

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİYONANOKOMPOZİTLERİN BARIYER ÖZELLİKLERİNE SERAMİK
PARÇACIKLARIN ETKİSİ**

GÜLNUR KIZIL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. MUALLA ÖNER**

İSTANBUL, 2017

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİYONANOKOMPOZİTLERİN BARIYER ÖZELLİKLERİNE SERAMİK
PARÇACIKLARIN ETKİSİ**

Gölnur KIZIL tarafından hazırlanan tez çalışması 16/06/2017 tarihinde aşğıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Mualla ÖNER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mualla ÖNER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Yüksel AVCIBAŞI GÜVENİLİR
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL
Yıldız Teknik Üniversitesi



Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun 215M355 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yaygın olarak kullanılan ve çevreye büyük zarar veren biyobozunur olmayan plastiklere bir alternatif üretme çalışması olan yüksek lisans tezimde her durumda destek olan, benimle deneyimlerini paylaşan saygıdeğer tez danışmanım Prof. Dr. Mualla ÖNER'e, ihtiyacım olduğu durumlarda benden yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Tuğçe BEKAT'a ve başta Yıldız Teknik Üniversitesi olmak üzere 19 yıllık eğitim-öğretim hayatımda üzerimde emeği olan tüm hocalarıma;

Çalışmamı 215M355 numaralı uluslararası araştırma projesi ve proje bursu ile destekleyen TÜBİTAK'a;

3 ay boyunca çalışmalarımı gerçekleştirdiğim Fransa Institut Europeén des Membranes'te bana her konuda destek olan hiç bir zaman yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer danışmanlarım Celiné POCHAT ve Michael BECHELANY'e ve tüm Institut Europeén des Membranes çalışanlarına;

Deneysel çalışmalarımnda bana tüm bilgisini aktaran canım arkadaşım Ayben Asena ÇÖL'e;

Laboratuvar çalışmalarımnda yardımlarını esirgemeyen sevgili Rabia SEYDİOĞLU ve Melike ŞATIROĞLU'ya;

Tüm deneysel çalışmaları birlikte yürüttüğümüz, birlikte geçirdiğimiz zamanlarda her şeyi paylaştığımız bana katkısı çok büyük çalışma arkadaşım Gülşah KESKİN'e;

Tüm üniversite hayatımı birlikte geçirdiğim her zaman desteklerini hissettiğim canım yurt ve okul arkadaşlarım Ayben Asena ÇÖL, Cemile ÇİÇEK, Gök Nur TÜRSÜN, Eda SARIBURUN'a;

24 yıllık hayatım boyunca her zaman her konuda beni destekleyen, arkamda duran canım ailem; babam Nail KIZIL, annem Zeynep KIZIL ve ablam Hediye KIZIL'a teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs, 2017

Gölnur KIZIL

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ	ix
KISALTMA LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xvi
ÖZET	xviii
ABSTRACT	xx
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	3
BÖLÜM 2	
ÇEVRE DOSTU (YEŞİL) BİYOPOLİMERLER	4
2.1 Biyopolimerlerin Sınıflandırılması	5
2.2 Biyobozunur Polimerler	6
2.2.1 Biyobozunmanın Kimyası	7
2.2.2 Biyobozunur Polimerlerin Önemi	8
BÖLÜM 3	
NANOKOMPOZİTLER ve KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ.....	11
3.1 Nanokompozit Türleri	13
3.1.1 Polimer Matrisli Nanokompozitler.....	13
3.2 Nanokompozitlerin Karakterizasyonu	15
3.2.1 Nanokompozitlerin Bariyer Özelliklerinin Karakterizasyonu	15

3.2.1.1 Bir Hücre İçerisinde Direkt Ölçüm.....	17
3.2.1.2 Sorpsiyon/Desorpsiyon Deneyleri	20
3.2.1.3 Nanokompozitlerin Gaz Geçirgenliklerinin Modellenmesi	21
3.2.2 Nanokompozitlerin Mekanik Özelliklerinin Karakterizasyonu	23
3.2.2.1 Çekme Testi.....	23
3.2.2.2 Dinamik Mekanik Analiz.....	26
3.2.2.3 Nanokompozitlerin Mekanik Özelliklerinin Modellenmesi	26
3.2.3 Termal Özelliklerinin Karakterizasyonu	28
BÖLÜM 4	
POLİHİDROKSİALKANOATLAR ve PHBV.....	31
4.1 PHA'ların Fiziksel ve Malzeme Özellikleri	33
4.2 PHA Üretimi	34
4.3 PHA'ların Uygulama Alanları	37
4.4 PHBV	38
4.4.1 PHBV Karışımları	40
4.4.2 PHBV'nin Katkı Maddeleriyle Desteklenmesi	41
4.4.3 PHBV'nin Bariyer Özellikleri	43
4.4.4 PHBV'nin Mekanik Özellikleri.....	47
4.4.5 PHBV'nin Termal Özellikleri	49
4.4.6 PHBV Kullanım Alanları	50
4.4.6.1 PHBV'nin Medikal Uygulamaları	51
4.4.6.2 PHBV'nin Gıda Ambalajı Sektöründeki Uygulamaları	52
BÖLÜM 5	
BOR NİTRÜR	55
5.1 Hekzagonal Bor Nitrürün Eksfoliasyonu	57
5.2 Hekzagonal Bor Nitrürün Polimer Kompozitlerde Performans Yükseltici Katkı Maddesi Olarak Kullanımı	59
BÖLÜM 6	
DENEYSEL YÖNTEMLER.....	61
6.1 Kullanılan Malzemeler	61
6.1.1 Eriyik Harmanlama Yöntemi için Kullanılan Malzemeler.....	61
6.1.2 Çözelti Döküm Yöntemi için Kullanılan Malzemeler	63
6.2 Eriyik Harmanlama Yöntemi için Yüzey Geliştirme	64
6.3 Nanokompozit Hazırlama.....	65
6.3.1 Eriyik Harmanlama Yöntemiyle Nanokompozit Hazırlama.....	66
6.3.2 Çözelti Döküm Yöntemiyle Nanokompozit Hazırlama.....	69
6.4 Nanokompozitlerin Gaz Bariyer Özelliklerinin Ölçülmesi	71
6.4.1 Eriyik Harmanlama Yöntemiyle Üretilen Nanokompozitlerin Gaz Bariyer Özelliklerinin Ölçülmesi	71

6.4.2 Çözücü Döküm Yöntemiyle Üretilen Nanokompozitlerin Gaz Bariyer Özelliklerinin Ölçülmesi	73
6.5 Nanokompozitlerin Mekanik Özelliklerinin Ölçülmesi.....	74
6.5.1 Eriyik Harmanlama Yöntemi ile Üretilen Nanokompozitlerin Mekanik Özelliklerinin Ölçülmesi	74
6.5.2 Çözelti Döküm Yöntemi ile Üretilen Nanokompozitlerin Mekanik Özelliklerinin Ölçülmesi	75
6.6 Nanokompozitlerin FTIR Analizleri.....	76
6.7 Nanokompozitlerin SEM ve EDX Analizleri	76
6.8 Nanokompozitlerin DSC Analizleri	77
6.9 Nanokompozitlerin TGA Analizleri.....	77
6.10 Nanokompozitlerin XRD Analizleri.....	77
6.11 Bor Nitrür Partiküllerinin BET Analizleri.....	78

BÖLÜM 7

SONUÇLAR	79
7.1 Nanokompozitlerin SEM Sonuçları	80
7.1.1 Eriyik Harmanlama Yöntemiyle Hazırlanan Nanokompozitlerin SEM Sonuçları	80
7.1.2 Çözücü Döküm Yöntemiyle Hazırlanan Nanokompozitlerin SEM ve EDX Sonuçları	84
7.2 Nanokompozitlerin XRD Sonuçları.....	87
7.2.1 Eriyik Harmanlama Yöntemiyle Hazırlanan Nanokompozitlerin XRD Sonuçları	87
7.2.2 Çözelti Döküm Yöntemiyle Hazırlanan Nanokompozitlerin XRD Sonuçları	98
7.3 Nanokompozitlerin FTIR Sonuçları	105
7.3.1 Eriyik Harmanlama Yöntemiyle Hazırlanan Nanokompozitlerin FTIR Sonuçları	105
7.3.2 Çözelti Döküm Yöntemiyle Hazırlanan Nanokompozitlerin FTIR Sonuçları	112
7.4 Nanokompozitlerin TGA Sonuçları.....	115
7.5 Nanokompozitlerin DSC Sonuçları	117
7.5.1 Eriyik Harmanlama Yöntemiyle Hazırlanan Nanokompozitlerin DSC Sonuçları	118
7.5.2 Çözelti Döküm Yöntemiyle Hazırlanan Nanokompozitlerin DSC Sonuçları	122
7.6 Nanokompozitlerin Mekanik Analiz Sonuçları.....	125
7.6.1 Eriyik Harmanlama Yöntemiyle Hazırlanan Nanokompozitlerin Mekanik Analiz Sonuçları.....	125
7.6.2 Çözücü Döküm Yöntemiyle Hazırlanan Nanokompozitlerin Mekanik Analiz Sonuçları.....	130
7.7 Eriyik Harmanlama Yöntemiyle Hazırlanan Nanokompozitlerin Mekanik Analiz Sonuçlarının Modellenmesi.....	134
7.7.1 Halpin-Tsai Modeli	134

7.7.2 Hui-Shia Modeli.....	136
7.3.3 Mekanik Analiz Modellerinin Karşılaştırılması.....	137
7.8 Nanokompozitlerin Gaz Geçirgenlik Sonuçları	138
7.8.1 Eriyik Harmanlama Yöntemiyle Hazırlanan Nanokompozitlerin Gaz Geçirgenlik Sonuçları	138
7.8.2 Çözelti Döküm Yöntemiyle Hazırlanan Nanokompozitlerin Gaz Geçirgenlik Sonuçları	141
7.9 Eriyik Harmanlama Yöntemiyle Hazırlanan Nanokompozitlerin Oksijen Geçirgenlik Sonuçlarının Modellenmesi	146
7.9.1 Nielsen Modeli	146
7.9.2 Bharadwaj Modeli.....	147
7.9.3 Cussler Modeli	148
7.9.4 Lape Modeli	150
7.9.5 Gusev-Lusti Modeli	151
7.9.6 Fredrickson-Bicerano Modeli.....	152
7.9.7 Tüm Gaz Geçirgenlik Modellerinin Karşılaştırılması	154
BÖLÜM 8	
TARTIŞMA ve ÖNERİLER.....	155
KAYNAKLAR.....	160
ÖZGEÇMİŞ.....	173

SİMGE LİSTESİ

C	Karbon
CH ₄	Metan
CO ₂	Karbondiyoksit
E	Elastisite modülü
E''	Saklama modülü
E'	Kayıp modülü
E _c	Kompozitin Young modülü
E _f	Dolgu maddesi Young modülü
E _m	Matrisin Young modülü
e	Gerinim (strain)
N ₂	Azot
O ₂	Oksijen
P	Nanokompozitin geçirgenliği
P ₀	Polimer matrisin geçirgenliği
tanδ	Kayıp faktörü
w _{PHBV}	PHBV kütle kesri
X _c	Kristalinite indeksi
1D	1 boyutlu
2D	2 boyutlu
3D	3 boyutlu
α	Uzunluk oranı (aspect ratio)
ΔH _f	Nanokompozitin füzyon entalpisi
ΔH _{f,ref}	%100 kristalin PHBV'nin füzyon entalpisi
ΔH _m	Erime entalpisi
ΔP	Basınç farkı
ε	Kopma uzaması
μm	Mikrometre
Φ	Dolgu maddesi hacim fraksiyonu
σ	Gerilim (stres)
ξ	Şekil faktörü
Θ	Gecikme zamanı
%	Yüzde
°C	Derece Celcius

KISALTMA LİSTESİ

A	Alan
AgNP	Gümüş nanopartikül
APTES	3-aminopropil)triethoksi silan
ASTM	American Society for the Testing of Materials
ATP	Adenozin trifosfat
B	Bor
BET	Brunauer, Emmet ve Teller
BCNW	Bakteriyel selüloz nanolif
BNNS	Bor nitrür nanotabaka
B ₂ O ₃	Bor oksit
C	Konsantrasyon
c-BN	Kübik bor nitrür
cc	Santimetreküp
Cl	Kristalinite indeksi
CNC	Selüloz nanokristal
CNC-Ag	Selüloz nanokristalin gümüş
CNF	Selüloz nanofiber
CNT	Selüloz nanotüp
CoA	Koenzim A
Da	Dalton
Dk	Dakika
DMA	Dinamik mekanik analiz
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetil sülfoksit
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTG	Diferansiyel Termal Analiz
FTIR	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre
FWHM	Full width at half maksimum (Maksimum yarısı tam genişlik)
g	Gram
GO	Grafen oksit
GOPTMS(3-glisidiloksipropil)	trimetoksi silan
GPa	Gigapaskal

HB	Hidroksibütirat
h-BN	Hekzagonal bor nitrür
HH	3-Hidroksiheptanoat
HNT	Halosyt
HOx	3-hidroksioktanoat
HV	Hidroksivalerat
H ₂ O	Su
I	Şiddet
ISO	International Organization for Standardization
K	Kelvin
Kg	Kilogram
m	Metre
MAPTMS	[3-(metilamino)propil] trimetoksi silan
MCL-HA	Orta zincir uzunluklu PHA monomeri
mL	Mililitre
MPa	Megapaskal
MSA	Metil sülfonik asit
N	Azot
NADPH	Nikotinamid adenin dinükleotit fosfat
NCC	Nanokristalin selüloz
nHA	Nano-hidroksiapatit
NH ₃	Amonyak
nm	Nanometre
NMP	N-metiprolidon
NŞA	Normal şartlar altında
OMMT	Organofil aktif kil
OTES	Oktilrietoksi silan
PA	Poliamid
PBAT	Polibütilen adipat-ko-tereftalat
PBS	Polibütilen süksinat
PCL	Polikaprolakton
PE	Polietilen
Pe	Geçirgenlik
PEO	Polietilen oksit
PET	Polietilen tereftalat
pH	Power of hydrogen
PHA	Polihidroksialkanoat
PHB	Polihidroksibütirat
PHBV	Polihidroksibütüراتkohidroksivalerat
PHN	Poli 3-hidroksinanoat
PHO	Polihidroksioktanoat
PHV	Polihidroksivalerat
PLA	Polilaktik asit
PMMA	Polimetilmetakrilat
PP	Polipropilen
PPC	Propilen karbonat

PS	Polistiren
PTT	Politrimetilen tereftalat
PVC	Polivinil klorür
PVA	Polivinil alkol
P(3HB)	Poli(3-hidroksibütirat)
P(3HB-co-3HHx)	Polihidroksibütirat-ko-hidroksihekzanoat
P(4HB)	Poli(4-hidroksibütirat)
R	Universal gaz sabiti
R_p	Relatif geçirgenlik
Rpm	Revolutions per minute (devir/dakika)
S	Çözünürlük
s	Saniye
SCL-HA	Kısa zincir uzunluklu PHA monomeri
Si	Silisyum
t	Kalınlık
T _c	Kristalizasyon sıcaklığı
TCA	Crebs (döngüsü)
T _f	Kütle kaybının tamamlandığı sıcaklık
TG	Termogravimetri
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı
TGA	Termogravimetrik analiz
T _m	Erime sıcaklığı
TMA	Termomekanik analiz
T _{max}	Maksimum bozunma sıcaklığı
TPC-ET	Termoplastik poliester elastomer
TPU	Termoplastik poliüretan
T ₀	Kütle kaybının başladığı sıcaklık
T _{%5}	%5 kütle kaybının olduğu sıcaklık
US	Ultrasonikasyon
UV	Ultraviyole
V	Hacim
w	En
W	Watt
w-BN	Vürtzit bor nitrür
WSF	Buğday samanı fiberi
WVTR	Su buharı transfer hızı
XRD	X-ışınları Kırınımı Spektroskopisi
ZnO	Çinko oksit
3HDD	3-hidroksidedanoat
3HHx	Hidroksihekzanoat
3HV	3-hidroksivalerat

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Kaynaklarına göre biyopolimerler.....	6
Şekil 2.2 2014 yılına ait biyobozunur biyoplastik pazarının sektörlere göre dağılımı .	9
Şekil 2.3 2019 yılında biyobozunur plastik pazarının durumu hakkındaki öngörüler	10
Şekil 3.1 Amorf bölgeden gaz geçişi	17
Şekil 3.2 Gaz geçirgenliği ölçümü için deney hücresi	18
Şekil 3.3 Gaz difüzyonu sonucu zamana karşı basınç değişimi	20
Şekil 3.4 Çekme deneyi için mekanik analiz cihazı genel yapısı	24
Şekil 3.5 Tipik gerilim-gerinim grafiği	25
Şekil 3.6 Tipik (a)TG ve (b)DTG eğrileri.....	29
Şekil 3.7 Polimer malzemeye ait Tg, Tc ve Tm piklerini gösteren DSC diyagramı.....	30
Şekil 4.1 Polihidroksialkanoat molekülleri	32
Şekil 4.2 Farklı mikroskoplar altında PHA granüllerinin görüntüleri	35
Şekil 4.3 A. Eutrophus bakterisinde PHB ve P(3HB-3HV) sentezinin biyolojik yolağı.	36
Şekil 4.4 PHA'ların başlıca kullanım alanları.....	38
Şekil 4.5 PHBV moleküler yapısı	39
Şekil 5.1 Hekzagonal bor nitrürün (h-BN) yapısı	56
Şekil 6.1 SONICS Vibra Cell ultrasonik prob	65
Şekil 6.2 Çift vidalı ekstrüder	66
Şekil 6.3 Granül formda nanokompozit	66
Şekil 6.4 Oksijen geçirgenlik numunesi basımında kullanılan kalıplar	67
Şekil 6.5 Pres cihazı.....	67
Şekil 6.6 Oksijen geçirgenlik ölçümü numunesi	68
Şekil 6.7 Mekanik analiz numuneleri.....	68
Şekil 6.8 Polimer çözme sistemi	69
Şekil 6.9 Bandelin Sonoplus Ultrasonik Prob	70
Şekil 6.10 Çözücü döküm yöntemiyle elde edilen polimer film	70
Şekil 6.11 Mitutuyo mikrometre	72
Şekil 6.12 Systech 8001 oksijen geçirgenliği analiz cihazı	72
Şekil 6.13 Systech 8001 oksijen geçirgenliği analiz cihazı çalışma prensibi	73
Şekil 6.14 Gaz geçirgenlik ölçüm sistemi ve gaz geçirgenliği ölçüm aparatı	73
Şekil 6.15 Devotrans GP mekanik analiz cihazı	75
Şekil 6.16 Universal Extensional Fixture UXF12 model mekanik analiz cihazı	76
Şekil 7.1 (a) İşlemsiz PHPP325B BN (b) 60 dk ultrasonikasyon uygulanmış silanlı PHPP325B BN (c) 60 dk ultrasonikasyon uygulanmış silansız PHPP325B BN.....	81

Şekil 7.2	İşlemsiz BN boy,en ve kalınlık histogramı	81
Şekil 7.3	60 dk US uygulanmış silansız BN boy, en ve kalınlık histogramı.....	82
Şekil 7.4	60 dk US uygulanmış silanlı BN boy, en ve kalınlık histogramı	82
Şekil 7.5	(a) 60 dk US uygulanmış silansız (b) 60 dk US uygulanmış silanlı BN içeren kompozitlerin SEM görüntüleri.....	83
Şekil 7.6	(a) Ultrasonikasyon uygulanmış PHBV kesit alanı (b) Ultrasonikasyon uygulanmamış PHBV kesit alanı	84
Şekil 7.7	(a) ve (b) SC-PHBV-0,1BN üst yüzey görüntüleri, (c) ve (d) SC-PHBV-0,1BN alt yüzey görüntüleri	85
Şekil 7.8	(a) SC-PHBV-0,1BN (b) SC-PHBV-3BN EDX analizi bölgeleri.....	85
Şekil 7.9	(a) SC-PHBV-0,1BN (b) SC-PHBV-3BN EDX analizi N dağılımı.....	86
Şekil 7.10	SC-PHBV-3BN nanokompozitinde faz ayrımı	87
Şekil 7.11	PHPP325B Bor nitrür XRD grafiği	88
Şekil 7.12	PHBV XRD grafiği	89
Şekil 7.13	Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin XRD grafiği.....	91
Şekil 7.14	60-1-OSFBN kompozitinde (002) BN piki	92
Şekil 7.15	Silanlı ve silansız kompozitlerin karşılaştırma grafiği	92
Şekil 7.16	Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin PHBV'ye ait olan (020), (110) ve (111) piklerinin yüzde relatif şiddet değerleri	93
Şekil 7.17	%BN içeriği ile (020)/(110) piklerinin relatif şiddet oranının değişimi.....	94
Şekil 7.18	(a) OP değerleri, (b)Young modülü, (c) Çekme gerilimi değerlerinin (020)/(110) relatif şiddet oranlarına göre değişimi	95
Şekil 7.19	(a) Young modülü, (b) Çekme gerilimi, (c) OP değerlerinin kristalinite indeksine göre değişimi	98
Şekil 7.20	BN katkısız US uygulanmış ve uygulanmamış PHBV XRD grafiği.....	100
Şekil 7.21	Çözelti döküm yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin XRD grafiği	101
Şekil 7.22	SC-PHBV-1BN nanokompozitinde (002) BN piki	102
Şekil 7.23	Nanokompozitlerin PHBV'ye ait olan (020), (110) ve (111) piklerinin yüzde relatif şiddet değerlerinin %BN ile değişimi.....	103
Şekil 7.25	ADmajoris PHBV polimer filmi FTIR pikleri	107
Şekil 7.26	PHPP325B BN FTIR pikleri	107
Şekil 7.27	60-1-OSFBN nanokompozitinde BN piki	108
Şekil 7.28	60-OSFBN numunesinde silan pikleri.....	108
Şekil 7.29	Nanokompozitlerin FTIR pikleri.....	109
Şekil 7.30	Kristalinite indeksi hesabı için pik alanının hesabı	112
Şekil 7.31	SC-PHBV ve SC-USPHBV FTIR grafiği	112
Şekil 7.32	SC-PHBV-0,2BN nanokompozitinde BN piki.....	113
Şekil 7.33	Çözelti döküm yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin FTIR grafikleri.	113
Şekil 7.34	Nanokompozitlerin TG analizi termogramı.....	116
Şekil 7.35	Nanokompozitlerin Ti değerleri	116
Şekil 7.36	Nanokompozitlerin Tmaks değerleri.....	117
Şekil 7.37	Nanokompozitlerin 1. Isıtma grafiği.....	118
Şekil 7.38	Nanokompozitlerin soğutma grafiği	119
Şekil 7.39	Nanokompozitlerin 2. Isıtma grafiği.....	119
Şekil 7.40	(a) Young modülü, (b) Çekme gerilimi, (c) OP değerlerinin yüzde kristaliniteye göre değişimi	121

Şekil 7.41	Nanokompozitlerin 1. Isıtma grafiği.....	122
Şekil 7.42	Nanokompozitlerin soğutma grafiği	123
Şekil 7.43	Nanokompozitlerin ikinci ısıtma grafiği	124
Şekil 7.44	Nanokompozitlerin Young modülü değerleri	127
Şekil 7.45	Nanokompozitlerin çekme gerilimi değerleri	127
Şekil 7.46	Nanokompozitlerin çekme gerilimi ve kopmada uzama (%) değerleri.....	128
Şekil 7.47	%1 BN içerikli nanokompozitlerinin Young modülü değişimi	129
Şekil 7.48	%1 BN içerikli nanokompozitlerin çekme gerilimi ve kopmada uzama (%) değerleri	129
Şekil 7.49	Nanokompozitlerin gerilim-birim uzama grafiği.....	130
Şekil 7.50	SC-USPHBV, SC-PHBV ve SC-PHBV-0,1BN numunelerine ait 25°C’de gerilim depolama modülü ve gerilim kayıp modülünün gerilim ile değişimi	131
Şekil 7.51	Nanokompozitlerin saklama modüllerinin değişimi	133
Şekil 7.52	Nanokompozitlerin kopma gerilimi (MPa) ve kopmada uzama (%) değerleri	134
Şekil 7.53	Halpin-Tsai modeli ile deneysel verilerin karşılaştırılması	136
Şekil 7.54	Hui-Shia modeli ile deneysel verilerin karşılaştırılması	137
Şekil 7.55	Halpin-Tsai ve Hui-Shia modeli ile deneysel verilerin karşılaştırılması.....	138
Şekil 7.56	60-1-FBN OP-zaman grafiği.....	139
Şekil 7.57	60-1-FBN oksijen geçirgenlik cihazından alınan grafiği.....	139
Şekil 7.58	Nanokompozitlerin OP değerlerinin değişimi.....	140
Şekil 7.59	SC-USPHBV gaz geçirgenliği için basınç-zaman grafiği.....	142
Şekil 7.60	%BN ile N ₂ , O ₂ , CO ₂ ve CH ₄ için gaz geçirgenliği değişimi (BN içermeyen numune:SC-USPHBV)	145
Şekil 7.61	Nielsen modeli ile deneysel verilerin karşılaştırılması	147
Şekil 7.62	Bharadwaj modeli ile deneysel verilerin karşılaştırılması.....	148
Şekil 7.63	Cussler modeli ile deneysel verilerin karşılaştırılması	149
Şekil 7.64	Lape modeli ile deneysel verilerin karşılaştırılması	151
Şekil 7.65	Gusev-Lusti modeli ile deneysel verilerin karşılaştırılması	152
Şekil 7.66	Fredrickson-Bicerano modeli ile deneysel verilerin karşılaştırılması.....	153
Şekil 7.67	Tüm modellerin ile deneysel veriler ile karşılaştırılması.....	154

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3.1 Gaz geçirgenlik modelleri	22
Çizelge 3.2 Mekanik modeller	28
Çizelge 4.1 PHA'ların bazı malzeme özellikleri	34
Çizelge 6.1 Admajoris'ten temin edilen PHBV'nin özellikleri.....	62
Çizelge 6.2 Saint Gobain'den temin edilen bor nitrürün özellikleri.....	62
Çizelge 6.3 Silan bağlayıcı ajanın özellikleri	63
Çizelge 6.4 Monsanto Biopol D600G PHBV'nin özellikleri	63
Çizelge 6.5 H.C.Starck'tan temin edilen bor nitrürün özellikleri	64
Çizelge 6.6 Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan nanokompozitler	69
Çizelge 6.7 Çözelti döküm yöntemiyle hazırlanan PHBV/BN nanokompozitler	71
Çizelge 7.1 Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanmış numuneler	79
Çizelge 7.2 Çözelti döküm yöntemiyle hazırlanmış numuneler	80
Çizelge 7.3 İşlemsiz, 60 dk US uygulanmış silansız ve silanlı PHPP325B BN'e ait en-boy değerleri.....	83
Çizelge 7.4 PHBV ve BN karakteristik pikleri 2 θ (Derece) değerleri.....	87
Çizelge 7.5 PHPP325B Bor nitrür XRD sonuçları.....	88
Çizelge 7.6 PHBV XRD sonuçları	89
Çizelge 7.7 60-1-OSFBN XRD sonuçları	90
Çizelge 7.8 Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin PHBV'ye ait (020) ve (110) piklerinin relatif şiddet oranları	94
Çizelge 7.9 Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin (110) piki için d-boşluk boyutu değerleri.....	96
Çizelge 7.10 Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan kompozitlerde PHBV'ye ait (020), (110), (021) ve (111) pikleri için kristal boyutları (D, nm).....	96
Çizelge 7.11 Nanokompozitlerin XRD datasından hesaplanan kristalinite indeksleri ...	97
Çizelge 7.12 Ultrasonikasyon uygulanarak hazırlanmış PHBV'nin XRD sonuçları.....	98
Çizelge 7.14 SC-PHBV-0,2BN XRD sonuçları.....	100
Çizelge 7.15 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin d-boşluk boyutu değerleri.....	103
Çizelge 7.16 Çözelti döküm yöntemiyle hazırlanan kompozitlerde PHBV'ye ait (020), (110), (021) ve (111) pikleri için kristal boyutları (D, nm).....	104
Çizelge 7.17 Çözelti döküm yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin XRD datasından hesaplanan kristalinite indeksleri	104
Çizelge 7.18 PHBV karakteristik FTIR pikleri	105
Çizelge 7.19 BN karakteristik FTIR pikleri.....	106

Çizelge 7.20 OTES karakteristik FTIR pikleri	106
Çizelge 7.21 Eriyik harmanlama nanokompozitleri için çalışmada görülen PHBV ve BN .. pikleri.....	110
Çizelge 7.22 FTIR piklerinin alanlarından hesaplanan kristalinite indeksleri.....	111
Çizelge 7.23 Çözelti döküm nanokompozitleri için çalışmada görülen PHBV ve BN pikleri.....	114
Çizelge 7.24 Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin TGA sonuçları.....	115
Çizelge 7.26 Nanokompozitlerin XRD, FTIR ve DSC'den hesaplanan kristalinite ve kristalinite indeksleri	122
Çizelge 7.27 Nanokompozitlerin DSC sonuçları	124
Çizelge 7.28 Nanokompozitlerin XRD, FTIR ve DSC'den hesaplanan kristalinite ve kristalinite indeksleri	125
Çizelge 7.27 Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin mekanik analiz sonuçları	126
Çizelge 7.28 Çözelti döküm yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin dinamik mekanik analiz sonuçları	132
Çizelge 7.29 Halpin-Tsai modelinden hesaplanmış ve deneysel E_c/E_m değerleri.....	135
Çizelge 7.30 Hui-Shia modelinden hesaplanmış ve deneysel E_c/E_m değerleri	137
Çizelge 7.31 Nanokompozitlerin gaz geçirgenlik tablosu	140
Çizelge 7.32 Nanokompozitlerin barrer cinsinden gaz geçirgenlik sonuçları	142
Çizelge 7.33 Nanokompozitlerin mol/Pa.m.s cinsinden gaz geçirgenlik sonuçları.....	143
Çizelge 7.34 Nanokompozitlerin PHBV'ye göre gazgeçirgenliklerinin (%) düşüş değerleri.....	143
Çizelge 7.35 Nielsen modelinden hesaplanmış ve deneysel R_p değerleri.....	146
Çizelge 7.36 Bharadwaj modelinden hesaplanmış ve deneysel R_p değerleri	148
Çizelge 7.37 Cussler modelinden hesaplanmış ve deneysel R_p değerleri	149
Çizelge 7.38 Lape modelinden hesaplanmış ve deneysel R_p değerleri	150
Çizelge 7.39 Gusev-Lusti modelinden hesaplanmış ve deneysel R_p değerleri	152
Çizelge 7.40 Fredrickson-Bicerano modelinden hesaplanmış ve deneysel R_p değerleri.....	153

BİYONANOKOMPOZİTLERİN BARIYER ÖZELLİKLERİNE SERAMİK PARÇACIKLARIN ETKİSİ

Gölnur KIZIL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mualla ÖNER

Günümüzde plastik endüstrisi büyük oranda petrole bağımlı olup, dünya çapındaki yıllık plastik tüketimi 200 milyon tonu aşmış durumdadır. Yaygın olarak kullanılan plastik malzemeler doğada çok uzun yıllar kalmakta, toprak ve su kirliliğine yol açmakta ve ekosisteme zarar vermektedir. Çevre kirliliği problemleri ve fosil bazlı kaynakların giderek azalması, yenilenebilir hammadde kaynakları ve biyomateryallere olan ilginin artmasına sebep olmuştur. Biyobozunur polimerler çeşitli mikroorganizmaların enzimatik aktiviteleriyle bozunabilen, bozunma ürünleri toksik olmayan malzemelerdir. Biyokütle, mikroorganizmalar ve doğal monomerler gibi yenilenebilir kaynakları olan biyobozunur polimerler paketleme gibi kısa süreli kullanım uygulamalarında bozunur olmayan malzemelere ilgi çekici bir alternatiftir. Biyopolimerler çevresel olarak çok büyük avantajlara sahip olsalar da endüstriyel kullanımlar için bazı yapısal ve performans özellikleri istenen düzeyde olmayabilir. Çeşitli dolgu maddeleri ile desteklenen biyopolimer bazlı biyonanokompozitler, sahip oldukları geliştirilmiş özellikleri ile bu problemlerin önüne geçme fırsatı sunmaktadır. Bu çalışmada polihidroksialkanoat ailesinin en bilinen üyelerinden PHBV ile inorganik yapıda seramik bir malzeme olan h-BN biyonanokompozitleri PHBV'nin gaz bariyer, mekanik ve termal özelliklerini geliştirme amaçlı üretilmiştir. PHBV polihidroksialkanoat ailesinin bir üyesi olup doğası gereği yüksek kristaliniteye sahip bir polimerdir. İnorganik yapıda seramik bir malzeme olan grafen benzeri h-BN; düşük yoğunluklu, modülü yüksek, termal

olarak iletken ve stabil, kimyasallara ve korozyona dirençli bir malzemedir. Eriyik harmanlama ve çözelti döküm yöntemleriyle hazırlanan PHBV/BN biyonanokompozitler SEM, XRD, FTIR, DSC, TGA analizleriyle karakterize edilmiş; gaz geçirgenlik ve mekanik özellikleri ölçülmüştür. BN katkısı sayesinde PHBV'nin gaz geçirgenlik değerleri eriyik harmanlama yöntemi ile % 36,36; çözelti döküm yöntemi ile %99' a kadar iyileştirilmiştir. Eriyik harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin Young modülü %19, çözelti döküm yöntemiyle üretilen nanokompozitlerin gerilim depolama modülü ise ultrasonikasyon uygulanmış polimer matrise göre %146 oranında iyileşme göstermiştir. Sonuçta her iki yöntemde de h-BN katkısının PHBV'nin özelliklerinin iyileştirilmesinde başarılı olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Biyobozunur polimer,biyonanokompozit, poli(3-hidroksibütürat-ko-3-hidroksivalerat), h-BN, gaz bariyer özellikleri



THE EFFECT OF CERAMIC PARTICLES ON THE BARRIER PROPERTIES OF BIONANOCOMPOSITES

Gülnur KIZIL

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Mualla ÖNER

Today, the plastics industry is substantially dependent on petroleum, and annual consumption of plastics worldwide has exceeded 200 million tonnes. Conventional plastic materials stay in nature for many years, causing soil and water pollution and damaging the ecosystem. The problems of environmental pollution and the decreasing of fossil-based resources have led to increased interest for renewable raw materials and biomaterials. Biodegradable polymers are degradable products which can be degrade by enzymatic activities of various microorganisms, and degradation products are nontoxic. Biodegradable polymers are attainable from renewable resources such as biomass, microorganisms and natural monomers. They are attractive alternatives to non-degradable materials in short-term applications such as packaging. Although biopolymers have many environmental advantages, some structural and performance properties may not be satisfactory for industrial use. Biopolymer based bio-nanocomposites which supported by various fillers offer the opportunity to overcome these problems with their improved properties. In this study, PHBV/BN bio-nanocomposites have produced for the purpose of improving gas barrier, mechanical and thermal properties of PHBV. PHBV which is one of most known member of PHA family has inherent crystallinity. h-BN is an inorganic ceramic material which has graphen like properties has low density, high modulus, thermally conductive and stabile, resistance to corrosion and chemicals. PHBV/BN bio-nanocomposites have prepared via using melt mixing and solution casting methods. Nanocomposite films have characterized by SEM, XRD, FTIR, DSC, TGA analysis. Gas barrier properties and

mechanical properties of nanocomposites have evaluated. Gas permeability values of PHBV have increased up to 36,36% for melt blending method, up to 99% for solution casting method. The Young's modulus of nanocomposites which produced by the melt blending method has enhanced by 19%. The tensile storage modulus of nanocomposites which produced by solution casting method has improved by 146%. In conclusion, the addition of h-BN has succeed in improving the properties of PHBV for both method.

Keywords: Biodegradable polymer, bio-nanocomposite, poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), h-BN, gas barrier properties



1.1 Literatür Özeti

Plastikler kolay işlenebilir, uygun fiyatlı, hafif ve dayanıklı olmalarından dolayı günlük hayatta pek çok alanda tercih edilen malzemelerdir. Günümüzde yaygın olarak kullanılan plastikler büyük çoğunlukla doğada bozunmayan fosil kaynaklı malzemelerdir. Dünya çapındaki petrol ve doğal gazın yaklaşık % 7'si plastik üretimi için kullanılmaktadır. Fosil kaynakların sınırlı olmasının yanısıra ve doğada bozunmayan bu malzemelerin yaygın kullanımı çok ciddi çevre sorunlarına yol açmaktadır [1-2].

Doğadaki plastik birikimine en büyük sebebiyet veren sektör ambalaj sektörüdür. Geri dönüşüm çevre dostu bir kavram olsa da kısa süreli kullanımlar için kaynak ve enerji verimliliği açısından avantajlı değildir. Petrol kaynaklarının sınırlılığı ve çevresel problemler kısa süreli kullanımlar için yenilenebilir kaynaklı ve doğada uzun süre kalıcı olmayan malzeme arayışına sebep olmuştur [2].

Doğal kaynaklardan elde edilen biyobozunur polimerler çevresel problemlerin çözümü için büyük umut vaatetmektedir. Son yıllarda akademik ve endüstriyel çevrelerde bozunma ürünleri karbondioksit ve su olan bu malzemeler oldukça ilgi çekmektedir. 2019 yılında biyoplastik kullanımında yoğun bir artış beklenmektedir. Polihidroksialkanoatlar (PHA) çeşitli biyobozunur polimer malzemeler arasında yaygın kullanılan fosil kökenli termoplastiklerle benzer malzeme özelliklerine sahip olmaları bakımından öne çıkmaktadır. PHA ailesinin en bilinen üyelerinden poli(3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat) (PHBV) termoplastik ve çevre dostu bir malzemedir [3-4].

Doğal biyobozunur polimerlerin çevresel açıdan avantajlı olmalarının yanısıra endüstride yaygın olarak kullanılan termoplastiklerin yerini almaları için ekonomi ve malzeme performansı açısından geliştirilmesi gerekmektedir. Son yıllarda nanokompozit alanında polimer matris olarak biyopolimerlerin kullanımı önem kazanmaktadır. Nanoboyutta inorganik seramik katkı maddeleri malzeme performansını iyileştirme açısından çok uygun malzemelerdir. Biyo-nanokompozitler; geleneksel, biyobozunur olmayan, petrol bazlı plastik malzemelerin yerine yüksek performanslı, hafif ve yeşil nanokompozit malzemelerin kullanılmasına olanak vermektedir. Bu yolla biyobozunur polimerlerin gaz geçirgenliği, mekanik ve termal özelliklerin geliştirilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır [5-7].

1.2 Tezin Amacı

Plastikler, günlük hayatta bir çok sektörde karşımıza çıkan çok kullanışlı malzemeler olmasıyla birlikte gün geçtikçe çevre açısından daha büyük tehlike arz etmektedir. Toprak altında depolanan plastiklerin içinde bulunan kimyasallar zamanla toprağa ve ardından suya karışarak canlıların sağlığını tehlikeye atmaktadır. Yakılarak bertaraf edilen plastikler ise zehirli gazların havaya salınmasına sebebiyet vermektedir. Bunlarla birlikte kullanılan plastiklerin kaynağı olan petrol, yenilenebilir bir hammadde kaynağı değildir ve dünya enerji sektöründe çok büyük bir paya sahiptir [1].

Doğada çok uzun süre bozunmadan kalan, bozunma ürünleri toksik olan sentetik polimerlere alternatif olarak biyobozunur polimerler gündeme gelmiştir. Biyobozunur polimerler uygun koşullarda mikroorganizmaların metabolik aktiviteleri sonucu bozunan malzemelerdir. Ayrıca bu malzemeler doğal ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilmektedir [8-10].

Bu çalışmada mikroorganizma kaynaklı doğal biyobozunur bir polimer olan PHBV'nin gaz geçirgenlik ve mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla seramik bir malzeme olan h-BN katkısı ile nanokompozitleri hazırlanmıştır. Nanokompozitler eriyik harmanlama ve çözelti döküm yöntemleri ile hazırlanmıştır. Eriyik harmanlama yönteminde PHBV ile BN arasındaki uyumu arttırmak amacıyla trietoksi (oktil) silan bağlayıcı ajanı kullanılmıştır. Bu yöntemde nanokompozit üretiminden önce BN eksfoliasyonu ve silanizasyonu için uygulanan ön işlemler sayesinde üretilen nanokompozitlerin

malzeme özelliklerinin maksimum düzeyde iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Çözücü döküm yönteminde polimer ile katkı maddesi ultrasonikasyon ile karıştırılarak homojen yapıda, iyi malzeme özelliklerine sahip nanokompozit üretimi amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Bu çalışmada PHBV-BN nanokompozitleri eriyik harmanlama ve çözelti döküm olmak üzere iki farklı yöntemle üretilmiştir. Eriyik harmanlama yönteminde kütlece farklı BN oranlarına sahip nanokompozitlerin üretimi için ön işlemlerden geçirilmiş BN, çift vidalı ekstrüderde PHBV ile karıştırılmış, elde edilen nanokompozitler pres makinesi ile film haline getirilmiştir. Bu yöntemde bor nitrüre uygulanan ön işlemler ultrasonikasyon ve silanizasyondur. Ultrasonikasyon etkisi ile hekzagonal bor nitrürün Van der waals bağlarının kırılarak tabakalara ayrılması hedeflenmiştir. Silanizasyon ile bor nitrürün yüzeyinin fonksiyonelleştirilmesi ve böylece PHBV ile daha uyumlu olması amaçlanmıştır. Bor nitrürün SEM sonuçlarına bakıldığında ultrasonikasyonun aglomerasyonu dağıtmada ve eksfoliasyonda başarılı olduğu görülmektedir. Silanın etkisi ise kompozitlerin SEM görüntülerinde görülmekte olup, silanlı kompozitlerde BN tutulumu silansızlara oranla daha yüksektir. Ayrıca gaz geçirgenlik ve mekanik analizlerle elde edilen sonuçlarda da silanın etkisi görülmektedir. Bu yöntemde en iyi gaz geçirgenlik sonucu %2 silanlı BN içeren; en iyi mekanik analiz sonuçları ise %1 silanlı BN içeren nanokompozit için elde edilmiştir. XRD, DSC ve FTIR analizleri sonucu hesaplanan en yüksek kristalinite %1 silanlı BN içerikli kompozite aittir. Çözelti döküm yönteminde ise kütlece farklı oranlarda BN içeren kompozitlerin üretimi için, uygun çözücüde çözünen polimerin içine belirli miktardaki BN eklenerek ultrasonikasyon etkisi ile homojen karışma sağlanmaya çalışılmıştır. Elde edilen PHBV-BN karışımları petri kaplarda kurutularak nanokompozit film elde edilmiştir. Bu yöntemde en iyi gaz geçirgenlik ve mekanik analiz sonuçları %0,2 BN içerikli kompozit için elde edilmiştir. DSC analizi sonucu hesaplanan en yüksek kristalinite %0,2 BN içerikli kompozite aittir. Daha yüksek oranda BN içerikli kompozitlerde iyileşmeler azalmıştır. Eriyik harmanlama yönteminde de gözlenen bu durumun artan BN içeriğinde aglomerasyon oluşumu ile ilişkili olduğu söylenebilir.

ÇEVRE DOSTU (YEŞİL) BİYOPOLİMERLER

Polimerler, monomer adı verilen küçük kimyasal grupların birbirine kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan uzun zincirli yüksek molekül ağırlıklı makromoleküllerdir. Yenilenebilir ve yenilenemez kaynaklardan elde edilen tüm polimerler, modern plastik malzemeler için hammadde niteliğindedir. Kolay işlenebilir, uygun fiyatlı, hafif ve dayanıklı olmalarından dolayı polimerler günlük hayatta pek çok alanda tercih edilen malzemelerdir [1].

Polimerler kaynaklarına, yapılarına, sentezlenme reaksiyonlarına, fiziksel özelliklerine ve kullanım alanlarına göre pek çok farklı şekilde sınıflandırılabilir. Bazı polimerler doğada kendiliğinden var olurken bazıları sentetik olarak elde edilir. Bazı polimerler zamanla doğaya zarar vermeden bozunurken, bazıları doğada çok uzun yıllar bozunmadan kalabilir [8].

Bilindiği üzere günümüzde sentetik polimer malzemeler insan hayatında oldukça önemli bir yer tutar. Bu yapay makromoleküler malzemeler genellikle petrol kökenlidir ve en çok tercih edilenleri doğada bozunmayanlardır. Ancak petrol kaynaklarının sınırlı olmasının yanı sıra ve biyobozunur olmayan polimerlerin yaygın kullanımı ciddi çevre sorunlarına yol açmaktadır [1]. Çevresel problemler, fosil kaynakların yenilenebilir olmaması ve giderek azalması, doğal kaynakların korunması ve geri dönüşüm hakkındaki tartışmalar; yenilenebilir hammaddeler ve biyomalzemelere olan ilginin artmasına sebep olmuştur. 1970'lerden itibaren polimer malzemelerin biyobozunurluğu konusu oldukça ilgi çekmiştir. Bu gelişmeler, az enerji tüketimi ile alternatif kaynaklardan üretilen biyobozunur ve toksik özellik göstermeyen

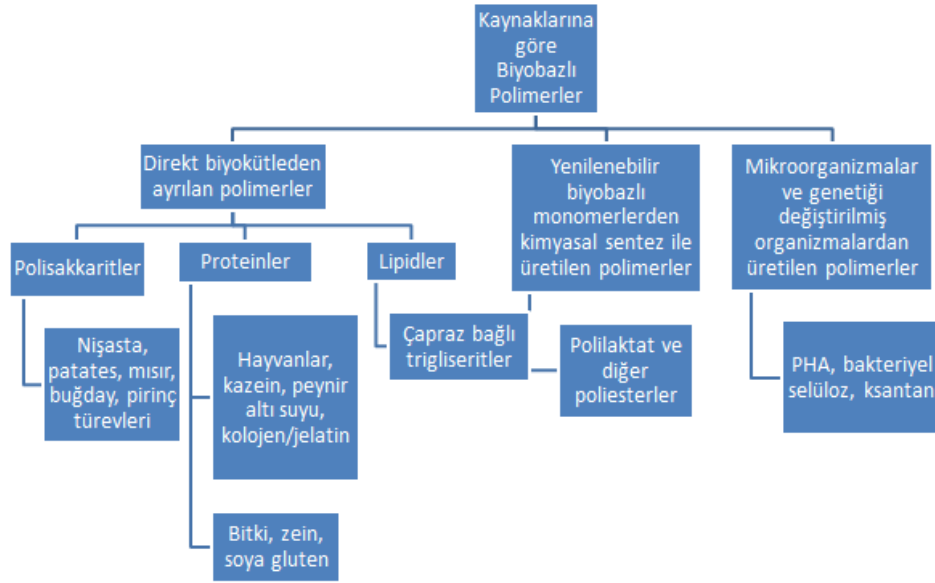
malzemelerin üretimi için akademik ve endüstriyel araştırmaları harekete geçirmiştir. Biyopolimerler, genel olarak biyobozunur ve kaynakları yenilenebilir olduğu için kısa süreli uygulamalarda (paketlenme vb.) kullanılan bozunur olmayan malzemelere ilgi çekici bir alternatiftir [5].

2.1 Biyopolimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler kaynaklarına göre biyopolimerler ve sentetik polimerler olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar. Polietilen, polipropilen, polistiren, polietilen terafitalat, polivinil klorür gibi yaygın olarak kullanılan polimerlerin hepsi petrokimyasal kökenlidir. Dünya çapında petrolün %7'si plastik üretimi için kullanılmaktadır. Bu kaynakların önümüzdeki yüzyılda tükenebileceği öngörülmektedir. Petrokimyasal kökenli sentetik plastikler bozunmaya dirençli olduğu ve doğada uzun yıllar kaldığı için biyobozunur polimerlerin özelliklerinin geliştirilmesi için tetikleyici rol oynamıştır. Günümüzde neredeyse her geleneksel plastiğin bir biyoplastik alternatifi bulunmaktadır. Biyoplastikler biyobazlı, biyobozunur yada her ikisi birden olabilmektedirler. Geleneksel plastiklere karşı karbon ayak izini düşürme, atık yönetimi kolaylığı ve kompostlama gibi avantajları vardır. Biyoplastikler hızla büyüyen inovatif endüstrinin temel bir parçasıdır [5].

Biyobazlı polimerler kaynaklarına ve üretimlerine göre 3 ana kategoriye ayrılmaktadır:

1. Direkt olarak biyokütleden ayrılarak elde edilen polimerlerdir. Nişasta ve selüloz gibi polisakkaritler bu gruba örnektir.
2. Yenilenebilir biyobazlı monomerler kullanılarak klasik kimyasal sentez reaksiyonları ile üretilen polimerlerdir. Burada monomerler, karbonhidrat kaynağından fermentasyonla üretilir. Laktik asit monomerlerinden oluşan bir poliester olan polilaktik asit bu gruba örnektir.
3. Mikroorganizmalar ve genetiği değiştirilmiş organizmalardan elde edilen polimerlerdir. Bu gruba polihidroksialkanoatlar örnek verilebilir. Şekil 2.1'de kaynaklarına göre biyopolimerler verilmiştir [6].



Şekil 2.1 Kaynaklarına göre biyopolimerler [6]

2.2 Biyobozunur Polimerler

Günümüzde plastiklerin dünya çapında yıllık tüketimi 200 milyon tonu aşmış durumdadır. Plastik üretimi her yıl ortalama yüzde %5 'lik bir artış göstererek ham petrolün en geniş uygulama alanını oluşturmaktadır. Bu durum plastik endüstrisinin petrole olan bağımlılığını göstermektedir. Polietilen terafitalat (PET), polivinil klorür (PVC), polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS) ve poliamid (PA) paketlenme malzemesi olarak en çok kullanılan polimerlerdir. Bunlar düşük fiyatlı, iyi mekanik özelliklere sahip, oksijen, karbondioksit ve aroma geçirgenliği düşük malzemelerdir. Ancak son yıllarda bu malzemelerin kullanımı çevresel problemlerden dolayı kısıtlanmıştır [8].

Biyobozunur malzemeler bakteriler, mayalar ve mantarlar gibi organizmaların enzimatik aktiviteleriyle bozunabilen malzemelerdir. Bozunma prosesinin son ürünleri biyokütleyle ek olarak aerobik koşullarda karbondioksit ve su, anaerobik koşullarda hidrokarbonlar ve metandır [9]. Biyobozunma, bir malzemenin çevreye zararlı veya toksik bir atık bırakmadan tamamen doğaya karışması olayıdır. Uygun koşullar altında (nem, sıcaklık ve oksijen) hızlı bir süreçtir [10].

Çeşitli standart otoritelere göre biyobozunur polimer tanımları şu şekildedir:

ASTM alt komitesi D20-96: Bakteri, mantar, alg gibi doğada bulunan organizmaların davranışları sonucu bozunabilen plastiklerdir.

DIN 103.2-1993 Alman çalışma grubu: Bir plastik malzeme, tüm organik bileşenleri tamamen bir biyobozunma prosesine maruz kalıyorsa biyobozunur olarak tanımlanabilir.

Japanese Biodegradable Plastics Society (1994): Bozunma adımlarından en az birinin doğada varolan organizmalar tarafından gerçekleştirildiği, polimerin düşük molekül ağırlıklı bileşiklere dönüşmesi işlemidir [11].

Hem sentetik polimerler hem doğal polimerler biyobozunur polimerik malzemeler olabilmektedir. Bozunma şekline göre polimerler hidrolitik olarak bozunan polimerler ve enzimatik olarak bozunan polimerler olarak ayrılabilirler. Doğal polimerlerin çoğu enzimatik olarak parçalanır [12]. Bunlar tıp, tarım, ilaç salınımı ve paketlenme gibi çeşitli alanlarda kullanmak için elverişli malzemelerdir [10].

2.2.1 Biyobozunmanın Kimyası

Bir polimerin bozunması; çekme dayanımı, renk, şekil vs. gibi çeşitli özelliklerinde değişiklikler meydana gelmesidir. Bu durum ısı, ışık, kimyasallar, mikrobiyal aktivite gibi bazı çevresel faktörlerin etkisi sonucu ortaya çıkar. Polimerik moleküller, moleküler skalada çok büyük yapılardır. Polimerleri özgün ve kullanışlı hale getiren özellikleri genelde boyutlarından kaynaklanmaktadır. Herhangi bir zincir kaybı, çekme dayanımını düşürür ve zamanından önce parçalanmalara neden olur [13]. Kristalinite, fiber ve film formdaki polimerlerin bozunma hızını etkileyen katı hal morfolojisinin en önemli faktörüdür [14].

Biyobozunur polimerler; doğal biyobozunur polimerler, ana zincirleri hidroliz olabilen polimerler, karbon ana zincirli polimerler olmak üzere 3 kategoriye ayrılabilir.

- Doğal biyobozunur polimerler, tüm organizmaların yaşam döngüleri gereği ürettikleri polimerlerdir. Bunlar nişasta, selüloz, kitin ve aljinik asit gibi polisakkaritler; polipeptidler ve bakteriyel poliesterlerdir. Bakteriyel poliesterler, bakterilerin hücre içi depo maddeleri olup yenilenebilir kaynaklardan elde edilen termoplastik biyopolimerlerdir. En yaygınları oldukça kristalin bir yapıya sahip olan polihidroksibütirat (PHB)'tır [15].

- Ana zincirleri hidroliz olabilen polimerler, biyobozunmaya duyarlı polimerlerdir.

Bunlar alifatik poliestерler, polikaprolakton, poliamidler, poliüretanlar ve poliüreler, polianhidritler ve poli (amid-enamin) lerdir. Poliestерler 6-12 karbonlu monomerlerin diasitlerinden türetilmiştir. Aspergillus niger and Aspergillus flavus isimli mantarlar tarafından kolaylıkla biyobozunabilirler. Esnek alifatik poliestерler bozunabilirken rijit aromatik poliestерler bozunamaz. Enzim katalizli biyobozunmada enzimin tam olarak polimer zincirinin aktif bölgesine yerleşmesini gerekir. Poliglikolikasit en basit lineer alifatik poliestерdir. Polikaprolakton (PCL) genellikle halka açılması polimerizasyonu ile ϵ -kaprolaktondan üretilir. PCL mantarlar tarafından ve enzimatik olarak bozunabilir. Poliamidler zincirler arası kuvvetli etkileşimlerinden dolayı yüksek kristalinite ve düşük biyobozunma hızına sahiptir. Düşük molekül ağırlıklı oligomerleri enzimler veya mikroorganizmalar tarafından bozunabilir [15].

- Karbon ana zincirli polimerler, vinil polimerler olarak da bilinirler, biyobozunma için bir oksidasyon prosesi gerektirir. Genel olarak hidroliz olmaları zordur. Çoğu biyobozunur vinil polimer; oksidasyonu, foto-oksidasyonu veya ikisini birden destekleyen, kolayca okside olabilen bir fonksiyonel grup içerir. Bunlar polivinilalkoller, polivinil asetatlar ve poliakrilatlardır [15].

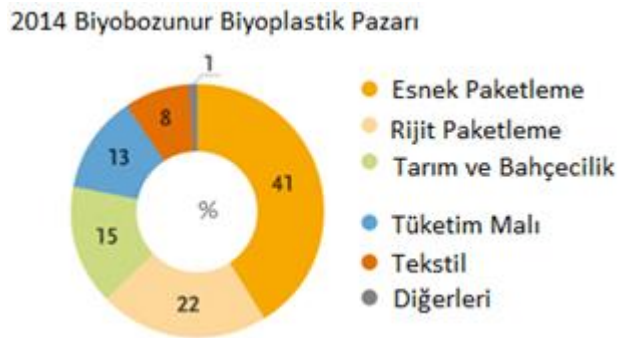
2.2.2 Biyobozunur Polimerlerin Önemi

Plastikler geleneksel malzemelere göre enerji tasarrufu yüksek malzemelerdir. Ancak plastikler, sentetik fiberler ve kauçuğun atıklardaki hacmi çok büyüktür ve günümüzde gittikçe daha ciddi bir problem oluşturmaktadır. Evsel ve endüstriyel atıkların şehir çevrelerindeki alanlarda yeraltına gömülerek bertaraf edilmesi ucuz bir çözüm olsa da uzun vadede bu tip alanların sınırlı olması atık kütesinin büyük oranda artmasına, atıkların paketlenmesi ve taşınması da yüksek maliyetlere sebep olmaktadır. Ayrıca bu atıklar zamanla toprağa ve suyu karışarak kirliliğe sebep olmaktadır. Bu sebeplerden dolayı atıkları gömmek yerine yeniden kullanılacak şekilde geri dönüşümünü gerçekleştirme düşüncesi ortaya çıkmıştır. Sonuç olarak ambalaj atıkların bertaraf edilmesinin sorumluluğu üreticiye ait olmuştur [16-18].

Her ne kadar geri dönüşüm çevre dostu bir kavram olsa da petrokimyasal bir plastik defalarca geri dönüşüme uğrayamaz. Bu, pratik olmayan ve istenmeyen bir durumdur. Çünkü geri dönüşüm uygulandığında da belirli bir noktadan sonra bu malzemelerin kullanımı insan sağlığı için tehlike oluşturmaktadır. Ayrıca defalarca kullanılarak enerji tasarrufu sağlansa da sonuçta bir malzeme biyobozunur olmadığı zaman toprağa, suya ve dolayısıyla gıdalara ve insan sağlığına karşı bir tehdit oluşturmaktadır. Bu tip malzemeler kısa süreli kullanım için kaynak ve enerji verimliliği açısından avantajlı değildir [2].

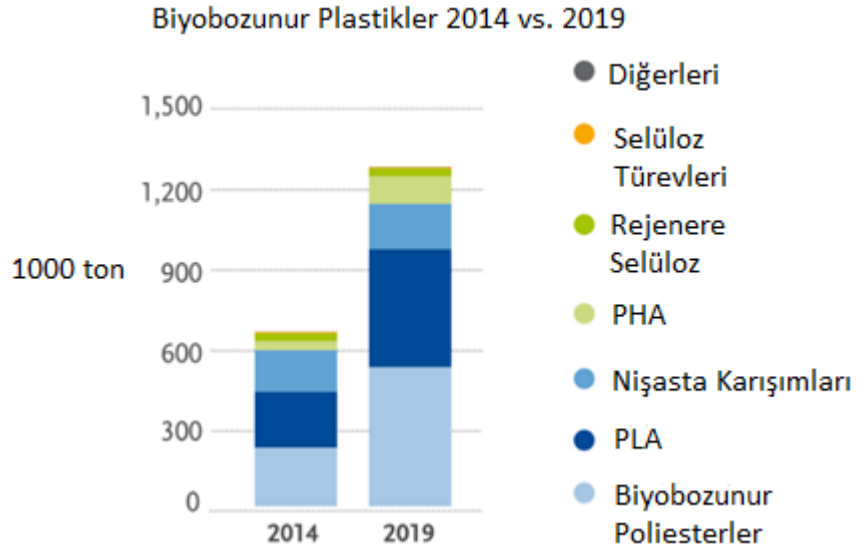
Buna alternatif olarak biyobozunur malzemeler kullanıldığında malzeme belirli bir süre sonra bakteri, mantar, alg gibi mikroorganizmaların enzimatik aktiviteleriyle karbondioksit ve suya bozunacağı için çevreye bir zarar verilmemektedir [2]. Biyobozunur polimerlerin kaynakları yenilenebilir olduğu için sürdürülebilirlik vaatmektedir.

European Bioplastics'ten alınan verilere göre 2014 yılına ait biyobozunur biyoplastik pazarının sektörlere göre dağılımı Şekil 2.2'de verilmiştir. En büyük pazar payına sahip olan sektör %41'lik pay ile esnek paketleme sektörü iken bunu %22'lik pay ile rijit paketleme, %15'lik pay ile tarım ve bahçecilik sektörü takip etmektedir [3].



Şekil 2.2 2014 yılına ait biyobozunur biyoplastik pazarının sektörlere göre dağılımı [3]

Şekil 2.3'te görüldüğü üzere 2019 yılında biyobozunur petrobazlı poliestерler, PLA ve PHA başta olmak üzere biyoplastik kullanımında yoğun bir artış beklenmektedir.



Şekil 2.3 2019 yılında biyobozunur plastik pazarının durumu hakkındaki öngörüler [3]

NANOKOMPOZİTLER ve KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

Kompozitler, iki veya daha fazla fazın birbirleri içinde çözünmeden etkileşim kurmasıyla oluşturulmuş malzemelerdir. İki faz arasındaki etkileşim, atomik veya moleküler seviyede olabilmektedir. Bileşenlerden biri takviye faz olarak adlandırılır ve bu bileşen matris adı verilen diğer bileşenin içine gömülür. Takviye malzemesi, fiber, partikül veya ince tabaka formunda olabilir [19-20].

Kompozitler, geliştirilebilen özelliklerinin geleneksel olarak kullanılan yapı malzemelerine göre üstün olması bakımından oldukça ilgi çeken bir konudur. Günümüzde endüstride bu malzemelere karşı talep giderek artmaktadır. Bu amaçla istenen özelliklere sahip kompozitlerin üretimi için çeşitli matrisler ve takviye malzemeleri ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır [21].

Nanoteknoloji 0,1-100 nm boyutlarındaki malzemelerin, mekanizmaların ve sistemlerin; üretimi, işlenmesi ve karakterizasyonudur. Nano boyut sayesinde önemli ölçüde iyileşmiş ve malzemeye özgü fiziksel, kimyasal, biyolojik fonksiyonlar elde edilebilmektedir. Günümüzde tüm teknik bilim dallarında ve ar-ge alanında gündemde olan bu teknoloji ile nano boyuttan başlanarak moleküler yapısı tasarlanmış büyük yapılar elde edilebilmektedir [22].

Nanoteknolojinin günümüzde etkili olduğu alanlar nano-biyoteknoloji, nano-sistemler, nanoelektronikler ve nanokompozitlerin önemli bir kısmını oluşturduğu nano-yapılı malzemelerdir [23].

Nanokompozitler bir fazın boyutlarının 100 nm'den küçük olduğu veya malzemeyi oluşturan farklı fazlar arasındaki tekrar eden boşlukların nanoskalada olduğu çok fazlı katı malzemelerdir. Geleneksel kompozit malzemelerden takviye fazın son derece yüksek yüzey-hacim ve/veya boy-kalınlık oranına sahip olmasıyla ayrılır. Takviye malzemeler; partiküller (mineraller vb.), tabakalar (eksfoliye kil yığınları vb.) veya fiberler (karbon nanotüpler veya elektro-eğirilmiş fiberler vb.) olabilir. Matris ile takviye ara yüzeyi, geleneksel kompozit malzemelere göre çok daha büyüktür. Matris malzemesi ile takviye malzemenin etkileşimi kompozit özelliklerini çok büyük ölçüde etkilemektedir [24]. Nanokompozitler malzemenin dayanıklılık, modülü ve boyutsal stabilite gibi mekanik özelliklerini, elektriksel iletkenliğini, termal stabilitesini ve kimyasal direncini, alev geciktirme özelliğini ve geçirgenliğini büyük ölçüde iyileştirebilmektedir [25].

Araştırmacılar çalışmalarında doğada görülen çeşitli nanokompozit türlerinden etkilenmektedir. Deniz kabukları hacmen %95 karbonat ve aragonit, %1 organik biyopolimer içeren yapılardır. Bu yapısından dolayı deniz kabukları üstün mekanik dayanım ve tokluk özelliklerine sahiptir. Kemik dokusu da doğada görülen nanokompozitlere bir örnektir. Yapısı, biyomimetik malzemelerin geliştirilmesi için bir model teşkil etmektedir. Temel yapı taşı mineralli kollojen fibrilleridir. Ayrıca nanoboyutta hidroksiapatit plakaları kollojen matris içine dağılmıştır ve bu şekilde düzgün katmanlı bir sıra oluşmuştur. Mineral katmanları malzemenin doğasındaki kuvveti öne çıkarırken protein matris malzemeye tokluk özelliği verir. Kemik iskelet dokularına mekanik destek sağlayan, kalsiyum ve fosfat başta olmak üzere mineral depolayan mükemmel bir doğal nanokompozittir [6].

Nanoteknoloji ile birlikte nanoyapılı malzemeler aşağıdan-yukarı yaklaşımı kullanılarak geliştirilmektedir. Gelecekte daha çok malzeme ve ürün aşağıdan-yukarı yaklaşımı ile üretilmesi; atomlar, moleküller, nanoboyuttaki tozlar, fiberler ve diğer küçük yapısal komponentlerin bu yaklaşımla elde edilmesi beklenmektedir [23].

3.1 Nanokompozit Türleri

Organik ve inorganik nanokompozit malzemeler çok hızlı büyüyen bir araştırma alanıdır. Yenilikçi yaklaşımlarla nanoboyuttaki yapıların kontrolünü sağlamak ciddi bir çalışma gerektirmektedir. Nanokompozit malzemelerin özellikleri, bileşenlerinin özelliklerine ve malzeme morfolojisi ile arayüzey karakteristiklerine bağlıdır [25-26].

Nanokompozitler takviye malzemesine göre 3 ana sınıfa ayrılabilir. Bunlardan ilki tabakalı kompozitlerdir. Bir matris bağlayıcı ile bir arada tutulan tabakalardan oluşmaktadır. Tabakalı kompozitler yüksek dayanım ve düşük maliyet gibi avantajlara sahiptir. İkincisi lifli (fibröz) kompozitlerdir. Fibröz kompozitler fiber dolgu maddesi ve matristen oluşmaktadır. Üçüncüsü ise parçacıklı kompozitlerdir. Genellikle parçacıklar gelişigüzel dağılımlı oldukları için izotropiktirler. Parçacıklı kompozitler yüksek dayanım, oksidasyon direnci gibi avantajlara sahiptir [19-20].

Nanokompozitler ayrıca matris bazında polimer matris nanokompozit, metal matris nanokompozit, seramik matris nanokompozit ve karbon matris nanokompozit olmak üzere 4 ana kategoriye ayrılabilir. Polimer matris nanokompozitler diğerlerine göre çok daha düşük sıcaklıklarda işlenebilir. Matris çeşidine bağlı olarak polimer matris nanokompozit de kendi içinde termoplastik nanokompozit ve termoset nanokompozit olarak ayrılmaktadır [27].

3.1.1 Polimer Matrisli Nanokompozitler

Polimerler; düşük yoğunluk, kolay işlenebilirlik, korozyona karşı direnç gibi istenen özelliklere sahip olduklarından dolayı oldukça ideal malzemelerdir. Ancak bu özelliklerinin yanı sıra bazı zayıf özelliklerinin de geliştirilmesi gerekmektedir. Nanokompozitler polimer özelliklerini geliştirmek için geleneksel teknolojilere yeni bir alternatif sunmaktadır. Nanokompozitler polimerlerle ve geleneksel kompozitlerle karşılaştırıldığında bariyer özelliklerini, mekanik dayanımı ve ısı direncini büyük ölçüde arttırmaktadır [6].

Polimer kompozitler ambalaj ve yapı sektörü için yüksek performanslı ticari malzemelerdir. Polimer kompozit oluşturulurken biri polimer olan sinerjik özelliklere sahip malzemeler istenen özellikleri elde etmek amacıyla bir araya getirilir. Örneğin,

yüksek modüllü fakat kırılğan bir yapıya sahip olan karbon fiberler, düşük modüllü polimerlere eklenerek sert, hafif ve belirli bir tokluk derecesine sahip kompozit malzemeler üretilebilir [28].

Polimer nanokompozitlerde genel olarak kullanılan dolgu maddelerine kil, silikalar, seramikler, nanotüpler, lifler, zeolitler örnek verilebilir. Örneğin polimer-kil etkileşimleri 1960'lı yıllarda ve 1970'lerin başında aktif olarak çalışılmıştır. Sonraki yıllarda Toyota araştırmacıları polimer ve organik kil kullanarak bir nanoyapı elde etmiştir. Üretilen bu malzemede poliamid 6, %4 oranında organofilik aktif kil ile takviye edilmiştir. Saf matris ile karşılaştırıldığında bariyer özelliklerinde, mekanik özelliklerde ve termal dirençte çok büyük yükselme görülmüştür [20].

Polimerlerde kristalinite derecesi artışı yapıyı daha rijit ve yoğun hale getirir, malzemenin mekanik ve termal özelliklerini iyileştirir. Kompozitlerde katkı maddesi bazen çekirdeklenme ajanı gibi davranarak kristalizasyon prosesini etkiler. Ferreira vd. ürettikleri polipropilen ve eksfoliye grafit nanokompozitlerinin kristalizasyon kinetiklerini incelemiştir [29]. Belirli yüzdelerde eklenen dolgu maddesinin kristalizasyon sıcaklığını, kristalizasyon hızını ve kristalinite derecesini arttırdığı görülmüştür [29].

Genel olarak partikül boyutları küçüldükçe nanokompozitlerin mekanik özelliklerinde bir iyileşme söz konusudur. Matris ve dolgu arasındaki etkileşim de nanopartiküllerin kompozit özellikleri üzerinde çok etkili bir rol oynamaktadır [30].

Son yıllarda nanokompozit alanında polimer matris olarak biyopolimerlerin kullanımı önem kazanmaktadır. Biyonanokompozitler; geleneksel, biyobozunur olmayan, petrol bazlı plastik malzemelerin yerine yüksek performanslı, hafif ve yeşil nanokompozit malzemelerin kullanılmasına olanak vermiştir [7]. Biyonanokompozitler dolgu maddeleri ve/veya matrisleri yenilenebilir kaynaklardan elde edilen %100 biyobazlı malzemelerdir. Polimer bazlı biyonanokompozitlerin matrisini oluşturan biyopolimer; bitkilerden (nişasta, selüloz ve diğer polisakkaritler, proteinler), hayvansal ürünlerden (proteinler, polisakkaritler), mikrobiyal ürünlerden (polihidroksibütirat) ve doğal monomerlerin kimyasal senteziyle (polilaktik asit) elde edilebilir [26]. Günümüzde neredeyse tüm geleneksel plastiklerin bir biyoplastik alternatifi mevcuttur.

Biyoplastikler biyobazlı, biyobozunur veya ikisi de olabilir. Düşük karbon ayak izi gibi avantajlara sahip olan bu malzemeler geleneksel olarak kullanılan polimerlerden bazıları geleneksel plastiklerle benzer özelliklere sahiptir [31]. Bu malzemeler çevresel olarak çok büyük avantajlara sahip olsalar da endüstriyel kullanımlar için bazı yapısal ve performans özellikleri istenen düzeyde olmayabilir. Bu özellikler kompozit üretimi ile iyileştirilmektedir. Akademi ve endüstri dünyasından bilim adamları ve mühendisler nanoyapıların (selüloz nanoyapılar, karbonnanotüpler, nanokiller) biyonanokompozit üretiminde takviye malzeme olarak kullanılması üzerine çalışmalar yapmaktadır. Nanopartiküller doğal özellikleri sayesinde malzemenin termal ve mekanik özelliklerini, boyutsal stabilitesini ve diğer fonksiyonel özelliklerini (elektrik, elektromanyetik kalkan, bariyer, yangın geciktirici, biyobozunurluğun tetiklenmesi, çözücü direnci) iyileştirmektedir. Bunların yanısıra çevre dostu olması da yeni bir malzeme sınıfı olarak değerlendirilmesine sebep olmuştur. Biyo-nanopartiküller ayrıca kolay işlenebilme, transparan yapı, düşük yoğunluk ve yenilenebilirlik gibi avantajlara sahiptir. Bu fonksiyonel özellikler yüksek yüzey/hacim oranı sayesinde kazanılmaktadır. Yüksek yüzey/hacim oranı polimer matris içerisinde moleküler düzeyde dağılıma olanak vermektedir. Biyomedikal cihazlar, sensörler, dönüştürücüler gibi yüksek performans uygulamaları için düşük konsantrasyonlar ile istenen özelliklerin ayarlanabilmekte, ayrıca takviye malzemesinin boyut ve morfolojisi ile malzeme özellikleri kontrol edilebilmektedir [32].

3.2 Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

3.2.1 Nanokompozitlerin Bariyer Özelliklerinin Karakterizasyonu

Gıda paketlenme endüstrisi, paketlenmede kullanılacak malzemenin gıdanın raf ömrünü uzatması amacıyla gaz geçirgenlik hızını düşürmek için çeşitli yollar aramaktadır. Bu amaçla polimerler yaygın olarak kullanılan; ürünü mekanik, kimyasal ve mikrobiyal açıdan koruyan malzemelerdir. Polimer malzeme içerisine gaz girişi malzeme performansını etkilerken, ambalajın koruduğu ürüne de zarar verir. Bu sebeple geçirgenlik paketlenme başta olmak üzere, inşaat, su-gaz taşınması, elektronik, uzay araçları gibi alanlarda çok önemli bir parametredir [33].

Gaz veya buhar, membranın iki yüzeyi arasındaki basınç farkından dolayı polimer film boyunca hareket eder. Polimer matrinden gaz veya buhar geçişi temel olarak 4 adımdan oluşmaktadır.

- Gaz moleküllerinin polimer matris yüzeyine tutulması,
- Gazın polimer matris içinde çözünmesi,
- Gazın polimer matris içinde moleküler difüzyonu,
- Gazın polimer matrinden salınması [34-35].

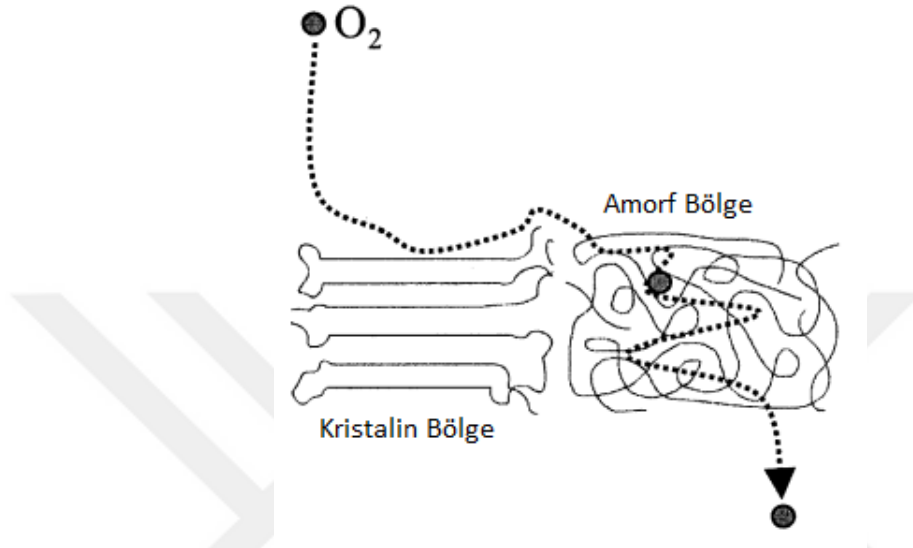
Çekme veya işleme ile polimerin moleküler oryantasyonunun sağlanması bariyer özelliklerini iyileştirmektedir. Bu iyileşme;

- Çekme ile gerçekleşen oryantasyondan kaynaklı kristalizasyon tetiklenmesi,
- Kristallerin gerilim yönünde, gaz geçirgenlik yönüne dik ve homojen dağılması,
- Amorf zincir segmentlerinin konformasyonel sıralanması ile amorf fazın yoğunluğunun azalması (serbest hacmin düşmesi) ile gerçekleşmektedir [36].

Polimerlerin bariyer özellikleri organik killer, grafen vb. gibi geçirgen olmayan, gaz moleküllerinin geçişini engelleyecek yeterli boy/kalınlık oranına sahip lamelli dolgular ile iyileştirilebilir. Burada en önemli nokta dolgunun polimer matris içinde homojen bir şekilde dağılmasıdır. Uygun dağılım sağlandığında yüksek boy/kalınlık oranına sahip partiküller malzemeyi mekanik olarak güçlendirirken ve difüzyon yolunu kıvrımlılaştırarak gaz ve buhar geçirgenliğini de düşürür [33]. Picard ve arkadaşları yaptıkları çalışmada PLA'nın bariyer özelliklerine organomodifiye aktif kil katkısının etkisini incelemiştir [37]. Saf PLA matrisle karşılaştırıldığında üretilen bütün nanokompozitlerde artan katkı maddesi miktarı ile helyum ve oksijen geçirgenliği düşmüştür. Bu düşüşün ana sebebi difüzyon yolunun kıvrımlılaşmasıdır [37].

Polimer morfolojisi gaz geçirgenliği açısından önemli bir noktadır. Bazı polimerler kristalin, bazıları amorf, bazıları ise yarı kristalin yapıdadır. Paketleme endüstrisinde kullanılan polimerlerin çoğu yarı kristalin yani yapısal açıdan heterojen malzemelerdir. Bu polimerler yüksek ölçüde konformasyonel olarak düzenli zincirler ile düzensiz karmaşık zincir yapılarını bir arada içerir. Düzenli yapı polimerin kristalin bölgesini,

düzensiz yapı da amorf bölgesini oluşturur. Yapılan çok sayıda deney polimerlerin sadece amorf bölgelerinin küçük molekül ağırlıklı maddeleri geçirdiğini belirtmektedir [36]. Şekil 3.1’de amorf bölgeden oksijen gazının geçiş yolağı görülmektedir. Eklenen katkı maddeleri ile polimer matrislerin kristalinite değerleri arttırılarak bariyer özellikleri iyileştirilmektedir.

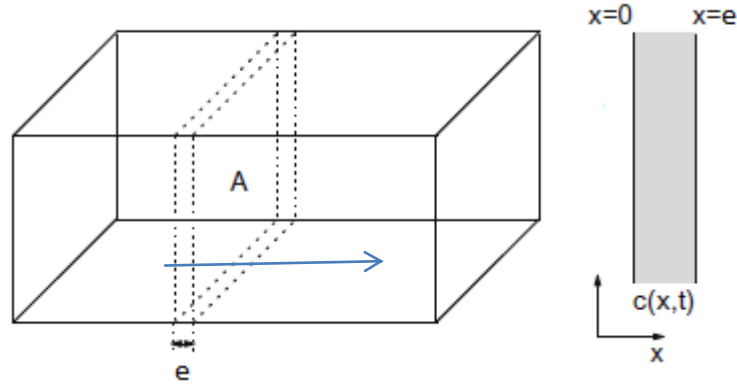


Şekil 3.1 Amorf bölgeden gaz geçişi [36]

Polimer filmlerin geçirgenlik ölçümleri için farklı karakterizasyon yöntemleri bulunmakta ve geçirgenlik hesaplamalarında kütle aktarım prensipleri kullanılmaktadır.

3.2.1.1 Bir Hücre İçerisinde Direkt Ölçüm

Geçirgenliğin direkt ölçümü için Şekil 3.2’de şematik olarak verilmiş sistem kullanılır. Geçirgenliği ölçülecek A yüzey alanına sahip e kalınlığındaki membran hücreyi iki ayrı bölmeye ayırır. Gaz üst akım bölgesinden girer, alt akım bölgesindeki basınç yükselişinin ölçülmesi ile geçirgenlik değerleri elde edilir. Ölçüm yapılacak filmler ve alt akım hücre duvarları ölçüm öncesi vakumlanır.



Şekil 3.2 Gaz geçirgenliği ölçümü için deney hücresi [38]

Birinci ve ikinci Fick yasaları, polimer sistemleri için difüzyonu açıklar [39].

$$\text{Birinci Fick yasası : } J = D(c) \frac{dc}{dx} \quad (3.1)$$

$$\text{İkinci Fick yasası: } \frac{dc}{dt} = \frac{d}{dx} \left[D(c) \frac{dc}{dx} \right] \quad (3.2)$$

Geçirgenlik katsayısının sabit ve basınçtan bağımsız olduğu durumlarda C, polimer tarafından absorbe edilen gaz miktarını temsil eder ve basınçla orantılıdır.

$$C=S.P \quad (3.3)$$

Bir gaz geçirgenlik ölçüm hücresinde gaz geçirgenliği ölçülen bir filmin kalınlığı e, yüzey alanı A olarak verilen filmin üst akım ve alt akım yüzlerindeki konsantrasyonlar sırasıyla C_1 ve C_2 olarak verilirse, başlangıçta $C(x,0)=0$ 'dır. Çünkü bu ölçümlerde başlangıçta iki bölme de x'ten bağımsız olarak vakum altındadır. C_1 ölçüm boyunca sabitken $C_2 \ll C_1$ 'dir.

$t=0, x=0$ kosullarında $C(0,t)=C_1=S.P_1$ iken

$x=e$ durumunda $C(e,t)=C_2=S.P_2$ 'dir.

Bu koşullar altında bir ince film için ikinci Fick yasası Crank [39] tarafından analitik bir ifade olarak aşağıdaki gibi verilmiştir:

$$C(x, t) = C_1 \left[1 - \frac{x}{e} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin \left(\pi \frac{x}{e} \right) \cdot \exp \left(-D \cdot n^2 \cdot \frac{\pi^2 \cdot t}{e^2} \right) \right] \quad (3.4)$$

Deneyisel ölçüm, t zamanında örnekten geçen mol cinsinden gaz miktarı olan n değerine bağlı dP_2/dt değerini vermektedir.

$$\frac{V}{RT} \frac{dP_2}{dt} = \frac{dn}{dt} = -A \cdot D \cdot \left(\frac{dC}{dx} \right)_{x=s} \quad (3.5)$$

Burada V alt akım bölmesinin hacmi (m^3), A örneğin yüzey alanı (m^2), D ise polimer içine difüze olan gazın difüzyon katsayısıdır (m^2/s).

Bu denklemin 0 ve t arasında integrasyonu ile;

$$P_2 = -\frac{A \cdot R \cdot T}{V} D \int_0^t \left(\frac{dC}{dx} \right)_{x=s} \cdot dt \quad (3.6)$$

Bu denklemde C(x,t) değerini yerine konulursa;

$$P_2 = \frac{A \cdot R \cdot T}{V \cdot s} \cdot C_1 \left(D \cdot t + 2 \frac{s^2}{\pi^2} \right) \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2} \right) \cdot \cos(n\pi) \left(1 - \exp\left(-\frac{D \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{s^2}\right) \right) \quad (3.7)$$

t değerinin büyük olması durumunda;

$$P_2 = \frac{A \cdot R \cdot T}{V \cdot s} \cdot C_1 \cdot \left(D \cdot t + \frac{s^2}{6} \right) \quad (3.8)$$

Şekil 3.3'te verildiği gibi geniş bir basınç değişimi aralığı için gecikme zamanı elde edilir;

$$\theta = \frac{s^2}{6D} \quad (3.9)$$

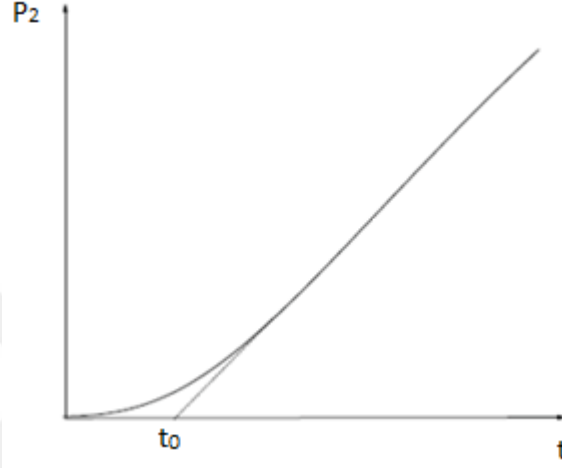
Gecikme zamanı difüzyon katsayısının hesaplanmasına olanak verir.

$$D = \frac{s^2}{6\theta} \quad (3.10)$$

Filmin geçirgenlik değeri (P_e , mol/m.s.Pa), zamana karşı basınç değişimi grafiğinin eğimi ile hesaplanır;

$$Pe = S.D = \frac{V.s}{A.R.T.P_1} \left(\frac{dP_2}{dt} \right) \quad (mol(N\dot{S}A).m^{-1}.s^{-1}.Pa^{-1}) \quad (3.11)$$

Burada V alt gaz geçirgenlik bölməsinin hacmi, e filmin kalınlığı (m), A membranın yüzey alanı, R ideal gaz sabiti, T sıcaklık, P₁ üst akım basıncıdır.



Şekil 3.3 Gaz difüzyonu sonucu zamana karşı basınç değişimi [38]

3.2.1.2 Sorpsiyon/Desorpsiyon Deneyleri

Sorpsiyon/desorpsiyon deneyleri hem difüzyon katsayısı hem de çözünürlük hesabı için kullanılır.

$$P = D.S \quad (3.12)$$

Burada D difüzyon katsayısı, S ise çözünürlüktür. Deneyde öncelikle membran vakum altındadır. Gaz sisteme sabit bir basınçla girer ve sabit basınçta tutulur. Gaz çözüldükçe ve difüzyon gerçekleştikçe kütle artışı gözlenir. Kütle artışı zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir.

$$\ln \left(1 - \frac{M_t}{M_\infty} \right) = \ln \left(\frac{8}{\pi^2} \right) - \frac{\pi^2 D t}{d^2} \quad (3.13)$$

Burada M_t ve M_∞ t ve ∞ anlarındaki kütle artışları, t zaman, D ise difüzyon katsayısıdır.

Zamana karşı $\ln \left(1 - \frac{M_t}{M_\infty} \right)$ grafiği çizilerek difüzyon katsayısı hesaplanabilmektedir [38].

3.2.1.3 Nanokompozitlerin Gaz Geçirgenliklerinin Modellenmesi

Polimer matristen gaz geçişi Fick yasası ile tanımlanır. Polimer matrise çeşitli nanoparçacıkların eklenerek kompozit malzemelerin oluşturulmasıyla elde edilen filmlerde gaz geçiş prosesi daha karmaşık hale gelir. Nanoparçacıklar difüzyon yolunu tıkararak gaz moleküllerinin geçiş yollarının değişmesine sebep olur. Deneyssel olarak elde edilen geçirgenlik datasını modellerken hesaba katılacak bir çok faktör vardır. Ancak öncelikle nano yapıların ayırtedici özellikleri gözönüne alınmalıdır. Bu sebeple nanokompozitlerin geçirgenliğini; morfoloji, dağılım, uzunluk oranı ve oryantasyon gibi değişkenleri hesaba katarak açıklayan çeşitli modeller geliştirilmiştir. Çoğu geçirgenlik modeli kıvrımlı gaz difüzyon yolu teorisi üzerine kurulmuştur. Bu teoriye göre bazı kabuller yapılmaktadır. Buna göre nanodolgular gaz veya sıvı moleküllere karşı geçirgen değildir. Matris ve nanodolgu arasındaki arayüzey, gaz veya sıvılara karşı geçirgen değildir ve eklenen nanodolgu matrisin geçirgenlik özelliklerini etkilemez. Bu kabulleri yaparak çeşitli geometrideki dolgular için çalışılmış modeller mevcuttur [40-41]. Çizelge 3.1’de nanokompozitlerde kullanılan bazı gaz geçirgenlik modelleri verilmiştir.

Çizelgede kullanılan bazı semboller şu şekildedir:

R_p : Relatif geçirgenlik

P: Nanokompozitin geçirgenliği

P_0 : Polimer matrisin geçirgenliği

ϕ : Dolgu hacim fraksiyonu

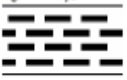
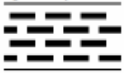
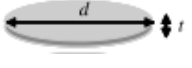
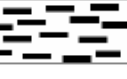
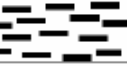
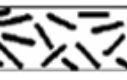
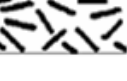
α : Uzunluk oranı (aspect ratio)

d: Çap

w: En

t: Kalınlık

Çizelge 3.1 Gaz geçirgenlik modelleri

Model	Dolgu tipi	Dolgu oryantasyonu	Boyut	Uzunluk oranı (aspect ratio)	Formül
Nielsen Model [42]	 Şerit	 Düzenli dizilim, yönelenmiş	2D	w/t	$R_p = \frac{1 - \phi}{1 + \left(\frac{\alpha}{2}\right)\phi}$
Cussler Model (Düzenli dizilim) [42]	 Şerit	 Düzenli dizilim, yönelenmiş	2D	w/t	$R_p = \frac{1 - \phi}{\left(1 + \frac{\alpha\phi}{3}\right)^2}$
Cussler Model (Rastgele dizilim) [40]	 Şerit	 Rastgele dizilim, yönelenmiş	2D	w/t	$R_p = \frac{1 - \phi}{\left(1 + \frac{\alpha\phi}{3}\right)^3}$
Gusev-Lusti Model (Rastgele dizilim) [42]	 Disk	 Rastgele dizilim, yönelenmiş	3D	d/t	$R_p = (1 - \phi) / \exp\left[\left(\frac{\alpha\phi}{3,47}\right)^{0,71}\right]$
Fredrickson-Bicerano Model [42]	 Disk	 Rastgele dizilim, yönelenmiş	3D	d/t	$R_p = \frac{1 - \phi}{4 \times \left[\frac{1 + x + 0,1245x^2}{2 + x}\right]^2}$ $x = \pi\alpha\frac{\phi}{2}\ln\left(\frac{\alpha}{2}\right)$
Bharadwaj Model [43-44]	 Şerit	 Rastgele dizilim, yönelenmemiş	2D	w/t	$R_p = \frac{1 - \phi}{1 + \frac{\alpha\phi}{3}\left(S + \frac{1}{2}\right)}$ $S = \frac{(3\cos^2\theta - 1)}{2}$
Lape Model [45]	 Şerit	 Rastgele dizilim, yönelenmemiş	2D	w/t	$R_p = \frac{1 - \phi}{\left(1 + \frac{2\alpha\phi}{3}\right)^2}$

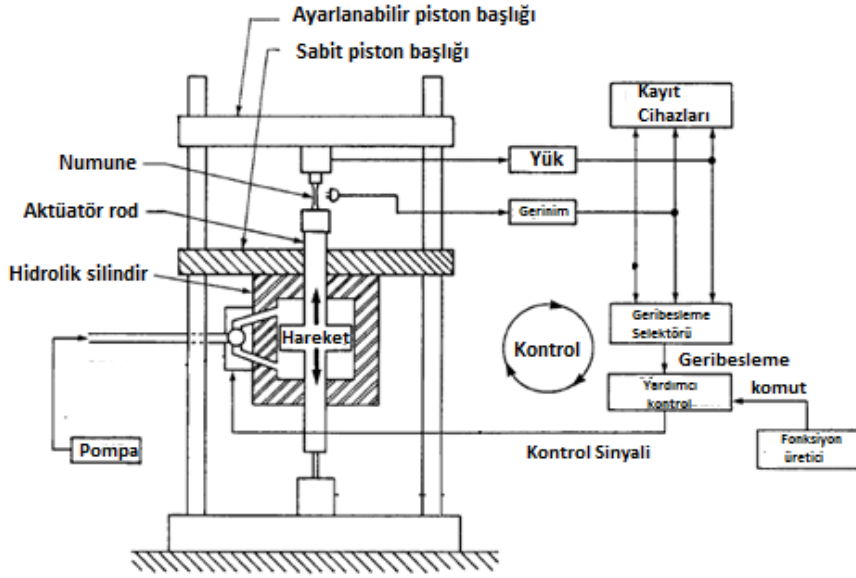
3.2.2 Nanokompozitlerin Mekanik Özelliklerinin Karakterizasyonu

Polimerlerin mekanik özelliklerini iyileştirme amacıyla çeşitli dolgu maddeleri ile desteklendiği bilinmektedir. Dolgunun mekanik özelliklere etkisi; şekline, partikül boyutuna, uzunluk oranına (aspect ratio), agregasyon durumuna, yüzey karakteristiklerine ve kompozit içerisinde dağılımına bağlıdır [46]. Ayrıca polimer karışımları üretilerek de istenen mekanik performansı gösteren malzemeler elde edilebilmektedir. Jiang ve arkadaşları yüksek dayanım ve modüle sahip ancak kırılğan PLA ile esnek ve tok PBAT karışımları oluşturarak mekanik performansı yüksek biyobozunur bir malzeme elde etmiştir [47].

Kompozitlerin mekanik özelliklerinin ölçümü çekme testi, burma testi ve DMA gibi çeşitli yöntemlerle yapılabilmektedir. Bunlardan en yaygın olarak kullanılan yöntem çekme testidir.

3.2.2.1 Çekme Testi

Çekme testi malzemelerin mekanik özelliklerini belirlemede en çok kullanılan yöntemdir. Bu yöntemle dayanım, kırılğanlık, tokluk, elastik modül, ve gerilim gibi önemli mekanik özellikler belirlenmektedir. Teorik olarak basit görünen bir testtir. Örneğe tek boyutta yükleme yapılarak kesit alanına dik, uniform bir stres uygulanır. Malzemenin burkulmasını önlemek, numunenin şekline göre doğru biçimde cihaza yerleştirmek gibi ince detaylar bu testte çok önemlidir. Şekil 3.4' te tipik bir çekme analizi cihazı verilmiştir. Tübüler, düzlemsel, yuvarlak şekilli örnekler bu metodla test edilebilir. Çekme testi uygulanacak malzemenin kesilme şekli ve boyutları ISO veya ASTM gibi standartlara göre belirlenir. Ayrıca çekme hızı, ön yük miktarı vs. gibi test koşulları da malzemenin cinsine ve şekline göre çeşitli standartlarla belirlenir [48-49].



Şekil 3.4 Çekme deneyi için mekanik analiz cihazı genel yapısı [49]

Analiz sonucu malzemenin çeşitli mekanik özellikleri karakterize edilir.

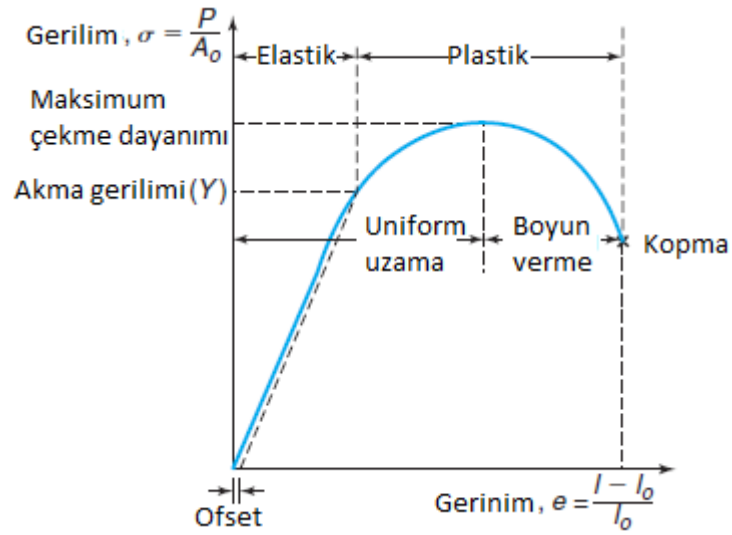
Gerilim (σ): Mühendislik gerilimi ya da nominal gerilim olarak da tanımlanır. Malzeme üzerine uygulanan yükün, orjinal kesit alanına oranıdır [50].

$$\sigma = \frac{P}{A_0} \quad (3.14)$$

Gerinim (Strain)(e): Malzemenin birim uzamasını ifade eder [51].

$$e = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (3.15)$$

Çekme testi boyunca oluşan deformasyonun gerilim-gerinim grafiği üzerinde gösterimi Şekil 3.5'teki gibidir. Örneğe yük uygulandığı ilk anda, uzama uygulanan yük ile orantılıdır. Bu duruma lineer elastik davranış denir. Bu noktada yük ortadan kalktığında örnek orjinal boy ve şekline geri döner [49].



Şekil 3.5 Tipik gerilim-gerinim grafiği [49]

Yük miktarı arttıkça, oransal limit adı verilen gerilim noktasında örnek lineer olmayan elastik deformasyona uğrar. Bu noktada gerilim ve gerinim orantılı olmaktan (lineer elastik bölgeden) çıkar, fakat yük ortadan kalktığında örnek yine orjinal şekline geri döner. Kalıcı (plastik) deformasyon malzeme akma gerilimine (Y) ulaştığı zaman görülür. Bu noktadan sonra malzeme uzamaya devam eder ve boyun verir. Malzemenin karakteristiğine göre boyun vermeden veya boyun verdikten bir süre sonra da kopar [49].

Young Modülü (E, Elastisite modülü): Elastik bölgedeki gerilim-gerinim oranı Young modülü olarak isimlendirilir. Bu lineer ilişki Hooke yasası olarak da bilinir [48].

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (3.16)$$

Gerilim-gerinim grafiğinde elastik bölgenin eğimi Young modulünü verir. Gerinim değeri birimsiz olduğundan Young modülü gerilim ile aynı birimdedir. Young modülü malzemenin sertliği hakkında bilgi verir. Yüksek Young modülü, malzemenin aynı uzamayı gerçekleştirmesi için daha fazla yük uygulanması gerektiğini gösterir [48].

Süneklik: Bir malzemenin yük altında deforme olabilme yeteneğidir. Boy veya alan değişimi ile ölçülebilir [48].

3.2.2.2 Dinamik Mekanik Analiz

Dinamik mekanik analiz malzemelerin mekanik özelliklerinin moleküler seviyede karakterizasyonunda kullanılan bir tekniktir. Polimerlerin viskoelastik davranışlarını incelemek için çok uygun bir yöntemdir. Malzemeye sinüzoidal bir gerilim (stres) uygulanır, malzemede oluşan gerinim (strain) ölçülür ve modül hesabı yapılır. Genellikle ölçüm sırasında numunenin sıcaklığı veya uygulanan gerilimin frekansı modülde değişimlere sebep olacak şekilde değişkendir. Bu yaklaşım malzemenin camı geçiş sıcaklığını bulmak için kullanılmaktadır [52-53].

DMA malzemenin sertlik ve yumuşaklığını ölçer. Sinüzoidal gerilimin uygulanması sonucu saklama modülü ve kayıp modülü değerleri elde edilir. Saklama modülü (E') malzemenin elastik davranışını tanımlar. Depolanan enerjinin ölçümüdür. Saklama modülü genellikle malzemenin sertliği ile ilişkilendirilir. Kayıp modülü (E'') ise malzemenin viskoz davranışını tanımlar. Isı şeklinde dağılan enerjinin ölçümüdür. Kayıp modülü genellikle iç sürtünme ile ilişkilendirilir ve çeşitli molekül hareketleri, gevşeme prosesleri, morfoloji ve yapısal heterojenliklerden etkilenir. $\tan \delta$ kayıp modülünün saklama modülüne oranıdır ($\tan(\delta) = E''/E'$). Malzemedeki enerji dağılımının ölçüsüdür. Malzemenin ne kadar enerji absorplayabildiğinin bir ölçüsüdür. Sonuç olarak $\tan \delta$ malzemenin modülünün karakterize edilmesinde kullanılır. δ değeri 0° ile 90° arasında değişir. Eğer δ , 0° 'ye yaklaşırsa elastik davranışa, 90° 'ye yaklaşırsa viskoz davranışa yaklaşıp. Nanokompozitlerde nanopartikül miktarı artışı polimer zinciri hareketlerinin kısıtlanmasından dolayı $\tan \delta$ değeri azalır ve malzemenin daha elastik bir davranış sergilemesine sebep olur [52-53].

3.2.2.3 Nanokompozitlerin Mekanik Özelliklerinin Modellenmesi

Polimerlerin fiziksel ve mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla inorganik dolgu maddeleri eklenmesi yaygın bir yöntemdir. Bu noktada polimer nanokompozit dizaynında polimer matris ile dolgu arasındaki yüzey alanı ve/veya etkileşimi arttırmak çok önemlidir. Bu amaçla küçük boyutta (nano) dolgu maddeleri kullanılabilir [41]. Geleneksel dolgu maddeleri ile nanodolgu maddeleri arasındaki en önemli fark nanoboyutta malzemelerin birim hacimde çok daha geniş bir yüzeye (arayüzey) sahip olmasıdır. Bir çok önemli kimyasal ve fiziksel etkileşimler yüzeyden gerçekleştiği için

nano boyutlu bir malzeme aynı bileşimde geniş boyutlu bir malzemeden çok farklı özelliklere sahiptir. Fiber ve tabakaların birim hacimleri sırasıyla fiber yarıçapı ve tabaka kalınlığı ile ters orantılıdır. Küçük boyutlu yapılar birim hacimde yüksek yüzey alanına sahiptir. Katkı maddeleri olarak yüksek uzunluk oranına sahip nanotabakalar (2D), nanofiberler veya nanotüpler (1D) nanokompozitlerin desteklenmesinde etkilidir [54].

Nanokompozitlerin mekanik özellikleri üzerinde etkili olan bir çok faktör vardır. Bunların büyük çoğunluğu katkı maddesinin özelliklerine bağlıdır. Matrisin mekanik özelliklerinin yanısıra katkı maddesinin uzunluk oranı, mekanik özellikleri, matris içerisindeki dağılımı ve yönlenmesi önemli faktörlerdir. Nanokompozitlerin mekanik özelliklerinin modellenmesinde kullanılan modellerden bazıları Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelgede kullanılan bazı semboller şu şekildedir:

E_c : Kompozitin Young modülü

E_m : Polimer matrisin Young modülü

E_f : Dolgu maddesi Young modülü

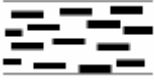
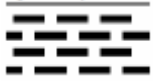
ϕ_f : Dolgu maddesi hacim fraksiyonu

ξ : Şekil faktörü

w: uzunluk

t: kalınlık

Çizelge 3.2 Mekanik modeller [54-55]

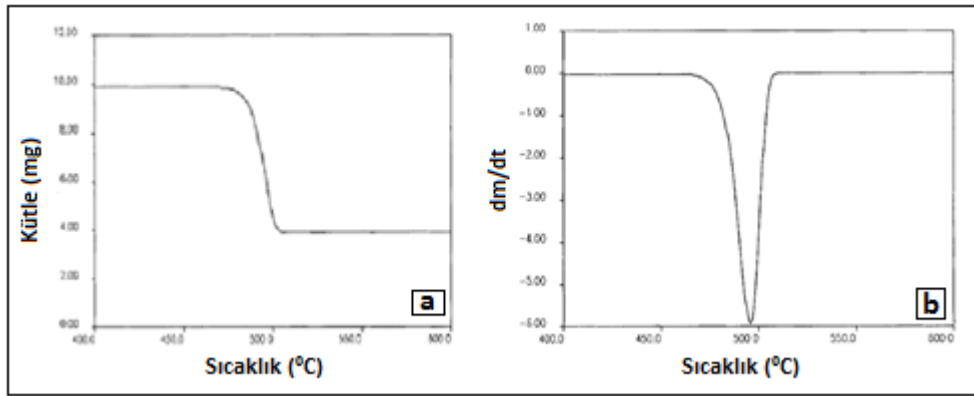
Model	Dolgu tipi	Dolgu oryantasyonu	Boyut	Uzunluk oranı	Formül
Halpin Tsai Model	Nanotüp, nanotabaka	 Rastgele dizilim, yönelenmiş	1D, 2D	w/t veya l/r	$\frac{E_c}{E_m} = \frac{3}{8} \left(\frac{1+\xi\eta_L\phi_f}{1-\eta_L\phi_f} \right) + \frac{5}{8} \left(\frac{1+2\eta_T\phi_f}{1-\eta_T\phi_f} \right)$ Burada; $\eta_L = \frac{\left(\frac{E_f}{E_m}\right)-1}{\left(\frac{E_f}{E_m}\right)+\xi}$ $\eta_T = \frac{\left(\frac{E_f}{E_m}\right)-1}{\left(\frac{E_f}{E_m}\right)+2}$
Hui Shia Model	Nanotabaka	 Düzenli dizilim, yönelenmiş	2D	w/t	$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1}{1 - \frac{\phi_f}{4} \left(\frac{1}{\xi} + \frac{3}{\xi + \Lambda} \right)}$ $\xi = \phi_f + \frac{E_m}{E_f - E_m} + 3(1 - \phi_f) \left(\frac{(1-g)\alpha^2 - \frac{g}{2}}{\alpha^2 - 1} \right)$ $g = \frac{\pi}{2} \alpha$ $\Lambda = (1 - \phi_f) \left(\frac{3(\alpha^2 + 0,25)g - 2\alpha^2}{\alpha^2 - 1} \right)$

3.2.3 Termal Özelliklerinin Karakterizasyonu

Polimer nanokompozitlerin termal özelliklerini ve termal özellikleri ile bağlantılı diğer malzeme özelliklerini keşfetmek amacıyla termal analiz uygulanır. Tüm termal metodlar malzemenin bir özelliğini sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçmeye dayanır. Bu özellikler numunenin veya numuneye ait ürünlerin fiziksel veya kimyasal özellikleri hakkında bilgi verir [56]. Termal analizler polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı, kristalinite, bozunma sıcaklığı vb. gibi bir çok spesifik özelliğinin keşfedilmesi için kullanılır. Bu analizler aynı zamanda polimer nanokompozitlerin yapılarını kavramak için de kullanılmaktadır. Termal analiz metodlarının polimer nanokompozit karakterizasyonu

için en yaygın olarak kullanılanları termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termal mekanik analiz (TMA)'dır [57].

Termogravimetrik analiz (TGA), kontrollü bir atmosferde sıcaklıkla birlikte örneğin kütlesinde meydana gelen değişimlerin bir termobalans (termogravimetrik analiz cihazı) ile ölçülmesidir [58]. Zamana karşı kütle değişiminin verildiği grafiklere termogram denir. Bu grafiğin birinci dereceden türevinin alınması ile DTG eğrileri elde edilir. DTG eğrileri, kütle kaybının olduğu sıcaklıkları okumada TG eğrilerine kıyasla kolaylık sağlar. Tipik TG ve DTG eğrileri Şekil 3.6'da verilmiştir.

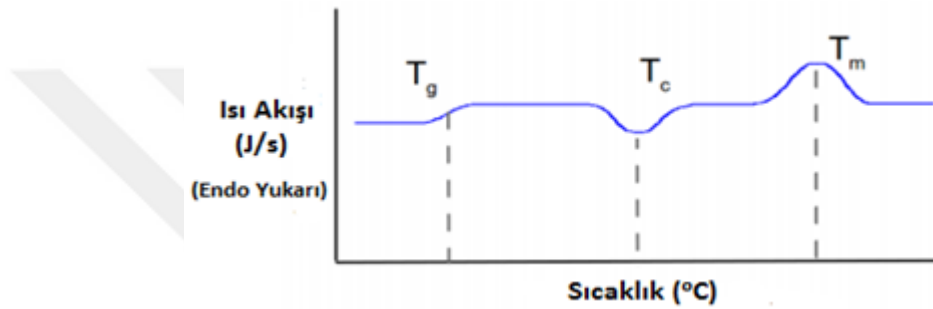


Şekil 3.6 Tipik (a)TG ve (b)DTG eğrileri [56]

Polimer nanokompozit karakterizasyonunda TGA, nanodolgu katkısı ile polimer matrisin termal stabilitesinin değişiminin analizi için kullanılır. Oksidatif veya oksidatif olmayan gaz varlığında polimer bozunması dolgu varlığına ve dolgunun matrise dağılım derecesine bağlıdır [57].

Termal stabilitenin iyileşmesi, nanokompozitin bozunma sıcaklıklarının daha yüksek sıcaklıklara kaymasıyla gerçekleşir. Alemdar ve arkadaşları, modifiye edilmiş selüloz nanofiber dolgu maddesi kullanarak ürettiikleri biyonanokompozitlerin termal karakterizasyonunu termogravimetrik analiz ile gerçekleştirmiştir [59]. Sonuçlar nanofiber katkısının malzemenin termal stabilitesini iyileştirdiğini göstermiştir. Çalışmada kimyasal veya mekanokimyasal yöntemlerle modifiye edilmemiş fiberler, nanokompozitin daha düşük termal stabiliteye sahip olmasına neden olmuştur. Kompozit malzemeler için termogravimetrik analizde bozunmaya başlama sıcaklığının yükselmesi, malzemenin daha yüksek sıcaklıklara karşı dayanımının arttığını göstermektedir [59].

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) numune ısıtıldığında, soğutulduğunda veya izotermal olarak tutulduğunda meydana gelen enerji değişimlerini ölçer. DSC çıktıları enerji değişimlerinin sıcaklığa göre değişimi şeklindedir. Bu sayede malzemenin camsı geçiş, erime sıcaklığı gibi önemli sıcaklıklarının yanısıra entalpi, ısı kapasitesi, kristalinite gibi büyüklükleri tayin edilir [60]. Şekil 3.7’de verilmiş olan eğri bir polimere ait tipik bir DSC eğrisidir. Sırasıyla camsı geçiş, kristalizasyon ve erime pikleri verilmiştir. DSC; polimer nanokompozitlerin erime, kristalizasyon, camsı geçiş, kristalizasyon kinetikleri gibi çeşitli özelliklerini belirlemek için kullanılır. Nanoskalada dağılım gerçekleştiğinde bu özelliklerde hususi değişiklikler gözlenmektedir [57],[61].



Şekil 3.7 Polimer malzemeye ait T_g , T_c ve T_m piklerini gösteren DSC diyagramı [62]

DSC’de oluşturma ısı ölçülerek polimerin kristalinitesi hesaplanabilir ve polimer kristalizasyonunun çekirdeklenme tipi belirlenebilir. Örneğin kristalizasyon sıcaklığının artışı, katkı maddesinden dolayı polimer kristalizasyonunun heterojen nükleasyonunu gösterir. Polimerlerin kinetik analizi, nanopartiküllerin nükleasyon mekanizması ve kristal büyümesi ile ilgili daha iyi bilgi verir [61].

Xu ve arkadaşları PVA/grafit oksit nanokompozitlerinin termal analiz çalışmasını yapmıştır [63]. Öncelikle düşük sıcaklıklarda PVA ve PVA/GO’ya ait camsı geçiş sıcaklıkları pikleri belirlenmiştir. %5 GO içerikli PVA/GO nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklığının PVA’ya göre artış gösterdiği görülmüştür. Camsı geçiş sıcaklığının artması polimerin seçiciliğini arttırarak bariyer özelliklerini iyileştirir. Yüksek sıcaklıklardaki endotermik pikler incelendiğinde oksidasyon sıcaklığının GO içeriğiyle arttığı görülmüştür [63].

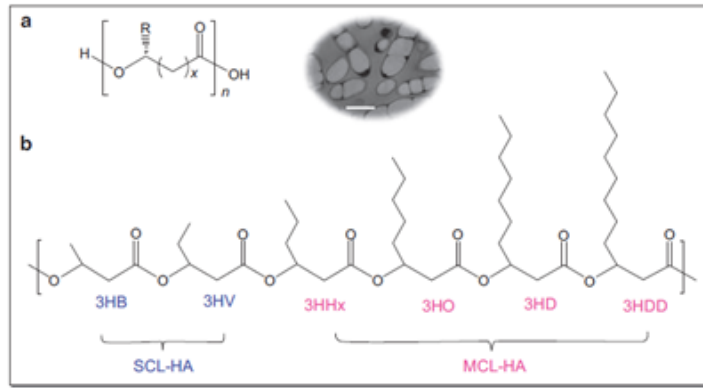
POLİHİDROKSİALKANOATLAR ve PHBV

Plastik atıkların çevreye zararlı etkilerinden ötürü biyobozunur plastik malzemelere karşı artan bir ilgi söz konusudur. Çeşitli biyobozunur polimer malzemeler arasında polihidroksialkanoatlar (PHA), yaygın kullanılan termoplastiklerle benzer malzeme özelliklerine sahip olmaları ve uygun çevre koşullarında tamamıyla biyobozunur olmaları bakımından geleneksel petrokimyasal kökenli plastiklere uygun bir alternatiftir [64].

Polihidroksialkanoatlar (PHA), karbon kaynağı varlığında çeşitli mikroorganizmalar tarafından üretilerek hücre içinde belirgin granüller halinde birikir. PHA, çeşitli hidroksialkanoatların poliestерleridir ve bunlar, en az 75 farklı cinsten birçok gram-pozitif ve gram negatif bakteri tarafından sentezlenir. Bu polimerler, hücre içinde uygun beslenme koşulları altında hücre kuru ağırlığının % 90'ına kadar birikir ve karbon ve enerji kaynağı olarak görev yapar [65]. Toprak, deniz, göl suyu ve kanalizasyondaki mikroorganizmaların metabolik tüketimi sonucu aerobik koşullar altında tamamen su ve karbondioksite, anaerobik koşullar altında ise tamamen metana ayrışır [66].

PHA sentezi, mikropların yaşamsal mekanizmalarının bir parçası olarak fermentasyon sırasında PHA granüllerinin birikimi ile gerçekleşir. PHA'ların genel moleküler yapısı Şekil 4.1'de verilmiştir. 3-hidroksialkanoat ünitelerinde monomerik bileşenlerin karbon sayılarına bağlı olarak PHA'lar kısa zincirli (C_3-C_5) PHA'lar, orta zincirli (C_6-C_{14}) PHA'lar olarak sınıflandırılabilir. Örneğin, poli(3-hidroksibütirat) (PHB), poli(3-hidroksivalerat) (PHV) ve bunların kopolimeri poli(3- hidroksibütirat -ko-3- hidroksivalerat) (PHBV) tipik kısa zincirli polihidroksialkanoatlardandır. 3- hidroksioktanoat (HOx) , 3-

hidroksiheptanoat (HH) ve/veya 3- hidroksidekanoat ile kopolimer oluşturan polihidroksioktanoat (PHO) ve poli (3-hidroksinanoat) (PHN) ise tipik orta zincir uzunluklu PHA'lara örnektir. Doğal poliesterlerin en geniş grubu olan PHA'lar için 150 çeşitten fazla PHA monomeri tanımlanmıştır. 150 çeşitten fazla PHA, homopolimerle ve kopolimerler, çeşitli bakteriler tarafından ve çeşitli koşullarda sentezlenirler. Polihidroksibütirat (PHB) ve Poli(hidroksibütirat-ko-hidroksivalerat) (PHBV) PHA ailesinin en bilinen polimerleridir [67],[68].



Şekil 4.1 Polihidroksialkanoat molekülleri

(a)x=1-8, n=100-1000 (b) SCL-HA: kısa zincir uzunluklu PHA monomerleri, MCL-HA: orta zincir uzunluklu PHA monomerleri, 3HHx: 3-hidroksiheksanoat, HOx: 3-hidroksioktanoat, 3HDD: 3-hidroksidedekanoat. Fotoğraf recombant *R. eutrophia* bakterisine aittir. PHB-4 hücreleri yüksek oranda P(3HB-ko-%5mol 3HHx) içermektedir. Çubuk 0,5 µm'yi göstermektedir [67].

Polihidroksibütirat (PHB) ilk keşfedilen, en çok çalışılan ve en iyi karakterize edilen PHA'dır. Bir çok bakteride membranla kapatılmış bir kapsül halinde kuru hücre ağırlığının % 80'i oranlarına kadar birikebilir. Polipropilen veya polietilen gibi geleneksel plastiklere benzer mekanik özelliklere sahiptir. Ekstrüzyon yapılabilir, kalıplanabilir, lif haline getirilebilir, film haline getirilebilir ve diğer sentetik polimerlerle heteropolimer oluşturmada kullanılabilir [66].

PHA'lar işlenme koşullarına çok hassastırlar ve çok dar bir işlenme koşulu aralığına sahiptirler. Bazen işlenme sırasında zincir ayrılmasına bağlı olarak hızlı bir şekilde

molekül ağırlığında düşüş görülür ve malzemede problemler ortaya çıkar. Katkılar, karışımlar ve kompozitler bu durumu aşmak için en çok çalışılan yöntemlerdir [68].

PHA'ların çok yönlülüğü, bu malzemelerin geniş bir kullanım alanına sahip olmasını sağlamıştır. Paketleme, fiber, biyomedikal uygulamalar bu alanlardan bazılarıdır. Araştırmacılar PHA'ların çeşitli endüstrilerde kullanımını arttırmak için mekanik, biyobozunur ve morfolojik özelliklerinin geliştirilmesi üzerine çalışmaktadır [68].

PHB ve PHBV'nin fizyolojik koşullarda in vitro bozunması çok yavaştır. Hızlandırılmış koşullar altında (yüksek sıcaklık ve/veya asidik/bazik pH) bozunma öncelikle molekül ağırlığının azalması ile başlar. Molekül ağırlığı yeterli oranda azaldığı zaman neredeyse tüm mekanik dayanım ortadan kalkar ve polimer küçük parçalara ayrılmaya devam eder. Kopolimer bileşiminin hidroliz hızına etkisini kesin olarak kanıtlayan bir çalışma henüz bulunmamaktadır ancak kristalinite hidroliz hızını kopolimer bileşiminden daha fazla etkileyen bir parametredir [68].

4.1 PHA'ların Fiziksel ve Malzeme Özellikleri

PHA'lar yenilenebilir kaynaklardan elde edilen, toksik olmayan, biyouyumlu, biyobozunur termoplastik malzemelerdir. Bu malzemeler aynı zamanda yüksek oranda polimerize olabilir, yüksek kristalinite, optikçe aktiflik ve izotaktiklik, piezoelektiriklik ve suda çözünmeme gibi özelliklere sahiptir [65].

PHA'lar nem ve aroma bariyeri özellikleri açısından geleneksel termoplastiklere alternatiftirler. Termal, mekanik ve bariyer özelliklerinin geliştirilmesi için çeşitli dolgu maddeleri ile kompozitleri ve farklı polimerlerle karışımları üzerine çalışmalar yapılmaktadır [69].

PHA'ların bazı genel karakteristik özellikleri aşağıda verilmiştir:

- Suda çözünmezler ve göreceli olarak hidrolitik bozunmaya dirençlidir.
- UV dayanımları yüksektir ancak asit ve bazlara karşı dayanıksızdır.
- Kloroformda ve diğer klorlu hidrokarbonlarda çözünebilir.
- Biyouyumlu olmalarından ötürü medikal uygulamalarda kullanılabilir.
- Suda anaerobik biyobozunma ile parçalarına ayrılır.
- Toksik değildir.

- Eridikleri zaman diğer geleneksel polimerler kadar yapışkan bir yapıda değildir [69].

Çizelge 4.1’de PHA’ların bazı malzeme özellikleri verilmiştir.

Çizelge 4.1 PHA’ların bazı malzeme özellikleri [69]

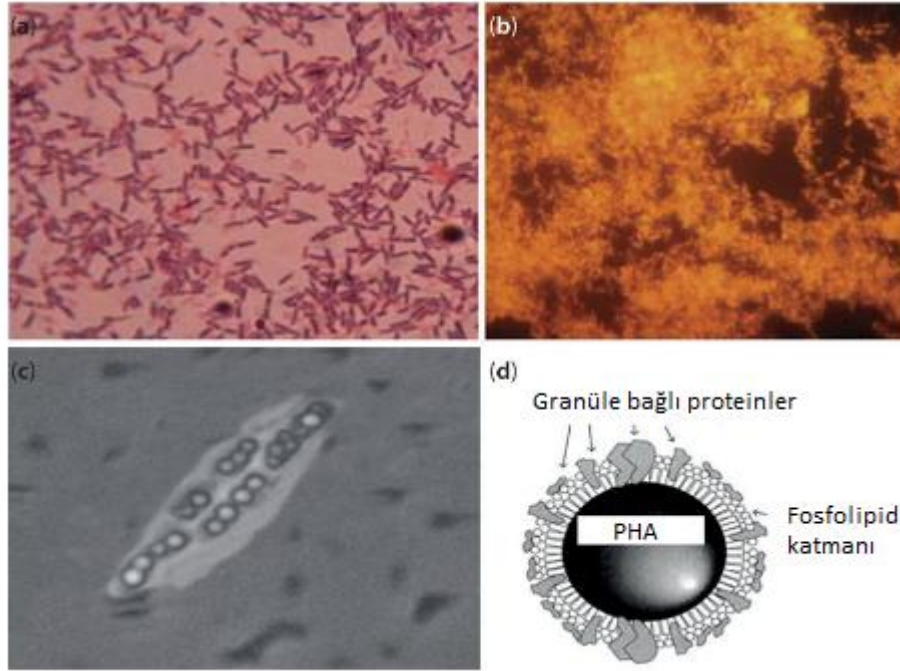
Özellikler	Değerler
Camsı geçiş sıcaklığı, T_g (°C)	2
Erime sıcaklığı, T_m (°C)	160-175
Kristalinite derecesi, X_c (%)	40-60
Young Modülü, E (GPa)	1-2
Çekme gerilmesi, σ (MPa)	15-40
Kopma uzaması, ϵ (%)	1-15
Su buharı transferi hızı, WVTR (g.mm/m ² .day)	2,36

Kopolimer bileşimine bağlı olarak PHA’lar istenilen özelliklere göre tasarlanabilirler. Polimer; sert, kristalin veya kauçuğumsu olabilir. P(3HB) yüksek ölçüde kristalindir ve erime sıcaklığı 180°C’dir. Malzeme kırılgan ve serttir. Ancak HA monomerlerinin malzemeye eklenmesi ile (3-hidroksivalerat (3HV) veya 3-hidroksiheksanoat (3HHx) gibi) malzeme özellikleri çok büyük ölçüde iyileşme gösterir. P(3HB) biyouyumlu, optikçe saf ve osteoindüksiyonu (osteogeneze ait bir işlem) destekleyen piezoelektrik özelliğine sahip bir polimerdir. Poli (3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat)- PHBV, P(3HB)’den daha düşük kristaliniteye ve erime noktasına sahip bir polimerdir. PHBV molce %20’den fazla 3HV içerir. Bu malzeme ile proses koşulları kontrol edilerek farklı elastisitelere sahip film ve fiber üretilir. Poli (4-hidroksibütirat), P(4HB) ise güçlü ve yumuşak çekme gerinimi polietilenle karşılaştırılabilen termoplastik bir polimerdir. Diğer hidroksiasitlerle birleştirildiğinde malzeme özellikleri değişmektedir [70].

4.2 PHA Üretimi

PHA’lar özellikle azot, fosfor ve oksijen kaynakları kısıtlı olduğu zaman çeşitli mikroorganizmalar için doğal enerji ve karbon kaynağıdır. Organizma tipine ve koşullara bağlı olarak mikroorganizmalar tarafından üretilen polimer zincirlerinin

molekül ağırlıkları 2×10^5 Da ile 3×10^6 Da arasında değişmektedir. PHA granüllerinin çapları 0,2 - 0,5 μm arasında değişmekte ve bu granüller hücre sitoplazmasında bulunmaktadır. Oldukça refraktif olduğu için ışık mikroskobu, floresan mikroskobu ve karşıt faz mikroskobu altında Sudan black ile görülebilmektedir. Şekil 4.2 'de mikroskop görüntüleri verilmiştir [71].

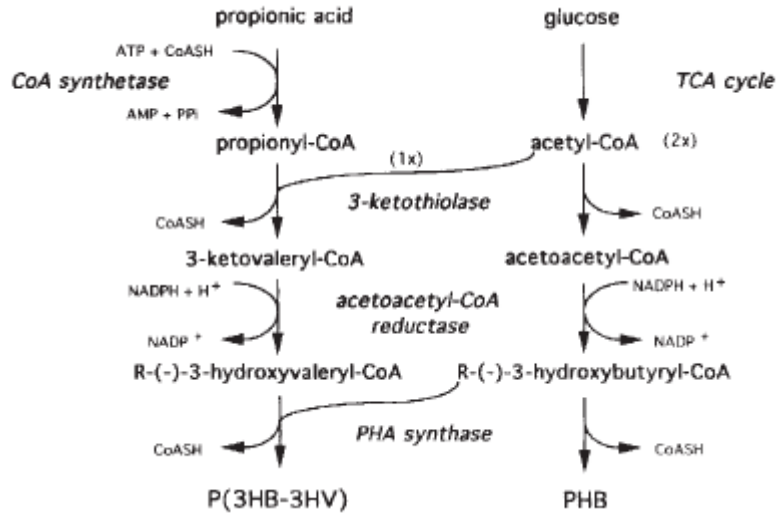


Şekil 4.2 Farklı mikroskoplar altında PHA granüllerinin görüntüleri

(a) Işık mikroskobu, (b) Floresan mikroskobu, (c) Karşıt faz mikroskobu, (d) Bir bakteri hücresi içerisindeki granülün şematik gösterimi, PHA çekirdeği lipid zar ve proteinlerle kaplanmış durumdadır [71].

PHB, ilk olarak 1926 yılında M. Lemoigne tarafından *Bacillus megaterium* bakterisinin bir bileşeni olarak keşfedilmiştir. O tarihten bu yana PHB ve benzer PHA'lar gram pozitif ve gram negatif 90 tip bakteride görülmüştür.

PHA'nın bakteriyel sentezi iki ana gruba ayrılır. Bir grup kısa zincirli C3-C5 monomerlerini üreten *Alcaligenes eutrophus* bakterilerini içerirken diğer grup orta zincirli C6-C14 monomerlerini sentezleyen *Pseudomonas oleovorans* bakterilerini içerir. Şekil 4.3 'te *Alcaligenes eutrophus* bakterisinin PHB ve PHBV üretimine ait biyolojik yol verilmiştir [72].



Şekil 4.3 A. Eutrophus bakterisinde PHB ve P(3HB-3HV) sentezinin biyolojik yolağı [72].

Polihidroksialkanoatların biyoteknolojik üretimi için ise prensipte 3 farklı yaklaşım söz konusudur:

- Bakteriyel fermentasyon
- Genetik olarak değiştirilmiş bitkilerde sentez
- Hücre dışı sistemlerde enzimatik kataliz

Son iki metot endüstriyel olarak hala gerçekleştirilebilir değildir. Genetik mühendisliği ile PHA sentezi gelecekte farklı yollarla da gerçekleştirilebilecektir. Transgenik bitkilerle PHA üretimi kuru bitki ağırlığının %10'u civarındadır. Bununla birlikte ekonomik olarak uygun ve diğer yöntemle yarışabilecek duruma gelmesi için verim oldukça yükseltilmelidir. Ayrıca bitki hazırlama prosesi ve monomer bileşiminin de optimize edilmesi gerekmektedir [73].

In-vitro PHA sentezi, anahtar niteliğindeki enzimlerin izolasyonu ile hücre dışı sistemlerde gerçekleştirilebilmektedir. Bu metot hücre sel metabolik ürünlerin uzaklaştırılmasını gerektirmemesi açısından da avantajlıdır. Bu yöntemle saf polimerler elde edilebilir ve monomerler metabolize edilmeden spesifik olarak polimerize edilebilir. Diğer yandan dezavantajlar sınırlı stabilite, yüksek fiyatlı enzimler ve substratlar olarak sıralanabilir. Bu yaklaşım genel olarak araştırma amaçlı tercih edilmektedir. Endüstriyel ölçekte en önemli metot bakteriyel fermentasyondur.

300'den fazla mikroorganizmanın PHA'ları enerji kaynağı olarak ürettiği bilinmektedir [73].

4.3 PHA'ların Uygulama Alanları

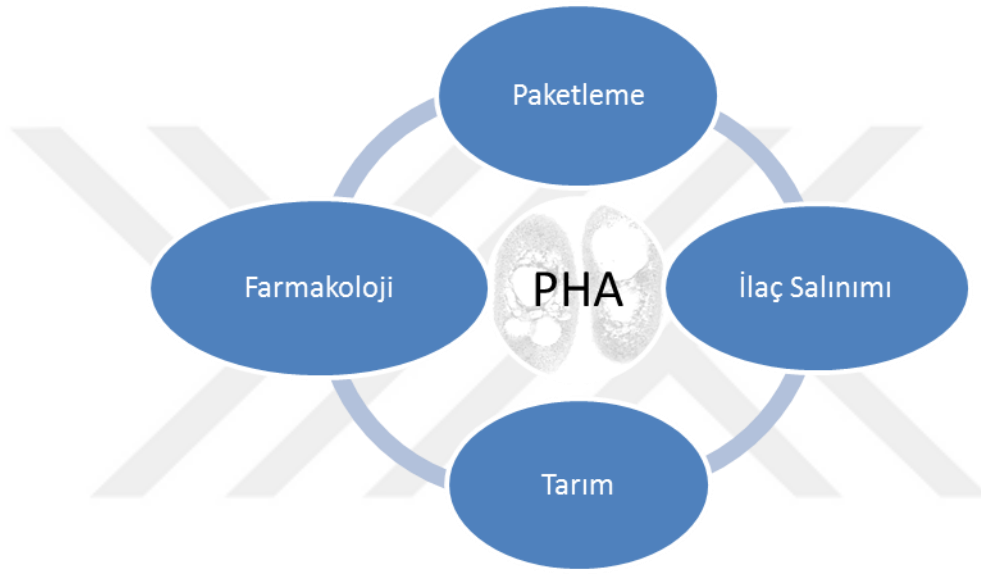
PHA'lar; biyouyumluluk, biyobozunurluk ve ihmal edilebilir düzeyde sitotoksosite gibi istenen özelliklere sahip olmalarından ötürü geniş bir uygulama potansiyeline sahiptir [74].

ABD'deki plastik pazarı yılda 170 milyon ton civarlarında olup her yıl %4-5 oranlarında artmaktadır. Başlangıçta PHA'lar günlük kullanım için gerekli olan şampuan şişeleri ve paketleme malzemeleri için kullanılmıştır. Endüstriyel kaplar (şişe vb.) PHA'ların teknik uygulamalarından biridir. İlk tüketim ürünü Nisan 1990'da Wella AG. Tarafından piyasaya sunulmuştur. Sonraki 10 yılda uygulamalar çeşitlenip özelleşerek artmıştır [70].

PHA'lar polimer filmleri, ameliyat iplikleri, transplantasyon, doku mühendisliği ve farmakolojide kullanılan farmasötik ürünlerde kullanılmak üzere üretilmektedir. Doku mühendisliğinde hücreler in vitro ortamda biyobozunur polimer üzerinde büyütülerek implantasyon amaçlı dokular hazırlanmaktadır. Yüksek seviyede biyouyumluluk, insan vücuduyla etkileşimde olacak yabancı malzemeler için gereklidir. Şekil, yüzey porozitesi, malzeme kimyası ve doku çevresi biyouyumlulukta önemli rol oynamaktadır. PHA'lar ayrıca biyomedikal uygulamalarda en çok kullanılan polimer olan ve son yıllarda kanser hücrelerinin büyümesini tetiklediği iddia edilen silikona karşı da büyük avantajlara sahiptir. P(3HB) ve P(3HB-co-3HHx) doku mühendisliğinde ve kontrollü ilaç salınımı uygulamalarında en çok tercih edilen polihidroksialkanoatlardır [63]. PHA, varolan salınım ürünlerinden laktik asit ve glikolik asidin homopolimeri olan PLA gibi hidroliz ile degrade olabilmektedir. Bu yüzden ilaç salınımının uzun süreli kontrolünü sağlamak zordur. 1990'ların başlarından bu yana, PHA'lar biyobozunurluk ve yüzey erozyonu özelliğinden dolayı ilaç taşınımı çalışmaları için kullanılmaktadır [75].

Malzeme alanında biyobozunur fiberlerle desteklenmiş PHA'lar endüstriyel uygulamalar için anizotropik mühendislik polimerleridir. Dayanımları 400 MPa, Young modülleri ise 15 GPa değerlerine ulaşabilmektedir [76].

PHA ailesinden PHB ve kopolimerleri bakteriler, funguslar ve algler gibi mikroorganizmalar tarafından belirli çevre şartlarında tamamen karbondioksit ve enerjiye dönüştürülerek parçalanabilmektedir. Parçalanma için geçen süre kalınlık ve yüzey özelliklerine bağlı değişkenlik gösterebilir. Bu polimerler özellikle toprakta biyobozunma gerektiren uygulamalara çok uygundur. Çoğunlukla film şeklinde kaplamada kullanılmaktadır. Tohum kapsüllendirilmesinde, fide taşımacılığında muhafaza ve gübre ya da pestisitlerin kontrollü salınımı için plastik kılıflar olarak kullanılabilmektedir [77].



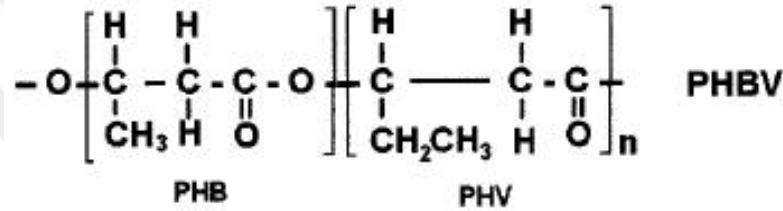
Şekil 4.4 PHA'ların başlıca kullanım alanları

Genel olarak bakıldığında PHA'lar doğal özelliklerinden dolayı pek çok alanda kendilerine yer bulmuşlardır. Ambalajlama, poşetler, kaplar, kağıt kaplamaları, tıraş malzemeleri, mutfak aletleri, bezler, hijyenik pedler, kozmetik kapları, şampuan şişeleri gibi günlük hayatta da bir çok alanda karşımıza çıkmaktadır [65].

4.4 PHBV

Polihidroksibütirat (PHB) ve onun kopolimeri poli(3-hidroksibütirat-ko-hidroksivalerat (PHBV) en bilinen PHA türleridir. PHBV, 3-hidroksibütirat ve 3-hidroksivalerat'ın kopolimeri olup polihidroksibütirat homopolimerine oranla termostabilite ve dayanıklılık açısından çok daha iyi özelliklere sahiptir. PHBV yeşil bir malzeme olarak özellikle son yıllarda çok dikkat çeken bir polimerdir [78-79].

PHBV; Şekil 4.5'te verildiği üzere hidroksibütirat (HB) ünitelerinin yanısıra polimer zincirinde rastgele olarak yaklaşık %0 ile %24 oranları arasında hidroksivalerat (HV) ünitelerinden oluşur [78]. HB ve HV ünitelerinin yüzdelere bağlı olarak farklı özelliklerde PHBV'ler elde edilebilir. HV ünitelerinin fazla olması polimerin daha yumuşak, sünek bir formda olmasına ve daha düşük bir kristalinite değerine sahip olmasına yol açmaktadır. Bu şekilde modifiye edilebilmesi; PHBV'nin paketleme, farmakoloji ve tarım gibi kısa süreçli uygulamalar için olduğu gibi zamana bağlı ilaç salınım araçları, doku iskeleleri, biyobozunur doku yenileme vb. gibi çeşitli toksik olmayan biyomedikal uygulamalarda da kullanımının öngörülmesine sebep olmaktadır [80-81].



Şekil 4.5 PHBV moleküler yapısı [80]

PHBV doğasında var olan yüksek kristalinite derecesine ve biyolojik kaynaklı biyobozunur bir malzeme olmasına rağmen ticari olarak plastik pazarında hala büyük bir yere sahip değildir. Diğer biyobazlı malzemeler gibi PHBV de endüstriyel başarı için ekonomik açıdan, enerji verimliliği açısından ve mekanik yeterlilik bakımından değerlendirilmektedir. Sahip olduğu istenilen özelliklerin yanı sıra PHBV yavaş kristalizasyon kinetiklerine ve erime noktasına yakın (~170-180°C) termal stabilite değerine sahiptir. Örneğin ekstrüzyon işlemi sırasında kopolyester, dönen vidalardan dolayı yüksek kesilme sürtünmesi nedeniyle yüksek yerel sıcaklıklara maruz kalacak ve kaçınılmaz olarak malzemenin bozulması erken başlayacaktır. Kalıplama uygulamalarında , yavaş kristalizasyondan dolayı uzun enjeksiyonla kalıplama döngüleri gerekmektedir. Bu durum düşük üretkenlik ve yüksek enerji sarfiyatına yol açmaktadır. Bu yüzden geleneksel plastiklerle karşılaştırabilmek ve onların önüne geçebilmek için PHBV'nin mekanik, termal, reolojik ve ekonomik kısıtlamalarını iyileştirmek ve yeni stratejiler geliştirmek güncel bir araştırma konusudur [81]. Organik veya inorganik parçacıklarla kompozit üretmek, çeşitli oranlarda farklı polimerler ile karışımlar

retmek, plastikleştirici gibi katkı maddeleri kullanmak gibi yöntemlerle PHBV istenilen yeterlilikte mekanik, termal, bariyer özelliklere sahip olabilir [82-83].

4.4.1 PHBV Karışımları

Polimer alaşımlarının özellikleri, faz bileşimi ve yapısı kontrol edilerek geniş bir aralıktta ayarlanabilmektedir. Polimer harmanlama tekniği, herhangi bir sentetik aşama gerektirmeden istenen özellikte malzemeler elde etmeye elverişli olduğu için sıklıkla kullanılan bir endüstriyel prosestir. Bu teknikle harmanlanan iki homopolimerden bileşenlerin ana özelliklerinin korunduğu kolay işlenebilir bir malzeme elde edilebilmektedir. Bu yöntem sayesinde geniş bir skalada özel ihtiyaçları kapsayan çeşitli karışımlar üretilmektedir. Polimer karışımları ile malzemenin faz etkileşimleri ve morfolojisi kontrol edilerek istenen özellikler elde edilebilmektedir. Polimer karışımlarının bir diğer sebebi ise ekonomidir. Bir malzeme düşük bir bütçe ile ihtiyaçları karşılayacak özelliklerini koruyarak üretilirse piyasada yerini korur. Genel olarak aşağıda sıralanan ekonomi ile ilgili sebepler polimer karışımı prosedürlerinin geçerliliğini güçlendirmektedir:

- Düşük fiyatlı bir polimerik malzeme ile karışımını oluşturup mühendislik polimeri performansı sağlamak,
- Malzemelerin istenen özelliklere sahip bir son ürün vermesi,
- Polimerlerin sinerjik olarak etkileşimleri sonucu yüksek performanslı karışımlar elde etmek,
- Endüstriyel ve kentsel atıkları değerlendirerek geri dönüşümü sağlamak [36],[84].

Yukarda bahsedilen sebeplerden ötürü akademik ve endüstriyel olarak PHBV karışımları üzerine çalışılmaktadır.

Li vd. yaptıkları çalışmada biyobazlı polilaktid/polihidroksibtrat-ko-hidroksivalerat (PLA/PHBV) karışımlarını geleneksel eriyikten çekme ve sıcak çekme yöntemleri ile hazırlamıştır [85]. Elde edilen karışımlar, PLA'ya uygun oranda PHBV eklenmesi sonucu kristalizasyon ve oryantasyon önemli ölçüde değişmiştir. Bunun sonucunda yüksek oranda iyileşmiş ısı direnç, iyileşmiş mekanik özellikler ve yumuşaklık gibi malzeme özellikleri elde edilmiştir. Buna paralel olarak PLA nükleasyonu düşük PHBV katkısıyla

istenen düzeyde olurken PHBV miktarının yükselmesi durumunda kristalizasyon sınırlanmıştır [85].

Enriquez vd. yaptıkları çalışmada polipropilen karbonat (PPC)–PHBV karışımları üretmişler; morfolojik, termal ve mekanik analizlerini gerçekleştirmiştir [86]. Çalışmada CO₂ bazlı bir biyoplastik olan poli(propilen karbonat) (PPC) ve PHBV karışımı eriyik karıştırma ve enjeksiyonla kalıplama metodu ile üretilmiştir. Termal bozunma sıcaklıkları karışımda PHBV'ye göre %5, PPC'ye göre %19 oranında iyileşmiştir. PPC ile PHBV karışımı ile daha düşük erime ve kristalizasyon sıcaklıkları elde edilmiştir. PPC'nin amorf yapısı sferulitik büyüme ve kristalin bölgesinin seyreltilmesini engelleyerek PHBV'nin termal özelliklerine etki etmiştir. Polimer karışımı kendi içinde uniform bir dağılım göstermiş ve bu durum karışımın dengeli mekanik özelliklere sahip olmasını sağlamıştır. PPC'yi PHBV gibi sert yarı kristalin bir polimerle birleştirmek, polimer zincirlerinin hareketlerini kısıtlayarak boyutsal stabilite elde edilmesine olanak sağlamıştır [86].

Xu vd. doku mühendisliği uygulamalarında kullanım potansiyelini araştırmak üzere PHBV-polietilen oksit (PEO) karışımları üretmiştir [87]. PHBV/polietilen oksit (PEO) matlar değişik kütle oranlarda elektro-eğirme yöntemi ile üretilmişlerdir. Üretilen tüm elektro-eğirilmiş matlar rastgele yönlenmiş ve ayrı ayrı sıralanmış fiberlerden oluşmaktadır. Su buharı geçirgenliği 1977–2610 g/m².gün, in vitro bozunma davranışı ise % 17–50 değerlerindedir. PHBV/PEO matlar için kristalinite derecesi artan PEO içeriği ile azalmıştır. Bu nedenle PEO katkısı, hedef doğrultusunda PHBV'nin özellikleri üzerinde etkili bir rol oynamıştır [87].

4.4.2 PHBV'nin Katkı Maddeleriyle Desteklenmesi

PHBV yüksek oranda kristalin ve yavaş büyüyen geniş sferulitik yapılarıyla göreceli olarak yüksek erime noktasına sahip bir katıdır. Yüksek kristalinitesinden dolayı sert ve kırılgan bir malzemedir. Erime noktası civarında termal olarak stabil değildir, erime prosesi boyunca moleküler ağırlığında düşüş meydana gelir. PHBV; termal stabilite, fiziksel ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi için katkı maddeleri ile desteklenebilmektedir. Nanopartiküller ile birleştirme düşük dolgu maddesi içeriklerinde malzeme performansını geliştirmektedir [88].

Wang vd. çalışmalarında organofil aktif kil (OMMT)-PHBV nanokompozit üretimi ve karakterizasyonunu gerçekleştirmiştir [89]. PHBV/OMMT nanokompozitleri arakatılanma (intercalation) tekniği ile hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre saf polimer matrise göre artan OMMT içeriği ile birlikte nanokompozitlerin erime sıcaklığı ve füzyon entalpisi (ΔH_m) düşmüş, küçük boyutta PHBV sferulitleri oluşmuştur. Ayrıca OMMT katkısı polimerin işleme sıcaklık aralığını genişletmiştir [89].

Malmir vd. yaptıkları çalışmada PHBV-selüloz nanokristal (CNC) nanokompozitleri üretmiş ve bunların morfolojik, termal ve bariyer özelliklerini karakterize etmiştir [82]. DSC sonuçlarına göre nanokompozitlerde soğutma adımı boyunca kristalizasyon prosesi saf polimere göre daha erken başlayıp daha hızlı devam etmiştir. CNC, PHBV'nin kristalin yapısını değiştirmezken, PHBV matrisi için çekirdeklendirici bir ajan etkisi göstermektedir. Tüm kompozitlerin bariyer özelliklerinde iyileşme gözlenirken, %4 CNC içerikli kompozitler su buharı ve oksijen bariyeri özelliğini 4 kat iyileştirmiştir. Bu durum malzemenin kristalinitesinin iyileşmesi ve difüzyon yollarının daha kıvrımlı hale gelmesinin bir sonucudur [82].

Sanchez-Garcia vd. yaptıkları çalışmada PHBV'ye karbon nanofiber (CNF) ve karbon nanotüp (CNT) katkısının etkisini araştırmıştır [90]. PHBV/CNT ve PHBV/CNF nanokompozitler çözelti döküm yöntemi ile hazırlanmıştır. Yapılan karakterizasyonlar sonucu düşük katkı maddesi varlığında matris tarafından nanodolgu tutulumunun ve matrise dağılımının iyi olduğu görülmüştür. Ancak dolgu miktarı artırıldığında aglomerasyon görülmüştür. DSC sonuçlarına göre dolgu maddeleri polimerin kristalizasyon transformasyonunu engellemiştir. TGA sonuçları da CNT ve CNF varlığında bozunma sıcaklığının arttığını, yani malzemenin termal stabilitesinin iyileştiğini göstermektedir. Ayrıca dolgu maddesi varlığında dolguların homojen dağılımına bağlı olarak malzemenin elektrik iletkenliği de iyileştirilmiştir. Termal difüzyon da artan CNT ve CNF içeriği ile %235'e kadar yükselmiştir. Bariyer özellikleri açısından malzemenin su tutumu CNT ile %23, CNF ile de %49 oranında düşmüştür. Oksijen geçirgenliği ise CNT ile %58, CNF ile %62 oranlarında iyileşmiştir. Ayrıca bu çalışmada Young modülü ve akma gerilmesi gibi mekanik özellikler de CNT ve CNF varlığında iyileşme göstermiştir [90].

Martinez-Sanz vd. bakteriyel selüloz nanokıl (BCNW) katkı PHBV nanokompozitleri üretmiştir. %9 HV içerikli PHBV9, %16 HV içerikli PHBV16 yiyecek endüstriyel atıkları kullanılarak sentezlenmiş ve %3 HV içerikli ticari PHBV3 ile kıyaslanmıştır [91]. PHBV3, yüksek bariyer performansı fakat yüksek oranda da kırılabilirlik gösterirken, PHBV9 ve PHBV16 daha sünek bir yapıda olup daha düşük bariyer performansı göstermiştir. BCNW/PHBV fiberleri elektro-eğirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Elde edilen hibrid ultra ince fiberler homojen morfolojidedir ve saf PHBV fiberlerden daha yüksek termal stabilitededir. Nanokompozitler ise hibrid fiberlerin PHBV ile eriyik karıştırma yöntemiyle hazırlanması sonucu elde edilmiştir. Aşırı hidrofilik BCNW ve hidrofobik PHBV'nin düşük uyumluluğuna rağmen nanodolgu matriste iyi dağılmış ve PHBV3 için ayrı modifikasyonlara gerek kalmadan oksijen bariyeri özelliği ve mekanik performans iyileştirilmiştir [91].

4.4.3 PHBV'nin Bariyer Özellikleri

Yüksek bariyer performansı arayışında elde edilen son gelişmelerde kullanılan malzemeler yeni polimerler, polimer karışımları ve nanokompozitlerdir. Yüksek bariyer uygulamalarında kullanılacak malzemeler bazı çok önemli ve olmazsa olmaz özelliklere sahip olmalıdır. Bu özelliklerden bazıları işleme kolaylığı, nem ve düşük molekül ağırlıklı gazlara ve organik bileşenlere karşı yüksek bariyer performansı, kimyasal direnç, seçici geçirgenlik, relatif nem oranından mümkün olduğunca bağımsız olmasıdır. Paketleme uygulamalarında çevresel endişelerden dolayı biyo bazlı monomerlerden sentezlenen PLA, direk olarak organizmalardan elde edilen PHA ve direkt biyokütleden türetilen selüloz gibi polisakkaritlerin kullanılması sözkonusudur. Bu polimerler gazlara karşı çok yüksek bariyer performansına sahiptir. Özellikle PHA'lar geçirgenliği çok düşük malzemelerdir [36].

Bir polimerin geçirgenliği, molekülün polimer içerisinde çözünebilmesi ve difüze olabilmesi, polimer zinciri ve yan grup karmaşıklığı, polaritesi, kristalinitesi, oryantasyonu, dolgu maddesi, nemlilik ve plastikleşme gibi bir çok faktörden etkilenir [92].

Nanokompozitlerin bariyer özelliklerini anlamak için mikro yapılarını analiz etmek gerekir. Kristalin yapıdaki nano dolgu tarafından başlatılan bir modifikasyon ve/veya

nanokompozit hazırlama yöntemi, malzemenin bariyer özelliği üzerinde büyük bir etki gösterebilmektedir [93].

PHBV ile yapılan çalışmalar incelendiğinde bariyer özellikleri ile ilgili pek çok birbirinden farklı değerler göze çarpmaktadır. Bunun sebebi PHBV'nin özelliklerinin deney koşullarına, polimerin valerat içeriği ve molekül ağırlığı gibi özelliklerine çok bağlı olmasıdır.

PHBV yarı kristalin yapıda bir termoplastiktir. Kristalinite oranının oldukça yüksek olması sebebiyle işlenmemiş veya modifiye edilmemiş halde de bariyer özellikleri pek çok polimere göre yüksek bir malzemedir. Gaz geçirgenliği genel olarak polimerin amorf fazından gerçekleşen bir olaydır. Yarı kristalin yapıda bir polimer, geçirgen bir amorf faz içerisinde yayılmış neredeyse hiç geçirgen olmayan kristalin bir fazdan oluşur. Bu sebeple kristalinitedeki herhangi bir artış, geçirgen amorf fazın katkısını azaltır, difüzyon yolunun kıvrımlılaşmasına sebep olur, böylece gaz geçirgenliği düşer. Buradan hareketle bariyer özelliklerinin iyileştirilmesi kristalinite artışı ile, eklenen katkılarla difüzyon yolunun kıvrımlılaştırılması çalışmaları ile yapılır.

Zembouai vd. PHBV/PLA karışımlarının bariyer özellikleri üzerine çalışmıştır. Yapılan çalışmada PHBV'nin PLA'ya göre daha iyi bariyer özelliklere sahip olduğu görülmüştür [94]. PHBV'nin yarıkristalin yapısı bu durumu açıklayan temel faktördür. Hazırlanan karışımlarda da artan PHBV oranı ile bariyer özellikleri iyileşme göstermiş, PLA'nın oksijen geçirgenlik katsayısı ise düşmüştür. Bu durum küçük oranlarda bile PHBV'nin PLA için bariyer performansını destekleyici olduğunu göstermiştir [94].

Bir polimer filmin gaz geçirgenliği çalışması, test edilen malzemenin aslında nanoyapısının araştırılmasını da kapsamaktadır. Correa vd. yaptıkları çalışmada PHBV nanokompozitlerde nanodolgu olarak organo-modifiye aktif kil, plastikleştirici olarak da asetiltribütil sitrat kullanmıştır [95]. Çalışmada plastikleştiricinin matriks mobilitesini arttırdığı, gaz difüzyonunu arttıracak serbest hacim oluşumuna sebep olduğu görülmüştür. Nanodolgu maddesi ise yukardaki çalışmalarla benzer sebeplerden dolayı bariyer özelliklerini güçlendirmiştir. Bu iki zıt etkinin bir arada bulunduğu PHBV nanokompozitlerde ise nanodolgu etkisinin daha baskın olması sonucu oksijen geçirgenliğinde büyük oranda düşüş gözlenmiştir [95].

Martinez-Sanz vd. çeşitli hidroksivalerat içeriklerine sahip PHBV- bakteriyel selüloz nanokil (BCNW) nanokompozit üretimi ve karakterizasyonu üzerine çalışmıştır [96]. Çalışmada %7,3 mol valerat ve %40,3 mol valerat içeren PHBV kullanılmıştır. Valerat içeriğinin artışıyla PHBV filmlerinin oksijen ve su bariyer özelliklerinde önemli ölçüde düşüş gözlenmiştir. Düşük valerat içeriği koşulunda daha yüksek kristalinite değeri elde edilmiştir. Bunun sebebi valerat grubu varlığında serbest hacmin daha yüksek olmasıdır. Genel olarak %1 BCNW varlığında bariyer özelliklerinde iyileşme görülmüştür. Oksijen geçirgenliğinin %0 bağıl nemde BCNW katkısıyla azaldığı görülürken, plastikleşme etkisi nedeniyle bağıl nem yükseltildiğinde nanokompozitlerin geçirgenliğinin arttığı gözlenmiştir [96].

Sanchez-Garcia vd. PHBV'yi de içeren bir grup biyopolimerin organomodifiye mika bazlı kil içeriği ile UV, oksijen, su ve limonen (aroma) bariyer özelliklerini geliştirme üzerine çalışmalar yapmıştır [97]. Sonuçta kütlece %5 oranında kil içerikli PHBV nanokompozitleri, katkısız PHBV ile karşılaştırıldığında %76 oranında su geçirgenliğini, %32 oranında oksijen geçirgenliğini ve %78 oranında aroma geçirgenliğini düşürmüştür. Bu çalışmada yapılan tüm ölçümler sonucunda optimum katkı miktarının %5 olduğu görülmüştür. Bunun altındaki oranlarda yeterli eksfoliasyon ve dağılım görülmemiş, üstündeki oranlarda ise kilin çözünme limiti aşıp aglomerasyonlar gözlenmiştir. Ayrıca yine kütlece %5 kil içerikli nanokompozitler için 250 nm dalga boylu UV ışık geçirgenliği %75'e kadar, 650 nm dalga boylu görünür ışık geçirgenliği ise %10 oranında düşürülmüştür [97].

Jost vd. çeşitli plastikleştiricilerin kullanımı ile PHBV'nin mekanik ve bariyer özelliklerinin değişimini incelemiştir [98]. Propilen glikol, gliserol, trietil sitrat, hintyağı, epoksidize soya yağı ve polietilen glikol bu çalışmada kullanılan plastikleştiricilerdir. Ancak kullanılan bu plastikleştiriciler PHBV'nin kristalinitesini arttırarak mekanik özelliklerde negatif yönde, bariyer iyileştirmede ise pozitif yönde bir etki yapmıştır. PHBV için ortalama molekül ağırlıklı eter veya keton grubuna sahip olanlar PHBV ile etkileşime girebilmiş en uygun plastikleştiricilerdir. Uzun yağ asidi gruplarına sahip gliseritler PHBV filmleri üzerinde pozitif yönde etkili olamamıştır. Muhtemelen uzun yan zincirleri PHBV matris ile keton ve hidroksil gruplarının etkileşimini engellemiştir. Düşük molekül ağırlıklı plastikleştiriciler de PHBV üzerinde etkili olamamıştır. Oksijen

ve su buharı geçirgenliği için en etkin plastikleştirici %5 oranında kullanılan gliserol olmuştur [98].

Berthet vd. buğday samanı fiberi (WSF) boyutlarının, PHBV bazlı kompozitlerin işlenebilirliği ve fonksiyonel özellikleri üzerine etkisini çalışmıştır [99]. Çalışmada saf PHBV matrisinin su buharı transfer hızı $10,9 \text{ g/m}^2\cdot\text{gün}$ olarak bulunmuştur. Ancak bu çalışmada buğday samanı fiberi katkısı ile su buharı transfer hızının arttığı gözlenmiştir. Bu artışı fiber boyutunun artışı daha da kuvvetlendirmiştir. Bu durum fiberlerin hidrofilik olmasından ve fiber varlığında özellikle fiber-matris arayüzeyinde su buharı taşınımı için ek yolların oluşmasından kaynaklanmaktadır [99].

Shogren çeşitli biyobozunur polimerlerin su buharı geçirgenliklerini çalışmıştır [100]. Sonuçlara göre su buharı geçirgenliği tüm biyobozunur polimerler için sıcaklıkla artış göstermiştir. PHBV için hidroksivalerat içeriği ile birlikte geçirgenlikte artış söz konusudur. PHBV; PLA, PCL, bionol, selüloz asetat, selüloz asetat propiyonat gibi biyobozunur polimerler içerisinde en düşük su geçirgenliğine sahip polimer PHBV'dir [100].

Farmahini-Farahani vd. arakatılanma yöntemi %40'a varan oranlarda organomodifiye kil minerali katkılı (C30B) biyonanokompozitler hazırlamış ve bariyer özelliklerini test etmiştir [101]. Çalışmada kil minerali katkısının PHBV matrisinin su geçirgenliği üzerinde büyük bir iyileştirme yaptığı görülmüştür. Bu durum kil katkısının PHBV matrisi içerisine difüze olan su molekülleri için daha kıvrımlı bir yol oluşturması olarak açıklanmıştır [101].

Martínez-Abad vd. mekanik ve bariyer performansı geliştirme amacıyla PHBV-termoplastik poliüretan (TPU) karışımları üretmiştir [102]. TPU eklenmesi PHBV'nin su buharı geçirgenliğinin artmasına sebep olmuştur. Bunun sebebi iki faz arasındaki etkileşim yetersizliğinden ve karışım oluşumu esnasında serbest hacmin artışından kaynaklanmaktadır [102].

Castro-Mayorga vd. çeşitli boyutlarda çinko oksit (ZnO) partiküllerini PHBV için dolgu maddesi olarak kullanarak çeşitli yöntemlerle nanokompozit üretmiş ve bu nanokompozitlerin karakterizasyonunu gerçekleştirmiştir [103]. Çalışmada elde edilen sonuçlara göre PHBV'nin hidroksivalerat yüzdesi ile ve ZnO partiküllerinin PHBV matrisi

ile etkileşimi sonucunda bariyer özelliklerinde düşüş gözlenmiştir. Bunun sebebi katkı maddesi ile birlikte kristalinitenin düşmesinin yanı sıra PHBV ile karşılaştırıldığında ZnO'nun oldukça hidrofilik bir karakterde olmasıdır [103].

Boufarguine vd. PLA/PHBV filmlerin gaz bariyer ve mekanik özelliklerini iyileştirmek üzerine çalışmalar yapmıştır [104]. PLA, PHBV'ye göre çok yüksek bir gaz geçirgenliği değerine sahip olduğu için bu çalışmada PHBV PLA'nın bariyer özelliklerini iyileştirmek amaçlı kullanılmıştır. Çok katmanlı ko-ekstrüzyon tekniği ile kompozit üretimi gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak saf PLA ile karşılaştırıldığında tek bir sürekli PHBV katmanı varlığında helyum geçirgenliği %35 oranında düşüş göstermiştir. Filmde PHBV katmanlarının sayısı arttıkça lamelli bir yapı oluşumu görülmeye başlanmış ve geçirgenliğin gitgide daha az düştüğü gözlenmiştir [104].

4.4.4 PHBV'nin Mekanik Özellikleri

Malzemeler kullanılacakları uygulamalarda, belirli şartlar altında istenen performansı gösterebilmeleri için standartlara uygun belirli dayanım, elastisite vb. mekanik özelliklere sahip olmalıdır [49]. Polihidroksialkanoatlardan PHB, HV grupları ile kopolimer oluşturduğunda (PHBV) esneklik ve uzama gibi mekanik özellikler bakımından iyileşme göstermektedir. Daha önce de bahsedildiği üzere PHBV doğada kendiliğinden oluşan ve yok olan yarı kristalin bir polimerik malzemedir. Endüstriyel olarak ambalajlama, medikal, tarım vb. alanlarda kullanılabilmesi için yeterli mekanik dayanıma ve sağlamlığa sahip olmayan bu malzemenin çeşitli yöntemler ile mekanik açıdan güçlendirilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır.

G. X. Chen vd. PHBV/OMMT nanokompozitlerinin yapı ve mekanik özellikleri üzerine çalışmalar yapmıştır [105]. Kütlece %3 kil içeriğinde orjinal PHBV matrisine göre çekme dayanımı %32 oranında artarken çekme modülü de artış göstermiştir. Optimum mekanik özellikler %3 katkı oranında elde edilirken kil içeriğinin bu değerden sonra artışı çekme dayanımı ve kopma gerilmesinde düşüşe sebep olmuştur. Bu düşüşler, miktarı arttıkça kilin aglomerasyonundan ve dolayısıyla nanoboyutun getirdiği avantajların kaybolmasından kaynaklanmaktadır [105].

Ten vd. PHBV/selüloz nanolif biyokompozitlerinin termal ve mekanik özelliklerini çalışmıştır [106]. Şişme testi, Young modülü gibi mekanik parametreleri hesaplamak için sıkça kullanılan bir yöntemdir. Bu çalışmada % 5 selüloz nanokıl içerikli kompozitlerin modülleri çekme testi sonucu %77, şişme testi sonucu %91 iyileşme göstermiştir. Bu iyileşme, deformasyon sürecinde selüloz nanokıl partiküllerinin varlığının zincir hareketini engellemesine bağlanabilir. Selüloz nanokıl içeriği ile birlikte nanopartiküller ile polimer arasında oluşan güçlü arayüzey bağlantılarından dolayı kompozitlerin çekme dayanımları artış göstermiştir. %5 selüloz nanokıl içerikli kompozitlerin çekme dayanımı, saf PHBV'ye göre %35,5 iyileşme gösterirken tokluk değeri de %41 artış göstermiştir [106].

Kotnis vd. yaptıkları çalışmada PHBV/nişasta kompozitlerinin işlenme ve mekanik özelliklerini çalışmıştır [9]. Mekanik özelliklerin karakterizasyonu için çekme ve eğme testleri yapılmıştır. Çalışmada elde edilen sonuçlara göre modifiye edilmemiş nişasta katkısı çekme dayanımını düşürmesi sebebiyle mekanik rijitlik açısından faydalı bir katkı maddesi değildir. PHBV ve granül arayüzeyindeki düşük adezyon kuvveti bu duruma sebebiyet vermiştir. Ucuz ve biyobozunur malzemeler polimerle güçlü arayüzey etkileşimleri oluşturmaları da çeşitli modifikasyonlar ile uygun bir katkı maddesi haline getirilebilmektedir [9].

Rai vd. ortopedik uygulamalar için PHBV'nin mekanik özelliklerini geliştirme üzerine çalışmalar yapmıştır [107]. Bu amaçla partikül dağılımı ve biyolojik tepkiyi optimize etmek için yüzeyine heparin adsorbe olmuş nanohidroksiapatit/PHBV nanokompozitleri çözücü döküm yöntemiyle hazırlanmıştır. Heparin adezyonu olmayan nanohidroksiapatit (nHA/PHBV) kompozitlerinde dolgu içeriğindeki artışla mekanik özelliklerde istenen iyileşmeler gözlenememiştir. Ancak heparin adezyonu olan nanokompozitlerde (nHA-HEP /PHBV) elastisite modülü ve çekme gerilimi artan dolgu içeriği ile paralel olarak artış göstermiştir [107].

Choi vd. eriyik interkalasyon yöntemi ile cloisite 30B organik kil dolgulu PHBV nanokompozitleri üzerine çalışmıştır [108]. Çalışmada Young modülü, kopma gerilmesi, kopma uzaması gibi çekme özellikleri değerlendirilmiştir. PHBV ile karşılaştırıldığında %1,2 ve %3 cloisite 30B içerikli nanokompozitlerde mekanik özelliklerde iyileşme

gözlenmiştir. Küçük oranlarda nano dağılımlı kil dolgusu, PHBV için önemli bir katkı maddesidir [108].

4.4.5 PHBV'nin Termal Özellikleri

Polihidroksialkanoat ailesinden PHB, kırılkanlık ve düşük termal stabilite gibi istenmeyen özelliklere de sahip bir malzemedir. Hidroksivalerat ile kopolimeri olan PHBV ise PHB'den daha düşük bir erime noktası ve işlenme sıcaklığına sahip bir polimerdir. Buna rağmen saf PHBV endüstriyel olarak kullanılması için uygun işlenme sıcaklığı aralığına sahip bir malzeme değildir. Bu durumda PHBV ile çeşitli polimer karışımları üretilerek ve PHBV çeşitli katkı maddeleri ile desteklenerek termal stabilite, uygun işlenme sıcaklığı aralığı eldesi, erime, bozunma ve camsı geçiş sıcaklıklarının modifiye edilmesi gibi iyileştirmeler yapılmaktadır [106].

Selüloz nanokristallerin takviye etkisi sadece doğasına değil, aynı zamanda içeriğine, polimer matrikste dağılım durumuna ve bu polimer ile arasındaki moleküller arası etkileşime bağlıdır. Daha önce yapılan çalışmalarda CNC'lerin hidroksil grupları ile PHBV'nin karboksil grupları arasında hidrojen bağı olduğu belirtilmiştir. Yu ve arkadaşları selüloz nanokristal (CNC)/PHBV kompozitleri üretmiş, çalışmalarında eş zamanlı olarak hem mekanik hem de termal özellikleri geliştirmiştir [109]. Yapılan TGA analizi sonucunda saf PHBV ile karşılaştırıldığında en iyi termal kararlılığa sahip nanokompozitlerin T_0 , $T_{5\%}$, T_{max} ve T_f sıcaklıkları sırasıyla 51,4, 36,5, 47,1 ve 52,9 °C artmıştır. Bunun yanında Kissenger modeli kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjisi de CNC içeriği ile birlikte artış göstermiştir [109].

Qian vd. PHB ve PHBV kristalizasyonu üzerine çeşitli çekirdeklenme ajanlarının etkisini araştırmıştır. Çekirdeklenme ajanı olarak timin ve melaminin etkisi, bor nitrürün (BN) etkisi ile karşılaştırılmıştır [110]. Çalışmada %8, %12 ve %23 mol 3-HV içeren PHBV kullanılmıştır. DSC sonuçlarına göre saf PHBV'nin kristalizasyonu artan 3-HV içeriği ile hızlı bir şekilde düşmektedir. BN ve timin PHBV'nin kristalizasyon ve nükleasyon yeteneğini büyük ölçüde yükseltmiştir. Melamin de PHBV8 ve PHBV12 üzerinde etkili olmuş ancak timin ve BN kadar başarılı sonuç vermemiştir. Tüm nükleasyon ajanları saf PHBV'nin erime sıcaklığını yükseltmiştir [110].

Chun vd. PHBV/PCL polimer karışımlarının termal özellikleri üzerine çalışmıştır [111]. DSC analizlerinin sonuçlarına göre PHBV ile kıyaslandığında erime sıcaklığı değerleri karışımlarda çok fazla değişmemiştir. Kristalizasyon sıcaklığı ise saf PHBV'ye göre 8-12°C civarında düşüş göstermiştir. PHBV'nin PHBV/PCL karışımı içerisindeki kristalizasyon hız sabiti saf PHBV'ye göre daha düşüktür. Bu durum PHBV'nin karışımlarda kristalizasyonunun PCL tarafından baskılandığını göstermektedir [111].

Carli vd. haloysit nanotüp (HNT)/PHBV nanokompozitlerinin çeşitli özellikleri üzerine silan bağlayıcı ajan etkisini araştırmıştır [88]. Çalışmada silan bağlayıcı ajanları olarak (3-aminopropil)trietoksi silan (APTES), [3-(metilamino)propil] trimetoksi silan (MAPTMS), (3-glisidiloksipropil) trimetoksi silan (GOPTMS) ve oktiltrietoksi silan (OTES) ile çalışılmıştır. Silan ile modifiye edilmemiş ve organosilan ile modifiye edilmiş katkı maddesinin PHBV'nin kristalizasyonu üzerine çekirdeklendirici etkisi veya kristalizasyon sıcaklığında bir yükselmeye yönelik bir etkisi saptanmamıştır. Aminosilanlar ile modifiye edilmiş HNT'ler kompozitin erime sıcaklığında düşüşe sebep olmuştur[88].

4.4.6 PHBV Kullanım Alanları

Biyopolimerler; petrol bazlı polimerlere olan bağımlılığı, kalıcı plastik atık birikimini ve çevreye CO₂ salınımını düşürmesi gibi avantajlarından dolayı çok büyük talep görmektedir. Günümüzde biyopolimerler içinde en çok PLA ve PHBV üzerine çalışmalar yapılmaktadır [112].

PHB homopolimeri ile karşılaştırıldığında PHBV kopolimeri daha iyi işlenebilirlik parametreleri ve performansa sahiptir. Doku mühendisliği ve ilaç taşıma sistemleri gibi biyomedikal ve ilaç uygulamalarında çok geniş bir çalışma alanına sahiptir. Doğada kendiliğinden varolan ve biyobozunur bir malzeme olarak PHBV bazı yetersiz termal (eriyik kararsızlığı) ve mekanik özelliklere (kırılganlık, düşük dayanım) sahiptir. Bu gibi özellikleri PHBV'nin biyomedikal araçlarda ve paketlenme malzemelerinde kullanımını sınırlandırmaktadır. Üst başlıklarda da bahsedilen çeşitli yöntemlerle bu istenmeyen durumlar çözülebilmektedir [113]. PHBV, çeşitli modifikasyonlarla istenilen şekilde tasarlandıktan sonra mekanik özellik bakımından dayanıklı, bariyer özellikleri yüksek, biyoyumlu ve tamamen biyobozunur bir malzeme elde edilebilmektedir.

4.4.6.1 PHBV'nin Medikal Uygulamaları

Polihidroksialkanoatlar ve özellikle PHBV genel olarak biyobozunur ve biyouyumlu malzemelerdir ve bu özellikleri onları doku mühendisliği için ilgi çekici kılmaktadır. Geçtiğimiz yıllardan günümüze PHA'lar ve kompozitleri ameliyat dikiş ipliği, yara bağlayıcı, menisküs tamir aparatları, bağlayıcılar, civiler, zimbalar, vidalar (ara yüzey vidaları dahil), kemik levhalar ve kemik levhalama sistemleri, cerrahi yamalar, iyileştirme yamaları, askı bandajları, kardiyovasküler yamalar, ortopedik civiler (kemik dolgusu çoğaltım malzemesi dahil), adezyon bariyerleri, stentler, yönlendirilmiş doku tamir/yenileme aparatları, eklem kırıkdağı tamir aparatları, tendon tamir aparatları, atriyal pertal defekt tamir aparatları, perikardiyal yamalar, damar valfleri, kemik iliği iskeleleri, yara örtüleri gibi bir çok medikal malzemede kullanılmıştır [114].

PHBV kompozitleri; yara iyileştirme ve yara örtüsü, doku mühendisliği, hedeflendirilmiş ilaç taşıma sistemleri, fonksiyonel taşıyıcılar, biyosensörler ve nanobiyosensörler gibi bir çok medikal alanda umut vaadeden nanofibröz iskeleler üretmek için elverişli malzemelerdir. PHBV'nin bozunma ürünü olan 3-hidroksibütirik asittir. Bu ürünün avantajı kanın doğal olarak bir bileşeni olması ve implante edildiği bölgede uzun süreçte aseptik inflamasyon gibi bir sonuca yol açmamasıdır. Ayrıca PHBV sinir yenileme uygulamaları için yeterli mekanik bütünlüğe sahiptir. Ancak hidrofobik yapısından dolayı hücresel adezyon ve poliferasyon için biyolojik tanıma bölgelerine sahip değildir. Bu yüzden PHBV iskelelerini jelatin, kollojen, laminin ve fibronektin gibi hücreler tarafından tanınan proteinlerle modifiye etmek hidrofilik özelliğini iyileştirmek için yapılması gerekenlerdir [115-116].

Hidrofobik yüzeye hidrofilik özellik kazandırmanın bir diğer yolu da plazma yüzey modifikasyonu yapmaktır. Plazma yüzey modifikasyonu, yüzey özelliklerini seçici olarak modifiye ederken, muamele edilen yüzeylerin yığın özelliklerini değiştirmede için en umut verici teknik olarak görülmektedir. Ünalan vd. yaptıkları çalışmada plazma muameleli ve ipek-fibroin ile modifiye edilmiş PHBV nanofiber matlar üretmiştir [117]. Matlar öncelikle O₂ ve CO₂ gazlarıyla hidrofilik bir yüzey oluşturmak için plazma muamelesi görmüş, ardından biyouyumluluğu arttırmak için ipek-fibroin immobilizasyonu gerçekleştirilmiştir. Üretilen matlar kontrol grupları ile

karşılaştırıldığında sitotoksik etki gözlenmemiştir. Sonuç olarak hidrofilikliği ve biyouyumluluğu arttırılmış matlar kemik doku mühendisliği uygulamalarında kullanılmak için bir potansiyel oluşturmaktadır [117].

Poroz yapıdaki fiberler; filtrasyon sistemleri, ilaç taşıma sistemleri ve doku mühendisliği için poroz olmayan yapılarla kıyaslandığında çok daha avantajlıdır. Lyu vd. kontrol edilebilir gözenek boyutuna sahip PHBV gözenekli fiberleri üretmiştir [118]. Bu yöntemde polietilen oksit (PEO) porojen (por yapıcı) madde olarak kullanılmış ve fiberler elektro-eğirme yöntemi ile üretilmiştir. Elde edilen fiberlerin gözenekli ve mineralize yüzeyleri mezenkimal kök hücrelerin çoğalması için çok elverişli özelliklere sahiptir [118].

4.4.6.2 PHBV'nin Gıda Ambalajı Sektöründeki Uygulamaları

Gıdayı muhafaza etmenin dışında, kalitesini ve güvenliğini sağlamak da gıda ambalajının görevidir. Ambalaj malzemesi gıdayı üretiminden tüketimine kadar çeşitli düşük ağırlıklı moleküllerin kütle transferini kontrol ederek fiziksel, kimyasal, fizyolojik etmenlerden ve mikrobiyal bozunma gibi durumlardan korumalıdır. Malzemelerin yalnızca gaz ve buhar geçirgenlik özelliklerini değerlendirmek bu durumda yetersizdir. Aynı zamanda bahsedilen transport işlemi tam tersi yönünde de gerçekleşebileceği için ambalaj malzemesinin bileşenlerinin kütle transferi özellikleri de göz önüne alınmalıdır. Gıda paketlenen malzemeleri arasında plastikler çok yönlü oluşları ile dikkat çekmektedir. Malzemenin mekanik, optik ve bariyer özellikleri gıda ambalajları için çok önemlidir. Günümüzde ambalaj uygulamalarında yaygın olarak petrokimyasal kaynaklı plastikler kullanılmaktadır. Bununla birlikte çevresel problemlerden dolayı geleneksel olarak kullanılan biyobozunur olmayan ambalajların yerini performans ve ekonomik olarak tutacak biyoplastiklerin kullanımı ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Ambalajların mekanik, optik ve bariyer özelliklerine ek olarak antioksidan, antimikrobiyal, biyobozunurluk gibi özellikleri de günümüzde oldukça önemsenmektedir [119]. Biyoplastikler içinde bakteriyel termoplastik bir poliestere olan PHBV, toprak ve katı atık sahalarında tamamen biyobozunur oluşu ve üstün bariyer özellikleri nedeniyle dikkat çekmektedir [120].

Mayorga ve arkadaşları aktif gıda paketlenmede kullanılması öngörülen nanogümüş (AgNP) katkı antimikrobiyal PHBV nanokompozit üretimi ve karakterizasyonu yapmıştır [121]. AgNP katkısı PHBV için çekirdeklendirici ajan etkisi göstererek kristalizasyonu desteklemiş, ve kompozitlerde difüzyon yolunu kıvrımlılaştırarak oksijen ve buhar geçirgenliğini %56'ya kadar düşürmüştür. Nanokompozitlerde işlenebilirlik, optik özellikler ve bariyer özelliklerindeki iyileşmelerin yanısıra üretilen kompozitlerle *L. Monocytogenes* ve *S. Enterica* gibi patojenlere karşı güçlü ve uzun süreli antibakteriyel aktivite elde edilmiştir. Tüm bu özellikler üretilen nanokompozitlerin antibakteriyel gıda temas yüzeyi teşkil ettiklerini ve kolayca büyük ölçeğe taşınabileceği için aktif gıda paketlenme uygulamalarına uygun olduğunu göstermektedir [121].

Dasan vd. PHBV/PLA polimer karışımını nanokristalin selüloz (NCC) katkı maddesi ile destekleyerek bu malzemenin ambalaj malzemesi olarak kullanım potansiyeli üzerine çalışmıştır [112]. Optimum kütlece %0,25 oranında NCC içeren kompozitlerde PLA, PHBV ve nanodolgu arayüzey tutunması iyileştirilmiş, böylece mekanik, morfolojik ve bariyer özellikleri geliştirilmiştir. Ancak fazla miktarda NCC, biyonanokompozitlerde polimer karışımında agregasyon ve bunun sonucunda zincir hareketi kısıtlanması gibi negatif etkilere sebep olmuştur. Oluşturulan biyonanokompozitler az miktarda katkı içerdiği durumda gıda ambalaj malzemesi için uygun bir potansiyeldir [112].

Fabra vd. arkadaşları çalışmalarında elektro-eğirilmiş zein nanofiber yüksek bariyer ara katmanı içeren, PHBV matrisli çok katmanlı yapılar üzerine çalışmıştır [122]. Zein ara tabakasının eklenmesi, nanoyapılı arakatmanların birleşmesinden dolayı oksijen bariyer özelliklerini yüksek oranda iyileştirirken mekanik ve optik film özelliklerinde sadece çok küçük değişimlere yol açmıştır. Bununla birlikte su buharı geçirgenliği ve aroma geçirgenliği üzerinde de etkili sonuçlar elde edilmiştir. Bu yaklaşım gıda paketlenme alanında kullanılmak üzere tamamen yenilenebilir, bariyer özellikleri iyileştirilmiş mikrobiyal biyopoliester bazlı çok katmanlı yapılar geliştirmek için yenilikçi bir yoldur [122].

Pascual vd. ZnO katkı PHBV nanokompozitleri ve antimikrobiyal aktiviteleri üzerine çalışmıştır [123]. Nanopartiküller bir bağlama ajanı olmadan PHBV'ye uniform olarak dağılmış ve çekirdeklendirici etki göstererek kristalizasyon sıcaklığını ve kristaliniteyi

arttırırken kristalit boyutunu düşürmüştür. Bozunma işlemi sırasında nanodolgular uçucuların difüzyonunu engellediği için artan ZnO içeriği ile termal stabilite artmıştır. Hidrojen bağları sayesinde oluşan güçlü matris-nanodolgu arayüzey adezyonu ile ilgili olarak saf biyopolimerle karşılaştırıldığında nanokompozitler yüksek sertlik, tokluk, dayanım ve camsı geçiş sıcaklığı; düşük su tutma, oksijen ve su buharı geçirgenliği göstermiştir. Üretilen nanokompozit antibakteriyel aktivite bakımından insan patojenlerine karşı etkilidir. Antimikrobiyal fonksiyona sahip sürdürülebilir nanomalzemeler, gıda ambalaj veya gıdaya temas eden kısa süreli kullanımlı plastikler için umut vaadedicidir [123].

Norrrahim vd. polietilen (PE)/PHBV karışımlarının paketleme amaçlı kullanımı için performans değerlendirmesi ve kimyasal geri dönüşümü üzerine çalışmıştır [124]. PE/PHBV karışımlarının çekme dayanımı, kopma uzaması ve Young modülü gibi mekanik özellikleri, %30 PHBV oranlarına kadar ticari paketleme plastikleri ile benzerdir. Ayrıca PHBV katkısı oksijen geçirme hızını %19-25'e kadar düşürmüştür, ancak saf PE ile karşılaştırıldığında su buharı geçirgenlik hızını yükseltmiştir [124].

Yu vd. PHBV/selüloz nanokristal-gümüş (CNC-Ag) nanokompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu üzerine çalışmıştır. Çalışmada homojen dağılan CNC-Ag katkısı PHBV'nin termal, mekanik ve antibakteriyel özelliklerini iyileştirmiştir [125]. Katkısız PHBV ile karşılaştırıldığında %10 CNC-Ag içeren kompozitlerde çekme dayanımı %140, maksimum bozunma sıcaklığı (Tmax) ise 24,2°C artmıştır. Nanokompozitlerde kristalinite artışı ve ara yüzey adezyonu arttığı için su tutma ve su buharı geçirgenliği gibi bariyer özellikleri de iyileşmiştir. Bunlara ek olarak nanokompozitler, gram negatif E. Coli ve gram pozitif S. Aureus'a karşı kuvvetli bir antibakteriyel aktiviteye sahiptir. Bu çalışmanın sonuçları, yüksek performanslı bu nanokompozitlerin gıda, içecek ambalajı ve tek kullanımlık üst filmlerde büyük bir potansiyel teşkil ettiğini göstermektedir [125].

BÖLÜM 5

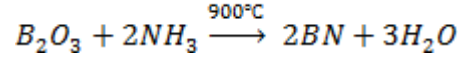
BOR NİTRÜR

Katmanlı yapıdaki nanomalzemeler; geniş yanal yüzeyleri, katmanları arasındaki zayıf Van der Waals etkileşimleri, kalınlık bakımından küçük boyutlarda olmaları ve bunlara bağlı olarak sahip oldukları iyi malzeme özellikleri sebebiyle son zamanlarda çok aktif bir çalışma alanıdır [126].

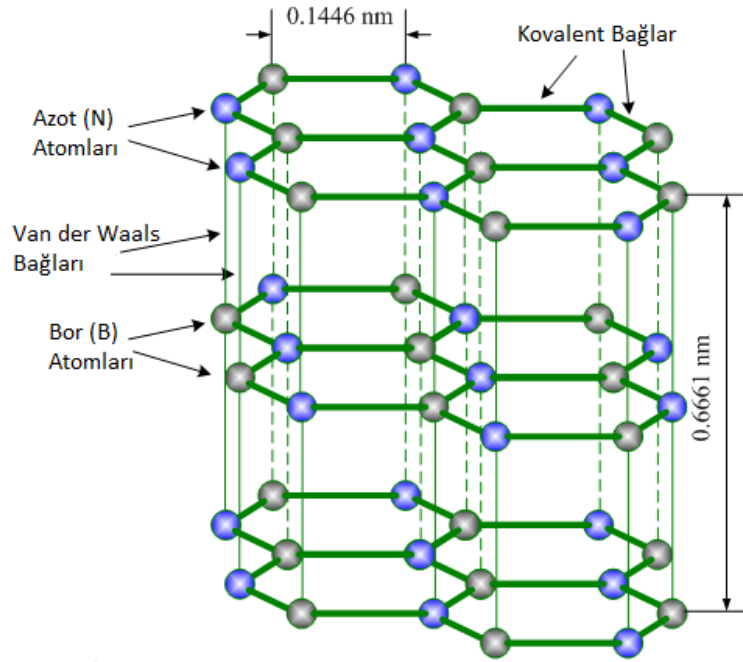
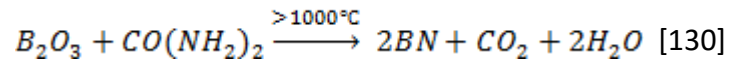
Katmanlı bir nanomalzeme olan bor nitrür; BN kimyasal formülüne sahip, eşit miktarda kovalent bağlı bor ve azot atomundan oluşan, inorganik seramik yapıda, doğadan kendiliğinden varolmayan sentetik bir malzemedir. Yüksek polariteye sahip moleküllerden oluşur. Bor nitrür güçlü B-N bağları sayesinde bir çok iyi malzeme özelliğine sahiptir. BN karbon kafesine benzer yapılı ve izoelektronik olup çeşitli kristal formlarda bulunur [126-127]. Kübik (c-BN), vürtzit (w-BN) ve hekzagonal (h-BN) bor nitrür formlarında olabilen bu malzeme üstün elektriksel, ısı ve kimyasal özelliklere sahiptir. Hekzagonal formu “beyaz grafit” veya “beyaz karbon” olarak da adlandırılır ve bor nitrür kristalleri içinde en yumuşak ve stabil olanıdır. Hekzagonal bor nitrür sıcaklık ve basınç etkisiyle kübik forma dönüştürülebilir. Kübik formdaki BN çok sert bir yapıya sahiptir [128]. BN, karbonun yapısal analogudur. Karbonla karşılaştırıldığında karbonun grafit, elmas ve karbonnanotüp yapılarına karşılık BN’nin hekzagonal, kübik ve tübüler yapıları örnek gösterilebilir [129]. Ancak bu 3 yapı içerisinde esneklik, sağlamlık, iletkenlik, hafiflik gibi özellikleri ile öne çıkan grafenin analogu olduğu için hekzagonal bor nitrür öne çıkmaktadır. Şekil 5.1’de verildiği üzere bor ve azot atomları kovalent bağlarla bağliken hekzagonal bor nitrür tabakaları da birbirine Van der Waals bağları ile bağlıdır.

Hekzagonal bor nitrür üretimi genel olarak endüstriyel üretimde bu 2 reaksiyon ile gerçekleşir:

1. Borik oksit veya borik asidin genellikle trikalsiyum ortofosfat taşıyıcısı ile amonyak varlığında reaksiyonu:



2. Borik asidin veya boraksın üre veya melamin gibi organik nitrojen bileşenleri ile reaksiyonu:



Şekil 5.1 Hekzagonal bor nitrürün (h-BN) yapısı [131]

BN çok yönlü bir malzeme olması nedeniyle çok ilgi çeken bir malzemedir. h-BN tek başına kullanıldığında veya diğer yağlayıcılara katıldığında bazal yüzeyler arasındaki kayma kolaylığı sayesinde makineler için iyi bir aşınma ve sürtünme önleyici bir katı yağlayıcı olabilir. Grafit 800 K civarında oksijenle CO_2 oluşturma üzere reaksiyon verirken, h-BN bu sıcaklıkta kararludur. Bu özelliği sayesinde metal endüstrisinde yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir [132]. Seramik bir malzeme olmasına rağmen diğer

seramiklere göre düşük yoğunluğa sahiptir. Hekzagonal bor nitrürün yoğunluğu ortalama 2-2,2 g/cm³ değerlerindedir. Bükme dayanımı 60-115 MPa, Young modülü 32-68 GPa, termal iletkenliği 43-55 W/m.K, dielektrik sabiti 4-5,4 civarlarındadır. Erime noktası 3000 K'den yüksektir. Termal stabilitesini yüksek sıcaklıklara kadar koruyabilen bir malzemedir. Ayrıca BN; kimyasal ve korozyon direnci, elektrik yalıtkanlığı, düşük dielektrik sabiti, yüksek ısı iletkenliği, termal şok direnci gibi özelliklere sahip bir malzemedir [126],[128],[133-134].

5.1 Hekzagonal Bor Nitrürün Eksfoliasyonu

2 boyutlu nanokatmanların üretimi yığın malzemeden başlanarak yukardan aşağı metoduyla gerçekleştirilir. 2 boyutlu nanomalzemeler; düzlemsel olarak güçlü kovalent bağlara, katmanlar arasında ise zayıf Van der Waals bağlarına sahip olduklarından dolayı eksfoliasyon adı verilen katmanların ayrılması ile elde edilir. Eksfoliasyon işlemi kimyasal, sıvı-faz sonikasyonu ve mekanik yaklaşımlarla gerçekleştirilir [126].

Eksfoliasyon işlemi ile uzun ancak çok ince tabakaların elde edilmesi amaçlanmaktadır. Önceki bölümlerde de bahsedildiği üzere uzunluk oranı (aspect ratio) yüksek katkı maddeleri, mekanik ve bariyer özellikleri iyileştirmede çok başarılıdır. Kimyasal eksfoliasyonda çeşitli kimyasallar malzemelerin katmanları arasındaki Van Der Waals bağlarının yıkılması amaçlı kullanılmaktadır.

Li vd. yaptıkları çalışmada sodyum ve potasyum hidroksit eriyik tuzlarını kullanarak hekzagonal bor nitrürü % 0,191 verimle eksfoliye etmiştir [134]. Eksfoliasyon işlemi sırasıyla katmanların köşelerinden kıvrılmaları, ardından erimiş hidroksitin nanotabakalar arasına geçişi ve son olarak katmanların arasındaki bağların kesilmesi ile tabakalara ayrılma şeklindedir [134].

Sıvı-faz sonikasyonu h-BN eksfoliasyonu için en çok kullanılan yöntemdir. Zhi vd. 2 boyutlu BN eldesi için güçlü polar bir çözücü olan DMF kullanmıştır [129]. DMF içerisinde çözülen h-BN 10 saat boyunca sonikasyona maruz bırakılmış, ardından yüksek hızda santrifüj ile boyut ayrımı sağlanmıştır. % 0,05-0,1 verim ile 3-11 nm kalınlığa sahip partiküller elde edilmiştir. Elde edilen eksfoliye edilmiş BN ile PMMA kompozitleri üretilmiş ve çeşitli karakterizasyonları yapılmıştır. Üretilen kompozitlerin

katkısız polimerle karşılaştırıldığında termal genleşme katsayısı ve camsı geçiş sıcaklığı oldukça düşmüştür. Bu durum polimer zincirinin hareketliliğinin, BN nanokatmanları-matris ile etkileşimi sonucu azaldığını gösterir. Ayrıca kütlece % 0,3 oranında katkı ile birlikte PMMA'nın young modülü %22, dayanımı ise %11 iyileşmiştir [129].

Wang vd. sıvı-faz sonikasyonu için metansülfonik asit (MSA) içerisinde h-BN'yi çözdükten sonra 8 saat boyunca düşük güçte ultrasonik banyoda tutmuştur [135]. İşlem sonucunda kalınlığı 3 nm'den küçük parçacıklar elde edilmiştir. Elde edilen eksfoliye BN birçok polar çözücüde iyi dağılım ve stabilizasyon göstermiştir [135].

Marsh vd. çeşitli çözücü karışımları ile h-BN eksfoliasyonu üzerine çalışmıştır [136]. Kullanılan çözücüler molekül ağırlığı, kaynama noktası, konformasyon ve güvenlik koşulları düşünülerek metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, aseton ve terbütanol olarak seçilmiştir. Kütlece %60 terbütanol-su karışımı eksfoliasyonda en başarılı sonucu vermiştir. Çözücüye eklenen h-BN, 3 saat su banyosunda karıştırılıp ardından santrifüj edilmiştir. Üstte kalan kısım alınarak 6-10 nm kalınlığında BN katmanları elde edilmiştir [136].

h-BN eksfoliasyonu ile ilgili çalışmalar, h-BN'nin izopropil alkol (IPA), N,N-dimetilformamid (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO) ve N-metilprolidon (NMP) gibi güçlü çözücülerde iyi dağıldığını göstermektedir. h-BN eksfoliasyonu için suyun çözücü olarak kullanıldığı çalışmalar da mevcuttur. Lin ve arkadaşları çalışmalarında çözücü olarak su kullanmıştır [137]. Su içerisine eklenen h-BN, 8 saat ultrasonik banyoda tutulmuş, ardından santrifüj yapılmıştır. İşlem sonucunda yüksek verim elde edilmiş, uzunluğu yaklaşık 10 nm-1 µm arasında değişen, kalınlığı ise 10 nm'den küçük parçalar elde edilmiştir [137].

Khan vd. boy/kalınlık oranı yüksek eksfoliye BN eldesi üzerine çalışmıştır [138]. Çalışmada PVA-su karışımı içerisine eklenen h-BN ile boy/ kalınlık oranı yaklaşık 1400 civarında parçacıklar elde edilmiştir [138].

5.2 Hekzagonal Bor Nitrürün Polimer Kompozitlerde Performans Yükseltici Katkı Maddesi Olarak Kullanımı

Kompozit üretiminde polimerik malzemeler sahip oldukları avantajları, dolgu maddelerinin bünyelerinde barındırdığı avantajlarla birleştirdikleri için birçok uygulamada tercih edilen elektriksel, termal, mekanik ve optik özellikleri yüksek malzemelerdir. Örneğin yalıtkan bir polimer matrise katılan termal iletkenliği yüksek bir dolgu, polimerin termal iletkenliğini arttırarak ısı dağılımı sağlayan bir malzeme haline getirilebilir [139-140]. Hekzagonal bor nitrür de sahip olduğu mükemmel termal, elektrik, mekanik özelliklerinden dolayı polimer nanokompozitlerde çokça tercih edilen bir dolgu malzemesidir.

Sato vd. ısı iletkenliğe sahip h-BN/poliamid (PA) kompozitleri üzerine çalışmıştır [141]. Çalışmada kompozit malzemede yüzey modifikasyonu olmadan hetero-ara yüzey sağlanması ile iletkenlik iyileştirilmiştir. Sonuçta yalıtkan bir polimerik malzemeden 7 W/m.K ısı iletkenliğe sahip kompozit malzeme elde edilmiştir. Kullanılan h-BN malzemede yüksek kristalinite elde edilmesini sağlamıştır [141].

Mekanik özellikleri iyileştirmek amacıyla plastiklere yüksek dayanımlı ve sert düzlemsel dolgu katkıları eklemek 1950'li yıllardan bu yana gündemdedir. Bor nitrür nano tabakalar (BNNS) grafen benzeri mekanik özelliklere sahip olup plastik matrislerin mekanik özelliklerini destekleyebilmektedir. Ayrıca BN çeşitli çözücülerde kolayca eksfoliye olarak yüksek uzunluk oranına (aspect ratio) sahip olabilen bir malzemedir. Umar Khan vd. yaptıkları çalışmada elde ettikleri yüksek boy/kalınlık oranına sahip bor nitrür partikülleri ile ürettikleri kompozitlerde mekanik özellikler açısından saf polimere göre ise yaklaşık %40 oranında iyileşme elde etmiştir [138].

BN gibi inorganik bir malzeme ile organik polimer matris arasındaki ara yüzey etkileşimlerini iyileştirmek ve geliştirmek için kompozit üretimi esnasında fonksiyonelleştirici, yüzey geliştirici ajanlar kullanmak gerekebilmektedir. Bir yüzey geliştirici ajan (silan gibi) hem BN, hem de polimer matris ile etkileşim kurabilme özelliğine sahip olmalıdır. Yung vd. yüzey geliştirici ajanla yüzeyi fonksiyonelleştirilmiş BN/epoksi kompozitleri üzerine çalışmıştır [142]. Çalışmada h-BN ve c-BN kullanılmıştır. Yüzey geliştirme işlemi Z-6020 isimli silanlama ajanı ile gerçekleştirilmiştir. BN dolgulu

epoksi matrisin termal iletkenliği %217 oranında artış göstermiştir. Bu artışın hem silanlama işlemi hem de oluşturulan BN boyut karışımı sayesinde elde edildiği saptanmıştır [142].

Polimer/BN nanotabakalı kompozitlerin termal taşınım performansları polimer matrise de bağlıdır. Epoksi reçineler BN bazlı kompozitlerde termal uygulamalarda kullanılmaktadır. İnce polimer/BN filmler çok yüksek termal difüzivite değerleri vermektedir. Song vd. termal özellikleri iyileştirmek açısından polivinilalkol (PVA)/BN ve epoksi/BN nanokompozitleri üretmiştir [143]. BN, organik bir ortamda eksfoliye edilerek hem nanoboyutta kalınlık, hem PVA hem de epoksi matris içerisinde iyi bir dağılım elde edilmiştir. BN'nin gömülü ve mükemmel dağılımlı olduğu kompozitlerde termal taşınım performansları oldukça yükselmiştir. Sonuçlar nano boyutta kalınlık değerine sahip BN parçacıklarının metal benzeri termal taşınım özelliklerine sahip olabileceğini göstermiştir [143].

DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu bölümde PHBV/BN nanokompozitlerinin hazırlanmasında kullanılan malzemeler, ekipmanlar, cihazlar, nanokompozit hazırlama prosedürleri ve karakterizasyon metodları anlatılmıştır.

6.1 Kullanılan Malzemeler

Çalışmada eriyik harmanlama ve çözelti döküm yöntemi olmak üzere iki farklı nanokompozit hazırlama metodu kullanılmıştır. Bu bölümde bu iki farklı teknik için kullanılan malzemeler tanıtılmıştır.

6.1.1 Eriyik Harmanlama Yöntemi için Kullanılan Malzemeler

Eriyik harmanlama yöntemi için Fransız menşeli bir firma olan Admajoris'ten alınan ticari poli-3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat (PHBV) (%8 HV) kullanılmıştır. Admajoris'ten temin edilen PHBV'nin özellikleri Çizelge 6.1'de verilmiştir. Polimer nanokompozit oluşturma amacıyla dolgu maddesi olarak hekzagonal bor nitrür kullanılmıştır. Saint Gobain firmasından temin edilen PHPP325B hekzagonal bor nitrürün özellikleri Çizelge 6.2'de verilmiştir. 30 dk ultrasonikasyon uygulanan BN'nin BET analizi ile yüzey alanı $71,9 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak elde edilmiştir.

Çizelge 6.1 Admajoris'ten temin edilen PHBV'nin özellikleri

Fiziksel ve Malzeme Özellikleri	Büyükölük	Birim	Test Metodu
Yoğunluk	1,25	g/cm ³	ISO 1183
Erime Akış Hızı (190 °C/2,16 kg)	15-30	g/10 dk	ISO 1133
Erime Sıcaklığı	145-155	°C	-
Camsı Geçiş Sıcaklığı	5	°C	-
Bozunma Sıcaklığı	200	°C	-
Kopma Anındaki Çekme Direnci (50 mm/dk)	35	MPa	ISO 527
Çekme Modülü (1 mm/dk)	2950	MPa	ISO 527
Kopma Anındaki Çekme Gerilimi (50 mm/dk)	2	%	ISO 527
Optik Özellikleri	Opak	-	-

Çizelge 6.2 Saint Gobain'den temin edilen bor nitrürün özellikleri

Özellik	Birim	Değer
Renk	-	Beyaz
Kristal yapısı	-	Hekzagonal
Yoğunluk	g/cm ³	2,2
Refraktif indeks	-	1,74
Sürtünme katsayısı	-	<0,3
Dielektrik sabiti	-	3-4
Termal iletkenlik	W/m.K	30-130
Yüzey alanı	m ² /g	60
Yüzey alanı (30 dk US sonrası)	m ² /g	71,9
Parçacık boyutu dağılımı	µm	mV: 6 D ₅₀ :4 Max:37

Polimer nanokompozitlerin üretiminde bor nitrür, silan bağlayıcı ajan kullanılarak fonksiyonelleştirilmiş ve bu yolla bor nitrür ve PHBV arasındaki tutunmanın daha iyi olması hedeflenmiştir. Çizelge 6.3'te çalışmada kullanılan silan bağlayıcı ajana ait özellikler verilmiştir.

Çizelge 6.3 Silan bağlayıcı ajanın özellikleri

Silan Bağlayıcı Ajan	Kısaltma	Form	Lineer Formül	Molekül Ağırlığı	Yoğunluk
Trietoksi (oktil) silan (Oktil trietoksi silan) (≥97.5%)	OTES	sıvı	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	276,49	0,88 g/mL (25 °C)

Yüzey geliştirme çalışmalarında bor nitrür ve silan bağlayıcı ajan, Merck'ten temin edilen etanol içerisinde dağıtılmıştır.

6.1.2 Çözelti Döküm Yöntemi için Kullanılan Malzemeler

Çözelti döküm yöntemi için Monsanto Biopol D600G PHBV (%12 HV) kullanılmıştır. Bu polimerin bazı fiziksel ve malzeme özellikleri Çizelge 6.4'te verilmiştir.

Çizelge 6.4 Monsanto Biopol D600G PHBV'nin özellikleri

Fiziksel ve Malzeme Özellikleri	Birim	Büyükölük
Molekül Ağırlığı	g/mol	430.000
Yoğunluk	g/cm ³	1,25
Erime Sıcaklığı	°C	144
Camsı geçiş sıcaklığı	°C	-1
Young modülü	MPa	500
Kopma uzaması	%	20-30
25 °C'deki su buharı geçirgenliği	g/m ² .gün	21

Çözelti döküm yönteminde de dolgu maddesi olarak kullanılan hekzagonal bor nitrür H.C. Starck firmasından alınmıştır. Starck marka hekzagonal bor nitrürün özellikleri Çizelge 6.5'te verilmiştir. 30 dk ultrasonikasyon uygulanan Starck BN'nin BET analizi ile yüzey alanı 13,72 m²/g olarak elde edilmiştir.

Çizelge 6.5 H.C.Starck'tan temin edilen bor nitrürün özellikleri

Özellik	Birim	Değer
Yoğunluk	g/cm ³	2,37
Ortalama Partikül Boyutu/Lazer difraksiyonu (d ₅₀ µm)	µm	9-12
Yüzey alanı (BET analizi-Firmadan alınan)	m ² /g	4-8
Yüzey alanı (BET analizi-30 dk US sonrası)	m ² /g	13,72

Polimer çözeltisi oluşturmak için çözücü olarak Honeywell firmasından temin edilen kloroform kullanılmıştır.

6.2 Eriyik Harmanlama Yöntemi için Yüzey Geliştirme

Silan bağlayıcı ajanlar dolgu maddesi ile matriks arasındaki afiniteyi arttırmak amacıyla kullanılmaktadır. Bu ajanların hem matriks hem de dolgu maddesiyle etkileşime girebilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada Sigma Aldrich'ten temin edilen Trietoksi (oktil) silan (OTES) silan bağlayıcı ajanı kullanılmıştır.

Öncelikle bor nitrür ve silan bağlayıcı ajanın ayrı çözeltiler içerisinde dağılımı sağlanmıştır. Bor nitrür için Merck firmasından temin edilen 90 ml etanol (C₂H₅OH) ile 10 ml distile sudan oluşan 100 ml etanol-su karışımı hazırlanmıştır. Etanol-su karışımına 1,8 gram BN eklenmiş ve elde edilen çözelti 60 dk boyunca oda sıcaklığında ultrasonik banyoda (Elma E30H Elmasonic) karıştırılmıştır. Ultrasonik banyodan alınan çözelti hekzagonal bor nitrürü eksfoliye etmek ve aglomerasyonu dağıtmak amacıyla 30 dk %40 şiddette SONICS Vibra Cell ultrasonik probta karıştırılmıştır (30 saniye sonikasyon, 20 saniye bekleme). Şekil 6.1'de SONICS Vibra Cell ultrasonik prob verilmiştir. Daha sonra bu çözelti 36 dk 4000 rpm'de Sigma santrifüj cihazı kullanılarak santrifüj edilmiştir.

Silan için 100 ml etanol-su (90:10) karışımı hazırlanmış ve bu karışıma 2,5 g OTES silan bağlayıcı ajan eklenmiştir. Merck firmasından temin edilen seyreltik HCl kullanılarak Mettler Toledo Seven Compact pH metre ile pH 5,05 değerine ayarlanmıştır. Bu karışım silanın hidroliz olması amacıyla oda sıcaklığında Elma E30H Elmasonic ultrasonik banyo 2 saat karıştırılmıştır. Ultrasonik banyodan alınan çözeltiye santrifüj işlemi sonucu dibe çöken bor nitrür partikülleri eklenmiştir. Bor nitrür silanlı çözelti içerisinde dağıtılmış ve elde edilen çözelti SONICS Vibra Cell ultrasonik probta 30 dk %40 şiddette ikinci kez karıştırılmıştır (30 saniye sonikasyon, 20 saniye bekleme). Ultrasonik prob sonrası çözelti, silanın bağlanma reaksiyonunun tamamlanması amacıyla 70°C'de GFL 1083 çalkalamalı su banyosunda 18 saat tutulmuştur. Çalkalamalı banyodan alınan silanlı çözelti 4000 rpm'de 12 dk santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonrası üstte kalan kısım dekante edilmiş, altta kalan silanlı BN kurutulmak üzere saat camına alınmıştır. Kurutma işlemi için bor nitrür 2 saat vakumsuz etüvde 110 °C'de ardından 2 saat vakumlu etüvde 65 °C'de tutularak tamamlanmıştır.



Şekil 6.1 SONICS Vibra Cell ultrasonik prob

6.3 Nanokompozit Hazırlama

Bu çalışmada çözücü döküm yöntemi ve eriyik harmanlama yöntemi kullanılarak farklı kalınlık ve özellikte nanokompozitler üretilmiştir.

6.3.1 Eriyik Harmanlama Yöntemiyle Nanokompozit Hazırlama

Kompozit üretimi çift vidalı ekstrüder ile gerçekleştirilmiştir. Ekstrüzyon öncesi hem polimer hem de belirlenen miktarda BN içerisindeki nemin uzaklaşması için Nüve EV 018 marka etüvde vakum altında 1 saat kurutulmuştur. Kurutulduktan sonra toz ve polimer karıştırılıp Şekil 6.2’de verilen Rondol marka Microlab model laboratuvar ölçekli çift vidalı ekstrüdere (zıt yönde dönen, D: 10 mm, L/D: 20) beslenerek fiber formda nanokompozit elde edilmiştir. Ekstrüder sıcaklıklarında besleme bölgesinden bitiş noktasına kadar sıcaklıklar sırasıyla 90-135-160-160-150°C şeklinde değişmektedir. Vidaların dönüş hızı 80 rpm’dir. Homojen nanokompozitler elde etmek amacıyla polimer-bor nitrür karışımı iki kez ekstrüderden geçirilmiştir. Ekstrüderden çıkan fiber formdaki nanokompozit havayla temas etmesi sonucunda kendiliğinden katılaşmıştır. Ekstrüderden elde edilen ürün Rondol marka kesme ünitesinde kesilerek Şekil 6.3’te verildiği gibi granül haline getirilmiştir.



Şekil 6.2 Çift vidalı ekstrüder

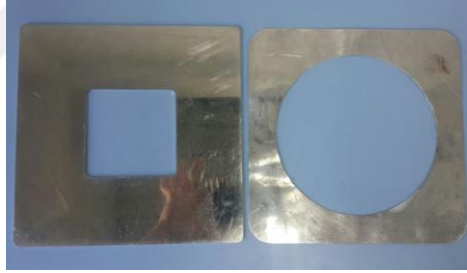


Şekil 6.3 Granül formda nanokompozit

Kesme sonucu elde edilen granül formdaki nanokompozitler Binder marka vakumlu etüvde 50 °C'de nemin uzaklaşması amacıyla 24 saat kurutulmuş ve sıcak-soğuk izostatik Gülnar marka pres makinası kullanılarak film haline getirilmiştir.

Oksijen geçirgenlik analizi numunesi hazırlamak üzere kurutulan granül formdaki nanokompozitten 18,44 gram tartılmıştır. Oksijen geçirgenlik numunesi basımında kullanılan kalıplar Şekil 6.4'te verilmiştir. Öncelikle granül yapıdaki kompozit hamur haline getirilmek amacıyla kare şeklindeki kalıba dökülerek Şekil 6.5'te verilen pres cihazının sıcak pres kısmının alt ve üst sıcaklığı 168°C iken sırasıyla 30-70-90 barda 5'er saniye tutulmuştur. Elde edilen hamur yuvarlak formda 1 mm yükseklikte bir kalıba yerleştirilerek önce sıcak preste alt ve üst pres sıcaklığı 168°C olacak şekilde 30-70-90 barda sırasıyla 90-30-30 saniye, sonrasında da soğuk preste 90 barda 60 saniye tutularak ince film haline getirilmiştir.

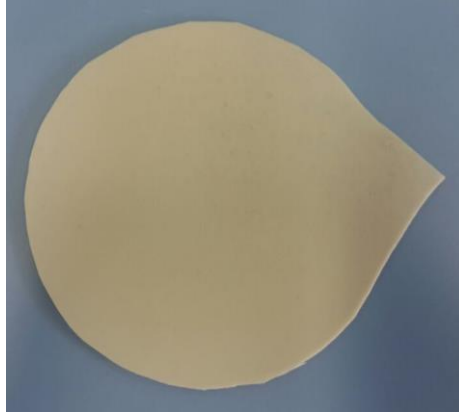
Üretilen nanokompozit filmler gaz bariyer özelliklerinin ölçülmesi için Şekil 6.6'da verildiği gibi 10 cm çapında daireler şeklinde hazırlanmıştır.



Şekil 6.4 Oksijen geçirgenlik numunesi basımında kullanılan kalıplar



Şekil 6.5 Pres cihazı



Şekil 6.6 Oksijen geçirgenlik ölçümü numunesi

Mekanik analiz numuneleri için kesme sonunda elde edilen nanokompozit granüllerden mekanik analiz için 2 ayrı 20,5 gram tartılmıştır. Öncelikle granüllerin hamur haline gelmesi için kare şeklindeki kalıpta sıcak preste alt ve üst pres sıcaklığı 168°C olacak şekilde sırasıyla 30-70-90 barda 5'er saniye süreyle basılmış ve 2 ayrı hamur elde edilmiştir. Elde edilen kare formdaki hamurlar 2 mm yükseklikte yuvarlak kalıba üst üste yerleştirilerek sırasıyla 30-70-90 barda 120-40-40 saniye tutulmuş, ardından soğuk preste 90 barda 80 saniye tutularak yaklaşık 2 mm kalınlığında polimer filmi elde edilmiştir. Numuneler Şekil 6.7'de verilen ISO 527-1BA standardına uygun olarak papyon şeklinde kesilmiştir. Malzemenin kesimi soğuk pres kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 6.7 Mekanik analiz numuneleri

Gaz bariyer ve mekanik özellikleri ölçülmek üzere eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan PHBV/BN kompozitleri listesi Çizelge 6.6'da verilmiştir.

Çizelge 6.6 Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan nanokompozitler

Numune Kodu	Kütlece BN miktarı (%)	Açıklama
PHBV	-	Poli-3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat
60-0,5-OSFBN	0,5	%0,5 OTES silanlı PHPP325B BN içeren kompozit
60-1-FBN	1	%1 silansız PHPP325B BN içeren kompozit
60-1-OSFBN	1	%1 OTES silanlı PHPP325B BN içeren kompozit
60-2-OSFBN	2	%2 OTES silanlı PHPP325B BN içeren kompozit
60-3-OSFBN	3	%3 OTES silanlı PHPP325B BN içeren kompozit

6.3.2 Çözelti Döküm Yöntemiyle Nanokompozit Hazırlama

Bu yöntemde öncelikle polimerin çözülmesi sağlanmış, ardından dolgu maddesi olan bor nitrür polimer çözeltisine eklenmiştir. PHBV çözeltisi elde etmek için çözücü olarak kloroform kullanılmıştır. 40 ml kloroforma 1,2 g PHBV eklenerek bu karışım Stuart marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 60 °C ve 520 rpm’de 2 saat karıştırılarak polimer çözeltisi elde edilmiştir. Kloroformun hızlı evaporasyonunu önlemek amacıyla Şekil 6.8’de verilen soxlet benzeri yoğunlaştırıcı sistem kullanılmıştır. Böylece buharlaşan kloroformun geri yoğunlaşması sağlanarak polimerin çözünmesi kolaylaştırılmıştır.



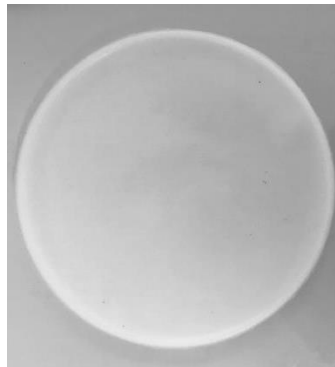
Şekil 6.8 Polimer çözme sistemi

Çözündükten sonra yoğunlaştırıcı sistemden alınan polimerin içerisine uygun miktarda bor nitrür eklenmiştir. Bu karışım Heidolph marka manyetik karıştırıcıda basit bir karışma sağlanması amacıyla oda sıcaklığında 15 dakika 520 rpmde karıştırılmıştır. Sonrasında ise bor nitrürün phbv içerisinde dağılımının sağlanması amacıyla Şekil 6.9’da verilen Bandelin Sonoplus Ultrasonik Prob kullanılarak %50 şiddette 30 dakika ve ardından %60 şiddette 15 dakika (1 saniye sonikasyon, 0,5 saniye bekleme) boyunca karışım sonike edilmiştir.



Şekil 6.9 Bandelin Sonoplus Ultrasonik Prob

Sonikasyon sonrası çözelti çeker ocak içerisinde çapı 8,5-9 cm olan cam petrilere dökülmüş ve üzerine hızlı evaporasyonu engellemek amacıyla cam kapak örtülmüştür. Kuruma süresi ortalama 2-3 gündür. Çözelti döküm yöntemi ile üretilen bir polimer nanokompozit numunesi Şekil 6.10’da verilmiştir.



Şekil 6.10 Çözelti döküm yöntemiyle elde edilen polimer film

Üretilen nanokompozit filmler gaz bariyer özelliklerinin ölçülmesi için 4,5 cm çapında daireler şeklinde kesilmiştir. Mekanik özelliklerin ölçümü için ise nanokompozitler 1x4 cm² boyutlarında şeritler halinde hazırlanmıştır.

Gaz bariyer ve mekanik özellikleri ölçülmek üzere çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan PHBV/BN kompozitlerinin listesi Çizelge 6.7’de verilmiştir.

Çizelge 6.7 Çözelti döküm yöntemiyle hazırlanan PHBV/BN nanokompozitler

Numune Kodu	Kütlece BN miktarı (%)	Açıklama
SC-PHBV	-	Ultrasonikasyon uygulanmamış PHBV
SC-USPHBV	-	Ultrasonikasyon uygulanmış PHBV
SC-PHBV-0,05BN	0,05	%0,05 Starck BN içeren kompozit
SC-PHBV-0,1BN	0,1	%0,1 Starck BN içeren kompozit
SC-PHBV-0,2BN	0,2	%0,2 Starck BN içeren kompozit
SC-PHBV-0,5BN	0,5	%0,5 Starck BN içeren kompozit
SC-PHBV-1BN	1	%1 Starck BN içeren kompozit
SC-PHBV-3BN	3	%3 Starck BN içeren kompozit

6.4 Nanokompozitlerin Gaz Bariyer Özelliklerinin Ölçülmesi

Eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin gaz bariyer özellikleri Yıldız Teknik Üniversitesi’nde, çözelti döküm yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin gaz bariyer özellikleri ise IEM’de ölçülmüştür.

6.4.1 Eriyik Harmanlama Yöntemiyle Üretilen Nanokompozitlerin Gaz Bariyer Özelliklerinin Ölçülmesi

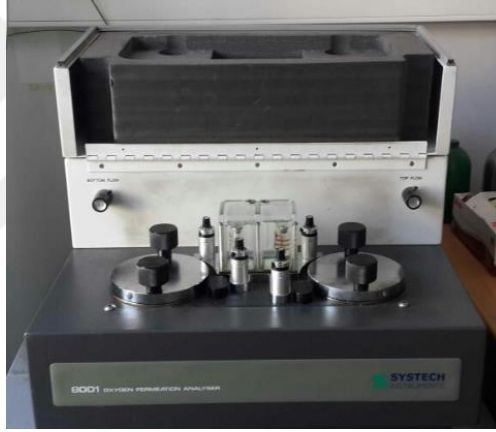
Film kalınlığı gaz bariyer özelliklerinin ölçümünde ve gaz geçirgenliği hesaplamalarında çok önemli bir yer tutmaktadır. Gaz bariyer özelliklerinin belirlenmesi amacıyla hazırlanan polimer filmlerin kalınlığı Şekil 6.11’ de verilen Mitutuyo mikrometre ile ölçülmüştür.



Şekil 6.11 Mitutuyo mikrometre

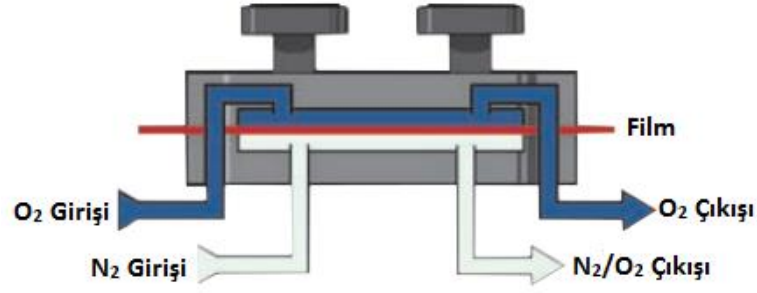
Hazırlanan numuneler gaz geçirgenlik ölçümünden önce numune içerisinde kalmış nemin ve gazın uzaklaştırılması amacıyla öncelikle 2 saat boyunca 35°C’de vakumlu etüve konulmuş, 2 saatin sonunda ısıtma kapatılarak bir gece boyunca bekletilmiştir.

Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin oksijen geçirgenliği Şekil 6.12’de verilen Systech 8001 oksijen geçirgenliği analiz cihazı kullanılarak ölçülmüştür.



Şekil 6.12 Systech 8001 oksijen geçirgenliği analiz cihazı

Gaz geçirgenlik hücresine yerleştirilen nanokompozit filmin üst kısmından kısmından %99,9 saflıkta oksijen, alt kısmından ise %99,9 saflıkta azot akmaktadır. Ölçüm süresince polimer içerisinden geçerek alt bölmeye transfer olan oksijen miktarı saptanarak oksijen transfer hızı (OTR) hesaplanmaktadır. Cihazın çalışma prensibi Şekil 6.13’te verilmiştir. Oksijen transfer hızının birimi $\text{cc.m}^{-2}.\text{gün}^{-1}$ olup bir günde metrekare başına akan gaz hacmini cm^3 cinsinden vermektedir.



Şekil 6.13 Systech 8001 oksijen geçirgenliği analiz cihazı çalışma prensibi

Cihaz çıktısı olarak alınan OTR değerleri gaz geçirgenliği (OP) değerine dönüştürülürken numunenin kalınlığı ve filmin iki yüzü arasındaki basınç farkı önem kazanmaktadır.

$$OP = \frac{OTR \cdot L}{\Delta P} \quad (6.1)$$

OP: Oksijen geçirgenliği (cc.mm.m⁻².gün⁻¹.atm⁻¹)

OTR: Oksijen transfer hızı (cc.m⁻².gün⁻¹)

L: Numune kalınlığı (mm)

ΔP : Numune boyunca oksijenin kısmi basıncı farkı (atm)

6.4.2 Çözelti Döküm Yöntemiyle Üretilen Nanokompozitlerin Gaz Bariyer Özelliklerinin Ölçülmesi

N₂, O₂, CO₂ ve CH₄ gaz geçirgenliği ölçümleri sabit hacim değişken basınç tekniği ile 25°C'de ASTM D 1434-82 (prosedür 5) standartlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Gaz geçirgenliği ölçüm sistemi ve gaz geçirgenliği ölçüm aparatı Şekil 6.14'te verilmiştir.



Şekil 6.14 Gaz geçirgenlik ölçüm sistemi ve gaz geçirgenliği ölçüm aparatı

Şekil 6.14’de verilen gaz geçirgenliği ölçüm aparatı, arasına gaz geçirgenliği ölçülecek filmin yerleştirildiği temel olarak iki paslanmaz çelik geçirgenlik hücresinden oluşmaktadır. İki hücre arasında bulunan silikon o-halkaları ölçüm sırasında sızıntıyı önlemek amaçlı kullanılmaktadır. Geçirgenlik değerleri, $8,55 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ hacmindeki alt akım bölmesindeki basınç yükselişinin ölçülmesi ile elde edilir. Bu bölmede basınç ölçümü 0-105 Pa aralığında çalışan farklı basınç dönüştürücüler kullanılarak yapılmaktadır.

Ölçüm yapılacak filmler ve alt akım hücre duvarları ölçüm öncesi türbinli vakum pompası kullanılarak (Leybold, Turbovac 50, 50 l.s^{-1}) vakumlanmaktadır. Geçirgenlik deneyleri 25°C ’de gerçekleştirilmiştir. Makro boyutta kusur içeren filmlerin viskoz akış karakteristiğini görebilmek için membran boyunca ΔP basınç farkı 1 bardan 3 bara kadar arttırılmıştır. Alt akımdaki basınç yükselişi ölçüm süresince kaydedilmektedir. Deneyler için kullanılan gazların saflığı % 99,95 olduğu için kullanım öncesi ayrıca bir saflaştırma işlemi yapılmamaktadır. Elde edilen eğriler sadece psödo yatışkın hal bölgesini vermektedir. Geçirgenlik hesaplamalarında Crank’ın kullandığı ikinci Fick kanunu temel alınmaktadır [39].

6.5 Nanokompozitlerin Mekanik Özelliklerinin Ölçülmesi

Hazırlanan nanokompozitlerin çekme dayanımı, kopma uzaması, Young modülü, saklama modülü ve kayıp modülü gibi malzeme özellikleri mekanik analiz ile belirlenmiştir.

6.5.1 Eriyik Harmanlama Yöntemi ile Üretilen Nanokompozitlerin Mekanik Özelliklerinin Ölçülmesi

Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin mekanik özellikleri Şekil 6.15’te verilen 2 kN kapasiteli Devotrans 161070 CKS GP cihazında test edilmiştir.



Şekil 6.15 Devotrans GP mekanik analiz cihazı

Ölçüm öncesi mekanik analiz için uygun formda kesilmiş numuneler 48 saat 50°C'lik havalandırılmalı fırında, ardından 5 saat desikatörde bekletilmiştir. Mekanik analiz 1 N ön yük uygulanarak 5 mm/dak çekme hızıyla ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucu maksimum kuvvet(N), çekme dayanımı (MPa), Young modülü (GPa), Kopma Uzaması (%), Kopma Uzaması (mm) değerleri elde edilmiş ve birim uzama-gerilim grafikleri çizilerek bu grafiklerin eğiminden Young modülü tekrar ISO 527 standartlarına uygun olarak hesaplanmıştır. Gerilim (stress)-gerinim (strain) grafiğinde gerinim değerlerinin %0,05 ve %0,25 olduğu aralığın eğimi Young modülünü vermektedir.

6.5.2 Çözelti Döküm Yöntemi ile Üretilen Nanokompozitlerin Mekanik Özelliklerinin Ölçülmesi

PHBV'nin mekanik özellikleri, malzemelerin uzama davranışını belirlemek için yapılan salınımlı testlerle uzamalı reoloji (extensional rheology with oscillatory tests) kullanılarak analiz edilmiştir. Analiz MCR301 (Anton Paar) reometresi ve Şekil 6.16'da verilen Universal Extensional Fixture UXF12 model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. DMA testleri CTD180 Peltier Sistemi ile 25°C sabit sıcaklık ve 1 Hz sabit frekansta yapılmıştır. Açısal hareket uzantısı genişliği %0,001-300 arasındadır. Analizler çekme gerilimi düşünceye kadar gerçekleştirilmiştir. Çekme geriliminin düşmesi uygulanan gerilimin altında malzemenin kopması anlamına gelmektedir. Kullanılan örneklerin boyutları 4x1 cm²'dir. Numunelerin kalınlıkları Mitutoyo marka kumpas yardımıyla ölçülerek sisteme

girilmiştir. Young modülü; gerilimin (stress) gerinime (strain) oranından hesaplanır. Bu analizler salınımlı bir cihazda gerçekleştirilmiştir. Salınım testleri saklama modülü (E') ve kayıp modülü (E'') hesaplamak için kullanılır. E' viskoelastik davranışın elastik kısmını temsil eder ve genellikle malzemenin katı hal davranışı ile ilişkilendirilir. E'' ise viskoelastik davranışın viskoz kısmını temsil eder ve sıvı hal davranışı ile ilişkilendirilir.



Şekil 6.16 Universal Extensional Fixture UXF12 model mekanik analiz cihazı

6.6 Nanokompozitlerin FTIR Analizleri

Her iki yöntemle de hazırlanan nanokompozitlerin FTIR analizleri BRUKER Alpha-P marka FTIR cihazında $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında yapılmıştır. FTIR analizi ile hazırlanan bor nitrür içerisindeki silan varlığı, nanokompozitler içerisindeki bor nitrür ve silan varlığı tespit edilmiş, kristalinite indeksi hesaplaması yapılmıştır.

6.7 Nanokompozitlerin SEM ve EDX Analizleri

Eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan silanlı ve silansız bor nitrür tozların ve nanokompozitlerin SEM analizleri Boğaziçi Üniversitesi İleri Teknolojiler ArGe Merkez Laboratuvarında FEI-Philips XL 30 ESEM-FEG model cihaz ile yapılmıştır. SEM analizi ile bor nitrür tozlarının parçacık boyutları, aglomerasyon kırılma oranı, nanokompozit içerisindeki dağılımı gözlenmiştir. Nanokompozitlerin analizi için membranların kesit alanları incelenmiştir.

Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin SEM analizleri IEM bünyesindeki FESEM Hitachi S-4800 model cihaz ile yapılmıştır. Hazırlanan kompozitlerin yüzey ve kesit alanları analiz edilerek nanokompozit içerisindeki bor nitrür dağılımı gözlenmiştir. Bu yöntemle hazırlanan kompozitlerin kimyasal

kompozisyonu ve membran yüksekliği boyunca bor nitrür dağılımlı EDX (Silicon Drift Detector (SDD), X-MaxN, Oxford Instrument) analizi ile belirlenmiştir.

6.8 Nanokompozitlerin DSC Analizleri

Her iki yöntemle de hazırlanan nanokompozitlerin termal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla DSC Q20 V24.11 Build 124 marka cihaz kullanılarak DSC analizi yapılmıştır. Analiz için 4-5 mg ağırlığında numuneler alüminyum kroze kullanılarak 50 ml/dk azot atmosferinde 10 °C/dk ısıtma hızında sırasıyla ısıtma-soğutma-ısıtma adımlarıyla analiz edilmiştir.

- 1. Isıtma: 0 °C'den 200 °C'ye termal geğmişi silme amaçlı ısıtma ve 2 dk bekletme.
- Soğutma: 200 °C'den 0 °C'ye soğutma ve 2 dk bekletme.
- 2. Isıtma: 0 °C'den 200 °C'ye ısıtma.

6.9 Nanokompozitlerin TGA Analizleri

Hazırlanan nanokompozitlerin bozunma sıcaklıklarındaki değişim ve kalıntı miktarlarını tespit etmek amacıyla TA Instruments TGA Q500 V 20.13 Build 39 model cihaz kullanılarak TG analizi yapılmıştır. Yaklaşık 10 mg numune platin krozede (azot:hava, 40:60 ml/dk) ortamında, 10 °C/dk ısıtma hızıyla 800 °C'ye kadar ısıtılarak analiz edilmiştir.

6.10 Nanokompozitlerin XRD Analizleri

Her iki yöntemle hazırlanan nanokompozitlere ait piklerin 2θ (derece), şiddet, % relatif şiddet, $d(^{\circ}A)$ -mesafe, FWHM (Full Width at Half Maximum) ve alanları; nanokompozitlerin kristal boyutları ve kristaliniteleri hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla XRD analizleri yapılmıştır. PHILIPS X'pert Pro Pan Analytical cihazı (40 kV, 20 mA, $\lambda=1,54 \text{ \AA}$) kullanılmıştır. Analizler oda sıcaklığında $2\theta=2-80^{\circ}$ arasında geręekleřtirilmiřtir. FWHM ve alan değerleri XRDA programıyla hesaplanmıştır.

6.11 Bor Nitrür Partiküllerinin BET Analizleri

Çalışmada her iki yöntemde kullanılan bor nitrür partiküllerinin ultrasonikasyon işlemi sonrası spesifik yüzey alanlarının değişimini gözlemek amacıyla BET (Brunauer, Emmet ve Teller) analizleri yapılmıştır. BET analizi için Quantachrome marka Quadrosorb SI model analiz cihazı kullanılmıştır. Outgas sıcaklığı 300 °C, süresi 16 saattir.



BÖLÜM 7

SONUÇLAR

Bu çalışmada eriyik harmanlama ve çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan PHBV/BN biyonanokompozitlerin XRD, SEM, FTIR, TGA, DSC, mekanik analiz ve gaz geçirgenlik analizleri yapılmıştır. Hazırlanan nanokompozitlerin kısaltmaları ve açıklamaları eriyik harmanlama yöntemi için Çizelge 7.1’de, çözelti döküm yöntemi için Çizelge 7.2’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar tartışılmıştır.

Çizelge 7.1 Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanmış numuneler

Numune Kodu	Açıklama
BN	Bor nitrür
FBN	Saint Gobain PHPP325B bor nitrür
OSFBN	OTES silanlı bor nitrür
PHBV	Poli-3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat
60-0,5-OSFBN	29,85 g PHBV + 0,15 g OTES silanlı Saint Gobain PHPP325B BN
İşlemsiz-1-FBN	29,7 g PHBV + 0,3 g işlem görmemiş Saint Gobain PHPP325B BN
60-1-FBN	29,7 g PHBV + 0,3 g silansız Saint Gobain PHPP325B BN
60-1-OSFBN	29,7 g PHBV + 0,3 g OTES silanlı Saint Gobain PHPP325B BN
60-2-OSFBN	29,4 g PHBV + 0,6 g OTES silanlı Saint Gobain PHPP325B BN
60-3-OSFBN	29,1 g PHBV + 0,9 g OTES silanlı Saint Gobain PHPP325B BN

Çizelge 7.2 Çözelti döküm yöntemiyle hazırlanmış numuneler

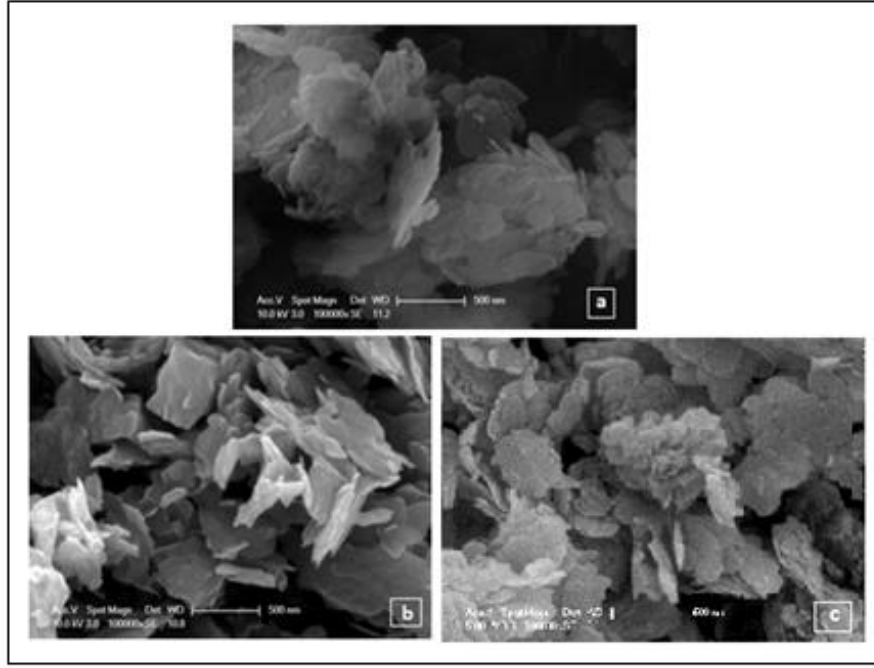
Numune Kodu	Açıklama
SC-PHBV	Poli-3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat
SC-USPHBV	Ultrasonikasyon uygulanmış Poli-3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat
SC-PHBV-0,05BN	1,2 g PHBV + 0,0006 g Starck BN
SC-PHBV-0,1BN	1,2 g PHBV + 0,0012 g Starck BN
SC-PHBV-0,2BN	1,2 g PHBV + 0,0024 g Starck BN
SC-PHBV-0,5BN	1,2 g PHBV + 0,006 g Starck BN
SC-PHBV-1BN	1,2 g PHBV + 0,012 g Starck BN
SC-PHBV-3BN	1,2 g PHBV + 0,036 g Starck BN

7.1 Nanokompozitlerin SEM Sonuçları

Bu çalışmada BN partiküllerinin boyut analizi ve nanokompozit içindeki dolgu maddesinin dağılımını gözlemek amacıyla SEM analizleri yapılmıştır.

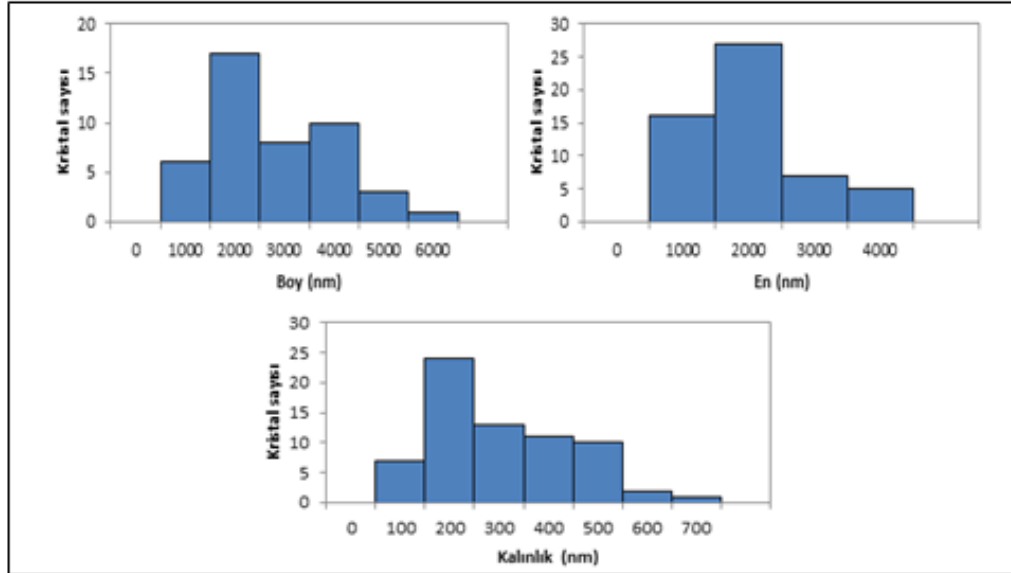
7.1.1 Eriyik Harmanlama Yöntemiyle Hazırlanan Nanokompozitlerin SEM Sonuçları

Çalışmada bor nitrürün dağılımını sağlamak amacıyla ultrasonikasyon işlemi, PHBV-BN arasındaki etkileşimi güçlendirmek amacıyla ise silan bağlayıcı ajan kullanılmıştır. Şekil 7.1’de işlemsiz bor nitrür ile 60 dk ultrasonikasyon uygulanmış silanlı ve silansız bor nitrürün aynı skalada SEM görüntülerinin karşılaştırılması verilmiştir. 60 dk ultrasonikasyon işlemi sonucu aglomerasyonun kırıldığı ve bor nitrür tabakalarının kısmen eksfoliye olduğu görülmektedir. Silanın BN dağılımına etkisi görülmemektedir.

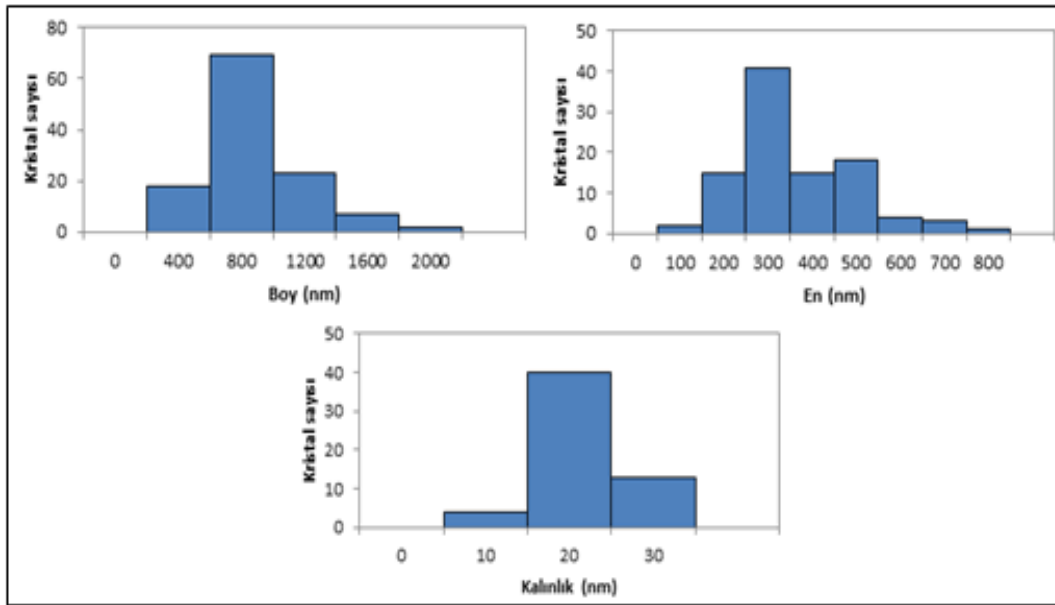


Şekil 7.1 (a) İşlemsiz PHPP325B BN (b) 60 dk ultrasonikasyon uygulanmış silanlı PHPP325B BN (c) 60 dk ultrasonikasyon uygulanmış silansız PHPP325B BN

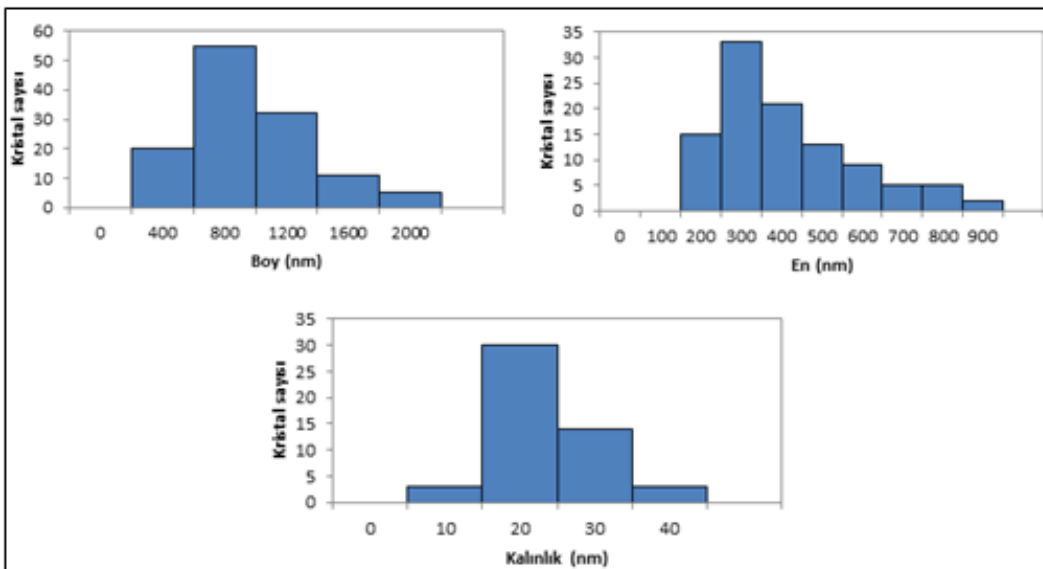
Şekil 7.2’de işlemsiz, Şekil 7.3’te 60 dk ultrasonikasyon uygulanmış silansız, Şekil 7.4’te 60 dk ultrasonikasyon uygulanmış silanlı PHPP325B bor nitrür partiküllerinin boy, en ve kalınlık histogramları verilmiştir.



Şekil 7.2 İşlemsiz BN boy,en ve kalınlık histogramı



Şekil 7.3 60 dk US uygulanmış silansız BN boy, en ve kalınlık histogramı



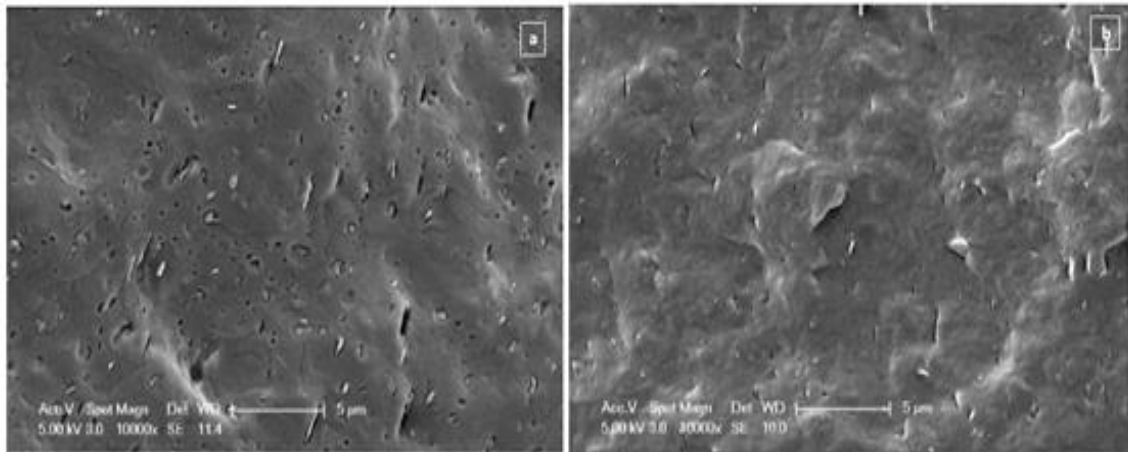
Şekil 7.4 60 dk US uygulanmış silanlı BN boy, en ve kalınlık histogramı

Histogramlara bakıldığında işlemsiz bor nitrür mikron büyüklüğündeyken 60 dk ultrasonikasyon sonucu parçacık boyutu nanometre boyutlarına indirgenmiştir. Bu durum kalınlık değerlerinin değişiminden görülebilir. Aglomerasyon ultrasonikasyon etkisiyle dağıtılmıştır. İşlemsiz, 60 dk US uygulanmış silansız ve silanlı BN'nin en, boy ve kalınlık değerleri Çizelge 7.3'te verilmiştir. Ultrasonikasyon BN partiküllerinin kısmen eksfoliye olmasını sağlamış, çok ince tabakalar halinde bir yapı elde edilmiştir.

Çizelge 7.3 İşlemsiz, 60 dk US uygulanmış silansız ve silanlı PHPP325B BN'e ait en-boy değerleri

Numune	Boy (nm)	En (nm)	Kalınlık (nm)
İşlemsiz BN	2445,88 ± 1507,63	1484,73 ± 853,83	249,68 ± 137,40
60 dk US Silansız BN	687,07 ± 300,25	312,33 ± 135,98	17,60 ± 4,79
60 dk US Silanlı BN	765,41 ± 376,84	360,49 ± 177,83	19,05 ± 5,07

Şekil 7.4'te 60 dk US uygulanmış silanlı ve silansız BN içeren kompozitlere ait SEM görüntüleri verilmiştir. Silansız nanokompozitte bazı bölgelerde bor nitrür partiküllerinin olması gereken noktalarda boşluklar görülmüştür. Silanlı BN ile hazırlanan nanokompozitte silansız oranla daha az boşluk gözlenmiştir. Bu durum bor nitrürün polimerle olan etkileşiminin silan bağlayıcı ajan kullanımı ile arttırıldığını göstermektedir. Gaz geçirgenlik özelliğinde gözlenen farkın bu durumdan kaynaklandığı söylenebilir. Kompozitlere ait oksijen geçirgenlik sonuçları Bölüm 7.8.1'de verilmiştir.

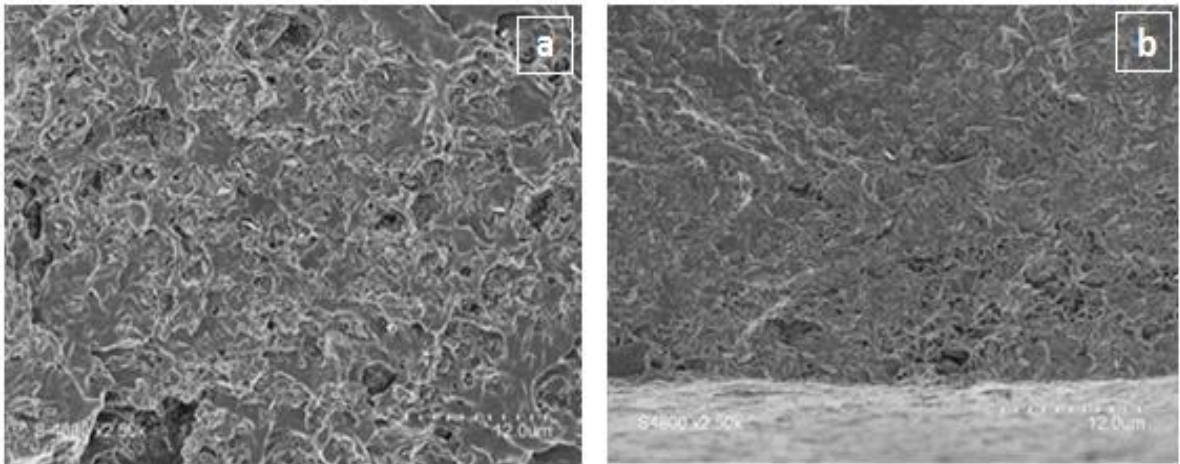


Şekil 7.5 (a) 60 dk US uygulanmış silansız (b) 60 dk US uygulanmış silanlı BN içeren kompozitlerin SEM görüntüleri

7.1.2 Çözücü Döküm Yöntemiyle Hazırlanan Nanokompozitlerin SEM ve EDX Sonuçları

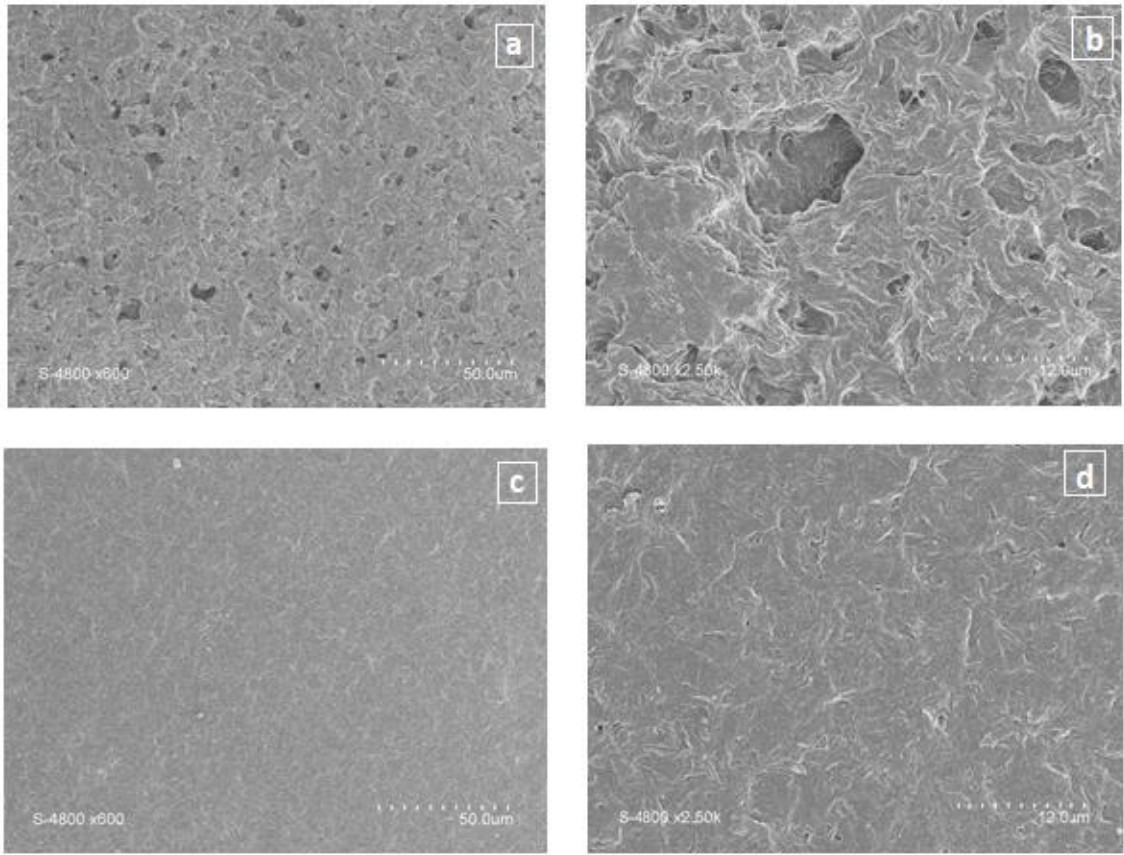
Çalışmada bor nitrürün polimer içindeki dağılımı ultrasonikasyon işlemi ile gerçekleştirilmiştir. SEM analizi ile BN parçacıklarının kompozit yüzeylerindeki durumu, EDX analizi ile ise kompozit kalınlığı boyunca dağılımı araştırılmıştır.

Kloroformda çözüldükten sonra ultrasonikasyon işlemi ile hazırlanan BN katkısız polimer ile ultrasonikasyon uygulanmadan hazırlanan polimer matrisin kesit alanlarının SEM görüntüleri Şekil 7.6'da verilmiştir. Bu görüntülerden ultrasonikasyon işleminin polimer matrise zarar verdiği görülmektedir. Gaz geçirgenliği sonuçlarında da ultrasonikasyon uygulanmış polimer matrisin diğerine göre çok daha fazla geçirgen olduğu görülmüştür. Ancak bor nitrür katkısı ile geçirgenlik yüksek oranda düşürülmüştür.



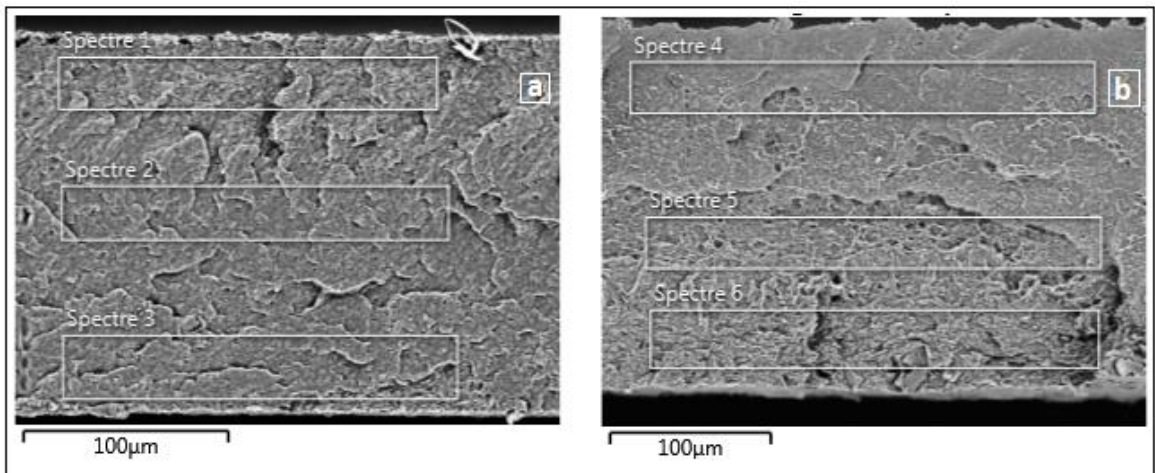
Şekil 7.6 (a) Ultrasonikasyon uygulanmış PHBV kesit alanı (b) Ultrasonikasyon uygulanmamış PHBV kesit alanı

Çözelti döküm yöntemiyle üretilen nanokompozitler kurutulurken, polimer-BN karışımının bulunduğu petri kabı bir kapakla örtülerek kuruma süreci yavaşlatılmıştır. Kuruma süreci yavaşlatılarak nanokompozitlerin kristalinitesinin arttırılması hedeflenmiştir. Şekil 7.7'de % 0,1 BN içerikli nanokompozitin üst ve alt yüzeylerine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Kurutma esnasında kloroformun buharlaşmasına bağlı olarak nanokompozit filmin üst yüzeyinde gözenekler oluşmuştur. Ancak gözenekler kapalı olup alt yüzeyde görülmemiştir.



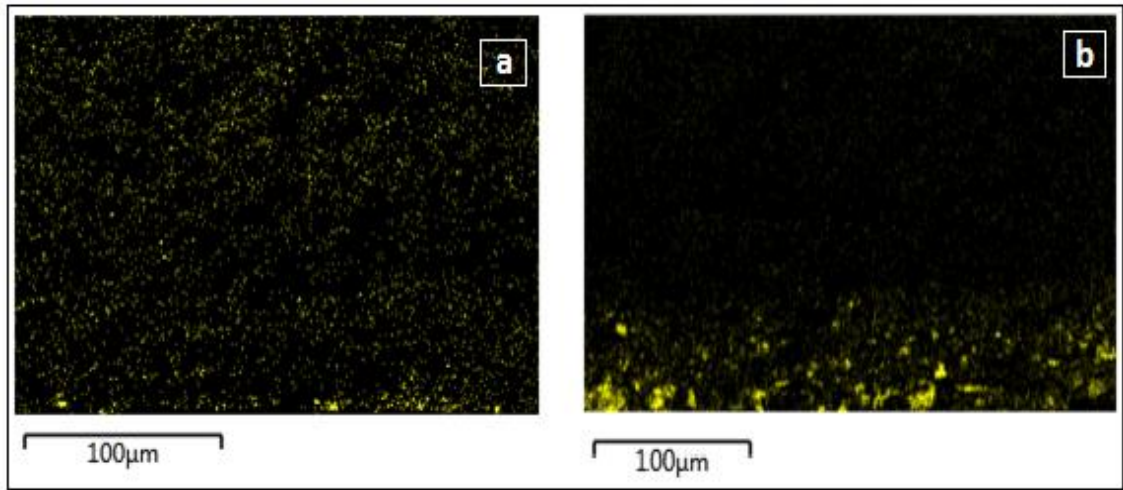
Şekil 7.7 (a) ve (b) SC-PHBV-0,1BN üst yüzey görüntüleri, (c) ve (d) SC-PHBV-0,1BN alt yüzey görüntüleri

Hazırlanan numunelerde polimer matris içinde BN dağılımını gözlemek için EDX analizi yapılmıştır. Bu amaçla %0,1 ve %3 BN içerikli numunelerin kesit alanlarının Şekil 7.8’de verilen 3 farklı bölgesinde EDX analizi yapılmıştır.

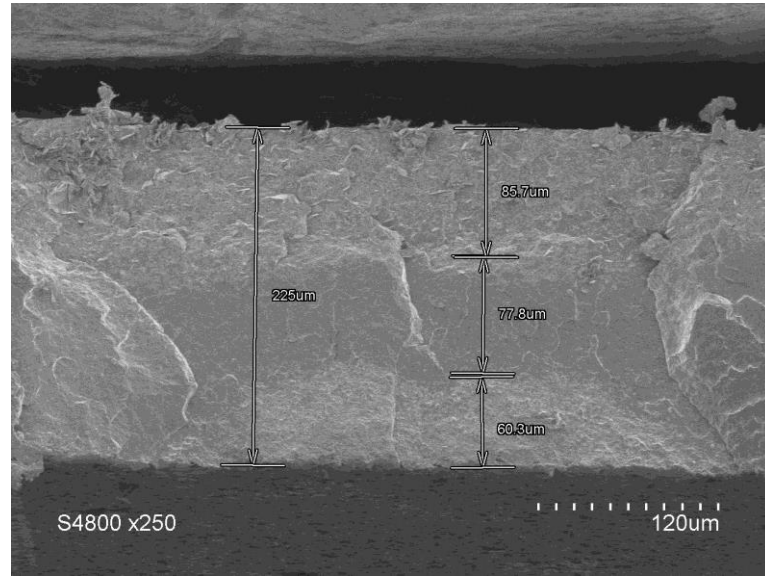


Şekil 7.8 (a) SC-PHBV-0,1BN (b) SC-PHBV-3BN EDX analizi bölgeleri

Film kalınlığı boyunca 3 farklı bölgede gerçekleştirilen analiz ile BN'in matris içindeki dağılımı tespit edilmiştir. SC-PHBV-0,1BN numunesi için BN'e ait N atomu bu 3 bölgede birbirine yakın oranlarda (Bölge 1: %2, Bölge 2: %1,2, Bölge 3: %1,28) mevcuttur. Bu durum gaz geçirgenlik ve mekanik analiz sonuçları başarılı olan SC-PHBV-0,1BN numunesinde BN dağılımının iyi olduğunu göstermektedir. SC-PHBV-3BN numunesi için ise alt yüzeye yakın olan bölge (Spectre 6) haricindeki iki bölgede B veya N atomuna rastlanmamıştır. Şekil 7.9'da EDX analizi N dağılımı verilmiştir. Bu durum yüksek BN içeriğinde BN'in matrise etkili bir biçimde dağılmadığını, yerçekimi etkisiyle filmin tabanına yakın bölgesinde biriktiğini göstermektedir. SC-PHBV-3BN numunesi için iyileşmiş gaz geçirgenlik ve mekanik sonuçlarının elde edilememesi nanokompozitin heterojen bir yapıda olmasıyla ilişkilendirilebilir. Şekil 7.10'da SC-PHBV-3BN numunesinin SEM kesit alanı görüntüsü verilmiştir. Bu görüntüde de belirgin bir faz ayrımı görülmektedir. Matriste homojen dağılmayan BN aglomere olup bölgesel kusurlara yol açmış olabilir.



Şekil 7.9 (a) SC-PHBV-0,1BN (b) SC-PHBV-3BN EDX analizi N dağılımı



Şekil 7.10 SC-PHBV-3BN nanokompozitinde faz ayrımı

7.2 Nanokompozitlerin XRD Sonuçları

Hazırlanan nanokompozitlerin kristal yapısını analiz etmek amacıyla XRD analizleri yapılmıştır.

7.2.1 Eriyik Harmanlama Yöntemiyle Hazırlanan Nanokompozitlerin XRD Sonuçları

Literatür araştırması sonucu elde edilen PHBV ve BN'ye ait karakteristik XRD analizi 2θ değerleri Çizelge 7.4'te verilmiştir.

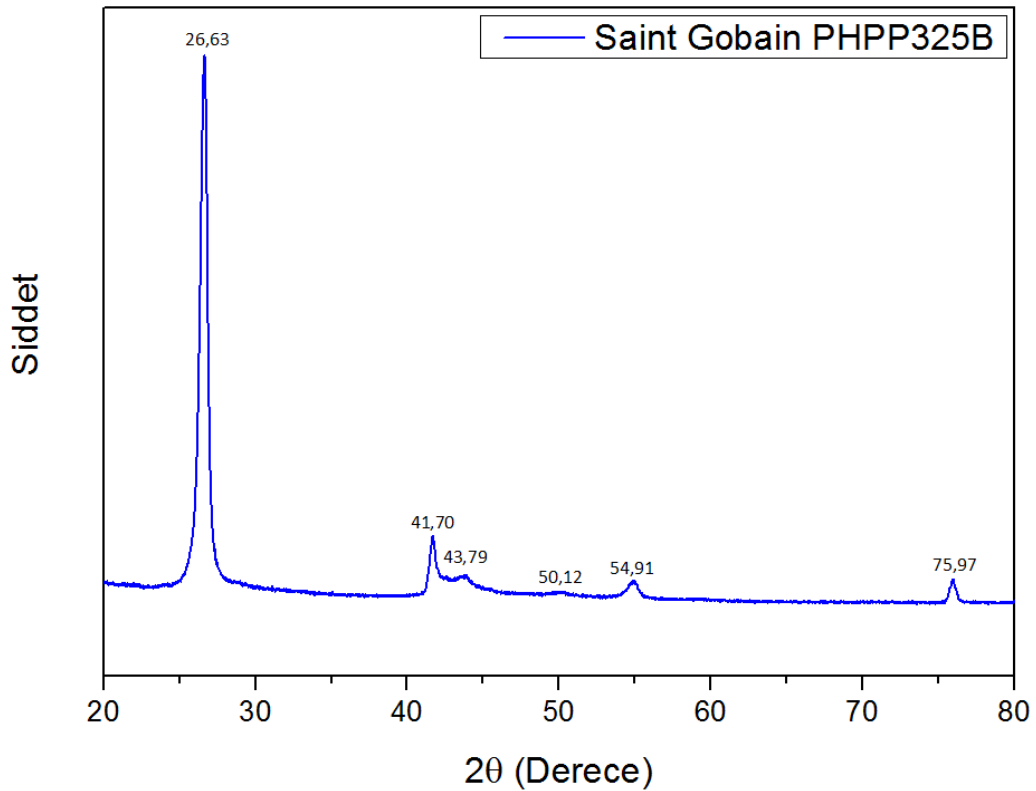
Çizelge 7.4 PHBV ve BN karakteristik pikleri 2θ (Derece) değerleri [123],[136],[144-147]

PHBV	BN
13,4° (020)	27,0° (002)
17,0° (110)	41,7° (100)
19,9° (021)	43,8° (101)
21,0° (101)	50,1° (102)
22,3° (111)	55,2° (004)
25,5° (121)	
26,0° (040)	
30,3° (002)	

Çalışmada kullanılan PHPP325B BN için elde edilen XRD sonuçları Çizelge 7.5'te, XRD grafiği ise Şekil 7.11'de verilmiştir.

Çizelge 7.5 PHPP325B Bor nitrür XRD sonuçları

PHPP325B BN						
2 θ (Derece)	Şiddet	FWHM	d (°Å)	Relatif Şiddet (%)	D (nm)	Alan
26,63	17506,1	0,49	3,33	100	16,59	13760
41,70	2394,3	0,50	2,15	13,67	16,77	1394
43,79	1118,4	1,01	2,05	6,38	8,35	496
50,12	637,9	1,44	1,80	3,64	5,97	232
54,91	947,1	0,97	1,65	5,41	9,01	922

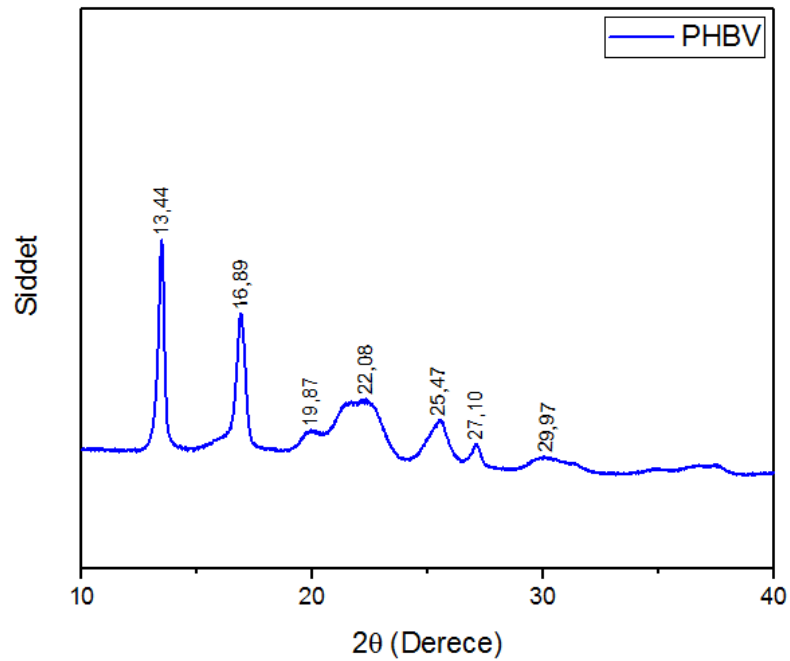


Şekil 7.11 PHPP325B Bor nitrür XRD grafiği

Çalışmada kullanılan PHBV için elde edilen XRD sonuçları Çizelge 7.6’da, XRD grafiği ise Şekil 7.12’de verilmiştir.

Çizelge 7.6 PHBV XRD sonuçları

PHBV						
2 θ (Derece)	Şiddet	FWHM	d (°Å)	Relatif Şiddet (%)	D (nm)	Alan
13,44	15530	0,26	6,58	100	30,77	5700
16,89	10958	0,38	5,24	70,56	21,14	5397
19,87	3611,4	0,81	4,46	23,25	9,96	1033
22,08	5371,9	3,19	4,02	34,59	2,54	29077
25,47	4173,5	1,19	3,49	26,87	6,84	6025
27,10	2736,9	0,42	3,29	17,62	19,46	905
29,97	1873,8	4,65	2,98	12,07	1,77	19322



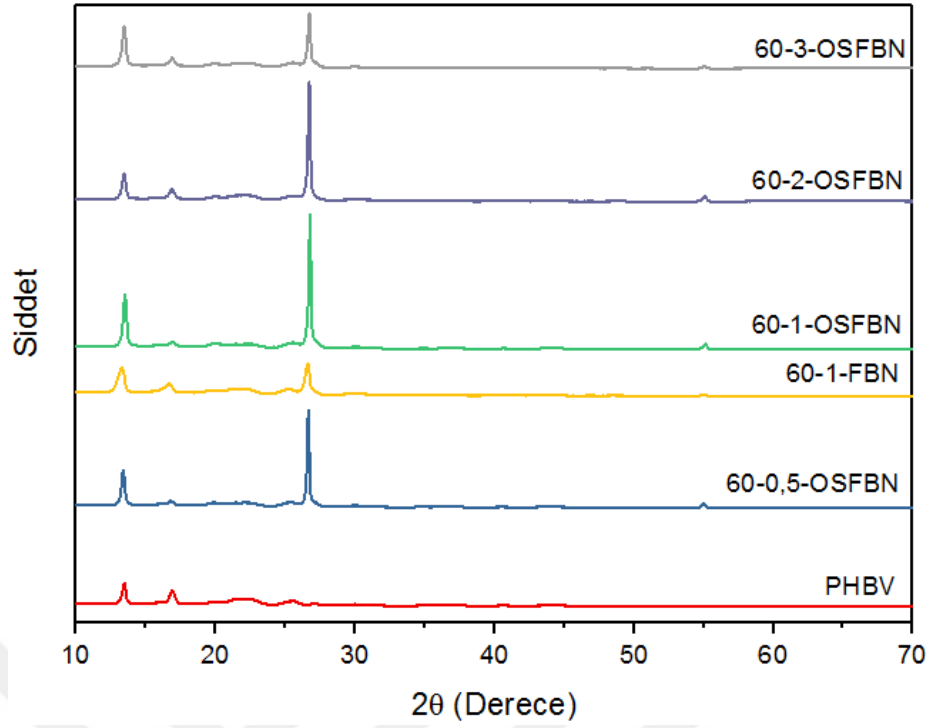
Şekil 7.12 PHBV XRD grafiği

Mekanik özellikleri ve XRD datasından hesaplanan kristalinitesi en yüksek olan 60-1-OSFBN nanokompozitinin XRD sonuçları Çizelge 7.7’de verilmiştir.

Çizelge 7.7 60-1-OSFBN XRD sonuçları

60-1-OSFBN						
2 θ (Derece)	Şiddet	FWHM	d (°A)	Relatif Şiddet (%)	D (nm)	Alan
13,50	35414,4	0,25	6,55	100	31,88	14103
16,88	5266,1	0,46	5,24	14,87	17,35	1992
20,01	4612,6	1,07	4,44	13,02	7,53	4167
22,22	4236,5	1,34	3,93	11,96	6,03	3288
25,57	4912,1	1,76	3,50	13,87	4,62	10340
26,78	87385,5	0,16	3,33	246,75	49,79	21993
30,21	2127,4	3,84	2,93	6,00	2,15	9618
34,97	1243,4	1,06	2,57	3,51	7,90	458
36,82	1505,3	5,30	2,46	4,25	1,58	2516
40,66	1190,4	0,97	2,22	3,36	8,71	534
44,15	1760,0	1,77	2,05	4,97	4,85	3541
55,12	3984,8	0,30	1,66	11,25	29,97	1563

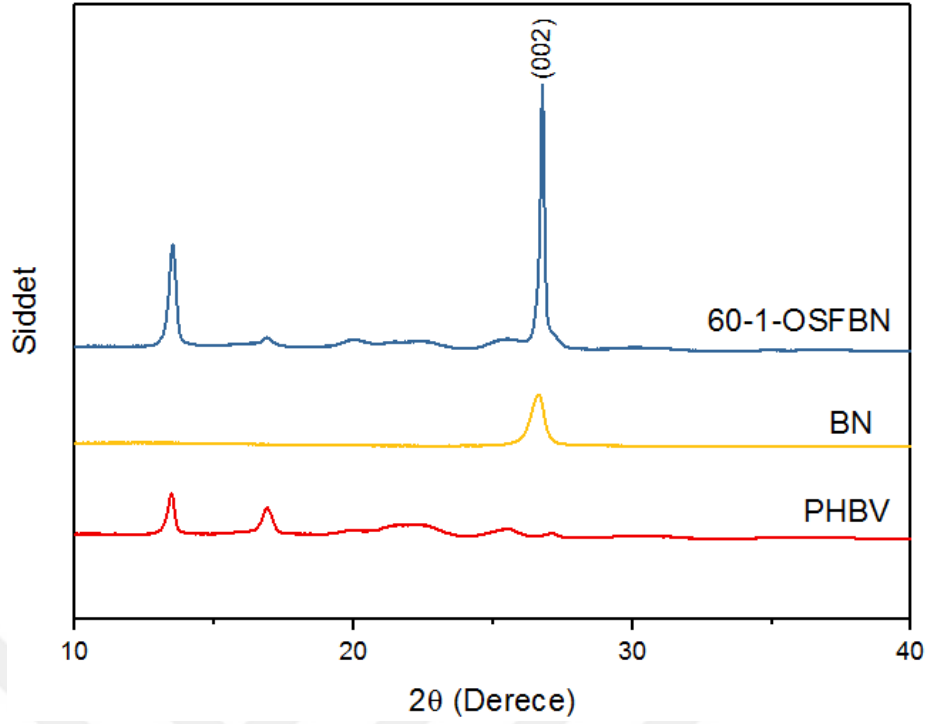
Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan tüm nanokompozitlerin XRD grafiği Şekil 7.13’te verilmiştir.



Şekil 7.13 Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin XRD grafiği

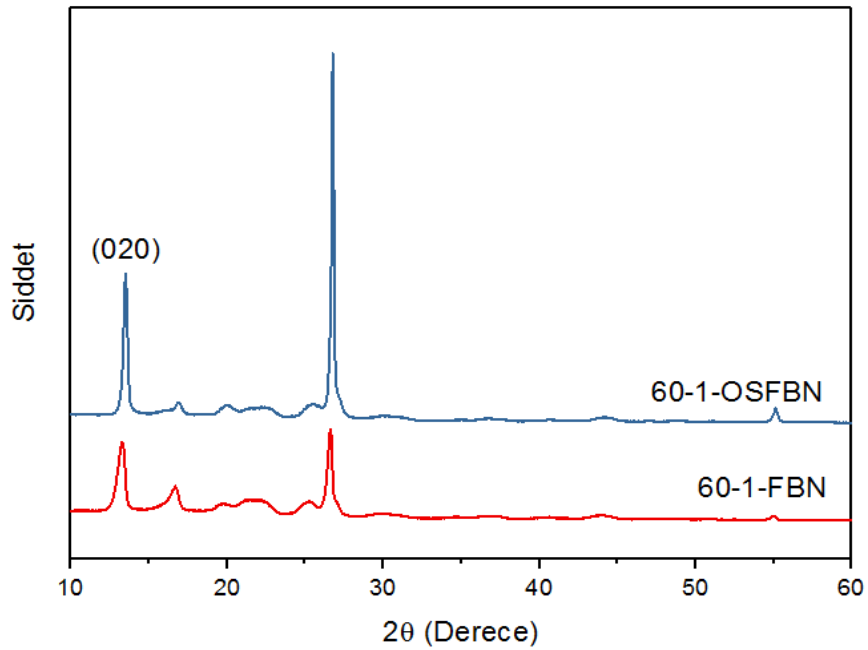
XRD sonuçlarına göre BN katkısı ile PHBV'nin karakteristik piklerinin bulunduğu 2θ değerleri çok fazla değişmemiştir. Carli vd. ürettikleri PHBV/Cloisite30 ve PHBV/halloysit kompozitlerinin XRD grafiklerinde PHBV'nin ana piklerinin çok büyük değişim göstermediğini gözlemiş ve bu durumu eklenen katkıların PHBV'nin kristal yapısını değiştirmemesi ile ilişkilendirmiştir [88]. Bu çalışmada yapıya eklenen bor nitrürün PHBV'nin kristal yapısını değiştirmedeği söylenebilir.

Şekil 7.14'te 60-1-OSFBN kompozitinin BN'ye ait olan (002) pikinin PHBV ve BN eğrileriyle karşılaştırılması verilmiştir. 60-1-OSFBN numunesinde de görüldüğü gibi polimer matrise eklenen BN, kompozitlerin XRD grafiklerinde net bir şekilde görülmektedir.



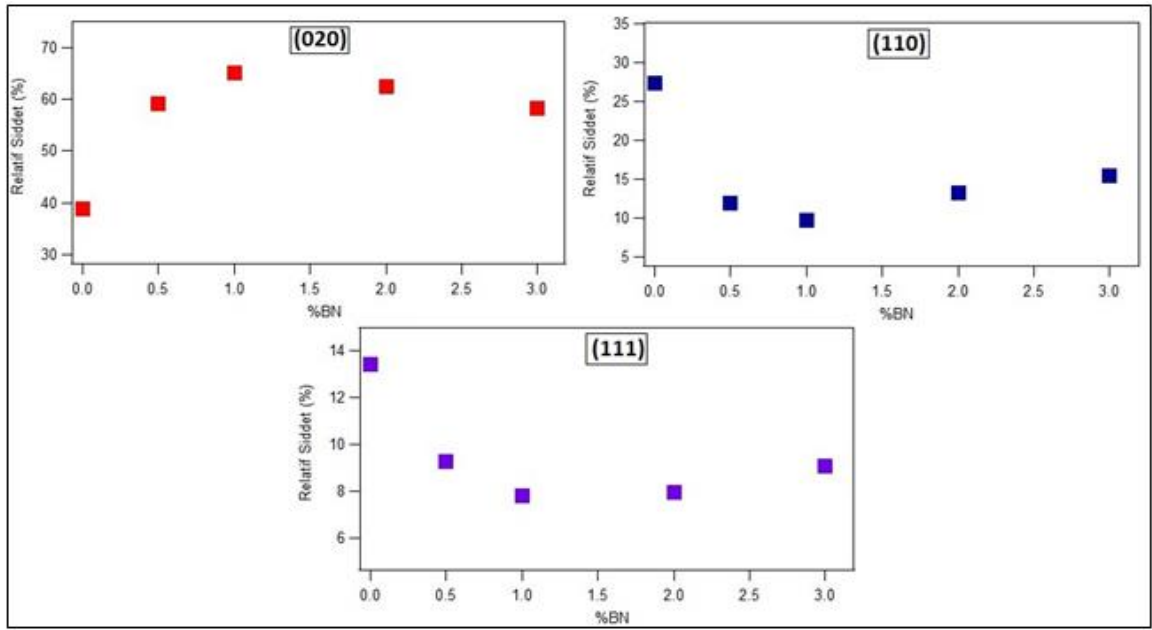
Şekil 7.14 60-1-OSFBN kompozitinde (002) BN piki

Şekil 7.15'te kristalinite indeksine silanın etkisini karşılaştırmak amacıyla %1 BN içerikli kompozitlerin karşılaştırması verilmiştir. PHBV'ye ait (020) piki silanlı kompozitte daha şiddetlidir. Bu durum yapıya eklenen silanlanmış BN'nin silanlanmamış BN'ye oranla kristaliniteyi daha fazla arttırdığını göstermektedir.



Şekil 7.15 Silanlı ve silansız kompozitlerin karşılaştırma grafiği

Şekil 7.16'da nanokompozitlerin BN içeriği ile PHBV'ye ait (020), (110) ve (111) piklerinin yüzde relatif şiddet değerlerinin değişimi verilmiştir. Buradaki yüzde relatif şiddet değerleri (020), (110) ve (111) piklerinin şiddetlerinin tüm PHBV piklerinin şiddetleri toplamına oranıyla bulunmuştur. XRD datasından hesaplanan kristalinite indeksi değerlerine göre en yüksek kristaliniteye ve yüksek gaz bariyer özelliklerine sahip %1 silanlı BN katkılı kompozitin (020) piki için yüzde relatif şiddet en yüksek iken, (110) ve (111) pikleri için en düşüktür.

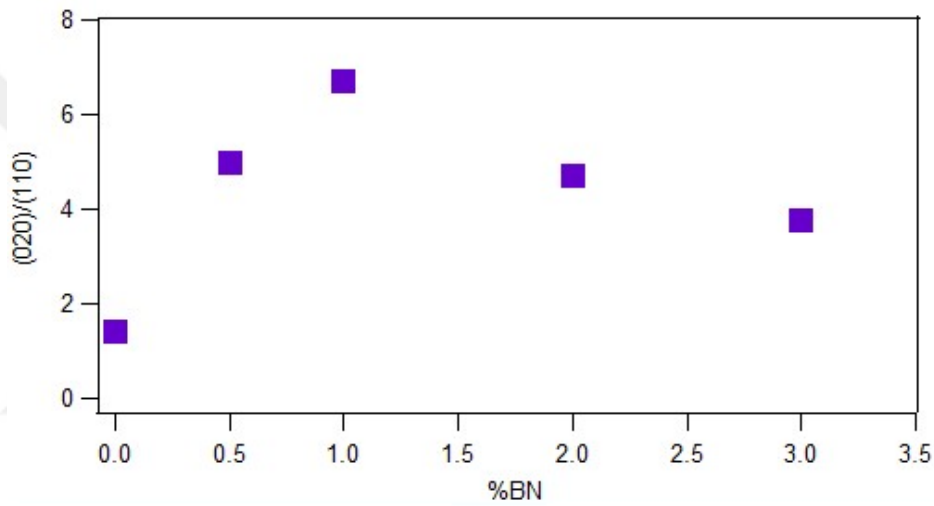


Şekil 7.16 Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin PHBV'ye ait olan (020), (110) ve (111) piklerinin yüzde relatif şiddet değerleri

Çizelge 7.8'de nanokompozitlerin PHBV'ye ait (020) ve (110) piklerinin relatif şiddet oranları verilmiştir. Elde edilen oranlarda en iyi mekanik özelliklere sahip %1 BN içeriğine kadar artış gözlenmekte, daha fazla BN içeren kompozitlerde düşüş görülmektedir. Şekil 7.17'de %BN içeriği ile (020)/(110) piklerinin relatif şiddet oranının değişimi görülmektedir.

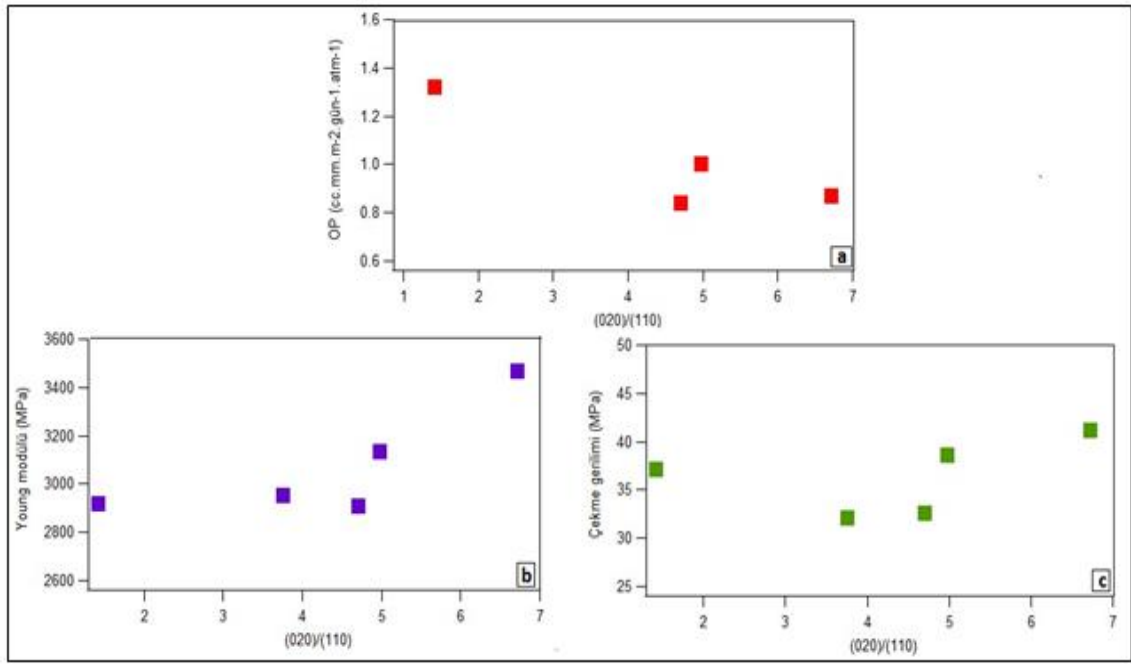
Çizelge 7.8 Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin PHBV'ye ait (020) ve (110) piklerinin relatif şiddet oranları

(020)/(110)	
PHBV	1,42
60-0,5-OSFBN	4,98
60-1-OSFBN	6,72
60-2-OSFBN	4,70
60-3-OSFBN	3,76



Şekil 7.17 %BN içeriği ile (020)/(110) piklerinin relatif şiddet oranının değişimi

Şekil 7.18 (020)/(110) relatif şiddet oranı ile oksijen geçirgenliği, Young modülü ve çekme gerilimi değişimini göstermektedir. (a) grafiği OP değerlerinin (020)/(110) relatif şiddet oranına göre değişimini vermektedir. (020)/(110) relatif şiddet oranının artışı ile OP değerleri azalmakta, kompozitlerin bariyer özellikleri yükselmektedir. (b) ve (c) grafikleri ise üretilen kompozitlerde mekanik özelliklerin (020)/(110) relatif şiddet oranına göre değişimini göstermekte olup benzer eğilimdedir. (020)/(110) oranı ile Young modülü ve çekme gerilimi artış göstermektedir.



Şekil 7.18 (a) OP değerleri, (b) Young modülü, (c) Çekme gerilimi değerlerinin (020)/(110) relatif şiddet oranlarına göre değişimi

Bragg denklemi kullanılarak hesaplanan d-boşluk boyutu değerleri Çizelge 7.9'da verilmiştir. d-boşluk değerlerinin eklenen BN katkısı ile çok fazla değişmediği görülmüştür. Shan ve arkadaşları yaptıkları çalışmada karbonnanotüp katkılı PHBV nanokompozitleri üretmiştir [148]. Çalışmada elde edilen (110) pikleri 17° civarında olup PHB tipi kafes yapısını göstermektedir. Yapıya eklenen karbonnanotüp katkısı d-boşluk değerlerini çok değiştirmemiştir. Bu durum PHB birim hücre parametrelerinin karbonnanotüp katkısı ile çok değişmediğini göstermektedir [148]. Bu çalışmada da PHBV'ye ait (110) pikleri 17° civarında olup PHB yapısını göstermektedir. Ayrıca hesaplanan d-boşluk değerleri tüm kompozitlerde benzer olduğu için birim hücre yapısının değişmediği söylenebilir.

Çizelge 7.9 Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin (110) piki için d-boşluk boyutu değerleri

Numuneler	d (°A)
PHBV	5,24
60-0.5-OSFBN	5,26
60-1-FBN	5,26
60-1-OSFBN	5,24
60-2-OSFBN	5,24
60-3-OSFBN	5,25

Scherrer eşitliği XRD analizlerinde kristal boyutu hesaplamak için kullanılmaktadır. Çizelge 7.10' da PHBV'ye ait (020), (110), (021) ve (111) pikleri için Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanan kristal boyutları verilmiştir.

Çizelge 7.10 Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan kompozitlerde PHBV'ye ait (020), (110), (021) ve (111) pikleri için kristal boyutları (D, nm)

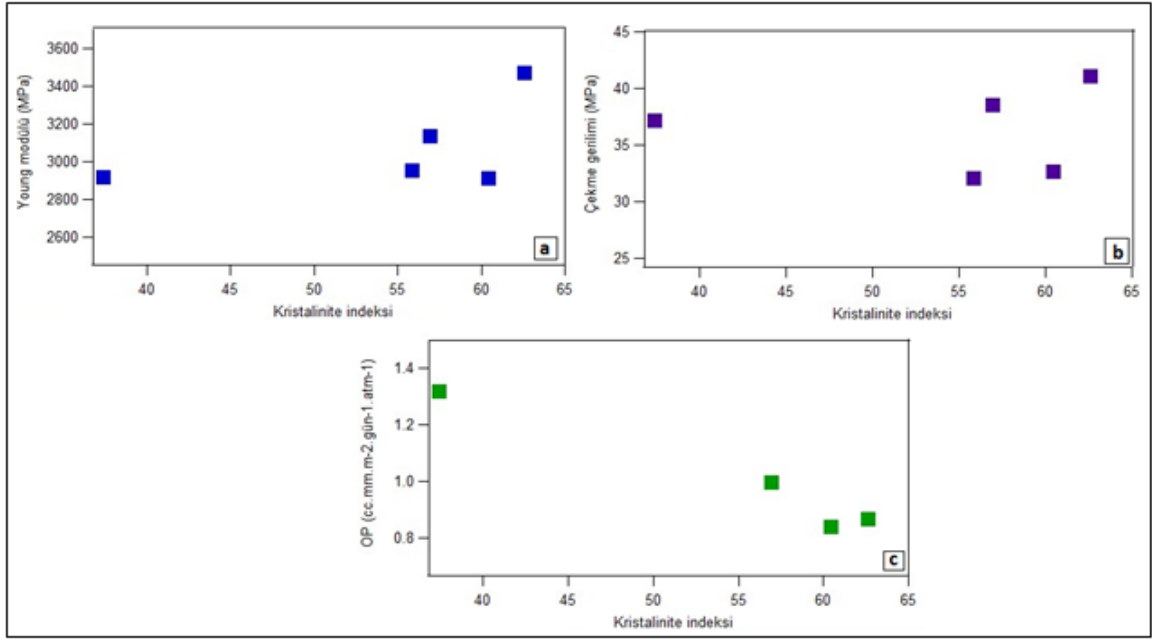
Numuneler	(020)	(110)	(021)	(111)
PHBV	30,52	21,18	9,90	2,53
60-0,5-OSFBN	32,65	18,25	6,38	4,63
60-1-FBN	15,53	10,41	8,72	9,48
60-1-OSFBN	31,87	17,35	7,53	6,03
60-2-OSFBN	32,00	18,86	6,76	7,35
60-3-OSFBN	29,96	18,09	8,43	2,96

Luo vd. yaptıkları çalışmada ürettikleri PHBV nanokompozitlerinin kristalinite indeksini elde edilen en şiddetli pik olan (110) pikinin şiddetini tüm PHBV piklerinin toplam şiddetine oranlayarak hesaplamıştır [149]. Bu çalışmada Çizelge 7.11'de kristalinite indeksi hesaplaması elde edilen en şiddetli PHBV piki (020) üzerinden ($CI_{(020)} = I_{(020)} / I_{\text{toplam}}$) yapılmıştır.

Young modülü, çekme gerilmesi gibi mekanik özellikleri en yüksek, oksijen geçirgenliği ise %2 silanlı BN içeren kompozitle yakın ve düşük olan 60-1-OSFBN numunesinin kristalinite indeksi en yüksektir. Şekil 7.19’da (a) ve (b) grafikleri mekanik özelliklerin kristalinite indeksine göre değişimini göstermekte olup benzer eğilimdedir. %1 BN içeriğine kadar artan kristalinite indeksi ile Young modülü ve çekme gerilimi artış göstermektedir. (c) grafiği ise OP değerlerinin kristalinite indeksine göre değişimini vermektedir. Kristalinite indeksi artışı ile OP değerleri azalma eğiliminde olup bariyer özellikleri yükselmektedir.

Çizelge 7.11 Nanokompozitlerin XRD datasından hesaplanan kristalinite indeksleri

Numuneler	(020) piki şiddeti	PHBV pikleri toplam şiddeti	Kristalinite indeksi
PHBV	15530	41518,6	37,405
60-0,5-OSFBN	24625,5	43256,3	56,929
60-1-FBN	19002,7	44565,3	42,640
60-1-OSFBN	35414,4	56569,1	62,604
60-2-OSFBN	34773,7	57572,4	60,460
60-3-OSFBN	27939,8	50014,7	55,863



Şekil 7.19 (a) Young modülü, (b) Çekme gerilimi, (c) OP değerlerinin kristalinite indeksine göre değişimi

7.2.2 Çözelti Döküm Yöntemiyle Hazırlanan Nanokompozitlerin XRD Sonuçları

Bu yöntemde kullanılan STARCK BN için silanlama ajanıyla yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmemiştir. Çalışmada kullanılan US uygulanarak hazırlanan ve US uygulanmadan hazırlanan PHBV için elde edilen XRD sonuçları Çizelge 7.12’de, Starck BN’in XRD sonuçları Çizelge 7.13’te verilmiştir. XRD grafikleri ise Şekil 7.20’de verilmiştir. Genel olarak uygulanan ultrasonikasyonun etkisiyle pik şiddetlerinin düştüğü görülmektedir.

Çizelge 7.12 Ultrasonikasyon uygulanarak hazırlanmış PHBV’nin XRD sonuçları

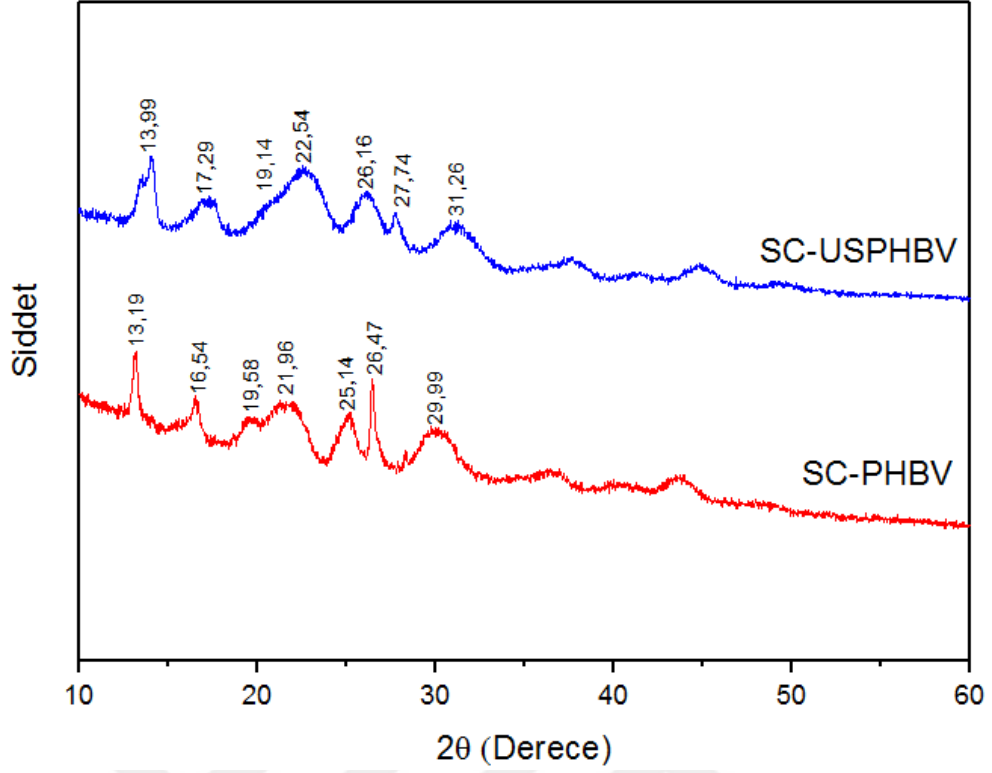
SC-USPHBV						
2 θ (Derece)	Şiddet	FWHM	d (°A)	Relatif Şiddet (%)	D (nm)	Alan
13,99	1920	1,359	6,32	100	5,87	2149
17,29	1513,2	1,914	5,12	78,81	4,19	1524
19,14	1111,2	1,344	4,63	57,88	5,98	506
22,54	1871,7	5,382	3,94	97,48	1,50	13611

Çizelge 7.12 Ultrasonikasyon uygulanarak hazırlanmış PHBV'nin XRD sonuçları (devamı)

26,16	1565,2	2,030	3,40	81,52	3,99	2288
27,74	1274	0,618	3,21	66,35	13,16	340
31,26	1235,5	3,100	2,85	64,35	2,64	2796
SC-PHBV						
13,19	2593,4	0,385	6,72	100	20,77	556
16,54	2067,4	0,567	5,35	79,72	14,16	388
19,58	1822,0	1,044	4,53	70,26	7,72	357
21,96	1991,7	3,086	4,06	76,80	2,62	3871
25,14	1880,4	1,558	3,55	72,51	5,22	1846
26,47	2272,6	0,286	3,36	87,63	28,54	436
29,99	1703,5	3,432	2,98	65,69	2,40	4742

Çizelge 7.13 Starck BN'in XRD sonuçları

STARCK BN						
2 θ (Derece)	Şiddet	FWHM	d (°A)	Relatif Şiddet (%)	D (nm)	Alan
26,75	25172,2	0,28	3,32	100	28,99	11792
41,66	2890,2	0,39	2,16	11,48	21,50	1563
43,87	1299,7	0,48	2,05	5,16	17,57	586
50,12	1617	0,47	1,81	6,42	18,29	851
55,13	1272,3	0,51	1,65	5,05	17,15	800



Şekil 7.20 BN katkısız US uygulanmış ve uygulanmamış PHBV XRD grafiği

Mekanik ve gaz bariyer özellikleri en iyi olan SC-PHBV-0,2BN nanokompozitinin XRD sonuçları Çizelge 7.14’te verilmiştir.

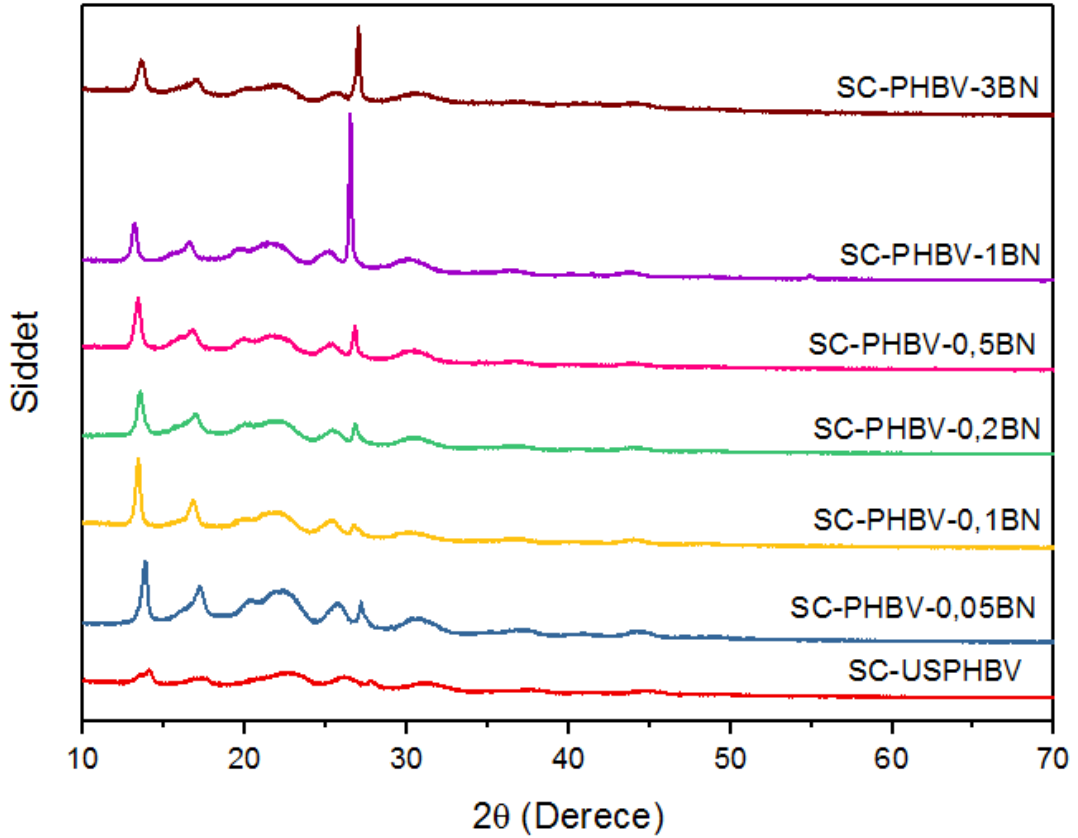
Çizelge 7.14 SC-PHBV-0,2BN XRD sonuçları

SC-PHBV-0,2BN						
2 θ (Derece)	Şiddet	FWHM	d (°A)	Relatif Şiddet (%)	D (nm)	Alan
13,52	4201,8	0,436	6,54	100	18,31	1915
16,98	2740,3	1,318	5,21	65,22	6,08	2496
20,13	2171,9	1,130	4,40	51,69	7,12	815
21,83	2358,1	2,784	4,06	56,12	2,89	5104
25,45	1768,3	1,789	3,49	42,08	4,53	3060
26,83	2145,2	0,369	3,31	51,05	22,00	696
30,31	1333,8	3,011	2,94	31,74	2,71	3853

Çizelge 7.14 SC-PHBV-0,2BN XRD sonuçları (devamı)

40,70	595,1	1,034	2,21	14,16	8,09	112
43,98	684,6	1,999	2,05	16,29	4,22	771
48,74	492,7	3,934	1,86	11,73	2,18	1115
55,11	406,9	0,315	1,65	9,68	27,77	34

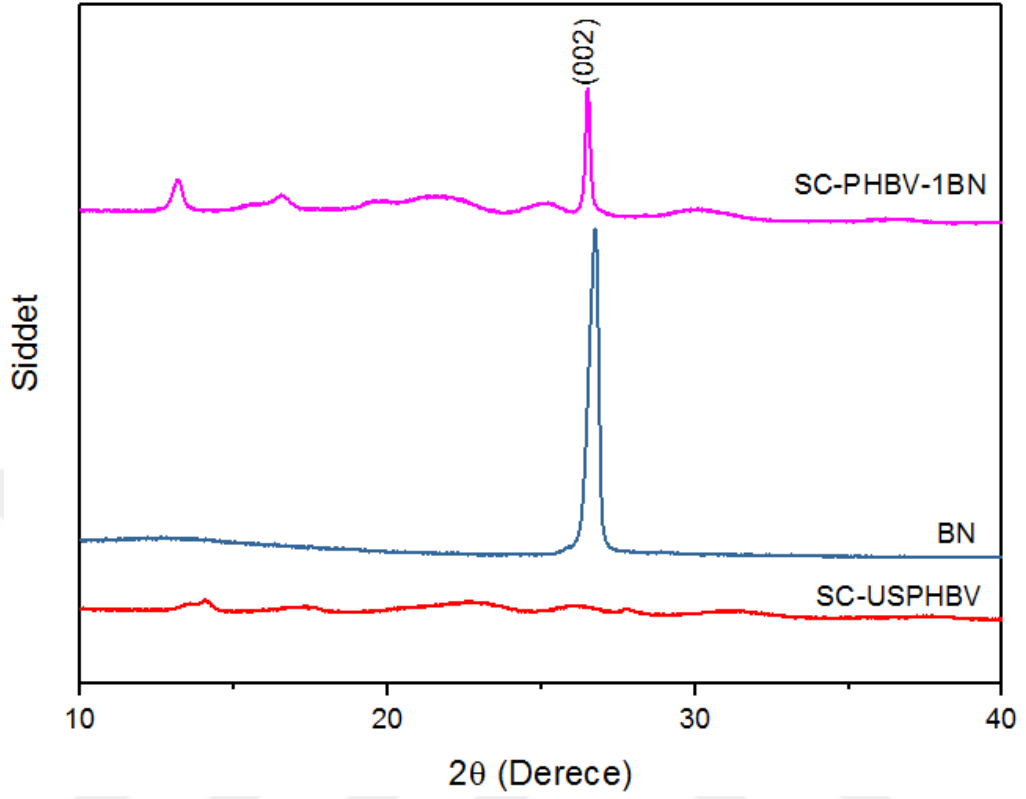
Çözelti döküm yöntemiyle hazırlanan tüm nanokompozitlerin XRD grafiği Şekil 7.21’de verilmiştir. XRD sonuçlarına göre yapıya eklenen BN ile PHBV’ye ait karakteristik 2θ değerlerinin yerleri çok fazla değişim göstermemiş, sadece pik şiddetleri değişmiştir. Bu durum BN katkısının PHBV’nin kristal yapısını değiştirmediğini ancak kristalinitesini etkilediğini göstermektedir.



Şekil 7.21 Çözelti döküm yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin XRD grafiği

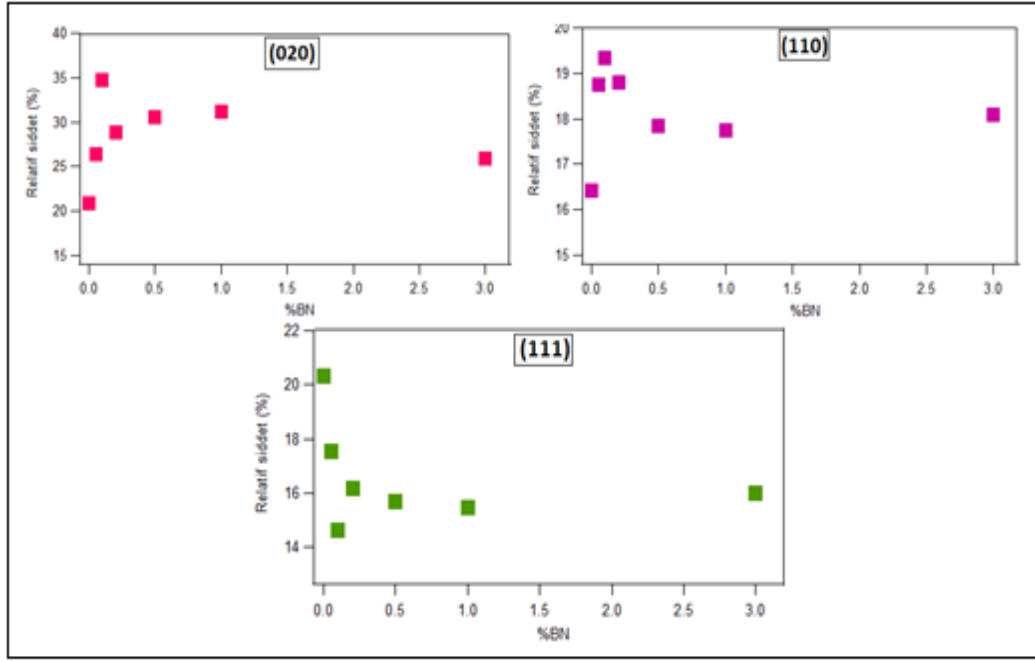
Şekil 7.22’de SC-PHBV-1BN nanokompozitinin BN’ye ait olan (002) pikinin PHBV ve BN eğrileriyle karşılaştırılması verilmiştir. SC-PHBV-1BN numunesinde görüldüğü üzere

polimer matrise eklenen BN, kompozitlerin XRD grafiklerinde net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 7.22 SC-PHBV-1BN nanokompozitinde (002) BN piki

Nanokompozitlerde eklenen BN katkısı ile PHBV'ye ait (020), (110) ve (111) piklerinin yüzde relatif şiddet değerlerinin değişimi Şekil 7.23'te verilmiştir. Burada yüzde relatif şiddet değerleri (020),(110) ve (111) piklerinin şiddetlerinin toplam PHBV piklerinin şiddetine bölünerek bulunmuştur. (020) ve (110) piklerinin yüzde relatif şiddeti %0,1 BN oranına kadar artma eğilimindeyken, (111) piklerinin yüzde relatif şiddeti ise azalma eğilimindedir. (020) ve (110) relatif şiddeti gaz geçirgenlik ve mekanik özellikleri yüksek olan kompozitler için yüksek, (111) relatif şiddeti ise düşük değerlerdedir.



Şekil 7.23 Nanokompozitlerin PHBV'ye ait olan (020), (110) ve (111) piklerinin yüzde relatif şiddet değerlerinin %BN ile değişimi

Bragg denklemi kullanılarak hesaplanan d-boşluk boyutu değerleri Çizelge 7.15'te verilmiştir. Eriyik harmanlama yönteminde olduğu gibi bu yöntemde de d-boşluk değerleri eklenen BN katkısı ile çok fazla değişmemiştir. Bu sebeple PHBV birim hücre yapısının değişmediği söylenebilir. Bu yöntemde eriyik harmanlama yöntemiyle benzer d-boşluk değerleri elde edilmiştir.

Çizelge 7.15 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin d-boşluk boyutu değerleri

Numuneler	d (°A)
SC-USPHBV	5,12
SC-PHBV-0,05BN	4,98
SC-PHBV-0,1BN	5,27
SC-PHBV-0,2BN	5,21
SC-PHBV-0,5BN	5,27
SC-PHBV-1BN	5,13
SC-PHBV-3BN	5,24

Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanan kristal boyutu (D, nm) değerleri Çizelge 7.16’da verilmiştir.

Çizelge 7.16 Çözelti döküm yöntemiyle hazırlanan kompozitlerde PHBV’ye ait (020), (110), (021) ve (111) pikleri için kristal boyutları (D, nm)

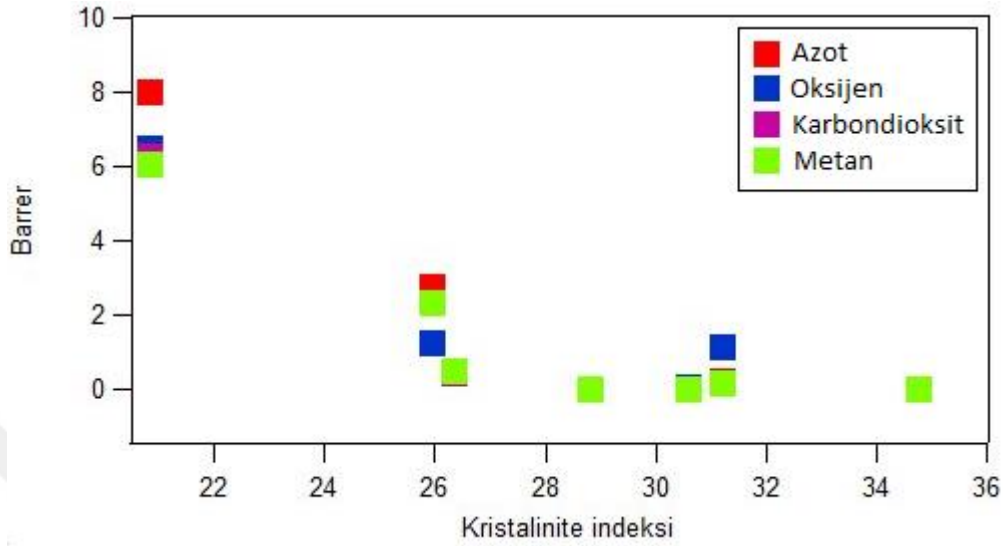
Numune	(020)	(110)	(021)	(111)
SC-USPHBV	5,87	4,19	5,98	1,50
SC-PHBV-0,05BN	21,24	8,31	1,49	2,12
SC-PHBV-0,1BN	25,26	13,50	7,69	2,33
SC-PHBV-0,2BN	18,31	6,08	7,12	2,89
SC-PHBV-0,5BN	19,10	3,17	7,88	2,55
SC-PHBV-1BN	18,93	3,92	9,30	2,25
SC-PHBV-3BN	15,75	7,21	8,65	2,45

Bu çalışmada Çizelge 7.17’de verilen kristalinite indeksi değerleri elde edilen en şiddetli PHBV piki olan (020) üzerinden ($CI_{(020)} = I_{(020)} / I_{\text{toplam}}$) hesaplanmıştır [149]. XRD datasından yapılan hesaplara göre kristalinite indeksi en yüksek nanokompozit SC-PHBV-0,1BN’dır.

Çizelge 7.17 Çözelti döküm yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin XRD datasından hesaplanan kristalinite indeksleri

Numuneler	(020) piki şiddeti	PHBV pikleri toplam şiddeti	Kristalinite indeksi
SC-USPHBV	1920	9216,8	20,83
SC-PHBV-0,05BN	5264	19986,8	26,34
SC-PHBV-0,1BN	5845,8	16817	34,76
SC-PHBV-0,2BN	4201,8	14574,2	28,83
SC-PHBV-0,5BN	4767,7	15583	30,59
SC-PHBV-1BN	6592,7	21129	31,20
SC-PHBV-3BN	3969,6	15299	25,94

Şekil 7.24'te XRD'den hesaplanan kristalinite indeksine karşılık Barrer cinsinden gaz geçirgenlik değerlerinin değişimi gösteren grafik verilmiştir. Buna göre kristalinite indeksi artışı ile gaz geçirgenlik değerlerinin düşme eğiliminde olduğu görülmektedir.



Şekil 7.24 Kristalinite indeksi ile gaz geçirgenlik değerlerinin değişimi

7.3 Nanokompozitlerin FTIR Sonuçları

PHBV/BN nanokompozitlerinin içerdiği fonksiyonel bağları tespit etmek amacıyla FTIR analizi yapılmıştır.

7.3.1 Eriyik Harmanlama Yöntemiyle Hazırlanan Nanokompozitlerin FTIR Sonuçları

Literatür araştırması sonucu elde edilen PHBV ve BN ve OTES'e ait karakteristik FTIR pikleri sırasıyla Çizelge 7.18, 7.19 ve 7.20'te verilmiştir.

Çizelge 7.18 PHBV karakteristik FTIR pikleri

PHBV [150-152]	
Dalgaboyu (cm ⁻¹)	Belirttiği Grup
3000-2800	CH ₃ (C-H) asimetric gerilmesi
2935-2974	CH ₂ (C-H) asimetric gerilmesi
2878	CH ₃ (C-H) simetric gerilmesi
1720	C=O gerilmesi

Çizelge 7.18 PHBV karakteristik FTIR pikleri (devamı)

1380-1453	C– H bükülmesi
1227-1278	CH ₂ sallanması
1054-1278	C–O gerilmesi
1050-1160	C–O–C asimetrik gerilmesi
979	C–C gerilmesi
800-975	C–O–C simetrik gerilmesi

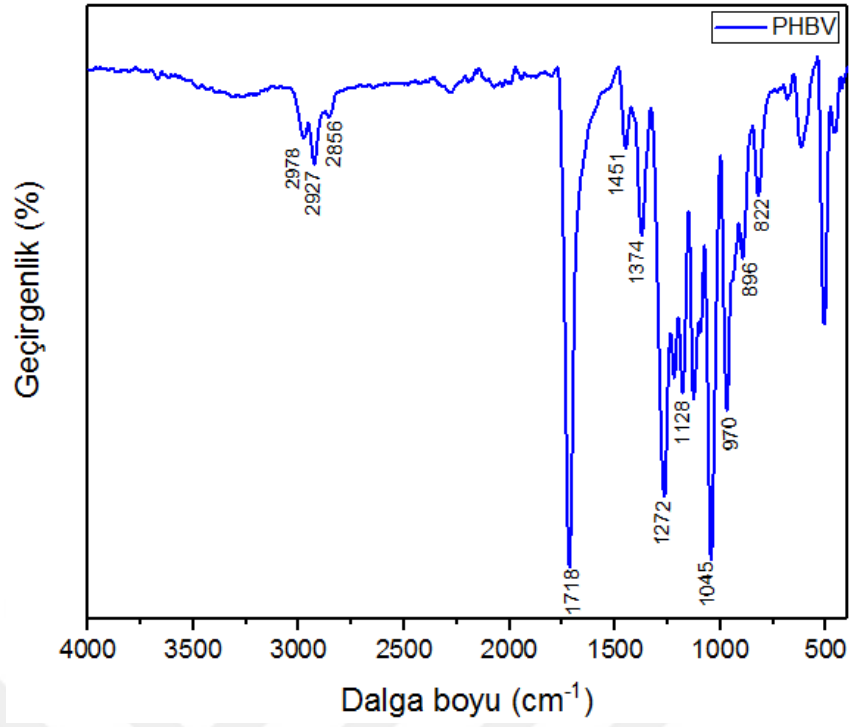
Çizelge 7.19 BN karakteristik FTIR pikleri

BN [153-154]	
Dalgaboyu (cm ⁻¹)	Belirttiği Grup
1375-1387	B-N gerilmesi
760-820	B-N-B bükülmesi

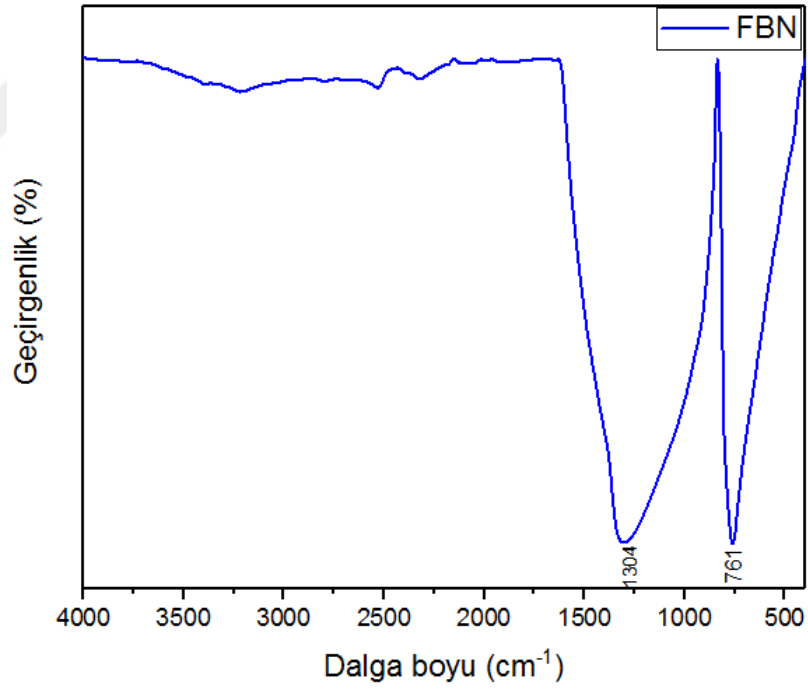
Çizelge 7.20 OTES karakteristik FTIR pikleri

OTES [153-156]	
Dalgaboyu (cm ⁻¹)	Belirttiği Grup
1053-1114	Si-O gerilmesi
2850-3000	CH _n (C-H) gerilmesi

Şekil 7.25'te bu çalışmada üretilen PHBV polimer filme, Şekil 7.26'da bor nitrüre ait FTIR grafiği verilmiştir.



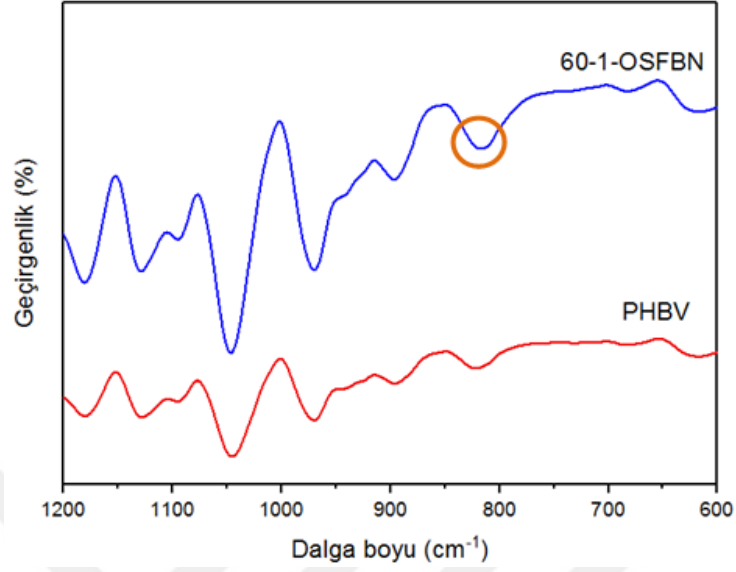
Şekil 7.25 ADmajoris PHBV polimer filmi FTIR pikleri



Şekil 7.26 PHPP325B BN FTIR pikleri

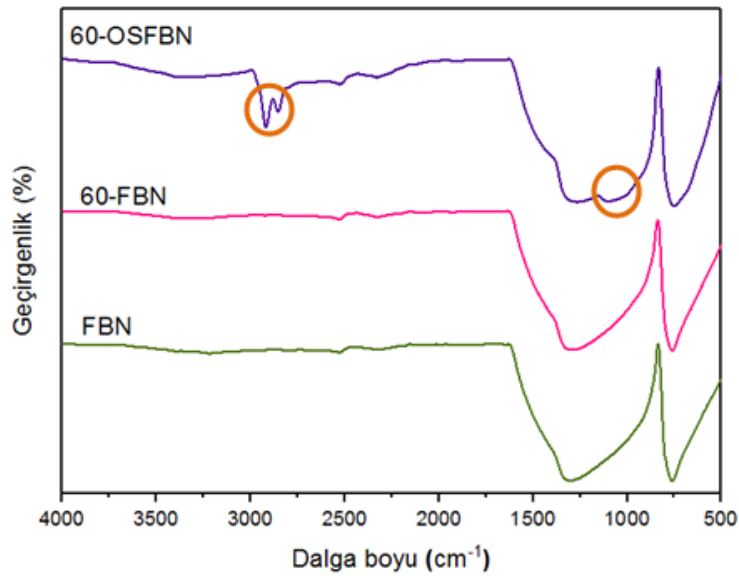
Şekil 7.27’de PHBV ile 60-1-OSFBN FTIR piklerinin karşılaştırılması verilmiştir. Şekilde kompozit pikleri ile boş polimer piklerinin çakıştığı görülmektedir. Ancak %1 BN içerikli

numunede görüldüğü gibi 817 cm^{-1} dalgaboyunda B-N-B bükülmesine ait pikin şiddetinin artışı kompozit içerisinde BN varlığını göstermektedir.



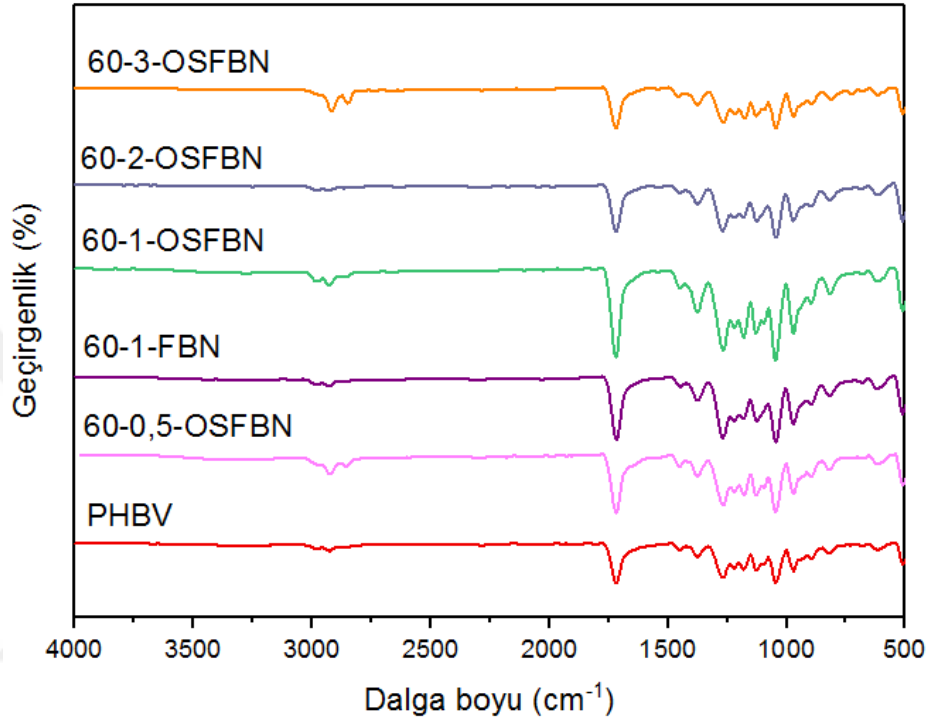
Şekil 7.27 60-1-OSFBN nanokompozitinde BN piki

Şekil 7.28’de BN (FBN), silansız 60 dk ultrasonikasyon uygulanmış BN (60-FBN) ve silanlı 60 dk ultrasonikasyon uygulanmış BN (60-OSFBN) numunelerinin FTIR piklerinin karşılaştırılması verilmiştir. Silan içermeyen FBN ve 60-FBN numuneleri ile karşılaştırıldığında silanlı 60-OSFBN numunesinde $2850\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ve $1053\text{--}1114\text{ cm}^{-1}$ aralıklarındaki silan pikleri net bir biçimde görülmekte ve silanlama işleminin başarılı olduğunu göstermektedir.



Şekil 7.28 60-OSFBN numunesinde silan pikleri

Şekil 7.29’da eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan tüm kompozitlerin FTIR pikleri verilmiştir. Kompozitlerde silan pikleri ile PHBV pikleri çakıştığından dolayı silan pikleri ayrı olarak görülememektedir. Çizelge 7.21’de tüm nanokompozitler için bu çalışmada gözlenen PHBV ve BN pikleri verilmiştir. Piklerin konumlarında büyük değişiklikler gözlenmemiş, sadece bazı piklerin şiddetleri farklılık göstermiştir.



Şekil 7.29 Nanokompozitlerin FTIR pikleri

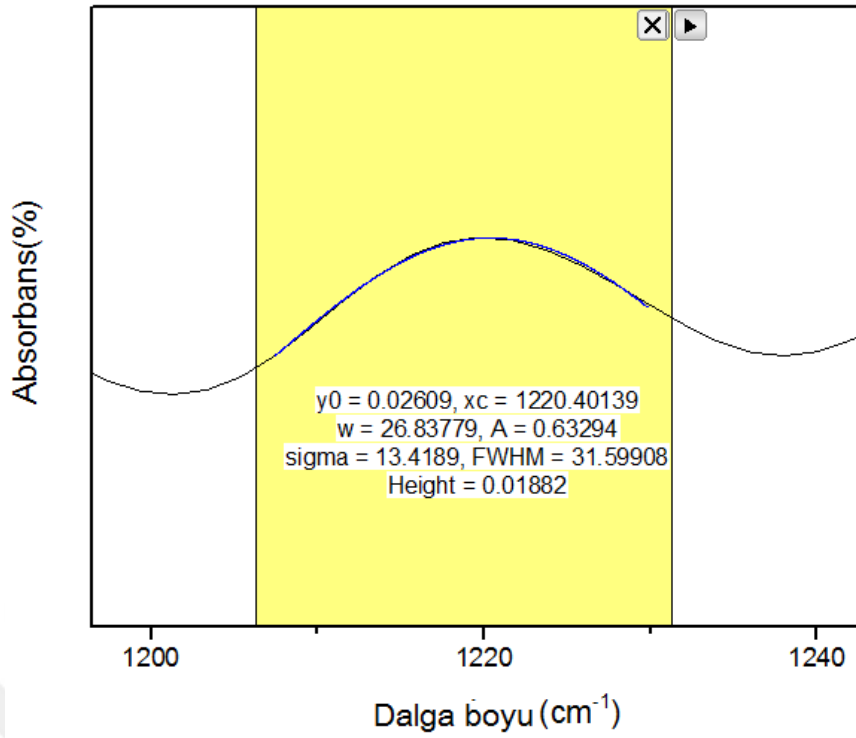
Çizelge 7.21 Eriyik harmanlama nanokompozitleri için çalışmada görülen PHBV ve BN pikleri

Literatür	PHBV	FBN	60-0,5-OSFBN	60-1-FBN	60-1-OSFBN	60-2-OSFBN	60-3-OSFBN
3000-2800 (PHBV)	2978	-	2968	2980	2979	2976	2968
2935-2974 (PHBV)	2827	-	2924	2930	2928	2929	2924
2878 (PHBV)	2856	-	2956	2865	2861	2854	2855
1720 (PHBV)	1718	-	1718	1720	1719	1720	1718
1380-1453 (PHBV)	1451	-	1452	1450	1450	1455	1450
1300-1378 (BN)	-	1304	1374	1374	1375	1374	1375
1227-1278 (PHBV)	1220, 1272	-	1220, 1267	1220, 1267	1219, 1266	1218, 1272	1219, 1266
1050-1160 (PHBV)	1128	-	1128	1128	1129	1130	1128
1054-1278 (PHBV)	1045	-	1046	1046	1047	1048	1045
979 (PHBV)	970	-	970	970	970	966	970
800-975 (PHBV)	896	-	896	896	897	892	895
760-820 (BN)	-	761	820	820	817	811	813

Luo vd. FTIR piklerinin alanlarından kristalinite indeksi hesabı yapmıştır [149]. 1230 cm^{-1} dalga boyu civarındaki pik PHBV'nin C-O bağına ait olan kristalin bölgeyi, 1455 cm^{-1} dalga boyu civarındaki pik ise aynı bağı amorf bölgesini göstermektedir. Bu iki pikin alanlarının oranı kristalinite indeksini vermektedir (Kristalinite indeksi = A_{1230} / A_{1455}) [149]. Bu çalışmada da bu yolla kristalinite indeksi hesaplanmıştır. Çizelge 7.22'de FTIR piklerinin alanlarından hesaplanan kristalinite indeksleri verilmiştir. Young modülü ve çekme gerilimi değerleri en yüksek olan 60-1-OSFBN nanokompoziti için en yüksek kristalinite indeksi elde edilmiş, %1 içerikten sonra bu değer düşüş göstermiştir. Aynı zamanda XRD ve DSC analizlerinden yapılan hesaplamalara göre de hazırlanan nanokompozitler içinde en kristalin olanı mekanik özellikleri en yüksek olan 60-1-OSFBN'dir. Kristalinite indeksi hesabı için pik alanının hesaplanmasını gösteren grafik Şekil 7.30'da verilmiştir.

Çizelge 7.22 FTIR piklerinin alanlarından hesaplanan kristalinite indeksleri

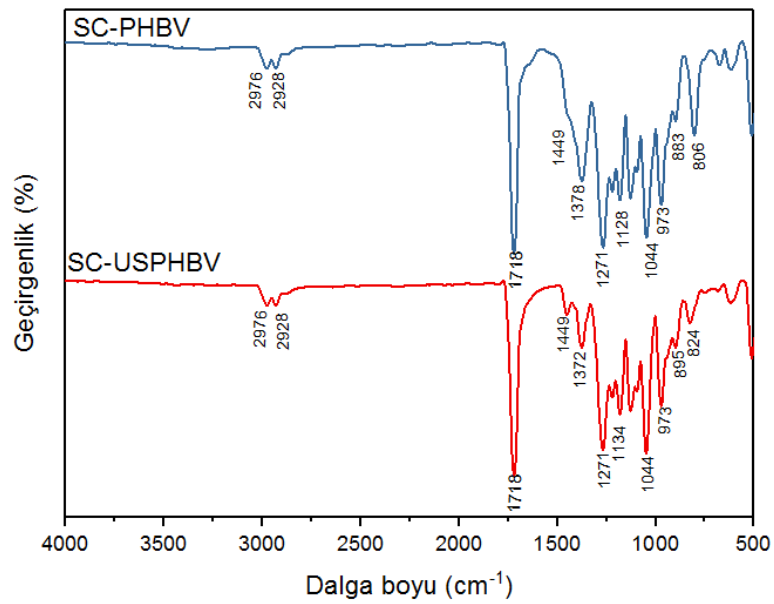
Numuneler	A_{1230}	A_{1455}	Kristalinite indeksi
PHBV	0,358	1,091	32,79
60-0.5-OSFBN	0,985	1,602	61,47
60-1-FBN	0,633	1,455	43,49
60-1-OSFBN	0,808	1,253	64,50
60-2-OSFBN	0,724	2,146	33,74
60-3-OSFBN	0,534	1,143	46,66



Şekil 7.30 Kristalinite indeksi hesabı için pik alanının hesabı

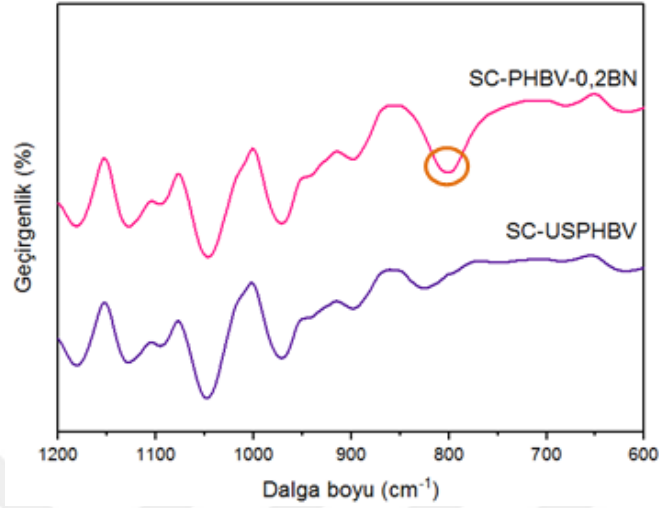
7.3.2 Çözelti Döküm Yöntemiyle Hazırlanan Nanokompozitlerin FTIR Sonuçları

Hazırlanan US uygulanmış ve US uygulanmamış PHBV filmlerin FTIR grafiği Şekil 7.31’de verilmiştir. İki numunenin piklerinde çok belirgin farklılıklar görülmemiştir.



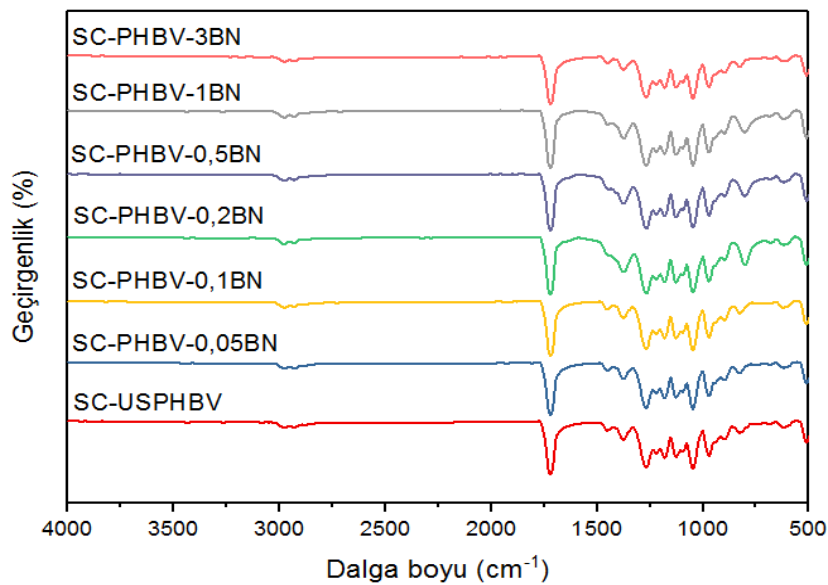
Şekil 7.31 SC-PHBV ve SC-USPHBV FTIR grafiği

Şekil 7.32’de SC-PHBV ile SC-PHBV-0,2BN FTIR piklerinin karşılaştırılması verilmiştir. %0,2 BN içerikli numunede 804 cm^{-1} dalga boyunda BN piki görülmektedir. Bu durum kompozit içerisinde BN varlığını göstermektedir.



Şekil 7.32 SC-PHBV-0,2BN nanokompozitinde BN piki

Çözelti döküm yöntemiyle hazırlanan tüm nanokompozitlerin FTIR grafiklerinin verildiği Şekil 7.33’te ve tüm nanokompozitler için bu çalışmada gözlenen PHBV ve BN piklerinin verildiği Çizelge 7.23’te görüldüğü üzere kompozitlerde piklerin konumlarında bir değişiklik gözlenmemiştir. Eriyik harmanlama yöntemiyle ve çözelti döküm yöntemiyle üretilen nanokompozitlerde PHBV ve BN pikleri Çizelge 7.21 ve 7.23’te verildiği gibi çok farklılık göstermemiştir.



Şekil 7.33 Çözelti döküm yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin FTIR grafikleri

Çizelge 7.23 Çözelti döküm nanokompozitleri için çalışmada görülen PHBV ve BN pikleri

Literatür	SC-USPHBV	FBN	SC-PHBV-0,05BN	SC-PHBV-0,1BN	SC-PHBV-0,2BN	SC-PHBV-0,5BN	SC-PHBV-1BN	SC-PHBV-3BN
3000-2800 (PHBV)	2976	-	2976	2983	2983	2976	2983	2976
2935-2974 (PHBV)	2928	-	2929	2929	2929	2929	2929	2929
2878 (PHBV)	2874	-	2874	2874	2868	2874	2882	2882
1720 (PHBV)	1718	-	1720	1720	1720	1721	1720	1721
1380-1453 (PHBV)	1449	-	1454	1455	1448	1449	1455	1449
1300-1378 (BN)	-	1304	1374	1374	1374	1374	1380	1375
1227-1278 (PHBV)	1219, 1271	-	1220, 1272	1220, 1272	1220, 1272	1220, 1272	1220, 1272	1220, 1272
1050-1160 (PHBV)	1134	-	1130	1130	1130	1130	1130	1130
1054-1278 (PHBV)	1044	-	1041	1042	1042	1055	1042	1048
979 (PHBV)	973	-	980	980	974	974	967	974
800-975 (PHBV)	895	-	898	899	892	899	898	898
760-804 (BN)	-	761	817	824	804	804	804	824

7.4 Nanokompozitlerin TGA Sonuçları

Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin termal stabilite değerlerinin değişimini gözlemek amacıyla termogravimetrik analiz yapılmıştır.

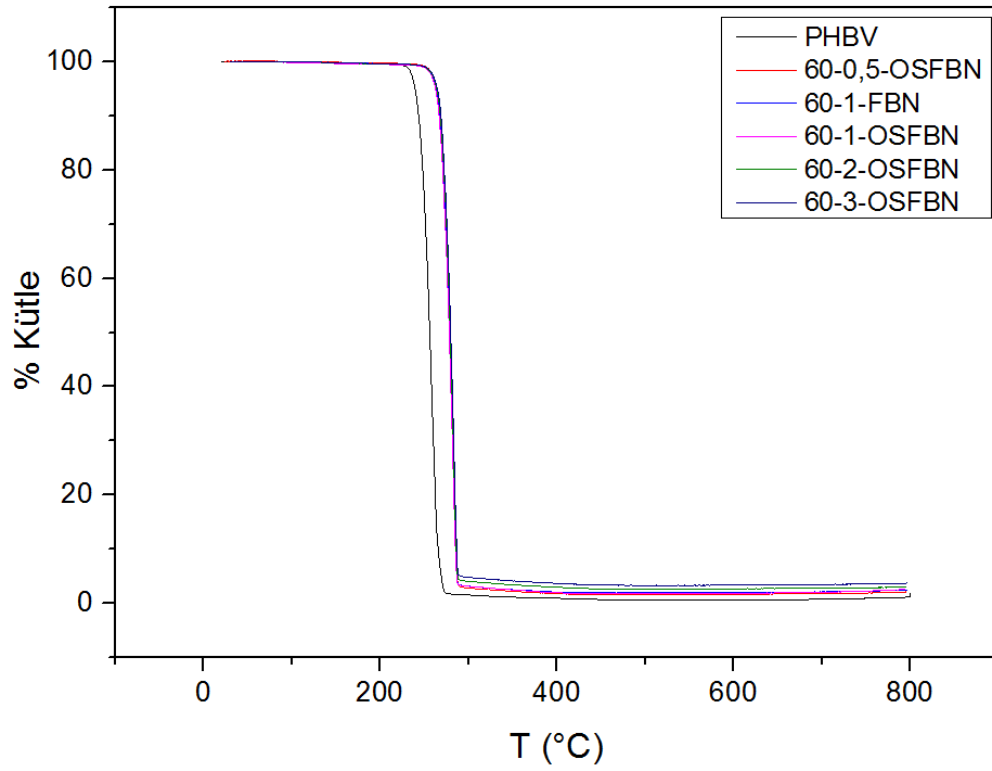
Çizelge 7.24'te nanokompozitlerin TGA sonuçları verilmiştir. Artan BN katkısı ile T_i , T_{10} , T_{50} , T_{maks} sıcaklıklarının artışı nanokompozitlerin termal kararlılığının arttığını göstermektedir. 60-3-OSFBN numunesinde en yüksek ile T_i , T_{10} , T_{50} , T_{maks} sıcaklıkları elde edilmiştir. 60-3-OSFBN, BN katkısız polimer matris ile karşılaştırıldığında T_i , T_{10} , T_{50} , T_{maks} sıcaklıkları sırasıyla 19 °C, 26,67 °C, 24,07 °C , 19,09 °C artış göstermiştir. 60-1-BN ve 60-1-OSFBN karşılaştırıldığında termal stabilite değerine silanlamanın çok büyük bir etkisi olmadığı görülmüştür. Katı kalıntı değerleri artan BN içeriği ile nanokompozitin içerdiği inorganik madde miktarı arttığı için artış göstermiştir. Şekil 7.34'te nanokompozitlerin termogravimetrik analizine ait termogram verilmiştir.

Çizelge 7.24 Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin TGA sonuçları

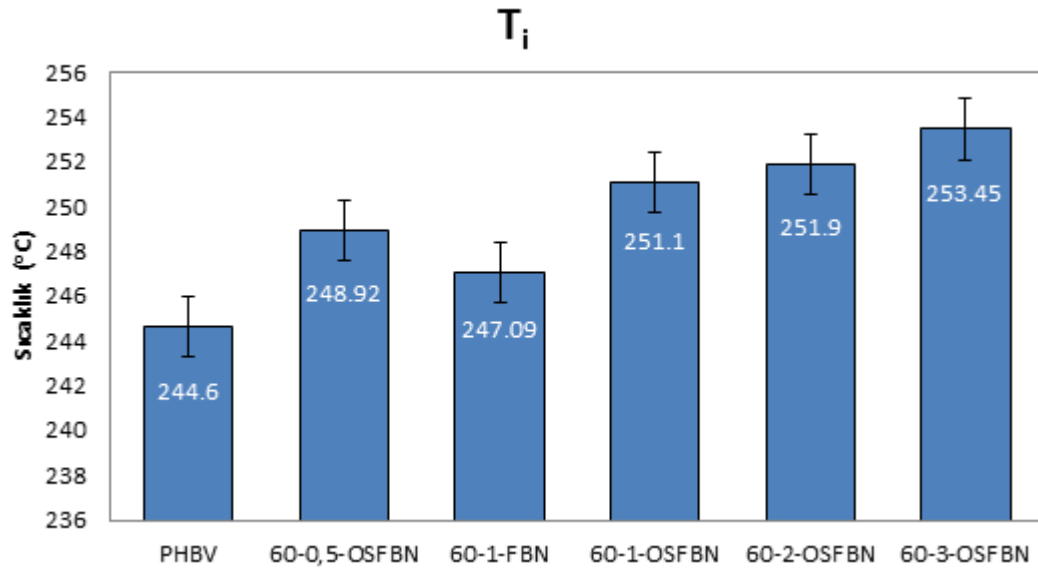
Numune	T_i (°C)	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	T_{maks} (°C)	Katı Kalıntı (%)
PHBV	234,45	243,50	256,04	275,08	1,81
60-0,5-OSFBN	248,92	269,00	279,45	289,44	2,17
60-1-FBN	247,09	268,18	278,92	289,54	2,53
60-1-OSFBN	251,10	267,82	278,37	289,90	2,62
60-2-OSFBN	251,90	269,40	279,50	291,06	3,06
60-3-OSFBN	253,45	270,17	280,11	294,17	3,75

Lai ve arkadaşları çok katmanlı karbon nanotüp/PHBV kompozitlerinin termal özellikleri üzerine çalışmıştır [157]. TG eğrisinde nanokompozit bozunma sıcaklığının katkısız polimere göre 16°C yüksek olduğu gözlenmiştir. Termal stabilitenin arttığını gösteren bu durum karbon nanotüplerin nanodağılımı ile ilişkilendirilmiştir [157]. Bu çalışmada da nano boyuttaki BN katkısı ile bozunma sıcaklıkları artmıştır. Ayrıca Şekil 7.35'te görüldüğü gibi termal bozunmanın başladığı T_i sıcaklığının katkı maddesi ile artışı, daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir bir malzeme elde edilmesi anlamına gelmektedir.

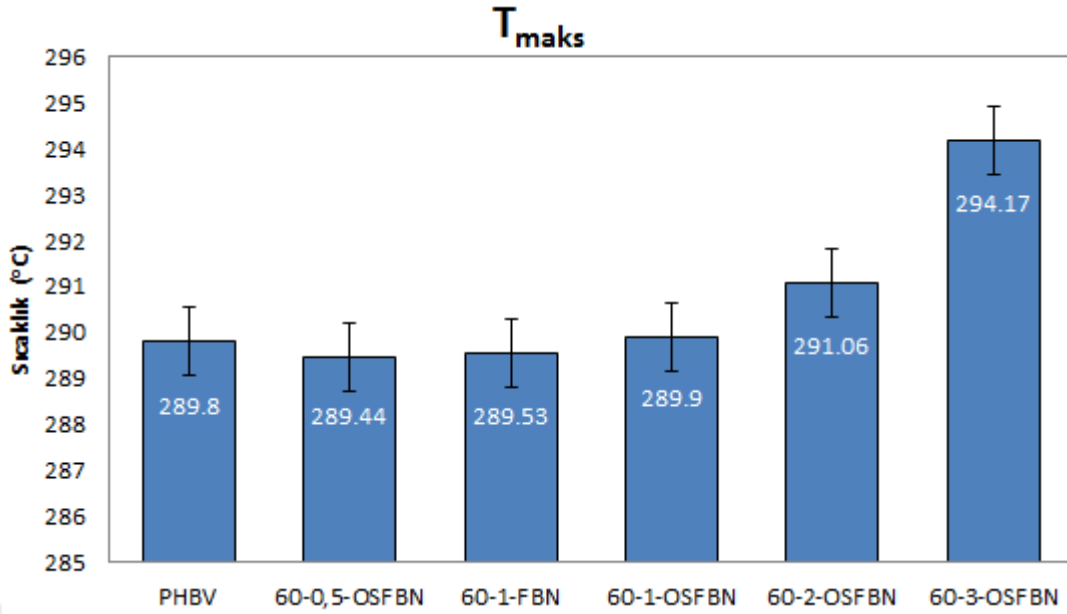
Şekil 7.36'da verilen T_{maks} grafiği gözönüne alındığında artan BN içeriği ile yükseliş gösterdiği görülmektedir.



Şekil 7.34 Nanokompozitlerin TG analizi termogramı



Şekil 7.35 Nanokompozitlerin T_i değerleri



Şekil 7.36 Nanokompozitlerin Tmaks değerleri

Lozano ve arkadaşlarının polipropilen/karbonnanofiber kompozitlerinin termal davranışları üzerine yaptıkları çalışmada artan katkı miktarı ile bozunma sıcaklıkları artış göstermiştir [158]. Bu durum karbonnanofiberlerin polimer makromoleküllerinin hareketliliğini kısıtlaması ile açıklanmıştır. Nanoboyuttaki katkı maddesi kompozitler içerisinde kısıtlı bölgeler oluşturarak C-C bağında termal uyarılmayla tetiklenen gerilim düşüşüne sebep olmaktadır. Bu sebeple polimerin termal stabilitesi artmaktadır [158]. Bu çalışmada da nanoboyutta kullanılan BN katkı maddesi bozunma sıcaklıklarını arttırmış, termal stabiliteyi iyileştirici yönde etki göstermiştir.

Genel olarak bakıldığında inorganik ve termal stabilitesi yüksek bir malzeme olan, nanokompozitler içerisinde iyi dağılım gösteren BN, kütlece %3 oranına kadar kompozitlerin termal stabilitesini iyileştirmiş, bozunma sıcaklıklarını arttırmıştır.

7.5 Nanokompozitlerin DSC Sonuçları

Hazırlanan nanokompozitlerin termal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla DSC analizleri yapılmıştır. DSC analizi ile numunelerin erime sıcaklıkları ve entalpileri ile kristalizasyon sıcaklıkları ve entalpileri saptanmış, (7.1) numaralı denklem ile kristaliniteleri (%) hesaplanmıştır.

$$X_c = \left[\frac{\Delta H_f}{W_{PHBV} \cdot \Delta H_f^{ref}} \right] \cdot 100 \quad (7.1)$$

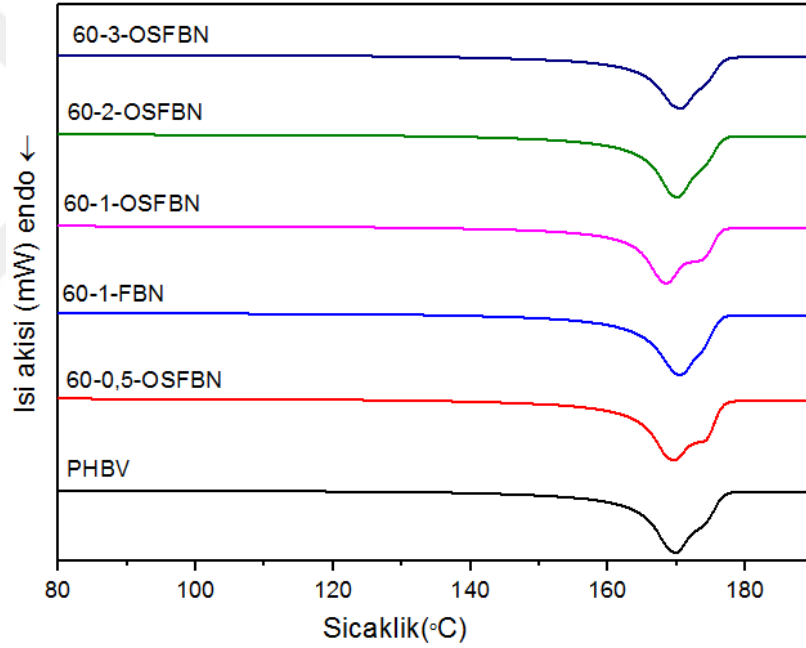
ΔH_f = Nanokompozitin füzyon (oluşum) entalpisi

W_{PHBV} = Nanokompozitteki PHBV'nin kütle kesri

ΔH_f^{ref} = %100 kristalin PHBV'nin füzyon entalpisi, 146 J.g^{-1} [159].

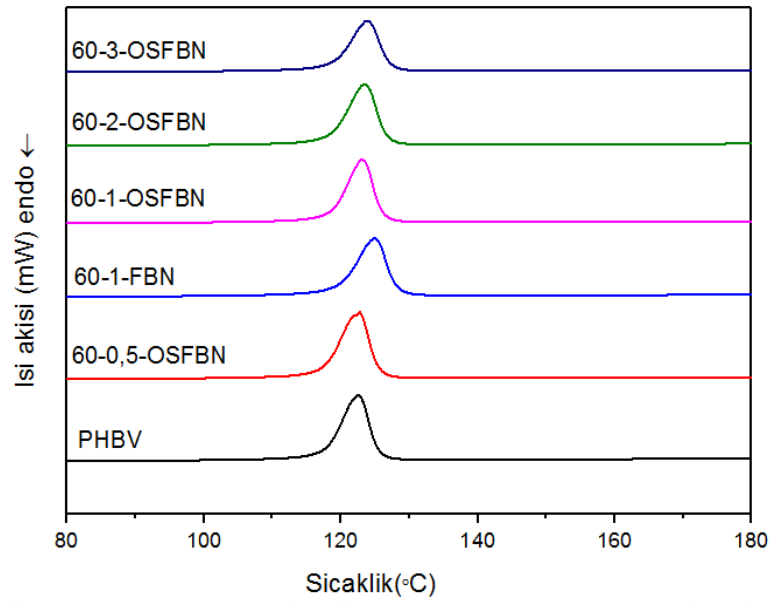
7.5.1 Eriyik Harmanlama Yöntemiyle Hazırlanan Nanokompozitlerin DSC Sonuçları

Hazırlanan nanokompozitlerin termal özelliklerinin belirlenmesi için numuneler ısıtma-soğutma-ısıtma olacak şekilde 3 adımda analiz edilmiştir. 0°C 'den 200°C 'ye ısıtma şeklinde olan birinci ısıtma adımı Şekil 7.37'de verilmiştir.



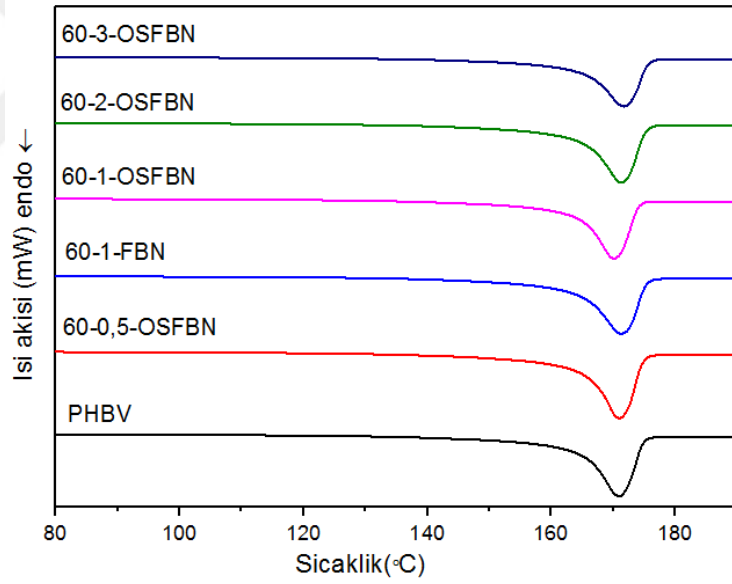
Şekil 7.37 Nanokompozitlerin 1. Isıtma grafiği

200°C 'den 0°C 'ye soğutma şeklinde olan soğutma adımı Şekil 7.38'de verilmiştir.



Şekil 7.38 Nanokompozitlerin soğutma grafiği

0 °C'den 200 °C'ye ısıtma şeklinde olan ikinci ısıtma adımı Şekil 7.39'da verilmiştir.



Şekil 7.39 Nanokompozitlerin 2. ısıtma grafiği

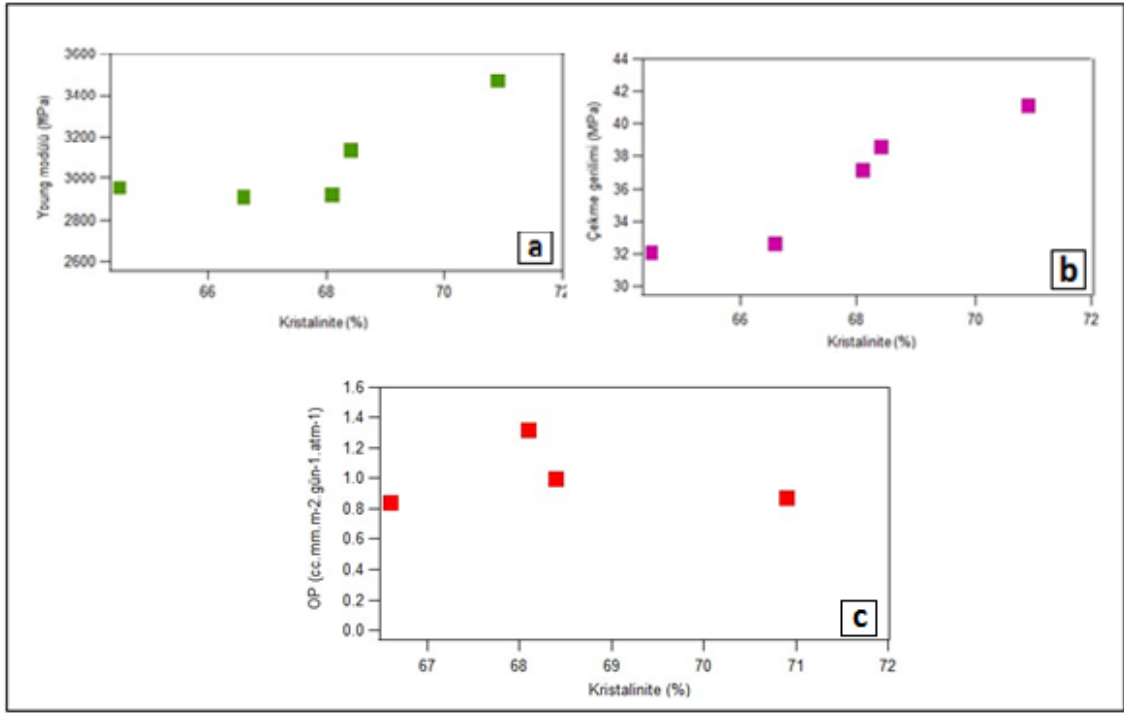
Birinci ve ikinci ısıtma için erime sıcaklıkları katkısız polimer matris ile benzer değerlerde kalmış ancak silanli %1 BN içeriğine kadar elde edilen ikinci erime entalpileri artış göstermiştir. Hassaini vd. un haline getirilmiş zeytin kabuğunu (OHF) dolgu maddesi olarak kullandıkları PHBV/OHF nanokompozitleri üretmiştir [160]. Nanokompozitlerin DSC analizinde OHF katkısıyla nanokompozitlerin erime sıcaklıklarının değişmediği ancak erime entalpisinin arttığı görülmüştür. Bu durum

eklenen OHF katkısının PHBV kristalizasyonunu destekleyen bir çekirdeklendirme ajanı olduğunu göstermektedir [160]. Bu çalışmada da ikinci erime entalpilerinin artışı BN'nin PHBV'nin kristalizasyonunu desteklediğini göstermektedir. Ancak %1 BN içeriğinden sonra kompozit içerisinde oluşmaya başlayan BN aglomerasyonunun bu etkiyi ortadan kaldırmış olabileceği düşünülmektedir.

İkinci erime entalpilerinden yola çıkılarak (7.1) nolu denklemle kristalinite hesaplaması yapılmıştır. Kristalinite artışı malzemeyi daha tok ve dayanıklı hale getirdiği için Young modülü ve çekme gerilimi yükselir. Yapı içinde kristalin bölgelerin artışı gaz geçirgenliğini düşürür [36]. Çizelge 7.25'te hesaplanan yüzde kristaliniteler, erime ve kristalizasyon sıcaklıkları verilmiştir. Bu çalışmada DSC analizinden elde edilen sonuçlara göre en yüksek kristaliniteye sahip nanokompozit 60-1-OSFBN'dir. Bu nanokompozit tüm hazırlanan nanokompozitler arasında en yüksek Young modülü, çekme gerilimi ve düşük bir OP değerine sahiptir. Gaz bariyer özellikleri birbirine yakın ve olan %1 ve %2 silanlı BN içeren nanokompozitler için burada hesaplanan kristalinite değerleri farklıdır. Bu durum BN içeriği %2 olan nanokompozitte aglomerasyon oluşmaya başlamasından kaynaklanabilir. Şekil 7.40'ta DSC verilerinden hesaplanan kristalinite (%) değerleri ile değişen OP, Young modülü ve çekme gerilimi değerleri verilmiştir.

Çizelge 7.25 Nanokompozitlerin DSC sonuçları

Numune	Birinci Isıtma				Soğutma		İkinci Isıtma		
	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	ΔH _{m1} (J/g)	X _c (%)	T _{c1} (°C)	ΔH _c (J/g)	T _{m1} (°C)	ΔH _{m2} (J/g)	X _c (%)
PHBV	170,0	173,0	88,0	60,3	122,0	86,4	171,0	99,5	68,1
60-0,5-OSFBN	169,5	174,5	86,5	59,5	123,0	89,0	171,0	99,3	68,4
60-1-FBN	170,5	-	87,3	60,4	125,0	89,0	171,0	100,1	69,2
60-1-OSFBN	168,7	173,0	88,6	61,3	122,0	90,0	168,9	102,4	70,9
60-2-OSFBN	170,0	-	84,8	59,3	123,5	84,0	171,5	95,3	66,6
60-3-OSFBN	170,5	-	82	57,9	124,0	81,2	172,0	91,3	64,5



Şekil 7.40 (a) Young modülü, (b) Çekme gerilmesi, (c) OP değerlerinin yüzde kristaliniteye göre değişimi

Çizelge 7.26'da eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan tüm kompozitler için XRD ve FTIR'dan hesaplanan kristalinite indeksleri ve DSC'den hesaplanan kristalinite (%) değerleri verilmiştir. Silanlı kompozitler ele alındığında, %1 içeriğe kadar kristalinite değerlerinin arttığı, daha sonrasında bu değerlerin düştüğü görülmektedir. Bu düşüş kompozit içerisinde BN aglomerasyonundan kaynaklanabilir. Tüm analizlerden hesaplanan kristalinite indeksi ve kristalinite değerlerine göre en kristalin nanokompozit, en yüksek mekanik özelliklerine sahip olan 60-1-OSFBN'dir. Bu nanokompozitin OP değeri de düşüktür. Kristalinite üzerine silanın etkisi ise silansız ve silanlı %1 BN içeren kompozitlerin karşılaştırılması ile yapılabilir. XRD, FTIR ve DSC verileriyle hesaplanan kristalinite değerlerine göre silan, üretilen nanokompozitlerde kristalizasyonu arttırıcı yönde etki göstermiştir.

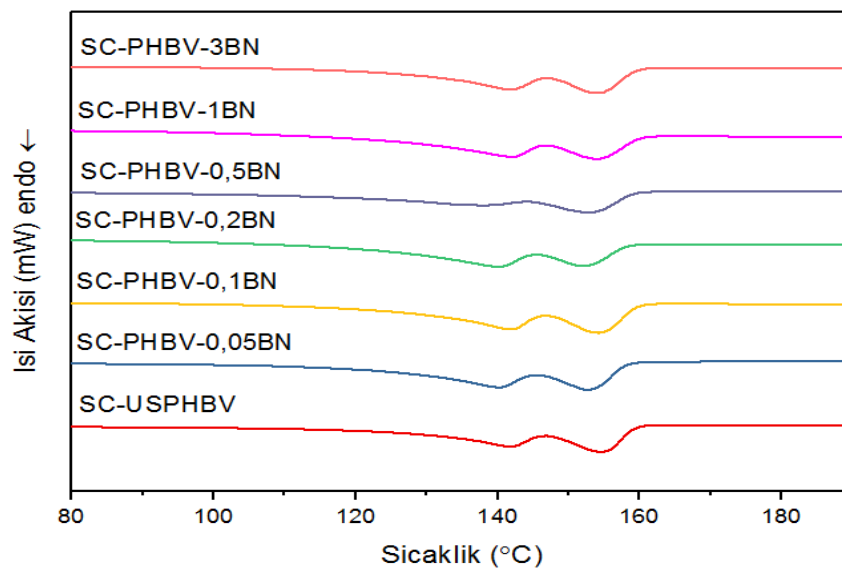
Çizelge 7.26 Nanokompozitlerin XRD, FTIR ve DSC'den hesaplanan kristalinite ve kristalinite indeksleri

Numune	XRD	FTIR	DSC
PHBV	37,4	32,8	68,1
60-0,5-OSFBN	56,9	61,5	68,4
60-1-FBN	42,6	43,5	69,2
60-1-OSFBN	62,6	64,5	70,9
60-2-OSFBN	60,5	33,7	66,6
60-3-OSFBN	55,9	46,7	64,5

7.5.2 Çözelti Döküm Yöntemiyle Hazırlanan Nanokompozitlerin DSC Sonuçları

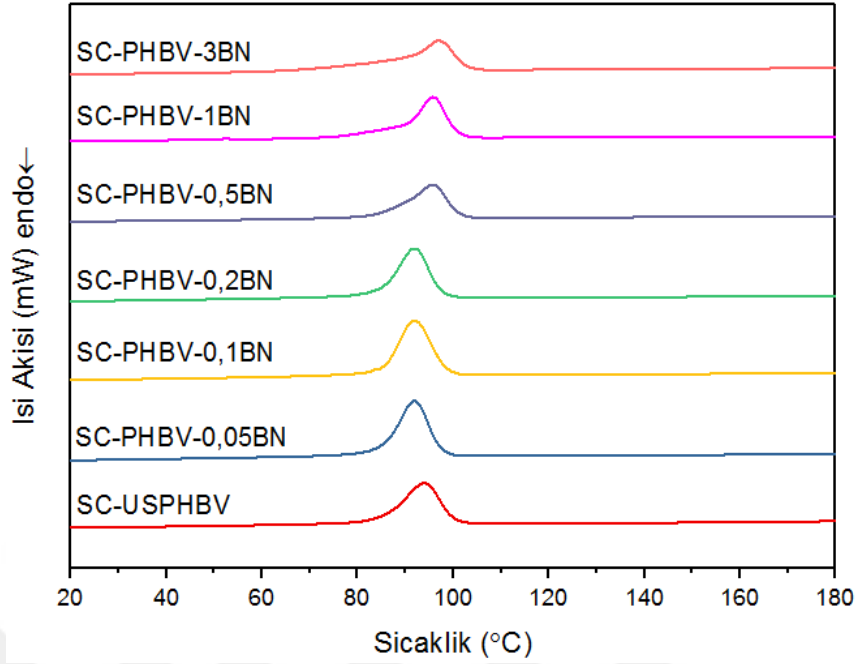
Çözelti döküm yöntemiyle hazırlanan nanokompozitler termal özelliklerinin belirlenmesi için eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan numunelerle aynı şekilde ısıtma-soğutma-ısıtma şeklinde 3 adımda analiz edilmiştir.

Şekil 7.41'de birinci ısıtma grafiği verilmiştir. Birinci ısıtma termal geçişi silme amaçlı yapılmıştır. Birinci ısıtmada PHBV ve tüm kompozitler için iki erime piki görülmüş, erime sıcaklıklarında önemli bir değişim gözlenmemiştir. Çizelge 7.27'de de görüldüğü üzere %0,2 BN katkısına kadar erime entalpileri artış göstermiştir.



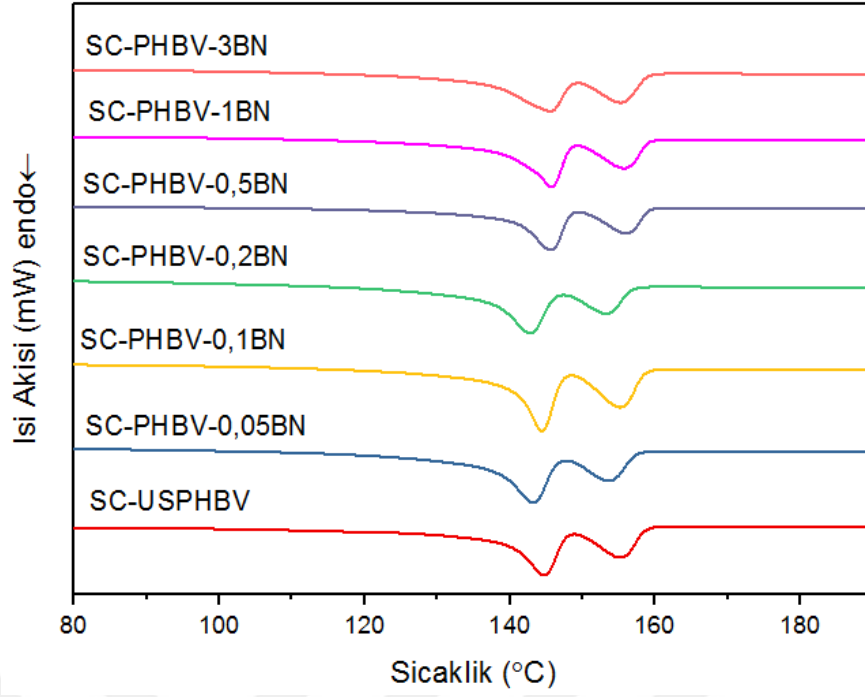
Şekil 7.41 Nanokompozitlerin 1. Isıtma grafiği

Şekil 7.42’de soğutma grafiği verilmiştir.



Şekil 7.42 Nanokompozitlerin soğutma grafiği

Şekil 7.43’te ikinci ısıtma grafiği verilmiştir. İkinci ısıtmada yine PHBV ve tüm kompozitler için iki erime piki görülmüştür. Ten ve arkadaşları yaptıkları çalışmada selüloz nanolif katkılı PHBV nanokompozitlerinin üretimini ve karakterizasyonunu gerçekleştirmiştir [106]. DSC analizinde birinci ve ikinci ısıtmada ikili erime piki görülmüştür. Bu durum erime-rekristalizasyon-erime sürecini göstermektedir. Bu süreçte ince lamel yapıda ve düzgün olmayan kristaller düşük sıcaklıkta erir ve daha düzgün bir yapıda olacak şekilde tekrar kristallenir. Tekrar kristallenen bu yapılar daha yüksek sıcaklıkta erir [106]. Bu çalışmada da bu yöntemle üretilen nanokompozitler için gözlenen ikili erime piklerinin sebebi erime-rekristalizasyon-erime sürecinin gerçekleşmesinden kaynaklı olabilir. Tüm kompozitlerde erime sıcaklıklarında önemli bir değişim gözlenmezken %0,2 BN katkısına kadar elde edilen erime entalpileri artış göstermiştir. İkinci erime entalpilerinden yola çıkılarak (7.1) nolu denklemle kristalinite hesaplaması yapılmıştır. Kristalinite artışı malzemeyi daha dayanıklı, tok ve gaz molekülleri gibi küçük moleküllere karşı geçirmez hale getirir. Bu çalışmada en düşük oksijen geçirgenliği ve en yüksek saklama modülüne sahip olan SC-PHBV-0,2BN nanokompozitinin kristalinitesi en yüksektir. Çizelge 7.32’de hesaplanan yüzde kristaliniteler verilmiştir.



Şekil 7.43 Nanokompozitlerin ikinci ısıtma grafiği

Çizelge 7.27 Nanokompozitlerin DSC sonuçları

Numune	Birinci Isıtma				Soğutma		İkinci Isıtma			
	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_{m1} (j/g)	X_c (%)	T_{c1} (°C)	ΔH_c (j/g)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_{m2} (j/g)	X_c (%)
SC-USPHBV	142,0	154,0	55,6	38,1	94,0	54,9	144,8	155,6	56,7	38,8
SC-PHBV	141,5	155,0	59,8	41,0	95,0	49,0	145,6	156,0	58,5	40,1
SC-PHBV-0,05BN	139,9	152,7	59,9	41,2	91,9	54,3	143,3	153,8	63,6	43,8
SC-PHBV-0,1BN	141,5	154,0	62,1	42,6	92,0	57,0	144,4	155,3	67,0	45,9
SC-PHBV-0,2BN	140,1	152,3	63,5	43,6	91,9	54,5	142,8	153,1	67,6	46,4
SC-PHBV-0,5BN	137,0	153,0	61,3	42,2	96,0	46,0	145,6	156,0	58,2	40,1
SC-PHBV-1BN	142,0	154,0	57,6	39,9	96,0	54,0	145,8	156,0	58,7	40,6
SC-PHBV-3BN	138,5	154,0	59,2	41,8	90,0	47,0	144,7	156,0	59,0	41,7

Çizelge 7.28’de çözelti döküm yöntemiyle hazırlanan tüm kompozitler için XRD’den hesaplanan kristalinite indeksleri ve DSC’den hesaplanan kristalinite (%) değerleri verilmiştir. Çözelti döküm yönteminde FTIR analizi sonuçlarından kristalinite hesabı yapılamamıştır. Buna göre gaz geçirgenlik ve mekanik özellikleri en iyi numuneler olan SC-PHBV-0,1BN ve SC-PHBV-0,2BN nanokompozitlerinin DSC datasından elde edilen kristaliniteleri en yüksek değerlere sahip iken XRD datasında SC-PHBV-0,2BN nanokompozitinin kristalinite indeksi beklendiği kadar yüksek çıkmamıştır.

Çizelge 7.28 Nanokompozitlerin XRD, FTIR ve DSC’den hesaplanan kristalinite ve kristalinite indeksleri

Numune	XRD	DSC
SC-USPHBV	20,8	38,8
SC-PHBV-0,05BN	26,3	43,8
SC-PHBV-0,1BN	34,8	45,9
SC-PHBV-0,2BN	28,8	46,4
SC-PHBV-0,5BN	30,6	40,1
SC-PHBV-1BN	31,2	40,6
SC-PHBV-3BN	25,9	41,7

7.6 Nanokompozitlerin Mekanik Analiz Sonuçları

Üretilen kompozitlerin malzeme özelliklerini tayin etmek amacıyla mekanik analiz yapılmıştır.

7.6.1 Eriyik Harmanlama Yöntemiyle Hazırlanan Nanokompozitlerin Mekanik Analiz Sonuçları

PHBV’ye farklı oranlarda BN katkısının ve silanizasyon işleminin mekanik özellikler üzerine etkisini araştırmak amacıyla çekme testi yapılmıştır. Test öncesinde numuneler 48 saat 50°C’lik havalandırılmalı fırında, ardından 5 saat desikatörde bekletilerek şartlandırıldıktan sonra analiz edilmiştir. Çizelge 7.27’de hazırlanan numunelere ait mekanik analiz sonuçları verilmiştir.

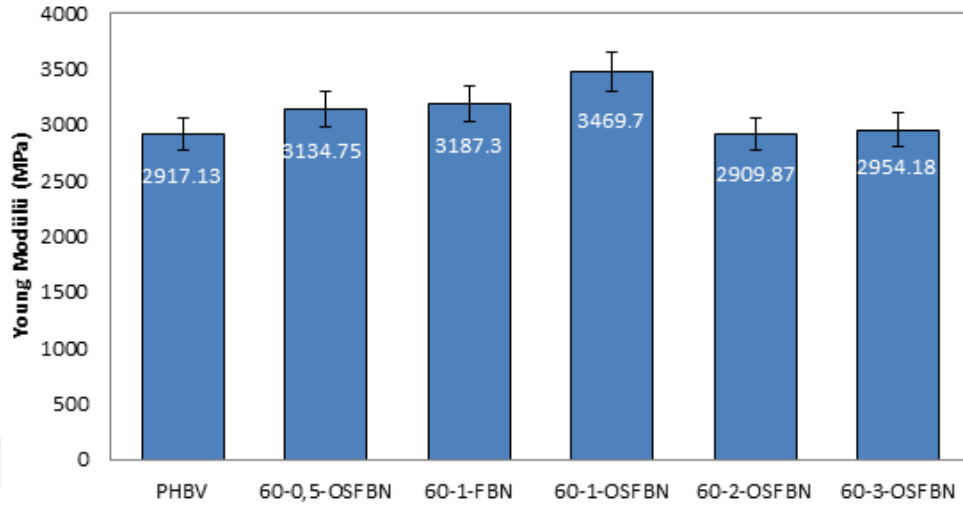
Çizelge 7.27 Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin mekanik analiz sonuçları

Numune	Maksimum Kuvvet (N)	Maks Kopma Uzaması (mm)	Kopma uzaması (mm/mm) (%)	Maks Çekme Gerilimi (MPa)	Young Modülü (MPa)
PHBV	406,03±25,15	1,26±0,16	2,10±0,26	37,16±2,99	2917,13±127,68
60-0,5-OSFBN	413,20±11,46	1,16±0,06	1,93±0,10	38,57±0,65	3134,75±63,31
İşlemsiz-1-FBN	379,75±4,06	1,18±0,10	1,97±0,17	34,81±0,54	2918,41±77,33
60-1-FBN	428,72±15,00	1,10±0,15	1,83±0,20	39,25±1,37	3187,30±88,74
60-1-OSFBN	410,02±6,55	1,09±0,06	1,82±0,11	41,12±0,92	3469,70±148,43
60-2-OSFBN	359,59±2,96	0,90±0,05	1,50±0,08	32,63±0,33	2909,87±111,59
60-3-OSFBN	348,67±17,75	0,97±0,11	1,61±0,18	32,05±1,74	2954,18±165,28

Sılanlı BN içeren kompozitlerin mekanik analiz sonuçları incelendiğinde en yüksek çekme gerilimi ve Young modülüne sahip kompozitin 60-1-OSFBN olduğu görülmektedir. Kompozitlerin Young modülü grafikleri Şekil 7.44'te verilmiştir. Katkısız PHBV ile karşılaştırıldığında 60-1-OSFBN'nin Young modülü yaklaşık 553 MPa'lık (%19) bir artış göstermiştir. Bu durum XRD, FTIR ve DSC sonuçlarıyla da örtüşmekte olup malzemenin kristalinitesinin ve rijitliğinin yükseldiğini, esnekliğinin düştüğünü göstermektedir. Kopma uzaması ve yüzde kopma uzaması değerlerine bakıldığında da eklenen BN katkısı ile malzemenin uzama değerlerinin yani esnekliğinin düştüğü görülmektedir.

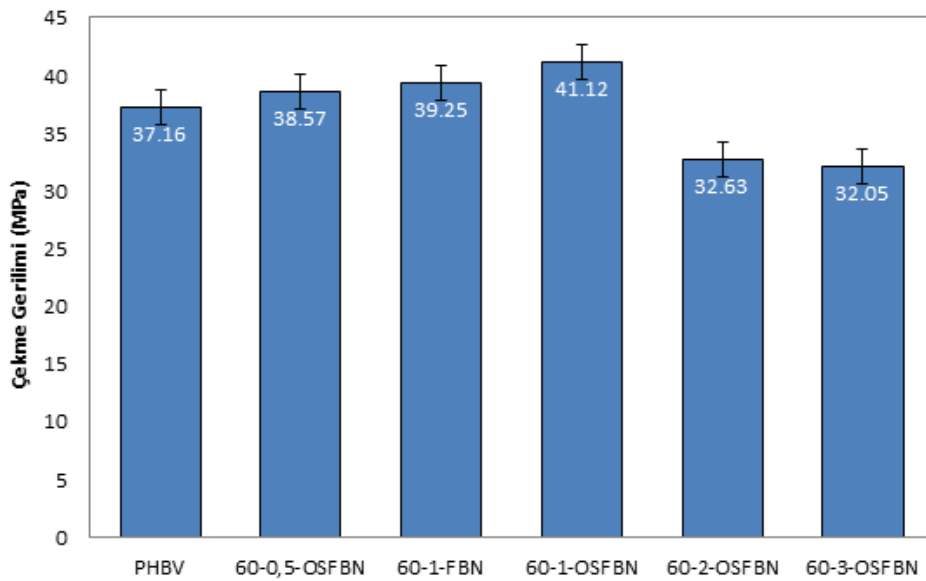
Yu vd. selüloz nanokristal nanohibrit (CNC-Ag) katkılı PHBV nanokompozitlerle yaptıkları çalışmada kütlece %10 CNC-Ag katkısında en yüksek Young modülü ve en düşük kopma uzaması değerlerini elde etmiştir [125]. Bu iyileştirmeler CNC-Ag katkısının homejen dağılması, iki faz arasındaki arayüzey adezyonunun hidrojen bağları etkileşimiyle artmış olmasının ve PHBV'nin kristalizasyonunun artmasının bir sonucu olarak gösterilmiştir. Ancak kütlece %15 ve üstü CNC-Ag içerikli kompozitlerde mekanik özelliklerde iyileşme gözlenmemiş bu durum katkı maddesinin aglomerasyonu ile ilişkilendirilmiştir [125]. Bu çalışmada da %2 ve %3 BN katkılı 60-2-OSFBN ve 60-3-

OSFBN kompozitlerinin maksimum kuvvet, kopma uzaması, çekme gerilimi ve Young modülü değerleri düşüş göstermiştir. Bu durum BN katkısının matris içerisindeki miktarının artışı ile %0,5 ve %1'deki kadar homojen dağılamaması olabilir.



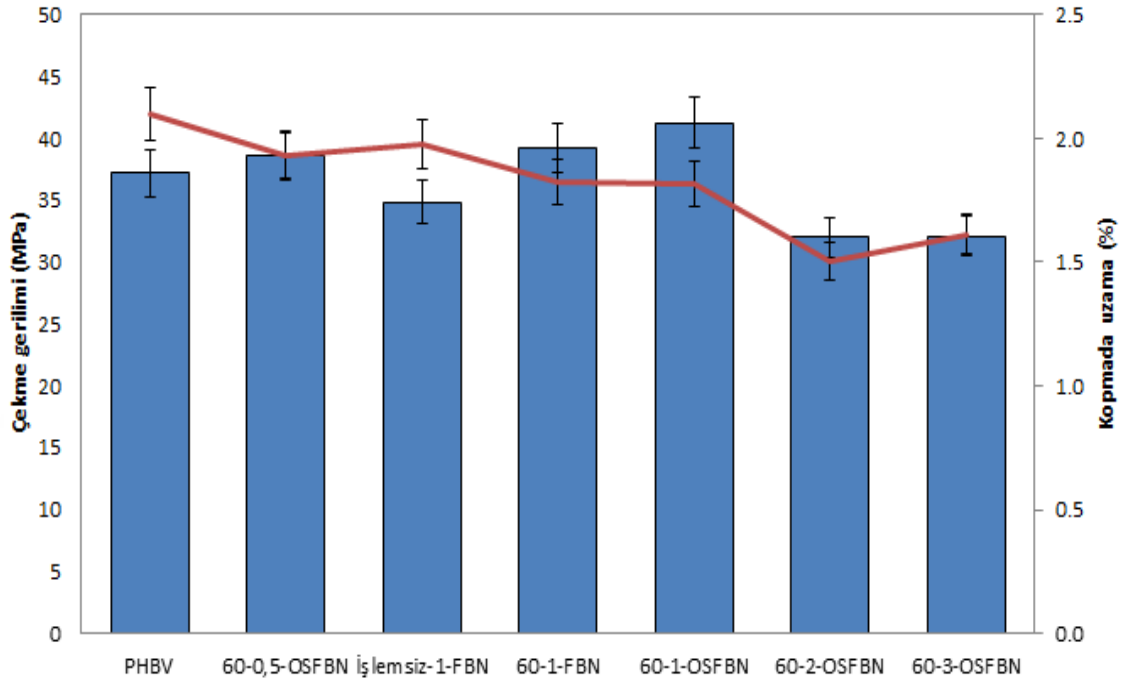
Şekil 7.44 Nanokompozitlerin Young modülü değerleri

Çekme gerilimi malzemenin çekme yönündeki birim kesit alanına uygulanan kuvvettir [50]. Maksimum çekme gerilimi malzemenin koptuğu andaki gerilim değeridir. Kompozitlerin çekme gerilimi grafikleri Şekil 7.45'te verilmiştir. En yüksek maksimum çekme gerilimi değerine sahip olduğundan dolayı 60-1-OSFBN'nin en yüksek dayanıma sahip kompozit olduğu söylenebilir.



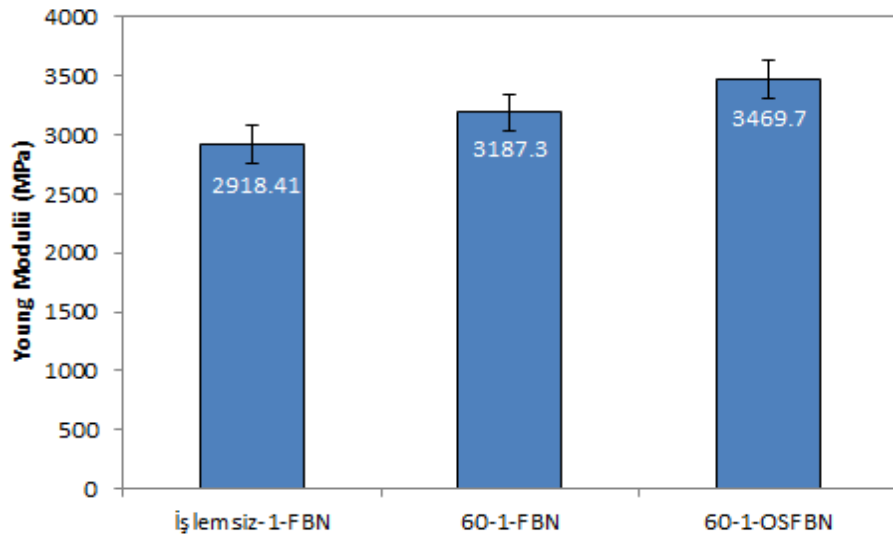
Şekil 7.45 Nanokompozitlerin çekme gerilimi değerleri

Şekil 7.46'da nanokompozitlerin çekme gerilimi ve kopmada uzama grafiği verilmiştir. Çekme gerilimi değerleri % 1 BN içeriğine kadar artış gösterdikten sonra düşmüş, % kopma uzaması değerleri ise eklenen BN içeriği ile azalmıştır.

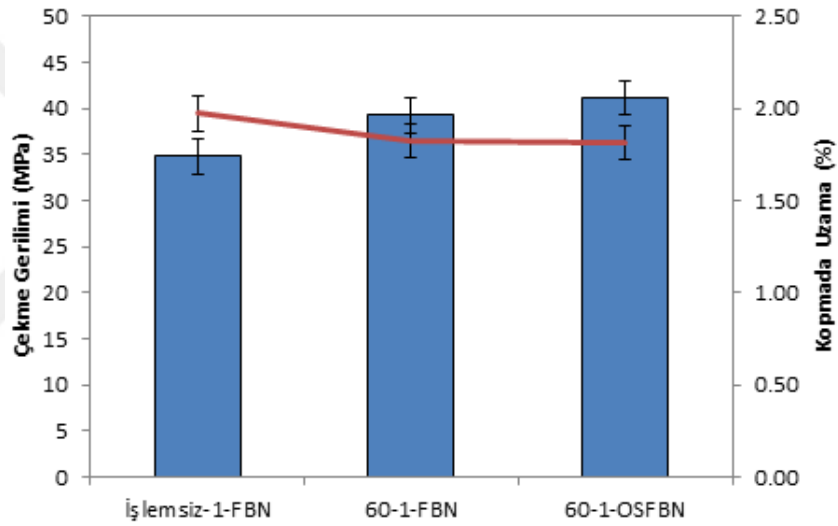


Şekil 7.46 Nanokompozitlerin çekme gerilimi ve kopmada uzama (%) değerleri

Wan ve arkadaşları silanla fonksiyonelleştirilmiş grafen oksit (GO) katkısının epoksi polimer matrisin mekanik özellikleri üzerindeki etkisini çalışmıştır [161]. Çekme gerilimi ve Young modülü kütlegece %0,1 içerikte iyileşme göstermiş ancak katkı yüzdesi arttıkça düşmüştür. Kütlegece %0,1 katkılı grafen oksit kompozitlerinde katkısız polimer matrise göre Young modülü %4, çekme gerilmesi de %35 iyileşme göstermiştir. Silanlı kompozitlerle karşılaştırıldığında silan katkısının mekanik özellikler üzerinde olumlu bir etkisi olduğu gözlenmiş, silanizasyon yapılmamış kompozitlerden daha yüksek modül ve gerilim özelliklerine sahip olduğu görülmüştür [161]. Bu çalışmada da mekanik özellikler üzerinde ultrasonikasyon ve silanizasyon işlemlerinin etkisi %1 oranında BN içeren kompozitlerde açıkça görülmektedir. %1 BN katkısı içeren işlemsiz (firmadan alındığı haliyle), US uygulanmış-silansız ve US uygulanmış-silanlı üç kompozitin Young modülü değişimi Şekil 7.47'de, çekme gerilimi ve yüzde kopma uzaması değişimi Şekil 7.48'de verilmiştir.



Şekil 7.47 %1 BN içerikli nanokompozitlerinin Young modülü değişimi

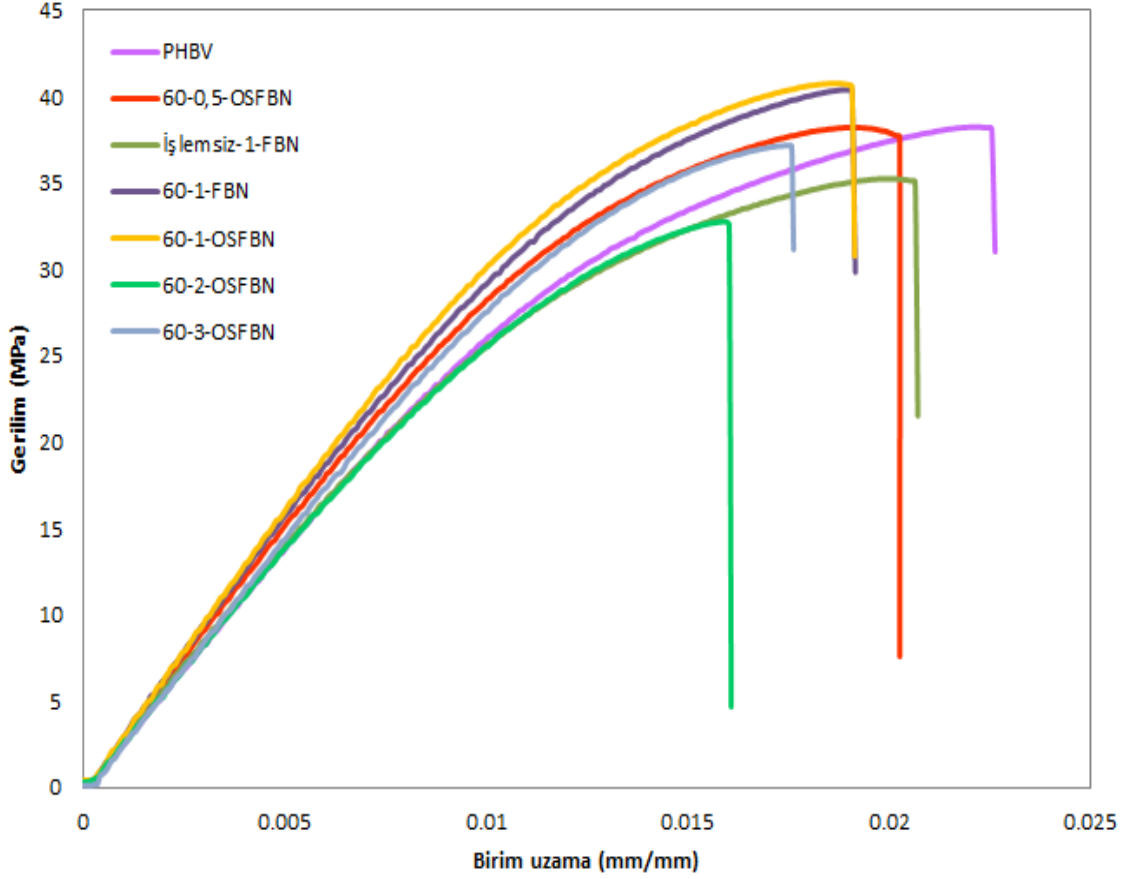


Şekil 7.48 %1 BN içerikli nanokompozitlerin çekme gerilimi ve kopmada uzama (%) değerleri

US uygulanmış %1'lik BN katkısı ile işlemsiz oranla Young modülü ve çekme gerilimi yükselmiştir. Bunun sebebi eksfoliye olan BN'in polimer matris içerisine daha iyi dağılması ve gerilim transferinin daha iyi olması sonucu malzemenin daha dayanıklı hale gelmesidir. US uygulanmış ve silan bağlayıcı ajan ile yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiş 60-1-OSFBN numunesinde ise young modülü ve çekme gerilimi diğer iki %1 BN içerikli kompozitten daha yüksektir. US işlemi ile eksfoliye edilen BN silanizasyon işlemi sonucu polimer matrise daha iyi tutunmaktadır. Bununla birlikte bu

3 numunede young modülünün artışı ile % kopma uzaması, esnekliğin düşmesinin bir sonucu olarak azalmıştır.

Şekil 7.49’da hazırlanan nanokompozitlerin gerilim-birim uzama grafiği verilmiştir. Çalışmada Young modülleri bu grafiğin ilk eğiminden hesaplanmıştır.

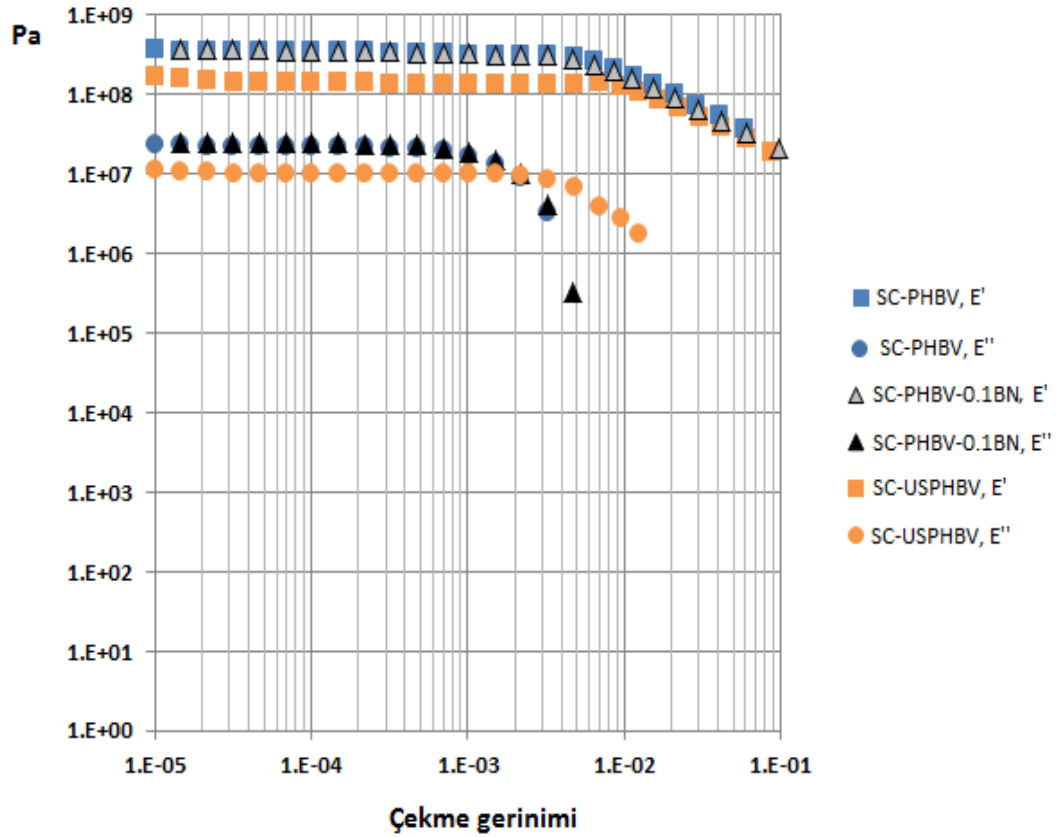


Şekil 7.49 Nanokompozitlerin gerilim-birim uzama grafiği

7.6.2 Çözücü Döküm Yöntemiyle Hazırlanan Nanokompozitlerin Mekanik Analiz Sonuçları

Hazırlanan nanokompozitlerin uzama davranışlarının incelenmesi amacıyla dinamik mekanik analiz gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin sinüs dalgaları şeklindeki harekete verdiği tepkiye göre gerilim saklama modülü (E'), gerilim kayıp modülü (E'') ve kompleks gerilim modülü (E^*) hesaplamaları yapılmıştır. Gerilim saklama modülü viskoelastik davranışın elastik kısmını, gerilim kayıp modülü ise viskoz kısmını ifade eder. Lineer viskoelastik bölgede E' değerleri malzemelerin sertliği hakkında bilgi verir. Gerilim saklama modülü katı hal davranışını, gerilim kayıp modülü ise sıvı hal

davranışını temsil eder. PHBV viskoelastik katı bir malzeme olduğu için gerilim saklama modülü gerilim kayıp modülünden büyüktür. Tüm viskoelastik davranışı belirten kompleks gerilim modülü (E^*) dinamik gerilimin gerinime oranından hesaplanır. Kayıp faktörü ($\tan \delta$) ise gerilim kayıp modülünün gerilim saklama modülüne oranından hesaplanır ($\tan \delta = E''/E'$). Bu oran viskoelastik davranışın katı-sıvı hal davranışı arasındaki oranını verir. Şekil 7.50'de SC-USPHBV, SC-PHBV ve SC-PHBV-0,1BN numunelerine ait gerilim saklama modülü ve gerilim kayıp modülünün gerinim ile değişimi verilmiştir. Gerilimin düştüğü nokta numunenin koptuğu noktadır. Grafikte görülen plato, lineer viskoelastik bölgedir (LVE). LVE bölgesinin sınırlayıcı değeri, E' ve E'' değerlerinin plato etrafında sapma aralığı ± 10 olarak hesaplanmıştır. Çizelge 7.28'de nanokompozitlerin mekanik analiz sonuçları verilmiştir.



Şekil 7.50 SC-USPHBV, SC-PHBV ve SC-PHBV-0,1BN numunelerine ait 25°C'de gerilim depolama modülü ve gerilim kayıp modülünün gerinim ile değişimi

Çizelge 7.28 Çözelti döküm yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin dinamik mekanik analiz sonuçları

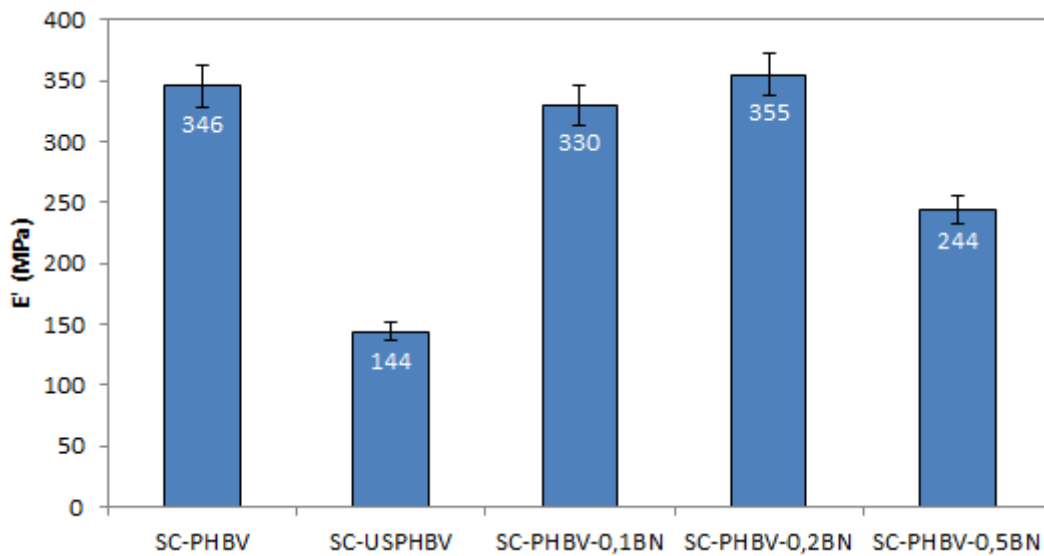
Numune	E' (MPa)	E'' (MPa)	Lineerlik limiti (%) (%10)	Kayıp Faktörü	Kopma gerilimi (MPa)	Kopmada uzama (%)
SC-PHBV	346 ± 38	22,1±2,9	0,047	0,0637	2,22	9,3
SC-USPHBV	144 ± 60	10,3±4,5	0,103	0,0715	1,68	7,7
SC-PHBV-0,1BN	330 ± 76	23,5±4,2	0,032	0,0718	2,07	14,2
SC-PHBV-0,2BN	355 ± 60	28,4±12,9	0,023	0,0823	1,83	9,9
SC-PHBV-0,5BN	244 ± 60	16,6±4,5	0,046	0,0677	1,89	3,8

E'; bir viskoelastik malzemenin sertliği hakkında bilgi verir ve deformasyon çevrimi başına depolanan enerji ile orantılıdır [162]. Tüm numunelere ait saklama modülünün değişimi Şekil 7.51'de verilmiştir. Ultrasonikasyon uygulanmış ve uygulanmamış BN katkısız PHBV numuneleri karşılaştırıldığında, ultrasonikasyonun malzemenin sertliğini çok büyük oranda düşürdüğü görülmektedir. Ultrasonikasyonun etkisi ile saklama modülü 346 MPa'dan 144 MPa'a düşmüştür. Hazırlanan kompozitlerde PHBV ile BN'in karışması ultrasonikasyon etkisiyle sağlansa da nanokompozitlerde BN katkısı ile saklama modülünde 144 MPa'dan 355 MPa'a kadar iyileşme görülmüştür. Ultrasonikasyon etkisiyle sertliğini kaybeden polimer matris, %0,1 ve %0,2 BN katkısıyla desteklendiğinde ultrasonikasyon uygulanmamış polimerin saklama modülü ile yakın değerler vermiştir. En yüksek saklama modülüne sahip SC-PHBV-0,2BN numunesinde saklama modülü ultrasonikasyon uygulanmış polimere göre 211 MPa (%146), ultrasonikasyon uygulanmamış polimere göre 25 MPa (%2,6) iyileşme göstermiştir. Ancak %0,5 BN içeren kompozitte saklama modülü tekrardan düşüş göstermiştir. Bittman vd. organomodifiye aktif kil ve bentonit katkılı PHBV nanokompozitlerinin ambalaj sektörü için kullanımı üzerinde çalışmış ve dinamik mekanik analiz ile mekanik özelliklerini karakterize etmiştir [163]. %1 aktif kil içeriğinde boş PHBV matrise göre yüksek saklama modülü elde edilmiş ancak %3 aktif kil içerikli nanokompozitte boş

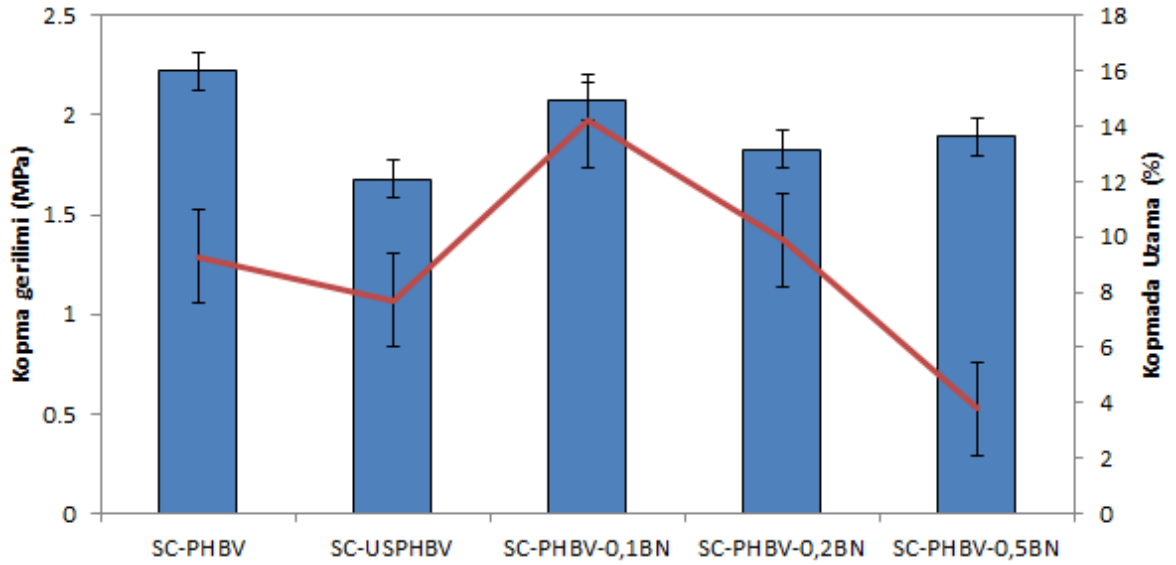
PHBV matrinden düşük saklama modülü elde edilmiştir. Bu durum nanodolgunun aglomerasyonu ile ilişkilendirilmiştir [163]. Bu çalışmada da %0,5 içerikli kompozitte saklama modülünde düşüş gözlenmesinin nedeninin aglomerasyon olduğu söylenebilir. Saklama modülü en yüksek %0,2 ve %0,1 BN içerikli kompozitler gaz geçirgenliği değerleri en düşük kompozitlerdir.

Nanokompozitler arasında en yüksek kopma gerilimi (MPa) ve kopmada uzama (%) değerleri SC-PHBV-0,1BN numunesi için elde edildiği için bu nanokompozitin en yüksek dayanıma sahip olduğu söylenebilir. Bu numune için kopma gerilimi değeri ultrasonikasyon uygulanmış PHBV'den 0,39 MPa (%23) yüksektir. Kopma gerilimi ve kopmada uzama değişimi Şekil 7.52'de verilmiştir.

Kayıp faktörünün yüksek olması malzemenin enerji dağıtma potansiyelinin yüksek olduğunu, düşük olması ise malzemenin elastik davranış gösterdiğini ve uygulanan yükü dağıtmak yerine daha çok depolama eğiliminde olduğunu gösterir. En yüksek kayıp faktörü ($\tan \delta$) SC-PHBV-0,2BN numunesi için elde edilmiştir. SC-PHBV-0,2BN numunesi için 0,0823 olarak elde edilen bu değer numunenin %8,23 viskoz, %91,77 katı hal davranışı gösterdiğini belirtir. Lineerlik limitinin düşük olması baskın katı hal davranışının göstergesidir. En düşük lineerlik limiti değeri de bu numune için elde edilmiştir.



Şekil 7.51 Nanokompozitlerin saklama modüllerinin değişimi



Şekil 7.52 Nanokompozitlerin kopma gerilimi (MPa) ve kopmada uzama (%) değerleri

7.7 Eriyik Harmanlama Yöntemiyle Hazırlanan Nanokompozitlerin Mekanik Analiz Sonuçlarının Modellenmesi

7.7.1 Halpin-Tsai Modeli

Halpin-Tsai modelinde nanokompozitlere ait Young modüllerinin katkısız polimer matrisin Young modülüne oranını veren eşitlikler aşağıda verilmiştir [54].

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{3}{8} \left(\frac{1+\xi\eta_L\phi_f}{1-\eta_L\phi_f} \right) + \frac{5}{8} \left(\frac{1+2\eta_T\phi_f}{1-\eta_T\phi_f} \right) \quad (7.2)$$

$$\eta_L = \frac{\left(\frac{E_f}{E_m} \right) - 1}{\left(\frac{E_f}{E_m} \right) + \xi} \quad (7.3)$$

$$\eta_T = \frac{\left(\frac{E_f}{E_m} \right) - 1}{\left(\frac{E_f}{E_m} \right) + 2} \quad (7.4)$$

Burada E_c , kompozitin Young modülüdür. E_m polimer matrisin Young modülü olup Admajoris'in verdiği bilgiye göre 2,95 GPa olarak alınmıştır. E_f , BN'nin Young modülü olup literatürden 40 GPa olarak alınmıştır [55].

ϕ_f , dolgu maddesi hacim fraksiyonu olup (7.5) numaralı denklemle verilmiştir. Dolgu maddesi hacim fraksiyonu hesabı için PHBV'nin yoğunluğu Çizelge 6.1'de verildiği üzere 1,25 g/cm³, PHPP325B BN'nin yoğunluğu ise Çizelge 6.2'de verildiği üzere 2,2 g/cm³ olarak alınmıştır [164].

$$\phi_f = \frac{V_{BN}}{V_{BN} + V_{PHBV}} \quad (7.5)$$

ξ şekil faktörü, (7.6) numaralı denklemle verilmiş olup parçacıkların en/kalınlık (w/t) değerlerine bağlıdır.

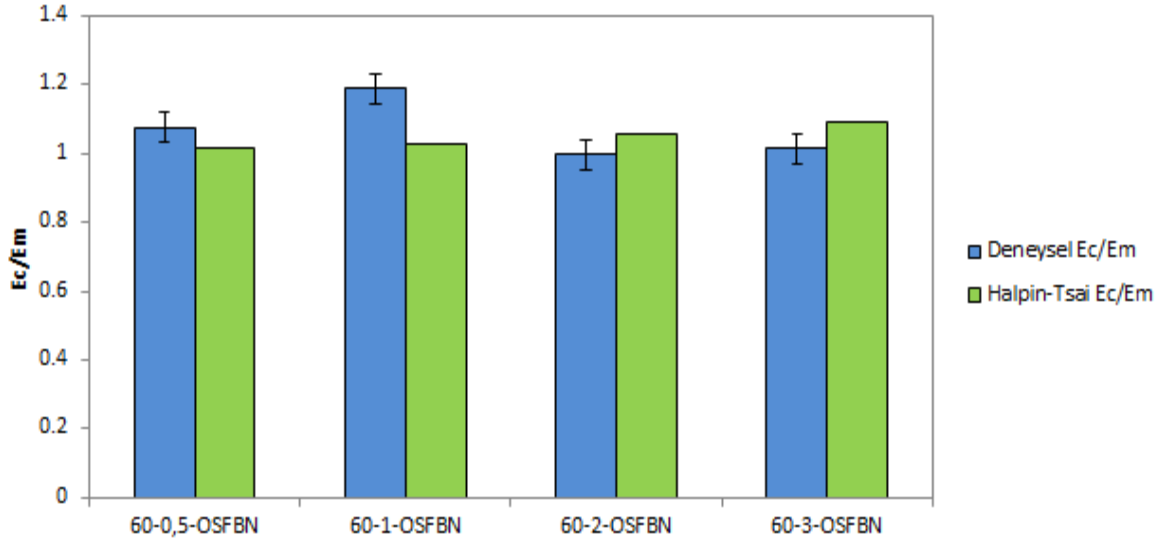
$$\xi = 2\left(\frac{w}{t}\right) \quad (7.6)$$

Çizelge 7.29'da deneysel ve modelden hesaplanmış E_c/E_m değerleri ve yüzde hata oranları verilmiştir.

Çizelge 7.29 Halpin-Tsai modelinden hesaplanmış ve deneysel E_c/E_m değerleri

Numune	n_L	n_T	ξ	Halpin-Tsai E_c/E_m	Deneysel E_c/E_m	Hata oranı (%)
60-0,5-OSFBN	0,244	0,807	37,847	1,014	1,074	5,578
60-1-OSFBN				1,029	1,189	13,473
60-2-OSFBN				1,058	0,997	6,133
60-3-OSFBN				1,088	1,013	7,460

Halpin-Tsai modelinden hesaplanan E_c/E_m değerlerinin deneysel değerlerle karşılaştırılması Şekil 7.53'te verilmiştir. %0,5 ve % 1 BN içerikli kompozitlerde deneysel E_c/E_m değerleri modelde öngörülen değerlerden yüksektir. %2 ve %3 BN katkılı kompozitlerde ise bu değerler modelden düşük sonuçlar vermiştir. %1 BN katkısından fazla BN içeren kompozitlerde aglomerasyona bağlı mekanik özelliklerin düşmesinden dolayı böyle bir sonuç elde edilmiştir.



Şekil 7.53 Halpin-Tsai modeli ile deneysel verilerin karşılaştırılması

7.7.2 Hui-Shia Modeli

Hui-Shia modelinde nanokompozitlere ait Young modüllerinin katkısız polimer matrisin Young modülüne oranını veren eşitlikler aşağıda verilmiştir [54].

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1}{1 - \frac{\phi_f}{4} \left(\frac{1}{\xi} + \frac{3}{\xi + \Lambda} \right)} \quad (7.7)$$

$$\xi = \phi_f + \frac{E_m}{E_f - E_m} + 3(1 - \phi_f) \left(\frac{(1 - g)\alpha^2 - \frac{g}{2}}{\alpha^2 - 1} \right) \quad (7.8)$$

$$g = \frac{\pi}{2} \alpha \quad (7.9)$$

$$\Lambda = (1 - \phi_f) \left(\frac{3(\alpha^2 + 0,25)g - 2\alpha^2}{\alpha^2 - 1} \right) \quad (7.10)$$

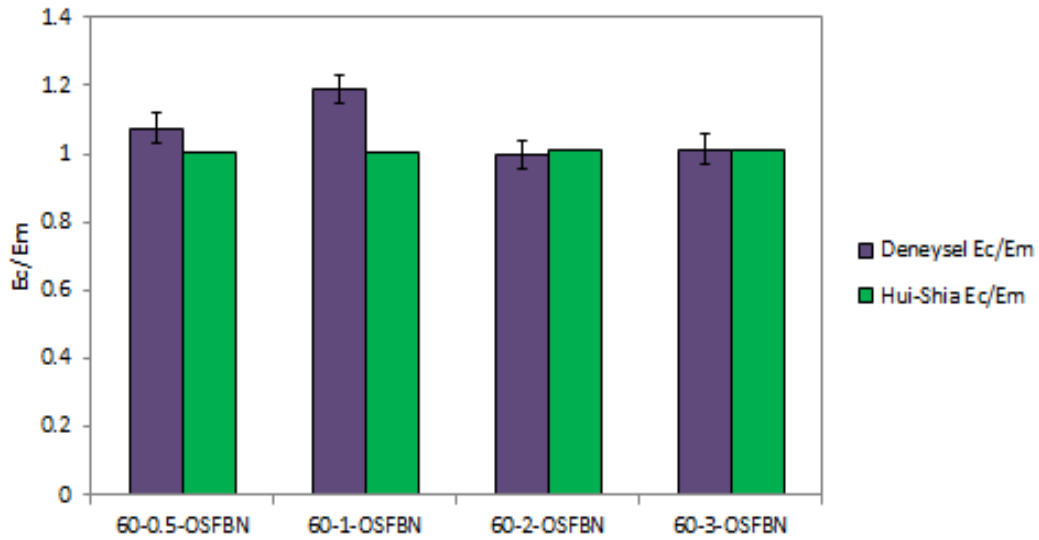
Burada E_c kompozitin Young modülüken, E_m ise matrisin Young modülü olup 2,95 GPa'dır. E_f , BN'nin Young modülü olup literatürden 40 GPa olarak alınmıştır [55]. ϕ_f , dolgu maddesi hacim fraksiyonu olup (7.5) numaralı denklemle verilmiştir. α ise parçacıkları en/kalınlık değerleridir.

Çizelge 7.30'da deneysel ve modelden hesaplanmış E_c/E_m değerleri ve yüzde hata oranları verilmiştir.

Çizelge 7.30 Hui-Shia modelinden hesaplanmış ve deneysel E_c/E_m değerleri

Numune	g	Λ	ξ	Hui-Shia E_c/E_m	Deneysel E_c/E_m	Hata oranı (%)
60-0,5-OSFBN	29,710	87,186	-86,166	1,002	1,074	6,730
60-1-OSFBN		86,936	-85,916	1,004	1,189	15,560
60-2-OSFBN		86,433	-85,415	1,008	0,997	1,123
60-3-OSFBN		85,925	-84,904	1,012	1,013	0,011

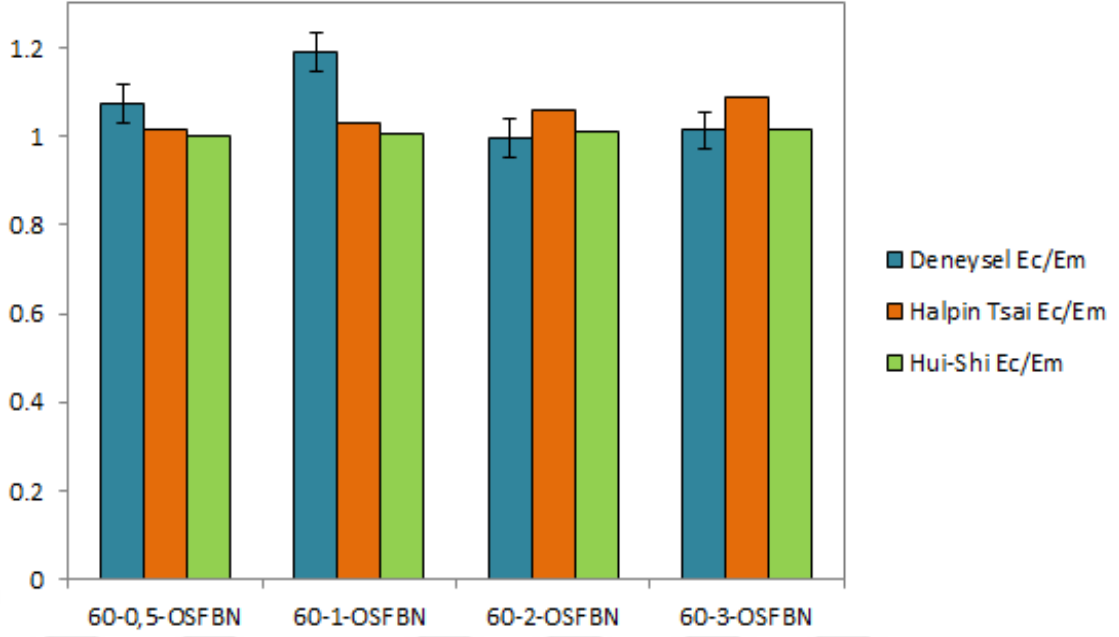
Hui-Shia modelinden hesaplanan E_c/E_m değerlerinin deneysel değerlerle karşılaştırılması Şekil 7.54'te verilmiştir. Bu modelde en yüksek mekanik özelliklere sahip %0,5 ve %1 BN içeren nanokompozitlerin deneysel E_c/E_m değerleri modelden daha yüksek elde edilmiştir.



Şekil 7.54 Hui-Shia modeli ile deneysel verilerin karşılaştırılması

7.3.3 Mekanik Analiz Modellerinin Karşılaştırılması

Şekil 7.55'te mekanik özellikleri modellemek için kullanılan iki modelin ve deneysel datanın karşılaştırılması verilmiştir. Hata oranlarına bakılarak bu çalışmada elde edilen deneysel verileri en iyi modelleyen mekanik modelin Hui-Shia olduğu görülmüştür.



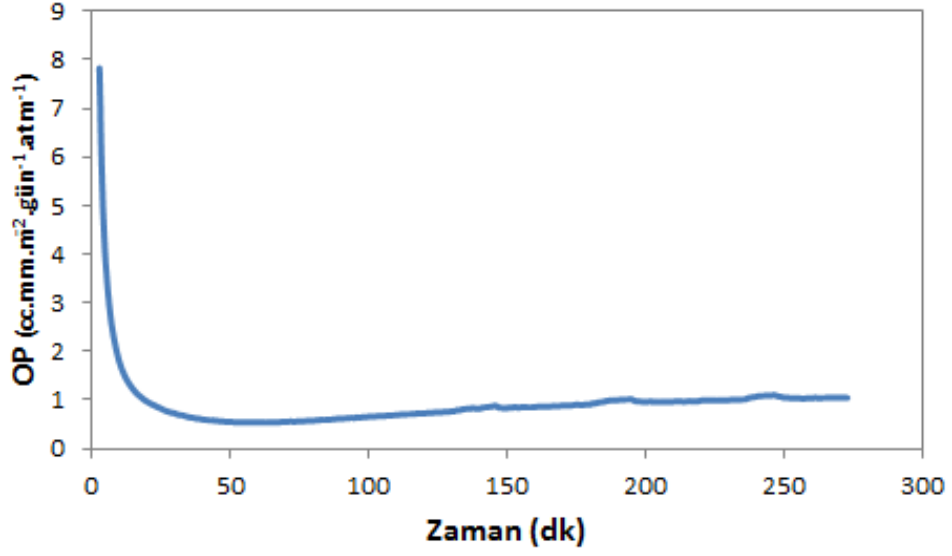
Şekil 7.55 Halpin-Tsai ve Hui-Shia modeli ile deneysel verilerin karşılaştırılması

7.8 Nanokompozitlerin Gaz Geçirgenlik Sonuçları

Üretilen nanokompozitlerin gaz geçirgenlikleri ölçülmüş, eklenen bor nitrürün polimer matrisin gaz bariyer özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Bölüm 4.4.2 PHBV'nin katkı maddeleri ile desteklenmesi bölümünde de bu konuyla ilgili yapılan örnek çalışmalar verilmiştir.

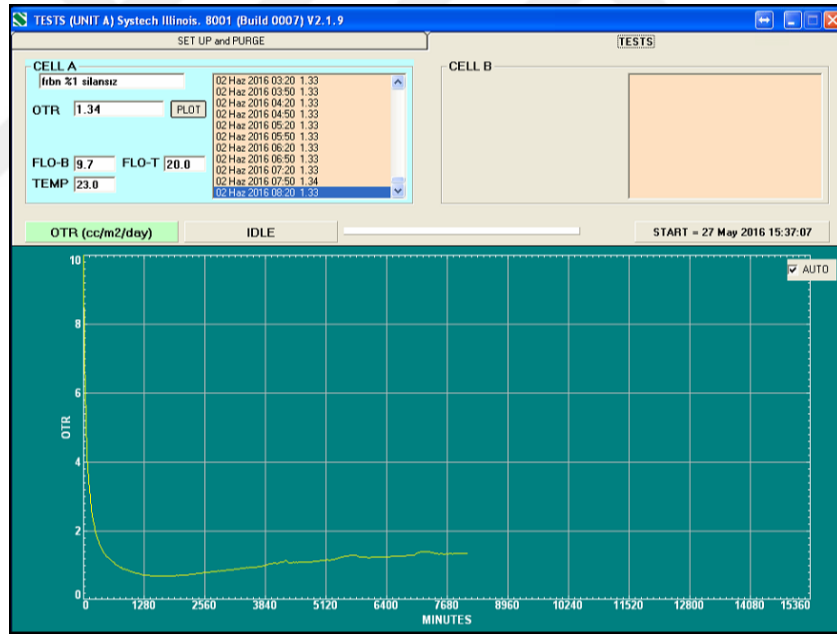
7.8.1 Eriyik Harmanlama Yöntemiyle Hazırlanan Nanokompozitlerin Gaz Geçirgenlik Sonuçları

Bu yöntemle hazırlanan kompozitlerin gaz geçirgenlik sonuçları cihaz çıktısı olarak OTR (oksijen transfer hızı, $\text{cc.m}^{-2}.\text{gün}^{-1}$) biriminde elde edilmiş, film kalınlığı hesaba katılarak OP (oksijen geçirgenliği, $\text{cc.mm.m}^{-2}.\text{gün}^{-1}.\text{atm}^{-1}$) hesaplanmıştır. Şekil 7.56'da %1 silansız BN içeren kompozitin OP-zaman grafiği verilmiştir.



Şekil 7.56 60-1-FBN OP-zaman grafiği

%1 silansız BN ile hazırlanmış nanokompozitin oksijen geçirgenliği ölçümüne ait cihazdan alınan OTR-zaman grafiği Şekil 7.57’de verilmiştir.

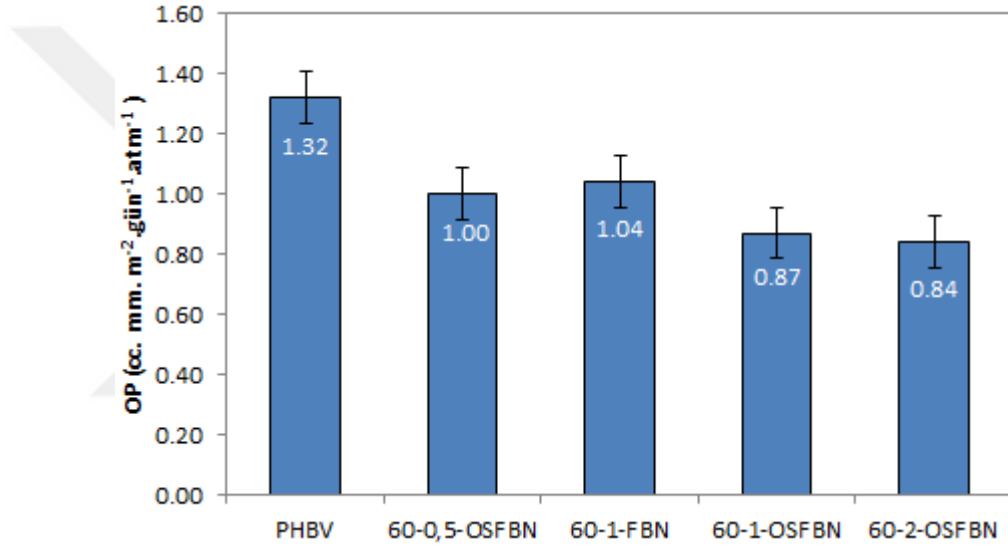


Şekil 7.57 60-1-FBN oksijen geçirgenlik cihazından alınan grafiği

Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin gaz geçirgenlik sonuç tablosu Çizelge 7.31’de, OP değerlerinin değişimi Şekil 7.58’de verilmiştir.

Çizelge 7.31 Nanokompozitlerin gaz geçirgenlik tablosu

Numune	Kalınlık (mm)	OTR (cc. m ⁻² .gün ⁻¹)	OP (cc. mm. m ⁻² .gün ⁻¹ .atm ⁻¹)	OP % Düşüş
PHBV	0,755	1,75	1,32	-
60-0,5-OSFBN	0,783	1,28	1,00	24,14
60-1-FBN	0,783	1,33	1,04	21,18
60-1-OSFBN	0,783	1,11	0,87	34,22
60-2-OSFBN	0,790	1,07	0,84	36,36



Şekil 7.58 Nanokompozitlerin OP değerlerinin değişimi

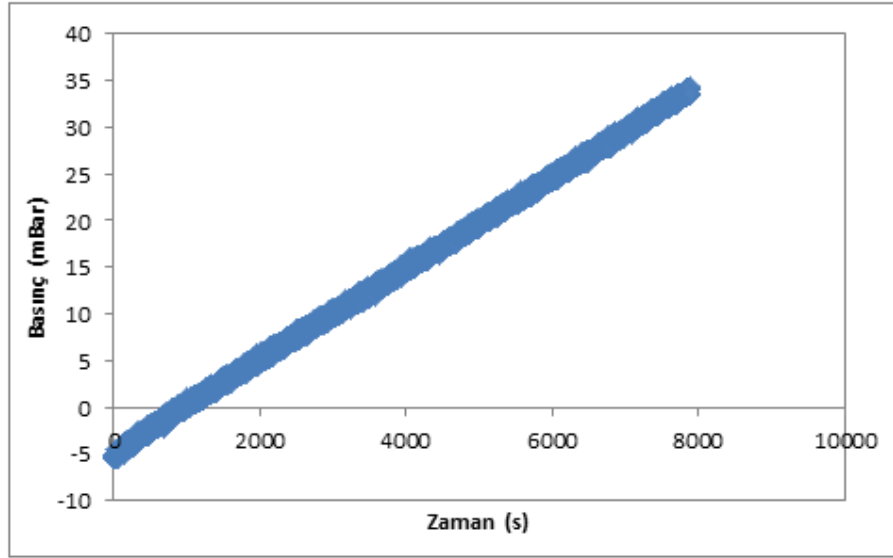
Kompozit malzemelerde gaz bariyer özelliklerindeki iyileşme, eklenen geçirgen olmayan dolgu maddelerinin gaz difüzyon yolunu kıvrımlılaştırması sonucu elde edilmektedir. Bu çalışmada gaz geçirgenlik analizi yapılan tüm numuneler arasında bariyer özellikleri açısından en büyük iyileşme gösteren kompozit %36,36 düşüş sağlayan %2 silanlı BN içerikli nanokompozittir. Silansız %1 BN içeren kompozit ile (60-1-FBN) silanlı %1 BN içeren kompozit (60-1-OSFBN) karşılaştırıldığında Şekil 7.58’de görülen OP düşüşü ile silanın etkisi açıkça görülmektedir. Silansız kompozitin OP düşüşü %21,18 iken silanlı kompozitte bu değer %34,22’dir. %1 ve %2 silanlı BN içeren nanokompozitlerin gaz geçirgenlik değerleri sırasıyla 0,87 ve 0,84 cc. mm. m⁻².gün⁻¹.atm⁻¹ olup birbirine oldukça yakındır. Crétois vd. yaptıkları çalışmada ürettikleri

organokil dolgulu PHBV biyonanokompozitlerinin gaz bariyer özellikleri üzerine çalışmıştır [93]. Kütlece %7,5 organokil içerikli nanokompozite kadar iyileşme BN içeriği ile artarken %10 içerikli nanokompozitte iyileşmede düşüş gözlenmiştir. Bu durum matris-nanokil arayüzeyinden kaynaklanabilmektedir. Matris ve dolgu arasındaki uyumluluğun sınırlı olduğu, artan dolgu maddesi ile zayıf arayüzey oluşumunun gerçekleştiği belirtilmiştir. Zayıf kohezyon bölgeleri kompozit içinde boşluk hacminin artmasına sebep olarak öncelikli difüzyon yolları oluşturur. Bu durum gaz geçirgenliğinin artmasına sebep olur [93]. Malmir vd. yaptıkları çalışmada selüloz nanokristal (CNC) dolgulu PHBV kompozitlerde %4'ün üzerindeki CNC içeriklerinde iyileşmede düşüş görülmüş, bu durum CNC nanopartiküllerinin iyi dağılmaması ve aglomerasyonu ile ilişkilendirilmiştir [82]. Bu çalışmada %2 silanlı BN içerikli nanokompozit için beklenenden daha düşük bir iyileşmenin gözlenmesi, kompozit içindeki BN oranının artışı ile BN-polimer arayüzeyindeki bağlanmanın zayıflaması ve BN partiküllerinin bu içerikte aglomere olmaya başlamasından kaynaklanabilir.

7.8.2 Çözelti Döküm Yöntemiyle Hazırlanan Nanokompozitlerin Gaz Geçirgenlik Sonuçları

Bu yöntemle hazırlanan kompozitlerin gaz geçirgenlik sonuçları zamana karşı basınç değişimi grafiklerinin eğiminden mol/Pa.m.s ve barrer ($10^{-10} \cdot \text{cm}^3_{\text{STP}} \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$) cinsinden hesaplanmıştır. Barrer birimi membran teknolojisinde kullanılan bir geçirgenlik birimidir. Burada cm^3_{STP} , standart basınç ve sıcaklıkta 1 cm^3 yer kaplayan gaz miktarıdır. 1 barrer 3.34×10^{-16} mol/Pa.m.s'dir.

Şekil 7.59'da çözelti döküm metoduyla hazırlanmış BN içermeyen PHBV'nin gaz geçirgenliğine ait zamanla basınç değişimi grafiği görülmektedir. Bu yöntemle hazırlanan tüm kompozitlerin barrer biriminde gaz geçirgenlik sonuçları Çizelge 7.32'de, mol/Pa.m.s biriminde gaz geçirgenlik sonuçları Çizelge 7.33'te nanokompozitlerin gaz geçirgenliklerinin (%) düşüş değerleri ise Çizelge 7.34'te verilmiştir. Çizelge 7.34'te ultrasonikasyon uygulanmış PHBV ile yapılan karşılaştırma US, ultrasonikasyon uygulanmamış PHBV ile yapılan karşılaştırma NUS kolonlarında verilmiştir.



Şekil 7.59 SC-USPHBV gaz geçirgenliği için basınç-zaman grafiği

Çizelge 7.32 Nanokompozitlerin barrer cinsinden gaz geçirgenlik sonuçları

Numune	Barrer				
	Kalınlık ($\times 10^4$ m)	N ₂	O ₂	CO ₂	CH ₄
SC-USPHBV	2,62	7,98	6,49	6,28	6,05
SC-PHBV	2,2	0,0904	0,0851	0,0884	0,00967
SC-PHBV-0,05BN	1,75	0,479	0,516	0,478	0,521
SC-PHBV-0,1BN	1,90	0,00863	0,00729	0,00827	0,00271
SC-PHBV-0,2BN	1,50	0,00487	0,00443	0,0147	0,00255
SC-PHBV-0,5BN	1,50	0,0501	0,0755	0,0467	0,0509
SC-PHBV-1BN	1,50	0,227	1,15	0,211	0,173
SC-PHBV-3BN	2,10	2,77	1,29	2,36	2,35

Çizelge 7.33 Nanokompozitlerin mol/Pa.m.s cinsinden gaz geçirgenlik sonuçları

Numune	mol/Pa.m.s				
	Kalınlık (x10 ⁴ m)	N ₂	O ₂	CO ₂	CH ₄
SC-USPHBV	2,62	2,67 10 ⁻¹⁵	2,17 10 ⁻¹⁵	2,10 10 ⁻¹⁵	2,03 10 ⁻¹⁵
SC-PHBV	2,2	3,03 10 ⁻¹⁷	2,85 10 ⁻¹⁷	2,96 10 ⁻¹⁷	3,24 10 ⁻¹⁷
SC-PHBV-0,05BN	1,75	1,60 10 ⁻¹⁶	1,73 10 ⁻¹⁶	1,60 10 ⁻¹⁶	1,75 10 ⁻¹⁶
SC-PHBV-0,1BN	1,90	2,89 10 ⁻¹⁸	2,44 10 ⁻¹⁸	2,77 10 ⁻¹⁸	9,06 10 ⁻¹⁹
SC-PHBV-0,2BN	1,50	1,63 10 ⁻¹⁸	1,48 10 ⁻¹⁸	4,93 10 ⁻¹⁸	8,52 10 ⁻¹⁹
SC-PHBV-0,5BN	1,50	1,68 10 ⁻¹⁷	2,53 10 ⁻¹⁷	1,56 10 ⁻¹⁷	1,70 10 ⁻¹⁷
SC-PHBV-1BN	1,50	7,60 10 ⁻¹⁷	3,85 10 ⁻¹⁷	7,08 10 ⁻¹⁷	5,79 10 ⁻¹⁷
SC-PHBV-3BN	2,10	9,29 10 ⁻¹⁷	4,33 10 ⁻¹⁷	7,89 10 ⁻¹⁷	7,88 10 ⁻¹⁷

Çizelge 7.34 Nanokompozitlerin PHBV'ye göre gaz geçirgenliklerinin (%) düşüş değerleri

Numune	N ₂		O ₂		CO ₂		CH ₄	
	US	NUS	US	NUS	US	NUS	US	NUS
SC-PHBV-0,05BN	93,99	Etki yok	92,04	Etki yok	92,38	Etki yok	91,39	Etki yok
SC-PHBV-0,1BN	99,89	90,45	99,89	91,43	99,87	90,64	99,95	71,97
SC-PHBV-0,2BN	99,93	94,61	99,93	94,79	99,76	83,37	99,95	73,63
SC-PHBV-0,5BN	99,37	44,57	98,84	11,28	99,26	47,17	99,16	Etki yok
SC-PHBV-1BN	97,15	Etki yok	82,28	Etki yok	96,64	Etki yok	97,14	Etki yok
SC-PHBV-3BN	65,29	Etki yok	80,12	Etki yok	62,42	Etki yok	61,16	Etki yok

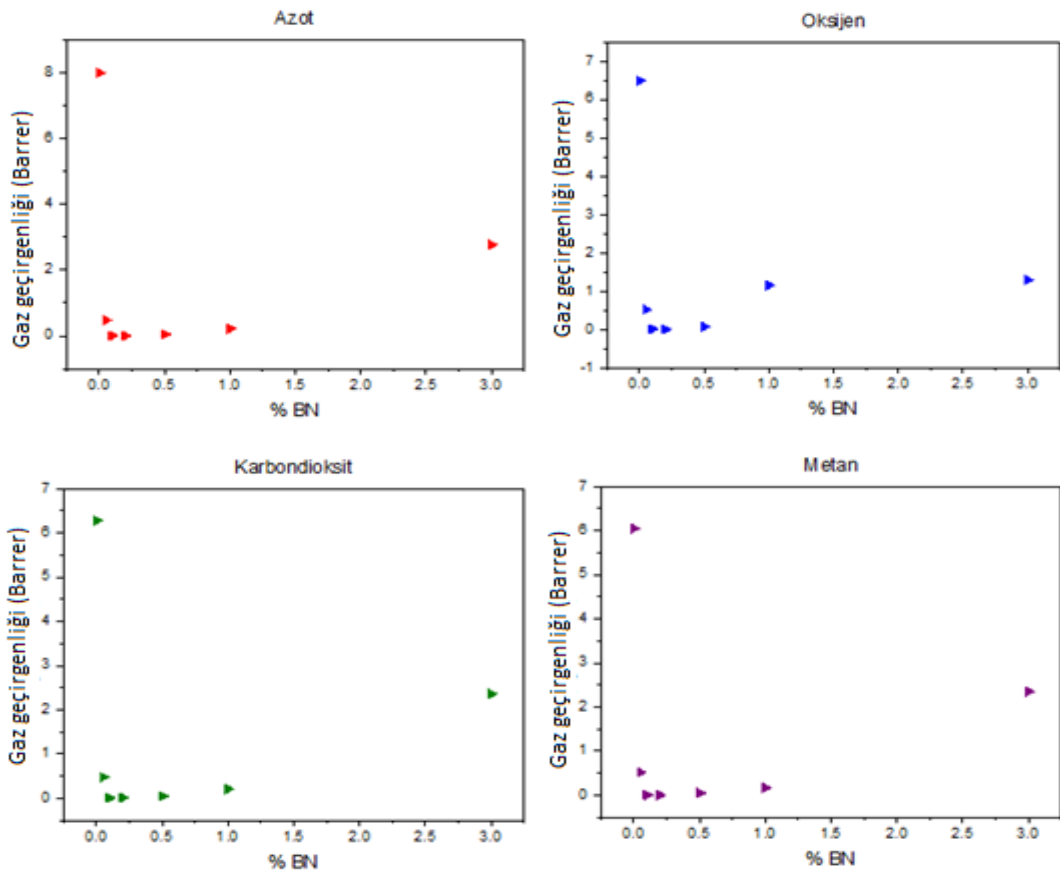
Çizelge 7.32’de ve Çizelge 7.33’te verilen gaz geçirgenlik sonuçlarında BN içermeyen US uygulanmış PHBV ve US uygulanmamış PHBV numunelerinin geçirgenlikleri arasında büyük bir fark gözlenmektedir. Oksijen geçirgenliği için ultrasonikasyon gaz geçirgenliğini 76,26 kat kötüleştirmiştir. Bu durum ultrasonikasyon etkisiyle polimerin bozunmasından dolayı gözlenmiş olabilir. Ying vd. çalışmalarında ultrasonikasyon ile PHBV bozunmasına çözücü tipi, ultrasonikasyon süresi gibi çeşitli faktörlerin etkilerini araştırmıştır [165]. Çalışmada US etkisi ile kimyasal yapının bozulmadığı, molekül ağırlığının azaldığı gözlenmiştir. Bu çalışmada molekül ağırlığının düşmesi sonucu gaz geçirgenliği artmış olabilir [165].

Şekil 7.60’ta %BN ile N₂, O₂, CO₂ ve CH₄ için gaz geçirgenliği değişimini veren grafikler verilmiştir. Gaz geçirgenliği ölçümleri numuneler için ikişer kez tekrarlanmıştır. N₂, O₂, CO₂ ve CH₄ için benzer eğriler elde edilmiştir. US uygulanarak hazırlanan PHBV ile kompozit numuneleri karşılaştırıldığında %3 BN içeriğine kadar bariyer özelliklerinde %61-99 arasında değişen bir iyileşme görülmektedir. US uygulanmadan hazırlanan PHBV ile kompozitler karşılaştırıldığında %0,1, %0,2, %0,5 BN içeren kompozitlerde iyileşme görülürken, %0,05, %1, %3 BN içeren kompozit numunelerde iyileşme gözlenmemiştir. US uygulanmadan hazırlanan PHBV ile karşılaştırıldığında elde edilen iyileşmeler %0,1 BN içeriği için 3-11 kat, %0,2 BN içeriği için 3-20 kat ve %0,5 BN içeriği için 1-2 kattır.

Çalışmada en yüksek bariyer performansı %0,2 BN içeren kompozit için elde edilmiştir. Bununla birlikte %0,1 BN içerikli kompozit de %0,2’ye yakın yükseklikte bir bariyer özelliğine sahiptir. Oksijen geçirgenliği için %0,2 BN içeren kompozit US uygulanmış PHBV ile karşılaştırıldığında %99,93, US uygulanmamış PHBV ile karşılaştırıldığında %94,79 oranında iyileşme göstermiştir. Ultrasonikasyon uygulanmış PHBV ile yapılan karşılaştırmada geçirgenliğin düşüşü %0,2 BN içeriğine kadar eklenen BN ile artmış, bu içerikten sonra düşüş göstermeye başlamıştır.

Çözücü döküm yöntemiyle üretilen kompozitler için küçük miktardaki BN katkısının gaz bariyer özelliği üzerinde büyük bir etkisi olduğu görülmektedir. Sanchez-Garcia vd. yaptıkları çalışmada saflaştırılmış selüloz fiber dolgulu PHBV nanokompozitlerini çözücü döküm yöntemi ile üretmiştir [166]. %1 fiber içeriğine sahip kompozit en düşük

limonen (aroma) ve su buharı geçirgenliğine sahipken fiber miktarı artışı geçirgenlik artışına sebep olmuştur. Kompozitte fiber içeriğinin artışı aglomerasyon oluşumuna yol açarak matris homojenitesini ve kohezyon kuvvetini düşürerek bariyer özelliklerini kötü yönde etkilemiştir [166]. Bu çalışmada da %0,2 BN içeriği maksimum iyileşmenin gözlemlendiği içerik olup bu değerden sonra iyileşme düşüş göstermiştir. Artan BN içeriği ile çözücü içerisinde dolgu maddesinin homojen dağılımı zorlaşmış, aglomerasyon oluşmuştur. DSC analizinden elde edilen kristalinite sonuçlarına bakıldığında en yüksek kristalinite değerlerinin en düşük gaz geçirgenliği değerlerine sahip %0,2 ve %0,1 BN içeren kompozitlere ait olduğu görülmektedir. Yüksek kristalinite değerleri düşük gaz geçirgenliği elde edilmesine olanak vermektedir.



Şekil 7.60 %BN ile N₂, O₂, CO₂ ve CH₄ için gaz geçirgenliği değişimi
(BN içermeyen numune:SC-USPHBV)

7.9 Eriyik Harmanlama Yöntemiyle Hazırlanan Nanokompozitlerin Oksijen Geçirgenlik Sonuçlarının Modellenmesi

7.9.1 Nielsen Modeli

Nielsen modelinde nanokompozitlere ait gaz geçirgenliğinin katkısız polimer matrisin gaz geçirgenliğine oranını veren eşitlik aşağıda verilmiştir [42].

$$R_p = \frac{1 - \phi}{1 + \left(\frac{\alpha}{2}\right)\phi} \quad (7.11)$$

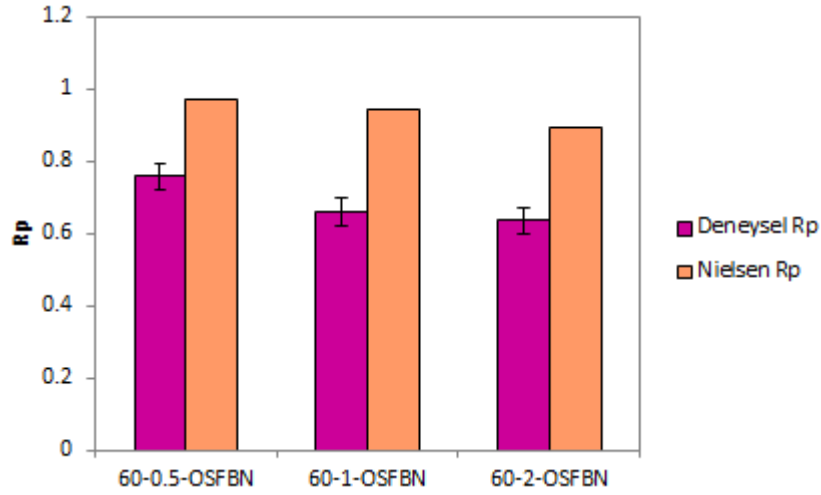
Burada R_p , relatif geçirgenlik olup P/P_0 'dır (P : nanokompozitin geçirgenliği, P_0 : polimer matrisin geçirgenliği). ϕ , BN hacim fraksiyonu olup (7.5) numaralı denklemle verilmiştir. α ise uzunluk oranı (aspect ratio) olup parçacık eninin kalınlığa oranı şeklinde hesaplanmıştır. Nielsen modeli, düzenli yönlenmiş şerit şeklinde dolguların bariyer özellikleri üzerindeki etkisini modellemektedir.

Çizelge 7.35'te deneysel ve modelden hesaplanmış R_p değerleri ve yüzde hata oranları verilmiştir. Nielsen modelinin bu çalışma sonucu elde edilen gaz geçirgenlik sonuçlarını iyi bir şekilde modellediği söylenemez. En yüksek bariyer özelliğine sahip 60-2-OSFBN numunesi için %40,27 hata ile modelleme yapılmıştır.

Çizelge 7.35 Nielsen modelinden hesaplanmış ve deneysel R_p değerleri

Numune	ϕ	Nielsen R_p	Deneysel R_p	Hata oranı (%)
60-0,5-OSFBN	0,0028	0,9709	0,7569	28,29
60-1-OSFBN	0,0057	0,9433	0,6585	43,27
60-2-OSFBN	0,0114	0,8918	0,6358	40,27

Nielsen modelinden hesaplanmış R_p değerlerinin deneysel değerlerle karşılaştırılması Şekil 7.61'de verilmiştir. Tüm kompozitler için modelden hesaplanan relatif geçirgenlik değerleri deneysel olarak elde edilen değerlerden daha yüksektir.



Şekil 7.61 Nielsen modeli ile deneysel verilerin karşılaştırılması

7.9.2 Bharadwaj Modeli

Bharadwaj modelinde nanokompozitlere ait gaz geçirgenliğinin katkısız polimer matrisin gaz geçirgenliğine oranını veren eşitlikler aşağıda verilmiştir [43-44].

$$R_p = \frac{1 - \phi}{1 + \frac{\alpha\phi}{3} \left(S + \frac{1}{2}\right)} \quad (7.12)$$

$$S = \frac{(3\cos^2\theta - 1)}{2} \quad (7.13)$$

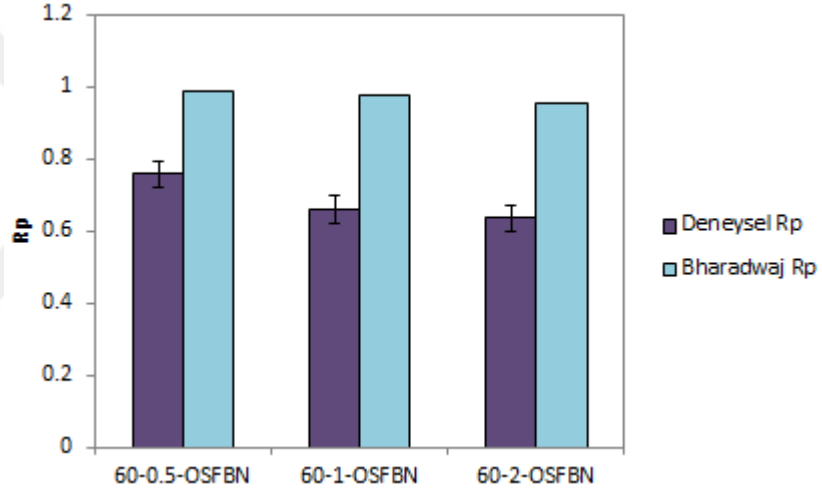
Burada R_p nanokompozitin geçirgenliği olup P/P_0 'dır (P : nanokompozitin geçirgenliği, P_0 :polimer matrisin geçirgenliği). ϕ , BN hacim fraksiyonu olup (7.5) numaralı denklemlerle verilmiştir. Kompozitlerde BN dağılımı karışık düzende olduğu için hesaplamalarda $S=0$ alınmıştır [44]. Bharadwaj modeli şerit şeklinde rastgele diziliimli ve yönlendirilmemiş dolgu maddelerinin gaz bariyer özellikleri üzerindeki etkisini modellemektedir.

Çizelge 7.36'da deneysel ve modelden hesaplanmış R_p değerleri ve yüzde hata oranları verilmiştir. Bharadwaj modeli bu çalışmada elde edilen gaz geçirgenlik sonuçları için uygun bir model değildir. En yüksek bariyer özelliğine sahip 60-2-OSFBN numunesi için %50,06 hata ile modelleme yapılmıştır.

Çizelge 7.36 Bharadwaj modelinden hesaplanmış ve deneysel Rp değerleri

Numune	ϕ	Bharadwaj R_p	Deneysel R_p	Hata oranı (%)
60-0,5-OSFBN	0,0028	0,9882	0,7569	30,57
60-1-OSFBN	0,0057	0,9767	0,6585	48,33
60-2-OSFBN	0,0114	0,9540	0,6358	50,06

Bharadwaj modelinden hesaplanmış R_p değerlerinin deneysel değerlerle karşılaştırılması Şekil 7.62’de verilmiştir. Bu çalışmada elde edilen tüm deneysel oksijen geçirgenlik verileri Bharadwaj modelinin öngördüğünden daha düşüktür.



Şekil 7.62 Bharadwaj modeli ile deneysel verilerin karşılaştırılması

7.9.3 Cussler Modeli

Cussler modelinde nanokompozitlere ait gaz geçirgenliğinin katkısız polimer matrisin gaz geçirgenliğine oranını veren eşitlik aşağıda verilmiştir [40].

$$R_p = \frac{1 - \phi}{(1 + \frac{\alpha\phi}{3})^3} \quad (7.14)$$

Burada R_p relatif geçirgenlik olup nanokompozitin geçirgenliğinin (P), polimer matrisin geçirgenliğine (P_0) oranından bulunur. ϕ , BN hacim fraksiyonu olup hesaplaması (7.5) numaralı denklemle verilmiştir. α uzunluk oranı (aspect ratio) olup parçacık eninin

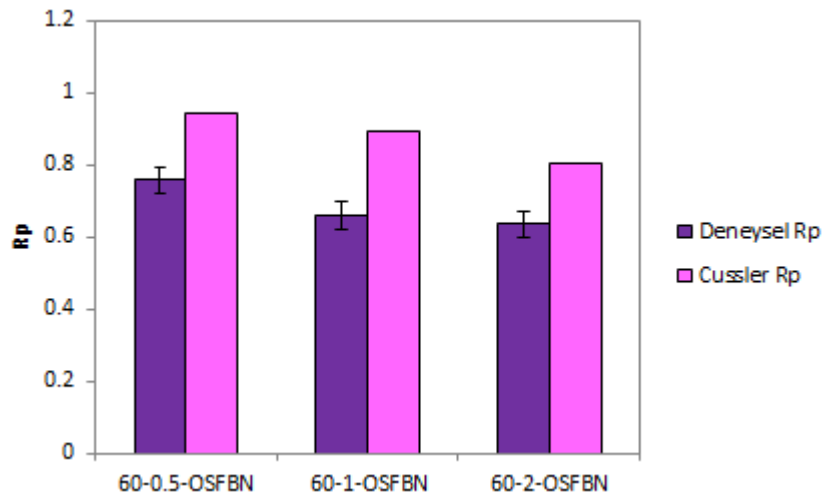
kalınlığına oranı şeklinde hesaplanmıştır. Cussler modeli şerit şeklinde rastgele yönelmiş dolgu malzemelerinin gaz bariyer özellikleri üzerindeki etkisini göstermektedir. Bu çalışmada kompozit içinde BN dağılımı rastgele olduğu için bu duruma uygun Cussler model denklemi kullanılmıştır.

Çizelge 7.37’de deneysel ve modelden hesaplanmış R_p değerleri ve yüzde hata oranları verilmiştir. En yüksek bariyer özelliğine sahip 60-2-OSFBN numunesi için %26,11 hata ile modelleme yapılmıştır.

Çizelge 7.37 Cussler modelinden hesaplanmış ve deneysel R_p değerleri

Numune	ϕ	Cussler R_p	Deneysel R_p	Hata oranı (%)
60-0,5-OSFBN	0,0028	0,9453	0,7569	24,90
60-1-OSFBN	0,0057	0,8942	0,6585	35,80
60-2-OSFBN	0,0114	0,8018	0,6358	26,11

Cussler modelinden hesaplanmış R_p değerlerinin deneysel değerlerle karşılaştırılması Şekil 7.63’te verilmiştir. Deneysel relatif geçirgenlik değerleri modelden elde edilen değerlerden düşüktür.



Şekil 7.63 Cussler modeli ile deneysel verilerin karşılaştırılması

7.9.4 Lape Modeli

Lape modelinde nanokompozitlere ait gaz geçirgenliğinin katkısız polimer matrisin gaz geçirgenliğine oranını veren eşitlik aşağıda verilmiştir [45].

$$R_p = \frac{1 - \phi}{(1 + \frac{2\alpha\phi}{3})^2} \quad (7.15)$$

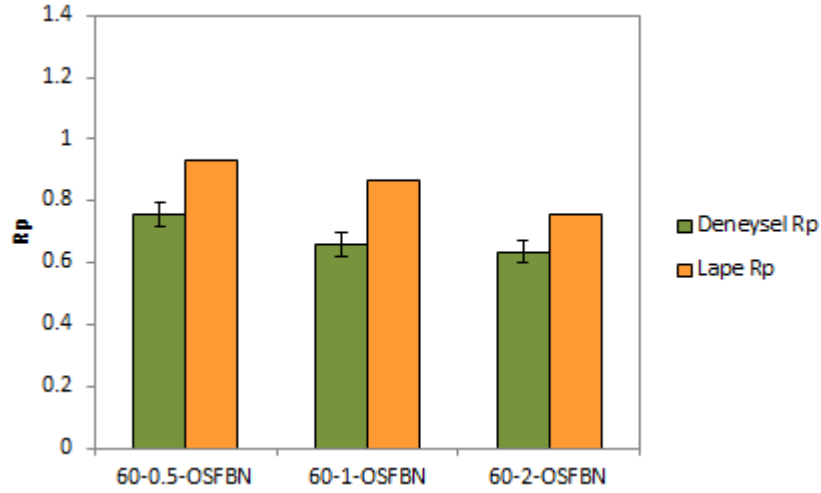
Burada R_p relatif geçirgenlik olup nanokompozitin geçirgenliğinin (P), polimer matrisin geçirgenliğine (P_0) oranından hesaplanır. ϕ , BN hacim fraksiyonu olup (7.5) numaralı denklemle verilmiştir. α uzunluk oranı (aspect ratio) olup parçacık boyunun kalınlığına oranı şeklinde hesaplanmıştır. Lape modeli şerit şeklinde rastgele diziliimli ve yönlendirilmemiş dolgu maddelerinin gaz bariyer özellikleri üzerindeki etkisini modellemektedir.

Çizelge 7.38’de deneysel ve modelden hesaplanmış R_p değerleri ve yüzde hata oranları verilmiştir. Lape modeli bu çalışmada elde edilen oksijen geçirgenlik sonuçlarını en başarılı şekilde modelleyen gaz geçirgenlik modelidir. Buna göre oksijen bariyer özelliklerinde iyileşmelerin elde edildiği %1 ve %2 silanlı BN içerikli kompozitler için hata oranları sırasıyla %31,40 ve %18,68’dir.

Çizelge 7.38 Lape modelinden hesaplanmış ve deneysel R_p değerleri

Numune	ϕ	Lape R_p	Deneysel R_p	Hata oranı (%)
60-0,5-OSFBN	0,0028	0,9292	0,7569	22,77
60-1-OSFBN	0,0057	0,8652	0,6585	31,40
60-2-OSFBN	0,0114	0,7545	0,6358	18,68

Lape modelinden hesaplanmış R_p değerlerinin deneysel değerlerle karşılaştırılması Şekil 7.64’te verilmiştir. Modelden elde edilen değerler deneysel verilerden yüksektir.



Şekil 7.64 Lape modeli ile deneysel verilerin karşılaştırılması

7.9.5 Gusev-Lusti Modeli

Gusev-Lusti modelinde nanokompozitlere ait gaz geçirgenliğinin katkısız polimer matrisin gaz geçirgenliğine oranını veren eşitlik aşağıda verilmiştir [42].

$$Rp = (1 - \phi) / \exp\left[\left(\frac{\alpha\phi}{3,47}\right)^{0,71}\right] \quad (7.16)$$

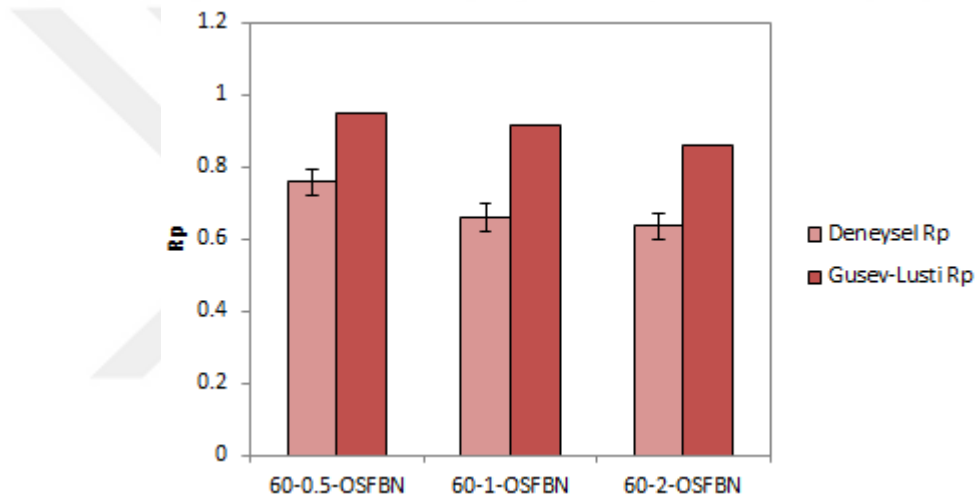
Burada R_p relatif geçirgenliktir. Nanokompozitin geçirgenliğinin (P), polimer matrisin geçirgenliğine (P_0) oranından hesaplanır. ϕ , BN hacim fraksiyonu olup (7.5) numaralı denklemle verilmiştir. α uzunluk oranı (aspect ratio) olup parçacık eninin kalınlığına oranından hesaplanmıştır. Bu denklem disk şeklindeki rastgele dağılımlı yönlenmiş dolgu maddelerinin bariyer özellikler üzerindeki etkisini modellemektedir.

Çizelge 7.39’da deneysel ve modelden hesaplanmış R_p değerleri ve yüzde hata oranları verilmiştir. Gusev-Lusti modeli bu çalışmada elde edilen gaz geçirgenlik sonuçları ile çok büyük uyum göstermemiştir. En yüksek bariyer özelliğine sahip 60-2-OSFBN numunesi için %35,22 hata ile modelleme yapılmıştır.

Çizelge 7.39 Gusev-Lusti modelinden hesaplanmış ve deneysel R_p değerleri

Numune	ϕ	Gusev-Lusti R_p	Deneysel R_p	Hata oranı (%)
60-0,5-OSFBN	0,0028	0,9467	0,7569	25,078
60-1-OSFBN	0,0057	0,9132	0,6585	38,679
60-2-OSFBN	0,0114	0,8597	0,6358	35,22

Gusev-Lusti modelinden hesaplanmış R_p değerlerinin deneysel değerlerle karşılaştırılması Şekil 7.65'te verilmiştir.



Şekil 7.65 Gusev-Lusti modeli ile deneysel verilerin karşılaştırılması

7.9.6 Fredrickson-Bicerano Modeli

Fredrickson-Bicerano modelinde nanokompozitlere ait gaz geçirgenliğinin katkısız polimer matrisin gaz geçirgenliğine oranını veren eşitlikler aşağıda verilmiştir [42].

$$R_p = \frac{1 - \phi}{4 \times \left[\frac{1 + x + 0,1245x^2}{2 + x} \right]^2} \quad (7.17)$$

$$x = \pi \alpha \frac{\phi}{2} \ln\left(\frac{\alpha}{2}\right) \quad (7.18)$$

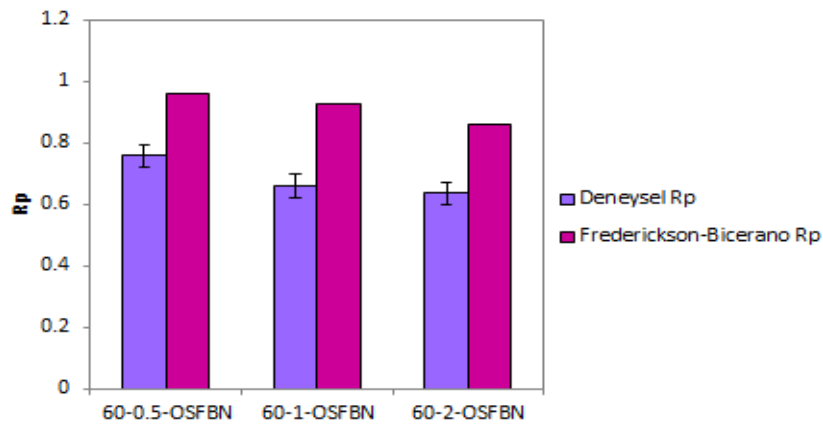
Burada R_p relatif geçirgenliktir ($R_p=P/P_0$). ϕ , BN hacim fraksiyonu olup (7.5) numaralı denklemle verilmiştir. α uzunluk oranı (aspect ratio) olup parçacık eninin kalınlığına oranı şeklinde hesaplanmıştır. Bu model de Gusev-Lusti modeli gibi disk şeklindeki rastgele dağılımlı yönlenmiş dolgu maddelerinin bariyer özellikler üzerindeki etkisini göstermektedir.

Çizelge 7.40'ta deneysel ve modelden hesaplanmış R_p değerleri ve yüzde hata oranları verilmiştir. Fredrickson-Bicerano modeli bu çalışmada elde edilen gaz geçirgenlik sonuçları ile çok büyük uyum göstermemiş, en yüksek bariyer özelliğine sahip 60-2-OSFBN numunesi için %35,03 hata ile modelleme yapılmıştır.

Çizelge 7.40 Fredrickson-Bicerano modelinden hesaplanmış ve deneysel R_p değerleri

Numune	ϕ	Fredrickson-Bicerano R_p	Deneysel R_p	Hata oranı (%)
60-0,5-OSFBN	0,0028	0,9610	0,7569	26,97
60-1-OSFBN	0,0057	0,9245	0,6585	40,41
60-2-OSFBN	0,0114	0,8584	0,6358	35,03

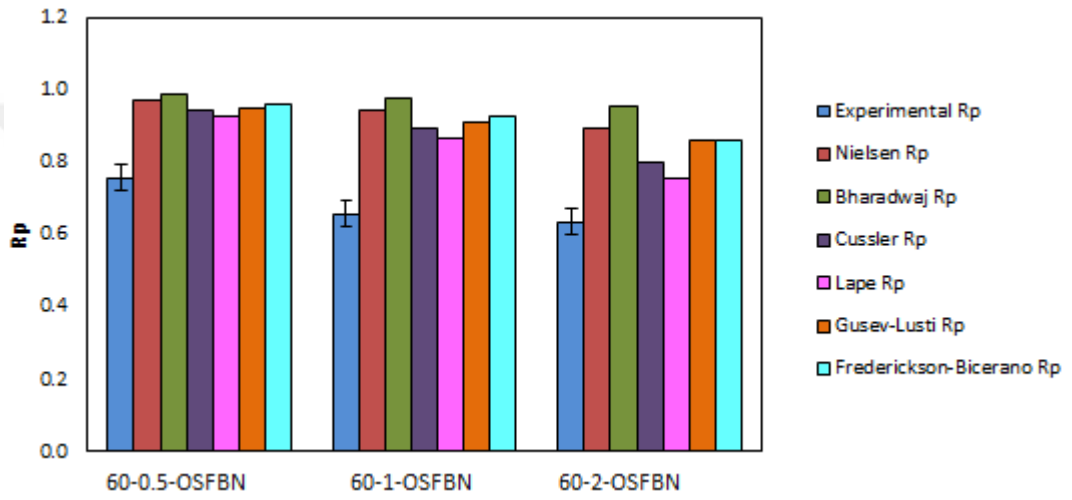
Fredrickson-Bicerano modelinden hesaplanmış R_p değerlerinin deneysel değerlerle karşılaştırılması Şekil 7.66'da verilmiştir. Tüm nanokompozitler için tahmin edilen geçirgenlik değerleri deneysel değerlerden yüksektir. Bu model Gusev-Lusti modeline yakın sonuçlar vermiştir.



Şekil 7.66 Fredrickson-Bicerano modeli ile deneysel verilerin karşılaştırılması

7.9.7 Tüm Gaz Geçirgenlik Modellerinin Karşılaştırılması

Hazırlanan nanokompozitlerin gaz geçirgenlik değerlerinin modellenmesi için değerlendirilen tüm modellerin karşılaştırması Şekil 7.67’de verilmiştir. Tüm modeller arasında çalışmada elde edilen deneysel verilere en yakın sonuç Lape modelinde görülmüştür. Tüm modellerden elde edilen sonuçlara genel olarak bakıldığında tüm nanokompozitler için elde edilen model değerleri deneysel değerlerden yüksektir. Bu durum model denklemlerinin verdiği sonuçları etkileyen uzunluk oranı ve hacim fraksiyonu dışında silanizasyonun etkisinden kaynaklı olabilir.



Şekil 7.67 Tüm modellerin deneysel veriler ile karşılaştırılması

TARTIŞMA ve ÖNERİLER

Çevre kirliliği ve yaygın olarak hammadde kaynaklarının yenilenebilir olmayışı akademik ve endüstriyel çevreleri yeni ve temiz hammadde kaynakları arayışına yöneltmiştir. Kaynakları doğal ve yenilenebilir olan, doğada karbondioksit, su ve biyokütle kadar ayrışabilen biyobozunur polimerler bu problemlerin çözümü için gelecek vadetmektedir.

Bu çalışmada mikroorganizma kaynaklı biyobozunur bir polimer olan PHBV matrisine seramik yapıda bir inorganik parçacık olan ve üstün malzeme özelliklerine sahip BN katkısı eklenerek biyonanokompozitler hazırlanmıştır. Nanokompozitler eriyik harmanlama ve çözücü döküm olmak üzere 2 farklı teknikle hazırlanmıştır.

Eriyik harmanlama tekniğinde kullanılan PHPP325B BN ultrasonikasyon ile kısmen eksfoliye edilmiş ve silanizasyon ajanı ile yüzeyi modifiye edilmiştir. Ön işlemlerden geçen BN çift vidalı ekstrüderde polimer ile karıştırılmıştır. Ekstrüderden geçirilen homojen hale gelmiş PHBV/BN nanokompoziti granül şeklinde kesilip sıcak-soğuk pres makinesinde film haline getirilmiştir. Nanokompozit film yapılacak analize uygun olarak kesilmiştir. Kütlece %0,5, %1, %2 ve %3 BN içeren nanokompozitler hazırlanmıştır.

Çözelti döküm tekniğinde öncelikle polimerin kloroform içerisinde çözünmesi sağlanmış, ardından belirli miktarda Starck BN eklenerek ultrasonikasyon kullanılarak parçacıkların polimer içerisinde dağılması sağlanmıştır. Hazırlanan PHBV/BN karışımı bir petri kabına alınarak üstü kapalı bir şekilde kurutulmuştur. Kuruduktan sonra yapılacak analize uygun boyutlarda kesilmiştir. Bu yöntemde kütlece %0,05, %0,1, %0,2, %0,5, %1 ve %3 BN içerikli nanokompozitler üretilmiştir. Her iki yöntemde de

PHBV matrisin BN katkısıyla desteklenerek gaz bariyer ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır.

Eriyik harmanlama tekniğiyle üretilen nanokompozitlerin SEM analizinde uygulanan 60 dk ultrasonikasyon işleminin PHPP325B BN parçacıkları üzerine etkisi incelenmiştir. Buna göre 60 dk ultrasonikasyon sonucu aglomerasyonun kırıldığı ve bor nitrür tabakalarının ayrıldığı görülmüştür. Kompozit görüntüleri incelendiğinde silanlı BN içeren kompozitte BN'nin matrise daha iyi tutunduğu görülmüştür. Çözelti döküm tekniğiyle hazırlanan nanokompozitlerde ultrasonikasyon uygulanmış ve uygulanmamış polimer matrislerin SEM görüntüleri karşılaştırıldığında ultrasonikasyonun katkısız matrise zarar verdiği görülmüştür. Ancak yapılan diğer analizler ve ölçümler BN katkısının bu negatif etkiyi iyileştirdiğini göstermiştir. Hazırlanan %0,1 ve %3 içerikli numunelerde polimer matris içinde BN dağılımını gözlemek için EDX analizi yapılmıştır. %0,1 BN katkılı matris içerisinde BN homojen dağılmış durumdayken %3 oranında matrisin tabanında kümelenmiş BN parçacıkları gözlenmiştir.

Eriyik harmanlama tekniğiyle üretilen nanokompozitlerin XRD analizinde PHBV ve BN'e ait karakteristik 2θ değerleri incelenmiştir. Nanokompozitlerde BN'e ait ana pikler görülmüştür. Kristalinite indeksi ile ilişkili (020) piki %1 silanlı BN içeren nanokompozitte, %1 silansız BN içeren nanokompozite göre daha yüksektir. Bu durum silanlı BN'in malzemenin kristalinitesini silansız oranla daha fazla arttırdığını gösterir. Mekanik özellikleri en yüksek ve gaz bariyer özellikleri de yüksek olan %1 silanlı BN içeriğine kadar (020) piklerinin relatif şiddeti artış, (111) ve (110) piklerin relatif şiddeti ise düşüş göstermiştir. (020)/(110) oranı da %1 silanlı BN içerikli kompozite kadar artmış, %1'den yüksek miktarda BN içeren kompozitlerde ise düşmüştür. XRD datasından hesaplanan kristalinite indeksi %1 silanlı BN içeren nanokompozitte en yüksek (62,60), % 2 silanlı BN içeren nanokompozitte de ona yakın değerdedir (60,46). Eriyik harmanlama ve çözelti döküm tekniğiyle hazırlanan tüm nanokompozitlerde XRD sonuçlarına göre yapıya eklenen BN katkısının PHBV'nin kristal yapısını değiştirmedeğini ancak kristalinitesini etkilediği görülmektedir. Nanokompozitlerde BN'e ait ana pikler görülmüştür. Bu durum polimer matris içinde BN varlığını göstermektedir. Çözelti döküm yöntemiyle üretilen nanokompozitlerde (020) ve (110) piklerinin yüzde relatif şiddeti %0,1 BN oranına kadar artma eğilimindeyken, (111) piklerinin yüzde relatif

şiddeti ise azalma eğilimindedir. (020) ve (110) relatif şiddeti gaz geçirgenlik ve mekanik özellikleri yüksek olan kompozitler için yüksek, (111) relatif şiddeti ise düşük değerlerdedir. XRD datasından hesaplanan kristalinite indekslerine göre kristalinite indeksi en yüksek nanokompozit %0,1 BN içerikli nanokompozittir.

Eriyik harmanlama tekniğiyle üretilen nanokompozitlerin FTIR analizinde kompozit pikleri ile boş polimer pikleri çakışsa da BN pikinin olduğu bölgede belirgin bir şekilde pik şiddetinin artışı kompozit içerisinde BN varlığını göstermektedir. Silanlı ve silansız BN içeren nanokompozitlerin FTIR grafikleri karşılaştırıldığında silan piki görülmekte ve bu durum silanlama işleminin başarılı olduğunu göstermektedir. FTIR datasından hesaplanan kristalinite indeksi değerlerine göre de XRD ve DSC'de olduğu gibi %1 silanlı BN içeren nanokompozitin en yüksek kristalinite indeksine sahip olduğu görülmüştür. Çözelti döküm tekniğiyle hazırlanan nanokompozitlerde FTIR analizinde %0,2 BN içeriğinde görülen BN piki, nanokompozitte BN varlığını göstermektedir. Tüm kompozitlerin grafikleri karşılaştırıldığında piklerin konumları aynı kalmış yalnızca bazı piklerin şiddetleri ve alanları değişim göstermiştir.

Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin TGA sonuçlarına göre artan BN içeriğiyle T_i , $T_{%10}$, $T_{%50}$, T_{maks} sıcaklıklarının artışı nanokompozitlerin termal kararlılığının arttığını göstermektedir. %1 silanlı ve silansız BN içeren nanokompozitlerin sıcaklıkları karşılaştırıldığında silanlamanın termal stabilite üzerinde çok etkili olmadığı görülmüştür. Nanokompozitlerde katı kalıntı değerleri de BN içeriğinin artışıyla artmıştır.

Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin DSC analizinde birinci ve ikinci ısıtmada erime sıcaklıkları çok değişmemiş, %1 silanlı BN katkısına kadar ikinci erime entalpileri artış göstermiştir. Bu durum %1 oranına kadar silanlı BN'in PHBV'nin kristalizasyonunu desteklediğini göstermektedir. İkinci erime entalpilerinden yola çıkılarak hesaplanan kristalinite değerleri de bu durumu destekler niteliktedir. En yüksek kristalinite değeri XRD ve FTIR'da olduğu gibi %1 silanlı BN katkısında en yüksektir. Çözelti döküm tekniğiyle hazırlanan nanokompozitlerde birinci ikinci ısıtmada erime sıcaklıkları çok değişmemiş, %0,2 BN katkısına kadar erime entalpileri artış göstermiştir. İkinci erime entalpilerinden yapılan kristalinite hesaplaması sonucu

en düşük oksijen geçirgenliği ve en yüksek saklama modülüne sahip olan %0,2 BN katkılı nanokompozitinin kristalinitesi en yüksektir.

Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin mekanik analiz sonuçlarına göre en yüksek çekme gerilimi ve Young modülüne sahip kompozit %1 silanlı BN içeren nanokompozittir. Katkısız polimer matrisle karşılaştırıldığında Young modülü yaklaşık yaklaşık 553 MPa'lık (%19) bir artış göstermiştir. Kopma uzaması ve yüzde kopma uzaması değerlerine bakıldığında eklenen BN katkısı ile malzemenin uzama değerlerinin düştüğü görülmektedir. %2 ve %3 silanlı BN katkılı kompozitlerinin maksimum kuvvet, kopma uzaması, çekme gerilimi ve Young modülü değerleri düşüş göstermiştir. İşlemsiz ve silansız BN içeren nanokompozitlerle karşılaştırıldığında silanlı BN içeren nanokompozitin Young modülü ve çekme gerilimi değerleri daha yüksektir. Bu durum silanizasyonun BN ile polimer ilişkisini arttırdığını göstermektedir. Çözelti döküm tekniğıyle hazırlanan nanokompozitlerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi için dinamik mekanik analiz yapılmıştır. Ultrasonikasyonun etkisi ile saklama modülü 346 MPa'dan 144 MPa'a düşmüştür. Ancak en yüksek depolama modülüne sahip %0,2 BN içeren nanokompozitte saklama modülü ultrasonikasyon uygulanmış polimere göre 211 MPa (%146), ultrasonikasyon uygulanmamış polimere göre 25 MPa (%2,6) iyileşme göstermiştir. Ancak %0,2 oranından yüksek oranlarda mekanik özelliklerde düşüş görülmüştür. Bu durumun kompozit içinde BN'nin aglomere olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin gaz geçirgenlik sonuçlarına göre gaz geçirgenlik analizi yapılan tüm numuneler arasında bariyer özellikleri açısından en büyük iyileşme gösteren nanokompozit %36,36 düşüş ile %2 silanlı BN içerikli nanokompozittir. %1 silanlı BN içeren nanokmpozitte ise OP düşüşü %34,22, %1 silansız BN içeren nanokompozitin OP düşüşü %21,18'dir. Aradaki fark silanizasyon işleminin etkisini açıkça göstermektedir. Çözelti döküm yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin gaz geçirgenlik sonuçlarına göre BN içermeyen US uygulanmış PHBV ve US uygulanmamış PHBV numunelerinin geçirgenlikleri arasında büyük bir fark gözlenmektedir. Bu durum US etkisi ile polimerin zarar görmesinden kaynaklı olabilir. En yüksek bariyer performansı %0,2 BN içeren kompozit için elde edilmiştir. Bununla birlikte %0,1 BN içerikli kompozit de %0,2'ye yakın yükseklikte bir

bariyer özelliğine sahiptir. US uygulanarak hazırlanan PHBV ile kompozit numuneleri karşılaştırıldığında %3 BN içeriğine kadar bariyer özelliklerinde %61-99 arasında değişen bir iyileşme görülmektedir.

Sonuç olarak üretilen eriyik harmanlama yöntemiyle üretilen %1 silanlı BN içeren ve çözelti döküm yöntemiyle üretilen %0,2 BN içerikli nanokompozitler en kristalin nanokompozitler olup en yüksek mekanik özelliklere sahiptir. Eriyik harmanlama yönteminde %2 silanlı BN içeren nanokompozit ve çözelti döküm yönteminde de %0,2 BN içeren nanokompozit en yüksek gaz bariyer özelliğine sahip nanokompozitlerdir. İleriye yönelik çalışmalarda her iki yöntemle de üretilen nanokompozitlerin mekanik özelliklerini geliştirmek üzerine çalışmalar yapılabilir. Çözelti döküm yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin üretiminde çevreye zararı olmayan çözücüler üzerine çalışılabilir. Çözelti döküm tekniğine göre eriyik harmanlama tekniğinde daha düşük gaz geçirgenlik iyileştirmeleri yapılmıştır. Bu durumun BN'in yeterli miktarda eksfoliye olmamasından kaynaklı olduğu söylenebilir. Gelecekte BN eksfoliasyonu üzerine çalışmalar yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] Pawar, P. A., ve Purwar, A. H., (2013). "Biodegradable polymers in food packaging", American Journal of Engineering Research, 2(5):151-164.
- [2] Gross, R. A., ve Kalra, B., (2002). "Biodegradable polymers for the environment. Science", 297 (5582): 803-807.
- [3] Avrupa Biyoplastik Birliği, <http://www.european-bioplastics.org/bioplastics/materials/biobased/>, 25 Aralık 2016.
- [4] Avella, M., La Rota, G., Martuscelli, E., Raimo, M., Sadocco, P., Elegir, ve G., Riva, R., (2000). "Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and wheat straw fibre composites: thermal, mechanical properties and biodegradation behaviour", Journal of Materials Science, 35(4): 829-836.
- [5] Williams, C. K., ve Hillmyer, M. A., (2008), "Polymers from renewable resources: a perspective for a special issue of polymer reviews", Polymer Reviews, 48(1):1-10.
- [6] Arora, A., Padua, ve G. W., (2010). "Review: nanocomposites in food packaging" Journal of Food science, 75:43-49.
- [7] Rhim, J. W., Park, H. M., ve Ha, C. S., (2013). "Bio-nanocomposites for food packaging applications", Progress in Polymer Science, 38 (10):1629-1652.
- [8] Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., ve Dalla Rosa, M., (2008), " Biodegradable polymers for food packaging: a review", Trends in Food Science & Technology, 19(12):634-643.
- [9] Kotnis, M. A., O'Brien, G. S., ve Willett, J. L., (1995). "Processing and mechanical properties of biodegradable poly (hydroxybutyrate-co-valerate)-starch compositions", Journal of environmental polymer degradation, 3(2):97-105.
- [10] Chandra, R., ve Rustgi, R., (1998). "Biodegradable polymers", Progress in polymer science, 23(7):1273-1335.
- [11] Calmon-Decriaud, A., Bellon-Maurel, V., ve Silvestre, F., (1998). "Standard methods for testing the aerobic biodegradation of polymeric materials. Review and perspectives." Springer, 135: 207-226,Berlin.

- [12] Nair, L. S., ve Laurencin, C. T., (2007). "Biodegradable polymers as biomaterials", *Progress in polymer science*, 32(8):762-798.
- [13] Kumar, A. A., Karthick, K., ve Arumugam, K. P., (2011). "Biodegradable polymers and its applications", *International Journal of Bioscience, Biochemistry and Bioinformatics*, 1(3):173.
- [14] Mochizuki, M., ve Hirami, M., (1997). "Structural effects on the biodegradation of aliphatic polyesters", *Polymers for advanced technologies*, 8(4):203-209.
- [15] Briassoulis, D., (2004). "An overview on the mechanical behaviour of biodegradable agricultural films", *Journal of Polymers and the Environment*, 12(2):65-81.
- [16] Scott, G., (2002). *Degradable polymers: principles and applications*, Springer Science & Business Media.
- [17] Cowie, J. M. G., ve Arrighi, V.,(2007). "Polymers: chemistry and physics of modern materials", CRC press.
- [18] Mohanty, A. K., Misra, M., ve Hinrichsen, G., (2000). "Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview", *Macromolecular materials and Engineering*, 276(1):1-24.
- [19] Kaw, A. K., (2005). *Mechanics of composite materials*, Second Edition, CRC press, Boca Raton.
- [20] Youssef, A. M., (2013). "Polymer nanocomposites as a new trend for packaging applications", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 52(7):635-660.
- [21] Şen, F., Palancıoğlu, H., ve Aldaş, K., (2010). "Polimerik Nanokompozitler ve Kullanım Alanları", *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7(1):111-118.
- [22] Paul, D. R., ve Robeson, L. M.,(2008)." Polymer nanotechnology: nanocomposites", *Polymer*, 49(15): 3187-3204.
- [23] Thostenson, E. T., Li, C., ve Chou, T. W., (2005). "Nanocomposites in context", *Composites Science and Technology*, 65(3):491-516.
- [24] Özkaraman, G., (2012). *Nanokompozit reçine Sentezi Ve Karakterizasyonu*, Doktora tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [25] Okpala, C. C., "Nanocomposites—An Overview", *International Journal of Engineering Research and Development*, 8:17-23.
- [26] Weber, C. J., (2000)" Biobased packaging materials for the food industry: status and perspectives, a European concerted action" KVL.
- [27] Ratna, D., (2007). *Epoxy composites: impact resistance and flame retardancy*, iSmithers Rapra Publishing, Shropshire.
- [28] Schadler, L. S., (2003). "Polymer-Based and Polymer-Filled Nanocomposites", *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim*.

- [29] Ferreira, C. I., Dal Castel, C., Oviedo, M. A. S., ve Mauler, R. S., (2013). "Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of polypropylene/exfoliated graphite nanocomposites", *Thermochimica acta*, 553:40-48.
- [30] Jordan, J., Jacob, K. I., Tannenbaum, R., Sharaf, M. A., ve Jasiuk, I., (2005). "Experimental trends in polymer nanocomposites—a review", *Materials science and engineering: A*, 393(1): 1-11.
- [31] Avrupa Biyoplastik Birliği, <http://www.european-bioplastics.org/bioplastics/materials/>, 25 Aralık 2016
- [32] Reddy, M. M., Vivekanandhan, S., Misra, M., Bhatia, S. K., ve Mohanty, A. K., (2013). "Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities" *Progress in Polymer Science*, 38(10):1653-1689.
- [33] Cui, Y., Kumar, S., Kona, B. R., ve van Houcke, D., (2015). "Gas barrier properties of polymer/clay nanocomposites", *RSC Advances*, 5(78):63669-63690.
- [34] Oğuzlu, H., (2011). Water vapor and gas barrier properties of biodegradable polymer nanocomposites films, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir.
- [35] Tan, B., ve Thomas, N. L., (2016). "A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymer/graphene nanocomposites" *Journal of Membrane Science*, 514:595-612.
- [36] Lagaron, J. M., Catalá, R., ve Gavara, R., (2004). "Structural characteristics defining high barrier properties in polymeric materials", *Materials Science and Technology*, 20(1):1-7.
- [37] Picard, E., Espuche, E., ve Fulchiron, R., (2011). "Effect of an organo-modified montmorillonite on PLA crystallization and gas barrier properties", *Applied Clay Science*, 53(1):58-65.
- [38] Choudalakis, G., ve Gotsis, A. D., (2009). "Permeability of polymer/clay nanocomposites: a review", *European Polymer Journal*, 45(4):967-984.
- [39] Crank J., (1975). *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford.
- [40] Akin, O., (2012). Effect of organo-modified clay addition on properties of polyhydroxy buttrate homo and copolymers nanocomposite films. Yüksek lisans tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir.
- [41] Lu, C., ve Mai, Y. W., (2007). "Permeability modelling of polymer-layered silicate nanocomposites", *Composites Science and Technology*, 67(14):2895-2902.
- [42] Takahashi, S., Goldberg, H. A., Feeney, C. A., Karim, D. P., Farrell, M., O'leary, K., ve Paul, D. R., (2006). "Gas barrier properties of butyl rubber/vermiculite nanocomposite coatings", *Polymer*, 47(9):3083-3093.
- [43] Gatos, K. G., ve Karger-Kocsis, J., (2007). "Effect of the aspect ratio of silicate platelets on the mechanical and barrier properties of hydrogenated

- acrylonitrile butadiene rubber (HNBR)/layered silicate nanocomposites”, *European polymer journal*, 43(4):1097-1104.
- [44] Bhattacharya, M., Biswas, S., ve Bhowmick, A. K., (2011). “Permeation characteristics and modeling of barrier properties of multifunctional rubber nanocomposites”, *Polymer*, 52(7):1562-1576.
- [45] Herrera-Alonso, J. M., Sedláková, Z., ve Maranda, E., (2010). “Gas transport properties of polyacrylate/clay nanocomposites prepared via emulsion polymerization”, *Journal of Membrane Science*, 363:48–56.
- [46] Chan, C. M., Wu, J., Li, J. X., ve Cheung, Y. K., (2002). “Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites”, *Polymer*, 43(10):2981-2992.
- [47] Jiang, L., Wolcott, M. P., ve Zhang, J., (2006). “Study of biodegradable polylactide/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends”, *Biomacromolecules*, 7(1):199-207.
- [48] Washington University Mechanics of Materials Laboratory, Mechanical Properties And Performance Of Materials, <http://courses.washington.edu/me354a/chap5.pdf>, 27 Şubat 2017.
- [49] Kalpakjian S., ve Schmid S.R., *Manufacturing, Engineering & Technology*, Fifth Edition, Prentice Hall.
- [50] Roylance, D., (2008). *Mechanical properties of materials*, Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts.
- [51] Coruk, E., (2011). *Advanced Identification of Flow Curve Paramaters in Tension Test*, Yüksek Lisans Tezi, Atılım Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [52] Menard, K. P., (2008). “Dynamic mechanical analysis: a practical introduction”. CRC press.
- [53] Virginia Tech. Digital Library and Archives, https://theses.lib.vt.edu/theses/available/etd7149894026/unrestricted/etd_Chapt_6.pdf, 5 Ocak 2017
- [54] Coleman, J. N., Khan, U., Blau, W. J., ve Gun’ko, Y. K. (2006). Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites. *Carbon*, 44(9), 1624-1652.
- [55] Raman, C., ve Meneghetti, P., (2008). “Boron nitride finds new applications in thermoplastic compounds”, *Plastics, Additives and Compounding*, 10(3):26-31.
- [56] Gaisford, S., Kett, V., ve Haines, P., (2016). *Principles of thermal analysis and calorimetry*, Royal society of chemistry, Cambridge.
- [57] Corcione, C. E., ve Frigione, M., (2012). “Characterization of nanocomposites by thermal analysis. *Materials*”, 5(12):2960-2980.
- [58] Wilburn, F. W., (1989). *Introduction to thermal analysis, techniques and applications*, Chapman and Hall, London.

- [59] Alemdar, A., ve Sain, M., (2008). "Biocomposites from wheat straw nanofibers: morphology, thermal and mechanical properties", *Composites Science and Technology*, 68(2):557-565.
- [60] Gabbott, P., (2008). *Principles and applications of thermal analysis*, John Wiley & Sons, Singapore.
- [61] Leszczynska, A., ve Pielichowski, K., (2008). "Application of thermal analysis methods for characterization of polymer/montmorillonite nanocomposites", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 93(3):677-687.
- [62] Investigation of Polymers with Differential Scanning Calorimetry <https://polymerscience.physik.hu-berlin.de/docs/manuals/DSC.pdf>, 28 Şubat 2017
- [63] Xu, J., Hu, Y., Song, L., Wang, Q., Fan, W., Liao, G., ve Chen, Z. (2001). "Thermal analysis of poly (vinyl alcohol)/graphite oxide intercalated composites", *Polymer Degradation and Stability*, 73(1):29-31.
- [64] Godbole, S., (2016). "Methods for identification, quantification and characterization of polyhydroxyalkanoates", *International Journal of Bioassays*, 5(04):4977-4983.
- [65] Reddy, C. S. K., Ghai, R., ve Kalia, V.,(2003). "Polyhydroxyalkanoates: an overview" *Bioresource Technology*, 87(2):137-146.
- [66] Khanna, S., ve Srivastava, A. K., (2005). "Recent advances in microbial polyhydroxyalkanoates", *Process Biochemistry*, 40(2):607-619.
- [67] Li, Z., Yang, J., ve Loh, X. J., (2016). "Polyhydroxyalkanoates: opening doors for a sustainable future", *NPG Asia Materials*, 8:265.
- [68] Dasari, A., (2016). "Functional and Physical Properties of Polymer Nanocomposites", John Wiley & Sons, West Sussex.
- [69] Bugnicourt, E., Cinelli, P., Lazzeri, A., ve Alvarez, V. A., (2014). "Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging, *eXPRESS Polymer Letters*, 8:791-808.
- [70] Philip, S., Keshavarz, T., ve Roy, I., (2007). "Polyhydroxyalkanoates: biodegradable polymers with a range of applications", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 82:233-247.
- [71] Kalia, S., ve Avérous, L., (2016). *Biodegradable and Biobased Polymers for Environmental and Biomedical Applications*, John Wiley & Sons, Massachusetts.
- [72] Poirier, Y., Nawrath, C., ve Somerville, C., (1995). "Production of polyhydroxyalkanoates, a family of biodegradable plastics and elastomers, in bacteria and plants", *Nature Biotechnology*, 13(2):142-150.
- [73] Endres, H. J., ve Siebert-Raths, A., (2011). "Basics of PHA", *Future*, 2(3):4.
- [74] Chee, J. Y., Yoga, S. S., Lau, N. S., Ling, S. C., Abed, R. M., ve Sudesh, K., (2010). "Bacterially produced polyhydroxyalkanoate (PHA): converting renewable

resources into bioplastics”, Current research, technology and education topics in Applied Microbiology and Microbial Biotechnology, 2:1395-1404.

- [75] CPRJ International, <http://www.adsalecprj.com/publicity/epub/lang-eng/article-5539/asid-21/printing.aspx>, 9 Ocak 2017.
- [76] Brandi, H., Bachofen, R., Mayer, J., ve Wintermantel, E., (1995). “Degradation and applications of polyhydroxyalkanoates”, Canadian journal of Microbiology, 41(13):143-153.
- [77] Mercan, N., ve Beyatlı, Y. (2004). “Bakteriyal Biyoplastikler ve Kullanım Potansiyelleri”, Orlab On-Line Mikrobiyoloji Dergisi, 4:2-18.
- [78] Singh, S., Mohanty, A. K., Sugie, T., Takai, Y., ve Hamada, H., (2008). “Renewable resource based biocomposites from natural fiber and polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) bioplastic”, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 39(5):875-886.
- [79] Bordes, P., Pollet, E., ve Avérous, L., (2009). “Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems”, Progress in Polymer Science, 34(2):125-155.
- [80] Institute for Materials Research, <http://imr.osu.edu/2009/11/faculty-spotlight-dr-yael-vodovotz/>, 3 Ocak 2017.
- [81] Silverman, T., Naffakh, M., Marco, C., ve Ellis, G., (2016). “Morphology and thermal properties of biodegradable poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)/tungsten disulphide inorganic nanotube nanocomposites”, Materials Chemistry and Physics, 170:145-153.
- [82] Malmir, S., Montero, B., Rico, M., Barral, L., ve Bouza, R., (2017). “Morphology, thermal and barrier properties of biodegradable films of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) containing cellulose nanocrystals”, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 93:41-48.
- [83] Hang, Y. N., Wang, K. Y., ve Li, B.,(2016). “Characteristics and Biodegradation Properties of Poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate)/Functionalized Graphene (PHBV/FGO) Blends”, In Key Engineering Materials, 703: 290-294.
- [84] Avella, M., Martuscelli, E., ve Raimo, M., (2000). “Review Properties of blends and composites based on poly (3-hydroxy) butyrate (PHB) and poly (3-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate)(PHBV) copolymers”, Journal of Materials Science, 35(3):523-545.
- [85] Li, L., Huang, W., Wang, B., Wei, W., Gu, Q., ve Chen, P., (2015). “Properties and structure of polylactide/poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)(PLA/PHBV) blend fibers”, Polymer, 68:183-194.
- [86] Enriquez, E., Mohanty, A. K., ve Misra, M., (2017). “Biobased blends of poly (propylene carbonate) and poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate): Fabrication and characterization”, Journal of Applied Polymer Science, 134(5).

- [87] Xu, Y., Zou, L., Lu, H., Wei, Y., Hua, J., ve Chen, S., (2016). "Preparation and characterization of electrospun PHBV/PEO mats: The role of solvent and PEO component", *Journal of Materials Science*, 51(12):5695-5711.
- [88] Carli, L. N., Crespo, J. S., ve Mauler, R. S., (2011). "PHBV nanocomposites based on organomodified montmorillonite and halloysite: the effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical properties", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(11):1601-1608.
- [89] Wang, S., Song, C., Chen, G., Guo, T., Liu, J., Zhang, B., ve Takeuchi, S., (2005). "Characteristics and biodegradation properties of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/organophilic montmorillonite (PHBV/OMMT) nanocomposite", *Polymer Degradation and Stability*, 87(1):69-76.
- [90] Sanchez-Garcia, M. D., Lagaron, J. M., ve Hoa, S. V., (2010). "Effect of addition of carbon nanofibers and carbon nanotubes on properties of thermoplastic biopolymers", *Composites science and technology*, 70(7):1095-1105.
- [91] Martínez-Sanz, M., Lopez-Rubio, A., Villano, M., Oliveira, C. S., Majone, M., Reis, M., ve Lagarón, J. M., (2016). "Production of bacterial nanobiocomposites of polyhydroxyalkanoates derived from waste and bacterial nanocellulose by the electrospinning enabling melt compounding method", *Journal of Applied Polymer Science*, 133(2).
- [92] Singh D., (2014). *Experimental and Molecular Simulation Studies of Permeation of Water Through Polydimethylsiloxane*, Undergraduate Thesis, Fayetteville.
- [93] Crétois, R., Follain, N., Dargent, E., Soulestin, J., Bourbigot, S., Marais, S., ve Lebrun, L., (2014). "Microstructure and barrier properties of PHBV/organoclays bionanocomposites", *Journal of Membrane Science*, 467:56-66.
- [94] Zembouai, I., Kaci, M., Bruzard, S., Benhamida, A., Corre, Y. M., ve Grohens, Y., (2013). "A study of morphological, thermal, rheological and barrier properties of Poly (3-hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/polylactide blends prepared by melt mixing", *Polymer Testing*, 32(5):842-851.
- [95] Corrêa, M. C. S., Branciforti, M. C., Pollet, E., Agnelli, J. A. M., Nascente, P. A. P., ve Avérous, L., (2012). "Elaboration and characterization of nano-biocomposites based on plasticized poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) with organo-modified montmorillonite", *Journal of Polymers and the Environment*, 20(2):283-290.
- [96] Martínez-Sanz, M., Villano, M., Oliveira, C., Albuquerque, M. G., Majone, M., Reis, M., ve Lagaron, J. M., (2014). "Characterization of polyhydroxyalkanoates synthesized from microbial mixed cultures and of their nanobiocomposites with bacterial cellulose nanowhiskers", *New biotechnology*, 31(4):364-376.

- [97] Sanchez-Garcia, M. D., ve Lagaron, J. M., (2010). "Novel clay-based nanobiocomposites of biopolyesters with synergistic barrier to UV light, gas, and vapour", *Journal of applied polymer science*, 118(1):188-199.
- [98] Jost, V., ve Langowski, H. C., (2015). "Effect of different plasticisers on the mechanical and barrier properties of extruded cast PHBV films", *European Polymer Journal*, 68:302-312.
- [99] Berthet, M. A., Angellier-Coussy, H., Chea, V., Guillard, V., Gastaldi, E., ve Gontard, N., (2015). "Sustainable food packaging: valorising wheat straw fibres for tuning PHBV-based composites properties". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 72:139-147.
- [100] Shogren, R., (1997). "Water vapor permeability of biodegradable polymers", *Journal of environmental polymer degradation*, 5(2):91-95.
- [101] Farmahini-Farahani, M., Khan, A., Lu, P., Bedane, A. H., Eic, M., ve Xiao, H., (2017). "Surface morphological analysis and water vapor barrier properties of modified Cloisite 30B/poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) composites" *Applied Clay Science*, 135:27-34.
- [102] Martínez-Abad, A., González-Ausejo, J., Lagarón, J. M., ve Cabedo, L., (2016). "Biodegradable poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/thermoplastic polyurethane blends with improved mechanical and barrier performance", *Polymer Degradation and Stability*, 132:52-61.
- [103] Castro-Mayorga, J. L., Fabra, M. J., Pourrahimi, A. M., Olsson, R. T., ve Lagaron, J. M., (2017). "The impact of zinc oxide particle morphology as an antimicrobial and when incorporated in poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) films for food packaging and food contact surfaces applications", *Food and Bioproducts Processing*, 101:32-44.
- [104] Boufarguine, M., Guinault, A., Miquelard-Garnier, G., ve Sollogoub, C., (2013). "PLA/PHBV films with improved mechanical and gas barrier properties". *Macromolecular Materials and Engineering*, 298(10):1065-1073.
- [105] Chen, G. X., Hao, G. J., Guo, T. Y., Song, M. D., ve Zhang, B. H., (2002). "Structure and mechanical properties of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)(PHBV)/clay nanocomposites", *Journal of materials science letters*, 21(20): 1587-1589.
- [106] Ten, E., Turtle, J., Bahr, D., Jiang, L., ve Wolcott, M., (2010). "Thermal and mechanical properties of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhiskers composites", *Polymer*, 51(12):2652-2660.
- [107] Rai, B., Noohom, W., Kithva, P. H., Grøndahl, L., ve Trau, M., (2008). "Bionanohydroxyapatite/poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) composites with improved particle dispersion and superior mechanical properties", *Chemistry of Materials*, 20(8):2802-2808.
- [108] Mook Choi, W., Wan Kim, T., Ok Park, O., Keun Chang, Y., ve Woo Lee, J., (2003). "Preparation and characterization of poly

- (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)–organoclay nanocomposites”, *Journal of Applied Polymer Science*, 90(2):525-529.
- [109] Yu, H. Y., Qin, Z. Y., Liu, Y. N., Chen, L., Liu, N., ve Zhou, Z., (2012). “Simultaneous improvement of mechanical properties and thermal stability of bacterial polyester by cellulose nanocrystals”, *Carbohydrate Polymers*, 89(3): 971-978.
 - [110] Qian, J., Zhu, L., Zhang, J., ve Whitehouse, R. S., (2007). “Comparison of different nucleating agents on crystallization of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerates)”, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 45(13):1564-1577.
 - [111] Chun, Y. S., ve Kim, W. N., (2000). “Thermal properties of poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly (ϵ -caprolactone) blends”, *Polymer*, 41(6):2305-2308.
 - [112] Dasan, Y. K., Bhat, A. H., ve Ahmad, F., (2017). “Polymer blend of PLA/PHBV based bionanocomposites reinforced with nanocrystalline cellulose for potential application as packaging material”, *Carbohydrate Polymers*, 157:1323-1332.
 - [113] Zhao, N., Jin, X., Xue, Y., Zhang, X., Zhang, Y., Lin, J., ve Tang, C., (2016). “Processing and Characterizations of Nanofiller-Modulated poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Composites”, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55(7): 663-671.
 - [114] Chen, G. Q., ve Wu, Q., (2005). “The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials. *Biomaterials*”, 26(33):6565-6578.
 - [115] Zhang, X. F., Liu, H. X., Ortiz, L. S., Xiao, Z. D., ve Huang, N. P., (2016). “Laminin-modified and aligned PHBV/PEO nanofibrous nerve conduits promote peripheral nerve regeneration”, *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine*.
 - [116] Gheibi, A., Khoshnevisan, K., Ketabchi, N., Derakhshan, M. A., ve Babadi, A. A., (2016). “Application of Electrospun Nanofibrous PHBV Scaffold in Neural Graft and Regeneration: A Mini-Review”, *Nanomedicine Research Journal*, 1(2):107-111.
 - [117] Unalan, I., Colpankan, O., Albayrak, A. Z., Gorgun, C., ve Urkmez, A. S., (2016). “Biocompatibility of plasma-treated poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanofiber mats modified by silk fibroin for bone tissue regeneration”, *Materials Science and Engineering: C*, 68:842-850.
 - [118] Lyu, L. X., Huang, N. P., ve Yang, Y., (2016). “Accelerating and increasing nano-scaled pore formation on electrospun poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) fibers”, *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 27(11):1155-1169.
 - [119] Cunha, M., Fernandes, B., Covas, J. A., Vicente, A. A., ve Hilliou, L., (2016). “Film blowing of PHBV blends and PHBV-based multilayers for the production of biodegradable packages”, *Journal of Applied Polymer Science*, 133(2).

- [120] Chea, V., Angellier-Coussy, H., Peyron, S., Kemmer, D., ve Gontard, N., (2016). "Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) films for food packaging: Physical-chemical and structural stability under food contact conditions", *Journal of Applied Polymer Science*, 133(2).
- [121] Castro-Mayorga, J. L., Fabra, M. J., ve Lagaron, J. M., (2016). "Stabilized nanosilver based antimicrobial poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanocomposites of interest in active food packaging", *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 33:524-533.
- [122] Fabra, M. J., Lopez-Rubio, A., ve Lagaron, J. M., (2013). "High barrier polyhydroxycaprylate food packaging film by means of nanostructured electrospun interlayers of zein", *Food Hydrocolloids*, 32(1):106-114.
- [123] Díez-Pascual, A. M., ve Díez-Vicente, A. L., (2014). "ZnO-reinforced poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) bionanocomposites with antimicrobial function for food packaging", *ACS applied materials & interfaces*, 6(12):9822-9834.
- [124] Norrrahim, M. N. F., Ariffin, H., Hassan, M. A., Ibrahim, N. A., ve Nishida, H. (2013). "Performance evaluation and chemical recyclability of a polyethylene/poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) blend for sustainable packaging", *RSC Advances*, 3(46): 24378-24388.
- [125] Yu, H., Sun, B., Zhang, D., Chen, G., Yang, X., ve Yao, J., (2014). "Reinforcement of biodegradable poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) with cellulose nanocrystal/silver nanohybrids as bifunctional nanofillers", *Journal of Materials Chemistry B*, 2(48):8479-8489.
- [126] Wang, D., Chen, G., Li, C., Cheng, M., Yang, W., Wu, S., ve Chen, P., (2016). "Thermally induced graphene rotation on hexagonal boron nitride", *Physical review letters*, 116(12):126101.
- [127] Golberg, D., Bando, Y., Huang, Y., Terao, T., Mitome, M., Tang, C., ve Zhi, C., (2010). "Boron nitride nanotubes and nanosheets", *ACS nano*, 4(6):2979-2993.
- [128] Durukan, O., (2012). Bor Nitrür Nano Tabakaları İçeren Polietilen Filmlerin Üretimi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [129] Zhi, C., Bando, Y., Tang, C., Kuwahara, H., ve Golberg, D., (2009). "Large-scale fabrication of boron nitride nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved thermal and mechanical properties", *Advanced Materials*, 21(28): 2889-2893.
- [130] Schwetz, K. A., (1985). Boron carbide, boron nitride, and metal borides, *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Weinheim.
- [131] Substances and Technologies, http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=boron_nitride_as_solid_lubricant, 12 Şubat 2017.

- [132] Ooi, N., Rajan, V., Gottlieb, J., Catherine, Y., ve Adams, J. B., (2006). "Structural properties of hexagonal boron nitride", *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 14(3):515.
- [133] Lipp, A., Schwetz, K. A., ve Hunold, K., (1989). "Hexagonal boron nitride: fabrication, properties and applications", *Journal of the European Ceramic Society*, 5(1):3-9.
- [134] Li, X., Hao, X., Zhao, M., Wu, Y., Yang, J., Tian, Y., ve Qian, G., (2013). "Exfoliation of hexagonal boron nitride by molten hydroxides", *Advanced Materials*, 25(15):2200-2204.
- [135] Wang, Y., Shi, Z., ve Yin, J. (2011). "Boron nitride nanosheets: large-scale exfoliation in methanesulfonic acid and their composites with polybenzimidazole", *Journal of Materials Chemistry*, 21(30):11371-11377.
- [136] Marsh, K. L., Souliman, M., ve Kaner, R. B., (2015). "Co-solvent exfoliation and suspension of hexagonal boron nitride", *Chemical Communications*, 51(1):187-190.
- [137] Lin, Y., Williams, T. V., Xu, T. B., Cao, W., Elsayed-Ali, H. E., ve Connell, J. W., (2011). "Aqueous dispersions of few-layered and monolayered hexagonal boron nitride nanosheets from sonication-assisted hydrolysis: critical role of water", *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(6):2679-2685.
- [138] Khan, U., May, P., O'Neill, A., Bell, A. P., Boussac, E., Martin, A., ve Coleman, J. N., (2013). "Polymer reinforcement using liquid-exfoliated boron nitride nanosheets", *Nanoscale*, 5(2):581-587.
- [139] Kizilkaya, C., Mülazim, Y., Vezir Kahraman, M., Kayaman Apohan, N., ve Güngör, A., (2012). "Synthesis and characterization of polyimide/hexagonal boron nitride composite", *Journal of Applied Polymer Science*, 124(1):706-712.
- [140] Li, T. L., ve Hsu, S. L. C., (2010). "Enhanced thermal conductivity of polyimide films via a hybrid of micro-and nano-sized boron nitride", *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(20): 6825-6829.
- [141] Sato, K., Horibe, H., Shirai, T., Hotta, Y., Nakano, H., Nagai, H., ve Watari, K., (2010). "Thermally conductive composite films of hexagonal boron nitride and polyimide with affinity-enhanced interfaces", *Journal of Materials Chemistry*, 20(14):2749-2752.
- [142] Yung, K. C., ve Liem, H., (2007). "Enhanced thermal conductivity of boron nitride epoxy-matrix composite through multi-modal particle size mixing", *Journal of Applied Polymer Science*, 106(6):3587-3591.
- [143] Song, W. L., Wang, P., Cao, L., Anderson, A., Mezziani, M. J., Farr, A. J., ve Sun, Y. P., (2012). "Polymer/boron nitride nanocomposite materials for superior thermal transport performance", *Angewandte Chemie International Edition*, 51(26):6498-6501.

- [144] Ten, E., Jiang, L., ve Wolcott, M. P., (2012). "Crystallization kinetics of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhiskers composites", *Carbohydrate polymers*, 90(1):541-550.
- [145] Wei, L., Stark, N. M., ve McDonald, A. G., (2015). "Interfacial improvements in biocomposites based on poly (3-hydroxybutyrate) and poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) bioplastics reinforced and grafted with α -cellulose fibers", *Green chemistry*, 17(10): 4800-4814.
- [146] Park, H., Kim, T. K., Cho, S. W., Jang, H. S., Lee, S. I., ve Choi, S. Y.,(2017). "Large-scale synthesis of uniform hexagonal boron nitride films by plasma-enhanced atomic layer deposition", *Scientific Reports*, 7.
- [147] Li, J., Jin, P., Dai, W., Wang, C., Li, R., Wu, T., ve Tang, C., (2017). "Excellent performance for water purification achieved by activated porous boron nitride nanosheets", *Materials Chemistry and Physics*.
- [148] Shan, G. F., Gong, X., Chen, W. P., Chen, L., ve Zhu, M. F., (2011). "Effect of multi-walled carbon nanotubes on crystallization behavior of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)", *Colloid and Polymer Science*, 289(9):1005-1014.
- [149] Luo, S., Cao, J., ve McDonald, A. G., (2016). "Interfacial Improvements in a Green Biopolymer Alloy of Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and Lignin via in Situ Reactive Extrusion", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(6):3465-3476.
- [150] Haris, P. I., ve Chapman, D., (1998). "New biomedical materials: basic and applied studies", 3, IOS Press.
- [151] Suthar, V., Pratap, A., ve Raval, H., (2000). "Studies on poly (hydroxy alkanoates)/(ethylcellulose) blends", *Bulletin of Materials Science*, 23(3): 215-219.
- [152] Bai, J., Dai, J., ve Li, G., (2015). "Electrospun composites of PHBV/pearl powder for bone repairing", *Progress in Natural Science: Materials International*, 25(4):327-333.
- [153] Wu, X. F., Zhao, Z. H., Sun, Y., Li, H., Zhang, C. X., Wang, Y. J., ve Zhang, H., (2017). "Few-layer boron nitride nanosheets: Preparation, characterization and application in epoxy resin", *Ceramics International*, 43(2):2274-2278.
- [154] Gocman, K., Kałdoński, T., Mróz, W., Burdyńska, S., ve Prokopiuk, A., (2011). "Structural and mechanical properties of boron nitride thin films deposited on steel substrates by pulsed laser deposition." *Journal of KONES*, 18: 149-156.
- [155] Soliveri, G., Pifferi, V., Annunziata, R., Rimoldi, L., Aina, V., Cerrato, G., ve Meroni, D., (2015). "Alkylsilane-SiO₂ Hybrids. A Concerted Picture of Temperature Effects in Vapor Phase Functionalization", *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(27):15390-15400.
- [156] Paul, B., Martens, W. N., ve Frost, R. L., (2011). "Organosilane grafted acid-activated beidellite clay for the removal of non-ionicalachlor and anionic imazaquin", *Applied Surface Science*, 257(13):5552-5558.

- [157] Lai, M., Li, J., Yang, J., Liu, J., Tong, X., ve Cheng, H., (2004). "The morphology and thermal properties of multi-walled carbon nanotube and poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) composite", *Polymer International*, 53(10):1479-1484.
- [158] Lozano, K., ve Barrera, E. V., (2001). "Nanofiber-reinforced thermoplastic composites I. Thermoanalytical and mechanical analyses", *Journal of Applied Polymer Science*, 79(1):125-133.
- [159] Yu, H. Y., Qin, Z. Y., ve Zhe, Z. H. O. U., (2011). "Cellulose nanocrystals as green fillers to improve crystallization and hydrophilic property of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)", *Progress in Natural Science: Materials International*, 21(6):478-484.
- [160] Hassaini, L., Kaci, M., Touati, N., Pillin, I., Kervoelen, A., ve Bruzard, S., (2017). "Valorization of olive husk flour as a filler for biocomposites based on poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate): Effects of silane treatment", *Polymer Testing*, 59:430-440.
- [161] Wan, Y. J., Gong, L. X., Tang, L. C., Wu, L. B., ve Jiang, J. X., (2014). "Mechanical properties of epoxy composites filled with silane-functionalized graphene oxide", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 64:79-89.
- [162] Dagnon, K. L., ve Chen, H. H., Innocentini-Mei, L. H., D'Souza, N. A., (2009). "Poly [(3-hydroxybutyrate)-co-(3-hydroxyvalerate)]/layered double hydroxide nanocomposites", *Polymer International*, 58(2):133-141.
- [163] Bittmann, B., Bouza, R., ve Barral, L., (2013). "Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/clay nanocomposites for packaging applications", 28 July-02 August 2013, In the 19th International Conference on Composite Materials, Montreal.
- [164] Saint Gobain, <http://www.bn.saint-gobain.com/sites/imdf.bn.com/files/combat-bnpowdersplatelets.pdf>, 05 Nisan 2017.
- [165] Ying, Z., Ming, Z., Renxi, Z., ve Fan-qi, Q., (2003). "Ultrasonic degradation of biosynthetic poly (3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)". *Wuhan University Journal of Natural Sciences A*, 8: 101-104.
- [166] Sanchez-Garcia, M. D., Gimenez, E., ve Lagaron, J. M., (2008). "Morphology and barrier properties of solvent cast composites of thermoplastic biopolymers and purified cellulose fibers", *Carbohydrate Polymers*, 71(2):235-244.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Gülnur KIZIL
Doğum Tarihi ve Yeri :23.11.1992/BURSA
Yabancı Dili :İngilizce
E-posta :gulnurkizil@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2014
Lisans	Biyomühendislik	Yıldız Teknik Üniversitesi	2015
Lise	Sayısal (MF)	Bursa Anadolu Kız Lisesi	2010

YAYINLARI

Bildiri

1. Fabrication of Renewable Bionanocomposites from Bioplastics and Boron Nitride, International Conference on Engineering Technologies & Applied Sciences ICETAS, 2016.
2. Effect of incorporation of boron nitride nanoparticles on oxygen and water vapour

barrier properties of PHBV, MATBIM2017, 4th International Meeting on Material/Bioprodut Interactions, Porto, Portugal 2017, p. 144.

3. The use of boron nitride reinforcements in PHBV: Investigation of oxygen barrier, thermal and mechanical properties, Symposium K, Bioinspired and biointegrated materials as new frontiers nanomaterials VII, E-MRS Spring meeting 2017, Strasbourg, France.

Proje

1. TÜBİTAK Uluslararası Araştırma Projesi 215M355 Gaz Bariyer Uygulamaları İçin Grafen Benzeri Bor Nitrür(BN)/ Biyopolimer Nanobiyokompozitleri, 2016-2017.

