



Research Article / Araştırma Makalesi

INVESTIGATION OF PARAMETERS EFFECTING OXYGEN GAS PERMEATION PROPERTIES OF POLYPROPYLENE PART-A; APPLICATION OF ARRHENIUS EQUATION TO OXYGEN TRANSMISSION RATE (OTR) OF POLYPROPYLENE AND CLAY NANOCOMPOSITES

Parahat ATAYEV*, Mualla ÖNER

Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Esenler-İSTANBUL

Received/Geliş: 13.11.2012 Revised/Düzelme: 15.02.2013 Accepted/Kabul: 26.02.2013

ABSTRACT

In this study, the effects of temperature and humidity on oxygen transmission rates (OTR) of polypropylene and polypropylene-clay nanocomposites (PP-NC) were investigated. OTR values were found using "SYSTECH Oxygen Permeation Analyser". Amounts of nanoclay (NC) added to polypropylene were 3%, 5% and 7% by weight. The analysis of the temperature dependence of OTR values of the samples showed that by increasing the temperature from room temperature (25 °C) to the 30°C, 40°C and 50°C respectively, the OTR also increased in all prepared composites. The results showed that, filled polypropylene has low oxygen permeability than unfilled polypropylene. Temperature-OTR changes were applied to Arrhenius type equation. It was observed that in all samples OTR values linearly changed by changing temperature and these changes obeyed to the Arrhenius type equation as reflected by the high correlation coefficients (0.9965-0.9990). Nanocomposites containing 5 and 7 wt.% clay nanoparticles showed good oxygen barrier properties and these properties decreased proportionally by increasing temperature. Generally, in all PP-clay samples oxygen permeability rate in "wet air" condition was lower than oxygen permeability in "dry air" condition. These OTR differences were nearly negligible in PP, PP-3% NC and PP-7% NC nanocomposites. However OTR values in "wet air" condition is lower than oxygen permeability rate in "dry air" condition in PP- 5% NC sample.

Keywords: Polymer, polypropylene, nanoclay, nanocomposite, Arrhenius equation, oxygen transmission rate.

POLİPROPİLENİN OKSİJEN GAZ GEÇİRGENLİĞİNE ETKİ EDEN PARAMETRELERİN İNCELENMESİ BÖLÜM-A; ARRHENIUS DENKLEMİNİN POLİPROPİLEN VE KİL NANOKOMPOZİTLERİN OKSİJEN GEÇİRGENLİK HIZINA (OTR) UYGULANMASI

ÖZET

Bu çalışmada, polipropilen ve polipropilen-kil nanokompozitlerinin (PP-NK) oksijen geçirgenlik hızına (OTR) sıcaklık ve bağıl nemin etkileri incelenmiştir. Oksijen gaz geçirgenlik testleri "SYSTECH Oxygen Permeation Analyser" yardımıyla tespit edilmiştir. Polipropilene katılan nanokil miktarları ağırlıkça %3, %5 ve %7 oranlarındadır. Bariyer testleri sonucunda tüm nanokil oranlarında, sıcaklığın oda sıcaklığından(25°C) sırasıyla 30°C, 40°C ve 50°C'ye yükselmesi ile OTR değerlerinin belirli oranda arttığı gözlemlenmiştir. Sonuçlara göre, katkılı polipropilen katkısız polipropilene göre daha az oksijen gaz geçirgenliğine sahip olduğu belirlenmiştir. Sıcaklık- OTR değişimleri Arrhenius denkleminde uydurulmuştur. Bütün numuneler için OTR değerlerinin sıcaklık değişimi ile lineer bir şekilde değiştiği ve bu değişimlerin Arrhenius denkleminde uyduğu yüksek korelasyon katsayıları elde edilerek (0.9965-0.9990) gösterilmiştir. PP- %5NK ve %7 NK nanokompozitlerinin katkısız PP'ye göre etkili bir bariyer özelliği gösterdiği ve bu etkilerin de sıcaklığın artmasıyla azaldığı tespit edilmiştir. Genel olarak tüm PP-kil oranlarında "kuru hava" ortamına göre "nemli hava" ortamında gaz geçirgenlik hızlarında belirli miktarda düşüş olduğu tespit edilmiştir. Gözlenen düşüşlerin PP, PP-%3NK ve PP-%7NK nanokompozitlerinde neredeyse etkisiz olduğu bulunmuştur. PP-%5NK numunesinde OTR değerlerinin "nemli hava" ortamında, "kuru hava" ortamına göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Polimer, polipropilen, nanokil, nanokompozit, Arrhenius denklem, oksijen geçirgenlik hızı.

* Corresponding Author/Sorumlu Yazar: e-mail/e-ileti: parahatata@hotmail.com, tel: (212) 383 47 40

1. GİRİŞ

Nanomalzemeler, değişik tipte üretilmiş malzemelerin veya içerdiği bileşenlerinin en az bir boyutunun, 1–100 nm arasında yapılar bulunduran maddelerdir. Partiküller bu boyut aralığına düşürüldüğü zaman, oluşan malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri, içinde aynı bileşenleri içeren makro-ölçekteki malzemenin önemli derecede farklı özellik sergilemektedir [1].

2008 yılında, dünya çapında devlet ve özel sektörde nanoteknoloji araştırma ve geliştirme gideri olarak 15 milyar Amerikan doları miktarında talep görmüş ve dünya genelinde 400,000'in üzerinde araştırmacı istihdam edilmiştir [2]. Şüphesiz, nanobilim araştırma ve geliştirmelerinin en aktif alanlarından biri de ambalaj paketlemedir. Dünya çapında yiyecek ve içeceklerin paketlenmesi pazarı 2008 yılında 4,13 milyar Amerikan dolarını bulmuştur ve yıllık büyüme oranı %11.65 olacağı belirtilerek 2014 senesine kadar 7,3 milyar Amerikan dolarına ulaşacağı tahmin edilmektedir [3]. Bu durum, nanopartiküllerin gıdaya direk katılması yerine nanoteknolojiyi “gıda dışındaki” uygulamalar için kullanılmasının halk tarafından daha çok benimsendiği gerçeğine dayanmaktadır [4].

Düzgün tasarlanmış gıda paketleme sistemleri gıda ürünlerinin raf ömürlerini uzatmak için sunulan yöntemdir. Genel olarak paketleme, malzemenin içerdiği gıda ürünlerini dış kirlenmelere ve kirletilmelere karşı bariyer özelliği göstermesi amacıyla yapılmaktadır [5]. Plastik filmler, metaller, cam ve kağıt gibi malzemelere göre fiziksel, kimyasal, mekanik ve ekonomik özelliklerindeki avantajlarından dolayı gıda paketlenmesinde artan oranla kullanılmaktadır [6].

Taze ve en az işlem görmüş gıdaların modifiye atmosfer paketlenmesinde, enzimatik, biyokimyasal, aerobik ve mikrobiyolojik aktivitelerini azaltmak için oksijen genellikle bilinçli olarak düşürülmektedir. Bu paketleme metodu “azaltılmış oksijen paketleme” (reduced oxygen packaging, ROP) olarak adlandırılmaktadır. ROP, az ya da hiç oksijen içermeyen ortam sağlamakta, raf ömrünü uzatmak, kullanımını geliştirmek ve ağırlık kaybını azaltmak gibi avantajlar sunmaktadır [7].

Polimer-kil nanokompozitleri saf polimerlere göre daha iyi mekanik, termal [8, 9], gaz bariyeri [10] ve diğer fizikokimyasal [11] özellikler göstermektedir. Polar grup içeren polimerler ile kil karıştığında, polar grupların kilin polimer matrisinin içinde iyi dağılmasına yardımcı olduğu ile alakalı birçok araştırma vardır [12-14]. Poliolefinler gibi polar olmayan polimerlerle alakalı çalışmalarda ise, kilin polimer matrisinin içinde düşük dağılma derecesine sahip olduğu belirtilmiştir [15-18]. Polimer/inorganik parçacık nanokompozitlerin hazırlanması için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunlar; eş anlı (in situ) polimerizasyon, çift vidalı ekstrüzyon ile eriyikte harmanlama, çözeltide harmanlama, yüksek kesmeli karıştırma, üç rulo freze ile karıştırma olarak gösterilebilir [19]. Termoplastik malzemelerin şekillendirilmesinde en çok kullanılan yöntemlerden biri polimeri ekstrüzyonla şekillendirmektir. Ekstrüzyon işleminde hammaddede polimere termal ve mekanik etkilerle son ürünün kullanım amacına uygun şekil verilir [20].

Çalışmalar göstermektedir ki, gıda kalitesinin ve raf ömrünün belirlenmesinde oksijen anahtar rol oynamaktadır [7]. Oksijen geçirgenlik özellikleri, ürünlerin kalitesindeki değişimi ve ayrıca filmin paketleme kalitesini belirlemektedir [5]. Polimer filmlerinde geçirgenlik, difüzyon ve çözünürlükten etkilenmektedir. Bu özellikler polimerin kristallliği, serbest hacim, kimyasal yapı, sıcaklık, zincir uyumu, nem ve dolambaçlılıktan etkilenmektedir [21, 22].

Polipropilen, yüksek bozulma sıcaklığından ve kristalinitesinden dolayı gıda ve ilaç paketlemede çok geniş uygulamalar bulmaktadır [23]. Polipropilen neme karşı yüksek bariyer özelliği sunmasına rağmen yüksek oksijen geçirgenliğine izin vermektedir. Dolayısıyla, genelde paketleme uygulamalarında, tabakalı polipropilen ve diğer oksijen geçirgenliğine dirençli polimerler kullanılmaktadır [24]. PP'nin ticari önemi, PP-katmanlı silikat nanokompozitlerinin geliştirilmesine yol açmıştır. Aluminosilikat katmanlarının yüksek en-boy oranından dolayı, gaz molekülünün nüfuzunun engellenmesi ve ortalama geçiş uzunluğunun artırılması sayesinde

oksijen bariyer özelliklerini geliştirmesi beklenmektedir [24, 25]. PP nanokompozitler üzerindeki birçok araştırmalar kompozitlerin sentezlenmesi, morfolojisi ve mekanik özelliklerine odaklanmıştır. Dağılmanın geliştirilmesiyle beraber elastik modülü ve akma geriliminin arttığı fakat nihai uzama azaldığı rapor edilmiştir. Gorrasi ve arkadaşlarının açıklamalarına göre PP nanokompozitinde organo-montmorillonit (OM) içeriğinin artmasıyla organik buharların geçirgenliği düşmüştür. Katı partiküllerin polimer eriyiklerinde çekirdeklenme ajanı olarak etki ettiği bilinmektedir. Bunun sonucu olarak polimer kristallinitesini, kristallenme oranını ve kristal boyutunu etkilemektedir. PP'deki kil içeriğinin artmasıyla beraber şekillendirici boyutunda azalma ve kristallenme oranında artış olduğu rapor edilmiştir [24].

Bu çalışmanın temel amacı gıda ve ilaçların daha uzun süreli muhafazasını sağlamak için oksijen bariyer özelliği geliştirilmiş polimer nanokompozit malzemeleri üretmektir. Bu nedenle çalışma sıcaklık aralığı geniş olan, termoplastik malzemeler arasında en iyi fiyat/performans karakteristiğine sahip polipropilenin zayıf oksijen bariyer özelliği nano kil katılarak geliştirilmeye çalışılmıştır. Ayrıca üretilen polipropilen-kil nanokompozitlerinin oksijen bariyer özelliğinin, nem miktarı ve sıcaklık değişimlerinden nasıl etkilendiği araştırılmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1. Malzemeler

Bu çalışmada, poliolefin olarak polipropilen kullanılmıştır. PP'nin (TNK-BP Firması, Lipol A4-71E, Rusya) erime akış indeksi (MFI) 3,72 (230°C/2,1kg) ve yoğunluğu 0,917g/cm³ tür. Nano dolgu malzemesi olarak nanokil seçilmiştir. Nanokilin camı geçiş sıcaklığı (T_g), kritik sıcaklığı (T_c) ve erime sıcaklığı (T_m) sırasıyla 48,35°C, 58,53°C ve 166,33°C'tür. Nanokil olarak, Nanocor firması ürünü; % 93 alüminosilikat minerali olan nano monmorillonit kil kullanılmıştır [20].

2.2. Nanokompozitlerin Hazırlanması

Polipropilen-kil nanokompozitler eriyik harmanlama metodu kullanılarak termokinetik mikser ve sıcak-soğuk izostatik pres ile hazırlanmıştır.

Nanokompozitlerin hazırlanmasında öncelikle malzemeler termokinetik mikser içerisine aynı anda doldurulur. 4000 devir yapan mikser'de 30 saniye karıştırılarak jöle kıvamında bir hamur elde edilir. Elde edilen hamur soğumaya mahal vermeden teflon plakalar üzerine alınır. Teflon plakalar yaklaşık 90 bar basınç uygulayan sıcak-soğuk izostatik prese alınarak 180°C'de 3 dakika süreyle basılır. Daha sonrasında 3 dakika süreyle presin üst kısmına alınan nanokompozit numunelerin soğutulmasına yardımcı olmak amacıyla sıcaklık uygulanmadan tekrardan preslenir. Presten alındıktan sonra oda koşullarında kendiliğinden soğutulmaya bırakılan numuneler yaklaşık 1 mm kalınlıkta plakalar halinde elde edilir [24].

2.3. Oksijen Geçirgenlik Ölçümü

Hazırlanan numunelerin bariyer özelliklerinin testinde oksijen geçirgenlik cihazı kullanılmıştır (SYSTECH Oxygen Permeation Analyser). Film örnekleri difüzyon bölmesine alınmış ve bölmenin üst yarısından saf oksijen (%99,9) geçirilirken alt yarı kısmından oksijen içermeyen taşıyıcı gaz (N₂) geçirilmiştir. Film boyunca difüze olan oksijen molekülleri alt yarıda taşıyıcı gaz yardımıyla sensörlere taşınmıştır. Test ölçümleri 25°C, 30°C, 40°C, 50°C'de saf oksijen (%99,99 saflıkta) ve saf azot (%99,99 saflıkta) kullanılarak 5 dakikada bir ölçüm alınarak yapılmıştır. OTR grafiği sabit değeri gösterince deney bitirilmiştir. Her bir deney en az 2 defa tekrarlanmış ve ortalamaları alınmıştır.

Nemli (%50 nem) ortamda bariyer özelliklerinin testinde yine SYSTECH 8001 oksijen geçirgenlik cihazına HPLC su kullanarak %50 nem oranı ayarlanmış ve ölçüm yapılmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Polipropilen-kil nanokompozitlerinin bariyer özelliklerinin sıcaklıkla değişiminin Arrhenius yasasına uygunluğu araştırılan bu çalışmada, farklı sıcaklıklarda oksijen geçirgenlik hızı (OTR) değişimleri göz önünde bulundurulmuştur. Geçirgenlik hızı OTR, Arrhenius denklemine göre sıcaklığın fonksiyonu olarak aşağıdaki şekilde gösterilebilir [7].

$$OTR = k_0 \cdot e^{\{-E_a/RT\}} \quad (1)$$

Burada OTR(cc/m²/gün) oksijen geçirgenlik hızı, k₀ (cc/m²/gün) Arrhenius ön üstel faktörü, E_a (J/mol) Arrhenius aktivasyon enerjisi, R (8.314 J/mol/K) ideal gaz yasası sabiti ve T (K) mutlak sıcaklıktır [7].

Eşitlik (1) mutlak sıcaklıkta OTR değerlerini tespit etmek için kullanılabilir. Kuru ortamda numunelerinin OTR ortalama değerleri Çizelge 1’de görülmektedir.

Çizelge 1. Çeşitli sıcaklıklarda PP ve nanokompozitlerinin kuru ortamda ortalama OTR değerleri

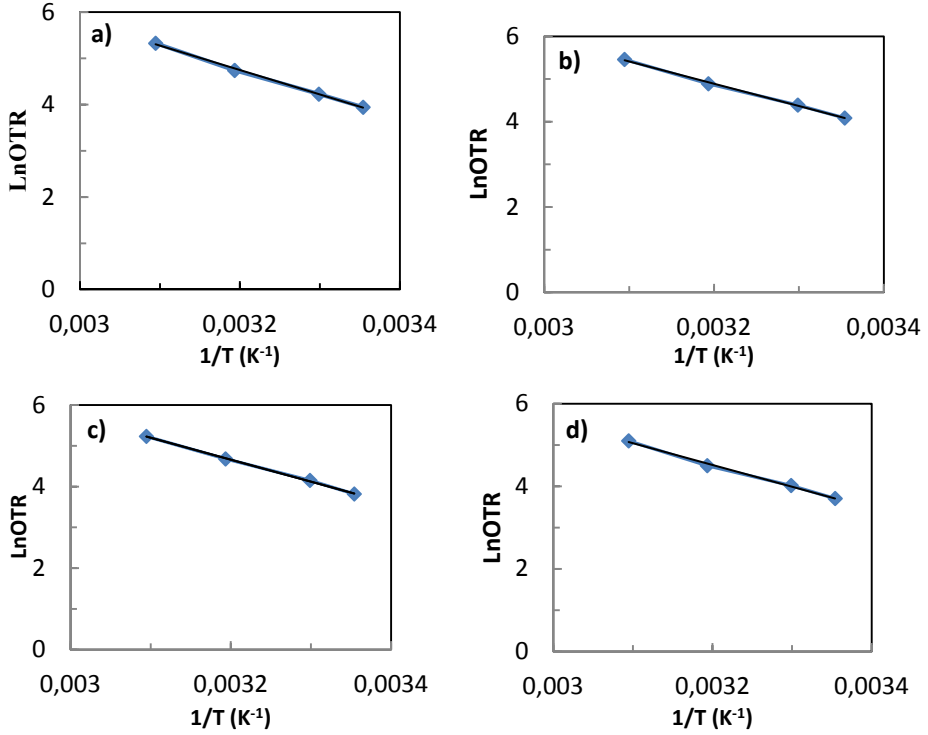
Sıcaklık (°C)	OTR (cc/m ² /gün)			
	PP	PP-%3NK	PP-%5NK	PP-%7NK
25	51.62	51.37	45.52	40.64
30	68.59	68.54	63.5	55.69
40	114.54	114.33	107.73	90.09
50	205.84	202.54	187.11	164.19

Eşitlik (1) aşağıdaki şekilde düzenlenebilir;

$$\ln OTR = \ln k_0 - E_a/RT \quad (2)$$

Eşitlik (2)’de 1/T’ye karşı LnOTR grafiği çizildiğinde eğim E_a/R’yi ve y eksenini kesim noktası lnk₀ değerini vermektedir. Bu çalışmada ele geçen OTR değerleri eşitlik (2) kullanılarak çizilmiştir.

Şekil 1 a-d’deki grafiklerden elde edilen kuru ortamda polipropilen- nanokil numunelerinin Arrhenius denklemindeki E_a ve R² değerleri Çizelge 2’de gösterilmiştir.

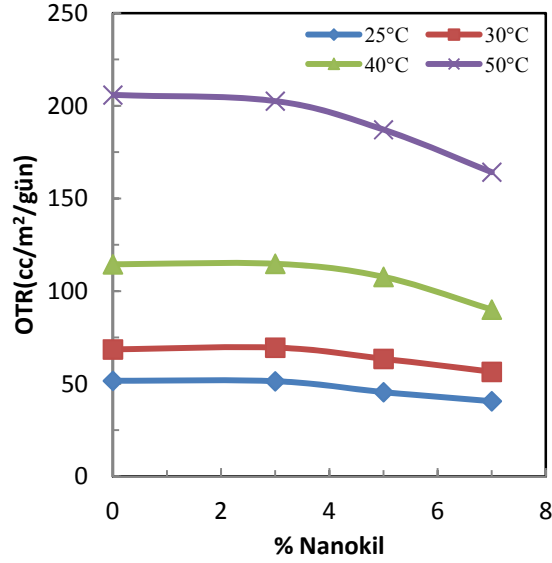


Şekil 1. 1/T-LnOTR değerleri a)PP b)PP-%3NK c)PP-%5NK d)PP-%7NK

Çizelge 2. Kuru hava ortamında çalışılan numunelerin Arrhenius denkleminde bulunan E_a ve R^2 değerleri

Numune	E_a (kJ/mol)	R^2
PP	43,936	0,9979
PP-%3NK	43,421	0,9984
PP-%5NK	44,750	0,9992
PP-%7NK	43,906	0,9965

Yapılan deneysel çalışmaların teorik olarak belirtilen Arrhenius denklemine uygun olup olmadığını kontrol etmek açısından 35°C ara sıcaklığında test deneyi yapılmıştır. Bu deney sonucunda bulunan OTR değeri 94,3 cc/m²/gün olup eşitlik (2)'den hesaplanan teorik OTR değeri 92,51 cc/m²/gün'dür. Bu iki değer arasındaki hata oranı %1,9'dur. Bu düşük hata oranı, polipropilen-kil nanokompozitlerin kuru ortamdaki OTR değerlerinin sıcaklıkla değişiminin Arrhenius yasasına uygun değiştiğinin göstergesidir. PP ve çeşitli orandaki nanokompozitlerinin çeşitli sıcaklıklarda değişimleri Şekil 2'de gösterilmektedir. Şekil 2 incelendiğinde, katkısız PP ve %3 nanokil katkılı PP numunelerinin kil miktarının artması ile OTR değerlerinde değişme görülmezken, %5 NK ve %7 NK içeren numunelerde yüksek sıcaklıklarda OTR değişimi görülmüştür.



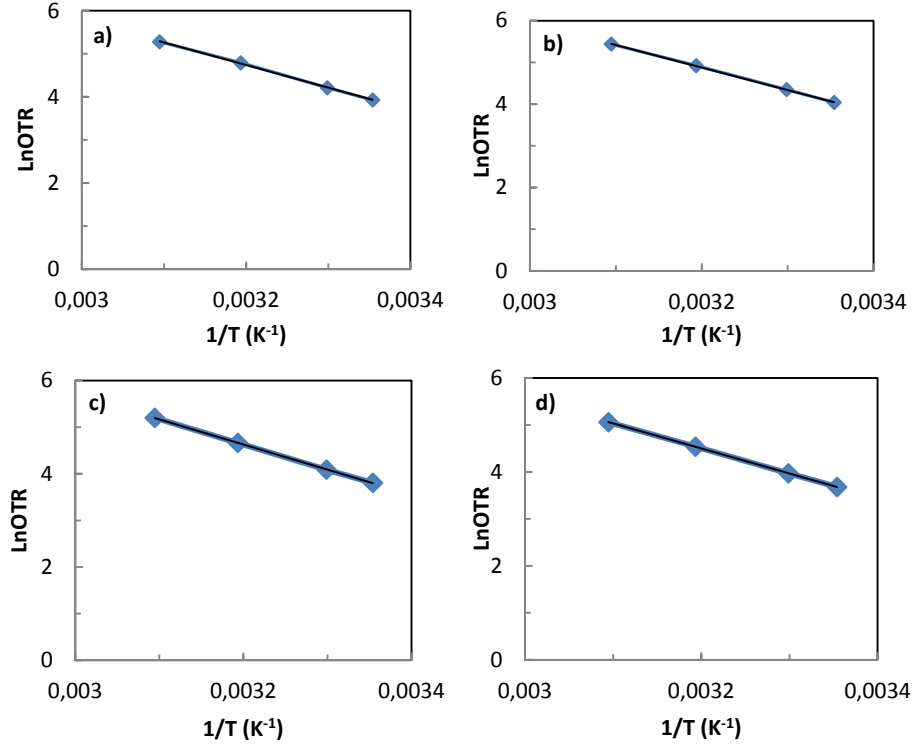
Şekil 2. Çeşitli sıcaklıklarda PP ve nanokompozitlerinden oksijen geçirgenlik hızı (OTR) değerleri

%50 nemli durumda farklı sıcaklıklarda polipropilen-kil nanokompozit numunelerinin belirlenen OTR ortalama değerleri Çizelge 2’de görülmektedir.

Çizelge 3. %50 nemli durumda çeşitli sıcaklıklarda PP ve nanokompozitlerinin ortalama OTR değerleri

Sıcaklık (°C)	OTR (cc/m ² /gün)			
	PP	PP-%3NK	PP-%5NK	PP-%7NK
25	50.79	49.04	44.95	39.70
30	67.52	66.71	59.69	53.08
40	120.35	118.27	106.11	93.6
50	196.29	196.25	181.44	157.56

Grafikler incelendiğinde değerlerin doğrusal bir bağlantı oluşturduğu görülmektedir. Şekil 3a-d’de görüldüğü gibi korelasyon sabiti değerleri 0,9995-1 arasında değişmektedir. Daha önce ifade edildiği gibi bu doğrusal bağlantılar OTR değerlerinin sıcaklıkla değişiminin Arrhenius yasasına uygun şekilde gerçekleştiğini ifade etmektedir.



Şekil 3. %50 nemli durumda, $1/T$ - $\ln OTR$ değerleri
 a)PP b)PP-%3NK c)PP-%5NK d)PP-%7NK

Şekil 3 a-d'deki grafiklerden elde edilen kuru ortamda polipropilen-nanokil numunelerinin Arrhenius denklemindeki E_a ve R^2 değerleri Çizelge 4'te gösterilmiştir.

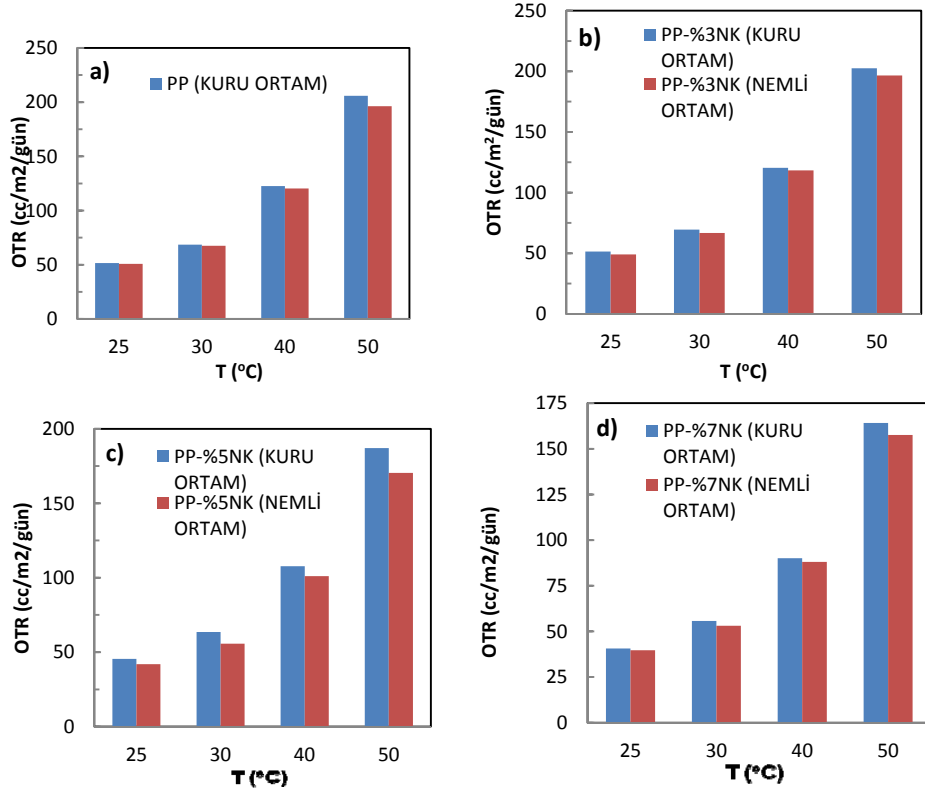
Çizelge 4. Nemli hava ortamında çalışılan numunelerin Arrhenius denkleminde bulunan E_a ve R^2 değerleri

Numune	E_a (kJ/mol)	R^2
PP	43,585	0,9965
PP-%3NK	44,868	0,9999
PP-%5NK	44,852	0,9999
PP-%7NK	44,248	1,0

Yapılan deneysel çalışmaların teorik olarak belirtilen Arrhenius denklemine uygun olup olmadığını kontrol etmek açısından 45°C ara sıcaklığında test deneyi yapılmıştır. Bu deney sonucunda bulunan OTR değeri $172 \text{ cc/m}^2/\text{gün}$ olup eşitlik (2)'den hesaplanan teorik OTR değeri $171,86 \text{ cc/m}^2/\text{gün}$ dür. Bu iki değer arasındaki hata oranı %0,076'dır. Nemli durumda hata oranının %0,076 olması deneysel çalışmamızın teorik değerlere birebir uyduğunu ve sıcaklığın

değişmesiyle OTR'nin değişme oranının Arrhenius yasasına uygun şekilde değiştiğinin göstergesidir.

Kuru ve %50 nemli ortamlardaki OTR değerleri ve aralarındaki değişimler Şekil 4'te gösterilmiştir.



Şekil 4. Polipropilenin çeşitli sıcaklıklarda kuru ve nemli durumlarda OTR değerleri
a) PP b) PP-%3NK c) PP-%5NK d) PP-%7NK

Bu çalışmada PP-kil nanokompozitinin oksijen gaz geçirgenliğine sıcaklık, bağıl nem ve nanokilin etkileri incelenmiştir. Katkısız polipropilen (PP) ve %3, %5 ve %7 nanokil katılan filmlerin değişik sıcaklık aralığında oksijen gaz geçirgenlikleri tespit edilmiş ve bu gaz geçiş hızlarının sıcaklıkla değişimi Arrhenius yasasına tamamen uyumlu olarak değiştiği görülmüştür. Polipropilen nanokompozitleri karşılaştırıldığında, %3 nanokilin OTR değeri tüm sıcaklarda katkısız PP'nin OTR değerine oldukça yakın olduğu ve dolayısıyla bariyer özelliğinde artış göstermediği tespit edilmiştir. Katkısız PP'ye göre diğer %5 NK'dan %7 NK'ya doğru ise OTR değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir. Bu OTR'deki düşüşler de düşük sıcaklıklarda (25°C ve 30°C) birbirine çok yakın bir şekilde OTR düşüşleri iken, yüksek sıcaklıklarda (40°C ve 50°C) OTR değerlerindeki düşüşler daha belirgin bir şekilde kendini göstermiştir. Sıcaklık parametresinin oksijen gaz geçirgenlik hızına etkisine bakıldığında ise, sıcaklığın değişmesiyle OTR'nin de sıcaklıkla doğru orantılı olarak değiştiği tespit edilmiştir. Geçirgenliğin sıcaklıkla artması, polimer segment hareketliliğinin artışı ve bariyer özelliği incelenen moleküllerinin enerji seviyesindeki artışından kaynaklanmaktadır [27, 28]. Bu değişimin Arrhenius yasasında belirtilen

denkleme uygunluğu araştırılan çalışmamızda denklemden elde edilen teorik OTR değeriyle deneysel OTR değerinin birbirine yakınlığı gözlenmiştir. Kuru ortam için % 2 sapma ile Arrhenius yasasına uygun sonuç verdiği görülürken, nemli ortam için %0,07 sapma ile Arrhenius yasasına uygun olduğu tespit edilmiştir. Bu da göstermektedir ki polipropilen-kil nanokompozitlerinden oksijen gaz geçirgenlik hızının sıcaklıkla değişimi Arrhenius denklemine birebir uygun şekilde değişmektedir. Bu durum, sıcaklığın polipropilen-kil nanokompozitlerinden oksijen geçirgenliği için birincil bir parametre olarak sayılabileceğini ve sıcaklığın bariyer malzemesinden geçecek gaz miktarının göstergesi olabileceğini ifade etmektedir [29]. Nem parametresinin polipropilen-kil nanokompozitlerinden gaz geçirgenliğine etkisine bakıldığında ise, katılan kil oranlarına göre nemin gaz geçirgenlik hızlarına değişik şekillerde etkilerinin olduğu gözlenmiştir. Genel olarak tüm PP- kil oranlarında kuru ortama göre nemli ortamın gaz geçirgenlik hızlarını belirli miktarda düşürdüğü gözlenmiştir. Katkısız PP, PP-%3NK ve PP-%7NK nanokompozitlerinde bu düşüşler çok az olduğu ve neredeyse etkisiz olduğu gözlenirken, PP-%5NK 'de nemli ortamdaki gaz geçirgenlik kuru ortama göre belirgin bir şekilde düştüğü görülmüştür. Nemin, polipropilen-nanokil filmlerinin oksijen geçirgenlik hızlarına karşı etkisiz olması, şu şekilde açıklanabilir: polipropilen gibi hidrofobik polimerler ve su moleküllerinin arasındaki etkileşim kuvvetleri, su moleküllerinin kendi aralarındaki çekim kuvvetinden daha az olduğundan, su molekülleri kendi aralarında kümelenmektedirler. Bu nedenle, suyun hidrofobik polimer içinden gazın geçirgenliğine hiçbir katkısı bulunmamıştır [30].

Acknowledgments / Teşekkür

Bu araştırmanın yapılmasında yardımlarından dolayı Dr. Süleyman DEVECİ'ye ve deneysel çalışmaların gerçekleştirilmesine yardımcı olan DİZAYN Teknik A.Ş. yetkililerine teşekkürlerimizi sunarız.

REFERENCES / KAYNAKLAR

- [1] Timothy V.D., "Applications of Nanotechnology in Food Packaging and Food Safety: Barrier Materials, Antimicrobials and Sensors", *Journal of Colloid and Interface Science*, 363, 1–24, 2011.
- [2] Roco, M.C., Mirkin C.A., Hersam, M.C., (Eds.), "Nanotechnology Research\Directions for Societal Needs in 2020: Retrospective and Outlook", World Technology Evaluation Center (WTEC) and the National Science Foundation (NSF), Springer, 2010. [Internet]. Available from: http://www.wtec.org/nano2/Nanotechnology_Research_Directions_to_2020. [accessed 29.06.11].
- [3] Innovative Research and Products Inc., Nano-Enabled Packaging for the Food and Beverage Industry – A Global Technology, [Internet]. Industry and Market Analysis, 2009. Available from: http://www.innoresearch.net/report_summary. [accessed 11.05.11].
- [4] Siegrist, M., Stampfli, N., Kastenholz, H., et.al., "Perceived Risks and Perceived Benefits of Different Nanotechnology Foods and Nanotechnology Food Packaging", *Appetite*, 51(2), 283-290, 2008.
- [5] Gnanaraj, J., "Evaluation of Oxygen Transmission Rate of Packaging Films on Growth of Clostridium Sporogenes and Media Oxidation Reduction Potential in Packaged Seafood Simulating Media", Master Thesis, University of Florida, 2003.
- [6] Rubino, M., Tung, M.A., Yada, S., et.al., " Permeation of Oxygen, Water Vapor and Limonene Through Printed and Unprinted Biaxially Oriented Polypropylene Films Source", *J. Agric and Food Chemistry*, Vol. 49(6), 3041-3045, 2001.

- [7] Tewari, G., Jayas, D.S., Holley, R.A., "Centralized Packaging of Retail Meat Cuts-A Review", *Journal of Food Protection*, Vol. 62(4), 218-425, 1999.
- [8] Arunvisut, S., Phummanee, S., Somwangthanoj, A., "Effect of Clay on Mechanical and Gas Barrier Properties of Blown Film LDPE/Clay Nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 106, 2210–2217, 2007.
- [9] Chiu, F.C., Lai, S.M., Chen, J.W., et.al., "Combined Effects of Clay Modifications and Compatibilizers on the Formation and Physical Properties of Melt-Mixed Polypropylene/Clay Nanocomposites", *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 42, 4139–4150, 2004.
- [10] Hotta, S., Paul, D.R., "Nanocomposites Formed from Linear Low Density Polyethylene and Organoclays", *Polymer*, 45, 7639–7654, 2004.
- [11] Zhao, C.G., Qin, H.L., Gong, F.L., et. al., "Mechanical, Thermal and Flammability Properties of Polyethylene/Clay Nanocomposites", *Polym. Degrad. Stab.*, 87, 183-189, 2005.
- [12] Cho, J.W., Paul, D.R., "Nylon 6 Nanocomposites by Melt Compounding", *Polymer* 42, 1083-1094, 2001.
- [13] Shen, Z.Q., Simon, G.P., Cheng, Y.B., "Comparison of Solution Intercalation and Melt Intercalation of Polymer-Clay Nanocomposites", *Polymer*, 43(15), 4251-4260, 2002.
- [14] Park, C., Smith, J.G., Connell, J.W., et.al., "Polyimide/Silica Hybrid-Clay Nanocomposites", *Polymer*, vol. 46, 23, 9694–9701, 2005.
- [15] Gopakumar, T.G., Lee, J.A., Kontopoulou, M., et.al., "Influence of Clay Exfoliation on the Physical Properties of Montmorillonite/Polyethylene Composites", *Polymer* 43, 5483-5491, 2002.
- [16] Ranade, A., Nayak, K., Fairbrotherand, D., et.al., "Melaeted and Non Melaeted Polyethylene-Montmorillonite Layered Silicate Blown Films: Creep, Dispersion and Crystallinity", *Polymer*, 46, 7323, 2005.
- [17] Zhai, H.B., Xu, W.B., Guo, H.Y., et.al., "Preparation and Characterization of PE and PE-g-MAH/Montmorillonite Nanocomposites", *European Polymer Journal*, 40, 2539–2545, 2004.
- [18] Wang, S.F., Hu, Y., Qu, Z.K., et.al., "Preparation and Flammability Properties of Polyethylene/Clay Nanocomposites by Melt Intercalation Method from Na+ Montmorillonite". *Materials Letters* 57, 2675– 2678, 2003.
- [19] Farzana, H., Mehdi, H., Okamoto M., et.al., "Review Article: Polymer-Matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing and Application: An Overview", *Journal of Composite Materials*, Vol. 40, No. 17, 1511-1575, 2006.
- [20] Necipoğlu, A., "Polipropilen-Kil Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Gaz Geçirgenlik Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Y.T.Ü., 2011.
- [21] Ranade, A., "Barrier and Long Term Creep Properties of Polymer Nanocomposites", Dissertation Prepared for the Degree of Doctor of Philosophy, University of North Texas, 2004.
- [22] Pegoretti, A., Kolarik, J., Peroni, C., et.al., "Recycled Poly(ethylene terephthalate)/Layered Silicate Nanocomposites: Morphology and Tensile Mechanical Properties", *Polymer*, 45(8), 2751–9, 2004.
- [23] Pukanszky, B., "Poly(propylene): Structure, Blends and Composites", J.Karger-Kocsis, Ed., Chapman and Hall, Vol. 3, London 1995, p. 2.
- [24] Maged, A.O., Vikas, M., Ulrich, W.S., "Poly(propylene)-Layered Silicate Nanocomposites: Gas Permeation Properties and Clay Exfoliation", *Macromol. Chem. Phys.*, 208, 68–75, 2007.
- [25] Bissot, T.C., "Barrier Polymer and Structures", W. J. Koros, Ed., American Chemical Society, Washington, DC 1990, p. 225.

- [26] Nanomer® Products for Polyolefin Nanocomposites, “Product Characteristics”, Available from: http://www.nanocor.com/tech_sheets/P802.pdf. [accessed November 02.11.2012].
- [27] Mrkic, S., Galic, K., Ivankovic, M., et.al., “Gas Transport and Thermal Characterization of Mono- and Di-Polyethylene Films Used for Food Packaging”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 99, 1590–1599, 2006.
- [28] Naylor, T.V., “Comprehensive Polymer Science”, Allen, G., Bevington, J. C., Eds., Pergamon, Oxford, 1989, p 643.
- [29] Molyneux, P., “Transition-Site, Model for the Permeation of Gases and Vapors Through Compact Films of Polymers”, *Macrophile Associates*, Eds., Roehampton, London, 2000, p 987.
- [30] Nivedita, S., Sangaj, V.C., “Permeability of Polymers in Protective Organic Coatings”, *Progress in Organic Coatings* 50, 28–39, 2004.