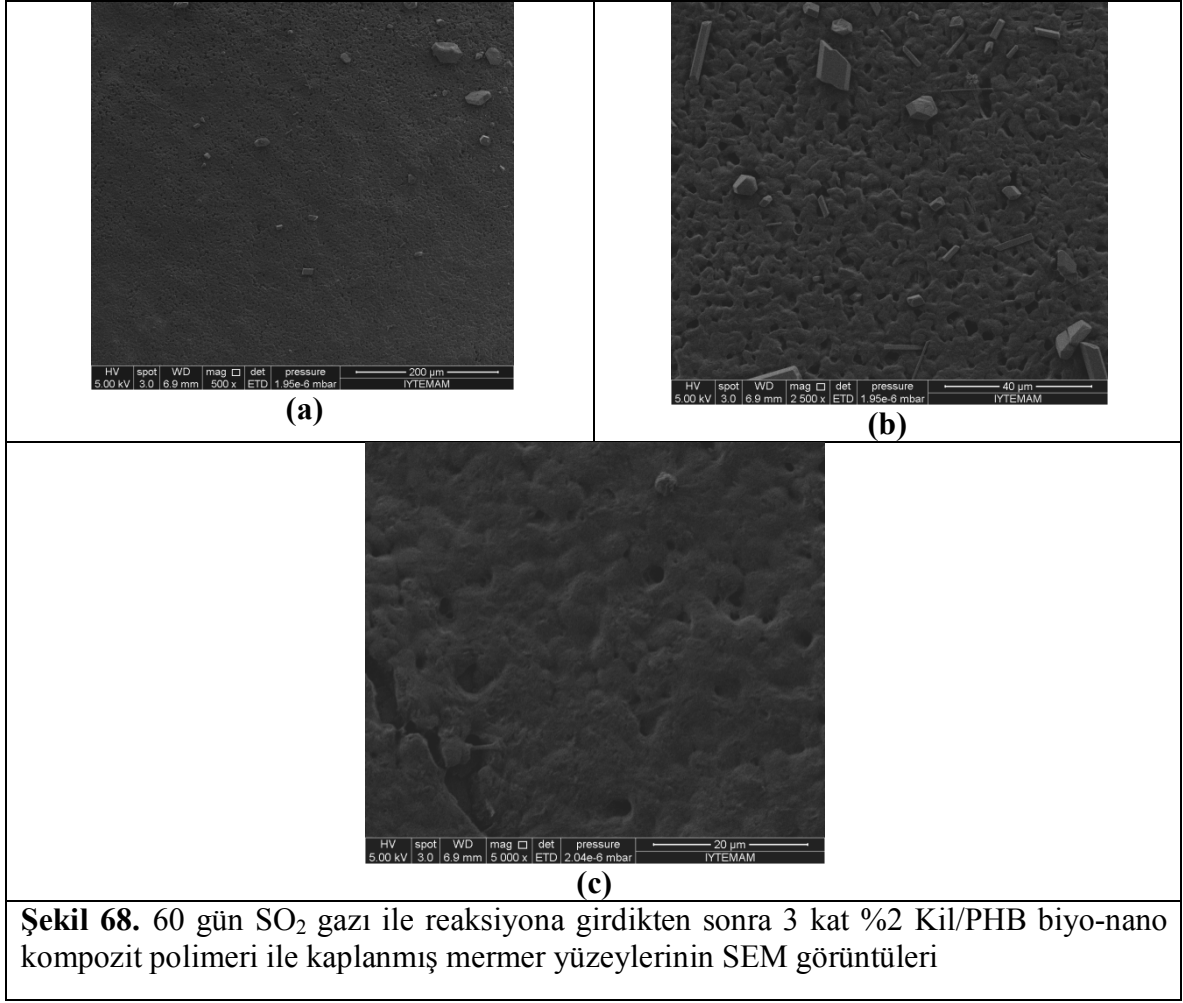


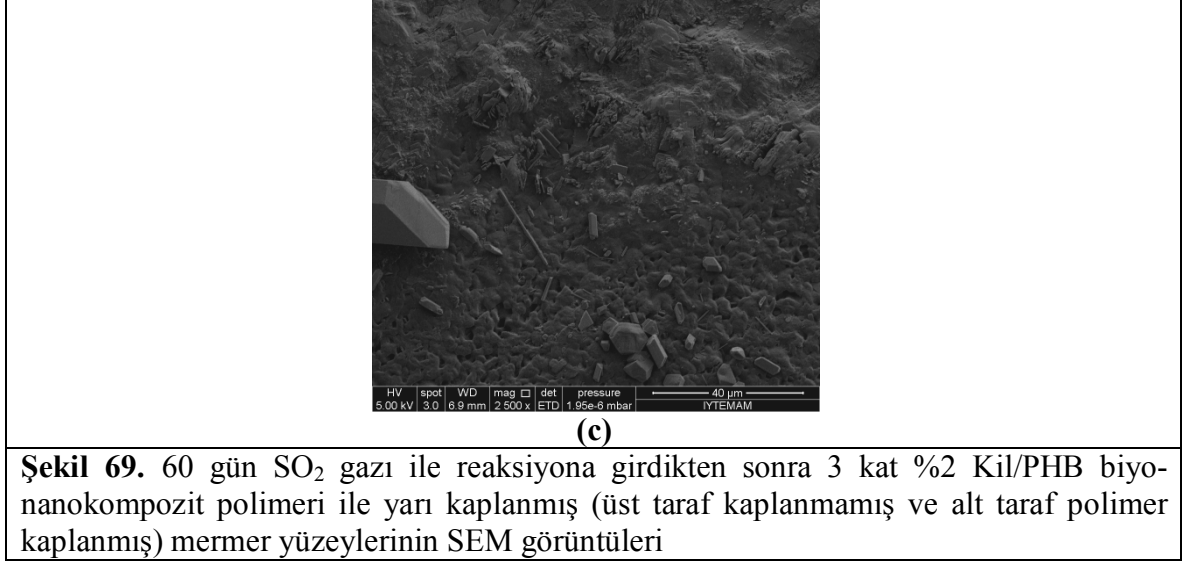
**Şekil 65.** 60 gün SO<sub>2</sub> gazı ile reaksiyona girdikten sonra 1 kat %2 Kıl/PHB biyokompozit polimeri ile yarı kaplanmış (üst taraf kaplanmamış ve alt taraf polimer kaplanmış) mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri



**Şekil 66.** 60 gün SO<sub>2</sub> gazı ile reaksiyona girdikten sonra 2 kat %2 Kıl/PHB biyokompozit polimeri ile kaplanmış mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri







## 8. SONUÇLAR

Biyopolimerlerin yüzey korumada kullanımını daha önceki TÜBİTAK 104M564 nolu projede incelenmiş ve özellikle su bariyerinin iyi olmasının koruyuculuk açısından önemini ortaya koymuştur. Bu çalışmada ise biyobozunur polimer nanokompozitlerin yüzey koruma kaplama malzemesi olarak mermer üzerindeki alçı taşı oluşumunu azaltma potansiyeli araştırılmıştır.

Bu amaçla, İki farklı biyobozunur polimer (PLA ve PHB) ve iki farklı modifiye kil (Cloisite 10A ve Cloisite 93A) ve silika nano katkıları kullanılarak hazırlanan filmlerin özellikleri belirlenmiştir.

- Cloisite 10A , Cloisite 93A'ya göre PLA polimer matriksiyle daha uyumlu olduğu belirlendi.
- Kil ve silika ilavesinin PLA filmlerin bariyer özelliklerini geliştirdiği bulundu ve artan kil veya silika miktarının bariyer üzerindeki etkilerinin sonucu olarak silika katkı maddesinin daha iyi bir bariyer özelliği kazandırdığı belirlendi.
- PHB nanokompozit filmlerin su buharı geçirgenlik değerlerinde ise ağırlıkça %2 kil ilavesine kadar gsu buharı geçirgenliğinde düşüşler elde edildi. %3 kil ilavesinden sonra su buharı geçirgenliğinde yüksek oranda artış gözlemlendi.
- Mermer yüzey kaplamasında kullanılacak olan nanokatki olarak Cloisite 10A ve silika olarak belirlenirken, nanokatki derişimleri PLA için ağırlıkça ağırlıkça % 2, 5 ve 7 , PHB için ise ağırlıkça %2 derişimin kullanılmasına karar verildi.

- Silika ve nanokil kullanımı biyobozunur polimerlerin koruyuculuk özelliklerini artırmıştır.
- Koruyuculuk özellikleri karşılaştırıldığında, nanokil eklenmiş PLA nanokompozit kaplama malzemesinin nanokil eklenmiş PHB nanokompozit kaplama malzemesinden daha iyi sonuçlar verdiği belirlenmiştir
- Kaplama malzemesinin kalınlığı göz önüne alındığında, kalınlık artışının koruyuculuk özelliklerini artırdığı ve bu artışında en çok silika eklenmiş PLA nanokompozitlerinde daha etkili olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak, nanokatlı ilavesiyle biyobozunur polimerlerin bariyer özellikleri iyileştirilmiş ve bu nanokompozitlerle kaplanan mermer yüzeylerinde alçı taşı oluşumu yavaşlatılmıştır. Böylece alçı taşı oluşumundan dolayı zarar gören tarihi eserlerin korunmasında biyo-nanokompozit kaplamaların, kaplanmamış yüzeylere göre oldukça etkili koruma potansiyeli olduğu görülmüştür.

## KAYNAKÇA

ALESSANDRINI G., Toniola L., Antonioli A., Silvestro A.D., Piacenti F., Ponticelli S.R, Formica L., On the Cleaning of Deteriorated Stone Minerals, Conservation of Stone and Other materials, Proceedings of the International RILEM/UNESCO Congress, 503-511,(1993).

AMOROSSA G.G., Fassina V., Stone decay and conservation – Atmospheric pollution, cleaning consolidation and protection, Materials Science Monographs, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 256, (1983).

ATLAS R. M., Chowdhury A.N., Gauri K. L., Microbial calcification of gypsum-rock and sulfated marble, Studies in conservation, 33:149-153, (1988)

AURAS R., Harte B., Selke S., An Overview of Polylactides as Packaging Materials, Macromolecular Bioscience , 4:835–864, (2004).

AUSSET P., Crovisier J.L, Monte M.D., Furlan V., Girardet F., Hammecker C., Jeannette D.L., Experimental Study of Limestone and Sandstone Sulphation in Polluted Realistic Conditions: the Lausanne Atmospheric Simulation Chamber (LASC), Atmospheric Environment, 30, 3197-3207, (1996).

BARRIE L.A., An Improved Model of Reversible SO<sub>2</sub> Washout by Rain, Atmospheric Environment, 12, 407-412, (1978).

BEILKE S., Lamb., Remarks on the Rate of Formation of bisulfite ions in Aqueous Solution, American Institute Chemical Engineering Journal, 21, 402-404, (1975)

BHARADWAJ, R.K. Modelling the Barrier Properties of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. Macromolecules, 34, 9189-9192, (2001)

BÖKE H, Göktürk H., Caner – Saltık E.N., Demirci Ş., Effect of Airborne Particles on SO<sub>2</sub> – Calcite Reaction, Applied Surface Science, 140, 70-82, (1999)



BÖKE H., Gauri K.L., Reducing Marble-SO<sub>2</sub> Reaction Rate by the Application of Certain Surfactants, *Water Air and Soil Pollution*, 142:59-70, (2003).

BÖKE H., Göktürk H., Caner – Saltık E.N., Effect of Some Surfactants on SO<sub>2</sub>-Marble Reaction, *Materials Letters*, 57:935-939, (2002).

BURGENTZLÉ D. , Duchet J., Gérard J.F , Jupin A., Filon B. ,Solvent-based nanocomposite coatingsI. Dispersion of organophilic montmorillonite in organic solvents, *Journal of Colloid and Interface Science*, 278:26–39, (2004)

CANER, E.N., Göktürk, H., Türkmenoğlu, A.G.,Eseller, G., Effects of Air Pollution on the Monuments in Ankara, Case Study: Temple of Augustus, *Durability of Building Materials*, 5:463-473, (1989).

CHENG J.R., Hwu R., Kim J.T., Leu S.M., Deterioration of Marble Structures, *Analytical Chemistry*, 59:104-106, (1987).

CHOUDALAKİS, G.; Gotsis, A.D. Permeability of Polymer/Clay Nanocomposites: A Review. *European Polymer Journal*, 45:967-984, (2009)

CHRISTOPHER K. Y., Hong-Gang Z., Jang-Kyo K., ve Woo S. C., “Use of Polymer/Organoclay Nanocomposite Surface Treatment as Water/Ion Barrier for Concrete” *Journal Of Materials In Civil Engineering*, 484-492, (2008).

CIMITAN L, Rossi P.P., Torraco G., Accelerated Sulphation of Calcareous Materials in a Climatic Chamber: Effect of Protective Coatings and Inhibitors, *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterreanen Basin, Venedik İtalya*, 233-239 , (1994).

ELBİR T. , Muezzinoglu A. , Bayram A., Evaluation of some air pollution indicators in Turkey, *Environment International*, 26:5-10, (2000).

ELFVING P., Johannson L.G., Lindquist, A study of the Sulphation of Silane-Treated Sandstone, *Studies in Conservation*, 39, 199-209, (1994).

ELFVING P., Panas I., Lindqvist O., Model Study of the First Steps in the Deterioration of Calcareous Stone I. Initial Surface Sulphite Formation on Calcite, *Applied Surface Science*, 74, 91-98, (1994)

GARLAND J.A., Dry and Wet Removal of Sulphur from the Atmosphere, *Atmospheric Environment*, 12:349-362, (1978).

GAURI K.L, Popli R., Sarma A.C., Effect of relative humidity and grain size on the reaction rates of marble at high concentration of SO<sub>2</sub>, *Durability of Building Materials*, 1:209-216, (1982/1983).

GAURI K.L., Doderer G.C., Limscomp N.T., Sarma A.C., Reactivity of treated and untreated Marble Specimens in an SO<sub>2</sub> Atmosphere, *Studies in Conservation*, 18, 25-35, (1973).

GAURI K.L., Kulshreshtha N.P., Punuru A.R., Chowdhury A., Rate of Decay of Marble in Laboratory and Outdoor Exposure, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 1, 73-83, (1989).

GAURI K.Lal, Bandyopadhyay J.K., Carbonate Stone, Chemical Behavior, Durability and Conservation, John Wiley & Sons, New York, 284, (1999).

GOKTURK H., Volkan S, Kahveci S., Sulfation Mechanisms of Travertines: Effects of of SO<sub>2</sub> concentration, Relative Humidity and Temperature, *Conservation of Stone and Other Materials*, RILEM, Paris-Fransa, pp:83-90, (1993).

GUIDOBALDI F., Mecchi A.M., Corrosion of Ancient Marble Monuments by Rain: Evaluation of Pre-Industrial Recession Rates by Laboratory Simulations, *Atmospheric Environment*, 27 B, 339-351, (1993).

HALES J.M., Gypsum Films into Calcite on the Surfaces of Monuments and Statues, *Studies in Wet Removal of Sulphur Compounds from the Atmosphere*, *Atmospheric Environment*, 12, 389-399, (1967).

HENRIKSEN H., Dry Deposition on Stone Surfaces, 3rd International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Italya-Venedik, (1994) pp:189-193.

JIMENEZ S.C., Deposition of Airborne Organic Pollutants on Historic Buildings, Atmospheric Environment, 27 B, 77-85, (1993).

JOHANSSON L.G., Lindquist O., Mangio R.E., Corrosion of Calcareous Stones in Humid Air Containing SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>, Durability of Building Materials, 5, 439-449, (1988).

JUDEIKIS H.S., Siegel S., Particle-Catalyzed Oxidation of Atmospheric Pollutants, Atmospheric Environment, 7, 619-631, (1973).

KOH H.C. J. Parka, S. M. Jeonga A., Hwanga H. Y, Taek Hongc Y., Yong Hab S., Yong Nama S., Preparation and gas permeation properties of biodegradable polymer/layered silicate nanocomposite membranes, Desalination 233, 201–209, (2008)

KOZLOWSKI R., Tokarz M., Persson M., Gypstop –A Novel Protective Treatment, 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Portekiz-Lizbon, pp:1187-1196, (1992).

KULSHRESHTHA N.P., Punuru A.R., Gauri K.L., Kinetics of Reaction of SO<sub>2</sub> with Marble, Journal of Materials in Civil Engineering, 1, 60-72, (1989).

LU, C.; Mai, Y.W. Permeability Modeling of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites, Composites Science and Technology, 67, 2895-2902, (2007)

MANOUDIS P., Papadopoulou S., Karapanagiotis I., Tsakalof A., Zuburtikudis I., and Panayioutou C., “Polymr-Silica Nanoparticles Composite Films as Protective Coating for Stone-based Monuments”, Journal of Physics: Conference Series, 61, 1361-1365, (2007)

MANOUDIS P., Tsakalof A., Karapanagiotis I., Zuburtikudis I., and Panayioutou C., “Fabrication of Super-hydrophobic Surfaces for Enhanced Stone Protection”, *Surface & Coating Technology*, 203, 1322-1328, (2009)

MARRAS S. I., Tsimpliaraki A., Zuburtikudis I., Panayiotou C., Surfactant-induced morphology and thermal behavior of polymer layered silicate nanocomposites, *Journal of Physics*, 61:1366–1370, (2007)

NIELSEN, L.E. Models for the Filled Polymer System. *J. Macromol. Sci. Chem*, A1, 929-942, (1967)

OCAK Y., Sofuoglu A., Tihminlioglu F., and Boke H., “Protection of marble surfaces by using biodegradable polymers as coating agent”, *Progress in Organic Coatings*, 66, 213–220, (2009)

OKAMOTO M., Biodegradable Polymer/Layered Silicate Nanocomposites A Review, *Handbook of Biodegradable Polymeric Materials and Their Applications*, Volume:1 pp.1-45, (2005)

PETERSSON, K. Oksman, Biopolymer based nanocomposites: Comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement, *Composites Science and Technology* 66 2187–2196, (2006)

RAJU K., Atkinson G., The Thermodynamics of Scale Mineral Solubilities: 3. Calcium Sulfate in Aqueous NaCl, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 35, 361-367, (1990).

RAY S., Eastal A., Quek S.Y. and Chen X.D., The Potential Use of Polymer-Clay Nanocomposites in Food Packaging, *International Journal of Food Engineering* 2 (4)(2006).

RAY, S. S.; Bousmina, M. Biodegradable Polymers and Their Layered Silicate Nanocomposites: In *Greening The 21<sup>st</sup> Century Materials World*. *Progress in Materials Science*, 50,962–1079, (2005),

RAY, S.S.; Okamoto, M. Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing. *Progress in Polymer Science*, 28, 1539-1641, (2003)

RHIM J.W., and Ng P.K.W., *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 47 (4) (2007), pp. 411– 433.

SABBIONI C., Zappia G., GOBBI G., Pauri M.G., *Deterioration of Ancient and Modern Buildings Materials due to Environmental Factors, III International Congress on Structural Repair and Maintenance of Historical Buildings*, (1993), pp.235-242.

SADA E., Kumazava H., Hashizuma I., Nishimura H., *Absorption of Dilute SO<sub>2</sub> into Aqueous Slurries of CaSO<sub>3</sub>*, *Chemical Engineering Science*, 37, 361-367, (1982).

SAMIR M. A. S.A., Alloin F., and Dufresne A., *Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field* , *Biomacromolecules* 6 (2005), pp. 612–626.

SCOTT W.D., *The Formation of Sulphate in Water Droplets*, *Journal of Atmospheric Science*, 24, 54-57, (1978).

SERRA M., STRACE G., *Study of the Reactions Between Gaseous Sulphur Dioxide and Calcium Carbonate*, *Rilem*, 1, 3-7, (1978).

SIRACUSAA V., Rocculi P., Romani S. and Rosa M.D., *Biodegradable polymers for food packaging: a review*, *Trends in Food Science & Technology* 19(2008) 634-643

SKOULIKIDIS T.N., Beloyannis N., *Inversion of marble sulfation–reconversion of gypsum films into calcite on the surfaces of monuments and statues*. *Stud. Conserv.* 29, pp. 1733 1743,(1984).

SORRENTINO S., Gorrasi G. and Vittoria V., , *Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications* ,*Trends in Food Science & Technology* 18 (2) (2007), pp. 84–95.

SÖDERGÅRD A., Mikael S. (February). "Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition". *Progress in Polymer Science* , 27:1123–1163, (2002).

STRIEGEL M.F. Guin E.B., Hallett K., Sandoval D., Swingle R., Knox K., Best F., Fornea S., Air Pollution, Coatings, and Cultural Resources, *Progress in Organic Coatings*, 48, 281-288, (2003).

THOMPSON M., Shelley J., Compton R.G., Viles H.A., Polymer Coatings to Passivate Calcite from Acid Attack: Polyacrylic Acid and Polyacrylonitrile, *Journal of Colloidal Interface Science*, 260, 204-210, (2003).

THOMPSON M., Wilkins S.J., Compton R.G., Viles H.A., Channel Flow Cell Studies on the Evaluation of Surface Pretreatments Using Phosphoric Acid or Polymaleic Acid for Calcite Stone Protection, *J. Colloid Interface Sci.* 259 (2003) 338-345.

TSAKALOF A., Manoudis P., Karapanagiotis I., Chryssoulakis I., Panayiotu C., “Assessment of Synthetic Polymeric Coatings for the Protection and Preservation of Stone Monuments”, *Journal of Cultural Heritage*, 8, 69-72, (2007)

WEB1-<http://en.wikipedia.org/wiki/PHB>

WEBER C.J., “Biobased Packaging Materials for the Food Industry: Status and Perspectives”, *Food Biopack Project*, (2000).

ZAPPIA G., Sabbioni C., Gobbi G., Carbonaceous Aerosol on Marble and Limestone Monuments, *Journal of Aerosol Science*, 22, 581-584, (1991)

ZIELECKA M., Bujnowska E., “Silicone-Containing polymer Matrices as Protective Coatings Properties and Applications”, *Progress in Organic Coatings*, 55, 160-167, (2006)

## PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

<b>Proje No:</b> 108M335
<b>Proje Başlığı:</b> Mermet Anıt Yüzeylerinin Polimer Nanokompozit Filmler ile Korunması
<b>Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar:</b> Prof.Dr. Funda Tıhınlıoğlu Prof. Dr. Hasan Böke Doç.Dr. Aysun Sofuoğlu Araş. Gör.Yılmaz Ocak Araş. Gör. Hale Oğuzlu Okan Akın
<b>Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:</b> İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Urla, İzmir
<b>Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:</b> TÜBİTAK, Ankara
<b>Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:</b> 01/12/2008 - 30/11/2010
<b>Öz (en çok 70 kelime)</b> Kalsit içeren doğal taşlarla inşa edilmiş tarihi binalar ve anıtlarda artan hava kirliliğinden dolayı ortaya çıkan yüzey bozulmaları geçtiğimiz yüzyılda ivme kazanmıştır. Kükürt dioksit gazı mermerin yapısını oluşturan kalsit kristalleri ile reaksiyona girerek alçı taşı oluşturarak yüzeyi erozyona uğratmaktadır. Bu çalışmada biyobozunur polimer nanokompozit kaplama geliştirilerek, mermer üzerindeki koruyuculuk özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, silika ve kil nano partikülleri içeren biyobozunur polimerle nanokompozit yüzey koruyucu kaplamalarının koruma potansiyelleri belirlenmiştir.
<b>Anahtar Kelimeler:</b>
<b><a href="#">Fikri Ürün Bildirim Formu</a> Sunuldu mu?</b> Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input checked="" type="checkbox"/> Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.
<b>Projeden Yapılan Yayınlar:</b> 1) Ocak Y., Sofuoğlu A., Tıhınlıoğlu F., Böke H. (2010) "Polimer Nanokompozitlerin Tarihi Binaları Korumada Kullanımının Araştırılması" 3. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi ve Sergisi, 12-14 Mayıs 2010, Kocaeli Üniversitesi, Umuttepe Yerleşkesi (Poster Sunumu) 2) Ocak Y., Sofuoğlu A., Tıhınlıoğlu F., Böke H. (2010) "Biodegradable Polymer- Silica Nano Composite Surface Coating for Protection of the Marble" The 6th Nanoscience and

Nanotechnology Conference (NanoTR6) June15-18, IZTECH, Çeşme-İzmir (sözlü Sunum)

- 3) Ocak Y., Sofuoğlu A., Tihminlioğlu F., Böke H. (2010) “A Novel Biodegradable Polymer Nanocomposite Coating for the Protection of Stone Monuments” 6th European Coatings conference COSI 2010) June 28-July 2, Noordwijk, The Netherlands (Poster Sunumu).
- 4) Oğuzlu H. , Tihminlioğlu F. (2009) Polilaktid-Kil Nanokompozitlerin Su Buharı ve Gaz Geçirgenlik Özellikleri”, Ambalaj Sempozyumu İzmir (Poster Sunumu).
- 5) Oğuzlu H. , Tihminlioğlu F. (2010) ”Water Vapor and Gas Barrier Properties of Silicate Layered Polylactide Nanocomposite Film” 6th Chemical Engineering Conference For Collaborative Research Eastern Mediterranean Countries, Antalya, 7-12 Mart 2010 (Poster Sunumu)
- 6) Oğuzlu H. , Tihminlioğlu F. (2010) ”Polilaktid-Kil Nanokompozitlerin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi” 3. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi ve Sergisi, 12-14 Mayıs 2010, Kocaeli Üniversitesi, Umuttepe Yerleşkesi (Poster Sunumu)