



**NANOSELÜLOZ VE BOR NİTRÜR  
KATKILI POLİMER KOMPOZİTLERİN  
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

Yüksek Lisans Tezi

Murat BALCI

Eskişehir, 2020

**NANOSELÜLOZ VE BOR NİTRÜR KATKILI POLİMER KOMPOZİTLERİN  
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

**Murat BALCI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Danışman: Doç. Dr. Hande ÇELEBİ**

**Eskişehir**

**Eskişehir Teknik Üniversitesi**

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü**

**Ocak 2020**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Murat BALCI'nın "Nanoselüloz ve Bor Nitrür Katkılı Polimer Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu" başlıklı tezi 21/01/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvanı Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Hande ÇELEBİ	.....
Üye	: Prof. Dr. Nuran AY	.....
Üye	: Doç. Dr. Gaye Özgür ÇAKAL	.....

.....  
Prof. Dr. Murat TANIŞLI  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

## ÖZET

### NANOSELÜLOZ VE BOR NİTRÜR KATKILI POLİMER KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Murat BALCI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ocak 2020

Danışman: Doç. Dr. Hande ÇELEBİ

Elektronik cihazların sürekli olarak küçülmesi ve güç yoğunluklarının artması ile cihazlarda hızlı bir şekilde biriken termal yük daha hızlı ve etkili ısı dağılımı gerektirmektedir. Bu nedenle, ısıl iletkenliğe sahip malzemelerin elektronik cihazlarda kullanımı önem kazanmaktadır. Bu çalışmada, bor nitrür nanotabaka (BNNT) ve nanoselüloz (NC) ilavesinin polilaktik asit (PLA) matrisinin termal ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bor nitrür (BN), üstün termal iletkenliği ve mekanik özellikleri nedeniyle polimer kompozitler için potansiyel bir inorganik katkı maddesidir. Asit hidroliziyle mikrokristalin selülozdan hazırlanan selüloz nanoparçacıkları benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikleri, doğal bolluğu, yenilenebilirlik ve sürdürülebilirlik özellikleri nedeniyle dikkat çekmektedir. Bu çalışmada, farklı derişimlerde bor nitrür (BNNT) ve/veya nanoselüloz (NC) içeren polilaktik asit (PLA) kompozitleri çözelti döküm yöntemi ile hazırlanmıştır. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), Termal İletkenlik, Termomekanik Analiz (TMA), Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ve X-Işını Kırınımı (XRD) analizleri ve çekme testi ile kompozitlerin karakterizasyonu yapılmıştır. PLA matrisine nanoselüloz eklenmesiyle çekme dayanımı ve Young modülü artarken kopmada uzama değerleri azalış göstermiştir. BNNT katkısıyla artan çekme dayanımı daha yüksek derişimlerde aglomerasyon oluşumu sonucu düşüş eğilimine girmiştir. Saf PLA'nın termal iletkenliği 0,13 W/mK iken, ağırlıkça %5 NC ve %5 BNNT ilavesiyle termal iletkenlik 0,33 W/mK'e, BNNT'nin viniltrimetoksi silan modifiyesi sonrası ise 0,35 W/mK değerine ulaşmıştır. Matris içerisindeki BNNT'ler arasında geniş temas yüzeyi elde edilmiş ve bu nedenle kompozit



yüzeyi boyunca ısı transferinde termal temas direnci en aza indirilerek termal iletkenlik değeri artmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Poli(laktik asit), Nanoselüloz, Bor nitrür nanotabaka, Kompozit, Termal ve mekanik özellikler



## ABSTRACT

### PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NANOCELLULOSE AND BORON NITRIDE ADDED POLYMER COMPOSITES

Murat BALCI

Department of Chemical Engineering Program

Eskisehir Technical University, Institute of Graduate Programs, January 2020

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hande ÇELEBİ

The rapidly increased thermal load as a result of the continuous down-scaling of electronic devices and increase in power densities require faster and more effective heat dissipation. Therefore, the thermal conductivity of materials has attracted much attention in modern electronics. In this study, the effect of the addition of boron nitride nanosheet (BNNT) and nanocellulose (NC) on the thermal and mechanical properties of the polylactic acid (PLA) matrix was investigated. Boron nitride (BN) is a potential inorganic additive for polymer composites due to its superior thermal conductivity and mechanical properties. Cellulose nanoparticles prepared from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis attract attention due to their unique physical and chemical properties and the inherent abundance, renewability and sustainability. In this study, polylactic acid (PLA) composites containing boron nitride and/or nanocellulose in different concentrations were prepared by solvent casting method. Characterization of composites were carried out by using Transmission Electron Microscopy (TEM), Scanning Electron Microscope (SEM) Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermal Conductivity, Thermomechanical Analysis (TMA), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-Ray Diffraction (XRD) analysis and tensile tests. The addition of nanocellulose to the PLA matrix increased the tensile strength and Young's modulus while it decreases elongation at break values. Increased tensile strength with BNNT addition tends to decrease at higher concentrations as a result of BNNT agglomerations. While the thermal conductivity of neat PLA was 0.13 W/mK, with the addition of 5wt. % NC and 5 wt. % BNNT the thermal conductivity reached 0.33 W/mK, after modification of BNNT with vinyltrimethoxy silane, it reached 0.35 W/mK. A large

contact surface was obtained between the BNNTs in the matrix and therefore the thermal conductivity value increased by minimizing thermal contact resistance in heat transfer all the way through the composite surface.

**Keywords:** Poly(lactic acid), Nanocellulose, Boron nitride nanosheets, Composite, Thermal and mechanical properties



## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım süresince rehberliği, ilgisi ve anlayışı ile her zaman yanımda olan, motivasyonu ile destek olan ve elinden gelen tüm imkanları sağlayan çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Hande ÇELEBİ'ye sonsuz teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım süresince gerekli olan ihtiyaçlarımızda bir telefon uzağımızda olan elinden geleni sunan çok değerli hocam Prof. Dr. Gökür BAYRAM'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince her konuda rehberlik eden, ihtiyacımız olan tüm imkanları sağlayan saygı değer hocam Prof. Dr. Tuğrul SEYHAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Karakterizasyon çalışmalarım sırasında SEM analizlerini yapan Prof. Dr. Murat ERDEM'e teşekkür ederim.

Termal iletkenlik ölçümlerinde yol gösteren ve vakit ayırarak testleri gerçekleştiren Seramik Araştırma Merkezi ısı analizler laboratuvar sorumlusu tekniker Mustafa ÇOBANCI'ya teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarına başladığımda ve sonrasında tecrübesiyle gereken tüm desteği veren sevgili arkadaşım Özge KURT'a, yardımlarını, destek ve motivasyonlarını biran olsun eksik etmeyen sevgili arkadaşlarım Hakan ERARSLAN'a ve Merve ŞENER'e çok teşekkür ederim.

Bu süreçte desteğini esirgemeyen laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Aldığım kararlarda arkamda duran, her zaman desteğini hissettiğim, her türlü motivasyon ve yardımı sağlayan çok değerli aileme sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışma BOREN Bor Bursu Programı (2018-B1) ile desteklenmiştir. Desteğinden dolayı BOREN'e teşekkür ederim.

Murat BALCI

Ocak 2020

## **ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ**

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

Murat BALCI

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI .....	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET .....	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR .....	vii
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	viii
İÇİNDEKİLER .....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
GÖRSELLER DİZİNİ .....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvii
1. GİRİŞ .....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ .....	5
2.1. Polimer Malzemeler .....	5
2.2. Kompozit Malzemeler.....	6
2.3. Kompozitlerin Sınıflandırılması .....	7
2.4. Polimer Matrisli Kompozitler .....	8
2.5. Nanokompozit Malzemeler .....	8
2.6. Polimer Nanokompozitler .....	10
2.7. Poli(laktik asit) (PLA) Sentezi.....	12
2.8. Laktit Polimerizasyonu.....	15
2.9. Poli(laktik asit) Özellikleri .....	16
2.9.1. Kristalinite ve termal özellikler .....	16
2.9.2. Mekanik özellikler .....	16
2.9.3. Çözünürlük.....	17
2.10. Bor .....	17
2.10.1. Bor Nitrür .....	19
2.10.2. Bor Nitrür Kullanım Alanları .....	21
2.11. Selüloz.....	22
2.11.1. Nanoselüloz.....	24
2.12. Asit Hidrolizi.....	25

2.13. Döküm Yöntemiyle Şekillendirme.....	26
2.14. Nanoselüloz/Polimer Kompozitleri ile Yapılmış Literatür Çalışmaları ..	26
2.15. Bor Nitrür/Polimer Kompozitleri ile Yapılmış Literatür Çalışmaları.....	29
2.16. Nanoselüloz ve Bor Nitrür ile Yapılmış Çalışmalar.....	34
2.17. Polimerlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler .....	36
2.17.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın (FTIR) spektroskopisi .....	36
2.17.2. X-ışını difraksiyonu (XRD).....	36
2.17.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM).....	37
2.17.4. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM).....	37
2.17.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) .....	38
2.17.6. Termal gravimetrik analiz (TGA).....	38
2.17.7. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) .....	39
2.17.8. Termal iletkenlik (TC).....	39
2.17.9. Termal mekanik analiz (TMA).....	40
2.17.10. Çekme testi .....	41
3. DENEYSEL YÖNTEM.....	43
3.1. Kullanılan Malzemeler .....	43
3.2. Nanoselülozun Üretimi .....	44
3.3. Nanotabakalı Bor Nitrür (BNNT) Üretimi.....	46
3.4. Bor Nitrür Nanotabakaların (BNNT) Silan Modifikasyonu.....	46
3.5. Poli(laktik asit) Kompozit Filmlerin Hazırlanması .....	49
3.5.1. Termal iletkenlik testi kompozit disklerin hazırlanması .....	54
3.6. Nano katkıları, Poli(laktik asit) ve Kompozitlerin Karakterizasyonu .....	55
3.6.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın spektrometresi (FTIR) .....	55
3.6.2. X-ışını difraksiyonu (XRD).....	56
3.6.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM).....	56
3.6.4. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM).....	57
3.6.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) .....	58
3.6.6. Termal gravimetrik analiz (TGA).....	60
3.6.7. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) .....	60
3.6.8. Termal iletkenlik (TC).....	61
3.6.9. Termal mekanik analiz (TMA).....	62

3.6.10. Çekme testi .....	63
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR .....</b>	<b>64</b>
4.1. Nanoselülozun (NC) Karakterizasyonu .....	64
4.1.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın spektrometresi (FTIR) .....	64
4.1.2. X-ışını difraksiyonu (XRD) .....	65
4.1.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM).....	65
4.1.4. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) .....	66
4.1.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) .....	67
4.2. Bor Nitridin (BNNT) Karakterizasyonu .....	68
4.2.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın spektrometresi (FTIR) .....	68
4.2.2. X-ışını difraksiyonu (XRD).....	69
4.2.3. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) .....	71
4.2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) .....	72
4.3. Poli(laktik asit) (PLA) ve Kompozitlerinin Karakterizasyonu .....	73
4.3.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın spektrometresi (FTIR) .....	73
4.3.2. X-ışını difraksiyonu (XRD).....	78
4.3.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) .....	81
4.3.4. Termal gravimetrik analiz (TGA).....	86
4.3.5. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC).....	94
4.3.6. Termal iletkenlik (TC).....	100
4.3.7. Termal mekanik analiz (TMA).....	104
4.3.8. Çekme testi .....	108
<b>5. GENEL SONUÇLAR .....</b>	<b>117</b>
<b>KAYNAKÇA .....</b>	<b>120</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	



## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
<b>Çizelge 2.1.</b> Elementel Borun fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	19
<b>Çizelge 3.1.</b> Kullanılan malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	43
<b>Çizelge 3.2.</b> Hazırlanan kompozit filmlerin kompozisyonları .....	50
<b>Çizelge 4.1.</b> PLA ve PLA kompozit numunelerinin TGA verileri .....	86
<b>Çizelge 4.2.</b> PLA ve PLA kompozit numunelerinin DSC verileri .....	94
<b>Çizelge 4.3.</b> PLA ve PLA kompozit numunelerinin çekme testi sonuçları .....	108



## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2.1. Polimer zinciri çeşitleri: (a) doğrusal, (b) dallanmış, (c) çapraz bağlı ve (d) ağ yapısındaki (3-boyutlu) molekül yapılarının şematik gösterimi. Daireler her bir tekrarlayan birimi göstermektedir Nanoselüloz (NC) üretimi şematik gösterimi.....	5
Şekil 2.2. Kompozitlerin Sınıflandırılması .....	7
Şekil 2.3. Doğrudan kondenzasyon ve halka açılma polimerizasyonu ile PLA sentezi .....	13
Şekil 2.4. Laktit önpolimerinden PLA üretim şeması .....	14
Şekil 2.5. Polilaktik asit hazırlamak için çözücü olmayan proses .....	14
Şekil 2.6. Laktidin PLA'ya genelleştirilmiş koordinasyon-katlıma zinciri büyüme mekanizması .....	15
Şekil 2.7. Hekzagonal bor nitrürün kristal yapısı .....	20
Şekil 2.8. Selüloz liflerinin şematik gösterimi .....	23
Şekil 2.9. Selüloz polimer zinciri konumu. Bir birincil reaktif hidroksil grubu C6'da ve iki ikincil grup da C2 ve C3'te bulunur .....	24
Şekil 2.10. XRD ışını kırınımı .....	37
Şekil 2.11. Malzeme ısıtıldıktan sonra uzunluğunda meydana gelen değişim .....	41
Şekil 2.12. Termoplastikler için gerilim-gerinim grafiği .....	42
Şekil 3.1. Nanoselüloz (NC) üretimi şematik gösterimi.....	45
Şekil 3.2. Bor nitrür nanotabakalarının ayrılması şematik gösterimi .....	46
Şekil 3.3. BNNT'nin VTS silan reaksiyonları.....	47
Şekil 3.4. BNNT'nin VTS ile silanlanma süreci .....	48
Şekil 3.5. PLA kompozit filmlerin hazırlanması şematik gösterimi .....	52
Şekil 4.1. Mikrokristalin selüloz ve nanoselülozun FTIR spektrumu .....	64
Şekil 4.2. NC kristal liflerin XRD spektrumu .....	65
Şekil 4.3. NC tozlarının AFM görüntüsü .....	66
Şekil 4.4. NC tozlarının TEM görüntüsü, a) NC demeti, b) NC çubuğu .....	67
Şekil 4.5. NC tozlarının SEM görüntüsü, a) NC (155KX), b) NC partikülü (240KX) ..	68
Şekil 4.6. hBN ve BNNT FTIR spektrumları .....	68
Şekil 4.7. BNNT ve Silanlı BNNT FTIR spektrumları .....	69
Şekil 4.8. hBN, BNNT ve BNNT-VTS XRD spektrumları .....	70

<b>Şekil 4.9.</b> BNNT'nin TEM görüntüsü .....	71
<b>Şekil 4.10.</b> Silanlanmış BN nanotabakaların TEM görüntüsü.....	72
<b>Şekil 4.11.</b> Silanlanmış BN nanotabakaların katlanmış ve kırık kenarlarının TEM görüntüsü .....	72
<b>Şekil 4.12.</b> BN nanotabakaların SEM görüntüsü a) BNNT(30KX), c) Aglomere BNNT'ler (5KX), d) BNNT (26KX) .....	73
<b>Şekil 4.13.</b> Saf PLA filmin FTIR spektrumu.....	74
<b>Şekil 4.14.</b> PLA/NC filmlerin FTIR spektrumu .....	75
<b>Şekil 4.15.</b> PLA/BNNT filmlerin FTIR spektrumu .....	76
<b>Şekil 4.16.</b> PLA/NC/BNNT filmlerin FTIR spektrumu .....	77
<b>Şekil 4.17.</b> PLA/NC/BNNT-VTS filmlerin FTIR spektrumu .....	78
<b>Şekil 4.18.</b> Saf PLA filmin XRD spektrumu .....	78
<b>Şekil 4.19.</b> PLA/NC filmlerin XRD spektrumu .....	79
<b>Şekil 4.20.</b> PLA/BNNT filmlerin XRD spektrumu .....	80
<b>Şekil 4.21.</b> PLA/NC/BNNT filmlerin XRD spektrumu .....	80
<b>Şekil 4.22.</b> PLA/NC/BNNT-VTS filmlerin XRD spektrumu .....	81
<b>Şekil 4.23.</b> PLA filmi SEM görüntüleri a) Saf PLA (5KX), b) Saf PLA (20KX).....	82
<b>Şekil 4.24.</b> PLA/10NC filmi SEM görüntüleri a) PLA/10NC (2KX), b) PLA/10NC (20KX).....	83
<b>Şekil 4.25.</b> PLA/10BNNT filmi SEM görüntüleri a) PLA/10BNNT (20KX), b) PLA/10BNNT (20KX) .....	83
<b>Şekil 4.26.</b> PLA kompozit filmlerin SEM görüntüleri a) PLA/4NC/1BNNT (2KX), b) PLA/4NC/1BNNT (20KX), c) PLA/5NC/5BNNT (10KX),.....	84
<b>Şekil 4.27.</b> Silan modifiyeli PLA kompozit filmlerin SEM görüntüleri a) PLA/4NC/1BNNT-VTS (20KX), b) PLA/4NC/1BNNT-VTS (40KX), c) PLA/5NC/5BNNT-VTS (60KX).....	85
<b>Şekil 4.28.</b> Saf PLA numunesinin TGA termogramı.....	87
<b>Şekil 4.29.</b> Saf PLA numunesinin DTA termogramı.....	87
<b>Şekil 4.30.</b> PLA/NC numunelerinin TGA termogramları .....	88
<b>Şekil 4.31.</b> PLA/NC numunelerinin DTA termogramları .....	88
<b>Şekil 4.32.</b> PLA/BNNT numunelerinin TGA termogramları .....	90
<b>Şekil 4.33.</b> PLA/BNNT numunelerinin DTA termogramları .....	90
<b>Şekil 4.34.</b> PLA/NC/BNNT numunelerinin TGA termogramları .....	91

Şekil 4.35. PLA/NC/BNNT numunelerinin DTA termogramları .....	91
Şekil 4.36. PLA/NC/BNNT-VTS numunelerinin TGA termogramları .....	92
Şekil 4.37. PLA/NC/BNNT-VTS numunelerinin DTA termogramları .....	93
Şekil 4.38. PLA/NC numunelerinin DSC ikinci ısıtma termogramları .....	95
Şekil 4.39. PLA/NC numunelerinin DSC soğutma termogramları .....	96
Şekil 4.40. PLA/BNNT numunelerinin DSC ikinci ısıtma termogramları.....	97
Şekil 4.41. PLA/BNNT numunelerinin DSC soğutma termogramları.....	97
Şekil 4.42. PLA/NC/BNNT numunelerinin DSC ikinci ısıtma termogramları .....	98
Şekil 4.43. PLA/NC/BNNT numunelerinin DSC soğutma termogramları .....	98
Şekil 4.44. PLA/NC/BNNT-VTS numunelerinin DSC ikinci ısıtma termogramları .....	99
Şekil 4.45. PLA/NC/BNNT- VTS numunelerinin DSC soğutma termogramları .....	99
Şekil 4.46. PLA, PLA/NC ve PLA/BNNT kompozitlerin termal iletkenliği .....	100
Şekil 4.47. PLA, PLA/NC/BNNT, PLA/NC/BNNT-VTS kompozitlerin termal iletkenliği .....	101
Şekil 4.48. PLA ve PLA/NC kompozitlerin termal genişleme katsayısı.....	104
Şekil 4.49. PLA ve PLA/BNNT kompozitlerin termal genişleme katsayısı .....	105
Şekil 4.50. PLA ve PLA/NC/BNNT kompozitlerin termal genişleme katsayısı.....	106
Şekil 4.51. PLA ve PLA/NC/BNNT-VTS kompozitlerin termal genişleme katsayısı..	107
Şekil 4.52. PLA ve PLA/NC filmlerinin çekme dayanımları.....	109
Şekil 4.53. PLA ve PLA/NC filmlerinin Young modülleri .....	110
Şekil 4.54. PLA ve PLA/NC filmlerinin kopmada uzama miktarları .....	110
Şekil 4.55. PLA ve PLA/BNNT filmlerinin çekme dayanımları .....	111
Şekil 4.56. PLA ve PLA/BNNT filmlerinin Young modülleri .....	112
Şekil 4.57. PLA ve PLA/BNNT filmlerinin kopmada uzama miktarları 1.....	112
Şekil 4.58. PLA ve PLA/NC/BNNT filmlerinin çekme dayanımları.....	113
Şekil 4.59. PLA ve PLA/NC/BNNT filmlerinin Young modülleri .....	114
Şekil 4.60. PLA ve PLA/NC/BNNT filmlerinin kopmada uzama miktarları .....	114
Şekil 4.61. PLA ve PLA/NC/BNNT-VTS filmlerinin çekme dayanımları.....	115
Şekil 4.62. PLA ve PLA/NC/BNNT-VTS filmlerinin Young modülleri .....	116
Şekil 4.63. PLA ve PLA/NC/BNNT-VTS filmlerinin kopmada uzama miktarları .....	116

## GÖRSELLER DİZİNİ

### Sayfa

<b>Görsel 3.1.</b> Nanoselüloz üretimi, a) Sülfirik asit ile hidroliz, b) Santrifüj ile yıkama (Ph ayarlanması), c) Ultra saf su ile diyaliz membran , d) Vakumlu filtrasyon, e) Ultrasonikasyon ile dağıtma, f) Liyofilizatörde kurutma, g) Ürün (NC lifleri).....	45
<b>Görsel 3.2.</b> Vakumlu etüv .....	51
<b>Görsel 3.3.</b> Saf PLA filmi .....	52
<b>Görsel 3.4.</b> PLA/5NC ve PLA/10NC filmleri.....	53
<b>Görsel 3.5.</b> PLA/1BNNT ve PLA/5BNNT filmleri .....	53
<b>Görsel 3.6.</b> PLA/2,5NC/2,5BNNT ve PLA/5NC/5BNNT filmleri.....	53
<b>Görsel 3.7.</b> PLA/1NC/4BNNT-VTS ve PLA/5NC/5BNNT-VTS filmleri .....	54
<b>Görsel 3.8.</b> Enjeksiyon .....	54
<b>Görsel 3.9.</b> Şekillendirici kalıp.....	55
<b>Görsel 3.10.</b> Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Işın Spektrometresi (FTIR) cihazı .....	55
<b>Görsel 3.11.</b> X-ışını difraksiyonu (XRD) cihazı .....	56
<b>Görsel 3.12.</b> Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) cihazı .....	57
<b>Görsel 3.13.</b> Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) cihazı.....	58
<b>Görsel 3.14.</b> Taramalı elektron mikroskobu a) Hitachi REGULUS 8230 b) Carl Zeiss Ultra Plus (FE-SEM) cihazı .....	59
<b>Görsel 3.15.</b> Kaplama cihazı .....	59
<b>Görsel 3.16.</b> Termal gravimetrik analiz (TGA) cihazı.....	60
<b>Görsel 3.17.</b> Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı.....	61
<b>Görsel 3.18.</b> Termal iletkenlik ölçüm cihazı.....	562
<b>Görsel 3.19.</b> a) Termal mekanik analiz (TMA) cihazı, b) expansion (genleşme) probu .....	62
<b>Görsel 3.20.</b> Çekme testi cihazı.....	63

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$\alpha$	: Genleşme katsayısı
Å	: Angström
$A_0$	: Numunenin başlangıçtaki enine kesit alanı
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
APTES	: (3-aminopropil)trioksolan
ASTM	: Uluslararası Amerikan test ve materyalleri topluluğu
BN	: Bor nitrür
BNC	: Bakteriyel nanoselüloz
BNNT	: Bor nitrür nanotabaka
°C	: Santigrat derece
CER	: Sikloalifatik epoksi reçine
CLTE	: Doğrusal termal genleşme katsayısı
cm	: Santimetre
CMCs	: Seramik matrisli kompozitler
CNC	: Selüloz nanokristalinin
CNF	: Selüloz nanofibril
CNS	: Selüloz nanoküre
CNT	: Karbon nanotüp
$\Delta H_m$	: Erime entalpisi
$\Delta H_f$	: %100 kristalin maddenin erime entalpisi
$\Delta L$	: Ölçü boyutundaki değişim
$\Delta T$	: Ölçüm yapılan sıcaklık aralığı
Da	: Dalton
DBN	: Polidopamin modifiyeli bor nitrür
dk.	: Dakika
DMF	: Dimetilformamid
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
E	: Elastik modülü
EEG	: Elektrokimyasal yöntemle tabakalarına ayrılmış grafen
$\epsilon$	: Nominal gerinme
F	: Çekme kuvveti
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın

g	: Gram
GPa	: Gigapaskal
hBN	: Hekzagonal bor nitür
HDPE	: Yüksek yoğunluklu polietilen
Hz	: Hertz
ISO	: Uluslararası standartlar örgütü
J	: Joule
K	: Kelvin
kV	: Kilovolt
L <sub>0</sub>	: Başlangıç ölçü uzunluğu
m	: metre
mA	: Miliamper
MCC	: Mikrokristalin selüloz
MFC	: Mikrofibril selüloz
mG	: Çok katmanlı grafen
mg	: Miligram
ml	: Mililitre
mm	: Milimetre
MMCs	: Metal matrisli kompozitler
MPa	: Megapascal
M <sub>w</sub>	: Molekül ağırlığı
µl	: Mikrolitre
µm	: Mikrometre
MTPS	: Modifiye edilmiş geçici düzlem kaynak
NC	: Nanoselüloz
nm	: Nanometre
OH	: Hidroksil
PA-6	: Poliamid-6
PA610	: Poliamid610
PDA	: Polidopamin
PDDA	: Poli(dialildimetilamonyum klorür)
PDLA	: Poli(D-laktid)
PDMS	: Poli(dimetilsiloksan)

PET	: Polietilenteraftalat
PLA	: Poli(laktik asit)
PLLA	: Poli(L-laktid)
PMCs	: Polimer matrisli kompozitler
PMMA	: Polimetil metakrilat
PNCs	: Polimer nanokompozitler
PP	: Polipropilen
pph	: Yüzde bir
ppm	: Milyonda bir (mikro)
PVA	: Poli(vinil alkol)
PVDF	: Poliviniliden florür
S	: Siemens
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
$\sigma$	: Nominal gerilme
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
$T_c$	: Kristallenme sıcaklığı
TC	: Termal iletkenlik
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik analiz
$T_g$	: Camsı geçiş sıcaklığı
$T_m$	: Erime sıcaklığı
TMA	: Termal mekanik analiz
$T_{max}$	: Kütle kaybının maksimum olduğu sıcaklık
$T_{onset}$	: İlk kütle kaybının gözleendiği sıcaklık
$X_c$	: Kristalinite derecesi
XRD	: X-ışını difraksiyonu
v	: Hacimce
VTS	: Viniltrimetoksi silan
W	: Watt
w	: Ağırlıkça



## 1. GİRİŞ

Elektronik cihazların sürekli olarak küçülmesi ve güç yoğunluklarının artması ile cihazlarda hızlı bir şekilde biriken termal yük daha hızlı ve etkili ısı dağılımı gerektirmektedir. Elektronik bir cihazın güvenilirliği, çalışma sıcaklığına üssel bağımlılık gösterir ve bu nedenle sıcaklıktaki küçük bir artış, kullanım ömründe önemli bir azalmaya neden olabilir. Örneğin, güneş pilleri, baskılı devre kartları, giyilebilir cihazlar ve esnek ekranlar gibi ince elektronik cihazlar, yeni nesil yüksek güç yoğunluklu elektronik cihazların geliştirilmesiyle iyi bir termal yayılım gerektirmektedir [1]. Isıl arayüzey malzemeleri, ısı aktarımı olan iki bileşen arasına konularak aradaki teması dolayısı ile ısıl iletkenliği arttırmak için kullanılırlar. Bu malzemelerde en önemli pazar elektronik endüstrisidir. Örneğin bu malzemeler ısı alıcılar ile baskılı devre kartları veya işlemciler arasında kullanılmaktadır. Bu bileşenler arasındaki temas yüzeyi düzgün olmadığı durumda, yüzeydeki pürüzler ve hava boşlukları ısıl direnç yaratarak ısının iletimini engellemektedir. Bu nedenle termal iletkenliği yüksek, iyi mekanik özelliklere sahip ve hafif polimer kompozitler bu alanda kullanım için en uygun malzemelerdir.

Özellikle elektronik cihazlara olan talebin artmasıyla birlikte, yüksek termal iletkenlik, elektriksel yalıtkanlık ve düşük maliyetli polimer bazlı kompozitlerin geliştirilmesi önemli bir araştırma alanı haline gelmiştir. Isıl iletkenliğe sahip malzemeler soğutma veya ısıtma amaçlı olarak ısıyı iletme için kullanılırlar. Bu özelliklere en çok ihtiyaç duyulan alanlardan birisi de elektronik endüstrisidir. Üretilen cihazların hızla küçülmesi ve mikro elektroniklerin güçlerinin artması nedeni ile ortaya çıkan aşırı ısının dağıtılması gereklidir. Aksi takdirde cihazların performansı düşmekte, kullanım süreleri kısalmakta ve cihazları daha da küçültmek güçleşmektedir. Ancak bu cihazlarda oluşan ısının dış ortama iletimi büyük bir problemdir. Bu nedenle oluşan yüksek kalite mikro elektroniklerde yükü dağıtmak amacı ile çok pahalı olan ısıl iletkenlikleri yüksek elmas ve metal veya karbon matrisli kompozitler kullanılmaktadır. Sonuç olarak maliyet önemli miktarda artmaktadır.

Son yıllarda, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen sürdürülebilir ve çevre dostu polimerik malzemelere olan talep hızla artmaktadır. Biyopolimerler petrol bazlı polimerlere bir alternatiftir. Biyobozunur polimerler, fosil kaynaklarının tükenmesi ve küresel ısınma gibi çevresel kaygılar nedeniyle son yıllarda ilgi çekmektedir. Özellikle kısa süreli ambalajlama ve tek kullanımlık uygulamalarda kullanım için yenilenebilir kaynak bazlı, çevreye zarar vermeyen polimerik materyaller (biyopolimerler)

geliştirmeye acil ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tür malzemelerin üretimlerinde toksik veya zararlı bileşenler kullanılmaz ve bozunurken doğal olarak kendisini oluşturan ürünlere dönüşerek gübreleşmeye izin verir [2]. Biyolojik olarak bozunabilen polimerlerin özellikleri geniş bir aralık içerisinde. Biyolojik olarak bozunmayan polimerlerle farklı alanlarda (ambalaj, tekstil, biyomedikal vb.) kullanım açısından yarışabilirler. Ancak biyopolimerlerin kullanılması kırılabilirlik, düşük ısı kararlılığı ve zayıf bariyer özellikleri gibi bazı ciddi problemler getirmektedir [2].

İdeal biyopolimer, yenilenebilir biyolojik kökenlidir ve ömrünün sonunda biyobozunur. Nişasta, selüloz, kitosan ve proteinler bu ideal biyopolimerlerin birkaç örneğidir. Poli (laktik asit) (PLA), sentetik kökenli ancak biyolojik olarak parçalanabilir bir polimerdir. Ticari bir malzeme olan PLA geniş aralıktaki özellikleri ile ilgi çekmektedir [3].

Bilinen çeşitli biyopolimerler arasında, polilaktik asit (PLA) özel bir önem kazanmış ve biyobozunurluk, biyouyumluluk ve yenilenebilirlik özellikleri nedeniyle araştırma kuruluşları ve endüstri tarafından ilgi çekmektedir. PLA nişasta, şeker kamışı, selüloz vb. gibi buğday, mısır ve şeker bazlı kaynaklardan elde edilen termoplastik alifatik bir polyesterdir. Yüksek dayanıma sahip, endüstriyel ambalaj alanında veya tıbbi alanda biyouyumlu, yenilenebilir kaynaklardan üretilen bir termoplastiktir [4]. PLA çevre dostudur ve üretimi aynı zamanda karbondioksit tüketir [5]. Bozulan PLA ürünlerinin toksik olmaması onu tıbbi uygulamalar için uygun bir seçenek kılar [6]. Bunların yanı sıra kolay işlenebilirliği de bir diğer avantajıdır [7]. İdrar kesesi, ilaç taşıyıcı sistemleri, gözenekli ağlar, implantlar gibi birçok tıbbi alanda, ayrıca otomotiv ve ambalajlama için ise yapı iskelesi olarak yaygın olarak kullanılabilir [8].

Son yıllarda, monomerin tarımsal ürünlerden elde edilen üretim sürecindeki yenilikler, PLA'nın üretim maliyetini önemli ölçüde düşürmüştür ve PLA'nın son kullanım uygulamalarının paketlenme filmleri, otomobil ve bilgisayar parçaları için yüksek performanslı mühendislik termoplastiklerinin yerine kullanımı da yaygınlaşmıştır. Her ne kadar PLA, mekanik dayanım, şeffaflık ve uyumluluk kabiliyeti bakımından dengeli özelliklere sahip olsa da düşük termal iletkenliği, mühendislik ve elektronik alanlardaki uygulamalarını sınırlar. Uzun vadeli yüksek performanslı uygulamalar için PLA'nın termal ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi gerekir [9]. Bununla birlikte, zayıf termal kararlılığı, sertliği, içsel kırılabilirliği, düşük kristalleşme hızı ve yüksek maliyeti büyük ölçekli uygulamalarını sınırlamaktadır [10]. PLA'nın

özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla içerisine çeşitli dolgu maddelerinin (nanokil, selüloz nanokristaller, doğal lifler, karbon nanotüpler, grafen nanotabaka vs.) eklenmektedir [8].

Bunun yanında bor, Türkiye'nin sahip olduğu çok önemli, ancak yeterince değerlendirmediği endüstriyel hammaddelerden biridir. Ülkemiz dünya bor mineralinin önemli bir bölümüne sahiptir.[11]. Ülkemizde bor rezervi yaklaşık 953300 (bin ton) olup dünya bor rezervinin yaklaşık %72,8'ine denk gelmektedir. Bor mineralinden ülkemize en yüksek katma değer sağlanması ve yüksek katma değer yaratan ileri bor ürünleri teknolojilerinin geliştirilmesi hedeflenmektedir. Bor ürünlerinin geliştirilmesi ve yeni kullanım alanlarının açılması ile yurt içinde veya dış satım yapılan ülkelerde kullanımının yaygınlaştırılmasına olanak sağlayan çalışmalar öneme sahiptir [12]. Bor nitrür (BN), üstün termal iletkenliği ve mekanik özellikleri nedeniyle, polimerler için potansiyel bir inorganik takviye malzemesidir. Bor nitrür nanotabakaları (BNNT), yüksek ısıl iletkenlik (~2000 W/mK), adsorpsiyon yeteneği, yüksek mukavemet, ısıl kararlılık, kimyasal kararlılık ve yüksek oksidasyon direnci gibi farklı özellikleri sayesinde bor alanına olan ilgiyi çekmektedir. Termal olarak iletken BNNT'lerin polimer matrislere katılması, polimer nanokompozitlerin mekanik özelliklerinin yanı sıra termal iletkenliğini de arttırmaktadır [1]. BNNT'nin PLA'da bir katkı maddesi olarak kullanılması ile PLA'nın özelliklerini önemli ölçüde geliştirilerek, cihazlarda ısıl ara yüzey malzemesi olarak kullanımı için daha uygun hale getirmesi öngörülmektedir. Literatürde, PLA/BN kompozitleri ile ilgili az sayıda çalışma vardır [8].

Bor nitrür, bor ve azotun oluşturduğu, kimyasal formülü BN olan, bir bileşiktir. Bor nitrür, genel olarak hekzagonal ve kübik olmak üzere iki kristal yapıya sahiptir. Hekzagonal bor nitrür, grafit ile aynı kristal yapıya sahip olmasından dolayı "beyaz grafit" olarak da bilinmektedir [13]. Yüksek kimyasal kararlılık, yüksek oksitlenme sıcaklığı, yüksek elektriksel direnci, termal iletkenliği, yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip olması nedeni ile önemli bir malzemedir. Seramik malzemeler arasında en düşük yoğunluğa sahiptir (2,27 g/cm<sup>3</sup>). İnert atmosferde 3000°C'ye kadar, havada 1400°C'ye kadar yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır. 0-2000°C arasındaki ısıl şoklara karşı dayanıklıdır [13]. Sentezlenmesi başarılı nano yapıları elementel bor ve bor bileşikleri, diğer tek boyutlu nano malzemelere nazaran daha üstün özellikler içerdiğinden son yıllarda birçok araştırmaya konu olmuştur. Özellikle, bor nitrürün grafit benzemesi ve

kontrollü olarak kristallendirilebilmesi araştırmacılar tarafından ilgi çekmiştir. Bir diğer avantajı da elektriksel özelliklerinin tabaka sayısından bağımsız olmasıdır [12].

Selüloz, yeşil bitkilerin birincil hücre duvarında bulunan, birçok alg ve mantarın yapısal bileşeni olan organik bir bileşiktir. Dünyadaki en bol yenilenebilir polimer kaynağıdır. Selüloz liflerinin ana bileşenleri kristal ve amorf parçalar genellikle mekanik, kimyasal veya enzimatik işlemlerle ayrılabilir. Asit hidroliziyle liflerden veya fibrillerden hazırlanan selüloz nanokristalleri, küçük en-boy oranı, benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikleri, doğal bolluğu, yenilenebilirliği ve sürdürülebilirliği, yüksek mekanik özellikleri, yüksek takviye kabiliyeti, düşük yoğunluğu ve biyolojik olarak parçalanabilme özelliklerine sahip olması nedeniyle akademi ve endüstride “sürdürülebilir nanomalzemeler” olarak ilgi görmektedir [14].

Nanoselüloz (NC), spesifik kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı bilim insanları ve endüstri tarafından yoğun olarak ilgi görmekte olan yeni nesil nanoboyutlu bir malzemedir. Düşük yoğunluk, yüksek mukavemet ve esnekliği, kimyasal inertlik ve yüzey kimyasının değiştirilebilir olması gibi özellikleri bir arada birleştirmektedir. NC’ler 2-20 nm çapa sahiptir ve uzunlukları 10 ila 500 nm arasındadır [14-16]. Gıda ambalajında, kaplamalarda, biyomedikal uygulamalarda ve baskılı elektronik cihazlarda kullanımı da dahil olmak üzere bugün NC’ler için geniş bir uygulama yelpazesi bulunmakta ve araştırmalar sürdürölmektedir. Nanoselüloz ile güçlendirilmiş nanokompozitler; düşük maliyetli, düşük yoğunluklu, yenilenebilir, düşük enerji tüketimi, spesifik özellikler, biyolojik bozunurluk ve nanoselülozun nispeten reaktif yüzeyi gibi sayısız avantajları nedeniyle yoğun bir şekilde incelenmektedir [17-20].

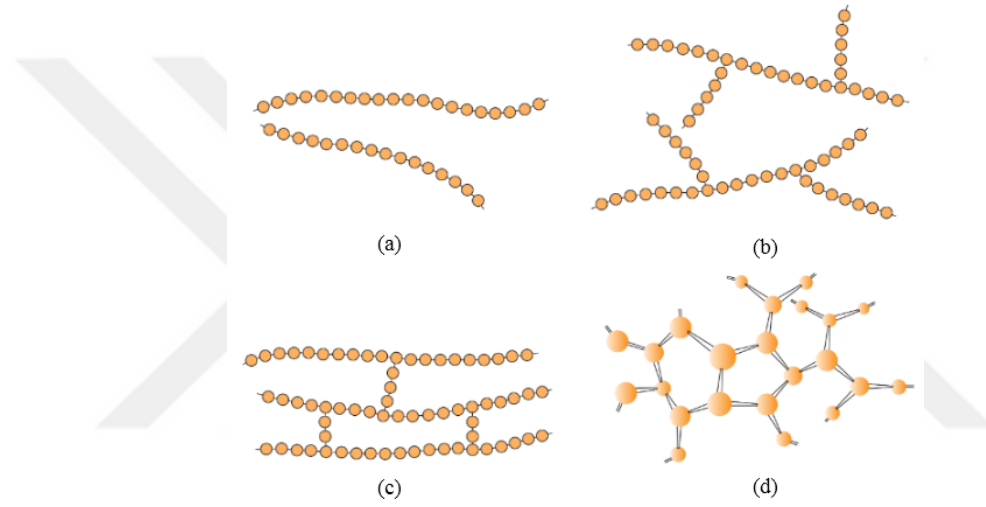
Selüloz nanokristalleri, ısı iletimi için gerekli olan minimum kusurlarla ideal yapıya yakın olduklarından, selüloz nano-kristallerin BNNT ile polimerlere katılması sinerjik etki yaratarak termal iletkenliği arttırması beklenmektedir. Literatürde az sayıda çalışmada NC ve BNNT’nin birlikte polimerlere eklenmesi ile hazırlanan kompozitlerin termal iletkenliklerinin yüksek oranda arttığı görölmüştür [14].

## 2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

### 2.1. Polimer Malzemeler

Polimer, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla bağlanarak oluşturduğu makro moleküldür. Monomerler uygun şartlarda polimerizasyon tepkimesi ile birbirleriyle kimyasal bağlar kurarak polimer moleküllerine dönüşürler.

Polimer zincirlerinin biçimi polimerin özelliklerini etkiler. Şekil 2.1’de görüldüğü gibi polimer molekülleri doğrusal, dallanmış veya çapraz bağlı yapılarda olabilir. Çapraz bağ oranının fazla olması ağ yapılı polimeri oluşturur [21].



**Şekil 2.1.** Polimer zinciri çeşitleri: (a) doğrusal, (b) dallanmış, (c) çapraz bağlı ve (d) ağ yapısındaki (3-boyutlu) molekül yapılarının şematik gösterimi. (Daireler her bir tekrarlayan birimi göstermektedir)[22].

Doğrusal ya da dallanmış zincirli polimerler eritilebilir veya uygun çözücülerde çözünebilir. Ağ yapılı bir polimerin eritilmesi veya çözünmesi mümkün değildir. Bunun gibi zincir biçimlerinden kaynaklanan özelliklere göre polimerler kendi içlerinde ayrıca termoplastikler, termosetler ve elastomerler olmak üzere üç ana grup altında toplanabilir [21].

**Termoplastik polimerler:** Termoplastikler, düz veya dallanmış güçlü molekül içi bağlara fakat zayıf moleküller arası bağa sahip zincir moleküllerinden oluşmaktadır. Isı etkisi ile yumuşar ve erirler, yeniden şekillendirilebilirler. Uygun çözücülerde çözünürler. Yarı kristalin veya amorf yapıdadırlar. Örnek olarak; polietilen, polipropilen, polistiren, naylon, polikarbonat, poliasetal, poliamid-imidler, polieter eter keton, polisülfon, polifenilen sülfid, polieter imid vb. [21, 23].

**Termoset polimerler:** Termosetler, yoğun çapraz bağ içeren (ağ yapı) üç boyutlu sert polimerlerdir. Çapraz bağlanma sonucu bir kez katılaştırıldığında eritemezler ve yeniden şekillendirilemezler. Yüksek sıcaklıklarda zincir ve bağ kırılmaları sonucu parçalanarak bozunurlar. Örnek olarak; epoksi, polyester, fenolikler, üreler, melamin, silikon ve poliimidler vb. [21, 23].

**Elastomerler:** Esnek ve elastik malzemelerdir. Diğer malzemelerle karşılaştırıldığında düşük Young modülü ve yüksek ürün gerilmesine sahiptir. Çekme etkisi ile polimer zincirleri birbirleri üzerinden kayar ancak çapraz bağlar kalıcı akışı önler ve kuvvetin kaldırılmasıyla moleküller ilk pozisyonlarına geri dönerler. Çapraz bağ oluşumundan sonra elastomerler erime davranışı göstermezler Doğal kauçuk, sentetik poliizopren, polibütadien, kloropren kauçuk, butil kauçuk, etilen propilen kauçuk, epiklorohidrin kauçuk, silikon kauçuk, fluoroelastomerler, termoplastik elastomerler, polisülfür kauçuk elastomerlerin bazı örneklerindendirler [21, 23].

## 2.2. Kompozit Malzemeler

Kompozitler iki veya daha fazla kimyasal ve fiziksel olarak farklı fazların bir araya ile ayrılmasından oluşan malzemeler olarak tanımlanabilir. Farklı sistemler, bileşenin herhangi birinin tek başına ulaşamayacağı daha kullanışlı yapısal veya fonksiyonel özellikleri elde etmek amacıyla birleştirilir[24]. Kompozitler her bileşenin kendine ait özelliklerini koruduğu farklı kompozisyondaki maddelerin oluşturduğu yapıdır. Bu bileşenler gerekli mekanik dayanım veya kompozit için gerekli sertliği oluşturmak için birlikte hareket eder. Kompozit malzeme iki ve daha fazla farklı fazların (matris fazı ve dağılım fazı) birleşiminden oluşur. Matris fazı sürekli karaktere sahip birincil fazdır. Matris fazı genellikle daha sünek ve daha az serttir. Dağılım (kuvvetlendirme) fazı süreksiz bir biçimde matris içine gömülür. Bu ikincil faz dağılım faz olarak adlandırılır. Dağılım fazı genellikle matristen daha kuvvetlidir bu yüzden bazen güçlendirici faz olarak isimlendirilebilir.

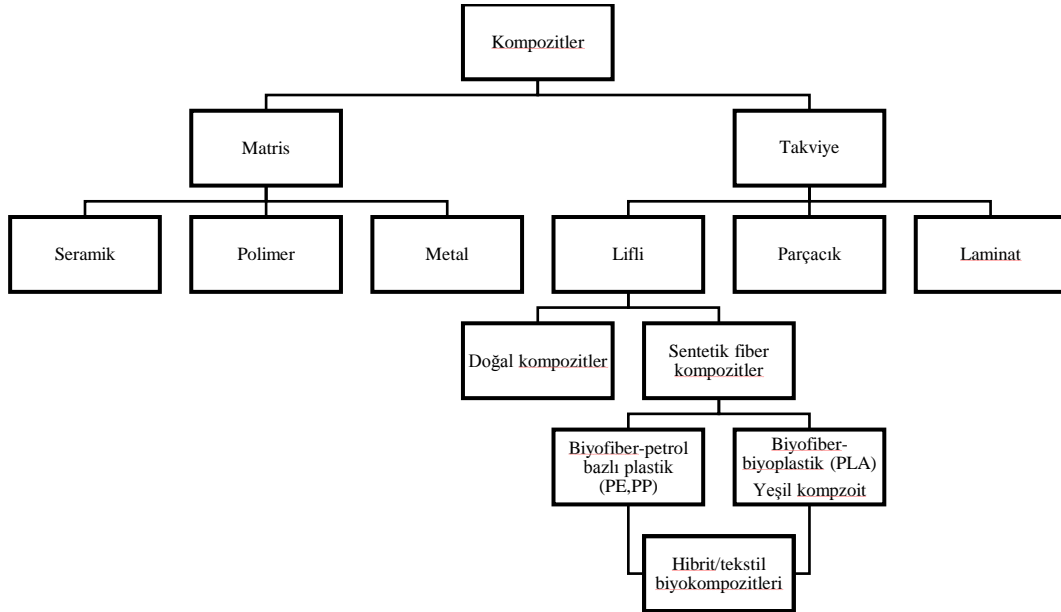
Kompozitler düşük ağırlık, korozyon direnci, yüksek yorulma dayanımı ve hızlı montaj gibi avantajlarından dolayı çağın en önemli mühendislik malzemeleri haline gelmiştir. Havacılık, tıbbi cihazlar, elektronik cihazlar ve uzay araçlarında yaygın olarak kullanılmaktadır [24].

Yapısal uygulamalardaki kompozitler aşağıdaki özelliklere sahiptir:

- Genellikle fiziksel olarak farklı ve mekanik olarak ayrılabilir iki veya daha fazla malzemeden oluşur.
- Bileşenlerin kontrol edilebilir ve homojen dağılımını sağlamak için farklı malzemelerin karışımıyla yapılır.
- Üstün özelliklere sahiptirler ve bazı durumlarda bileşenlerin özelliklerinden oldukça farklıdırlar [25].

### 2.3. Kompozitlerin Sınıflandırılması

Kompozitler temel olarak iki şekilde gruplandırılabilir. Bunlardan en yaygını matris türüne göre ve takviye malzemesine göre sınıflandırmaktır. Matris fazı temel alınarak; metal (MMCs), seramik (CMCs) ve polimer (PMCs) matrisli kompozitler olarak sınıflandırılır. Takviye (güçlendirici) türüne göre; partiküllü kompozitler, lifli kompozitler ve lamine kompozitler olarak sınıflandırılabilirler (Şekil 2.2) [26]. Lifli kompozitler kendi içinde doğal/biyofiber veya sentetik fiber olarak ayrılabilir. Biyofiberler de kendi içinde matris esas alınarak biyobozunur veya biyobozunmaz matris olarak ayrılabilir [27]. Biyobazlı kompozitler, doğal/biyofiber veya biyobozunur polimerlerden oluşur. Bunlar da hibrit kompozitleri ve tekstil kompozitleri olarak sınıflanabilir. Hibrit kompozitleri iki veya daha fazla tür fiberin kompozitlerini içermektedir.



Şekil 2.2. Kompozitlerin Sınıflandırılması [28]

## 2.4. Polimer Matrisli Kompozitler

Polimer matrisli kompozitler (PMCs) işlenebilmesi ve kolay bulunabilirliğinden dolayı önemli yapısal mühendislik malzemelerinden biri haline gelmiştir. Polimerlerin mekanik özellikleri genel olarak birçok mühendislik uygulaması için yetersizdir. Özellikle, mukavemet ve sertlikleri metal ve seramiklerinkinden daha düşüktür. Bu nedenle, bu malzemelerin mekanik özelliklerini geliştirmek için dolgu maddeleri (güçlendirici) kullanılması önemli bir alan haline gelmiştir. Düşük maliyet ve kolay üretim yöntemlerinden dolayı PMCs metal ve seramik matris kompozitlere kıyasla çok yaygındır.

Genel olarak, polimerik malzemelerin işlenmesi yüksek sıcaklık ve basınç gerektirmez. Bu nedenle, karmaşık şekilli bileşenlerin üretimi bu malzemelerle kolaydır. Ayrıca PMCs üretimi için gerekli ekipmanlarda basit ve kolay bulunabilir. Bu nedenle PMCs'deki gelişme çok hızlı olup birçok yapısal uygulama için kabul edilen malzemeler haline gelmiştir [29].

Dolgu maddeleri ilave edilmiş polimerlerin nitelikleri:

- Yüksek dayanım
- Yüksek sertlik
- Yüksek kırılma direnci
- Yüksek aşınma dayanımı
- Yüksek darbe dayanımı
- Yüksek korozyon dayanımı
- Yüksek yorulma dayanımı
- Düşük maliyet

PMCs'lerin başlıca dezavantajları:

- Düşük ısı direnci
- Yüksek termal genleşme katsayısı [23].

## 2.5. Nanokompozit Malzemeler

Nanokompozitler son zamanlarda büyük ilgi görmüştür. Nanokompozit malzemelerin özellikleri sadece bileşimdeki maddelerin özelliklerine değil aynı zamanda morfolojilerine ve arayüzey özelliklerine de bağlıdır. Nanopartiküller, arayüzey



etkileşimini arttırarak malzeme özelliklerini iyi seviyelere geliştirirler. Nano kompozitlerin özellikleri, nano katkıların/bileşenlerin tek tek atomlarının ve moleküllerinin veya yığın maddenin özelliklerinden farklıdır. Nanokompozitler oluşturularak, malzemelerin kimyasal bileşimlerini değiştirmeden erime sıcaklıkları, manyetik özellikler, şarj kapasiteleri ve hatta renkleri gibi temel özelliklerini kontrol etmek mümkündür [30, 31].

Nanokompozitlerin hazırlanmasında katkı/dolgu malzemelerindeki ara yüzey bölgesi/hacim oranı yapı özellik ilişkilerinin belirlenmesini sağlar. Bu oran nano partiküllerde ve katmanlarda çok yüksek olduğundan polimerik malzemelerde kullanım için idealdirler. Bu tür yapılar her bileşenin en iyi özelliklerini bir araya getirir. Gelişmiş uygulamalar için geliştirilmiş mekanik ve süper iletken özelliklere sahiptir.

Nano tabakalarına ayrılmış katkılarla hazırlanan nanokompozitlerde, katmanlar arasındaki polimer zincirlerinin sayısı neredeyse sürekli değişkendir ve katmanlar birbirinden  $>100 \text{ \AA}$  ayrı durur. Nanokompozitler, elektronik ve yük taşıma özellikleri için kullanışlıdır, üstün mekanik özellikler gösterirler. Örneğin elektronik endüstrisi, yüksek dielektrik sabitlerine sahip olan ve aynı zamanda esnek, işlenmesi kolay ve güçlü malzemeler kullanır. Tüm bu özelliklere sahip olan tek bileşenli malzemeleri bulmak zordur.

Yüksek dielektrik sabitine sahip seramik malzemelerin kırılğan olduğu ve yüksek sıcaklıklarda işlendiği ancak işlenmesi nispeten kolay olan polimer malzemelerin düşük dielektrik sabitine sahip olduğu bulunmuştur. Sıvı kristal polimer, floropolimer veya termoplastik polimer matrislerinde dolgu maddesi olarak mikron ölçekli ferroelektrik seramik partiküllere sahip olan kompozit malzemeler, ideal işleme özelliklerine sahip değildir ve birçok mikroelektronik uygulama için kullanılan ince homojen filmlerde oluşturulması zordur. Burada nanometre ölçeğinde karıştırılan çok çeşitli materyallere sahip nanokompozit materyallerin kullanılması zorunluluğu gelmiştir. İyileştirilmiş üretim süreci ve kontrollü nano boyutlu ikinci faz dispersiyonu ile termal kararlılık ve yapışma direnci, eğilme mukavemeti, tokluk ve sertlik gibi mekanik özellikler iyileştirilebilir ve bu özellikler nano dispersiyonun artmasıyla sağlayabilir.

Özel tasarlanmış, fiziksel ve elektronik özelliklere sahip malzemeleri düşük maliyetle üretme olasılıkları, ilaç dağıtımından, korozyon önlemesinden elektronik/otomotiv parçalarına ve endüstriyel ekipmanlara ve diğer birçok ürüne kadar ilginç uygulamalara olanak sağlar.

Nanokompozitler kil, polimer, karbon veya bu malzemelerin nanoparçacık yapı taşları ile bir kombinasyonudur. Hacimsel büyüklüklerine kıyasla özelliklerini önemli ölçüde değiştiren, yüksek yüzey/hacim oranına sahiptirler. Sonuç olarak kompozitin özellikleri bileşen parçalarına göre birçok kez iyileştirilebilir. Bazı nanokompozit materyallerin, toplu bileşen materyallerinden 1000 kat daha dayanıklı olduğu gösterilmiştir.

Geleneksel katkıli kompozitlere kıyasla nano katkıli kompozitlerin eldesi ile bazı özellikler önemli ölçüde geliştirebilir:

- Dayanım, modül ve boyutsal stabilite dahil mekanik özellikler
- Elektriksel iletkenlik
- Gaz, su ve hidrokarbon geçirgenliği
- Alev geciktiricilik
- Termal kararlılık
- Kimyasal direnç [31]

## **2.6. Polimer Nanokompozitler**

Polimer içinde dağıtılmış nano boyutlu organik, inorganik ya da doğal, sentetik ikinci bir faz veya katkı (tanecik, elyaf, tabaka vs.) maddesi içeren plastik kompozitler polimer nanokompozit olarak tanımlanmaktadır. Ayrıca nano dolgulu polimer kompozitler veya anorganik-organik hibrit malzemeler olarak da adlandırılmaktadır [32]. Bu dolgu maddelerinin bir boyutu nanometre olduğunda, polimer nanokompozitler (PNCs) olarak adlandırılırlar. Kil, silika, karbon nanotüpler, selüloz, grafen gibi nano yapıli parçacıklar etkili nano katkıli olarak geliştirilmiştir. Nano katkıliların etkin en-boy oranları ile PNCs'nin mekanik özelliklerini geliştirdiği bilinmektedir.

Nano ölçekli dolgular nano parçacık ve polimer matris arasında dağılarak geniş bir ara yüzey sağlarlar. Geleneksel dolgu katkıli plastik ve kompozitler ile nano yapıli polimer kompozitler arasındaki temel fark, bu büyük arayüzey etkileşimidir [33].

Ayrıca, nano boyutlu dolgular polimerlerin, yüzey morfolojisini mikro dolgulardan daha fazla geliştirmiştir ve bu nedenle geleneksel dolgu maddelerine göre daha fonksiyonlu ve yüksek performans gösterdiği görülmüştür.

PNCs'nin nihai özellikleri doğrudan nanomalzemelerin hacim fraksiyonuna, en-boy oranına, matristeki hizalanmaya ve diğer geometrik faktörlere bağlıdır. Üstün özellikli PNCs'yi geliştirebilmek için nanopartikül ile polimer arasındaki iyi arayüzey

etkileşimi, yani matrise uyumlu nanopartiküllerin seçilmesi ve matris içerisinde homojen dağılımı sağlayacak tekniğin kullanılmasıyla sağlanmalıdır. PNCs'deki araştırmalar, polimer-nanomalzeme arayüz bölgesinin karakteristiklerinin ve bağlayıcı ve takviye edici materyallerin yapı özellik ilişkilerinin anlaşılması odaklıdır [33].

Nano parçacıkların polimerlere eklenmesiyle, polimer kompozitlerin özelliklerinde

- Mekanik özellikleri (çekme dayanımı, sertlik, tokluk)
- Gaz bariyeri
- Sinerjik alev geciktirici
- Boyutsal kararlılık
- Termal genleşme
- Termal iletkenlik
- Kimyasal direnç
- Güçlendirme

gelişmeler gözlenmektedir.

Nano parçacıkların polimerlere eklenmesiyle ortaya çıkan zorluklarda olmaktadır. Bunlar;

- Viskozite artışı (işlenebilirliği sınırlar)
- Dağılma gücülüğü
- Optik konular
- Çökelme
- Nanopartiküller içeren farklı karbon malzemeler kullanıldığında siyah renk [34]

Polimer nanokompozitlerin özelliklerini etkileyen birçok faktör vardır. Bunlar;

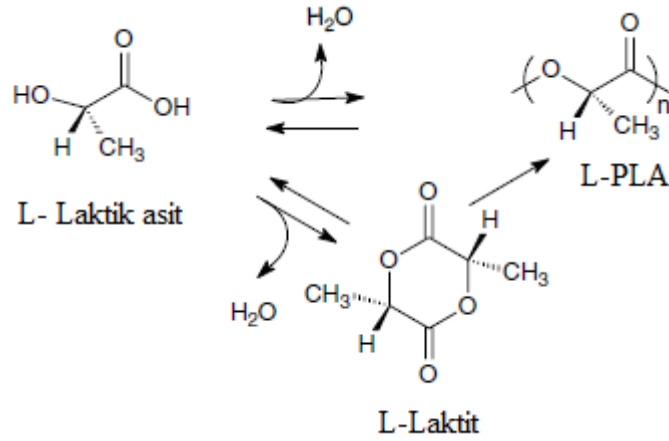
- Çözücüde karışma ve üretim yöntemleri,
- Polimer nanokompozit morfolojisi,
- Nano parçacıkların türü ve yüzey iyileştirmesi,
- Polimer matrisin kristallik, molekül ağırlığı, polimer kimyası ve termoplastik veya termoset özellikleridir [34].

## 2.7. Poli(laktik asit) (PLA) Sentezi

Poli(laktik asit) (PLA), polimer omurgasının stereo saflığına bağlı olarak yarı kristal veya tamamen amorf yapıda olabilen alifatik, rijit bir termoplastik polimerdir [35, 36]. Bu polimer hem polietilenteraftalat (PET) karakteristiğine sahip olması hem de polipropilen (PP) özelliğini sergilemesiyle benzersiz bir özellik içermektedir. Bu eşsiz özellik kombinasyonuna rağmen ticari uygulanabilirliği, yüksek üretim maliyetleriyle sınırlanmıştır. PLA, şimdiye kadar petrol bazlı plastiklerin yerine kullanımı açısından büyük başarı elde etmiştir ve biyomedikal uygulamalarda yerini almıştır. PLA, polimer dünyasında yeni değildir. Carothers, 1932'lerin başlarında laktik asidin halkalı dimerinden (laktid) PLA üretimini araştırmıştır [37]. Bu tarihten önce bile, sulu bir laktik asit çözeltisinden su çıkarıldığında düşük molekül ağırlıklı dimer ve oligomerler tespit edilmiştir. Yeni bir şirket olan Cargill Dow LLC'nin 1997 yılında kuruluş amacı, PLA'nın üretim maliyetini önemli ölçüde azaltmak ve PLA'yı büyük hacimli bir plastik yapmak, PLA'nın üretim ve pazarlamasına odaklanmaktadır [38].

Günümüzde yeşil kimya ve çevre duyarlılığına olan ilgiyle birlikte PLA'nın pazarda benzersiz avantajları bulunmaktadır. Nihai polimer, laktik asit için başlangıç malzemesi %100 yenilenebilir kaynaklar kullanarak bir fermentasyon işlemi ile yapılır. Polimer ayrıca çevrede hızlı bir şekilde bozunur, yan ürünler çok düşük toksisiteye sahiptir ve sonunda karbondioksit ile suya dönüşür.

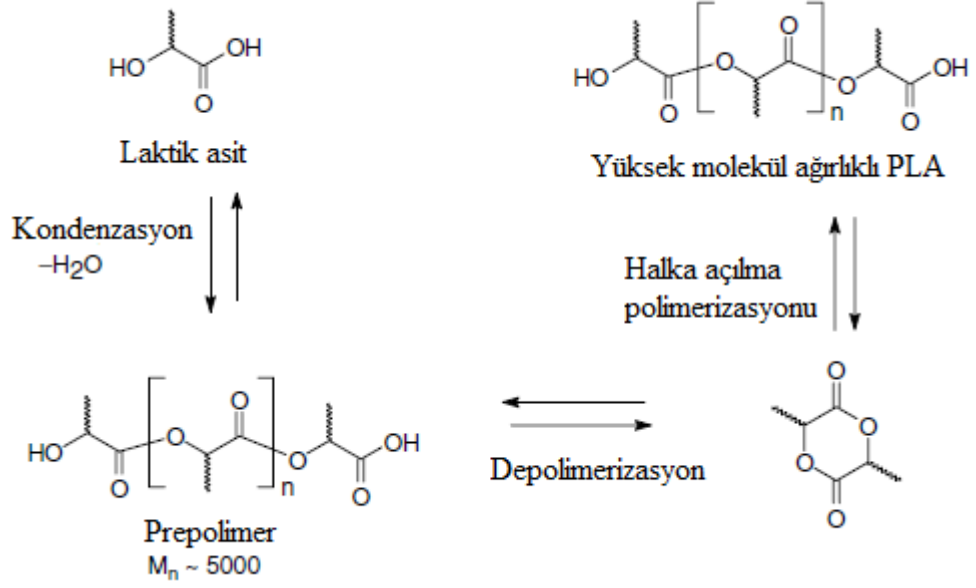
PLA sentezinde farklı yöntemler izlenmektedir. Hem laktik asidin doğrudan kondenzasyonu hem de halkalı laktid dimerin halka açılması polimerizasyonu ile hazırlanabilir (Şekil 2.3). Doğrudan kondenzasyon yolu bir denge reaksiyonu olduğu için, polimerizasyonun geç safhalarında eser miktarda suyun uzaklaştırılmasındaki zorluklar, genellikle bu yaklaşımla elde edilen polimerin moleküler ağırlığını sınırlandırır. Böylece, düşük molekül kütleli, kırılabilir polimer ürünü oluşur. Çalışmaların çoğunda, doğrudan esterleştirme işleminde suyun uzaklaştırılmasını sağlamak için azeotropik damıtma gibi diğer yaklaşımlar değerlendirilmiş olmasına rağmen laktidin halka açılma polimerizasyonuna odaklanılmıştır [38].



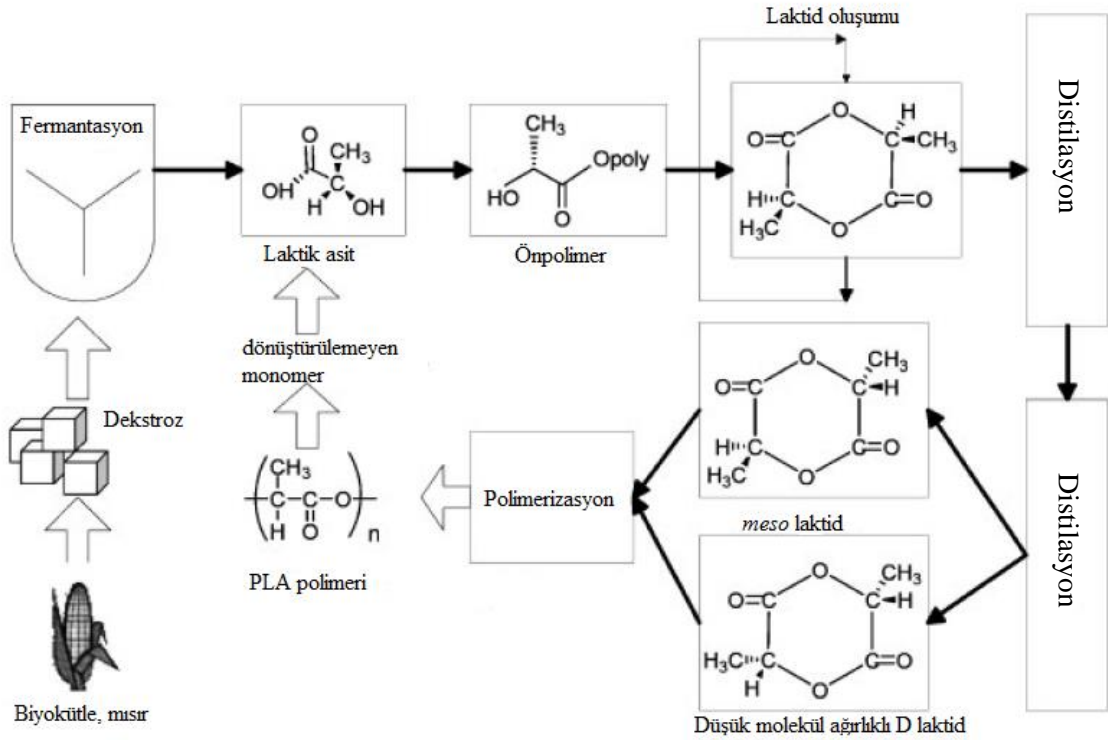
**Şekil 2.3.** Doğrudan kondenzasyon ve halka açılma polimerizasyonu ile PLA sentezi[39]

Cargill Dow LLC, laktik asit bazlı polimerlerin üretimi için patentli, düşük maliyetli, sürekli bir süreç geliştirmiştir [38]. Bu süreç hem laktit hem de PLA'nın çözültiden ziyade eriyikte sentezlenmesinin önemli çevresel ve ekonomik faydalarını birleştirmektedir. Bu işlem ayrıca ilk kez yenilenebilir kaynaklardan üretilen, ticari olarak uygulanabilir ve biyolojik olarak parçalanabilen bir emtia (ticareti yapılabilen ürünler) polimeri eldesi sağlamıştır.

İşlem, dekstrozun (glüköz) fermantasyonu ile üretilen laktik asit ile başlar, ardından düşük moleküler ağırlıklı PLA ön-polimerini üretmek için sulu laktik asitin sürekli kondenzasyon reaksiyonu izlenir (Şekil 2.4). Daha sonra, düşük moleküler ağırlıklı oligomerler, molekül içi siklizasyon reaksiyonunun hızını ve seçiciliğini arttırmak için kalay katalizörü kullanarak laktit stereoizomerlerin bir karışımına dönüştürülür. Eriyik laktit karışımı daha sonra vakumlu damıtma ile saflaştırılır. Son olarak, yüksek moleküler ağırlıklı PLA, eriyikte organo kalay katalizli laktidin halka açılma polimerizasyonu kullanılarak üretilir ve bu da masraflı ve çevre dostu olmayan çözücülerin kullanımını tamamen ortadan kaldırır. Polimerizasyonun tamamlanmasından sonra kalan tüm monomer vakum altında uzaklaştırılır ve işlemin başlangıcına geri döndürülür (Şekil 2.5). Bu süreç şu anda ABD'nin Nebraska eyaletinin Blair kentinde inşa edilmiş olan 300 milyon lb/yıl ticari ölçekli bir PLA tesisinde faaliyet göstermektedir [38].



Şekil 2.4. Laktit önpolimerinden PLA üretim şeması [40]

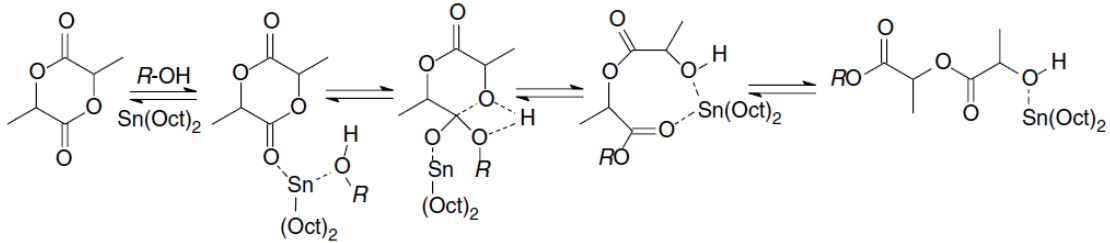


Şekil 2.5. Polilaktik asit hazırlamak için çözücü olmayan proses [41]

## 2.8. Laktit Polimerizasyonu

Kalay, çinko, alüminyum ve lantanit komplekslerini içeren birçok katalizör sistemi, laktit polimerizasyonu için değerlendirilmiştir. Bazı çalışmalarda, metal alkoksitler gibi güçlü bazlar da kullanılmıştır. Katalizör sistemine ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak, laktitlerin polimerizasyonu dört farklı başlatıcı sınıf ve reaksiyon mekanizması ile indüklenebilir (katyonik polimerleşmeler, anyonik polimerleşmeler, koordinasyon-katılma mekanizmaları, enzimatik polimerizasyonlar). Tüm bunlar laktit polimerizasyonlarında gözlenen son grupların kinetiğini, yan reaksiyonlarını ve doğasını açıklamak için önerilmiştir [42]. Kalay bileşikleri, özellikle kalay (II) bis-2-etilhekzanoik asit (kalay oktoat), eriyik laktit içindeki çözünürlükleri, yüksek katalitik aktiviteleri ve polimerlerin düşük rasemizasyon hızı ile laktidin yığın polimerizasyonunda tercih edilmektedirler.

Kalay oktoat kullanılarak, laktitin polimerizasyonunun genellikle polimer zincirinin büyüyen ucuna iki laktik asit molekülü eklemek için laktitin halka açılımı ile bir koordinasyon- katılma mekanizması ile meydana gelmektedir [38] (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Laktidin PLA'ya genelleştirilmiş koordinasyon-katılma zinciri büyüme mekanizması [38]

Yüksek moleküler ağırlıklı polimer, iyi reaksiyon hızı ve düşük rasemizasyon hızı, laktidin kalay oktoat katalizli polimerizasyonu ile elde edilir. %95 dönüşümlü polimerizasyon, laktitin 100-1000 ppm derişimindeki Sn(Oct)<sub>2</sub> katalizörü ile halka açılma polimerizasyonunda 180-210°C'de ortalama mol kütlesi 10<sup>6</sup>'lara ulaşan polimer 2-5 saatte elde edilebilmektedir. Çoğunlukla 1-oktanol gibi hidroksil içeren başlatıcılar hem moleküler ağırlığı kontrol etmek hem de reaksiyonu hızlandırmak için kullanılır.

## 2.9. Poli(laktik asit) Özellikleri

### 2.9.1. Kristalinite ve termal özellikler

PLA'nın özellikleri diğer polimerler gibi moleküler özelliklerine, kristal yapısına ve morfolojisine bağlıdır. Polilaktidin fiziksel özellikleri laktik asidin stereo kopolimerlerinin enantiyomerik saflığı ile ilgilidir. Yüksek moleküler ağırlıklı polilaktitler, yapıdaki L, D ve mezo-laktit miktarlarına bağlı olarak oda sıcaklığında amorf veya yarı kristalindir. PLA amorf veya %40 kristaliniteye kadar üretilebilir. %93'ten fazla L-laktik asit içeren PLA reçineleri yarı kristal halindedir. %50-93 L-laktik asitli PLA ise amorfudur. D-laktid ve *meso*- çok düzenli PLLA yapısında kıvrıma neden olur. Hem *meso*- hem D-laktid formlarının varlığı, kristal yapıda kusurlar üreterek kristalinite yüzdesini azaltır. Makromoleküler kusurlar, PLLA'nın kristallenme derecesi ve hızındaki düşüşten sorumludur. Uygulamada PLA'nın çoğu L- ve D, L-kopolimerlerinden oluşur [3].

Amorf PLA için, camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) en önemli parametrelerden biridir çünkü polimer zinciri hareketliliğindeki büyük değişiklikler  $T_g$ 'de ve üstünde gerçekleşir. Yarı kristalin PLA için hem  $T_g$  hem de ergime sıcaklığı ( $T_m$ ), PLA davranışını öngörmede önemli fiziksel parametrelerdir. Gevşeme sıcaklığının ( $T_\beta$ ) altında, PLA polimerleri tamamen kırılmandır.  $T_\beta$  ve  $T_g$  arasında, amorf polilaktid fiziksel yaşlanmaya maruz kalır ve kırılğan veya sünek kırılma gösterebilir.  $T_g$ 'nin üzerinde amorf PLA camsıdan kauçuğa geçiş yapar. 110-150°C arasındaki geçişlerde PLA, viskoz bir akışkan gibi davranır. Son olarak, 215 ila 285°C arasında bozunur. Amorf PLA'nın ticari uygulamaları, polilaktidin kullanılacağı sıcaklık ile ilgilidir. Yarı kristalin PLA'nın ergime sıcaklığı  $T_m$ , erime sıcaklığının bir çöküntüsünü oluşturan yapıdaki *meso*-laktid varlığına bağlıdır. Yarı kristalin PLA için  $T_g$ , kırılğan ve sünek kırılma arasındaki geçişi belirtir. Stereokimyasal olarak saf polilaktidin maksimum erime noktası 180°C civarındadır. Polimer yapısına D-laktit eklenmesi ile 20 ila 50°C arasında ergime sıcaklığında bir azalma elde edilebilir [41].

Genel olarak PLA'nın camsı geçiş sıcaklığı 50-80°C ve erime noktası 130-180°C aralığındadır.

### 2.9.2. Mekanik özellikler

PLA'nın termal, mekanik ve kristallenme davranışları polimerin molekül ağırlığına ( $M_w$ ) ve iskeletinin stereokimyasal düzenine bağlıdır. Molekül ağırlığı 66000 Dalton olan



PLLA, tavlandığında stereo düzenliliğinin artmasından dolayı çekme dayanımını, kristal bölgeler üzerindeki çapraz bağlanma nedeniyle de darbe dayanımını arttırmıştır [36]. Genel olarak ortalama molekül ağırlığı 55000 g/mol'ün üzerinde olan PLA polimeri modülüs ve çekme dayanımı için en iyi sonucu vermektedir [4, 36]. Perego ve ark. yaptığı çalışmada molekül ağırlığı 35000 ve 55000 Da olan PLLA'yı, poli(D,L-laktid) ile karşılaştırdığında elastikiyet modülünde %20'lik artış olduğunu söylemişlerdir [43]. Aynı molekül ağırlığına sahip ( $M_w=66000$  Da) PLLA, tavlanmış PLLA'dan daha çok kopmada uzama gösterirken, çekme dayanımı ve elastikiyet modülünde azalmalar göstermektedir. Molekül ağırlığı 114 kDa olan D,L-PLA ise PLLA'dan daha büyük elastikiyet modülü sergilerken, çekme dayanımı ve kopmada uzama da azalmalar yaşanmıştır.

### 2.9.3. Çözünürlük

PLA'nın çözelti özellikleri, molekül ağırlığı, zincir esnekliği ve çözücüye bağlıdır. PLA'nın içsel viskozitesi (PLA'nın, çözeltinin viskozitesine olan katkısının ölçüsü), moleküler ağırlık ve dağılım, optik kompozisyon ve dallanmadan etkilenir [38]. Kharas ve ark. PLA'nın dioksan, asetonitril, kloroform, metilen klorür, 1,1,2 trikloroetan ve dikloroasetik asit içinde çözünebildiğini söylemişlerdir. Etil benzen, tolüen, aseton ve tetrahidrofuran soğukken, PLA'yı sadece kısmen çözerler, ancak kaynama sıcaklıklarına ısıtıldıklarında bu çözücülerde kolayca çözünürler. Kristal poli(L-laktit) aseton, etil asetat veya tetrahidrofuran içinde çözünür değildir. Tüm polilaktitler suda, bazı alkollerde ve alkanlarda çözünmez. Çözünürlük parametreleri ölçüldüğünde amorf PLA için yaklaşık  $10,3 \text{ cal}^{0,5} \cdot \text{cm}^{1,5}$  olduğu bildirilmiştir [41, 44]. Tsuji ve Sumida fosfat, asit ve alkali çözeltilerdeki laktitlerin çözünürlük parametresinin  $4,0-6,2 \text{ cal}^{0,5} \cdot \text{cm}^{1,5}$  arasında olduğunu bulmuştur [45].

### 2.10. Bor

Bor, periyodik tablonun 5. elementidir. Ametal olarak sınıflandırılmakta ve 3A grubunda yer almaktadır. Bor, ametal olarak kabul edilir ancak bazı metalik özellikler göstermektedir. Hatta buna istinaden bazen metaloid element olarak da tarif edilmektedir. Periyodik tablo da 3A grubunda diğer elementlere kıyasla bir yarı iletkenidir. Bor elementinin kimyasal özellikleri de bulunduğu grubun diğer elementlerine benzememektedir. Bu açıdan bor, silisyum ve karbon elementlerine benzerlik göstermektedir. Bor elementinin oluşturduğu bileşiklere etki eden önemli özelliği yeterli

elektrona sahip olmamasıdır. Kararlı yapıda malzemeler oluşturmaları için bileşikleri son derece kompleks yapılar oluşturmaktadır [46].

Bor, bileşiklerinde daima kovalent bağlar oluşturmaktadır. Bu nedenle, fiziksel ve kimyasal özellikleri aynı grupta bulunan diğer metal elementleri olan alüminyum ve galyum elementlerinden farklıdır. Elektron düzeni  $1s^2 2s^2 2p^1$  olup üç değerlik elektronuna sahiptir.

Bor elementi, inorganik kimyada oluşturduğu bileşikler ile önemli bir noktada yer almaktadır. Kimyasal bağ teorilerinin gelişmesinde bor elementinin sergilediği olağandışı bağ şekillerinin önemi büyüktür. İnorganik yapıda bulunsa dahi hem organik malzemelerin hem de inorganik yapı malzemelerin geliştirmesinde büyük rol oynamaktadır. Molekül yapılarının kompleks şekiller oluşturmaları bor elementine olan ilgiyi arttırmaktadır.

Bor bileşiklerinin önemli bir ayrıcalığı dayanıklı malzemeler olmasıdır. Bu malzemeler arasında en çok bilinen bileşikler olarak; bor karbür ( $B_4C$ ), bor nitrid ( $BN$ ), elementel bor ( $B$ )'dur. Bunlar, sert, kuvvetli, sıcaklığa ve aşınmaya dirençli, yüksek ergime noktasına sahip ürünlerdir. Hatta yüksek sıcaklıklara karşı dirençli olan bu ürünler refrakter malzeme üretiminde kullanılmakta ve bu tür malzemelerin geliştirilmesinde önemli rol oynamaktadır.

Elementel borun fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

**Çizelge 2.1.** Elementel Borun fiziksel ve kimyasal özellikleri [47]

Özellik	Değer
Atom ağırlığı, g/mol	10,811
Ergime noktası, °C	2190 ± 20
Kaynama noktası, °C	3660
Süblimleşme noktası, °C	2550
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> ), 20°C	2,46 (α-Rombohedral) 2,35 (β-Rombohedral) 2,3 (Amorf)
Elektrik direnci (Ω cm), 300K	750 (Amorf) 7.10 <sup>5</sup> (β-Rombohedral, tek kristal) 10 <sup>6</sup> – 10 <sup>7</sup> (β-Rombohedral, polikristal)
İyonizasyon Enerjileri (eV)	1. İ.E. 8,29 2. İ.E. 21,15 3. İ.E. 37,93
Elastik modülü, GPa	320
Sertlik	Mohs: ~ 9,5 Vickers: 49000 MNm <sup>-2</sup> Knoop: 2390 kg/mm <sup>2</sup>
Ergime Isısı, (kJ/mol)	50,2
Buharlaştırma Isısı, (kJ/mol)	489,7
Buhar Basıncı, (Pa) 2300°C	0,348

### 2.10.1. Bor Nitrür

Bor nitrür bileşiğinin yapısı içinde bulunan bor ve azot elementlerinin tepkimesi ile elde edilir. Formül gösterimi ise (BN) bileşiğidir. Bor elementinin oksijenle tepkime verme isteği azot ile tepkime vermeden daha yüksek olduğu için doğada BN bileşik halinde bulunmaz. Üretimi çeşitli endüstriyel yöntemlerle ve iki önemli tür olan hekzagonal ve kübik BN olarak sentezlenir.

Bor nitrür bileşiği karbon elementi gibi çeşitli allotroplara sahiptir. BN allotropları ile buna karşılık gelen karbon allotropları birbirlerine izoelektriktir. BN üstün kimyasal, elektriksel ve ısı özelliklere sahip bir bileşik olup teorik ve endüstriyel üretim için önem taşımaktadır.

Bor nitrür üç farklı allotropa sahiptir:

➤ Alfa ( $\alpha$ ) – Bor nitrür

Hekzagonal yapıya sahiptir. Grafit şeklinde tabakalardan oluşan bir yapısı vardır. Beyaz grafit olarak da adlandırılmaktadır.

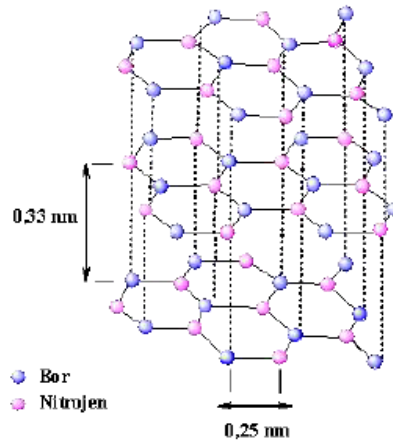
➤ Beta ( $\beta$ ) – Bor nitrür

Kübik yapıya sahiptir. Elmasa benzeyen yapıya sahip ve yüksek basınç ile elde edilmektedir.

➤ Gama ( $\gamma$ ) – Bor nitrür

Wurtzit kristal yapısına sahiptir.

Hekzagonal bor nitrür genellikle toz olarak üretilmektedir. Hekzagonal bor nitrür, grafitin yapısındaki gibi tabakalar (laminer) şeklindedir [48] (Şekil 2.7). Her tabaka  $B_3N_3$  altıgenleri içermektedir. BN bileşiğini oluşturan atomlar  $sp^2$  hibritleşmesi göstermektedir. Paralel katmanlarda, bir bor atomu azotla üç bağa sahiptir, Karbon ve bor nitrür halkaları altı elektrona sahip oldukları izoelektronik yapıda ve ara tabaka etkileşimi van der Waals kuvvetleriyle birbirine bağlıdır.



Şekil 2.7. Hekzagonal bor nitrürün kristal yapısı [47]

Hekzagonal bor nitrür tabakaları arasındaki zayıf van der Waals kuvvetlerinin bulunması nedeni ile bu tabakalar hekzagonal yönde kayabilmektedir. Hekzagonal bor nitrür bu özelliğiyle yağlayıcı olarak kullanılmaktadır. BN yağlayıcı olarak kullanılmasının avantajı ise yüksek sıcaklık dayanıklılığına sahip olmasıdır.

Hekzagonal bor nitrür çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Uygulama alanlarının bu kadar fazla olması hBN'nin önemli fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bulunmasıdır. Bunların arasında; yoğunluğunun ( $2,27 \text{ g/cm}^3$ ) düşük olması, yüksek sıcaklık dayanıklılığı,  $3000^\circ\text{C}$  civarında olan ergime noktası, elektrik iletkenliğinin düşük ve yüksek termal şok direncine sahip olması, kolay işlenebilirlik gibi üstün özelliklere sahiptir. Azotun yüksek elektronegatifliği nedeniyle bor atomu azot elementine daha kuvvetli bir şekilde bağlanmıştır. B-N bağının yaklaşık %20 civarında iyonik olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla bu iyonik etki nedeni ile BN molekülü herhangi bir elektrik iletkenliği göstermez ve ışık absorbe etmez. Işığı yansıttığı için grafit gibi siyah değil beyazdır (beyaz grafit) [49].

Bor nitrür asit ve ergimiş metaller ile herhangi bir tepkime vermez inert özellik gösterir. Sıcaklığı  $1000^\circ\text{C}$ 'ye kadar oksijen ortamında kararlıdır. Sıcaklığı  $2700^\circ\text{C}$ 'ye kadar inert gaz ortamında kararlı olması dikkat çekici özelliğidir. Ayrıca yüksek termik şok direncinin bulunması sayesinde seramik malzeme olarak kullanılan bazı metal oksitler (alüminyum ve zirkonyum oksitler ile silisyum nitrür)'e göre daha üstündür. Bor nitrürün polimer sistemleri ile uyum sağlayabilmesinin diğer bir nedeni ise tane boyutudur.

Hekzagonal bor nitrürün en belirgin özellikleri:

- Yüksek termal kararlılık
- Yüksek termal iletkenlik
- Asitlere ve ergimiş metallere karşı yüksek direnç
- Elektriksel yalıtkanlık
- Düşük friksiyon (sürtünme) katsayısı

Bor nitrür yukarıdaki özellikleri bir arada bulundurması ile diğer malzemelere kıyasla kullanım alanlarını arttırmaktadır [47].

### **2.10.2. Bor Nitrür Kullanım Alanları**

Bor nitrürün birçok kullanım alanı bulunmaktadır. Bunlar kimya, metalurji, elektronik mühendisliği ve bununla birlikte yüksek sıcaklıkta çalışılan tüm çalışma alanlarında bulunmaktadır.

Bor nitrür kullanımı, yeni bir teknoloji alanı olarak polimer kompozitlerin yapısında malzemenin yüksek termal iletkenliğine katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

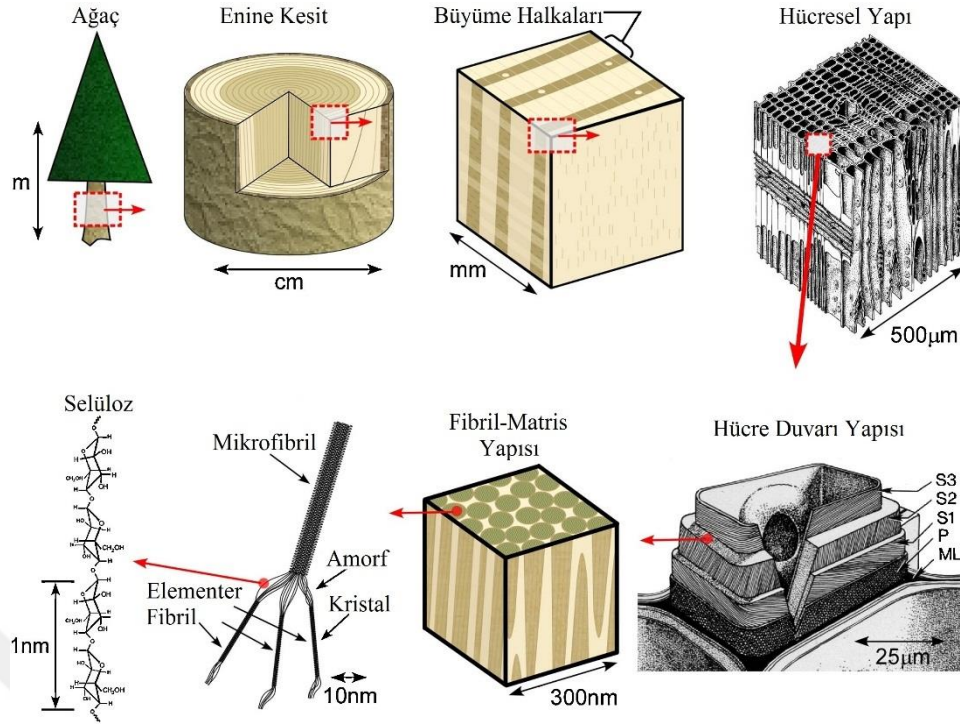
Geleneksek katkılar ve diğer nano katkılara kıyasla da bor nitrürün elektriksel yalıtkanlığı bor nitrüre avantaj sağlamaktadır.

Bunun yanında en çok ihtiyaç duyulan alanlardan birisi de elektronik endüstrisidir. Üretilen cihazların ve mikroelettronik parçaların gittikçe küçülmesi ve daha hızlı çalışarak daha hızlı sonuç üretmesi sonucunda ortaya çıkan aşırı ısının dağıtılması gerekmektedir. Sıcaklığın uzaklaştırılabilmesi için genellikle bu parçalar bor nitür dolgu maddesi olan bir polimer sistemine bağlanır. Son yıllarda Ar-Ge çalışmaları ve uygun sıcaklık dağıtan polimer sistemlerinin geliştirilmesi yoğunlaşmıştır. Bunun için termal iletkenliği yüksek olan bor nitür ön plana çıkmaktadır [47].

## 2.11. Selüloz

Dünyanın en bol bulunan biyopolimeri olan selüloz, bitkilerde, alglerde, mantarlarda, minerallerde ve hayvanlarda bulunur [50]. Bu da onu neredeyse tükenmez bir hammadde kaynağı yapar; hemiselüloz ile birlikte  $10^{11}$ - $10^{12}$  ton yıllık tahmini bir üretim vardır [51]. İlk olarak 1838'de Anselme Payen tarafından kimyasal olarak tanımlandı ve Fransız Akademisi, 1839'da Fransızca "*Cellule*" "Hücre" kelimesinden "Selüloz" olarak adlandırmıştır.

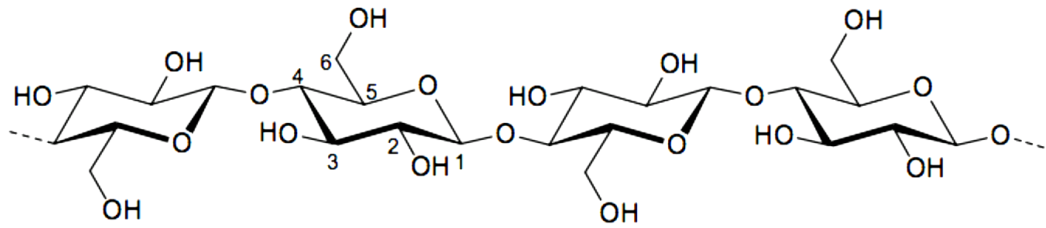
Bitki hücreleri, ikincil duvarın orta katmanının yapı ve sertliğin korunmasına katkıda bulunduğu katmanlı ekstrastoplazmik yapılara sahiptir. Şekil 2.8'de gösterilen bu lignoselülozik lif tabakası, polisakkaritler ve glikoproteinler, lignin ve pektin matrisiyle çevrelenmiş selüloz mikrofibrillerden oluşur [52]. Kompakt lifler ayrıca inorganik tuzlar ve mumlar gibi yapısal olmayan bileşenler içerir. En saf kaynak, %70 kristalinite ile %95-97 selüloz içeren pamuk lifleridir. Yaklaşık %40 selülozdan oluşan huş ağacı ve çam gövdeleri, aynı zamanda hemiselülozlar olarak bilinen çok miktarda lignin ve diğer polisakkaritleri içerir [53, 54].



Şekil 2.8. Selüloz liflerinin şematik gösterimi [15]

Selülozun moleküler yapısı kaynaktan bağımsızdır ancak zincir uzunluğu değişkendir. Bitkisel köken, büyüme koşulları, toprak, iklim koşulları ve yaş gibi diğer faktörler işlenmemiş liflerin genel kimyasal bileşimini etkiler. Selülozun temel fibrillerini oluşturmak için doğal biyosentez işlemleri sırasında yaklaşık 30 ila 100 molekül bağlanır [52]. Dünyada oluşan ilk biyopolimerlerin karbonhidratlar olduğu öne sürülmüştür. Başlangıçta, genel formül  $C_xH_2O$  olan tüm bileşiklerin, moleküllerin düzenlenişinin suyla çok az ilgisi olduğu keşfedilene kadar “hidratlı karbon” olduğu düşünülmektedir. Polisakaritlerin özellikleri, bileşenlerine, konfigürasyonuna ve bağ tipine bağlıdır. Örneğin, tekli şekerlerin glikoz ve fruktozun birbirine bağlanması sonucu sofr şeker, sakkaroz oluşur. Disakaritler, bir monomerin bir hidrojen atomunu ve diğer monomerin bir hidroksil grubunu kaybettiği yoğunlaşma reaksiyonları ile hücrede oluşur. Daha sonra, alfa ve beta olmak üzere iki durumda ortaya çıkan kovalent, glikozidik bağlarla birbirine bağlanırlar. Şekerler, çeşitli görevlerde bulunurlar ve hücrelerde enerji depolamak için kullanılırlar [55]. Selülozun, %44-45 karbon, %6-6.5 hidrojen ve oksijenden oluştuğunu tahmin eden Fransız kimyager Anselme Payen selülozun formülünü  $C_6H_{10}O_6$  olarak oluşturmuştur [56]. Makromoleküler zincir yapısı 1920’lerin sonunda Haworth tarafından önerilmiş ve daha sonra Staudinger tarafından kanıtlanmıştır. D-glikopiranoz birimleri,

beş karbonlu altı üyeli halkalardan ve  $\beta$ -1,4-glikozidik bağlarla birbirine bağlanan en düşük enerji durumunda  $^4C_1$  konfigürasyonda bir oksijen atomundan oluşur [57]. C6, C2 ve C3 pozisyonundaki reaktif hidroksil grupları bir susuz glikoz birimi (AGU) olarak tanımlanabilir. Bağlanma, diğer halkaların Şekil 2.9’da gösterildiği gibi doğrusal bir sindiyotaktik homopolimer oluşturan zincir eksenini etrafında  $180^\circ$  dönmesine neden olur. Yüksek kristalinite, sınırlı çözünürlük ve hidroksil gruplarının yüksek reaktivitesi güçlü hidrojen bağlarının sonucudur.



**Şekil 2.9.** Selüloz polimer zinciri konumu. Bir birincil reaktif hidroksil grubu C6’da ve iki ikincil grup da C2 ve C3’te bulunur [57].

### 2.11.1. Nanoselüloz

İlk olarak önemli bir nanoselüloz kaynağı olan mikrokristalin selülozdan (MCC) bahsetmek gerekirse; mikrokristalin selüloz, kuvvetli hidrojen bağı olan selüloz mikrofibril demetlerinin yüksek kristalli bir yapısı olarak tanımlanmaktadır. Mikrokristalin selüloz, çapı 10 ila 50  $\mu\text{m}$  arasında değişen parçacık boyutlarına sahip ince tozdur. Selüloz mikro kristalinin birincil kaynağı odun lifleridir. Mikrokristalin selüloz bu tür kaynaklardan ağartma ve sonrasında sülfürik asitle muamele yöntemiyle elde edilir [58].

Genel olarak nanoselüloz (NC), yenilenebilir kaynaklardan asit hidrolizi yoluyla elde edilir. Nanoselülozlar, iğne şekli, ayarlanabilir yüzey kimyası, yüksek mekanik dayanım ve sürdürülebilirlik gibi özellikleriyle bilim dünyasında birçok araştırmaya konu olmuştur [59]. Nanoselüloz, büyük yüzey alanı, mükemmel kararlılık, iyi mekanik (modülüsün yanı sıra daha yüksek özgül dayanım) özellikler, kimyasal modifikasyona elverişlilik, biyoyumluluk, biyobozunurluk, büyük boy/en oranı ve düşük maliyet ve aynı zamanda iyi optik özellikler de dâhil olmak üzere çok çeşitli özellikleri taşımaktadır. Ayrıca selüloz nanokristal, iyi seviyede kristallik gösterir (%54-88) [60, 61].



Nanoselülozlar bu özellikleri nedeniyle doku mühendisliği, elektronik cihazlar, gıda ambalajları ve tıbbi cihazlar (ilaç salımı ve antimikrobiyal paketleme) gibi birçok alanda ilgi görmekte ve uygulama alanı bulmaktadır [62].

NC, kristal fraksiyonları koruyarak liflerin amorf bölgesini çözen asit hidroliz işlemiyle izole edilen yüksek saflıkta kristallerdir. Kristalin bölge asit hidrolizi yöntemi ile değiştirilmez [63]. NC parçacıkları genel olarak 5 ila 10 nm çapıda ve 100 ila 500 nm uzunluğundadır. Özgül yüzey alanı 14,47 m<sup>2</sup>/g olan yüksek kristalli yapısı sertliği ve elastikiyeti artırır [64]. Yine de NC'nin değişen geometrik özellikleri malzeme kaynaklarına ve hidroliz işlemlerine bağlıdır. NC hazırlama işlemi süre, sıcaklık ve karıştırma gibi kontrollü asit hidrolizi koşulları ile gerçekleştirilir [65].

NC'yi  $\alpha$ -selüloz bileşeninden izole etme, 40-60°C sıcaklık aralığında hidroliz reaksiyonu ve ağırlıkça %50-65 konsantrasyonda sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) içeren bir çözelti içerisinde gerçekleştirilmektedir [66-70].

## 2.12. Asit Hidrolizi

Asit hidrolizi, selüloz polimerlerinin boyutunu küçültmek için kullanılır. Çalışmalar, asidin selülozdaki hem amorf hem de kristalin alanları etkilediğini göstermektedir; bununla birlikte, amorf kısmın daha dallanmış ve daha açık bir yapıya sahip olması, kristal bölgelere göre asidin daha erişilebilir olmasını sağlar. Amorf bölgelerin asitten neden daha fazla etkilendiği tam bir mekanizma olarak anlaşılamamıştır. Asit hidroliz işlemi, selülozdaki  $\beta$ -1,4 glikozidik bağların (Şekil 2.9) depolimerize olması için kırılmasının bir sonucudur. Asit hidrolizinin etkileri birçok değişkene bağlıdır. Nanoselülozun kaynağı, hidroliz sıcaklığı, asit konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve kullanılan asit, hidrolizin sonucunu etkiler. Literatürde en sık kullanılan asit, kolayca elde edilebilir ve nispeten ucuz olan sülfürik asittir (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Hidroliz sırasında bir sülfat grubunun selülozu bağlayabildiği ve bu sayede yüzeyin negatif olarak yüklendiği öne sürülmüştür. Bu, çözeltide topaklanmayı engelleyen elektrostatik bir itme yaratır. Ayrıca, ultrasonik işlemin nanopartikülleri dağıtmada etkili olduğu bildirilmiştir [71-73].

Bununla birlikte, yüklü sülfat gruplarının eklenmesi, bu tür nanokristallerin, özellikle de nanokompozitlerin işlenmesi sırasında, örneğin yüksek sıcaklıklarda ve çözücü yokluğunda ısıl dayanıklılığı tehlikeye sokabilmektedir [74].

### **2.13. Döküm Yöntemiyle Şekillendirme**

Nanokompozitlerde partikülleri dağıtmaya yönelik yaygın yaklaşım çözelti hazırlamaktır. Daha düşük sıcaklıklarda daha iyi dağılım sağlanabildiğinden bu yöntem oldukça ilgi çekmektedir. Genellikle döküm işleminde polimer ve katkı maddesi bir çözücüde karıştırılır ve hazırlanan karışım kalıba dökülür. Döküm için, cam petri veya aseton ile temizlenmiş teflon kalıp gibi pürüzsüz bir yüzey kullanılmalıdır.

Polimer çözeltisinin kalıba dökülmesinden sonra çözücü buharlaştırılır. Döküm ile üretilen kompozitlerin görünümü ve dokusu buharlaşma hızına bağlı olarak farklılık gösterebilir [75].

Polimer matrisinin çözdürülmesi ve çözücü içinde süspansedilmiş partiküllerin polimer çözeltisine karıştırılması, polimer eriyiğinde dağılmış partiküllerinkinden daha iyi bir dağılım oluşturur. Laboratuvar ölçekli üretimde bu yöntem, yeterli dağılıma ulaşmak için kuru bir bileşik hazırlama aşaması yerine de kullanılmıştır. Murphy ve Collins (2016), çözelti döküm yöntemiyle PLA/Mikrokristalin selüloz filmi üretmişler ve daha sonra öğütterek, çift vidalı ekstrüder kullanılarak ekstrüde etmişlerdir. Sonuçta homojen dağılımlı ve düzgün yüzeyli kompozitler elde etmişlerdir [76].

### **2.14. Nanoselüloz/Polimer Kompozitleri ile Yapılmış Literatür Çalışmaları**

Gitari ve ark. (2019), yaptıkları çalışmada selüloz nanofibril (CNF) ve bakteriyel nanoselüloz (BNC) ile güçlendirilmiş poli (laktik asit) (PLA) filmin mekanik, termal ve su bariyer özelliklerini incelemişler ve karşılaştırmışlardır. Hem CNF/PLA hem de BNC/PLA nanokompozit filmler, saf PLA'dan daha yüksek çekme dayanımı ve Young modülü göstermiştir. Saf PLA'nın çekme dayanımı 28 MPa, Young modülü 2450 MPa ve kopmada uzama miktarı %1,9 ölçülmüştür. Ağırlıkça %0,5-1-2 oranında CNF katkısıyla sırasıyla; çekme dayanımları 36,7 MPa, 44,2 MPa ve 37,2 MPa, Young modülleri 2539 MPa, 3075 MPa ve 3189 MPa, kopmada uzama miktarları ise %2, %1,85, %1,5 olarak ölçülmüştür. CNF katkısıyla termal stabilitenin arttığı belirlenmiştir. Saf PLA'nın camsı geçiş sıcaklığının CNF katkısıyla arttığı ancak; artan katkı oranıyla değişmediği bulunmuştur [77].

Liu ve ark. (2018), yaptıkları çalışmada nanoselüloz (NC) katkılı poli(laktik asit) (PLA) kompozitlerin özelliklerini incelemişlerdir. DSC analizleri sonucunda ikinci ısıtmada saf PLA'nın camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) 56,4°C, erime sıcaklığı ( $T_m$ )149,2°C kristalinitesi ( $X_c$ ) %0,2 olarak ölçülmüştür. Ağırlıkça %5 ve %10 NC ilavesiyle sırasıyla

$T_g$  değerleri 56,9 °C ve 57,2 °C,  $T_m$  değerleri 150,5 °C ve 151,2 °C,  $X_c$  değerleri %0,6 ve %3,5 olarak belirlemiştir. Termal bozunma diyagramına bakıldığında PLA ve PLA/NC filmlerin benzer davranış gösterdiği görülmüştür. Bozunma 260 °C'de başlamış ve 350-360 °C'de %96'nın üzerinde hızlı bir kütle kaybı yaşanmıştır 310 °C üzerindeki sıcaklıklarda saf PLA'dan daha kararlı olan NC'lerin varlığından dolayı kompozitlerin kararlılığının arttığı görülmüştür [78].

Yu ve ark. (2017), yaptıkları çalışmada polilaktik asitin (PLA) özellikleri üzerindeki etkilerini incelemek için, selüloz nanoküre (CNS), selüloz nanokristal (CNC) ve selüloz nanolifi (CNF) güçlendirici kakı maddeleri olarak karşılaştırmışlardır. Üç nanoselülozun da (NC) dahil edilmesi, PLA nanokompozitlerin kristalizasyon yeteneğini, termal stabilitesini ve mekanik dayanımını büyük ölçüde geliştirmiştir. Aynı NC katkı oranlarında (ağırlıkça %10), CNS'nin PLA kristalizasyonu üzerindeki etkisi CNC ve CNF'den daha fazla olmuştur. PLA/CNS daha küçük bir küresel boyut (33 µm) ile en yüksek kristallliği (%19,8) göstermiştir. PLA'nın bozunmaya başladığı sıcaklık 335,7 °C iken CNS, CNC ve CNF eklemesiyle bozunma sıcaklıklarının sırasıyla, 353,1 °C, 352,3 °C, 342,9 °C'ye yükseldiği görülmüştür. İzotermal olmayan ve 10 °C/dk ısıtma hızıyla yapılan DSC analizleri sonucunda ikinci ısıtma eğrisinden, saf PLA'nın camı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) 57,5 °C, erime sıcaklığı ( $T_m$ ) 148,7 °C, kristallenme sıcaklığı 124,7 °C ve kristalinitesi %0,9 olarak ölçülmüştür. PLA/CNC filmlerin aynı koşullardaki değerleri ( $T_g$ ) 61,9 °C, erime sıcaklığı ( $T_m$ ) 152,3 °C, kristallenme sıcaklığı 122,9 °C ve kristalinitesi %2,9 olarak ölçülmüştür. PLA/CNF nanokompozitleri, CNF'nin daha büyük en-boy oranı/sertliği ve dolgu maddesi-matris arayüzey bağlarının neden olduğu iyi bağlanmadan dolayı en büyük Young modülünü göstererek %350'lik büyük bir artış sağlamıştır. Saf PLA'nın 21 MPa olan çekme dayanımı CNF takviyesi ile yaklaşık 73 MPa seviyesine çıkarak büyük gelişme göstermiştir. Kopmada uzama miktarı ise %6 seviyesinden %1,5-2 seviyesine düştüğü görülmüştür [79].

Liu ve ark. (2010), yaptıkları çalışmada NC (nanoselüloz) katkılı PLA kompozitleri hazırlamışlardır. Asit hidroliziyle 20 nm çapında 300 nm uzunluğundaki NC'ler hazırlanmıştır. Ağırlıkça %2,5 ve %5 NC içeren kompozit filmler PLA ile kloroform içerisinde çözelti döküm yöntemiyle hazırlanmıştır. Filmler şeffaf özellik göstermiştir. Saf PLA filmin çekme dayanımı 19,4 MPa ve Young modülü 1,48 GPa olarak ölçülmüştür. Ağırlıkça %2,5 ve %5 NC içeren kompozit filmlerin çekme dayanımı sırasıyla 24,3 MPa ve 30,9 MPa ile saf PLA'ya kıyasla %25 ve %59 arttığı belirlenmiştir.

Young modülünü ise 2,10 GPa ve 2,17 GPa olarak %42 ve %47 oranında arttırmıştır. Kompozit filmlerin ikinci ergime diyagramından ergime davranışlarına bakıldığında saf PLA'nın 139,9°C olan ergime noktası 140,1°C ve 141,2°C değerlerine yükselmiştir [80].

Jonoobi ve ark. (2010), yaptıkları çalışmada çift vidalı ekstrüzyonla nanoselüloz katkılı poli(laktik asit) (PLA)'nın mekanik özelliklerini geliştirmeyi amaçlamışlardır. Ağırlıkça %1, 3, 5 oranında NC takviyesi yapılmıştır. Katkı oranı arttıkça mekanik özelliklerin iyileştiği görülmüştür. %5 katkılı kompozitin çekme dayanımı 58 MPa'dan 71 MPa'a, Young modülü ise 2,98 GPa'dan 3,6 GPa'a yükselmiştir [81].

Suryanegara ve ark. (2009), yaptıkları çalışmada mikrofibril selüloz (MFC) katkılı PLA nanokompozitleri sıcak pres yöntemiyle, termal ve mekanik özelliklerini incelemek için hazırlamıştır. DSC ölçümleri, MFC varlığının PLA'nın kristalizasyonu üzerinde çekirdekleştirici ajan olarak işlev görerek kristallenmeyi hızlandırdığını ortaya çıkarmıştır. Yarı kristalin saf PLA'nın çekme dayanımı 60,9 MPa, Young modülü 4,0 GPa ve kopmada uzaması %3,1 olarak ölçülmüştür. Ağırlıkça %3, 5, 10, 20 MFC takviyesiyle çekme dayanımı ve Young modülü artarken kopmada uzamanın azaldığı belirlenmiştir. %20 MFC ilavesiyle çekme dayanımı %14 ve Young modülü %42 artarken, kopmada uzama miktarı %45 azalmıştır [82].

Chowdhury ve ark. (2019), yaptıkları çalışmada nanoselüloz katkılı poli(vinil alkol) (PVA) kompozit filmleri hazırlayarak termal iletkenliklerini araştırmıştır. NC:PVA oranı %(50:50) filmlerde termal iletkenlik değeri yaklaşık 0,4 W/mK değerinden 1,3 W/mK değerinde yükselmiştir. En iyi iletkenlik değeri 75:25 oranında 3,5 W/mK olarak elde edilmiştir. %75'lik NC eklenmesinden sonra iletkenlik değeri azalarak 100:0 oranında 1,22 W/mK değerine indiği görülmüştür. Esnek elektronik cihazlar için yaygın olarak kullanılan plastik filmlerle karşılaştırıldığında, NC-PVA kompozit ~4-14 kat daha yüksek ısı yayma kapasitesi göstermiştir. Bu sonuçlar, esnek elektroniklerin termal yönetiminde potansiyel uygulama için NC-PVA kompozit filmlerin kullanımına temel teşkil ederek petrol bazlı polimerik malzemelere çevre dostu ve sürdürülebilir bir alternatif olabileceği öne sürülmüştür [83].

Lee ve ark. (2009), yaptıkları çalışmada farklı oranlarda nanoselüloz (NC) katkısıyla poli(vinil alkol) (PVA) kompozit filmleri hazırlamışlardır. MCC'nin HBr ile yapılan asit hidrolizi sonucunda selülozdaki amorf alanların bozunması ile kristalinite de artış görülmüştür. MCC'nin %76,1 olan kristalinitesi 1,5 M HBr hidroliziyle %86,6'ya, 2,5 M HBr hidroliziyle de %91,8 değerine ulaşmıştır. Bu nedenle, XRD analizleri

sonucunda NC'nin MCC'den daha yüksek şiddette pikler gösterdiği görülmüştür. Daha yüksek kristalli NC, MCC'den daha yüksek termal kararlılık göstermiştir. %50'lik kütle kaybı ilk olarak MCC'de gözlenmiştir (296,9°C). 1,5 M HBr ve 2,5 M HBr de ise sırasıyla 303,4 °C ve 317,5 °C'da bozunmalar gerçekleşmiştir.

Kütlece %1, 3, 5 oranında eklenen NC, PVA'nın termal kararlılığını arttırmıştır. Bu sonucun nanoselülozün hidroksil grupları ile PVA matrisi arasındaki kuvvetli hidrojen bağından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Kompozitlerin Young modülü kütlece %1, 3, 5 NC (1,5 M HBr) eklenmesiyle saf PVA'ya göre sırasıyla %48,3, %50,4 ve %79,1 oranında artmıştır. Saf PVA'nın çekme dayanımı 49 MPa iken %1 NC (1,5 M HBr) takviyesi ile 73 MPa değerine artmıştır. %3 NC eklenmesiyle 71 MPa'a ve %5 NC eklenmesiyle 47 MPa'a düştüğü görülmüştür. %1, 3, 5 NC (2,5 M HBr) takviyelerinde çekme dayanımları sırasıyla 79, 79, 60 MPa değerine ulaşmıştır. Nanoselüloz ve PVA matrisi arasında moleküller arası kuvvetler, filmlerin mekanik dayanımının artmasına neden olduğu ifade edilmiştir [84].

Qua ve Hornsby. (2011), yaptıkları çalışmada nanoselüloz katkılı poliamid-6 (PA-6) kompozitlerini hazırlamışlardır. Mikrokristalin selülozdan (MCC) asit hidrolizi, bilyalı öğütme ve ultrasonikasyon yöntemleriyle nanoselülozlar (NC) hazırlamışlardır. Üç farklı NC'nin TEM görüntülerinde çapları 2-22 nm, boyları 21-300 nm arasında değişen benzer boyutlara sahip olduğu görülmüştür. Saf PA-6 filminin %46,8 olan kristalitesi NC eklenmesiyle %49,3 olarak belirlenmiştir. Saf PA-6 filminin termal bozunmaya başlama sıcaklığı 356°C iken, ağırlıkça %5 NC eklendiğinde termal bozunmaya başlama sıcaklığının 329°C'ye düştüğü belirtilmiştir [85].

## **2.15. Bor Nitrür/Polimer Kompozitleri ile Yapılmış Literatür Çalışmaları**

Ghaffari ve ark. (2015), yaptıkları çalışmada elektronik endüstrisinde ısı dağıtımı için kullanılacak termal iletkenliği iyileştirilmiş çok fonksiyonlu biyobazlı polimer kompozitlerin geliştirilmesini amaçlamışlardır. Matris olarak biyobazlı polimer olan PLA kullanılarak, ısı transfer ağı mikro boyutlu hekzagonal bor nitrür (hBN) katkısıyla geliştirilmiştir. Hazırlanan kompozitlerin saf PLA'dan yaklaşık 12 kat daha yüksek bir değere sahip etkili termal iletkenliği olduğu bulunmuştur; saf PLA'nın 0,23 W/mK olan termal iletkenliği hacimce %33 hBN takviyesiyle 2,77 W/mK olmuştur. Doğrusal termal genişleme katsayısı camı geçiş sıcaklığından önce ve sonra değerlendirilmiş olup, katkı oranı arttıkça artan termal iletkenliğe paralel olarak, genişleme katsayısının azaldığı tespit

edilmiştir. Bor nitrür katkısıyla termal bozunma sıcaklığının düştüğü ancak bozunmadan kalan kütle miktarı arttığından kompozitin termal kararlılığı artmıştır. Kompozitlerin camsı geçiş sıcaklıklarında ( $T_g$ ) büyük değişiklikler yaşanmamıştır. Saf PLA'nın  $T_g$  değeri 61,79°C iken hacimce %33 hBN takviyesiyle 62,71°C değerine artmıştır [86].

Bindhu ve ark. (2018), yaptıkları çalışmada yenilenebilir kaynak bazlı polimere inorganik katkı ekleyerek biyokompozit elde etmişlerdir. PLA/BN kompozit filmler döküm yöntemiyle hazırlanmıştır. Bor nitrür dimetilformamid (DMF) içerisinde ultrasonikasyon yardımıyla nanotabakalarına ayrılmıştır. Ağırlıkça %1, 2, 3, 4 oranında BN eklenmiştir. SEM analizleri, katkı oranı arttıkça bor nitrürün topaklandığını göstermiştir. Saf PLA'nın çekme dayanımı 12,3 MPa, Young modülü 220 MPa ve kopmada uzama miktarı %67,7 olarak ölçülmüştür. Ağırlıkça %1, 2, 3, 4 katkılarında sırasıyla, çekme dayanımı 19,8-28,5-22,6-15,5 MPa, Young modülleri 675, 786, 781, 736 MPa ve kopmada uzama miktarları %25,3-32,7-22,5-53,2'dir. Filmlerin çekme dayanımı %2 katkısına kadar tutarlı bir artış göstermiştir. Daha yüksek katkılarda mekanik özelliklerin düşmesi bor nitrürün topaklanma eğiliminden kaynaklanmıştır. Kompozitlerin bozuma sıcaklıklarında düşüş olmasıyla beraber bozunmadan kalan kütle miktarında artışlar olmuştur. Kompozitlerin camsı geçiş sıcaklıklarında ( $T_g$ ) düşüşler olmuştur. Saf PLA'nın 62,4°C olan  $T_g$  değeri, %4 BN katkısıyla 60,86°C olmuştur. Mekanik özelliklerindeki gelişmeler hazırlanan kompozitlerin ambalaj endüstrisinde kullanımı açısından faydalı olabileceğini göstermiştir [8].

Pai ve ark. (2019), yaptıkları çalışmada termal olarak iletken kompozitleri hazırlamışlardır. Matris olarak poli(laktik asit) (PLA)/poliamid610(PA610) eriyik karışımına termal iletkenliği yüksek bor nitrür eklemişlerdir. Bor nitrür eklenmesiyle plakalı yapıda olması nedeniyle kompozitin Young modülünü ve termal kararlılığını etkili bir şekilde geliştirirken, çekme dayanımı düşmüştür. Kompozitlerin termal iletkenlikleri katkı oranıyla artış göstermiştir. 50 phr BN katkısıyla, ham matrise göre 3,1 kat artış göstermiştir; 0,28W/mK'den 0,86 W/mK'e çıkmıştır. Kompozitlerin camsı geçiş sıcaklıkları ve erime noktasında artış görülmüştür. Termal bozunmaları daha yüksek sıcaklıklara kaymıştır. PLA/BN grafikleri incelendiğinde 0,2 W/mK olan termal iletkenlik değeri 50 phr BN eklenmesiyle yaklaşık 0,69 W/mK'e yükselmiştir. Lewis ve Nielsen modeli, PLA/BN ve PA610/BN kompozitleri de dahil olmak üzere PLA/PA610/BN kompozitlerinin termal iletkenliklerini başarılı bir şekilde tahmin etmek için çok etkili bir model olduğunu göstermiştir. Teorik ve deneysel iletkenlik değerlerinin

uyuştuğu gözlenmiştir. Hazırlanan bor nitrür katkılı biyobazlı polimer kompozitlerin çevre dostu olması ve aydınlatma ekipmanlarında ve çeşitli ısı dağıtma parçalarında kullanılabileceğini göstermiştir [87].

Wootthikanokkhan ve ark. (2013), yaptıkları çalışma üç farklı katkı maddesi içeren poli (laktik asit) (PLA) kompozitlerinin termomekanik ve kristalizasyon özellikleri üzerine bir çalışmayla ilgilidir; katkı maddeleri kenaf lifi (20 pph), Cloisite30B nanokil (5 pph) ve altıgen bor nitrür (h-BN; 5 pph)'dir. Kompozitler çift vidalı ekstrüderde hazırlanmıştır. PLA matrisine bor nitrür eklenmesiyle, %33,90 olan kristalinite değeri %39'a çıkmıştır. Saf PLA'nın çekme dayanımı 63,2 MPa, Young modülü 1410 MPa, kopmada uzama miktarı ise %6,6 olarak ölçülmüştür. Matrise 5 pph bor nitrür eklenmesiyle mekanik özellikleri, çekme dayanımı 55,1 MPa, Young modülü 1569 MPa ve kopmada uzama miktarı %5,1 olarak belirlenmiştir [88].

Muratov ve ark. (2015), yaptıkları çalışmada altıgen bor nitrür parçacıkları ile doldurulmuş polipropilen (PP) kompozitlerin termal iletkenliğini arttırmayı amaçlamışlardır. (3-aminopropil)trietoksisilan (APTES) ile bor nitrürün silanlanması sonucunda PP'nin termal iletkenliği artmıştır. hBN/PP kompozitin termal iletkenliği oda sıcaklığında, 0,256 W/mK iken silan modifikasyon sonrasında 0,469 W/mK değerine artmıştır. Silan modifikasyon sonrası termal kararlılığını artmıştır. Saf PP'nin bozunmadan kalan miktarı %0,8 iken, hBN/PP kompozitin %11,6 olmuş ve silanlama sonrasında %33,7'ye yükselmiştir. Modifiye edilmiş h-BN katkılı PP kompozitlerin termal iletkenliği, saf h-BN katkılı kompozit ile karşılaştırıldığında 2 kata kadar ve saf PP ile karşılaştırıldığında 2,5-4 kattan fazla etkili bir şekilde arttığı görülmüştür. [89].

Wang ve ark. (2018), yaptıkları çalışmada BNNT/PVA filmleri hazırlamışlardır. Ağırlıkça %90 BNNT katkılı filmler hem etkileyici yangın geciktirici kabiliyeti hem de yüksek termal iletkenlik sergilemiştir: %40-90 katkılı filmler sırasıyla 28,2 ve 120W/mK termal iletkenlik göstererek saf PVA'nın termal iletkenliğini %3000-12000 artmıştır [90].

Wu ve ark. (2017), yaptıkları çalışmada bor nitrür nanotabaka (BNNT)/ Poli(dialildimetilamonyum klorür) (PDDA) kompozit filmler hazırlamışlardır ve filmlerin mekanik özelliklerinin oldukça esnek ve sağlam olduğunu belirlemişlerdir. Ağırlıkça %90 BNNT katkılı filmin yüksek düzlem içi termal iletkenliği 212,8 W/mK, düşük düzlemsel termal iletkenliği 1 W/mK ile oldukça anizotropik özellikler göstermiştir. BNNT/PDDA kompozitlerinin elektronik cihazlarda kullanımının mükemmel sonuçlar verdiğini söylemişlerdir [91]

Chen ve ark. (2017), yaptıkları çalışmada polidimetilsiloksanın (PDMS) hacimce %15,6'lık düşük bir BNNT katkısıyla hazırlanan nanokompoziti, PDMS'nin yaklaşık 10 katı düzlem içi termal iletkenlik artışı gösterdiğini bildirmişlerdir [92].

Xiao ve ark. (2015), yaptıkları çalışmada BNNT'nin yüzeyine hidroliz ile -OH bağlayarak modifiye etmişler ve OH-BNNT/Poli(N-izopropilakrilamid) kompozitlerini hazırlamışlardır. Ağırlıkça %0,07 OH-BNNT eklenmesiyle termal iletkenlikte %41'lik artış olmuştur. Bu sonucun modifikasyon sonrası hidroksil gruplarının etkisinden kaynaklandığını söylemişlerdir [93].

Wang ve ark. (2014), yaptıkları çalışmada epoksi/bor nitrür kompozitlerin termal iletkenlik performansını değerlendirmişlerdir. Ağırlıkça %40 BN dolgulu epoksi kompozitin termal iletkenliği 6 W/mK olarak bulunmuştur. Bu yüksek iletkenlik değeri katkısız epoksinin 14 kat fazlasıdır [94].

Wang ve ark. (2012), yaptıkları çalışmada polimetil metakrilat (PMMA) ve ağırlıkça %23 BN nanotabaka (BNNT) katkılı kompozitlerin mükemmel termal stabilite gösterirken, saf PMMA'ya göre 2,5 kat gelişmiş dielektrik sabiti ve 17 kat arttırılmış termal iletkenlik gösterdiğini vurgulamışlardır. Üretilen PMMA/BN kompozit plastiklerin birçok alanda, özellikle yeni nesil termo-iletken yalıtımlı uzun ömürlü ambalaj malzemeleri, çeşitli fonksiyonel uygulamalar için önemli olduğunu öngörmüşleridir [95, 96].

Song ve ark. (2012), yaptıkları çalışmada tabakalarına ayrılmış bor nitrür ile poli(vinil alkol) (PVA) kompozitleri hazırlamışlardır. Düzlem içi termal iletkenlik değerini, hacimce %50 bor nitrür takviyesiyle 30 W/mK olarak ölçmüşlerdir. Sonuçta bor nitrürün çok yüksek termal iletken olabildiğini göstermişlerdir [97].

Su ve ark. (2018), yaptıkları çalışmada sikloalifatik epoksi reçine içerisine yüksek termal iletkenliğe ve iyi elektriksel yalıtkanlığa sahip çok katmanlı grafen (mG)/heksagonal bor nitrür (hBN) dolgu maddelerini ekleyerek kompozit filmler hazırlamışlardır. İlk olarak hBN tabakaları midyeden üretilen polidopamin (PDA) kullanılarak, hBN@PDA dolgu maddesini elde etmek için modifiye edilmiştir. Polidopamin molekülüyle yapılan modifiyenin polimer matrisi ile dolgu maddesi arasındaki arayüzey etkileşimini iyileştirdiğini söylemişlerdir. Sabit içerikli mG, hBN@PDA ile karıştırılmış ve polimer kompozitleri elde etmek için sikloalifatik epoksi reçinesine mG/hBN@PDA hibrit dolgu maddesi eklenmiştir. Saf sikloalifatik epoksi reçinenin (CER), termal bozunma sıcaklığı 328,45°C, çekme dayanımı 1,73 MPa ve



termal iletkenliği 0,4 W/mK olarak ölçülmüştür. Ağırlıkça %10 mG ve %25 hBN@PDA ile hazırlanan kompozitlerin (CER/mG-10/hBN@PDA-25) termal bozunma sıcaklığı 362,19°C, çekme dayanımı 5,5 MPa, termal iletkenliği 1,27 W/mK ve elektriksel yalıtkanlık (elektriksel iletkenlik  $< 1,5 \cdot 10^{-10}$  S/cm) olarak artış olduğu söylenmiştir. Sonuçta hazırlanan kompozitlerin termal arayüzey uygulamalarında uygulanabilir olduğunu söylemişlerdir [98].

Li ve ark. (2018), yaptıkları çalışmada poliviniliden florür (PVDF) matrisine polidopamin modifiyeli bor nitrür (DBN) ve elektrokimyasal yöntemle tabakalarına ayrılmış grafen (EEG) ilave edilerek kompozitler hazırlamışlardır. EEF eklenmesiyle yüksek dielektrik sabiti elde edilmiştir. EEG/PVDF sistemine DBN ilavesiyle, DBN ve EEG'nin sinerjik etkileşimiyle yüksek dielektrik sabiti, düşük dielektrik kaybı ve yüksek termal iletken EEG/DBN/PVDF kompozitleri elde edilmiştir. EEG(%2)/PVDF için dielektrik sabiti 591 ve dielektrik kaybı 1,21 iken DBN(%3,1)/EEG(%2)/PVDF kompozitinin dielektrik sabiti 6655 yükselmiş ve dielektrik kaybı 102Hz'de 0,83'ün altına düşmüştür. Saf PVDF'nin termal iletkenliği 0,234 W/mK iken DBN(%3,1)/PVDF kompozit filminin termal iletkenliği %57 artarak 0,367 W/mK olmuştur. DBN(%3,1)/EEG(%2)/PVDF kompozit filminin termal iletkenliği saf PVDF'e göre 5,68 kat artarak 1,33 W/mK değerine ulaşmıştır. Yapılan çalışmanın, elektronik ve enerji depolama sistemlerindeki kapsamlı uygulamalar için yüksek dielektrik ve termal iletkenlik özelliklerine sahip yeni polimer bazlı kompozitlerden yararlanmak için basit ve verimli bir alan sağladığını söylemişlerdir [99].

Che ve ark. (2018), yaptıkları çalışmada yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), bor nitrür (BN) ve karbon nanotüp (CNT) kullanarak HDPE/BN/CNT kompozitlerini eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlamışlardır. Ağırlıkça %5 BN ve %25 BN kullanarak değişen CNT oranlarında kompozitlerin termal iletkenlikleri ölçülmüştür. Ağırlıkça %5 BN ve %3 CNT katkısıyla sıcak haddeleme ve sıcak presleme ile hazırlanan numunelerin (HDPE/5BN/3CNT) termal iletkenlikleri sırasıyla 1,52 W/mK ve 0,6241 W/mK olarak ölçülmüş ve saf HDPE'nin termal iletkenliğinden (0,44W/mK) sırasıyla 3,45 ve 1,42 kat daha yüksek olduğu belirlenmiştir. HDPE/25BN/3CNT kompoziti için sıcak haddeleme ve sıcak presleme sonrası termal iletkenlikleri saf HDPE'ye göre sırasıyla 6,07 ve 3,29 kat artarak 2,671 W/mK ve 1,449 W/mK değerlerine ulaşmıştır. Sonuçta, yüksek oranda bor nitrürün ağ yapısı oluşturarak termal iletkenliği arttırdığı ve işleme yönteminde sıcak haddelenmiş kompozitlerde BN ile CNT arasında sinerjik etki oluşarak termal iletkenliğin

arttığı söylenmiştir. Bu bulgular doğrultusunda yüksek termal iletkenliği ve kontrol edilebilir elektriksel iletkenliği ile polimer matrisli kompozitlerin uygulanması açısından verimli ve basit bir yöntem olduğunu vurgulamışlardır [100].

### **2.16. Nanoselüloz ve Bor Nitrür ile Yapılmış Literatür Çalışmaları**

Zhang ve ark. (2018), yaptıkları çalışmada bor nitrür nanosheets (BNN'ler) ve selüloz nanokristallerinin ( NC'ler) polivinil alkol (PVA) matrisinin termal ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Yapılan mekanik testlerde hem BNNT'nin hem de NC'nin PVA matrisinin çekme dayanımını ve Young modülünü arttırdığı görülmüştür. Kopmada uzama miktarı ise artan katkılarla düşmüştür. Ağırlıkça %1,6 BNNT+ ağırlıkça %1,6 NC katkısıyla saf PVA'nın çekme dayanımı %42'lik iyileşme göstererek 109 MPa olmuştur, Young modülü ise %50 artarak 3,42 GPa seviyesine ulaşmıştır. Ağırlıkça %0,8 ve %1,6 BNNT katkısıyla kompozitlerin termal iletkenliği sırasıyla 0,23 W/mK ve 0,26 W/mK olmuştur. Buna karşılık PVA0,8NC ve PVA1,6NC kompozitlerinin termal iletkenliği sırasıyla 0,09 W/mK ve 0,13W/mK olarak ölçülmüştür. Yüksek termal iletkenliğe sahip bor nitrürün matrise eklenmesi nanoselülozdan daha fazla etki göstermiştir. NC'nin genel olarak kütle kaybı 100-300°C arasında gerçekleşmiştir. PVA'ya NC eklenmesiyle kompozit filmlerin 300°C'nin üzerinde iyi termal kararlılık gösterdiği görülmüştür. SAF PVA'nın 300°C'deki bozunması, PVA/0,8NC/0,8BN kompozitinin bozunmasından %23 fazla ve PVA/1,6NC/1,6BN kompozitinin bozunmasından %36 fazla olduğu görülmüştür. Bunun sonucunda termal bozunmanın daha yüksek sıcaklıklara kaydığı görülmüştür. PVA ve BNNT/NC etkileşiminin polimerin hareketini kısıtlayarak PVA zincirlerinin bozunmasını geciktirdiğini söylemişlerdir [1].

Yu ve ark. (2018), yaptıkları çalışmada termal olarak iletken ve elektriksel olarak yalıtkan BN katkılı selüloz kâğıt kompozitlerinin termal ve elektriksel özelliklerini iyileştirmeye çalışmışlardır. Bor nitrürün (3-aminopropil)trioksilan (APTES) ile silanlanması sonucunda özelliklerin önemli derece arttığı görülmüştür. Saf selülozun 0,176W/mK olan düşük termal iletkenlik değeri ağırlıkça %41,08 bor nitrür katkısıyla 3,87 kat artarak 0,682 W/mK olmuştur. Ayrıca iyi elektriksel yalıtım özellikleri göstermiştir. Elde edilen daha iyi ısı iletim özelliğine sahip elektriksel olarak yalıtkan malzemenin elektronik ekipmanlarda uygulama alanı bulunmaktadır [101].

Hu ve ark. (2018), yaptıkları çalışmada nanotabakalarına ayrılmış bor nitrür (BNNT) su ile hidroksil grupları bağlamışlardır. Yüksek termal iletkenliğe sahip BNNT-OH ve nanoselüloz (CNF) ile yüksek termal iletken, üstün mekanik özellikli, iyi termal stabilite gösteren esnek filmler hazırlanmıştır. Ağırlıkça %25 BNNT-OH/CNF filmin düzlem içi termal iletkenliği 22,67 W/mK ölçülmüştür. Sonuçta, elektronik cihaz soğutma sistemlerinde BNNT-OH/CNF filmin kullanılabilir olduğunu bildirmişlerdir [102].

Zhu ve ark. (2014), yaptıkları çalışmada nanoselüloz üzerine bor nitrür nanotabaka ekleyerek termal olarak iletken, elektriksel olarak yalıtkan ve nanoselülozun etkisiyle güçlü mekanik özellikler gösteren film üretmişlerdir. Bor nitrür geniş yüzey alanı sayesinde termal iletken bir ağ oluşturmuştur. Ağırlıkça %50 BNNT içeren BNNT/CNF filmi 145,7 W/mK'e kadar yüksek bir termal iletkenlik göstermiştir. Alüminyum alaşımlara göre çok daha yüksek termal iletkenlik gösterdiği vurgulanmıştır [103].

Zhou ve ark. (2016), yaptıkları çalışmada ince bir BNNT tabakasıyla CNF nanokağıdın üzerini kaplamışlardır. Termal olarak iletken, esnek, optik ve şeffaf bir film geliştirmişlerdir. BNNT içeriği ağırlıkça %0'dan %25'e yükselirken nanokağıdın termal iletkenliği 0,04 W/mK'den 0,76 W/mK'e çıkarak 18 kat artmıştır [104].

Wu ve ark. (2017), yaptıkları çalışmada bor nitrür nanotabaka (BNNT) filmlerin yüksek termal iletkenlik, iyi elektriksel yalıtım göstermekle beraber, kırılma katsayılarının ve düşük dayanımının dezavantaj olduğunu söylemişlerdir. Ağırlıkça %70 BNNT katkısında, ~90 µm kalınlıktaki CNF/BNNT filmin düzlem içi termal iletkenliği yaklaşık 7,5 W/mK olmuştur. Ayrıca BNNT'nin sulu çözeltisi bilyalı öğütmede üre ile silanlanması sonrasında %70 katkı içeriğinde termal iletkenlik %70 artarak 12,79 W/mK olmuştur. Çekme dayanımı %63,2 ve kopmadan uzama miktarı %77,8 artış göstermiştir. Film kalınlığı azaldıkça düzlem içi termal iletkenliğinin büyük oranlarda arttığı belirlenmiştir. Ağırlıkça %70'lik katkıda, film kalınlığı ~30 µm olarak hazırlandığında termal iletkenliğin 30,25 W/mK olduğu görülmüştür [105].

## **2.17. Polimerlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler**

### **2.17.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın (FTIR) spektroskopisi**

FTIR, ışığın kızılötesi şiddetine karşılık dalga sayısını matematiksel Fourier dönüşümü yöntemiyle ölçen bir yöntemdir. Elektromanyetik ışık dizisinde  $14000\text{ cm}^{-1}$  ile  $10\text{ cm}^{-1}$  arasında kızıl ötesi bölge bulunur. Üç temel bölgeden oluşur ve yakın dalga boyu (NIR;  $4000\sim 14000\text{ cm}^{-1}$ ), orta dalga boyu (MIR;  $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ ) ve uzak dalga boyu (FIR;  $4\sim 400\text{ cm}^{-1}$ ) [106].

Uzak ve yakın kırmızı ötesi bölgeleri organik maddelerin analizinde etkili değildir [107]. Kimyasal açıdan belirgin, tekrar edilebilir biyokimyasal parmak izlerini oluşturan organik bileşenlerin tanınmasını sağlayan MIR spektroskopisidir [108]. Fonksiyonel grupların belirgin absorpsiyon batları, bir organik madde için ışık dizisinde  $3600\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  aralığındadır, bu bölge fonksiyonel grup bölgesi olarak adlandırılır. Parmak izi bölgesi olarak adlandırılan ikinci bölge  $1200\text{--}700\text{ cm}^{-1}$  arasındadır. Molekül içerisindeki bileşim ve yapısal değişiklikleri incelemek amacıyla kullanılır [106, 109, 110]. Molekül yapısı bileşiminde oluşan küçük değişiklikler, bu bölgede yer alan absorpsiyon piklerinin büyük miktarda yer değiştirmesine sebep olur. Bu sebeple, bu bölge içinde çakışan iki ışık dizisi, bu iki ışık dizisinin aynı maddeye ait olduğunun bir göstergesidir. Bu aralık veya bölge içerisinde tek bağların büyük bir çoğunluğu absorpsiyon bandı verir. Bölgedeki titreşim frekansları bu bölgenin fazlaca dar olması sebebiyle enerjileri birbirine çok yakın olduğundan birbirlerini fazlaca etkilerler. Kızıl ötesi ışık dizisindeki bantların şiddeti madde miktarlarına bağlı olarak orantılı olarak değişir ve kantitatif analizde bu özellikten yararlanır [109].

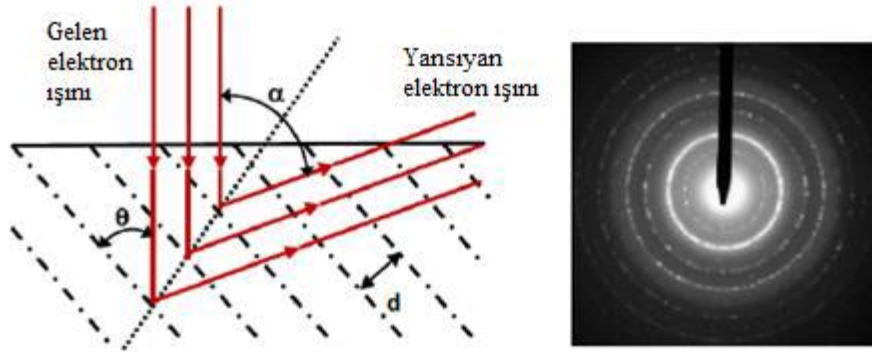
### **2.17.2. X-ışını difraksiyonu (XRD)**

X-ışını difraksiyonu (XRD), her bir kristal fazın kendine özgü atom dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanmaktadır [111]. Her bir kristalin faz için kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlamaktadır. X-ışınının görünür ışıktan farkı kısa dalga boyuna ve yüksek enerjiye sahip olmasıdır. Üç boyutlu uzayda en küçük yapı biriminin kendini tekrar etmesi ile kristal yapı oluşur. Atom ya da molekül grupları malzemeye özgü olarak geometrik bir düzen içinde bir araya gelirler.

X-ışınlarının kristal yapıda kırınımı Bragg Kanunu Eşitlik (2.1) ile açıklanır.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

n kırınım sayısı,  $\lambda$  dalga boyunu,  $\theta$  gelen ışını yüzey ile yaptığı açı ve d düzlem arası mesafeyi göstermektedir [112].



Şekil 2.10. XRD ışını kırınımı [112].

### 2.17.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), atomik boyutlara kadar sivriltilmiş çubuk benzeri düzeneğin ucundaki iğne yardımıyla yüzeyin yüksek çözünürlükte, üç boyutlu görüntülenmesini sağlar. Görüntüleme, iğne ucunun yüzey ile etkileşiminin incelenmesi sonucunda gerçekleştirilir. İğne yüzeye yeteri kadar yaklaştığında, yüzey ve iğne arasındaki çekim kuvvetleri çubuğun yüzeye doğru sapmasına neden olur. İğne yüzeye yaklaştıkça itme kuvvetlerinde artış meydana gelir ve çubukta dışarı doğru sapmalar olur.

Çubuktaki sapmalar lazer ışını ile tespit edilir. Lazer, çubuk benzeri malzemeden yansır, eğer çubuk hareket ederse ışının açısı değişir. Bu değişiklikleri kaydetmek için fotodiyot kullanılır. Lazer ışınındaki sapmalar sayesinde incelenen yüzeyin topografik görüntüsü elde edilir. İğne genellikle silikon ya da silikon nitrit malzemelerinden yapılır. İğnenin kalınlığı 0,2-10 nm arasında değişiklik gösterebilir.

AFM, polimerler, seramikler, kompozitler, camlar ve biyolojik numuneler de dahil olmak üzere hemen hemen her tür yüzeyi görüntüleme avantajına sahiptir [113-115].

### 2.17.4. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), malzemelerin mikroyapısal incelemesini ve kırınım tekniklerini kullanarak kristal yapılarının belirlenmesini birlikte sağlayabilen

görüntüleme ve ölçüm yapan karakterizasyon cihazıdır. Nanometre seviyesindeki çok küçük ve ince yüzeylerde, çok büyük oranda büyütme malzemenin kristallagrofik ve morfolojik bilgilerine aynı anda ulaşılmasını sağlayan bir tekniktir.

Yüksek ayırma gücü, aynı anda kırınım ve görüntü bilgilerinin alınabilmesi gibi üstünlüklerine rağmen, bu tekniğin de belli sınırları vardır. Biyolojik ve polimerik özelliklere sahip malzemelerde öne çıkan ışın hasarı etkisi numune özelliklerinin değişmesine etki etmektedir. Sadece katı numunelerde görüntü alınmasına izin vermesi tekniğin en büyük olumsuzluğudur. Ayrıca numunenin 3 mm çapında ve 100 mm'den daha ince ve elektron geçirgenliğine sahip bir disk olarak hazırlanması da zorluklar getirmektedir. TEM'de görüntü ve kırınım bilgisini elde etmenin temel prensibi, ortasında çok küçük bir delik bulunan numuneye paralel bir elektron demeti göndermek ve numuneden doğrudan geçen kırınım uğramamış ışınları (TB) ve numunenin belirli düzlemlerinden Bragg şartlarına uygun açılarda kırınım uğramış (DB) ışınları numunenin altında toplamak esasına dayanır [116]. Yüksek çözünürlük alınabilmesi için 200 kV'nın üzerinde gerilim uygulamak gerekmektedir [117].

#### **2.17.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)**

Taramalı elektron mikroskobu, yüksek çözünürlükte iki boyutlu taranmış görüntü elde etmeyi sağlar. Numune ısıtıcıdan yayılan elektron ışını ile yüzeyi tarayarak analiz yapar ve daha özel olarak taramalı elektron mikroskobu düşük ivmeli gerilim bölgesinde tarama yapmak için uygundur. Taramalı elektron mikroskobunda bir ısıtma veya alan emisyon tipinin elektron kaynağından yayılan elektronlar vasıtasıyla iki boyutlu taranan resim elde edilir. Genel olarak taramalı elektron mikroskobunda, elektron kaynağından yayılan elektronlar negatif elektrik potansiyeli uygulandığında elektron kaynağı arasındaki bir boşlukta hızlandırılır.

SEM, üretim sürecinin ve yarı iletken numunelerin kontrolü için kullanılır. İletken olmayan numuneler ise altın veya paladyum gibi elementler ile vakum altında kaplanarak numune yüzeyinde iletkenlik sağlanarak ve görüntü elde edilir [118].

#### **2.17.6. Termal gravimetrik analiz (TGA)**

Termogravimetrik analiz (TGA), numunenin kütesinin, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü tekniktir [119]. TGA için örnek sıcaklığı aralığı ortam sıcaklığından 1000°C veya daha yüksek sıcaklıklara kadardır ve bu sıcaklık polimer uygulamalarında

üst limit için yeterlidir. Denge halinde, süpürücü gaz (nitrojen, argon, helyum gibi) inert bir atmosfer oluşturur.

Polimerler, artan sıcaklıkla birlikte kütle kaybı gösterir. 100°C ve 250°C arasında su ve formaldehit gibi reaksiyon ürünleri, 300°C'ye kadar düşük molekül kütleli katkı maddeleri, oligomerler veya absorblanan nem gibi uçucu bileşenler, 800°C'ye kadar uçucu ürünler ortaya çıkar. Kütle kaybı prosesleri, bileşim ve termal kararlılık gibi bilgileri elde etmek için TGA karakterizasyonu kullanılır [120].

#### **2.17.7. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)**

Diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC), lineer sıcaklık artışının, numune üzerinden kantitatif kalorimetrik bilgilerinin elde edilebilmesini sağlar. ASTM E473 standardına göre DSC örnek madde ve referanstaki ısı akış hızının sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü tekniktir. Bu süreçte örnek numune de kontrollü bir sıcaklık programıyla izlenir.

DSC tekniğinin başlıca uygulama alanlarından biri polimerlerdir. DSC uygulamaları arasında camsı geçiş sıcaklığı, camsı geçiş sıcaklığındaki ısı kapasitesi değişimi, erime ve kristallenme sıcaklıkları, reaksiyon entalpisi gibi değerler bulunur. Bazen kürlenme, termal ve termooksidatif bozunma gibi kimyasal reaksiyonların kinetik değerlendirmesi de mümkündür. Aynı zamanda polimer kristalizasyon kinetiği de değerlendirilebilir [120].

DSC tekniği ile polimer numunelerin camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ), kristallenme sıcaklığı ( $T_c$ ), erime sıcaklığı ( $T_m$ ) ölçülebilmektedir. Ayrıca polimer malzemelerdeki kristalinite hesaplanabilmektedir.

#### **2.17.8. Termal iletkenlik (TC)**

Malzemelerin ısı özelliklerinin bilinmesi, malzemenin kullanıldığı yerde optimum performansa ulaşması konusunda oldukça önemlidir. Termal iletkenlik, malzemelerin ısı taşıma özelliklerinin tanımlanması için kullanılan termofiziksel özellikler arasında en önemli olanıdır. Termal iletkenlik analiz cihazı ile malzemelerin termal iletkenlik sabiti değerlerinin (k) W/mK cinsinden belirlenebilmektedir. Modifiye Edilmiş Geçici Düzlem Kaynak (MTPS) tekniğinde tek taraflı arayüzey ısı yansıtma sensörü numuneye anlık bir sabit ısı kaynağı uygular. Isıl iletkenlik ve etkinlik doğrudan ölçülerek numunenin termal özellikleri hakkında bilgi verir. Sensör ve kompozitin arayüzeyinde sıcaklığa neden

olacak şekilde probun ortasına yerleştirilmiş spiral ısıtma kaynağına bilinen bir akım yollayarak az bir miktar ısı sağlanır. Numune ve birincil algılayıcı arasında tek taraflı ısı değişimini desteklemek üzere eşzamanlı olarak algılayıcının koruma halkası çalıştırılır. Bobine uygulanan akım sıcaklığı arttırarak, numune ve algılayıcı arasındaki arayüzde algılayıcının voltaj düşüşünde değişime neden olur. Sıcaklıktaki artış, algılayıcının voltajı ile izlenir. Termal iletkenlik, algılayıcı voltajındaki artış oranıyla (veya sıcaklık artışı ile) ters orantılıdır. Voltaj artışı, daha düşük termal iletkenlik gösteren kompozitler için daha dik olurken, daha yüksek termal iletken kompozitler için daha düz olur [121].

### 2.17.9. Termal mekanik analiz (TMA)

Termal mekanik analiz (TMA), atmosfer basıncında numunenin sıcaklık veya zamana bağlı boyut ya da hacim değişimlerini ölçen bir tekniktir. TMA, statik bir yük altında, numune boyutunun sıkışma, gerilme veya esneme ölçümlerini çeşitli problemler kullanılarak ölçer. Genellikle TMA ölçümleri doğrusal termal genleşme katsayısı (CLTE,  $\alpha$ ) ve camsı geçiş sıcaklığını belirlemek için yapılır [120].

Çoğu malzeme ısıtıldığında genişir. Polimerler ısıtıldıklarında zincirler üzerinde bulunan atomların titreşimleri artar, birbirlerinden belirli oranda uzaklaşırlar. Sonuç olarak, polimerlerde genleşme gözlenir. Aralarında zayıf bağ bulunan zincir dizilimine sahip polimerlerde ısı genleşme oldukça yüksektir. Moleküller arasındaki çapraz bağlar ve kristallenme ısı genleşmeyi azaltır [122]

Isıl genleşme katsayısı, birim sıcaklık artışı ile malzemenin boyutlarında görülen değişimi gösterir. Uzunluktaki değişim göz önüne alındığında Eşitlik (2.2) elde edilir [123].

$$\alpha = \left( \frac{\Delta L}{L_0} \right) \frac{1}{\Delta T} \quad (2.2)$$

Eşitlikte,

$\alpha$ : genleşme katsayısı (m/m.Kelvin),

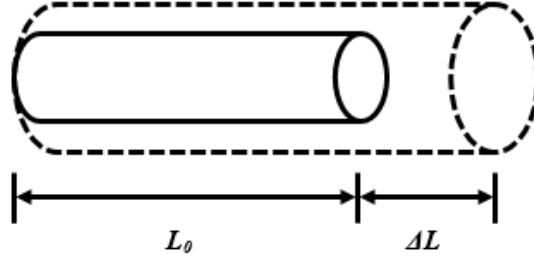
$L_0$ : malzemenin ilk uzunluğu (m)

$\Delta L$ : malzeme uzunluğundaki değişim (m),

$\Delta T$ : ölçüm yapılan sıcaklık aralığı (Kelvin)'dir



Şekil 2.11’de bir malzemenin ısıtılması ile ilk boyunda ( $L_0$ ) meydana gelen değişim ( $\Delta L$ ) gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Malzeme ısıtıldıktan sonra uzunluğunda meydana gelen değişim

### 2.17.10. Çekme testi

Çekme özellikleri malzemenin yük altındaki davranışını belirtir. Çekme testi sonuçları mühendislik uygulamalarında malzeme seçiminde önemli bir kriteri oluşturur.

Çekme özellikleri istenilen kaliteyi sağlayabilmek için kullanılan malzemelerin özelliklerini gösterir. Farklı uygulama yöntemlerini veya malzemeleri karşılaştırmak amacıyla yapılan çalışmaların sonunda bu ölçüm kullanılır. Çekme testi, malzemelerin mekanik davranışı ile ilgili bazı elastik ve plastik değişkenleri karakterize etmek için önemli bir standart mühendislik yöntemidir.

Katı bir madde küçük gerilimlere maruz kaldığında, atomlar arasındaki bağlar gerilir. Gerilme giderildiğinde, bağlar gevşer ve malzeme orijinal şekline geri döner. Bu tersinir deformasyona elastik deformasyon denir. Ayrıca malzemenin sünekliği, kırılmadan (veya kopma) önce ne kadar deforma olabileceğinin ölçüsüdür. Şekil 2.11’de Gerilim-gerinim grafiği görülmektedir.

Elastik bölgede, gerilim ve gerinim birbiriyle doğrusal olarak ilişkilidir ve doğrusal kısmın eğimi *Young modülü*,  $E$ , ile karakterize edilir, Eşitlik (2.3) [124].

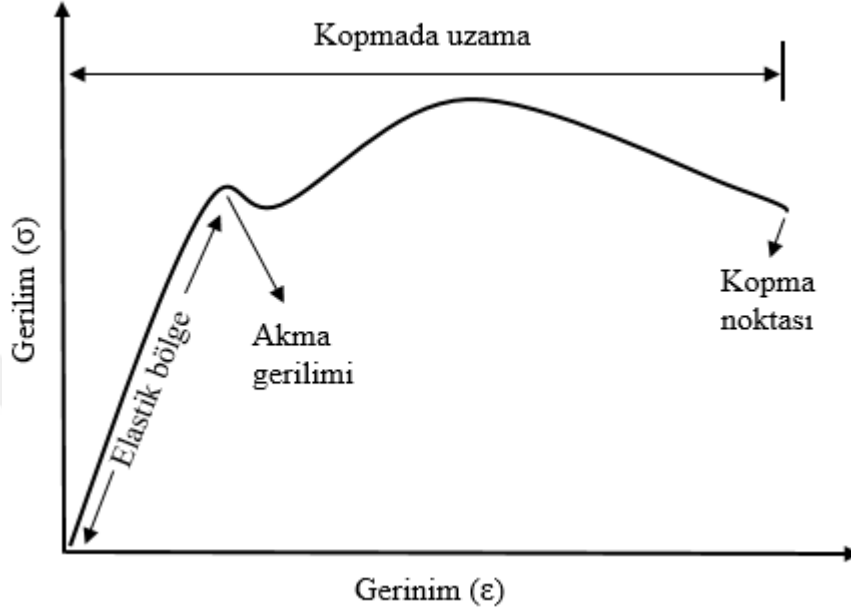
$$E = \sigma/\varepsilon \quad (2.3)$$

Mühendislik gerilmesi veya nominal gerilme:  $\sigma$ ,  $F$  çekme kuvveti ve  $A_0$  numunenin başlangıçtaki enine kesit alanıyken Eşitlik (2.4) ile tanımlanır;

$$\sigma = F/A_0 \quad (2.4)$$

Mühendislik gerinmesi veya nominal gerinme:  $\varepsilon$ ,  $L_0$  başlangıç ölçü uzunluğu ve  $\Delta L$  ( $L - L_0$ ) ölçü boyutundaki değişim Eşitlik (2.5);

$$\varepsilon = \Delta L / L_0 \quad (2.5)$$



Şekil 2.12. Termoplastikler için gerilim-gerinim grafiği

### 3. DENEYSEL YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Malzemeler

Deneysel çalışmalarda, mikrokristalin selüloz (Merck), sülfürik asit (Sigma Aldrich, 95-98%), hekzagonal bor nitrür (hBN) (HeBoFill BL-SP 020, HENZE BNP) N,N- dimetilformamid (DMF) (Sigma Aldrich, 99,9%), kloroform (Sigma Aldrich, 99,8%), sodyum hidroksit (Merck), viniltrimetoksi silan (VTS) (Merck Chemical's) ve poli(laktik asit) (PLA) (PLE 005 NaturePlast) kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Kullanılan malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Malzeme	Özellikleri	
<b>Mikrokristalin selüloz</b> ( $(C_6H_{10}O_5)_n$ )	Yoğunluk	1,5 g/cm <sup>3</sup> (20°C)
	pH	5-7,5 (100 g/L, H <sub>2</sub> O, 20°C)
	Tane boyutu	10-15 µm
<b>Sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</b>	Yoğunluk	1,840 g/mL (25°C)
	Kaynama noktası	290°C
<b>Hekzagonal bor nitrür (hBN)</b>	Yoğunluk	2,28 g/cm <sup>3</sup>
	Özgül yüzey alanı	~20 m <sup>2</sup> /g
	Termal iletkenlik	3,181 W/mK
	Tane boyutu (D50)	2 µm
<b>N,N-dimetilformamid</b> (HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	Yoğunluk	0,944 g/mL (25°C)
	Kaynama noktası	153°C
<b>Kloroform (CHCl<sub>3</sub>)</b>	Yoğunluk	1,48 g/mL (25°C)
	Kaynama noktası	60,5-61,5°C
<b>Sodyum Hidroksit (NaOH)</b>	Yoğunluk	2,13 g/mL (20°C)
	pH	>14 (100 g/L, H <sub>2</sub> O, 20°C)
	Çözünürlük	1090 g/L
<b>Viniltrimetoksi silan</b> (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> Si)	Yoğunluk	0,97 g/cm <sup>3</sup> (20°C)
	Kaynama noktası	123°C (1013 hPa)
<b>Poli(laktik asit) (PLA)</b>	Yoğunluk	1,24 g/cm <sup>3</sup> (ISO 1183)
	Erime sıcaklığı	145-160°C
	Çekme dayanımı	57 MPa (ISO 527)
	Çekme modülü	3300 MPa (ISO 527)
	Kopmada uzama	4,6% (ISO 527)
	Termal iletkenlik	0,13 W/mK <sup>[125]</sup>

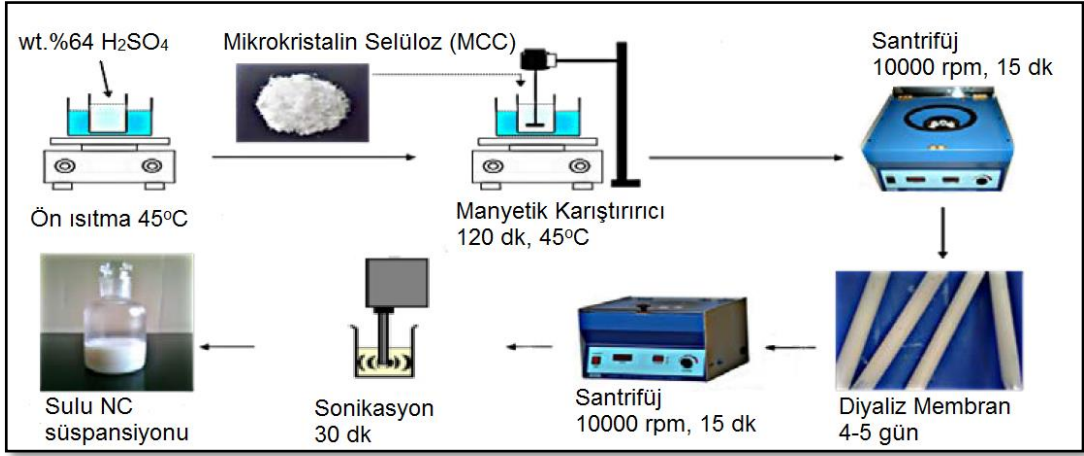
### 3.2. Nanoselülozun Üretimi

Yapılan çalışmada hammadde olarak mikrokristalin selüloz (MCC-Merck) kullanılmıştır.

Nanoselüloz (NC) elde etmek için mikro kristalin selüloza (MCC) asit hidrolizi yöntemi uygulanmıştır [126, 127]. NC üretimi şematik gösterimi Şekil 3.1'dedir. Başlangıçta 20 µm tanecik boyutuna sahip 10 gr MCC ile 100 ml saf su manyetik karıştırıcıda homojen bir süspansiyon elde edilinceye kadar karıştırılmıştır. Ardından hazırlanan %64 (w/w)'lük 100 ml sülfürik asit (%95-98) çözeltisi, MCC süspansiyonuna sıcaklığı 40°C'yi geçmeyecek şekilde damla damla karıştırılarak eklenmiştir. Sonrasında hazırlanan süspansiyon 2 saat, 44-45°C'de 400 rpm'de manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılmıştır.

Asit hidrolizi işleminden sonra hidrolizi durdurmak ve kristallerin bozulmasını engellemek için yaklaşık 400-500 ml saf su eklenerek reaksiyon durdurulmuştur. Ortamda kalan sülfürik asidi ayırmak için oda sıcaklığına inen selüloz/asit süspansiyonuna pH değeri ~5'e ulaşıncaya dek 6-7 kez santrifüj (10000 rpm, 15 dakika) işlemi yapılmıştır. Santrifüj işlemi Thermo Scientific SL 16 Centrifuge cihazında gerçekleştirilmiştir. Santrifüj işleminden sonra süspansiyonu nötr hale getirebilmek için ultra saf su içinde birkaç gün diyaliz membran uygulanmıştır. Diyaliz membran işleminden sonra pH değeri ~7 olan süspansiyonda kalan mikro boyuttaki selüloz parçacıklarını ayırmak için filtrasyon (Whatman No. 1 filtre kâğıdı ile) yapılmıştır. Filtrasyon sonrası elde edilen süspansiyon ultrasonik karıştırıcı (Sonics Vibra Cell) ile (aşırı ısınmayı önlemek için buz banyosunda) dağıtıldıktan sonra liyofilizatörde (VirTis Benctop K2) kurutularak NC'ler toz halinde elde edilmiştir.

NC'nin uzun süre kullanılabilmesi için +4°C'de buzdolabında saklanması gerekir. NC üretimi Görsel 3.1'de görülmektedir.



Şekil 3.1. Nanoselüloz (NC) üretimi şematik gösterimi

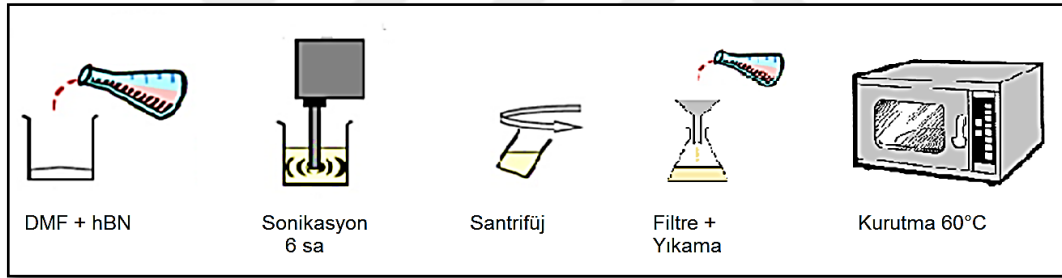


Görsel 3.1. Nanoselüloz üretimi, a) Sülfirik asit ile hidroliz, b) Santrifüj ile yıkama (pH ayarlanması), c) Ultra saf su ile diyaliz membran , d) Vakumlu filtrasyon, e) Ultrasonikasyon ile dağıtma, f) Liyofilizatörde kurutma, g) Ürün (NC lifleri)

### 3.3. Nanotabakalı Bor Nitrür (BNNT) Üretimi

Hekzagonal bor nitrürün nanotabakalara ayrılması işlemi tek adımlı sonikasyon yöntemiyle yapılmıştır. Bu yöntemde bor nitrür plakalarının ayrılması için güçlü bir sonikasyon ve polar çözücü gerekir. Bu nedenle ultrasonikasyon cihazı (BANDELIN SONOPULS HD 3100) ve dimetilformamid (DMF) kullanılmasına karar verilmiştir. 2 gr hekzagonal bor nitrür (hBN) ile 100 ml dimetil formamid (DMF) karıştırılmış ve düzgün dağılım elde edilebilmesi için en az 6 saat ultrasonikasyon yapılmıştır. Polar DMF molekülleri ile bor nitrür yüzeyi arasında güçlü etkileşim olarak nanotabakaların ayrılması sağlanmıştır.

Tabakalara ayrılmamış BN partiküllerini dispersiyondan çıkarmak için 6000 rpm'de 10 dk santrifüj (OHAUS FC5706) yapılmıştır. Santrifüj işleminden sonra filtreden geçirilerek saf su ile yıkanmıştır ve bir gün süreyle 60°C'de fırında kurutulularak bor nitrür nanotabaka (BNNT) elde edilmiştir (Şekil 3.2) [8, 128, 129].



Şekil 3.2. Bor nitrür nanotabakalarının ayrılması şematik gösterimi

### 3.4. Bor Nitrür Nanotabakaların (BNNT) Silan Modifikasyonu

Hekzagonal bor nitrürden (hBN) nanotabakalı bor nitrür (BNNT) elde etmek için tek adımlı sonikasyon yöntemi kullanılmıştır. hBN'nin plakalarının ayrılmasından sonra, ince katmanlı ve geniş yüzeyli BNNT'ler elde edilmiştir. BNNT'lerin silanlanması amacıyla, polimer matris (PLA) ile katkı malzemesi olan BNNT arasındaki uyumluluğu artırarak, matris-katkı malzemesi arayüzeyini uygun hale getirmektir.

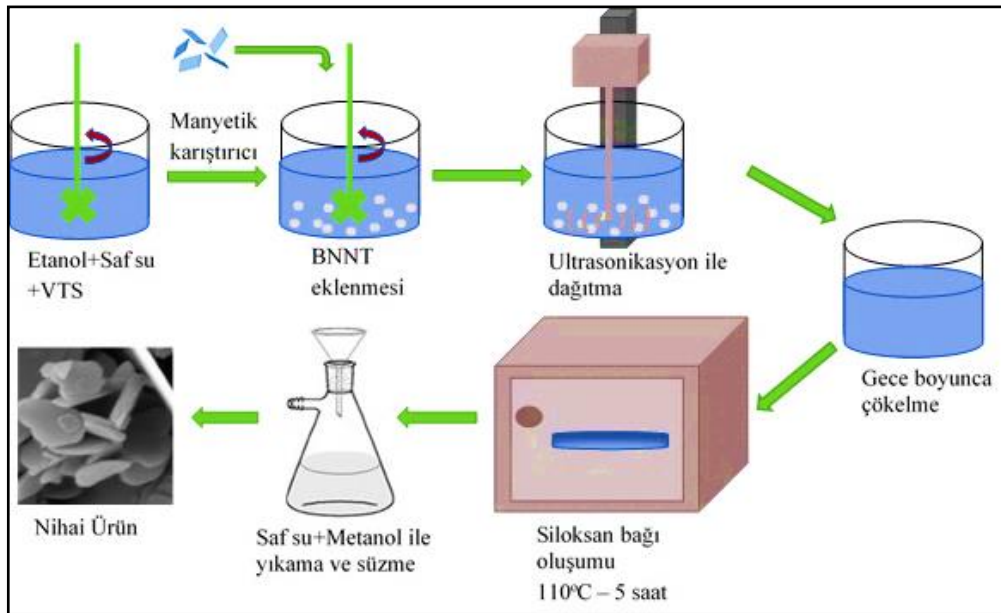
Genel olarak silan bağlama ajanları, bir ucunda inorganik fazın yüzeyi ile reaksiyona girerken, diğer ucunda ise inorganik veya organik olsun, çevreleyen matris fazı ile reaksiyona giren çok fonksiyonlu moleküldür. Silan bağlama ajanlarının genel formülü  $R_{(4-n)}\text{-Si}-(\text{R}'\text{X})_n$  ( $n=1,2$ ) olup, buradaki R,alkoksi, X ise fonksiyonel organik grubu temsil eder [130].



BNNT partikülleri, yüzeylerine hidroksil fonksiyonel grupları eklemek için 12 saat boyunca 100°C’de 5 M NaOH çözeltisi içerisinde manyetik karıştırıcı kullanılarak sürekli olarak karıştırılmıştır. Daha sonra pH değeri yaklaşık 7 olana kadar ultra saf su ile yıkama yapılmıştır. Ardından elde edilen BNNT-OH partikülleri 24 saat 80°C’de vakumlu fırında kurutulmuş ve oda sıcaklığında saklanmıştır.

Silanlama işleminde ilk olarak viniltrimetoksi silan (VTS) silanole dönüştürülür. Silanizasyon işlemine başlamak için, etanol/saf su (4:1, v/v) karışımı hazırlanmıştır. Etanol ve saf su karışımının pH değerinin yaklaşık 4’e ayarlanması için birkaç damla sülfirik asit (%95-98) eklenmiştir.

Karışıma eklenecek silan (VTS) miktarı BNNT’nin ağırlıkça %3’ü olarak belirlenmiştir. Karışım manyetik karıştırıcı kullanılarak 15 dakika, 50°C’de karıştırılmış, sonra BNNT-OH eklenerek karıştırma işlemine 1 saat daha devam edilmiştir. Homojen dağılım oluşması için BNNT ve silan (VTS) karışımı yarım saat ultrasonikasyona tabi tutulmuştur. Bir gece boyunca, BNNT yüzeyi ile VTS arasında hidrojen bağlarının oluşması için oda sıcaklığında çökmesi beklenmiştir. Çözelti, daha sonra süzülerek siloksan bağının oluşması için 5 saat, 110°C’de vakumlu etüvde kurutulmuştur. Elde edilen son ürün birkaç kez saf su ve metanol ile yıkanmıştır. BNNT yüzeyine kimyasal olarak bağlanamayıp, fiziksel bağlanan silan bağlayıcı ajan moleküllerini gidermek için metanol kullanılmıştır. Silan bağlama şematik gösterimi Şekil 3.4’te verilmiştir.



Şekil 3.4. BNNT'nin VTS ile silanlanma prosesi



### **3.5. Poli(laktik asit) Kompozit Filmlerin Hazırlanması**

Polimer kompozitlerin hazırlanmasında döküm yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde, polimer uygun bir çözücüde çözündürülür ve sonrasında dolgu maddeleri katılarak uygun şartlarda karıştıktan sonra süspansiyon bir kaba dökülür ve çözücü buharlaştırılarak film elde edilir. Filmlerde istenen kalınlığa ve yüzey alanına sahip olmasına bağlı olarak farklı büyüklüklerdeki petri kaplarına polimer çözeltileri dökülerek ve üzeri delikli folyo ile kapatılarak çeker ocak içerisinde oda sıcaklığında yavaş buharlaşma gerçekleştirilerek kurutulmuştur. Yaklaşık 100 µm kalınlığında kompozit filmler elde edilmiştir.

Farklı derişimlerde katkı maddesi ilavesi ile hazırlanan kompozitlerin kompozisyonları (kompozisyonlar PLA kütlesi üzerinden hazırlanmıştır.) Çizelge 3.2'de verilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sırasında aşağıda verilen kısaltmalar kullanılmıştır.

**Çizelge 3.2. Hazırlanan kompozit filmlerin kompozisyonları**

<b>Kompozit filmler</b>	<b>%NC</b>	<b>%BNNT</b>	<b>%BNNT-VTS</b>
<b>PLA</b>	0	0	0
<b>PLA/1NC</b>	1	0	0
<b>PLA/2,5NC</b>	2,5	0	0
<b>PLA/5NC</b>	5	0	0
<b>PLA/10NC</b>	10	0	0
<b>PLA/1BNNT</b>	0	1	0
<b>PLA/2,5BNNT</b>	0	2,5	0
<b>PLA/5BNNT</b>	0	5	0
<b>PLA/10BNNT</b>	0	10	0
<b>PLA/1NC/4BNNT</b>	1	4	0
<b>PLA/4NC/1BNNT</b>	4	1	0
<b>PLA/2,5NC/2,5BNNT</b>	2,5	2,5	0
<b>PLA/5NC/5BNNT</b>	5	5	0
<b>PLA/1NC/10BNNT</b>	1	10	0
<b>PLA/5NC/10BNNT</b>	5	10	0
<b>PLA/1NC/4BNNT-VTS</b>	1	0	4
<b>PLA/4NC/1BNNT-VTS</b>	4	0	1
<b>PLA/2,5NC/2,5BNNT-VTS</b>	2,5	0	2,5
<b>PLA/5NC/5BNNT-VTS</b>	5	0	5

Deneysel çalışmalara başlamadan önce, PLA nem tuttuğu ve bu durum film çözeltisi hazırlama sırasında hidrolize neden olup istenmeyen sonuçlar oluşturabileceğinden, 80°C’de 12 saat boyunca Görsel 3.2’de verilen vakumlu etüvde (Mammert, VO200) kurutulmuştur.



**Görsel 3.2.** Vakumlu etüv

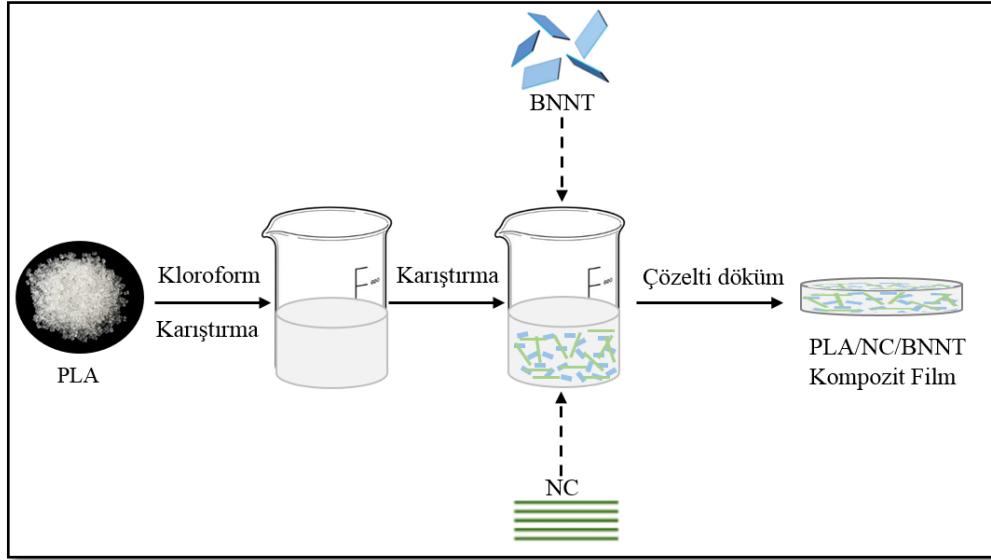
Saf PLA film hazırlamak için, 5 g PLA 32 ml kloroform içerisine katılarak 60°C’de 2 saat manyetik karıştırıcıyla karıştırılmıştır. Çözelti cam petriye dökülmüş ve 48 saat ortam koşullarında kuruması beklenmiştir.

Kompozit filmlerin hazırlanması için kullanılan farklı oranlarda NC, BNNT ve BNNT-VTS partikülleri topaklanmanın engellenmesi için 30 dk sonikasyon yardımı ile kloroformda dağıtılmıştır. Eşzamanlı olarak PLA da kloroformda çözdürülmüş ve karışımlar birleştirilerek film çözeltisi oluşturulmuştur. Hazırlanan karışım 60°C’de 2 saat manyetik karıştırıcıyla karıştırıldıktan sonra cam petrilere dökülerek 48 saat boyunca oda koşullarında kuruması beklenerek kompozit filmler elde edilmiştir. Şekil 3.5’te kompozit film hazırlanmasının şematik gösterimi verilmiştir.

Filmlerin hazırlanmasında bileşim oranları PLA matrisi üzerinden alındığından örnek kompozit film hazırlama hesaplamasının verilmesine gerek duyulmuştur.

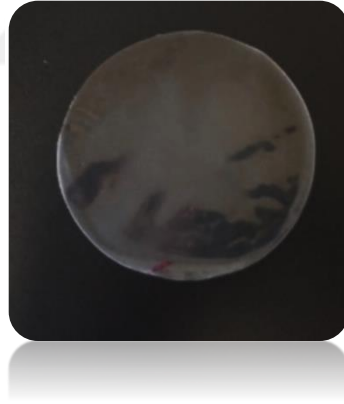
$$\begin{aligned} \text{PLA/1NC/4BNNT örnek film hazırlama işlemi: PLA} & : 5 \text{ g} \\ \%1 \text{ NC} & : 5 * 0,01 = 0,05 \text{ g} \\ \%4 \text{ BNNT} & : 5 * 0,04 = 0,2 \text{ g} \end{aligned}$$

olarak çözelti döküm yöntemi için polimer matris ve katkı maddelerinden oluşan katı madde miktarı belirlenmiştir.

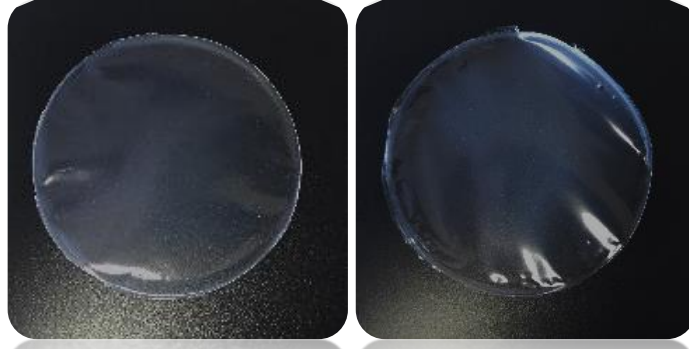


**Şekil 3.5.** PLA kompozit filmlerin hazırlanması şematik gösterimi

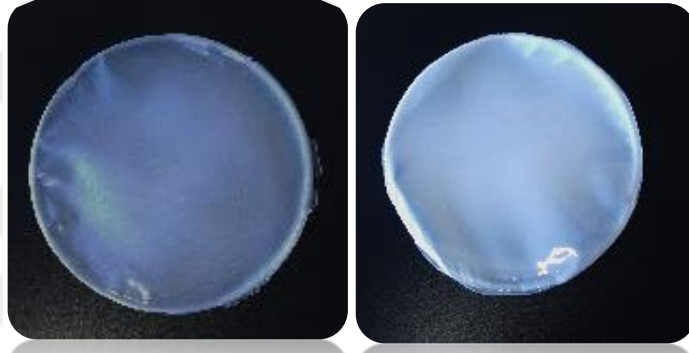
Farklı kompozisyonlarda hazırlanan kompozit filmler için 4 farklı test numunesi hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozit filmlerin bir kısmı Görsel 3.3-3.7’de verilmiştir.



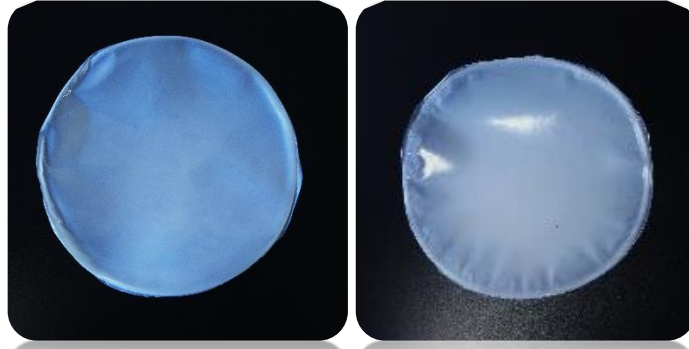
**Görsel 3.3.** Saf PLA filmi



**Görsel 3.4.** *PLA/5NC ve PLA/10NC filmleri*



**Görsel 3.5.** *PLA/1BNNT ve PLA/5BNNT filmleri*



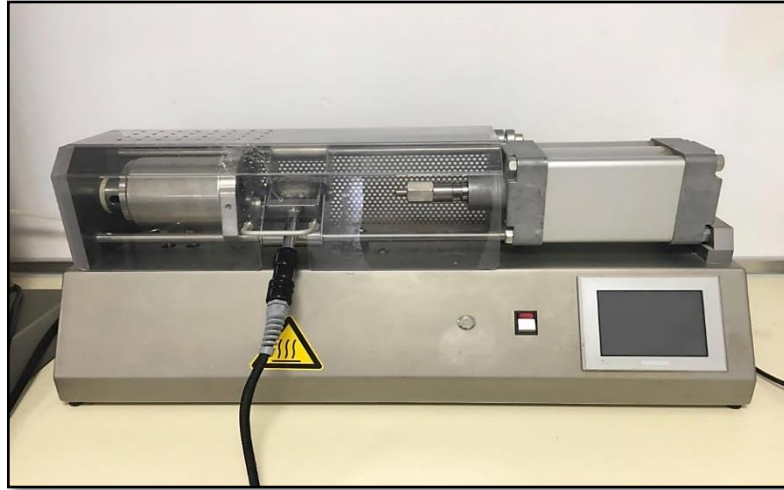
**Görsel 3.6.** *PLA/2,5NC/2,5BNNT ve PLA/5NC/5BNNT filmleri*



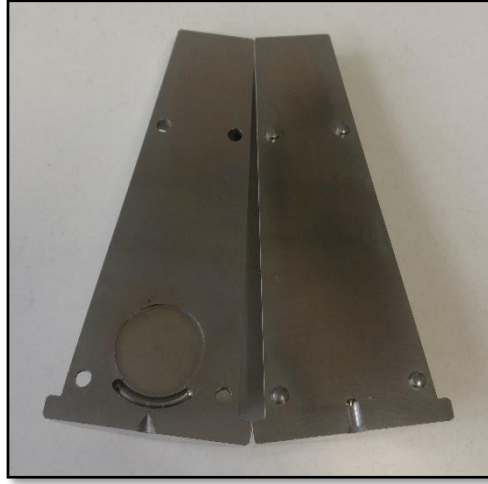
**Görsel 3.7.** *PLA/1NC/4BNNT-VTS ve PLA/5NC/5BNNT-VTS filmleri*

### **3.5.1. Termal iletkenlik testi kompozit disklerin hazırlanması**

Termal iletkenlik testi için hazırlanan kompozitleri 2,5 cm çapında ~1 mm kalınlığında bulk disk haline getirebilmek için enjeksiyon cihazı kullanılmıştır. Kompozitlerin erime sıcaklığı göz önüne alınarak, enjeksiyon 160°C'ye ayarlanmıştır. PLA ve kompozitlerinin kalıptan kolay ayrılabilmesi için kullanılan kalıbın sıcaklığı 35-50°C aralığında tutulmuştur. Enjeksiyon için basma basıncı 12 bara ayarlanmıştır. Kullanılan enjeksiyon cihazı (DSM Xplore, Micro 12 cc Injection Molding Machine) Görsel 3.8'de, numunelerin enjekte edilip basıldığı kalıp ise Görsel 3.9'da gösterilmiştir. Hazırlanan kompozit disklerden bazıları Görsel 3.10 -3.11'de verilmiştir.



**Görsel 3.8.** *Enjeksiyon*



**Görsel 3.9.** Şekillendirici kalıp

### **3.6. Nano katkılar, Poli(laktik asit) ve Kompozitlerin Karakterizasyonu**

#### **3.6.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın spektrometresi (FTIR)**

Polilaktik asit (PLA), nano katkılar ve kompozitlerinden oluşan numunelerin fonksiyonel gruplarını incelemek ve etkisini belirlemek amacıyla FTIR analizleri Thermo Scientific Nicolet İS10 FTIR-ATR kullanılarak  $4000-600\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında 64 kez taranarak yapılmıştır (Görsel 3.10).



**Görsel 3.10.** Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Işın Spektrometresi (FTIR) cihazı

### 3.6.2. X-ışını difraksiyonu (XRD)

Nanoselülozun, bor nitrürün ve PLA matrisine eklenen nano katkıların kristal özelliklerini ve değişimini ayrıca PLA'nın amorf ve yarı kristalin yapısını gözleyebilmek amacıyla XRD analizleri yapılmıştır. Ölçümler, dalga boyu  $\lambda=0,154$  nm olan  $\text{CuK}\alpha$  radyasyonu ile 40 kV ve 25 mA altında Rikagu Miniflex 600 difraktometre cihazı (Görsel 3.11) ile yapılmıştır. Analizler  $2-60^\circ$ ,  $2\theta$  derece aralığında ve  $2^\circ/\text{dakika}$  tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir.



Görsel 3.11. X-ışını difraksiyonu (XRD) cihazı

### 3.6.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Mikrokristalin selülozdan, nanoselüloz üretiminin gerçekleşip gerçekleşmediğini belirlemek amacıyla NANOSURF NaioAFM cihazı kullanılmıştır (Görsel 3.12). Hazırlanan partiküller %1 oranında, etanol ve saf su içerisinde homojen dağılım olabilmesi için ultrasonik banyoda dağıtılmıştır. Numuneler mika tabakaların üzerine damlatılmış ve sonrasında çözücü uçurulmuştur. Tarama alanı  $9,4 \mu\text{m} \times 9,4 \mu\text{m}$  ve dikey inceleme alanı  $0,45 \mu\text{m} \times 0,45 \mu\text{m}$  olarak görüntü alınmıştır.





**Görsel 3.12.** Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) cihazı

#### **3.6.4. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)**

Nanoselüloz ve bor nitrür nanotabakaların partikül yapısını incelemek amacıyla Hitachi HT7800 cihazı (Görsel 3.13) kullanılmıştır. Hazırlanan partiküller %1 oranında, etanol ve saf su içerisinde homojen dağılım olabilmesi için ultrasonik banyoda dağıtılmıştır. Numuneler karbon kaplı ızgara üzerine 3-5  $\mu$ l damlatılmış ve sonrasında kurumaya bırakılmıştır. Numunelerden farklı büyütme oranlarında, 100 kV voltaj altında görüntüler alınmıştır.

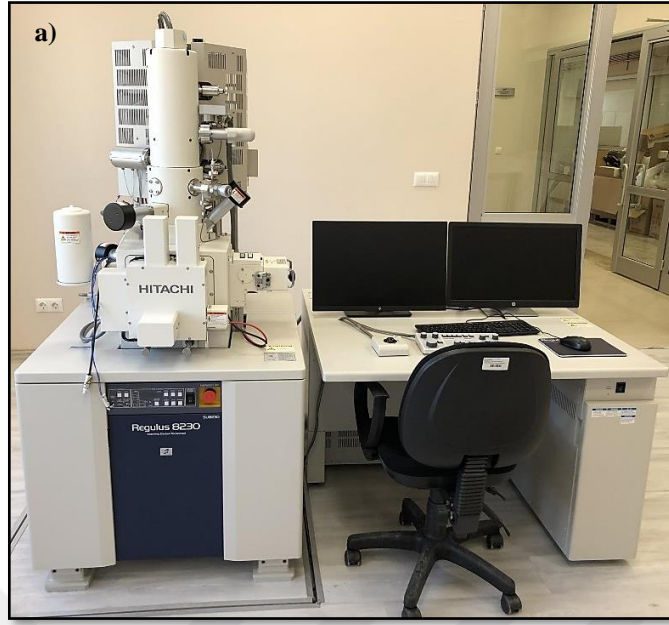


**Görsel 3.13.** Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) cihazı

### **3.6.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)**

Hazırlanan BNNT'nin partikül morfolojisi ile saf PLA'nın ve kompozit filmlerin kopma yüzeyi morfolojisi ve katkı malzemelerinin polimer matris içerisindeki dağılımını incelemek amacıyla Hitachi REGULUS 8230 (FE-SEM) (Görsel 3.14.a) ve NC'nin partikül morforlojisini incelemek için Carl Zeiss Ultra Plus (FE-SEM) (Görsel 3.14.b) alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Görüntü alımı için kompozit filmlerin çekme testi sonucunda oluşan kopuk yüzeyleri tercih edilmiştir.

Partiküllerin ve filmlerin morfolojileri incelenmeden önce görüntü alınabilmesi için her bir numune AGAR sputter kaplama cihazında (Görsel 3.15) 40 saniye altınla kaplanmıştır. Numunelerden farklı büyütme oranlarında, 3 kV voltaj altında görüntüler alınmıştır.



**Görsel 3.14.** Taramalı elektron mikroskobu a) Hitachi REGULUS 8230  
b) Carl Zeiss Ultra Plus (FE-SEM) cihazı



**Görsel 3.15.** Kaplama cihazı

### 3.6.6. Termal gravimetrik analiz (TGA)

Saf PLA ve PLA ile hazırlanan kompozit filmlerin termal kararlılıkları TGA Q500-TA cihazı ile ölçülmüştür (Görsel 3.16). TGA analizi için 10-20 mg arasında numuneler hazırlanmıştır. Yapılan ölçümler için numunelerle reaksiyon vermeyen ve yüksek sıcaklıklarda kararlı olan platin panlar kullanılmıştır. Analizler oda sıcaklığından 600°C'ye kadar 10°C/dk ısıtma hızıyla, azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.



Görsel 3.16. Termal gravimetrik analiz (TGA) cihazı

### 3.6.7. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

DSC analizleri, DSC Q2000-TA cihazı ile yapılmıştır (Görsel 3.17). Saf PLA ve kompozitlerin camsı geçiş sıcaklığını ( $T_g$ ), kristallenme sıcaklığını ( $T_c$ ) erime sıcaklığını ( $T_m$ ) ve erime entalpisini belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Analizler için 5-10 mg arasında hazırlanan numuneler standart pana yerleştirilip hava almayacak şekilde kapağı kendi özel aparatı kullanılarak kapatılmıştır. Referans pan ile numune içeren pan aynı sıcaklıklarda tutulup, ısı akış hızı farkı ölçülerek ısı akışı-sıcaklık eğrileri elde edilmiştir.

Ölçümler, ısıtma /soğutma /ısıtma /soğutma prosedürüyle azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. DSC analizlerinde, oda sıcaklığından 10°C/dk ısıtma hızıyla 200°C'ye çıkıp, 2 dakika izotermal bekletildikten sonra aynı hızla oda sıcaklığına inilip 2 dakika izotermal bekletilip tekrar 10°C/dk ısıtma hızıyla 200°C'ye çıkılıp 2 dakika izotermal bekletildikten sonra aynı hızla oda sıcaklığına inilmiştir. İkinci soğutmanın

yapılmasının nedeni birinci soğutma eğrisinde gözlenemeyen kristalizasyon sıcaklığının görülmek istenmesidir.

DSC tekniği ile numunelerin kristaliniteleri Eşitlik (3.1) ile hesaplanmıştır.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_f} * \frac{1}{w} * 100\% \quad (3.1)$$

Burada  $X_c$  kristalinite derecesi,  $\Delta H_m$  değeri numunenin erime entalpisi,  $\Delta H_f$  %100 kristalin PLA'nın entalpisi olup 93 J/g kabul edilmektedir [132].  $w$  ise PLA'nın kütle kesridir [133].



**Görsel 3.17.** Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı

### 3.6.8. Termal iletkenlik (TC)

Elde edilen PLA kompozitlerin termal iletkenlikleri (TC), C-Therm TCI termal iletkenlik analiz cihazı (Görsel 3.18) kullanılarak ölçülmüş ve sonuçlar W/mK olarak verilmiştir. Ölçümler için modifiye edilmiş geçici düzlem kaynak (MTPS) algılayıcı tekniği kullanılarak ASTM D7984 standardı uygulanmıştır. Numuneler yuvarlak kalıp kullanılarak disk şeklinde hazırlanmıştır. Sonuçların güvenilir ve tutarlı olması için ölçümler 5 tekrarlı olmak üzere aynı kompozisyondaki kompozitin 3 farklı örneği üzerinden yapılmıştır.

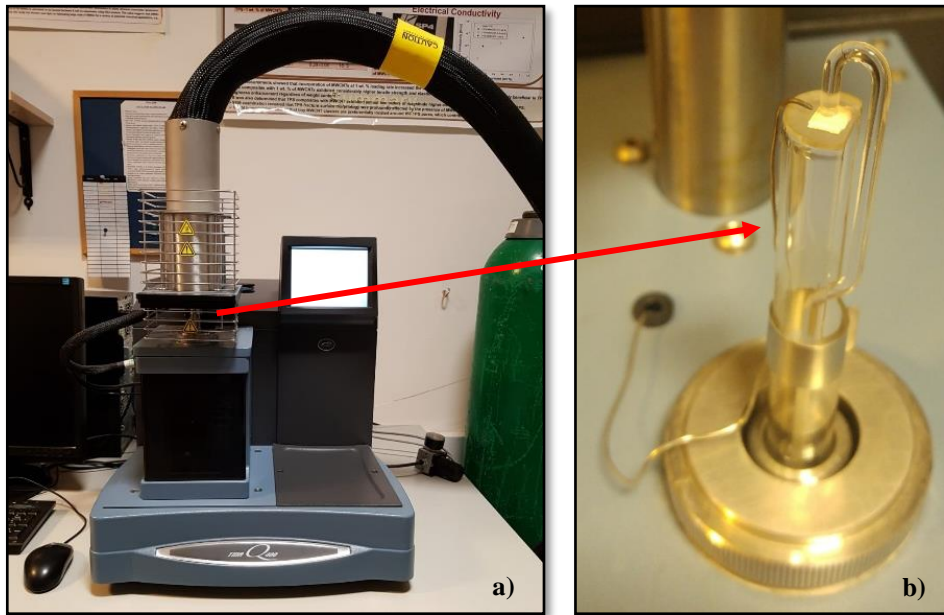




**Görsel 3.18.** Termal iletkenlik ölçüm cihazı

### 3.6.9. Termal mekanik analiz (TMA)

Termal genleşme katsayısı (CTE), TMA Q400-TA Instrument cihazı (Görsel 3.19.a) kullanılarak expansion (genleşme) probu (Görsel 3.19.b) ile yapılmıştır. Numuneler düz yüzeyli ve yaklaşık 5x3x1 mm boyutlarında olacak şekilde hazırlanmıştır. 10°C/dk ısıtma hızıyla 20°C'den 120°C'ye çıkılmıştır. Kompozitlerin termal genleşme katsayısının belirlenmesinde camsı geçiş sıcaklığından önceki ve sonraki değerler ayrı olarak değerlendirilmiştir.



**Görsel 3.19.** a) Termal mekanik analiz (TMA) cihazı, b) expansion (genleşme) probu

### 3.6.10. Çekme testi

Saf PLA ve kompozitlerin mekanik ölçümleri Instron 5944 model çekme testi cihazı kullanılarak yapılmıştır (Görsel 3.20). Bu test yoluyla çekme dayanımı, kopmada uzama ve modülüs değerleri ölçülmüştür. Numuneler ISO 527-5A prosedürüne göre dog bone şeklinde kesilmiş ve uç kısımlarından çekme testi cihazının çenelerine (çeneler arası uzaklık 50 mm) tutturularak 5 mm/dk çekme hızıyla ölçümler gerçekleştirilmiştir. ISO 527-5A standartlarında her bir kompozit film için en az 5 numune ile ölçümler alınarak ortalamaları ve standart sapmaları hesaplanmıştır.



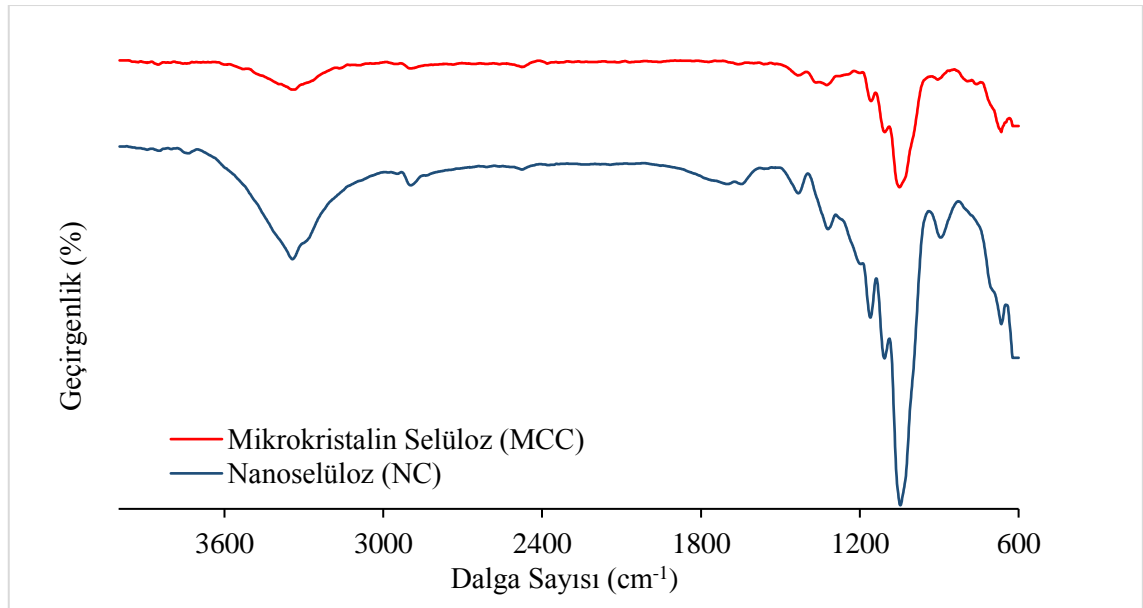
Görsel 3.20. Çekme testi cihazı

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

### 4.1. Nanoselülozün (NC) Karakterizasyonu

#### 4.1.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın spektrometresi (FTIR)

Mikro kristalin selülozdan nanoselülozün elde edilmesi esnasında kullanılan sülfürik asidi uzaklaştırmak için yapılan yıkama işlemlerinin düzgün bir şekilde gerçekleşip gerçekleşmediği ve mikro boyuttan nano boyuta geçişin selülozün kimyasal yapısına etkilerini görmek amacıyla yapılan FTIR sonuçları Şekil 4.1'dedir. Mikrokristalin selüloz ve nanoselüloz spektrumları incelendiğinde,  $3344\text{ cm}^{-1}$ 'de hidrojen bağı gerilmesi (O-H) görülmüştür [134]. Absorbe edilen suyun yarattığı (H-O-H) bükülmesi  $1637\text{ cm}^{-1}$ 'de [135],  $2891\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{CH}_2$  den gelen C-H simetrik gerilme titreşimleri gözlenmiştir.  $1432\text{ cm}^{-1}$ 'de CH ve OCH düzlem içi bükülme titreşimleri,  $1373\text{ cm}^{-1}$ 'de CH deformasyon titreşimleri,  $1050\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O ikincil alkol pikleri görülmektedir [77, 126]. Mikrokristalin selülozdan nanoselüloza dönüşümde kimyasal yapıda herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Bununla birlikte, absorblanan suya karşılık gelen  $1689\text{ cm}^{-1}$ 'deki OH bükülme piki NC için daha yüksek bir şiddete sahiptir. Bu, NC yüzeyinde MCC yüzeyine kıyasla daha fazla sayıda sülfat ve/veya hidroksil grubu olmasının bir sonucu olabilir. NC partikülleri, su molekülleri ile iyon-dipol ve/veya dipol-dipol etkileşimleri oluşturmuştur [126].

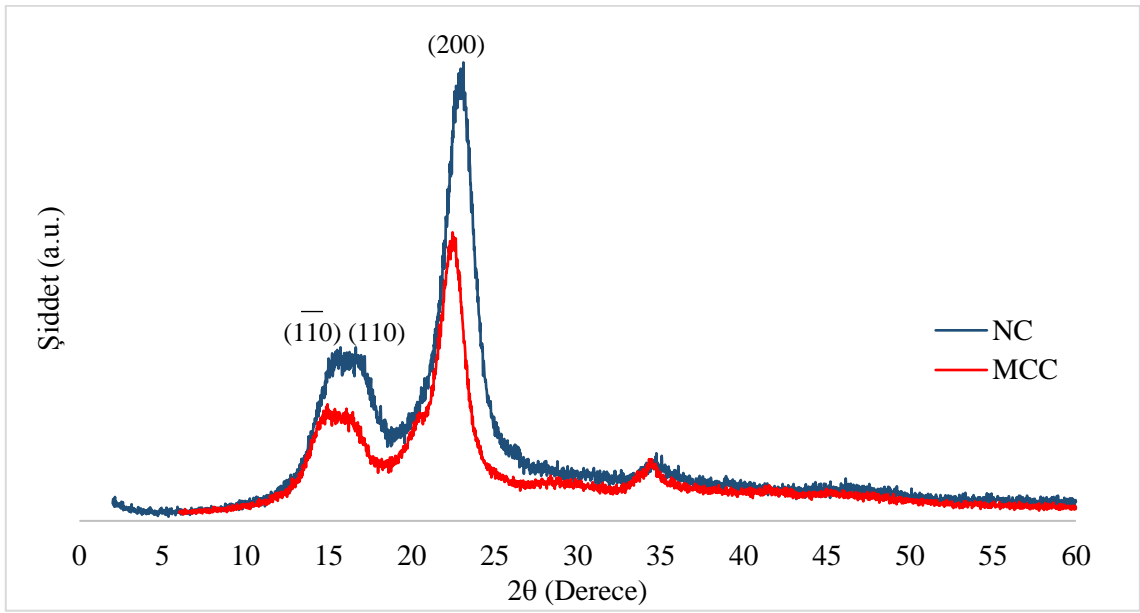


Şekil 4.1. Mikrokristalin selüloz ve nanoselülozün FTIR spektrumu



#### 4.1.2. X-ışını difraksiyonu (XRD)

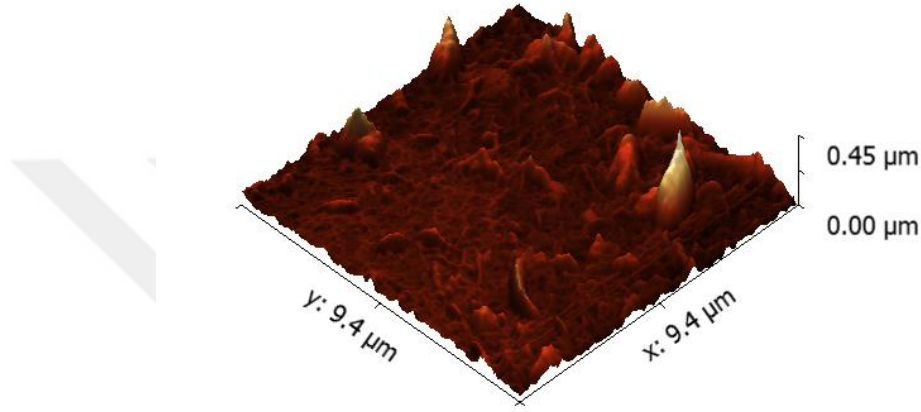
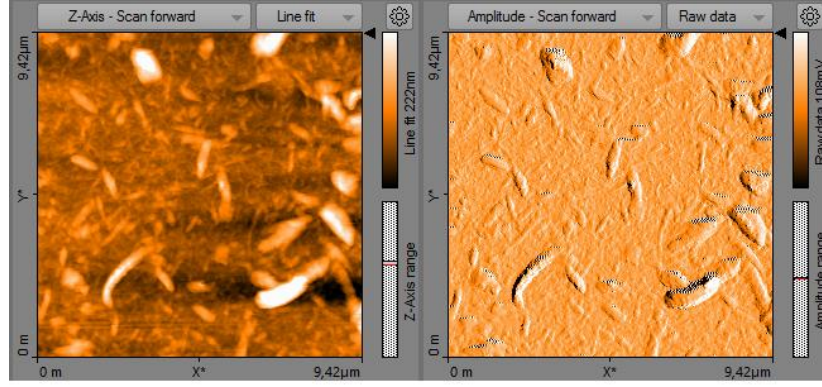
Nanoselülozun XRD spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.2), selülozun karakteristik pikleri ( $\bar{1}\bar{1}0$ ), (110), (200) düzlemlerinde,  $2\theta = 14,8^\circ$ ,  $16,3^\circ$  ve  $22,6^\circ$ 'de gözlenmiştir. Mikrokristalin selülozun kristalin yapısının temelini asit hidroliziyle değişmediği belirlenmiştir. Ancak, asit hidroliziyle selülozdaki amorf bölgelerin parçalanarak kristal bölgeler oluşturması sonucu kristalinite artış meydana gelmiştir. Bu yüksek kristaliniteye sahip nanoselülozun kompozit malzemeler için daha iyi katkı malzemesi olmasını sağladığı yapılan çalışmalarda gösterilmiştir [126].



Şekil 4.2. NC kristal liflerin XRD spektrumu

#### 4.1.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Optimize edilmiş hidroliz koşullarında üretilen NC'nin AFM görüntüleri Şekil 4.3'te verilmiştir. AFM görüntülerinde 450 nm'lik dikey tarama aralığında, nanokristallerin ImageJ (Java tabanlı bir görüntü işleme programı) programı kullanılarak yapılan ölçümlerinde ortalama parçacık çapının 10-20 nm ve boyutunun ~250-300 nm arasında olduğu belirlenmiştir.

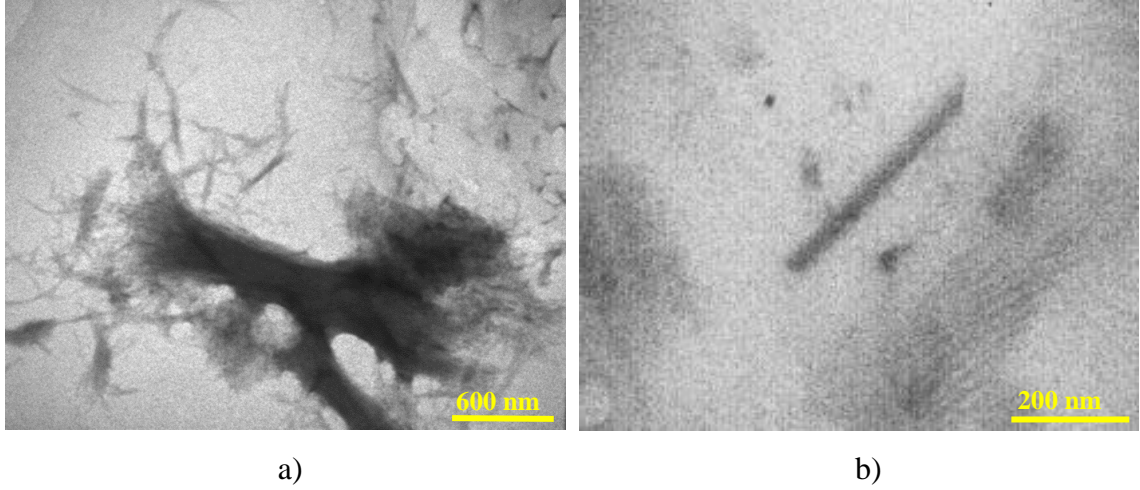


Şekil 4.3. NC'nin AFM görüntüsü

#### 4.1.4. Geçirimli elektron mikoskobu (TEM)

Elde edilen NC'nin morfolojisi TEM analizi ile incelenmiştir. NC'nin seyreltik süspansiyonunun TEM görüntüsü, Şekil 4.4.a ve b'de gösterilmiştir.

Nanoselüloz kristal demetleri TEM görüntüsü Şekil 4.4.a'da gösterilmiştir. Şekil 4.4.b'de çubuk şeklinde, NC'nin 15-20 nm'lik çapa ve 20-25'lik bir en-boy oranına sahip olduğu belirlenmiştir. Literatürde tarif edilene benzer bir nanokristal yapısı elde edilmiştir [126]. Mutje ve ark. (2007), matris ve lifler arasında iyi bir gerilim transferi olması için en-boy oranının en az 10 olması gerektiğini bildirmişlerdir [136]. Asit hidrolizi işlemi, uzun zincirli selülozun amorf kısımlarını hidroliz ederek, nano boyutlu kristal bölgeleri amorf kısımlardan ayırarak NC yapısını oluşturmuştur.

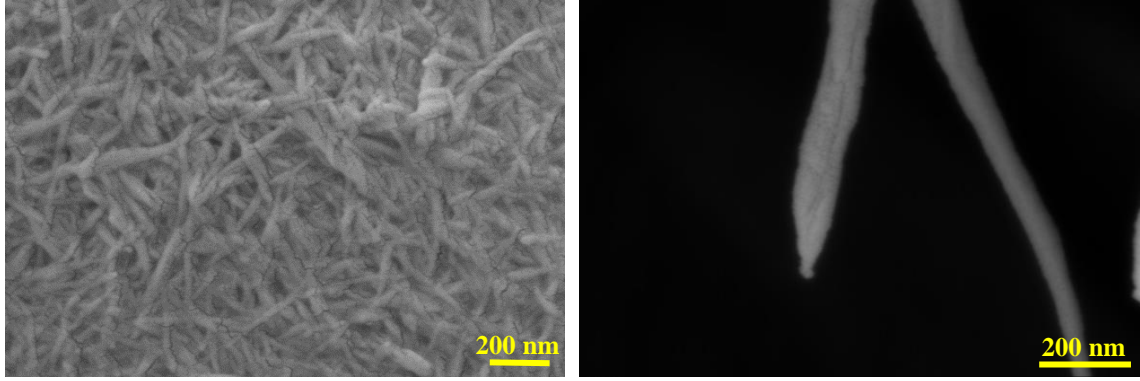


Şekil 4.4. NC tozlarının TEM görüntüsü, a) NC demeti, b) NC çubuğu

#### 4.1.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Nanokompozitlerin özelliklerini etkileyen birçok faktör vardır. Bu faktörlerin büyük çoğunluğu, dolgu maddelerinin en/boy oranı, parçacıkların dağılımı ve uyumu gibi özelliklerine bağlıdır. Geleneksel dolgu maddeleri ve nano dolgu maddeleri arasındaki temel fark, nano boyutlu malzemelerin birim hacim başına daha geniş bir yüzeye sahip olmasıdır [137]. Bu nedenlerle hazırlanan katkı maddelerinin SEM analizleri yapılmıştır.

Nanoselülozun (NC) SEM görüntüleri Şekil 4.5'te verilmiştir. Görüntülere bakıldığında, selülozun mikro boyuttan nano boyuta başarılı bir şekilde indirildiği görülmektedir. Boy/en oranları oldukça büyük olan NC'lerin boyutları asit hidrolizi koşullarından ve/veya önişlemlerden dolayı değişiklik gösterir. Bununla birlikte hammadenin en önemli faktör olduğu unutulmamalıdır. Literatürde, üretilen nanoseülözlara bakıldığında çapın 5-100 nm, boyun ise 100 nm ile birkaç mikrometre arasında olduğu görülmüştür [64, 138].



a)

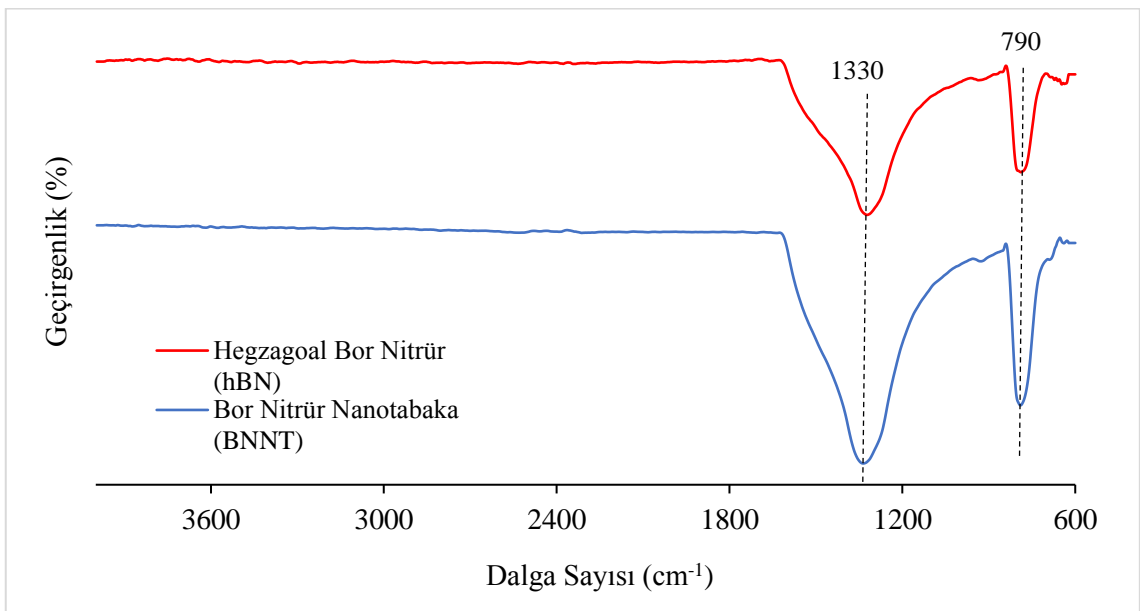
b)

Şekil 4.5. NC tozlarının SEM görüntüsü, a) NC (155KX), b) NC partikülü (240KX)

## 4.2. Bor Nitrürün (BNNT) Karakterizasyonu

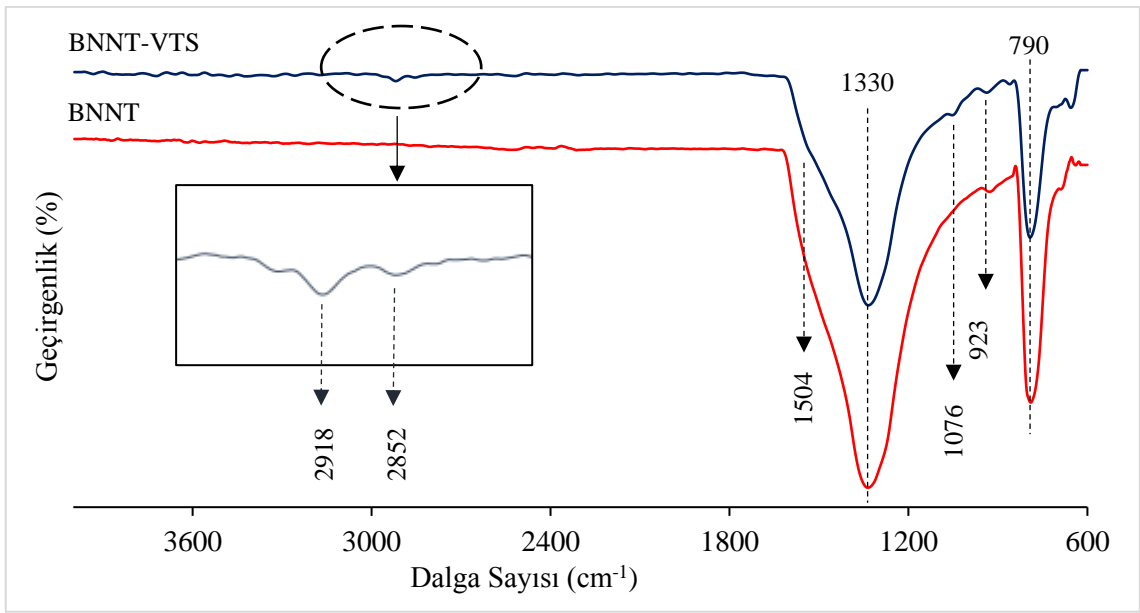
### 4.2.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın spektrometresi (FTIR)

hBN ve BNNT için gerçekleştirilen FTIR analizleri (Şekil 4.6) sonucunda elde edilen pikleri aynı olarak bulunmuştur. BNNT'ye ait FTIR spektrumu incelendiğinde geniş olan  $1330\text{ cm}^{-1}$  bandı,  $sp^2$  bağ yapısına sahip h-BN'nin düzlem içi B-N gerilme titreşimini; keskin olan  $790\text{ cm}^{-1}$  bandı düzlem dışı B-N-B bükülme titreşimini göstermektedir [139]. BNNT'nin  $1330\text{ cm}^{-1}$  ve  $790\text{ cm}^{-1}$  pik şiddeti, h-BN tozuna kıyasla önemli ölçüde artmıştır. Bunun sebebi BNNT'nin daha ince plakalara sahip olmasıdır [140].



Şekil 4.6. hBN ve BNNT FTIR spektrumları

BNNT ve silan modifiyeli BNNT spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.7) hBN ile ilişkili iki ayrı pik gösterir. 1504  $\text{cm}^{-1}$ 'de B-OH bağlarından gelen geniş OH grupları ve 3000-3600  $\text{cm}^{-1}$  aralığında N-H gerilmesi gözlenmiştir. BNNT'lerin viniltrimetoksi silan (VTS) ile silanlanması sonrasında BNNT-VTS reaksiyonundan dolayı,  $-\text{CH}_2$  nin sırasıyla asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri 2918  $\text{cm}^{-1}$  ve 2852  $\text{cm}^{-1}$ 'de iki yeni pik olarak gözlenmiştir. B-O-Si bağı, 923  $\text{cm}^{-1}$ 'de VTS'nin metoksi grubu ile BNNT'nin OH grupları arasındaki reaksiyonu sonucunda gözlenmiştir. Ayrıca, VTS'nin BNNT yüzeyine çökeltme işleminden dolayı 1076  $\text{cm}^{-1}$  Si-O-Si gerilmesi belirlenmiştir [131].



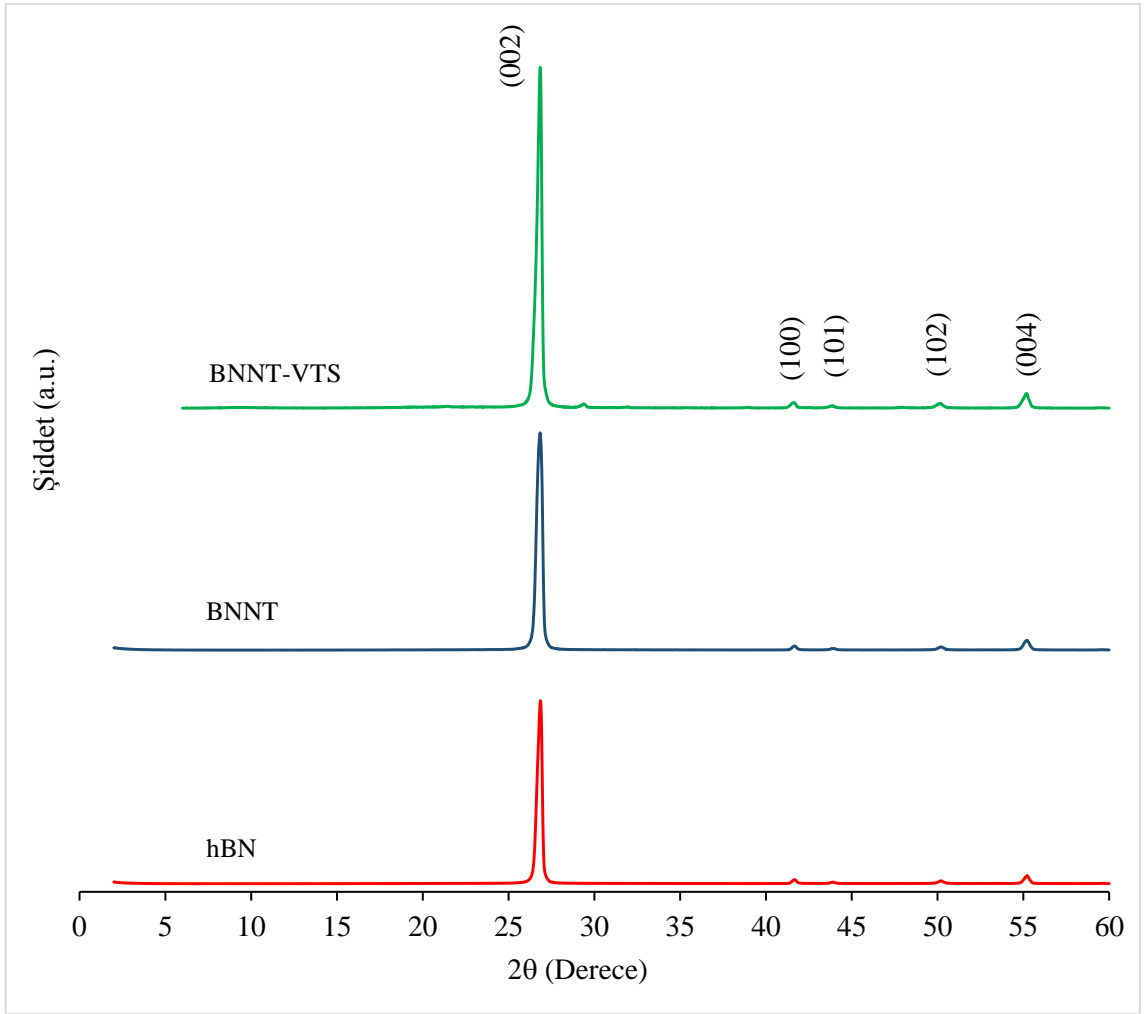
Şekil 4.7. BNNT ve BNNT-VTS FTIR spektrumları

#### 4.2.2. X-ışını difraksiyonu (XRD)

Hekzagonal bor nitrür (hBN), modifiye edilmemiş bor nitrür nanotabaka (BNNT) ve silan modifiyeli bor nitrür nanotabakaların (BNNT-VTS) XRD spektrumları Şekil 4.8'de verilmiştir.

Hekzagonal bor nitrür (hBN) ve modifiye edilmemiş BNNT'nin XRD spektrumu incelendiğinde hekzagonal faza ait karakteristik pikleri vermekte ve difraksiyon pikleri (002), (100), (101), (102), (004) düzlemlerinde,  $2(\theta) = 26,9^\circ, 41,66^\circ, 43,64^\circ, 50,42^\circ$  ve  $55,4^\circ$  açılarında olduğu gözlenmiştir [131, 141-143]. (002) düzleminde boyut küçülmesiyle kristalinitenin arttığı belirlenmiştir.

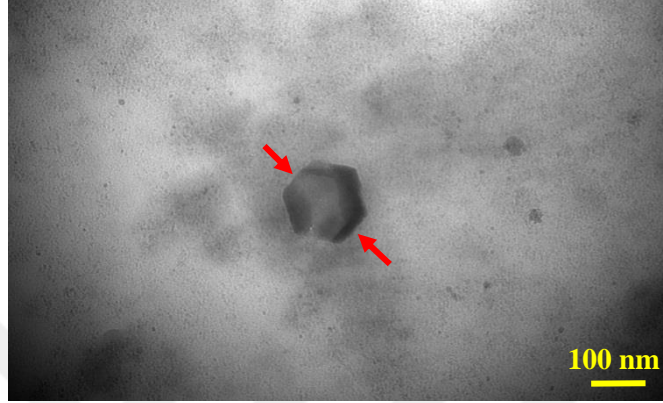
Modifiye edilmiş BNNT'nin XRD spektrumu incelendiğinde viniltrimetoksi silan (VTS) modifiyesi gerçekleştiğinde  $26,9^\circ$  ve  $55,4^\circ$ 'deki karakteristik XRD piklerinin şiddetleri,  $41,66^\circ$  ve  $43,64^\circ$  derecelerdeki piklerin şiddetlerine göre daha yüksek oranda artış göstermiştir. Bu sonuç silan modifiyesinden kaynaklı (002) ve (004) yönlerindeki büyümeden kaynaklanmaktadır. Silan bağlayıcı ajan ile gerçekleştirilen yüzey modifikasyonu neticesinde belirli yönlerde meydana gelen büyümeler daha önce farklı makalelerde yapılan çalışmalarda da ortaya konulmuştur [131, 144]. Silanlama işlemi sırasında ultrasonikasyon partikülleri küçültmektedir.



Şekil 4.8. hBN, BNNT ve BNNT-VTS XRD spektrumları

### 4.2.3. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

BNNT'lerin hegzagonal yapısı TEM analizleri sonucunda gözlenmiştir (Şekil 4.9). hegzagonal yapıdaki BNNT'nin boyutu 150 ila 170 nm arasındadır. Literatürde de belirtildiği gibi BNNT'lerin kenarlarının düzgün ve net olduğu görülmüştür. [140].

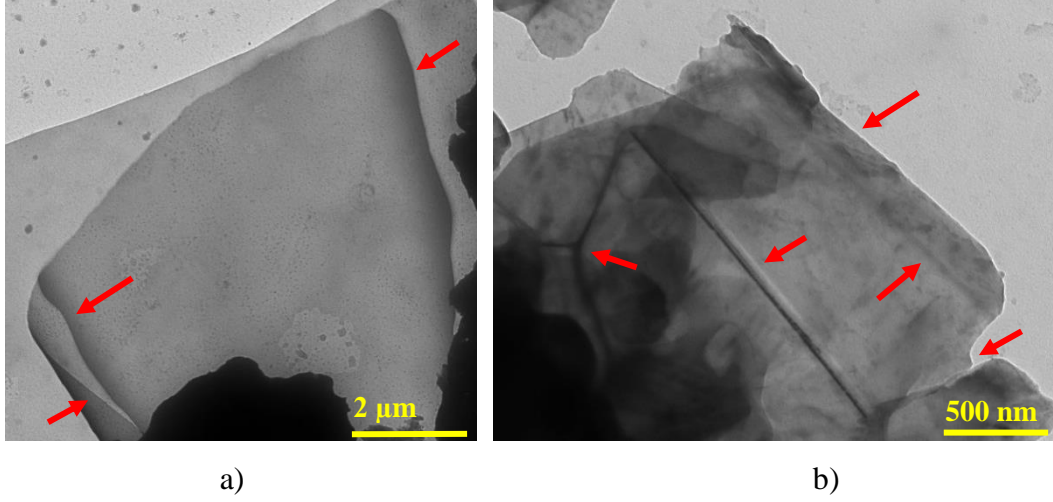


Şekil 4.9. BNNT'nin TEM görüntüsü

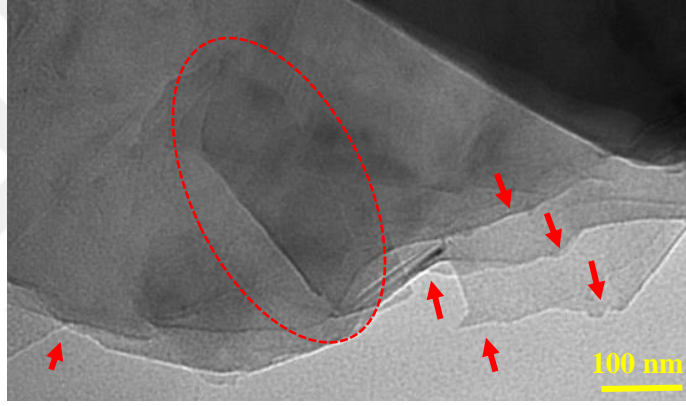
Silanlanmamış BNNT'ler oklarla gösterildiği gibi herhangi bir katlanma olmadan düz görünmektedir (Şekil 4.9). Ancak, silanlanmış BNNT'lerin serbest kenarları yarılmış ve katlanmıştır (Şekil 4.10.a). Seyhan ve ark. (2017) yaptıkları çalışmada bor nitrür nanotabakaları VTS ile silanlamış ve TEM görüntülerinde bu durumun varlığında söz etmişlerdir. Silanlanmış BNNT'lerde okla gösterilen bölgeler yapının morfolojisininin değiştiğini işaret etmektedir (Şekil 4.10.b). Silan modifikasyonu işleminin morfolojiyi etkileyerek tabakaların katman sayısını azalttığı bilinmektedir. Bu nedenle silanlanmış BNNT'ler daha şeffaf görünmektedir [131]. XRD sonuçlarının desteklediği bu durum sırasıyla hBN ve BNNT'ye göre BNNT-VTS örneklerinde (002) ve (004) düzlemlerin büyüme olmuştur.

Bor nitrür yüksek güçte ultrasonikasyon ile işlem gördüğünde, etkili sonikasyon tabakaların kırılmasına veya katlanmasına neden olabilir. Bu durum, tabakaların birbiriyle kenarlarından çarpışması ve birbiri üzerinden kayarken ince katmanların ayrılması sırasında gerçekleşir. Ayrıca numune çözeltisinde silan birleştirme ajanlarının varlığı, tabakaların ultrasonikasyondan önce ve sonra etkileşme biçiminde, tabakaların daha fazla katmanlarına ayrılmasını sağlamada önemli bir rol oynadığı görülmektedir (Şekil 4.10-4.11) [131]. Bu bulgular, silan modifikasyonunun tabaka morfolojisini değiştirerek, tabakaların sayısını azalttığını göstermektedir.





Şekil 4.10. Silanlanmış BN nanotabakaların TEM görüntüsü



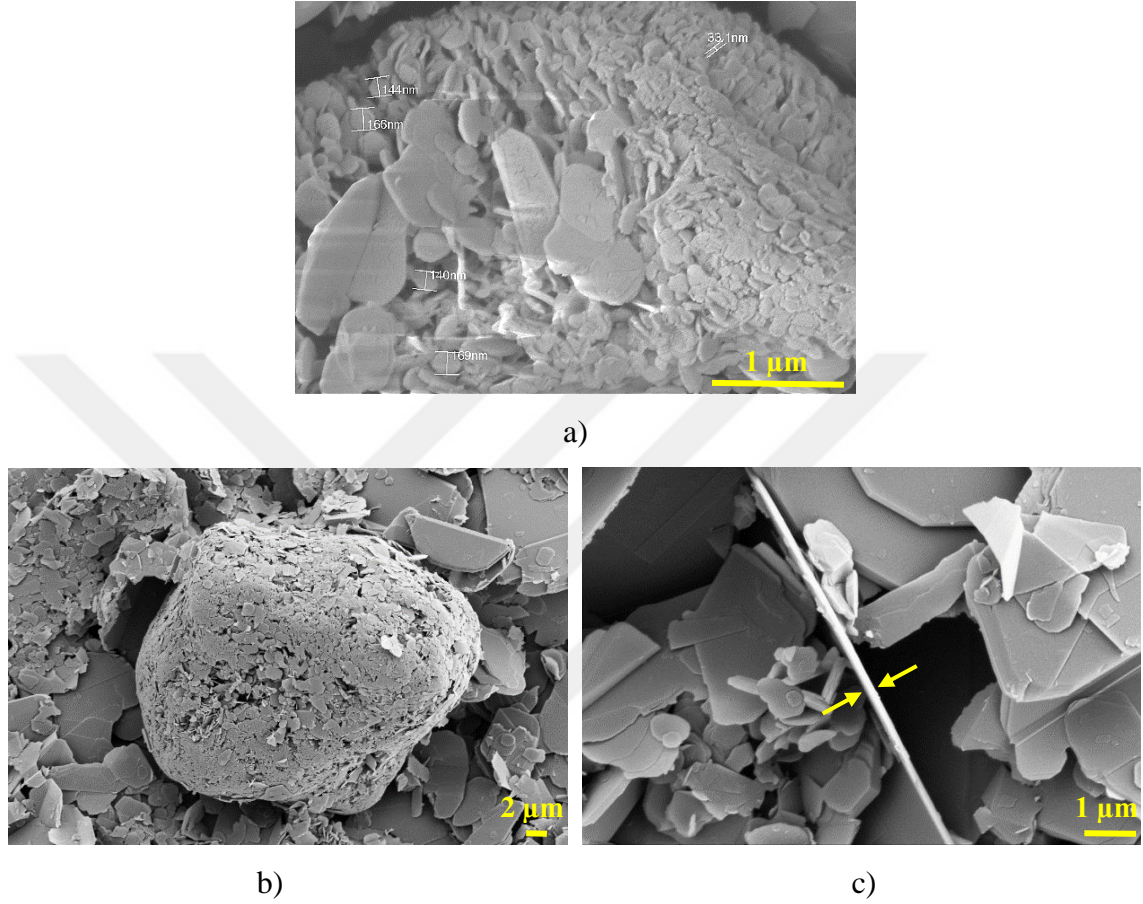
Şekil 4.11. Silanlanmış BN nanotabakaların katlanmış ve kırık kenarlarının TEM görüntüsü

#### 4.2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

BN nanotabakaların (BNNT) SEM görüntüleri Şekil 4.12’te verilmiştir. Mikro yapılı hBN’den dimetilformaid (DMF) ortamında ultra sonikasyon yöntemiyle BN nanotabakaların ayrılması işleminin başarıyla gerçekleştiğini ve şeffaf, geniş yüzeyli altıgen yapıları nanotabakaların elde edildiği görülmektedir. BNNT’lerin boyutu 150 ila 170 nm arasındadır (Şekil 4.12.a). BNNT, polimerlere katkı olarak kullanılması açısından plakaların geniş yüzeyli olması önemlidir. BNNT’lerin mümkün olduğunca az katmanla elde edilmesi de kesinlikle önemlidir. Plakalar büyüdükçe ve katman sayısı azaldıkça, içine gömülmüş oldukları polimerlerde daha iyi termal iletkenlik elde edildiği yapılan çalışmalarda görülmüştür [131]. BNNT ile yapılan işlemlerdeki fizikokimyasal koşullar (sıcaklık, basınç, çözücü bileşimi ve konsantrasyonu) aglomere derecesini etkiler [145]. BNNT çok hızlı aglomere olmaya eğilimli olduğundan DMF’i ortamdaki uzaklaştırma



sırasında kurutma işlemi etüvde yapılırsa tabakalar topaklanarak birleşmektedir (Şekil 4.12.a,b). Kurutma işlemi nanotabakaların yüzey büyüklüğünü ve tek tabakalı halini koruyabilmesi için liyofilizatörde yapılmıştır (Şekil 4.12.c).

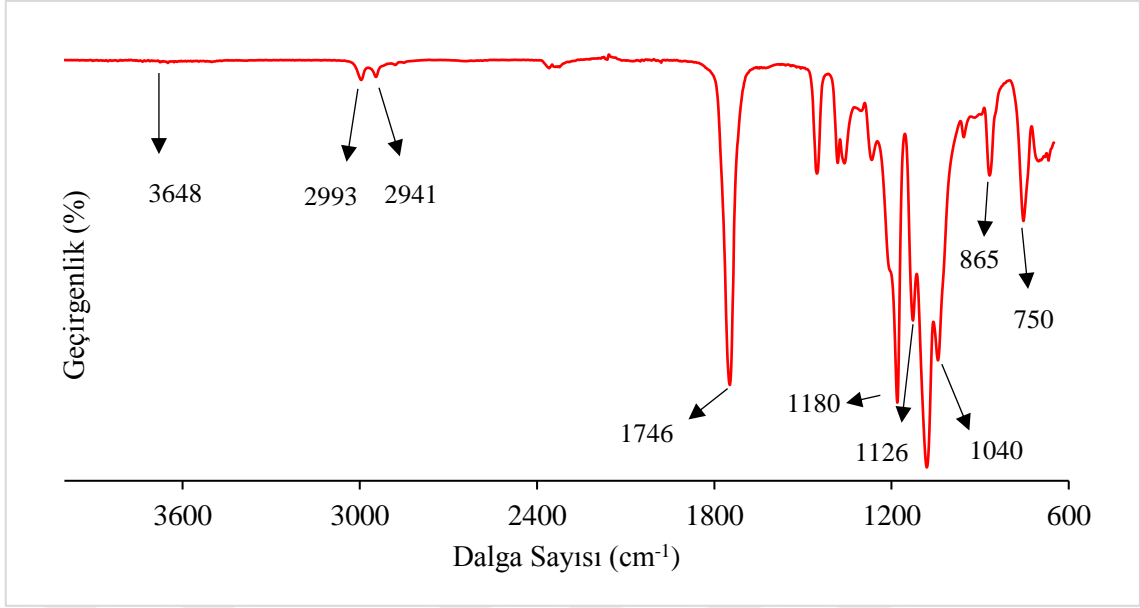


Şekil 4.12. BN nanotabakaların SEM görüntüsü a) BNNT(30KX), b) Aglomere BNNT'ler (5KX), c) BNNT (26KX)

### 4.3. Poli(laktik asit) (PLA) ve Kompozitlerinin Karakterizasyonu

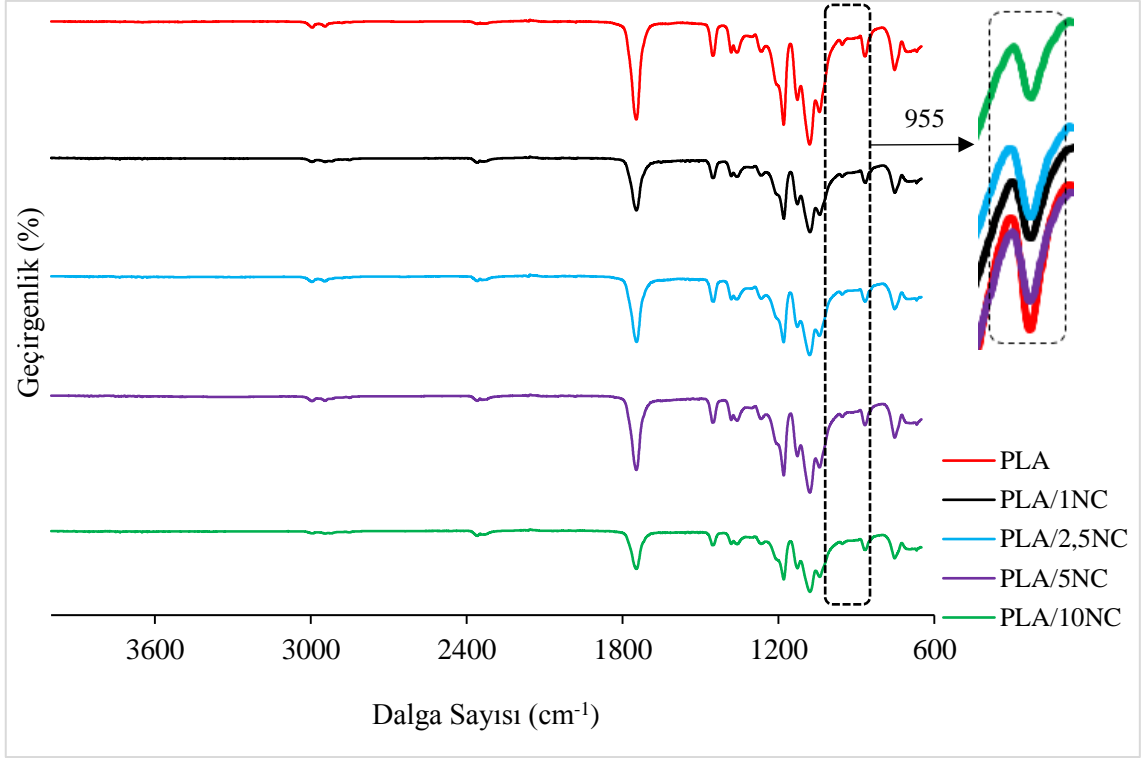
#### 4.3.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın spektrometresi (FTIR)

Saf PLA film için yapılan FTIR analizinde, PLA spektrumu (Şekil 4.13), C=O overtone gerilmesini  $3648\text{ cm}^{-1}$ 'de gösterir [146]. Karbonil grubu gerilmesinden dolayı  $1746\text{ cm}^{-1}$ 'de güçlü bir pik olan C=O gerilmesi görülür [147].  $1746\text{ cm}^{-1}$ 'deki C=O ve  $1126\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$ 'deki O-C=O bağları ester bağlarının karakteristik pikleridir.  $2993\text{ cm}^{-1}$  ve  $2941\text{ cm}^{-1}$  'de  $\text{CH}_3$  gerilmeleri vardır [146].  $1180\text{ cm}^{-1}$ 'deki (C-O-C) grubu asimetrik gerilmeleri gözlenmiştir. Ayrıca, PLA'nın amorf ve kristalin fazlarının  $865\text{ cm}^{-1}$  ve  $750\text{ cm}^{-1}$ 'deki (-C-C-) gerilmeleri gözlenmiştir [148].



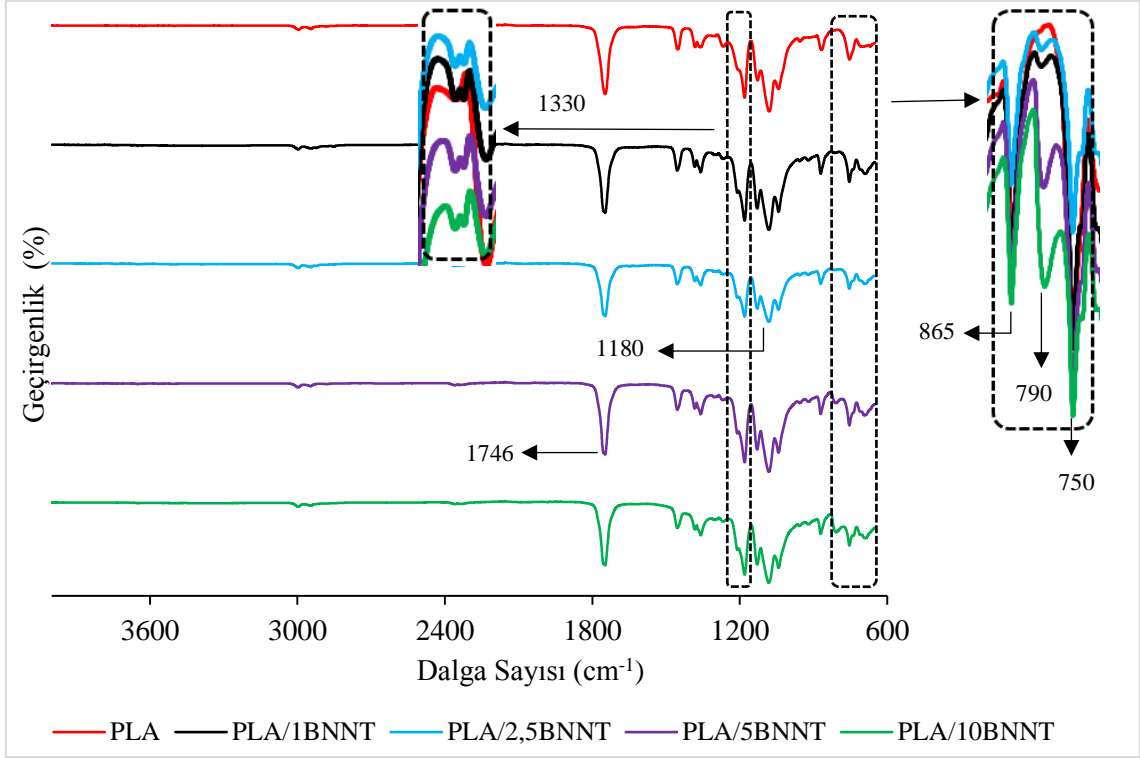
Şekil 4.13. Saf PLA filmin FTIR spektrumu

PLA/NC filmlerindeki NC varlığını doğrulamak ve etkileşimlerini değerlendirmek için FTIR analizi yapılmıştır (Şekil 4.14).  $955\text{ cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon bandı PLA/NC kompozitlerinin karakteristik pikidir. Bu durum mevcut amorf yapılarını göstermektedir. Amorf fazın  $955\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik şiddetindeki azalma, NC içeriği arttıkça kristallik derecesinin arttığını göstermektedir.



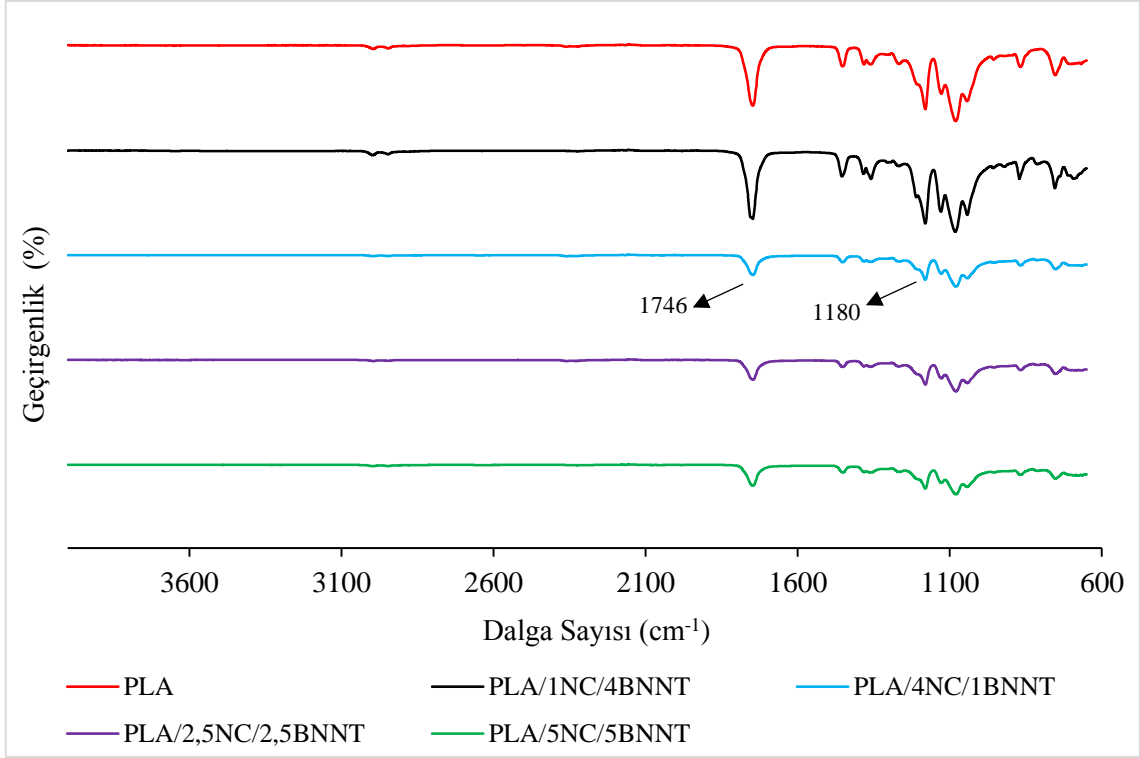
**Şekil 4.14.** PLA/NC filmlerin FTIR spektrumu

BNNT katkıli filmlerin FTIR spektrumları Şekil 4.15'te verilmiştir. BNNT'nin karakteristik pikleri olan, düzlem içi B-N gerilme titreşimini  $1330\text{ cm}^{-1}$  bandı ve düzlem dışı B-N-B bükülme titreşimini gösteren  $790\text{ cm}^{-1}$  bandı gözlenmiştir [139]. PLA içerisine eklenen BNNT,  $1746\text{ cm}^{-1}$ 'deki karbonil grubu (C=O) ve  $1180\text{ cm}^{-1}$ 'deki (C-O-C) grubu asimetrik gerilmelerinin şiddetlerinde azalmaya neden olmuştur. PLA'nın amorf ve kristalin fazlarının  $865\text{ cm}^{-1}$  ve  $750\text{ cm}^{-1}$ 'deki (-C-C-) gerilmeleri gözlenmiştir [148].



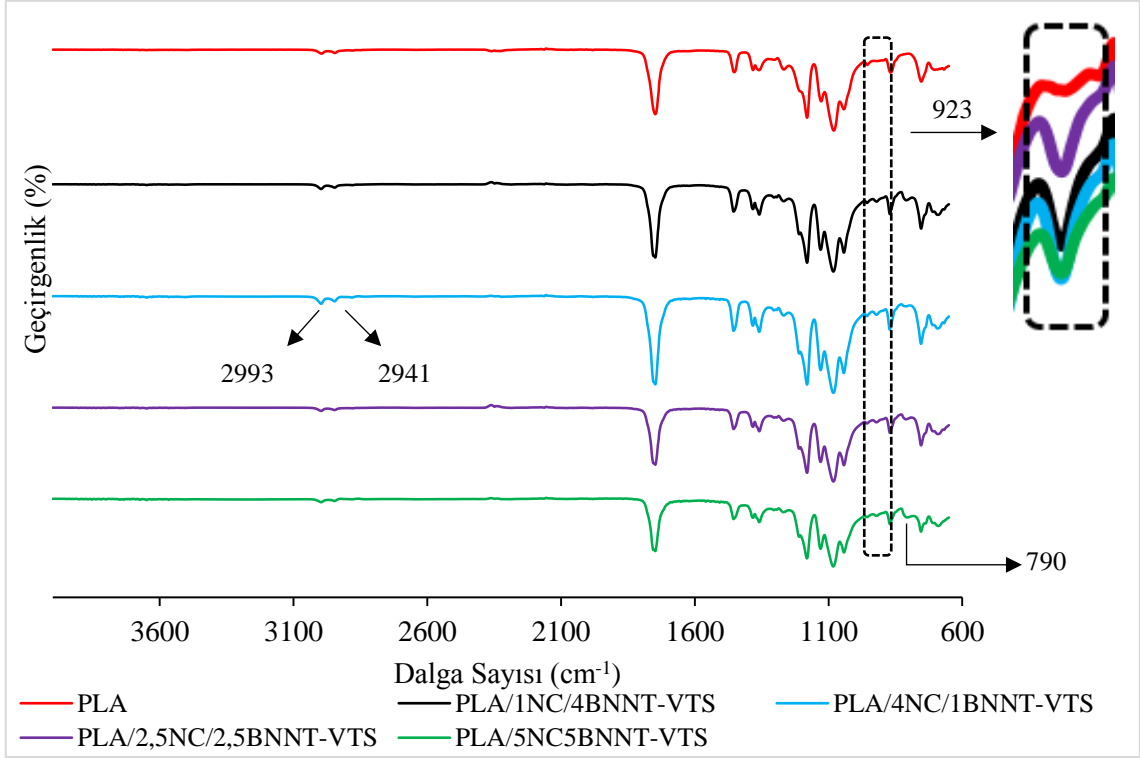
Şekil 4.15. PLA/BNNT filmlerin FTIR spektrumu

NC ve BNNT katkılı polimer kompozit filmlerin FTIR spektrumları (Şekil 4.16) incelendiğinde, diğer grafiklerde de belirtildiği gibi  $1746\text{ cm}^{-1}$ 'deki karbonil grubu (C=O) ve  $1180\text{ cm}^{-1}$ 'deki (C-O-C) grubu asimetrik gerilmelerinin şiddetleri düşmüştür [148]. BNNT'nin karakteristik pikleri olan,  $1330\text{ cm}^{-1}$  bandı düzlem içi B-N gerilme titreşimi ve  $790\text{ cm}^{-1}$  bandı düzlem dışı B-N-B bükülme titreşimini göstermektedir [139].



Şekil 4.16. PLA/NC/BNNT filmlerin FTIR spektrumu

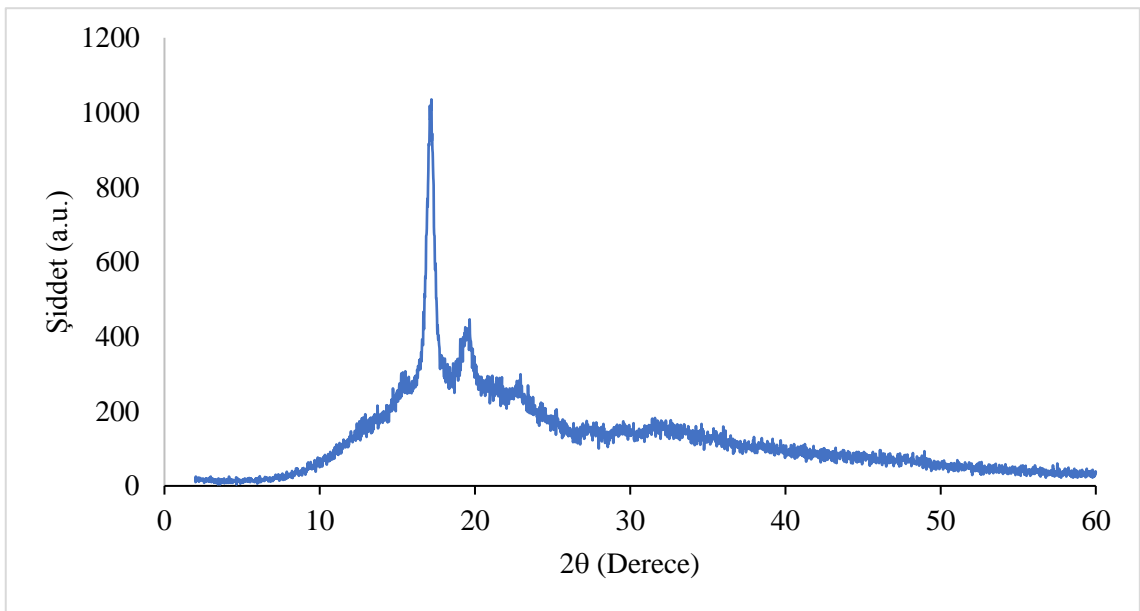
NC ve BNNT-VTS katkıli polimer kompozit filmlerin FTIR spektrumları (Şekil 4.17) incelendiğinde, BNNT-VTS reaksiyonundan dolayı, CH<sub>2</sub> nin asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri 2993 cm<sup>-1</sup> ve 2941 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. PLA'nın aynı gerilme bandında 2993 cm<sup>-1</sup> ve 2941 cm<sup>-1</sup> 'de CH<sub>3</sub> gerilmeleri de gözlenmiştir [146]. B-O-Si bağı, 923 cm<sup>-1</sup>'de VTS'nin metoksi grubu ile BNNT'nin OH grupları arasındaki reaksiyonu sonucudur.



Şekil 4.17. PLA/NC/BNNT-VTS filmlerin FTIR spektrumları

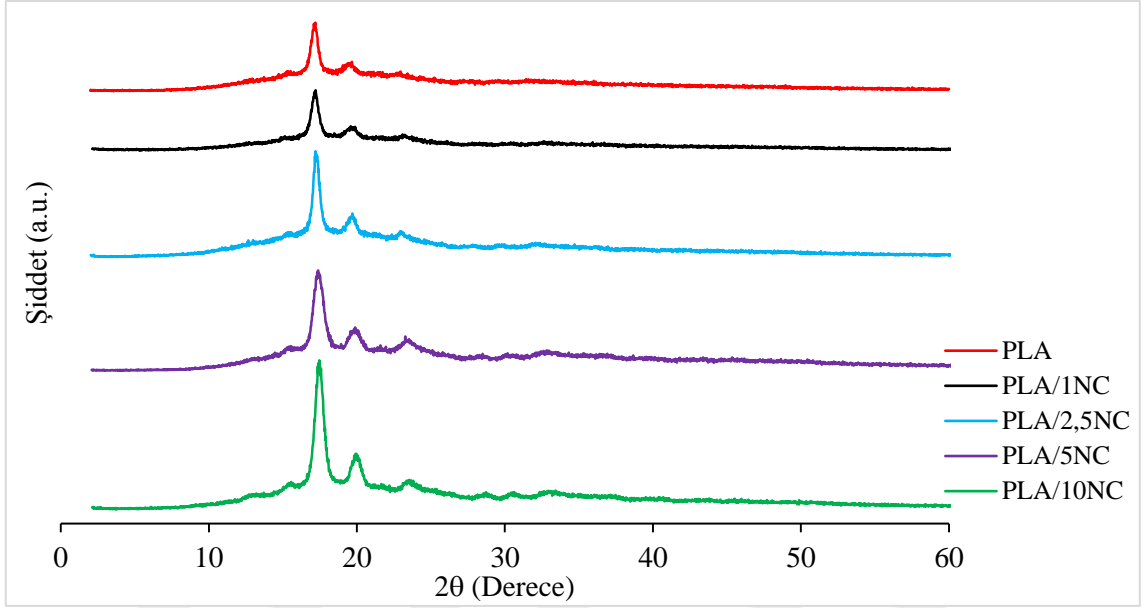
#### 4.3.2. X-ışını difraksiyonu (XRD)

Saf PLA film için yapılan XRD analizinde, (Şekil 4.18),  $17,2^\circ$ 'deki keskin pik PLA'nın karakteristik piki olup yarı kristalin yapısını göstermektedir [149].



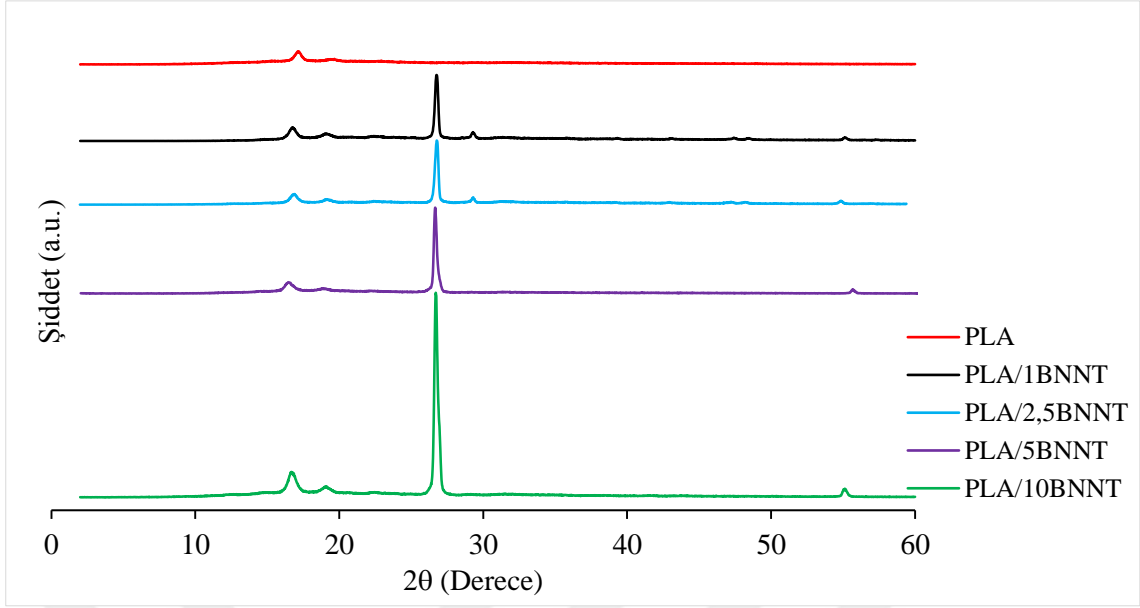
Şekil 4.18. Saf PLA filmin XRD spektrumu

Nanoselüloz ile hazırlanan numunelerde (Şekil 4.19) PLA yarı kristalin yapısını gösteren pik şiddeti  $17,2^\circ$ de gözlenmiştir. Nanoselülozun karakteristik pikleri (110), (200) düzlemlerinde,  $2\theta = 16,3^\circ$  ve  $22,6^\circ$ de gözlenmiştir.  $2\theta = 22,6^\circ$ deki Kristallik derecesindeki artış NC içeriğinden kaynaklanmaktadır [78].



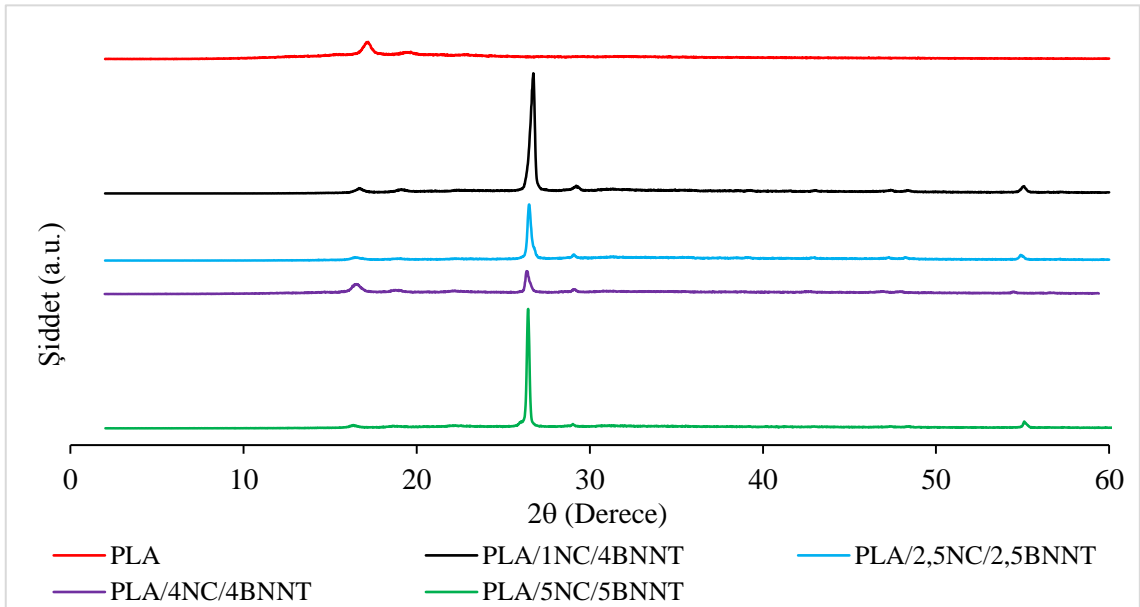
Şekil 4.19. PLA/NC filmlerin XRD spektrumları

Bor nitrür nanotabaka (BNNT) içeren PLA kompozitlerin XRD spektrumları Şekil 4.20’de verilmiştir. PLA ve kompozitlerin (110)/(200) ve (203) düzlemlerindeki saf PLA’ya ait  $2\theta = 17,2^\circ$  ve  $19^\circ$  açılarındaki pikleri görülmüştür. BNNT ilavesinin PLA’nın kristal yapısını önemli ölçüde değiştirdiği net olarak görülmektedir. Kompozit içeriğinde BNNT’nin çok katmanlı tabaka yapısının (002) düzleminde,  $2\theta = 26,9^\circ$ deki şiddetli piki ve (004) düzleminde yer alan  $55,4^\circ$ deki piki görülmektedir [150].



Şekil 4.20. PLA/BNNT filmlerin XRD spektrumları

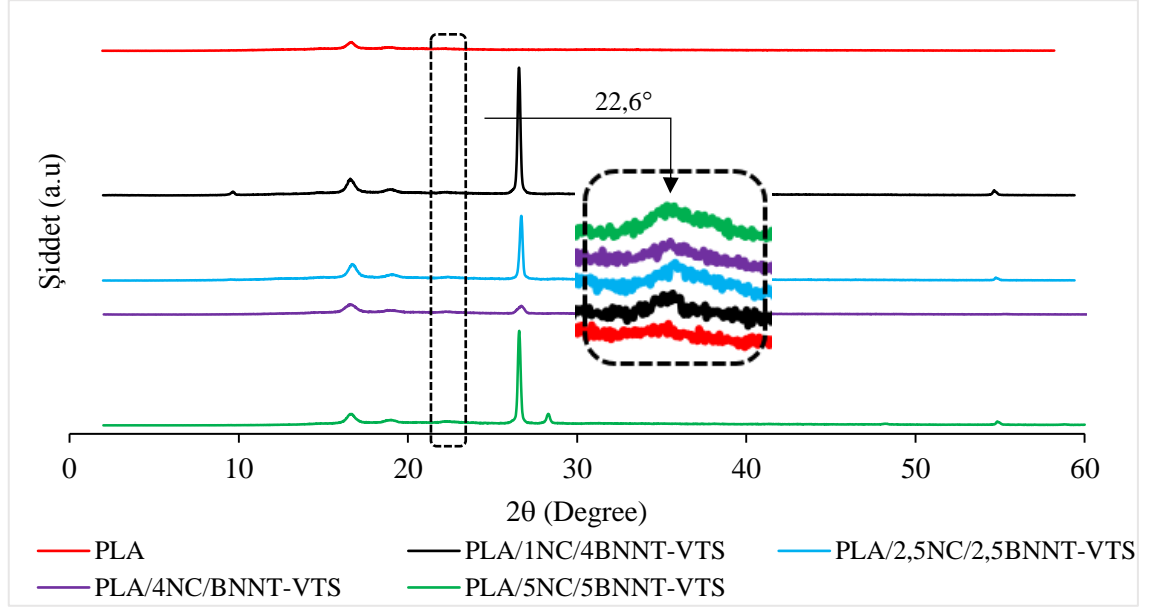
Nanoselüloz ve bor nitrür nanotabaka katkılı kompozitlerin XRD spektrumları (Şekil 4.21) incelendiğinde, BNNT'nin (002) düzleminde,  $2\theta = 26,9^\circ$ 'deki şiddetli piki ve (004) düzleminde yer alan  $55,4^\circ$ 'deki piki gözlenmektedir. NC içeriği kompozit filmlerde gözle görülür bir pik oluşumu göstermemiştir [1].



Şekil 4.21. PLA/NC/BNNT filmlerin XRD spektrumları



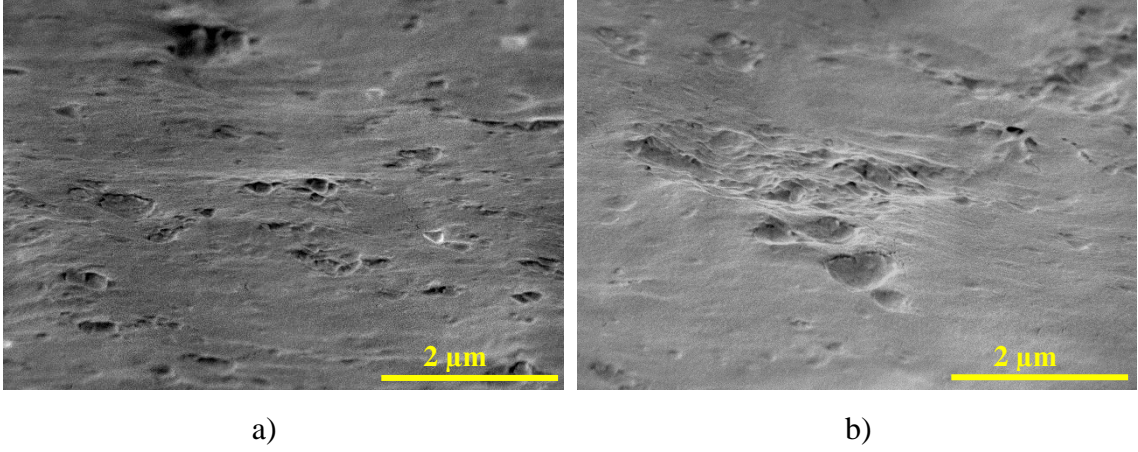
Nanoselüloz ve modifiye edilmiş BNNT katkılı kompozit filmlerin XRD spektrumlarını (Şekil 4.22) incelediğimizde, BNNT'nin (002) düzleminde  $2\theta=26,9^\circ$ 'deki ve (004) düzleminde yer alan  $55,4^\circ$ 'deki piki ve NC'nin (200) düzleminde  $2\theta=22,6^\circ$  deki piki gözlenmektedir. Silan etkisiyle arayüzey etkileşimi daha iyi hale gelerek pik şiddetlerinde büyüme olmuştur [1, 78, 150].



Şekil 4.22. PLA/NC/BNNT-VTS filmlerin XRD spektrumları

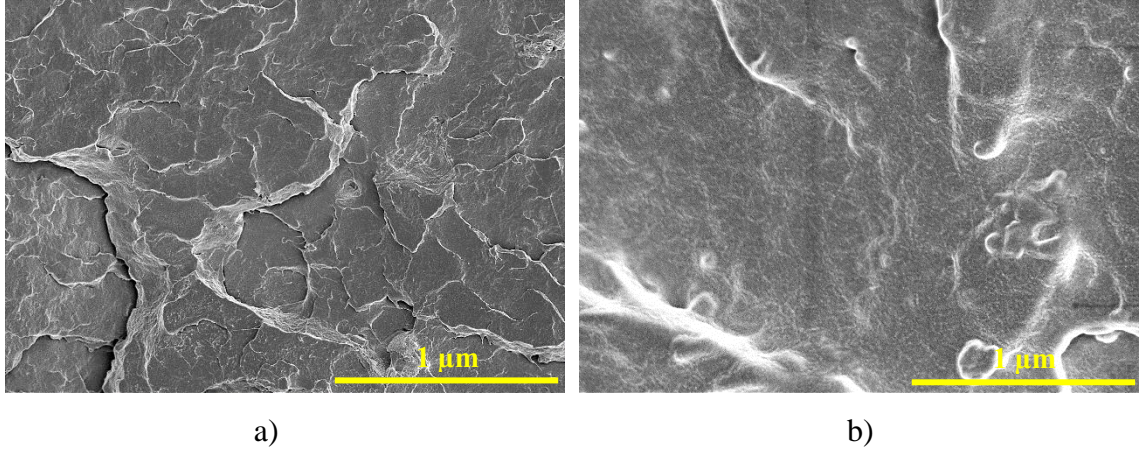
#### 4.3.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

PLA ve nanokompozitlerinin çekme testi sonrası kırık yüzeylerinin SEM görüntüleri Şekil 4.23-4.27'de verilmiştir. Numunelerde oluşan arayüzey etkileşimini daha iyi gözlemleyebilmek amacıyla çekme testi uygulanan filmlerin kopma yüzeylerinden görüntüler alınmıştır. Şekil 4.23'de PLA'nın kırılma yapısı sonucu meydana gelen kopma yüzeyi görüntülenmiştir [151]. Saf PLA'nın pürüzlü ve tek fazlı bir yapıya sahip olduğu görülmüştür.



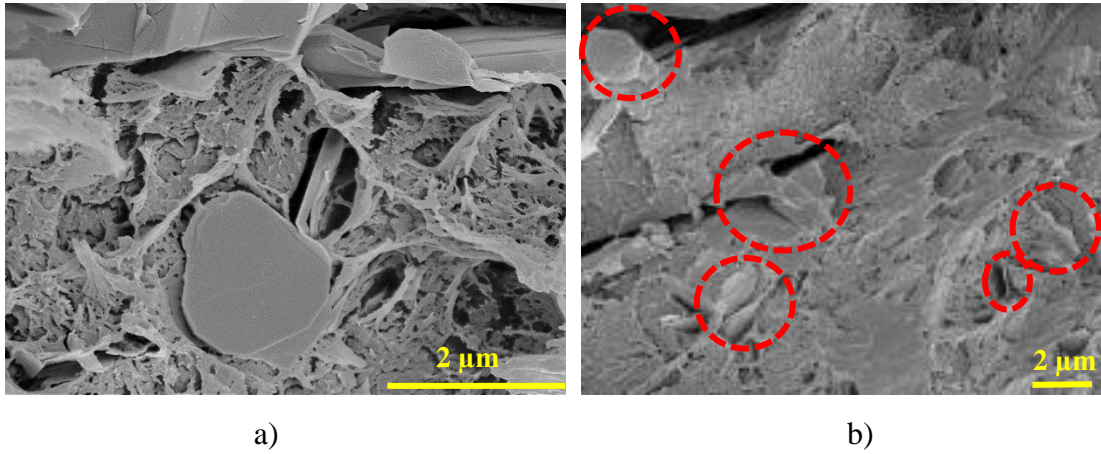
Şekil 4.23. PLA filmi SEM görüntüleri a) Saf PLA (5KX), b) Saf PLA (20KX)

Kopma yüzeyinden alınan görüntülerde nanoselülozun PLA içerisinde dağılımı incelenmiştir. Saf PLA yüzeyi ile karşılaştırıldığında nanoselülozun uzun ve ince yapısıyla ağ oluşturarak yüzeye yayıldığı gözlenmiştir (Şekil 4.24.b). Nanoselülozların PLA matrisine katılmasındaki en büyük zorluk, nanopartiküllerin matris içinde iyi bir şekilde dağılmasını sağlamak olmuştur. Nanoselülozun hidrofilik doğası, PLA gibi hidrofobik matriste veya yaygın polar olmayan çözücülerde iyi dağılmamasına neden olur ve bu nedenle nanoselüloz parçacıkları PLA içerisinde aglomere olur. Aynı zamanda nanoselülozun kurutulması sırasında yüzeylerinde bulunan çok sayıda hidroksil grubu yoluyla kurulan güçlü hidrojen bağlarının bir sonucu olarak NC'lerin geri dönüşümsüz aglomerasyonu meydana gelebilir [152]. Çalışmada olası aglomere yapıların oluşumunu engellemek için NC süspansiyonu liyofilizatörde kurutulmuştur. Ayrıca, NC'nin matris içerisinde homojen dağılımını sağlayabilmek için, kompozit çözeltisi hazırlanmasından önce nanoselüloz partiküllerinin yaklaşık 20-30 dk ultrasonikasyon ile dağıtıp çözülmüş PLA süspansiyonuna eklenmesiyle aglomerasyonu engellenmeye çalışılmıştır.



**Şekil 4.24.** PLA/10NC filmi SEM görüntüleri a) PLA/10NC (2KX), b) PLA/10NC (20KX)

PLA/10BNNT filminin SEM görüntüleri Şekil 4.25'te verilmiştir. Şekil 4.25.a'da bor nitürün geniş yüzey alanı ve boşluklu yapı dikkat çekmektedir. Kompozit içerisindeki bu boşlukların varlığı düşük mekanik özellikler göstermesine neden olmaktadır [153]. PLA matrisinde boşlukların varlığı düşük arayüzey bağlarını göstermektedir [35]. Bu durum çekme testi sonuçlarına da yansımıştır.



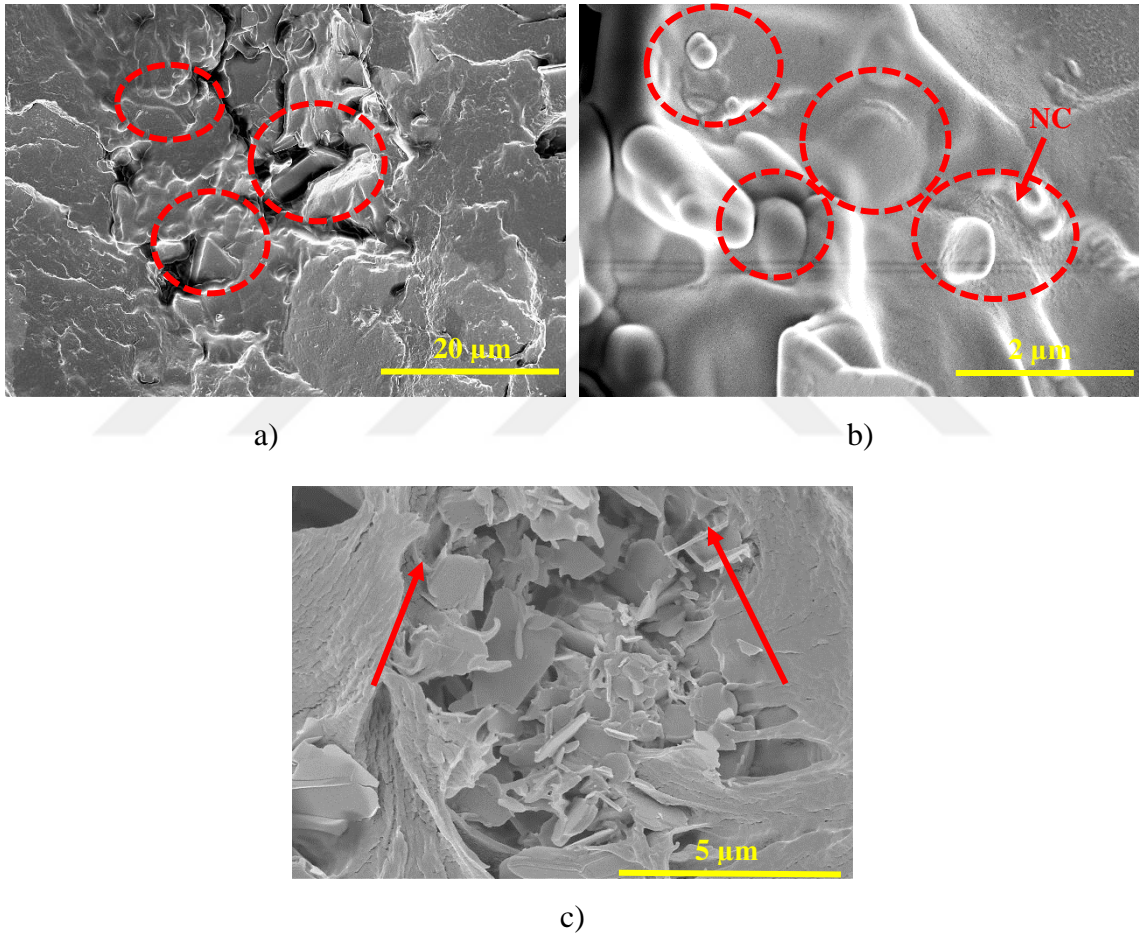
**Şekil 4.25.** PLA/10BNNT filmi SEM görüntüleri a) PLA/10BNNT (20KX), b) PLA/10BNNT (20KX)

PLA/NC/BNNT kompozit filmlerin SEM görüntüleri Şekil 4.26'da verilmiştir. Şekil 4.26.a ve b'de ağırlıkça %1 BNNT içeriğinin PLA matrisinde gömülü olduğu ve etrafının nanoselüloz yapısıyla örtüldüğü gözlenmiştir. Az oranda BNNT içeren kompozitlerde BNNT'nin matris içinde iyi dağılım sağlayarak nanoselülozla daha iyi etkileşimde olduğu görülmüştür. Şekil 4.26.c'ye bakıldığında PLA/5NC/5BNNT kompozitinde, BNNT'nin ve NC'nin birbiriyle çok iyi etkileşimde olmadığı kompozitin



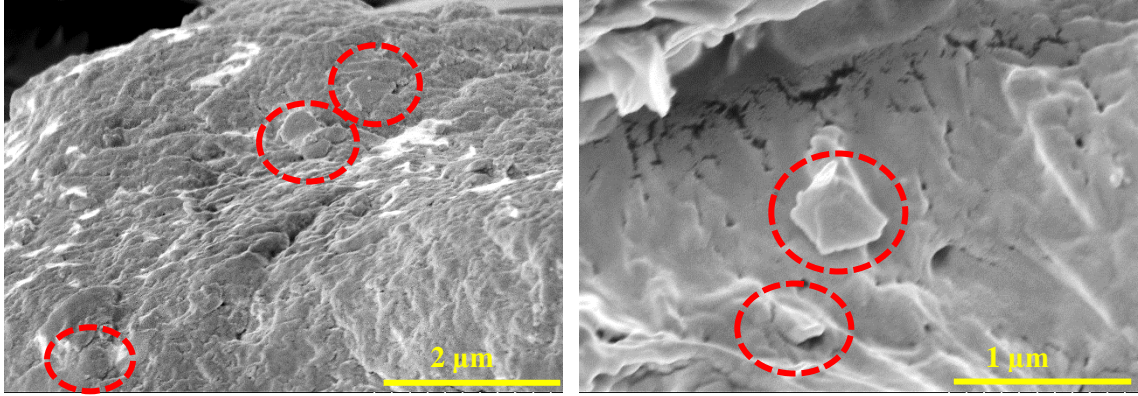
kopma yüzeyinde yığın halinde buldukları gözlenmiştir. Çekme testinde kopma sürecinde filmin uzamasından kaynaklı BNNT ve NC'nin ok boyunca çekme dayanımı gösterdiği görülmüştür [154]. Ayrıca, ultrasonikasyon işleminde kırılan BNNT'ler kompozitin kopma yüzeyinde çok net gözlenmiştir.

1D NC ile 2D BNNT yapıya yapışmak yerine düzlemsel ağı korumada etkilidirler. Genel olarak polimerler BN nanotabakalarının katmanlı düzgün dağılımına izin vermez. Ancak kompozite katılan nanoselüloz, bor nitrüre düzgün dağılım için olanak sağlar [103].



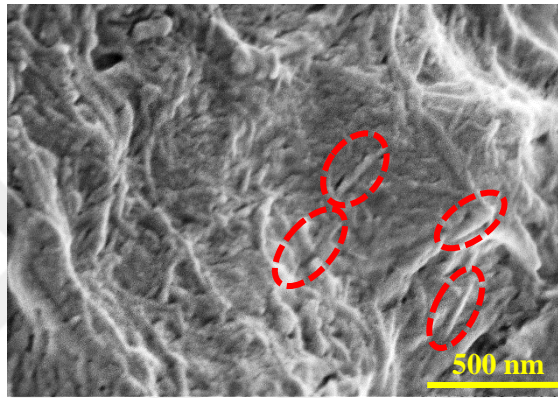
**Şekil 4.26.** PLA kompozit filmlerin SEM görüntüleri a) PLA/4NC/1BNNT (2KX), b) PLA/4NC/1BNNT (20KX), c) PLA/5NC/5BNNT (10KX)

PLA/NC/BNNT-VTS kompozit filmlerin SEM görüntüleri Şekil 4.27'de verilmiştir. Silan modifikasyonu sonrası BNNT'ler yarı saydam görünümdedir [131]. Silan modifikasyonu sonrası daha şeffaf görünen BNNT'ler matris içerisinde silansız kompozitlere göre daha iyi dağılım göstermiştir ve boşluklu yapı azalmıştır.



a)

b)



c)

**Şekil 4.27.** Silan modifiyeli PLA kompozit filmlerin SEM görüntüleri a) PLA/4NC/1BNNT-VTS (20KX), b) PLA/4NC/1BNNT-VTS (40KX), c) PLA/5NC/5BNNT-VTS (60KX)

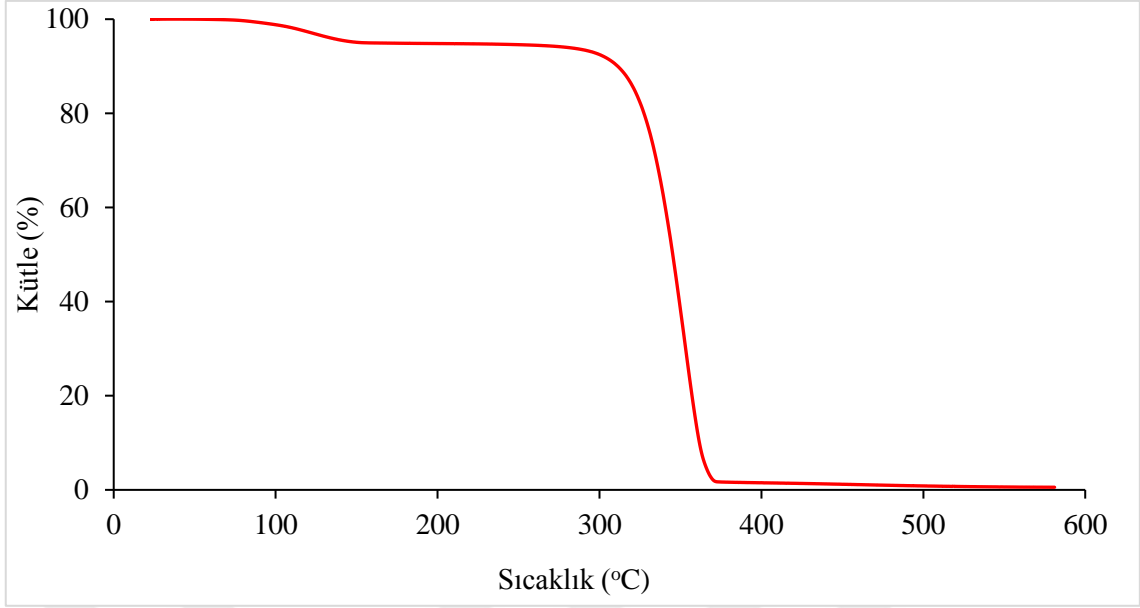
#### 4.3.4. Termal gravimetrik analiz (TGA)

Çizelge 4.1’de saf PLA ve kompozitler için ilk kütle kaybının görüldüğü sıcaklık ( $T_{\text{onset}}$ ) ve kütle kaybının maksimum olduğu sıcaklık ( $T_{\text{max}}$ ) sonuçları verilmiştir. PLA ve kompozitlerin termogramları, Şekil 4.28-4.37’de sunulmuştur.

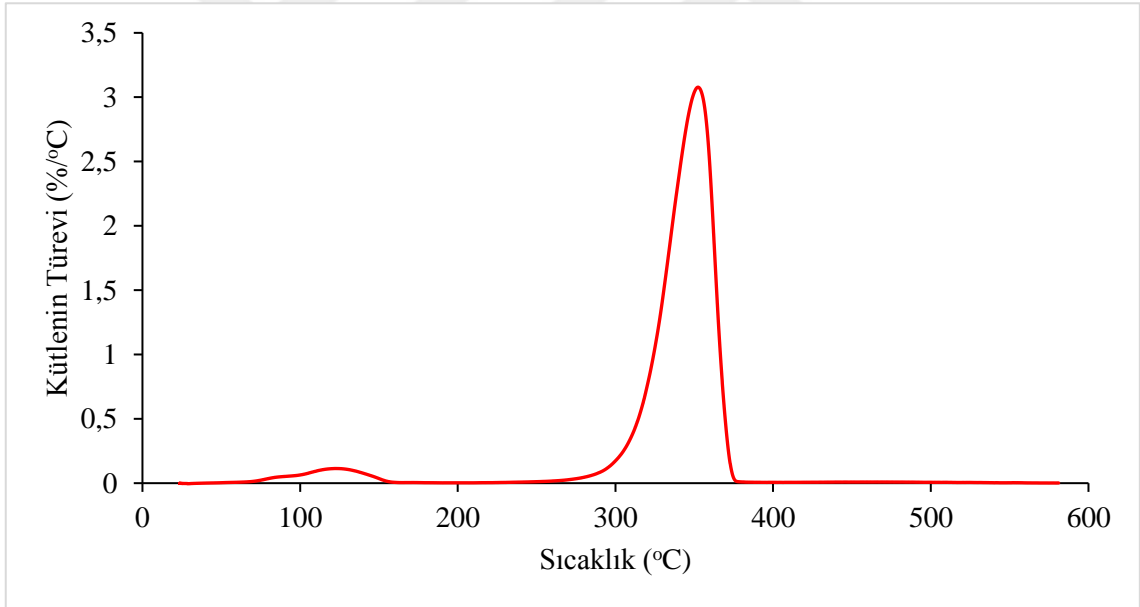
Çizelge 4.1. PLA ve PLA kompozit numunelerinin TGA verileri

Numune	$T_{\text{onset}}$ (°C)	$T_{\text{max}}$ (°C)
PLA	330	351
PLA/1NC	350	369
PLA/2,5NC	351	370
PLA/5NC	352	370
PLA/10NC	353	371
PLA/1BNNT	348	368
PLA/2,5BNNT	347	368
PLA/5BNNT	346	363
PLA/10BNNT	347	361
PLA/1NC/4BNNT	351	370
PLA/4NC/1BNNT	353	367
PLA/2,5NC/2,5BNNT	351	370
PLA/5NC/5BNNT	350	370
PLA/1NC/10BNNT	353	371
PLA/5NC/10BNNT	351	369
PLA/1NC/4BNNT-VTS	348	367
PLA/4NC/1BNNT-VTS	350	369
PLA/2,5NC/2,5BNNT-VTS	349	369
PLA/5NC/5BNNT-VTS	346	369

Döküm yöntemi ile hazırlanan saf PLA film kütlelerinde, film çözeltisinde bulunan çözücünün uçması ve fiziksel olarak zayıf, kimyasal olarak güçlü bağlı suyun buharlaşması nedeniyle 80 ila 150°C arasındaki ısıtma sırasında başlangıç ağırlıklarına göre yaklaşık %10 kütle kaybı olmuştur [1, 145]. PLA’nın termal bozunması esas olarak ester gruplarının hidrolizi ile ilişkilidir ve uç gruplar (-COOH) tarafından hızlandırılmıştır [155]. Poliesterlerin hidrolizi zincir uçlarında asidik ürünler (-COOH) üretebilir ve bu ürünler katalizör etkisi göstererek reaksiyonu daha da hızlandır (Şekil 4.28-4.29) [156].



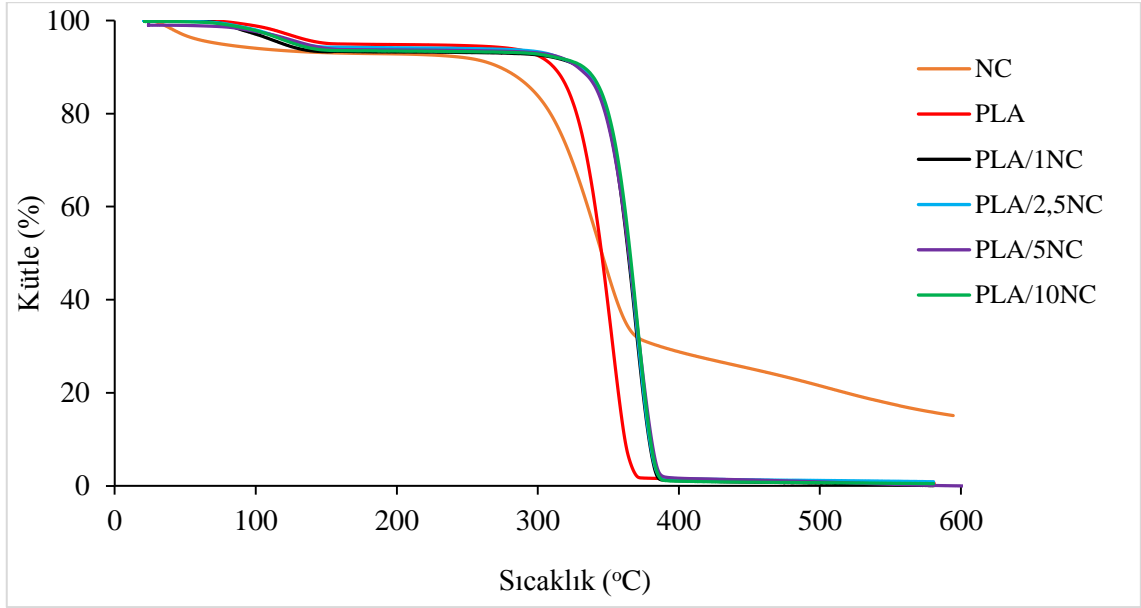
Şekil 4.28. Saf PLA numunesinin TGA termogramı



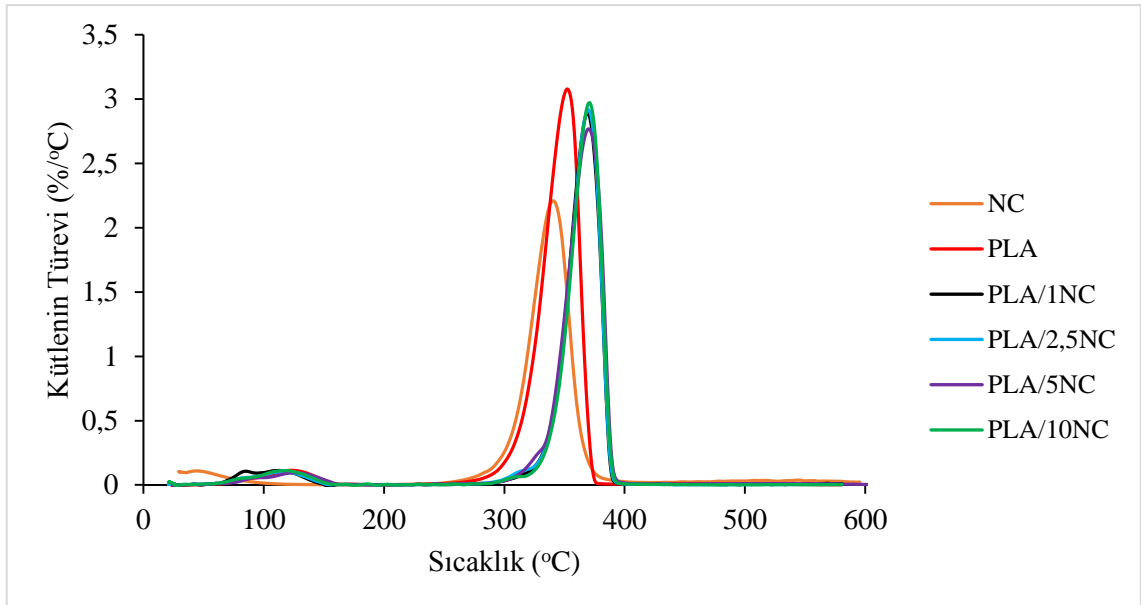
Şekil 4.29. Saf PLA numunesinin DTA termogramı

PLA üzerine NC ilave edildiğinde  $T_{onset}$  değerinde artmalar meydana gelmiştir (Şekil 4.30 ve 4.31). Bozunma, PLA ve NC'nin yüzeyinde absorbe olmuş fiziksel suyun 80-150°C'de uçmasıyla başlamaktadır. Selülozun bozunması yapısındaki asetaldehit, metanol, bütandiyon ve asetik asit dahil olmak üzere birçok yanıcı uçucu maddelerin serbest bırakılması ile yaklaşık 200°C'de başlar [85, 138]. Yaklaşık 287°C ve 367°C'deki kütle kayıpları ise selülozun asit hidrolizyle sülfonasyonundan kaynaklanmaktadır. Asit

hidroliziyle selülozun, koruyucu mumsu katmanı ve lignin tabakalarının parçalanması ve ortamdan uzaklaştırılmasının yanı sıra glikoz kalıntılarında sülfat gruplarının bağlanmasından kaynaklanmaktadır [138]. NC içeriğinin artışına paralel olarak termal kararlılığın artışı, nanoselülozun hidroksil grupları ile PLA matrisi arasındaki güçlü hidrojen bağının varlığını göstermektedir [84].



Şekil 4.30. PLA/NC numunelerinin TGA termogramları

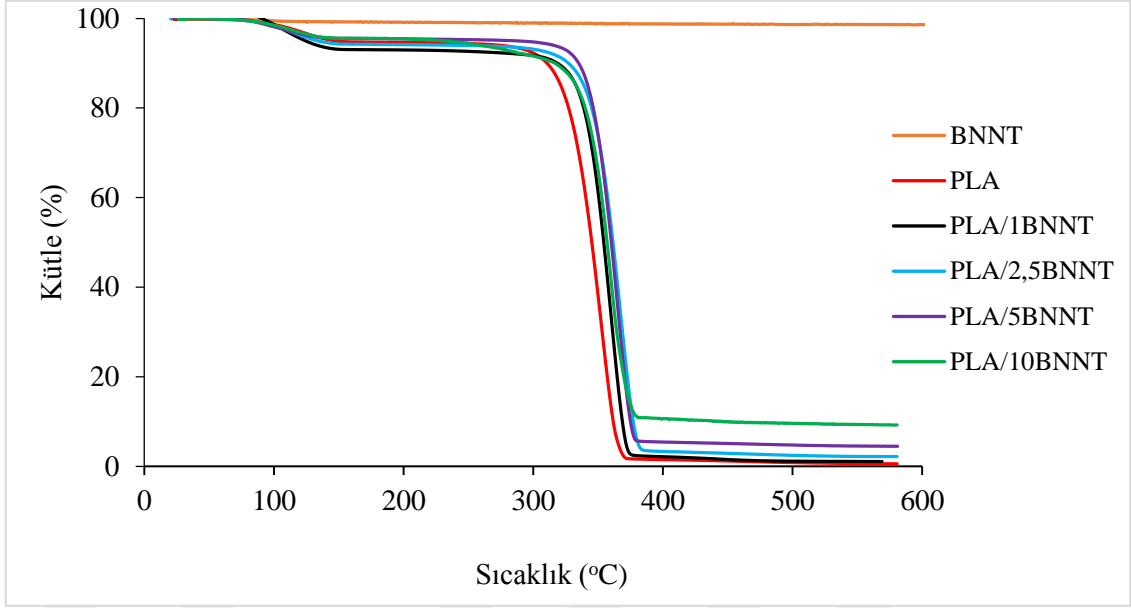


Şekil 4.31. PLA/NC numunelerinin DTA termogramları

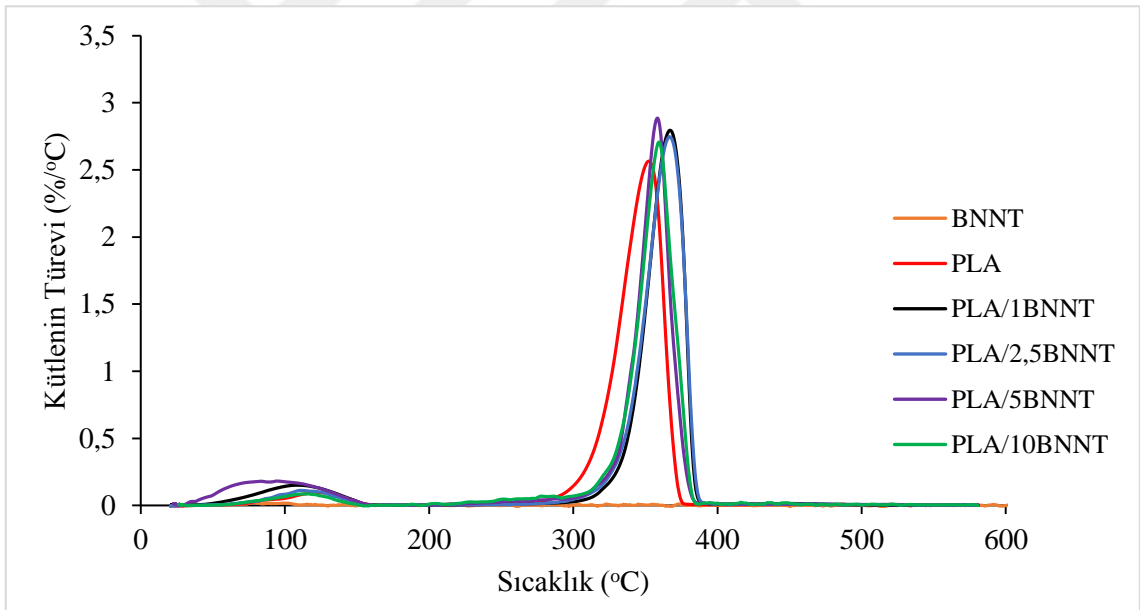


PLA üzerine BNNT ilave edildiğinde  $T_{onset}$  ve  $T_{max}$  değerinin de düşük oranda arttığı belirlenmiştir (Şekil 4.32-4.33). BNNT 750°C'ye kadara önemli bir kütle kaybı göstermez [131]. Bozunma, PLA ve BNNT'nin yüzeyinde absorbe olmuş fiziksel suyun uzaklaşmasıyla başlamaktadır. BNNT'nin termal olarak kararlılığı yüksek olduğundan bozunmadan kalan kütle miktarı oluşmuştur. PLA'nın zincir uçlarında, uçucu ürünlere parçalanmasını sağlayan serbest radikaller oluşur. Matrise BNNT eklenmesiyle serbest radikallerin bazıları dağılmış BNNT tarafından tutulur ve bu durum sonucunda PLA'nın bozunması gecikir. Ayrıca, nanokompozitlerin termal bozunması sırasında, iyi dağılmış BNNT'ler, nanokompozitlerin termal bozunmasını geciktiren, oksijenin difüzyonunu sınırlandıran engeller olarak işlev görür [150].

Bor nitrür, kompozitin bozunma sıcaklığını iki farklı mekanizma yoluyla etkilemektedir. İlk olarak, dolgu ağı kompozitin termal özelliklerini etkiler. Çünkü yüksek termal iletken bir ağ kompozitin iç katmanlarına ısı transferini hızlandırabilir ve kompozitin bozunma sıcaklığını düşürebilir. İkincisi, her bir BNNT üretilen ayrışma gazlarını aralarında tutarak, fononları başka yönlere dağıtır ve termal dengeye veya ısı konsantrasyonuna ulaşmak için ısıyı emerek iç polimer tabakalarını koruyan bir termal bariyer gibi davranabilir. Tüm numune ısı dengeye ulaşana kadar fononları başka yönlere dağıtabilir ve sonuçta olduğu gibi bazı iç tabakaları bozunmadan koruyabilir. Bunlar, kompozitin bozunmasında hafif bir gecikmeye neden olur [86]. Yapılan çalışmada bor nitrürün bozunmayı geciktirdiği bulunmuştur. Ancak artan BNNT içeriğinde yüksek termal iletkenlik sağlanırken bozunma azalmıştır.



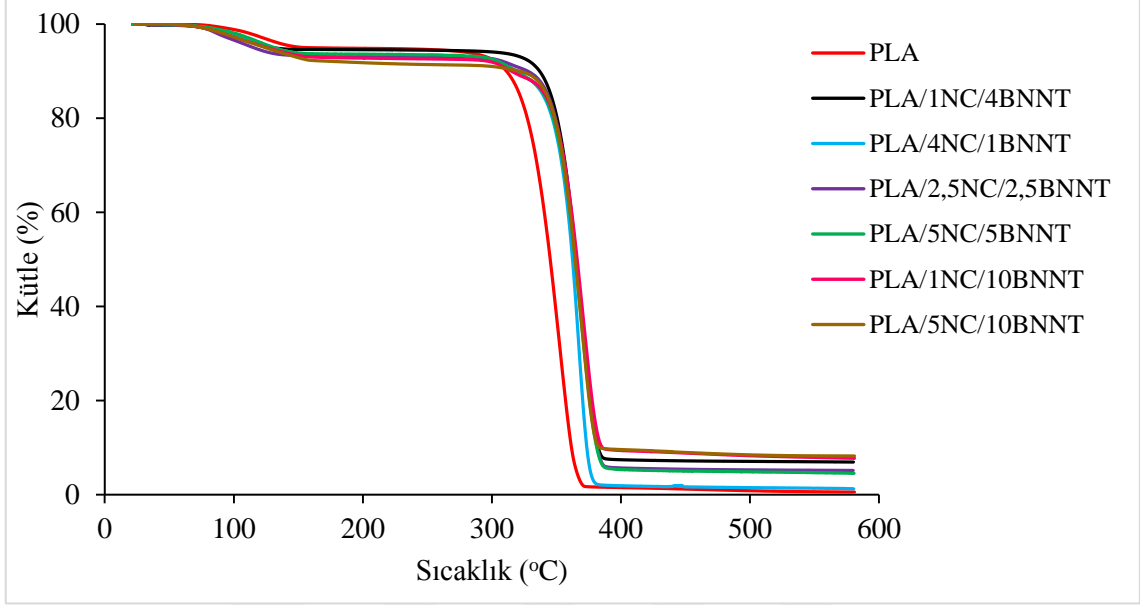
Şekil 4.32. PLA/BNNT numunelerinin TGA termogramları



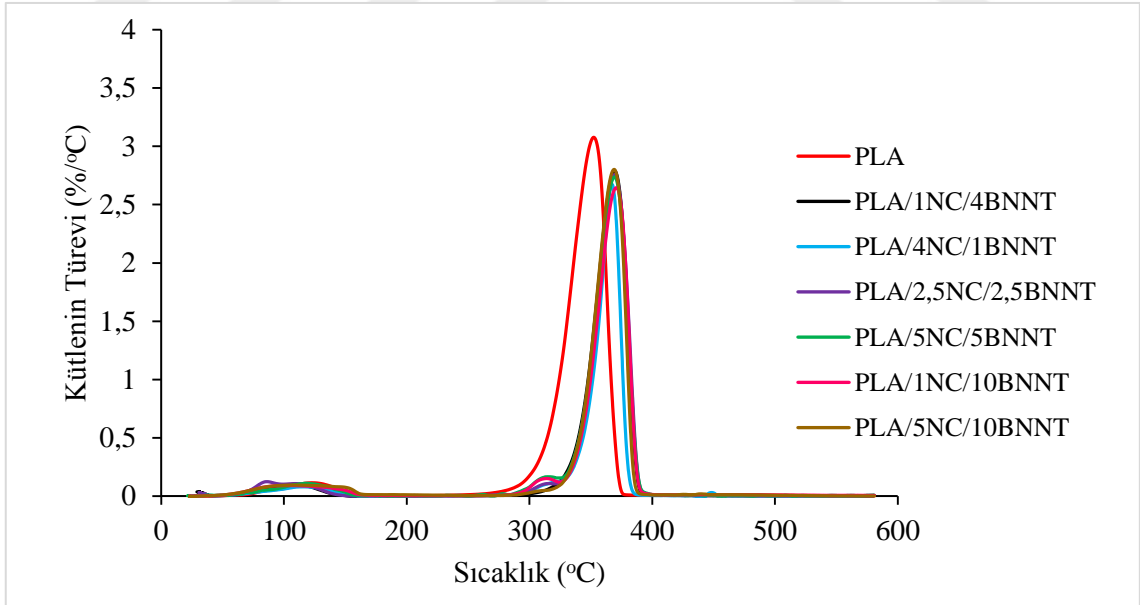
Şekil 4.33. PLA/BNNT numunelerinin DTA termogramları

Polimer matrise NC ve BNNT katkı maddelerinin eklenmesiyle termal kararlılık artmıştır (Şekil 4.34-4.35). Termal bozunmanın daha yüksek sıcaklıklara kayması, BNNT'nin yüksek ısı kapasitesinden, PLA ve NC/BNNT'lerin arayüzey etkileşiminden ve iyi dağılmış nano katkıların komşu PLA zincirlerinin termal bozunmasını sınırlandırmasından kaynaklanmaktadır [1, 157]. Nanoselüloz yaklaşık 287-335°C arasında kütle kaybı göstermiştir ve bu sıcaklık üzerinde kararlı yapı sergilemiştir. BN

nanotabakaların kararlı yapısı ve 750°C'ye kadar kütle kaybı göstermemesi nedeniyle hazırlanan kompozit numunelerin termal kararlığında artış olmuştur.



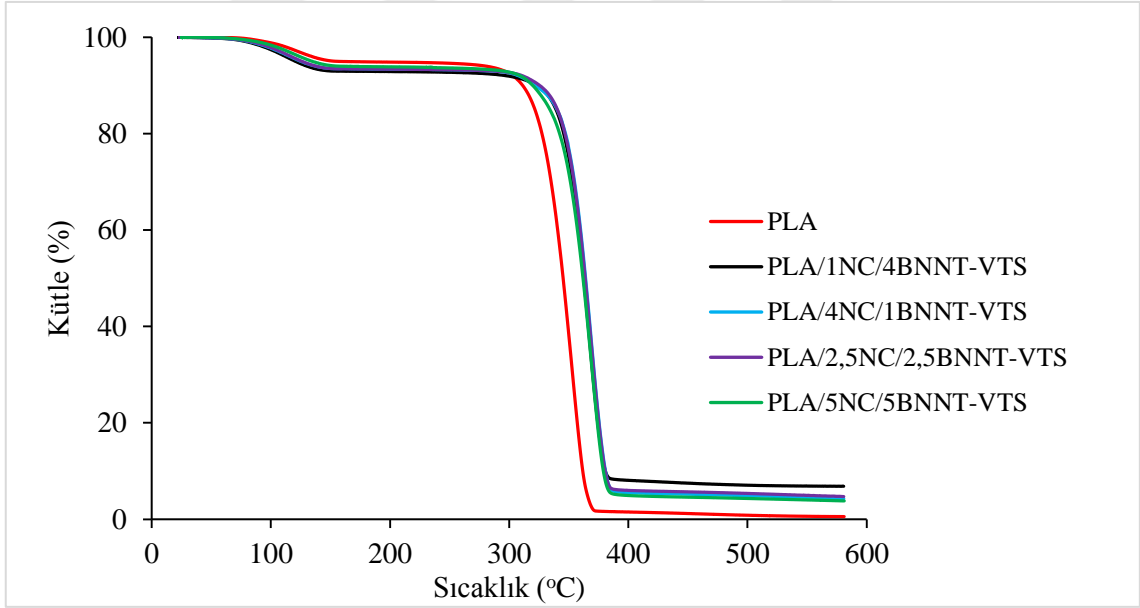
Şekil 4.34. PLA/NC/BNNT numunelerinin TGA termogramları



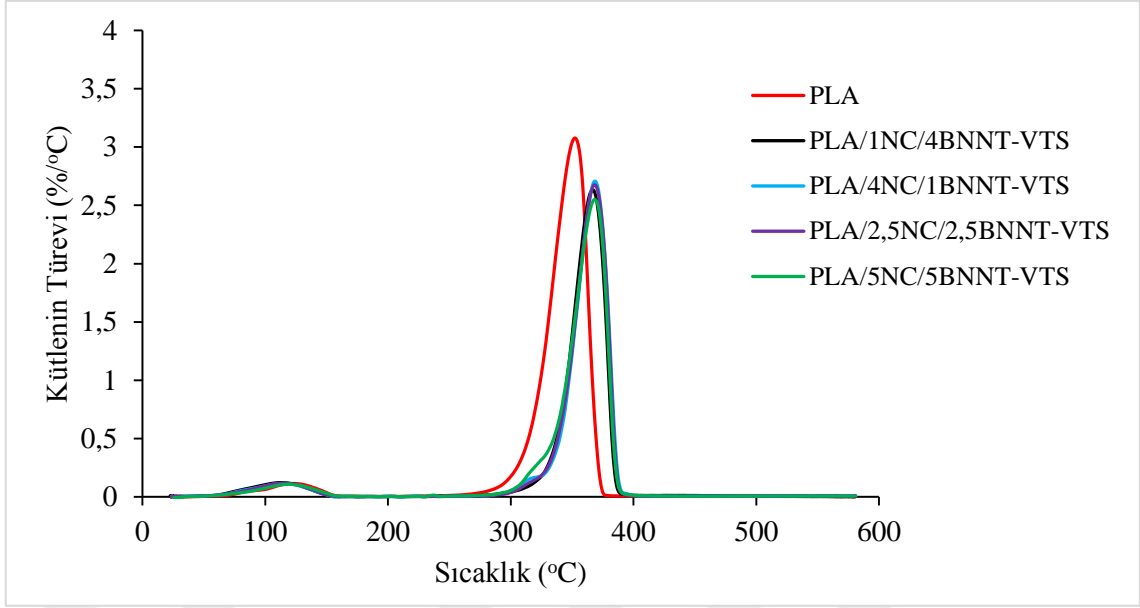
Şekil 4.35. PLA/NC/BNNT numunelerinin DTA termogramları

Polimer matrise NC ve BNNT-VTS katkı maddelerinin eklenmesiyle (Şekil 4.36-4.37), bütün polimer kompozitlerde de görüldüğü ilk kütle kaybı 100-150°C arasında

suyun ortamdan uzaklaşmasıyla gerçekleşmiştir. 200°C civarında pikte etkisini gösteremeyen ikinci kütle kaybı, BNNT'nin, sodyum hidroksitle (NaOH) oksidasyondan eklenen hidroksil gruplarının uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 500 °C'de kimyasal olarak bağlanmış silan moleküllerinin piroliziyle kütle kaybı, silan miktarı az olduğu için görülmemektedir. Analiz sırasında 600°C'ye kadar çıkıldığında, silansız kompozitlerdeki kütle kaybı PLA/4NC/1BNNT ve PLA/5NC/5BNNT için sırasıyla %98,8 ve %95,5 iken silan modifikasyon sonrası PLA/4NC/1BNNT-VTS ve PLA/5NC/5BNNT-VTS için sırasıyla %99,0 ve %96,2 ölçülmüştür. Silan modifiyeli kompozitlerin kütle kaybı daha yüksek sıcaklıklarda kütle kaybı gösteren silanlanmamış BNNT katkılı filmlere göre daha fazladır, bunun sebebi de BNNT üzerine kondanse olmuş silan molekülleridir. Silan molekülleri BNNT yüzeyine kovalent bağlarla bağlanır. Zayıf kovalent bağların kırılması ve bozunmaya başlamasıyla kütle kaybında artış olmuştur [131, 145].



Şekil 4.36. PLA/NC/BNNT-VTS numunelerinin TGA termogramları



Şekil 4.37. PLA/NC/BNNT-VTS numunelerinin DTA termogramları

#### 4.3.5. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Numunelerin camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ), erime sıcaklığı ( $T_m$ ), erime entalpisi ( $\Delta H_m$ ) ikinci ısıtma eğrilerinden belirlenmiş ve %kristalinite ( $X_c$ ) değerleri hesaplanmıştır. Soğutma döngüsünde ise kristallenme sıcaklığı ( $T_c$ ) gözlenmiştir. Saf PLA ve hazırlanan kompozit malzemelere ait DSC sonuçları Çizelge 4.5-4.8 ve numunelerin DSC grafikleri Şekil 4.38-4.45'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. PLA ve PLA kompozit numunelerinin DSC verileri

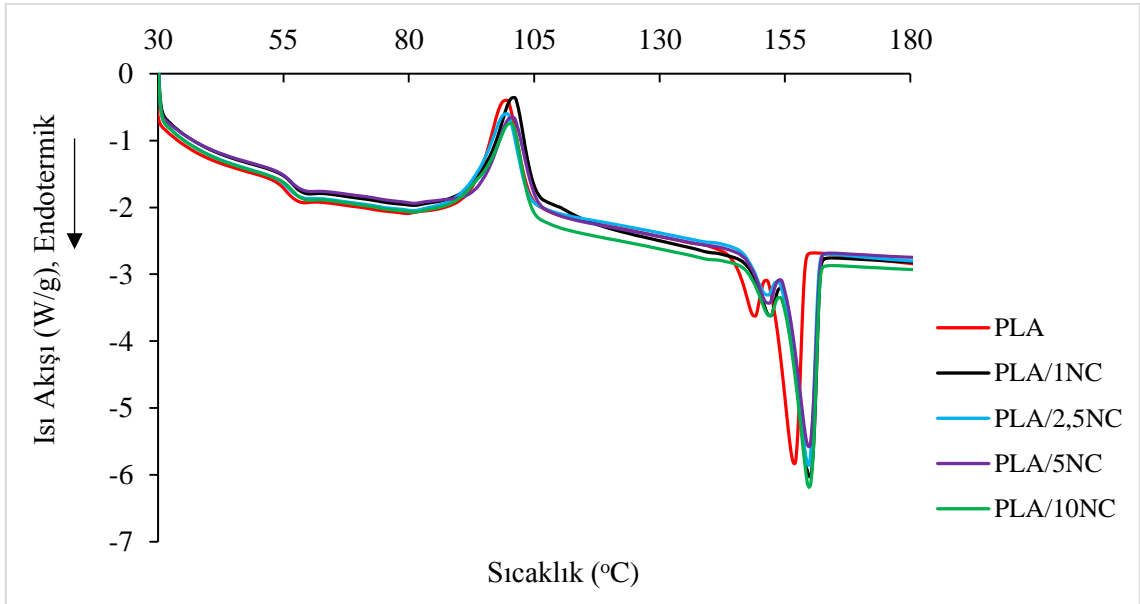
Numune	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_c$ (°C)	$X_c$ (%)
PLA	55	158	31	96	33
PLA/1NC	57	160	33	97	36
PLA/2,5NC	57	160	33	97	36
PLA/5NC	57	160	35	97	40
PLA/10NC	57	160	36	97	43
PLA/1BNNT	57	160	37	97	40
PLA/2,5BNNT	57	160	38	97	42
PLA/5BNNT	57	160	37	100	42
PLA/10BNNT	57	160	36	112	43
PLA/1NC/4BNNT	57	160	39	111	44
PLA/4NC/1BNNT	57	160	38	106	43
PLA/2,5NC/2,5BNNT	57	160	39	104	44
PLA/5NC/5BNNT	57	160	37	100	43
PLA/1NC/10BNNT	58	160	34	101	43
PLA/5NC/10BNNT	57	160	31	102	37
PLA/1NC/4BNNT-VTS	56	160	38	109	42
PLA/4NC/1BNNT-VTS	57	161	36	102	40
PLA/2,5NC/2,5BNNT-VTS	57	160	38	108	43
PLA/5NC/5BNNT-VTS	57	161	35	109	42

Saf PLA'ya ait camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) 55°C, erime sıcaklığı ( $T_m$ ) 158°C olarak ölçülmüştür. PLA soğutma bölgesinde kristalleşme piki göstermez [8]. Bu nedenle ikinci soğutma yapılarak kristalin özellikleri belirlemeye çalışılmış ve kristallenme sıcaklığı ( $T_c$ ) 96°C olarak ölçülmüştür. PLA'nın erimesi sırasında iki farklı endotermik pikin görülmesi farklı büyüklükteki kristal yapıların varlığından kaynaklanmaktadır [148, 158].

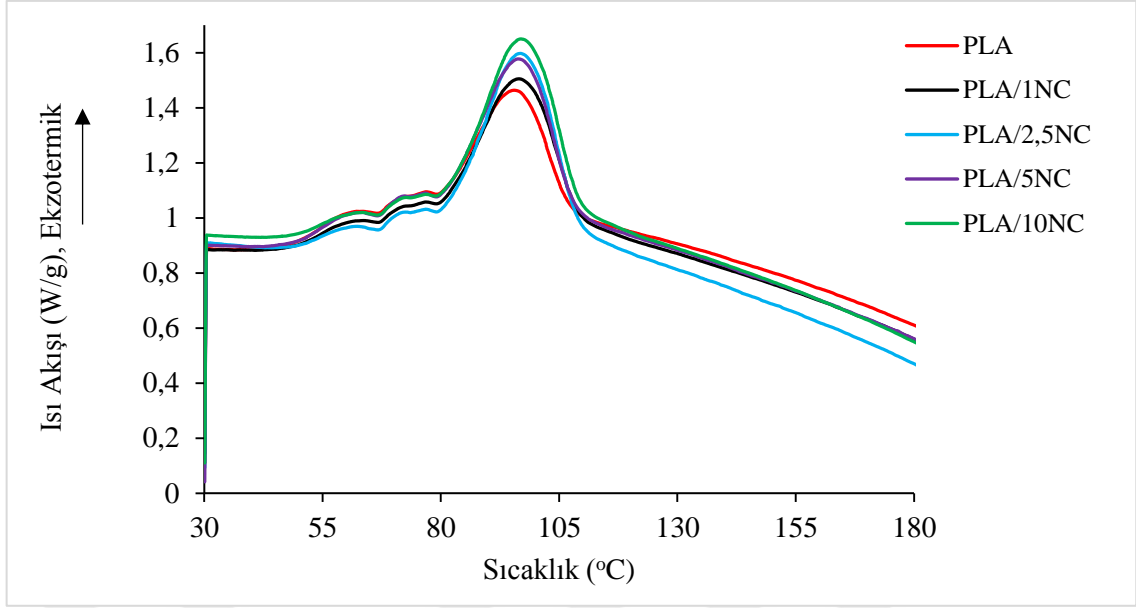
PLA kompozitlerinin camsı geçiş sıcaklıklarında önemli bir değişiklik olmamıştır. Polimerlerde camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) genellikle serbest hacim, moleküller arası

etkileşim, moleküler ağırlık, zincir esnekliği ve çapraz bağ yoğunluğu gibi çeşitli faktörlerden etkilenen karmaşık bir olgu olarak tanımlanır [157]. PLA'nın  $T_g$ 'sinin NC ilavesinden çok fazla etkilenmesi beklenen bir sonuç değildir [133]. Liu ve ark. ağırlıkça %2,5 ila 5 oranında selülozun PLA içerisine katıldığında, PLA/selülozun  $T_g$ 'sinin saf PLA'ninkine benzer olduğunu ortaya koymuşlardır [80].

PLA'nın kristallenme derecesinin NC katkısından dolayı arttığı görülmektedir. Artan kristallenme derecesi, nanoselülozun polimere bağlanmasından kaynaklanmaktadır. Çekirdekleştirme işlemi, yarı kristalin yapıya sahip polilaktik asidin soğuma sırasında kendiliğinden oluşabileceği gibi, çeşitli katkı maddeleri kullanılarak da olabilmektedir. Çekirdekleştirici ajanlar, PLA'nın kristal bölgelerinin oluşması için başlatıcı gibi davranmaktadır. Nanoselüloz çekirdekleştirici ajan olarak etki ederek PLA'nın kristal bölgelerinin oluşması için başlatıcı çekirdek görevi göstermiştir. Bu da çözelti döküm filmlerin oda sıcaklığında uzun süre kuruması sonucunda kristal yapı oluşumu için yeterli sürenin sağlandığını göstermektedir [133]. Artan kristalinitenin etkisiyle, kristal bölgeler amorf bölgeler için çapraz bağlayıcı görevi yaparak polimer örgüsünü sıkıca bir arada tutmuş ve saf PLA'nın  $158^{\circ}\text{C}$ 'deki erime noktasını  $160^{\circ}\text{C}$ 'ye artmasını sağlamıştır (Şekil 4.38-4.39).



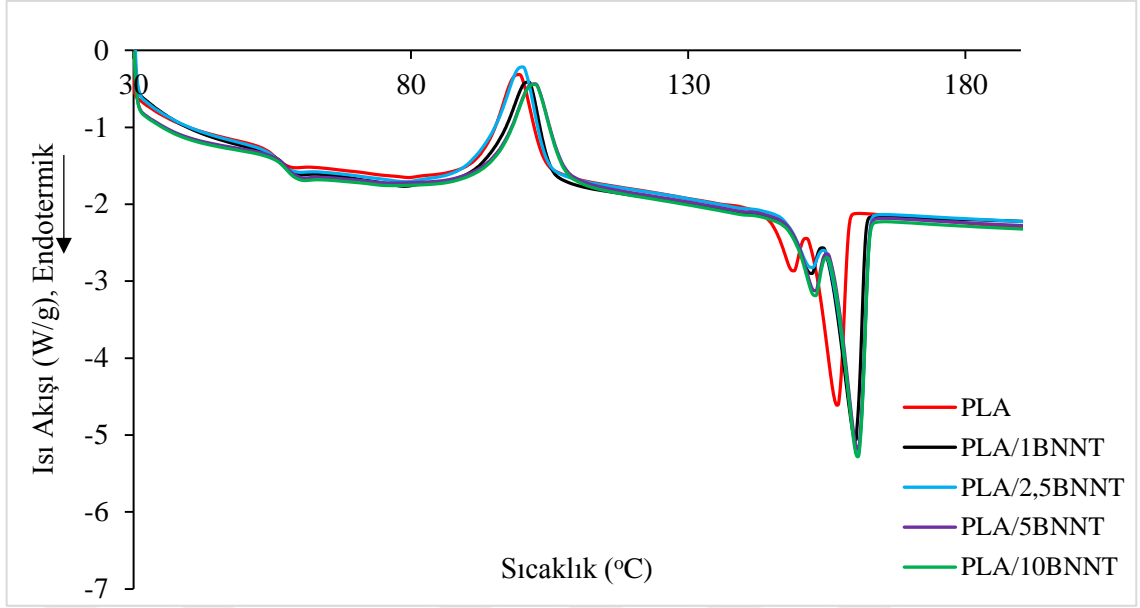
Şekil 4.38. PLA/NC numunelerinin DSC ikinci ısıtma termogramları



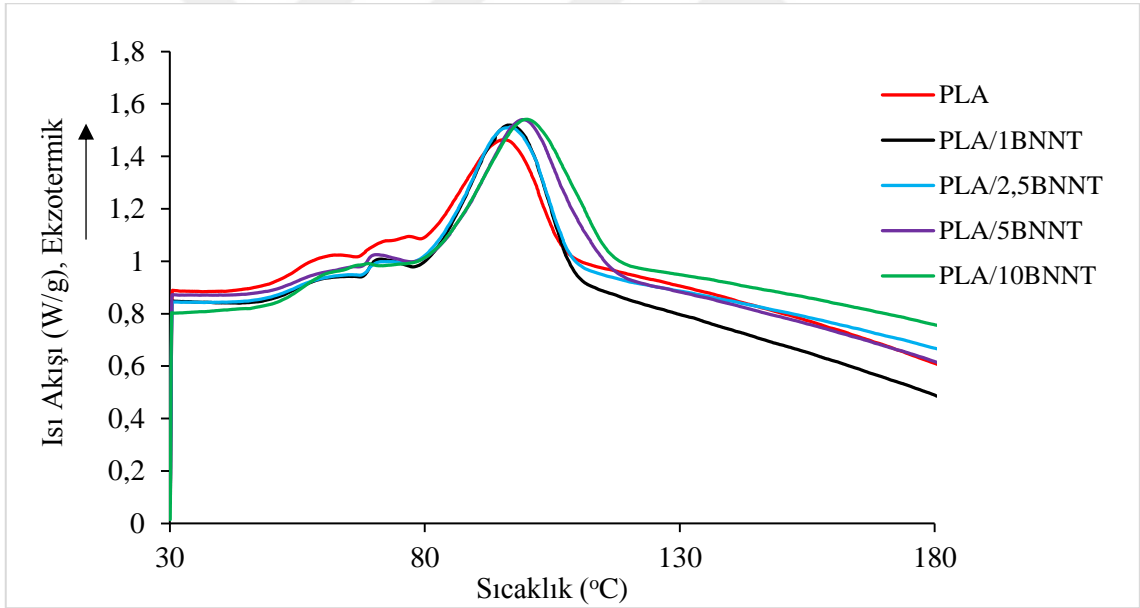
Şekil 4.39. PLA/NC numunelerinin DSC soğutma termogramları

BNNT ilavesiyle nanokompozitlerin kristalin özelliklerinde gelişmeler gözlenmiştir. BNNT heterojen çekirdeklenme etkisinden dolayı kristallenme oranını arttırmıştır [8]. PLA/BNNT kompozitleri, camsı geçiş sıcaklığı, bir kristallenme ekzotermi, iki erime endotermi sergilemektedir. Kompozitlerin  $T_g$  değerlerinin saf PLA filminden az da olsa yüksek olması, BNNT'nin kenarlarındaki amin gruplarının BNNT'nin polimere bağlanmasını destekleyerek termal bozunmaya tabi tutulan kompozitin çapraz bağlanmasını geliştirmesinden kaynaklanmaktadır [157]. BNNT ilavesiyle erime noktasının artmasını, artan kristalinite desteklemiştir. Kristal bölgeler amorf bölgeler için çapraz bağlayıcı görevi yaparak polimer örgüsünü sıkıca bir arada tutarak erime noktasının artmasını sağlamıştır. Saf PLA ve kompozitlerde erime noktasında mükemmel kristallik etkisi gözlenmektedir. Bunun sonucunda, iki yakın endotermik pikin erime noktası olduğu belirlenmiştir. Bu durum, 154°C'deki ilk endotermik pikten sonra yeni bir kristallenme bölgesinin oluşmasıyla meydana gelmiş ekzotermik piki ve 160°C'de erime noktasını meydana getirmiştir (Şekil 4.40-4.41) [86].



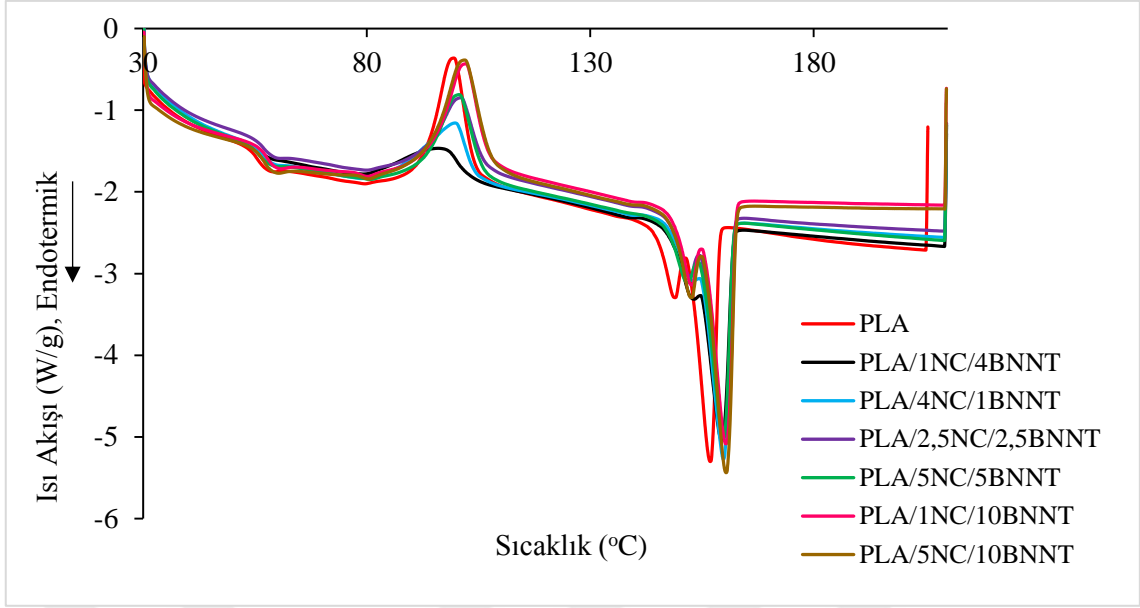


Şekil 4.40. PLA/BNNT numunelerinin DSC ikinci ısıtma termogramları

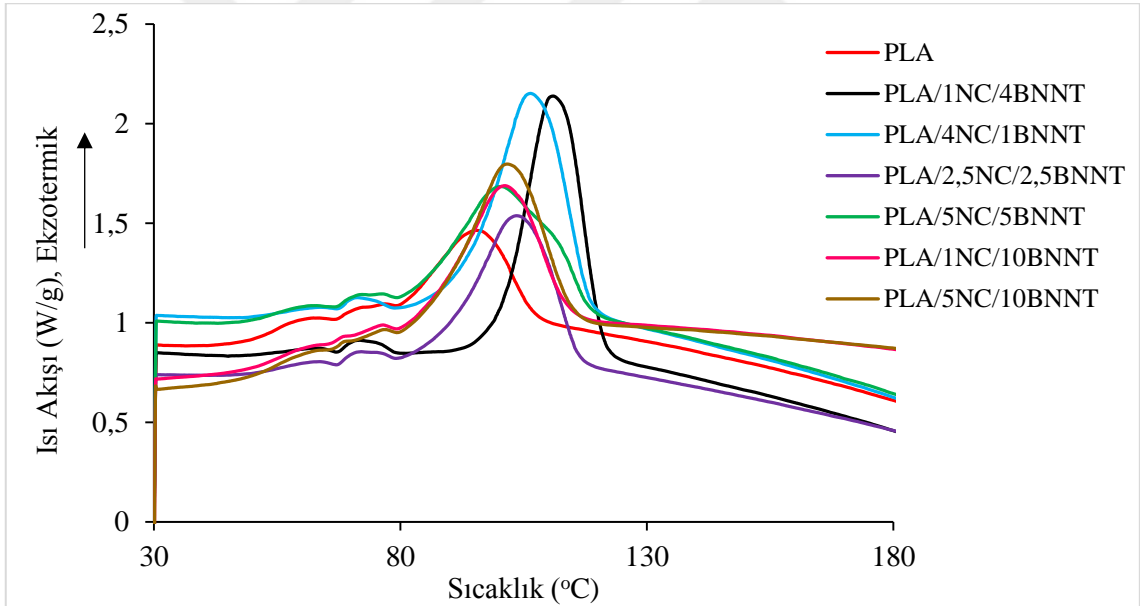


Şekil 4.41. PLA/BNNT numunelerinin DSC soğutma termogramları

PLA matrisine NC ve BNNT eklenmesiyle saf PLA'nın camı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ )  $55^{\circ}\text{C}$ 'den  $57^{\circ}\text{C}$ 'ye yükselmiştir. Bu durum, BNNT'nin kenarlarındaki amin gruplarının BNNT'nin polimere bağlanmasını destekleyerek kompozitin çapraz bağlanmasından kaynaklanmıştır. Saf PLA'nın kristal derecesi ( $X_c$ ) %33 iken yüksek kristallikteki nano katkıların eklenmesiyle %44'e çıkmıştır. Artan kristaliniteyi destekleyerek erime noktasının ( $T_m$ )  $158^{\circ}\text{C}$ 'den  $160^{\circ}\text{C}$ 'ye yükseldiği görülmüştür (Şekil 4.42-4.43).



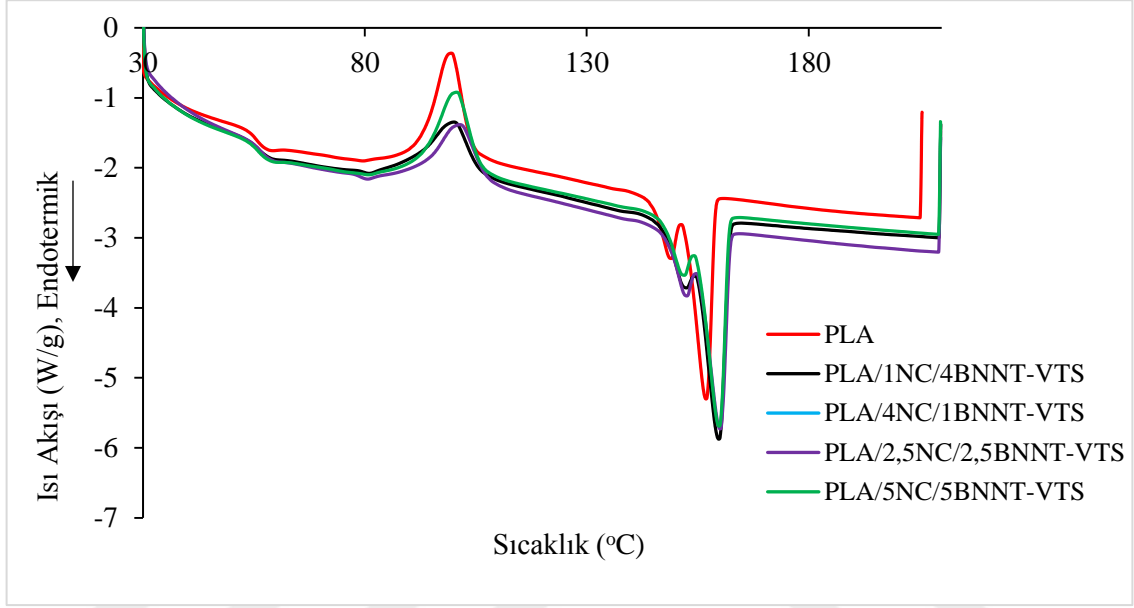
Şekil 4.42. PLA/NC/BNNT numunelerinin DSC ikinci ısıtma termogramları



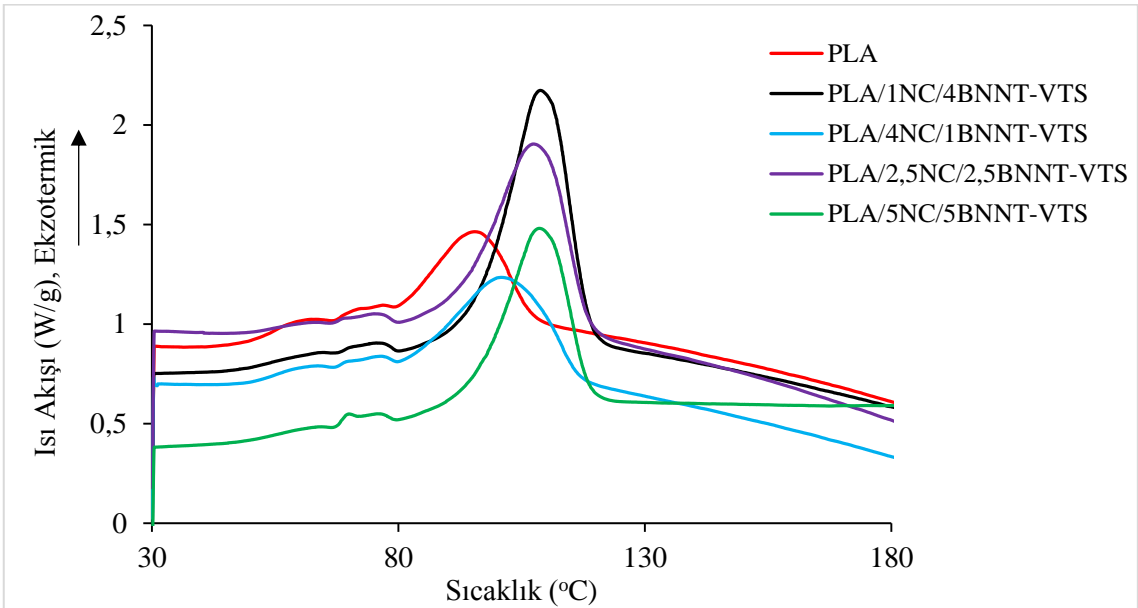
Şekil 4.43. PLA/NC/BNNT numunelerinin DSC soğutma termogramları

Silan modifikasyonu BNNT partiküllerinin polimer zincirleriyle fiziksel etkileşimini geliştirerek, BNNT partikülünün polimer matrisinde iyi dağılımına yol açar ve bu nedenle matris içinde serbest hacmi azaltarak polimer zincirlerinin lokalize hareketini kısıtlar. Böylece silan modifikasyonu kompozitlerin  $T_g$  değerlerinde artışa neden olur [157, 159]. Saf PLA'nın  $55^\circ\text{C}$  olan  $T_g$  değeri silan modifikasyonu sonrası  $57^\circ\text{C}$  ölçülmüştür. BNNT-VTS partiküllerinin polimer matrisindeki polimer zincirleri ile olan

gelişmiş etkileşimi onların çekirdeklenme kabiliyetlerini arttırmalarına yardımcı olur ve bu nedenle BNNT-VTS katkıli filmler daha fazla kristalleşir. Bu durum PLA/BNNT-VTS kompozitlerinde yüksek kristallik ( $X_c$ ) gözlenerek de doğrulanmıştır [159] Saf PLA'nın %33 olan kristalitesi BNNT-VTS eklenmesi sonrası %43 değerlerine ulaşmıştır (Şekil 4.44-4.45)



Şekil 4.44. PLA/NC/BNNT-VTS numunelerinin DSC ikinci ısıtma termogramları

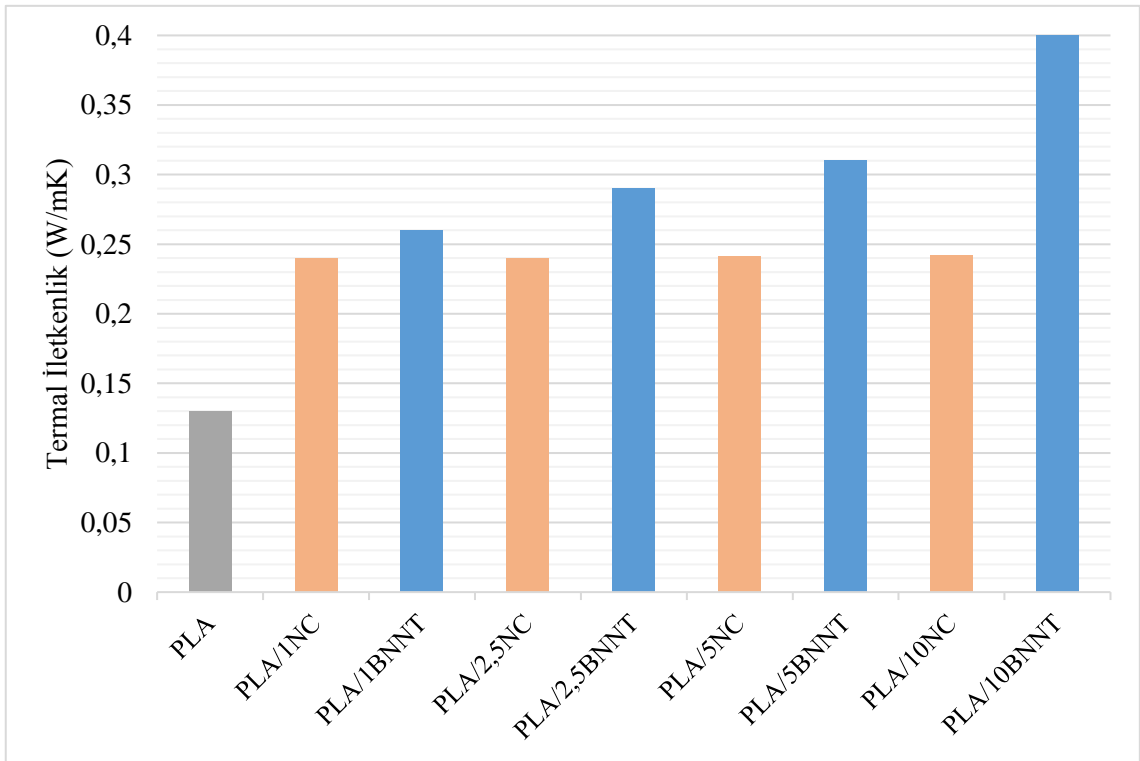


Şekil 4.45. PLA/NC/BNNT-VTS numunelerinin DSC soğutma termogramları

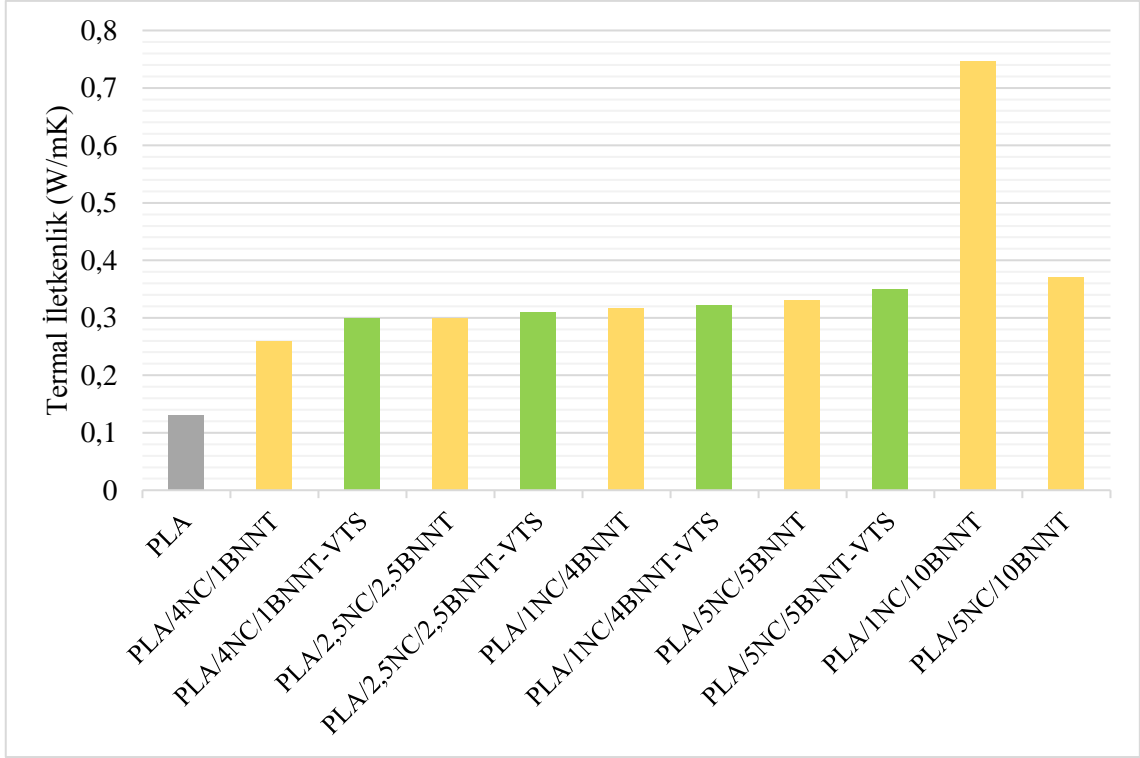
#### 4.3.6. Termal iletkenlik (TC)

Genel olarak polimer kompozitlerin termal iletkenliği; saf polimerin termal iletkenliği, katkı (dolgu) maddelerinin termal iletkenliği, katkı maddesinin boyutları, dispersiyon ve polimer ile katkı maddesi arasındaki etkileşimle ilgilidir [87]. Organik ve inorganik nano katkıların etkisini görebilmek için nanoselüloz ve bor nitrür nanotabaka katkılı filmlerin termal iletkenlik testleri yapılmıştır.

PLA/NC, PLA/BNNT, PLA/NC/BNNT ve PLA/NC/BNNT-VTS kompozit disklerin termal iletkenlik değerleri Şekil 4.46-4.47’de verilmiştir.



Şekil 4.46. PLA, PLA/NC ve PLA/BNNT kompozitlerin termal iletkenliği



Şekil 4.47. PLA, PLA/NC/BNNT, PLA/NC/BNNT-VTS kompozitlerin termal iletkenliği

Polimerlerin düşük termal iletkenlik değerlerinin 0,1-0,5 W/mK arasında olduğu bilinmektedir. Çünkü bunlar, amorf bölgeler, boşluklar, zincir uçları ve ısı yayılmasını engelleyen zorluklar gibi kusurlu yapılar içermektedir. Zayıf etkileşim kuvvetleri, başlıca van der Waals kuvvetleri ve rasgele yönlendirilmiş zincir yapıları, fononun ortalama serbest yolunu ve bunun sonucunda ortaya çıkan termal iletkenliği düşürür [160].

Kristalin yapıdaki polimerler özellikle de yüksek kristalinitedeki polimerlerin düzenli kristal kafes yapılarından dolayı termal iletkenlikleri yüksektir. Ancak düşük kristalinitedeki veya amorf polimerler için kristal kafeslerdeki kusurlar ve amorf bölgedeki yüksek serbest hacimler, malzemenin ısı direncini arttıran termal enerjiyi yayma ve dağıtma eğiliminde olur. Bu nedenle ısı yalıtıcı özellik gösterirler. PLA amorf yapıya sahip olduğundan ısı iletimi iyi değildir (0,13 W/mK) [87, 125]. Bu nedenle termal iletkenliği arttırmak için NC ve BNNT takviyesi yapılmıştır.

Matrise eklenen NC katkısıyla, kompozitlerin termal iletkenliği PLA/1NC, PLA/2,5C, PLA/5NC ve PLA/10 NC için sırasıyla 0,240 - 0,240 - 0,241 - 0,242 W/mK olarak ölçülmüştür. Saf PLA içerisine NC ilavesiyle termal iletkenliğin arttığı ancak katkı oranıyla çok değişmediği belirlenmiştir. NC'nin termal iletkenliği BNNT'ye göre oldukça düşük olduğundan BNNT'nin etkisi NC'den daha fazla olmuştur. BNNT yüksek

termal iletkenliği ( $\sim 2000$  W/mK) [103] ve nanotabakaların arasındaki geniş temas alanı sebebiyle polimer yüzeyi boyunca ısı transferinde termal direnci en aza indirir. Ağırlıkça %1 oranında eklenen BNNT, düşük içerikte dahi kompozitin termal iletkenliğini %100 arttırmıştır. 2D BNNT'lerin yığın halinde katmanlı yapıları yüksek termal iletkenlik göstermede etkili olmuştur. Büyük ve düz plakaların temas açıları arttığı için daha etkin iletkenlik sağlayarak kompozitin termal iletkenliğini önemli ölçüde arttırmıştır [103]. Film içeriğinde BNNT oranının artmasıyla polimer-katkı maddesi etkileşimi kuvvetlenerek termal yolların kalitesini ve miktarını arttırarak iletken ağlar üretilmiştir [86]. NC çok düşük termal iletkenliğe sahiptir ( $0,035$  W/mK) [103] Ancak NC parçacıkları, ısı iletimi için faydalı olan minimum kusurlu ideal yapıya yakın olduklarından BNNT ile sinerjik etki yaratarak termal iletkenliği iyileştirmiştir [1] (şekil 4.46-4.47).

NC ve BNNT katkılı kompozit numunelerin termal iletkenliklerine bakıldığında Ağırlıkça %4 NC ve %1 BNNT katkısıyla  $0,26$  W/mK olan termal iletkenlik değeri %5 NC ve %5 BNNT ilavesiyle  $0,33$  W/mK değerine artmıştır (şekil 4.47), düşük dolgu içeriğinde, dolgu parçacıkları, temas etmeden polimer matrisinde rastgele yönlendirilir. İçerik artmaya devam ettikçe, dolgu parçacıkları daha yüksek TC ile sonuçlanan termal olarak iletken yollar oluşturarak birbirleriyle temas etmeye başlayabilir. Polimer zincirleri hizalandığında, zincir ekseni doğrultusundaki termal iletkenlik, yüksek kristal yapıların oluşumu ile büyük ölçüde arttırılır [160]. DSC analizi sonuçlarından görüleceği üzere BNNT ve/veya NC katkısı saf PLA'nın kristallik derecesini yükseltmiştir. Artan kristallik derecesi, termal iletkenlik değerinin de artmasında etkili olmuştur.

Katkı oranının düşük olması durumunda, dolgu maddelerinin dış yüzeyi polimer matris ile kaplanır. NC ve/veya BNNT parçacıkları etkileşecek kadar yakın bir temasa sahip olmadıklarında ısı iletimi engellenir. Dolgu parçacıkları birbiriyle temas edebildiğinde ve etkileşime girdiğinde ısıyı matris boyunca verimli bir şekilde aktarmak için ağ benzeri ısı yolları oluşturulabilir [87]. PLA/1NC/10BNNT kompozitinin termal iletkenliği  $0,746$  W/mK iken PLA/5NC/10BNNT kompozitinin termal iletkenliği  $0,367$  W/mK'dir. Artan BNNT içeriği ve azalan NC içeriği ile termal iletkenlik değeri atmıştır. BNNT'nin miktarının artmasıyla katkı maddesi etkileşiminin artmıştır; ancak artan NC miktarı BNNT'nin düzgün dağılımını engelleyerek ve termal iletken yolları tıkamıştır.

PLA/NC/BNNT-VTS kompozitlerinin termal iletkenliklerine baktığımızda silanlama sonucu iletkenliğin arttığı gözlenmiştir (şekil 4.47). PLA/5NC/5BNNT

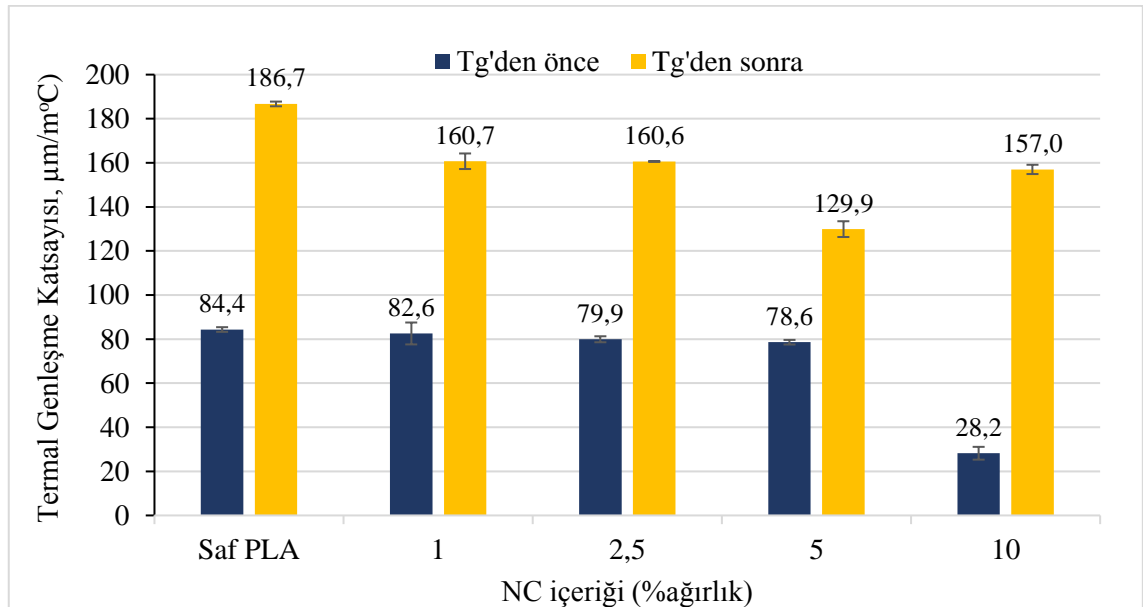
kompoziti silan modifiye öncesi 0,33 W/mK termal iletkenlik gösterirken BNNT'nin silanlanması sonrasında 0,35 W/mK iletkenlik göstermiştir. Parçacık dolgu kompozitlerin yüksek TC'sini gözlemlemek, ya termal iletken yolların çok yüksek miktarlarda dolgu maddesi birleştirilerek kullanılması ya da dolgu maddesi-matris etkileşiminin artırılması yoluyla kimyasal yüzey modifikasyonları yapılarak arayüzey temas direncinin azaltılması gerçeğinden kaynaklanmaktadır. Silan maddesinin aşırı bağlanması BNNT'lerin ara yüzey termal direncini azaltırken polimerlerle uyumluluğunu arttırmayı amaçlasa da BNNT'lerin ve elde edilen polimer nanokompozitlerinin TC'sini azaltabilir. Bunun nedeni silan birleştirme maddelerinin fonon saçılmasına neden olabilecek çok kalın bir termal bariyer tabakası oluşturma yeteneğine sahip olmasıdır [131]. Bu nedenlerle termal iletkenliğin artırılması amaçlanan çalışmalarda silan miktarı önem taşımaktadır. Yapılan TGA analizi sonuçlarına bakıldığında silan modifiyeli kompozitlerin kütle kaybı daha fazladır. Kompozitlerin bozulan kütle miktarına baktığımızda ağırlıkça %3 eklenen VTS'nin tamamının değil daha düşük miktarının kovalent bağlarla bağlandığı ve ilk önce zayıf kovalent bağların kırılması ve bozunmaya başlamasıyla kütle kaybında artış olduğu belirlenmiştir. Bu durumun sonucunda silanın bariyer bir tabaka oluşturmadığını ve termal iletkenlik sonuçlarını desteklediğini görmekteyiz. Modifiye BNNT'nin yüzeyindeki aktif organik gruplar veya uzun moleküler zincirler, PLA matrisinin reaktif grupları ile reaksiyona girmeli veya karışmalıdır. Dolayısıyla, silanlama işlemi BNNT partikülleri ile matris arayüz bağı iyileştirerek fonon saçılmasını azaltmış böylece daha yüksek bir termal iletkenliğe yol açmıştır [161] (Şekil 4.47). Seyhan ve ark. (2017), yaptıkları çalışmada saf polipropilene (PP) ağırlıkça %1 ve 5 oranında silanlı ve silansız BNNT ekleyerek termal iletkenlik değerini ölçmüşlerdir. 0,2 W/mK iletkenliğine sahip PP, %1 BNNT katkısıyla 0,22 W/mK, %5 BNNT katkısıyla 0,21 W/mK termal iletkenlik göstermiştir. Bor nitrürün silanlanmasıyla artan termal iletkenlik değerleri sırasıyla, 0,245 ve 0,375 W/mK değerlerine yükseldiği görülmüştür. Silan bağlayıcı ajanın termal bariyer oluşturmadığını söylemişlerdir [131].

En yüksek termal iletkenliği ikili karışımlarda 0,402 W/mK değerinde ağırlıkça %10 BNNT katkılı kompozit diski, üçlü karışımlarda ise ağırlıkça %1 NC ve %10 BNNT katkılı kompozit diski göstermiştir. Tüm sonuçlara bakıldığında dolgu maddesinin termal iletkenlik değeri ve katkı miktarının en etkili parametreler olduğu belirlenmiştir.

#### 4.3.7. Termal mekanik analiz (TMA)

Termal mekanik analiz (TMA) yöntemi kullanılarak, hazırlanan numunelerdeki termal genişleme katsayısı belirlenmiştir. Kompozitlerde, malzeme içindeki termal genişlemenin uyumsuzluğu bükülme, delaminasyon veya diğer sorunlara yol açabilecek bazı gerilmelere neden olur. Kompozitin termal genişmesi azaltılarak, bu gerilmeler en aza indirilebilir. Hazırlanan PLA kompozitleri camsı geçiş sıcaklığından (yaklaşık 55-57°C) önce ve sonra doğrusal termal genişleme katsayısı (CLTE) için iki farklı sonuç gösterir (Şekil 4.48-4.51). Saf PLA'nın termal genişleme katsayısı  $T_g$ 'den önce ve sonra sırasıyla 84,4 ve 186,7  $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$  ölçülmüştür ve literatürle uyumlu olduğu görülmüştür [86].

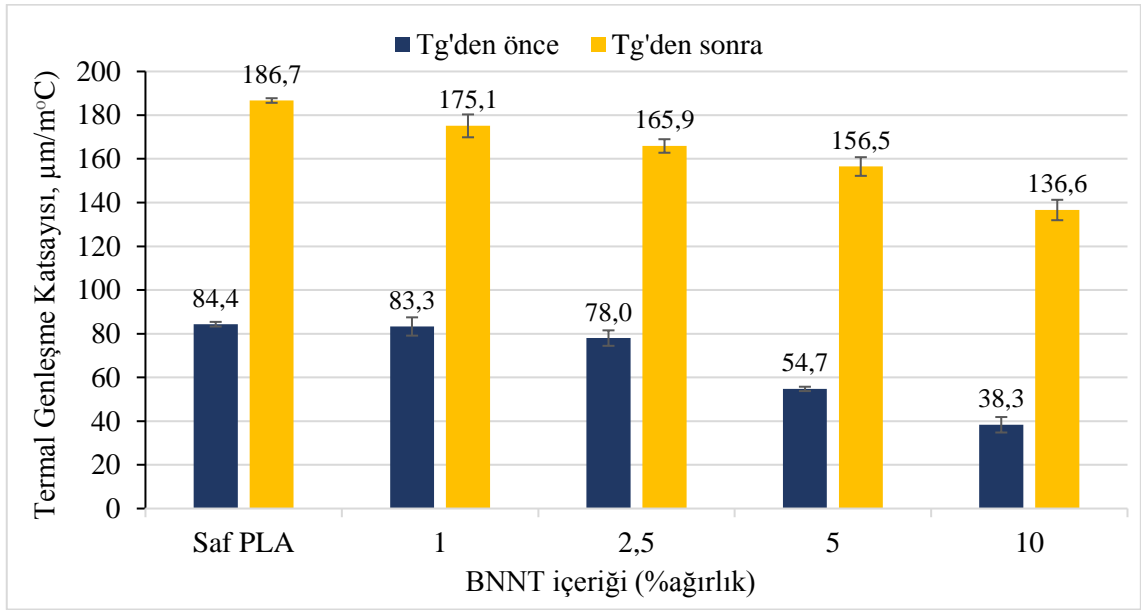
NC'nin termal genişleme katsayısı düşüktür, bu nedenle polimerlerin termal genişmesini azaltmak için kullanılabilir. Şekil 4.48'e bakıldığında %1 NC içeriğinde termal genişleme katsayısı  $T_g$ 'den önce ve sonra sırasıyla 82,6  $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$  ve 160,7  $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$  olarak ölçülmüştür. %5 NC katkısıyla sırasıyla 78,6  $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$  ve 129,9  $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$  değerine düşerek iyi bir gelişme göstermiştir. Kompozitin düşük genişmesi, selüloz zincirleri tarafından nanoselüloz liflerinin polimere tamamen nüfuz etmesinden ve ardından hidrojen bağıyla güçlü bağ oluşumundan kaynaklanmış olabilir [14].



Şekil 4.48. PLA ve PLA/NC kompozitlerin termal genişleme katsayısı

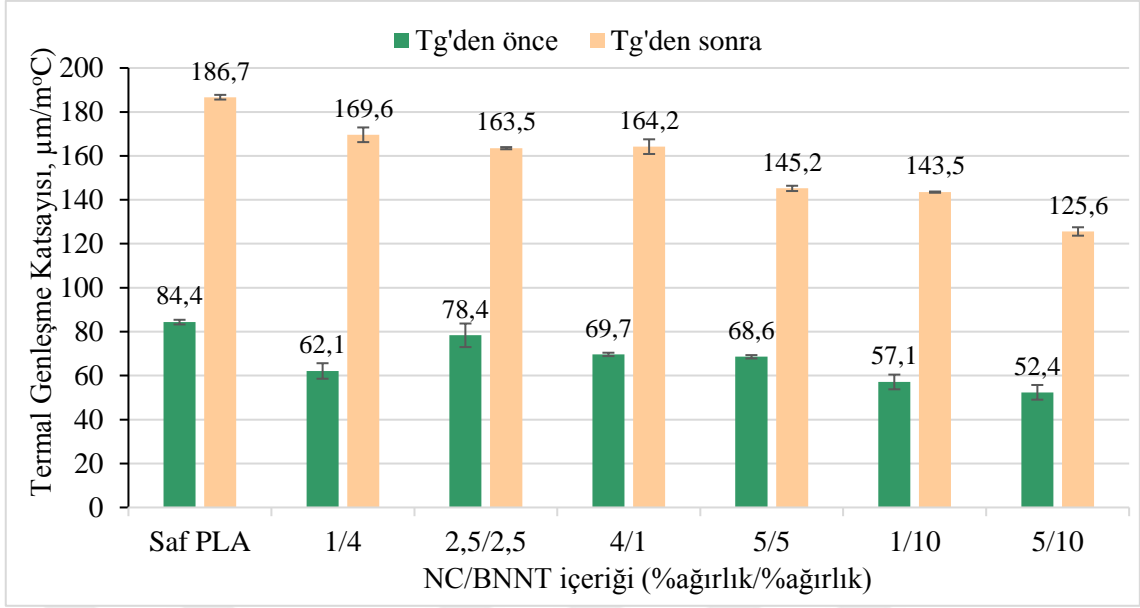


Şekil 4.49'a bakıldığında BNNT içeriğinin artmasıyla artan termal iletkenliği desteleyerek termal genişleme katsayısı azalmıştır. %1 BNNT eklenmesiyle saf PLA'ya göre termal genişleme katsayısı  $T_g$ 'den önce ve sonra sırasıyla 83,3  $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$  ve 175,1  $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$  değerine , %10 BNNT içeriğinde 38,3  $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$  ve 136,6  $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$  değerine düşerek gelişme göstermiştir. Saf PLA'ya BNNT eklenmesinin, kompozitlerin termomekanik özellikleri üzerinde önemli etkiye sahip olan polimer zincirlerinin hareketini kısıtladığı gözlenmiştir. Bu durum CLTE'de azalmaya neden olmuştur [86].



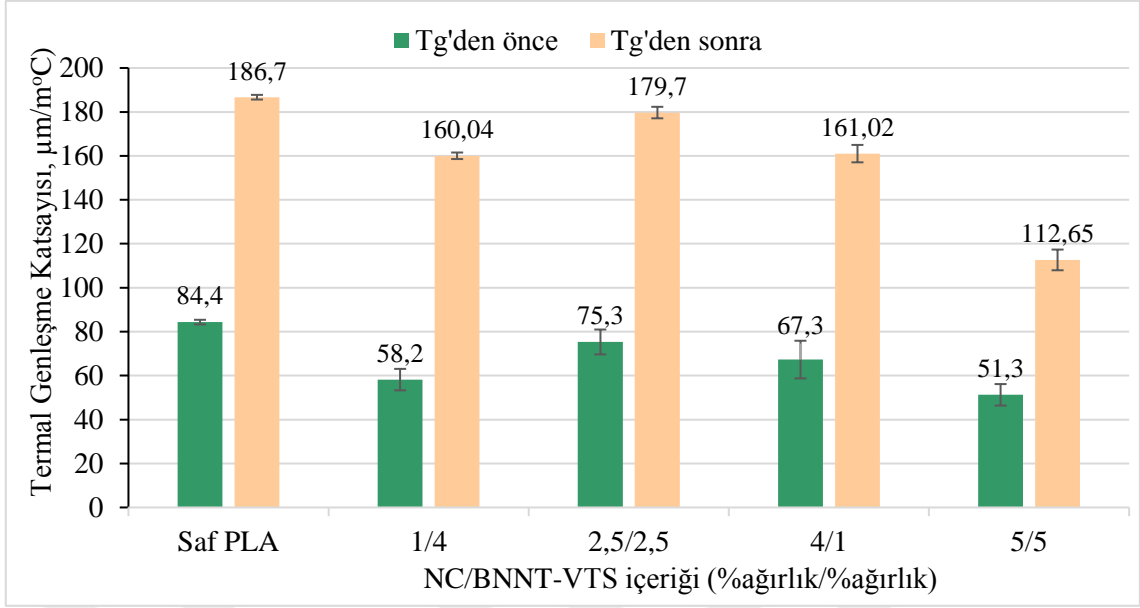
Şekil 4.49. PLA ve PLA/BNNT kompozitlerin termal genişleme katsayısı

Saf PLA içerisine NC ve BNNT eklenmesiyle CLTE'nin düştüğü görülmüştür (Şekil 4.50). PLA/5NC ve PLA/5BNNT kompozitlerinin  $T_g$ 'den önceki ve sonraki CLTE değerleri sırasıyla 78,6 - 129,9  $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$  ve 54,7 - 156,5  $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$  ölçülmüştür. Matrise ağırlıkça %5 NC ve %5 BNNT'nin birlikte eklenmesiyle CLTE'nin  $T_g$ 'den önce 68,6 ve  $T_g$ 'den sonra 145,2  $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$  olduğu ve kompozitin termal genişmesinin iyileştiği görülmüştür. Azalan termal genişleme katsayısının, artan termal iletkenliği desteklediği görülmüştür. PLA matrisine ağırlıkça %10 BNNT ve %1, %5 NC eklenerek termal genişleme katsayısının değişimi belirlenmiştir. PLA/1NC/10BNNT kompozitinin  $T_g$ 'den önceki ve sonraki CLTE değerleri sırasıyla 57,1- 143,5  $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$  iken PLA/5NC/10BNNT kompozitinin  $T_g$ 'den önceki ve sonraki CLTE değerleri sırasıyla 52,4 - 125,6  $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$  ölçülmüştür. Düşük termal genişleme katsayısına sahip NC ve BNNT oranı arttıkça CLTE değerleri düşmüştür.



Şekil 4.50. PLA ve PLA/NC/BNNT kompozitlerinin termal genleşme katsayısı

BNNT'nin silanlanmasıyla hazırlanan kompozitlerin termal genleşme katsayılarında iyileşmeler olmuştur (Şekil 4.51). PLA/5NC/BNNT kompozitinin CLTE değeri BNNT'nin silan modifikasyonu sonrasında  $T_g$ 'den önceki ölçümde,  $68,6 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$  iken  $51,3 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$  değerine düştüğü  $T_g$ 'de sonraki ölçümde ise  $145,2 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$  iken  $112,7 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$  olduğu gözlenmiştir. BNNT yüzeyindeki silan bağlayıcı ajanlar, PLA'nın çapraz bağlanmasını artırarak PLA zincirlerinin hareketliliğini kısıtlar, böylece BNNT-VTS için daha düşük CLTE elde edilmiştir [162].



Şekil 4.51. PLA ve PLA/NC/BNNT-VTS kompozitlerinin termal genişleme katsayısı

#### 4.3.8. Çekme testi

Çekme testi ile numunelerin çekme dayanımları, Young modülleri ve kopma noktasındaki uzama miktarları incelenmiş, Çizelge 4.3-4.6 ve Şekil 4.52-4.63'te sunulmuştur.

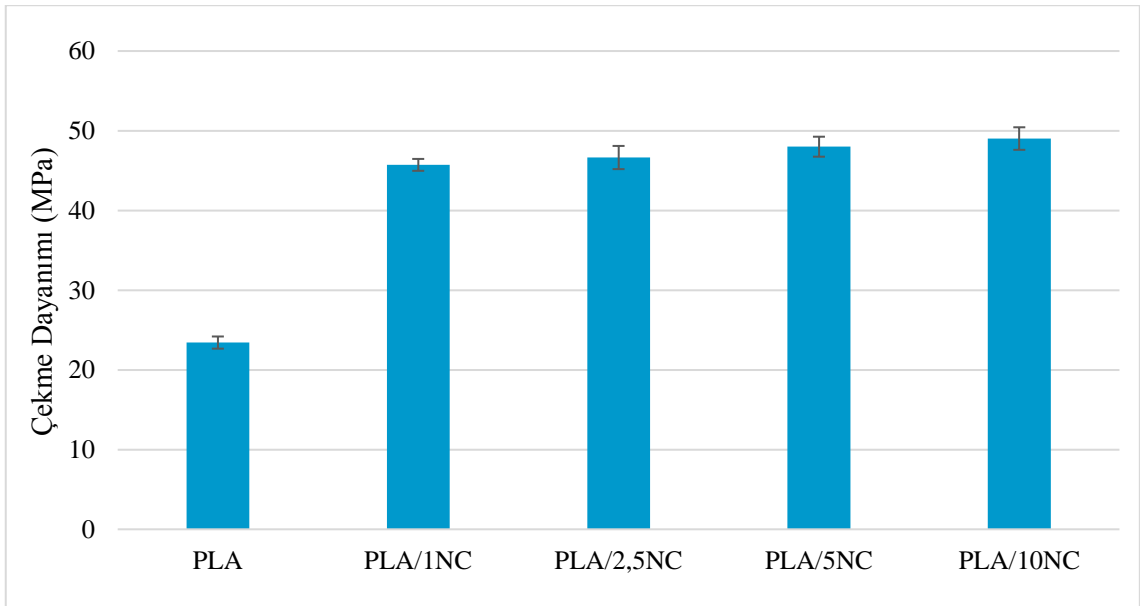
Çizelge 4.3. PLA ve PLA kompozit numunelerinin çekme testi sonuçları

Numune	Çekme Dayanımı (MPa)	Young Modülü (MPa)	Kopmada Uzama (%)
PLA	23,43±0,76	1253,58±177,98	27,43±2,29
PLA/INC	45,72±0,75	3354,65±70,02	7,61±1,03
PLA/2,5NC	46,64±1,45	3489,61±175,22	3,75±0,43
PLA/5NC	48,00±1,25	3659,07±150,78	3,00±0,07
PLA/10NC	49,02±1,41	3837,34±8,37	2,68±0,03
PLA/1BNNT	46,60±6,34	3221,69±631,07	6,28±1,52
PLA/2.5BNNT	46,55±1,29	3285,11±400,50	2,93±0,25
PLA/5BNNT	41,96±2,77	3410,92±344,17	5,24±0,49
PLA/10BNNT	41,30±1,10	3644,52±184,52	2,01±0,10
PLA/1NC/4BNNT	38,66±2,50	3646,04±427,37	2,19±0,08
PLA/4NC/1BNNT	44,36±3,51	3750,61±210,78	1,81±0,12
PLA/2,5NC/2,5BNNT	41,18±2,99	3367,59±326,91	4,43±1,55
PLA/5NC/5BNNT	26,58±1,55	3182,58±216,53	2,91±0,47
PLA/1NC/4BNNT-VTS	40,48±2,32	3718,31±183,27	1,97±0,10
PLA/4NC/1BNNT-VTS	44,75±4,76	3691,40±146,87	1,63±0,95
PLA/2,5NC/2,5BNNT-VTS	46,98±4,30	3891,17±170,75	3,99±1,07
PLA/5NC/5BNNT-VTS	39,38±2,08	3629,24±334,64	2,62±0,57

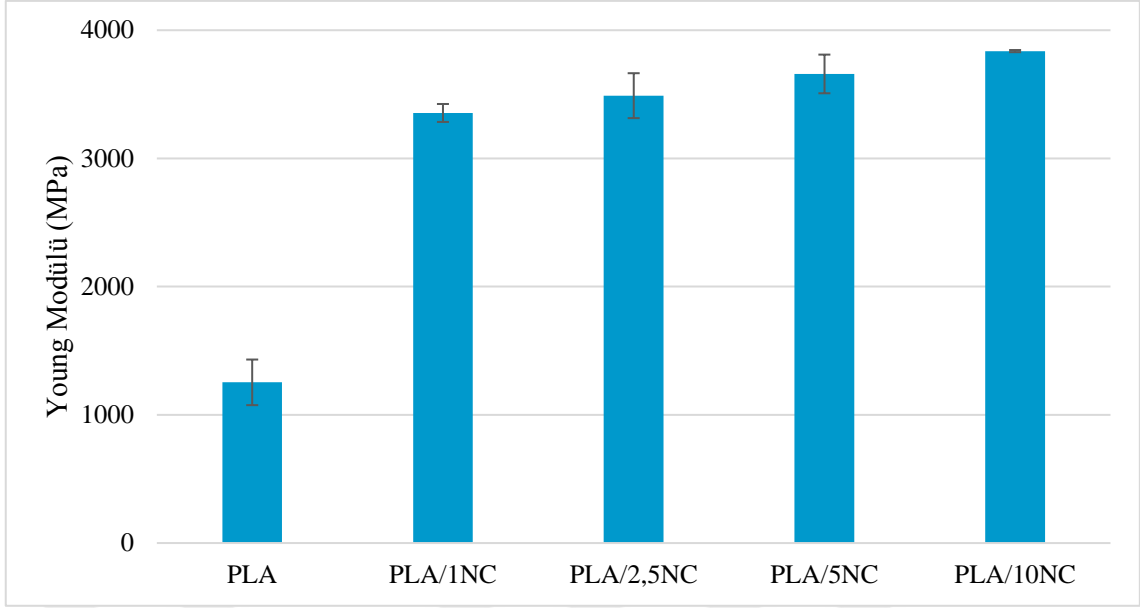
PLA'nın mekanik özellikleri; çekme dayanımı 23,43 MPa, Young modülü 1253,58 MPa ve kopmada uzama miktarı %27,43 olarak ölçülmüştür. PLA'nın iyi işlenebilirliğine ek olarak iyi mekanik özelliklere sahip olduğu bilinmektedir ancak oldukça kırılğan yapıdadır [158]. Amorf veya kristalin PLA kullanımına göre sonuçların değiştiği bilinmektedir. Kristalin PLA'da çekme dayanımı ve Young modülü, amorf PLA'ya göre daha yüksek olurken, kopmada uzama miktarı daha düşüktür. Bu durum yarı kristalin polimerin kristalleşmesi sonucu gevrekleşerek kırılğanlığın artmasından kaynaklanmaktadır [163]. Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan PLA filmleri, bulk PLA'ya göre daha düşük çekme dayanımına ve Young modülüne fakat daha yüksek tokluğa sahiptir [145]. Döküm ile hazırlanan PLA'da boşluklar daha az olduğu için daha

az kusurlu yapıya sahiptir. Bu durum sonucunda gevrek değil sünek kırılma gösterir yani tokluğunu arttırmış olur. Gerilme uzama eğrisinin altındaki alan tokluk değerini verir ve numunenin kırılmadan/kopmadan önce absorblayabileceği enerji miktarının bir ölçüsüdür. Bu durum, film PLA'nın daha az çekme dayanımı gösterirken kopmada uzama miktarının arttığını işaret etmektedir.

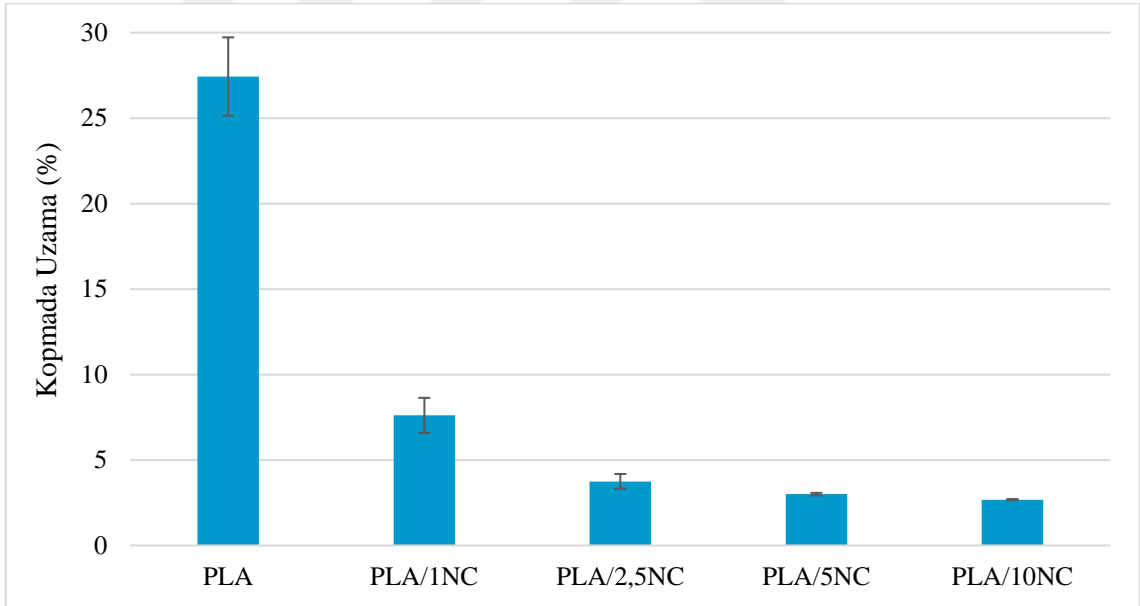
Nanoselüloz katkılı nanokompozitlerde, NC kristal yapısı mükemmel özellikler verir, çünkü düzenli ve hassas sert çubuk şekli, çeşitli doğal ve sentetik malzemelerin mekanik özelliklerini geliştirir. Nanokompozitler, NC içeriği sadece yüzde birkaç bile olsa, sert bir nano ağının oluşmasının bir sonucu olarak önemli ölçüde geliştirilmiş mekanik özellikler gösterir [50]. Çekme testi sonuçlarına göre oluşan ağsı yapının etkileri görülmüştür. PLA'nın çekme dayanımının ve Young modülünün, NC içeriğinin artmasıyla arttığı görülmektedir (Şekil 4.52-4.53). Ağırlıkça %10 NC içeriği, PLA'nın çekme dayanımı 23,42 MPa'dan 49,02 MPa'a, Young modülünü 1253,58 MPa'dan 3837,34 MPa'a yükseltirken, kopmada uzama miktarını %27,43'ten %2,68'e düşürmüştür. Saf PLA'nın Young modülü sert ve iyi dağılmış NC partikülleri eklenmesiyle artarken, artan çekme dayanımı da matris ile NC arasında iyi bir arayüzey etkileşimi olduğunu göstermektedir [82]. Ayrıca DSC analizi sonuçlarından görüldüğü gibi artan kristalinite ve FTIR analizinden belirlenen PLA ile NC lifleri arasındaki hidrojen bağları mekanik dayanımı artırıcı etki göstermektedir [79, 164, 165].



Şekil 4.52. PLA ve PLA/NC filmlerinin çekme dayanımları



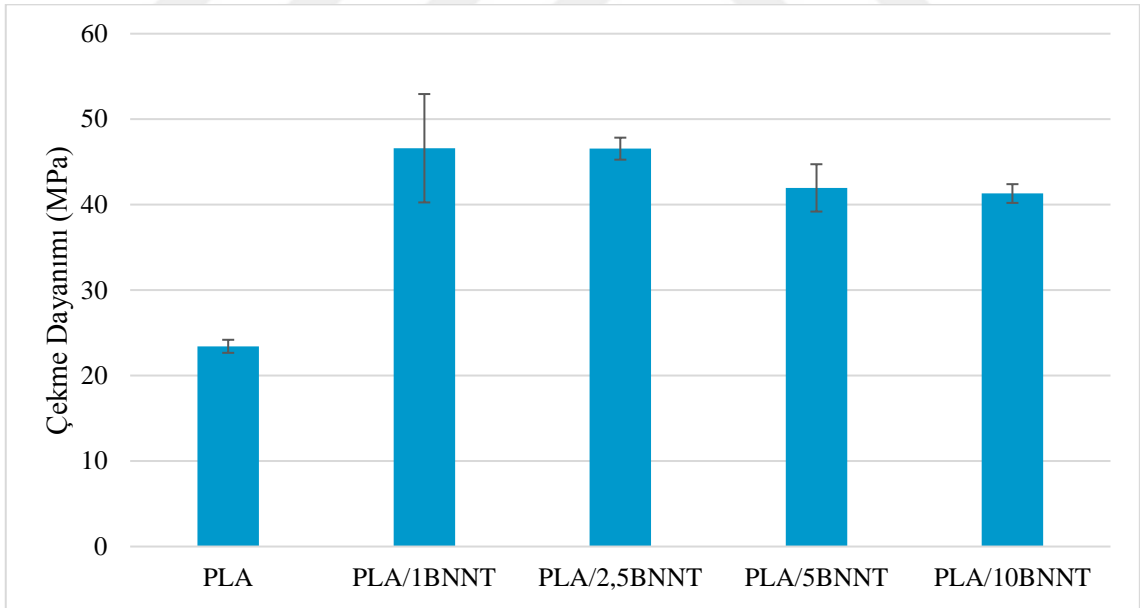
Şekil 4.53. PLA ve PLA/NC filmlerinin Young modülleri



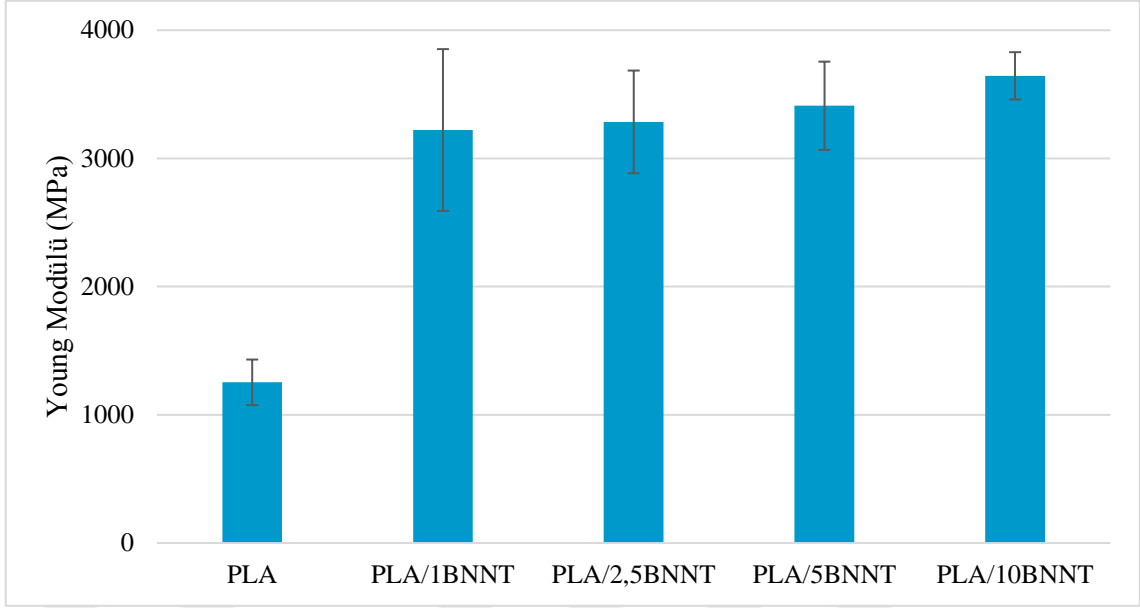
Şekil 4.54. PLA ve PLA/NC filmlerinin kopmada uzama miktarları

PLA üzerine BNNT eklenmesiyle çekme dayanımı, ilk artıştan sonra düşüş eğilimi göstermektedir (Şekil 4.55). Ağırlıkça %1 BNNT içeriği, PLA'nın çekme dayanımı 23,42 MPa'dan 46,60 MPa'a, Young modülünü 1253,58 MPa'dan 3221,69 MPa'a yükseltirken, kopmada uzama miktarını %27,43'ten %6,28'ye düşürmüştür. Ağırlıkça %10 BNNT içeriği, PLA'nın çekme dayanımı 23,42 MPa'dan 41,30 MPa'a, Young modülünü 1253,58 MPa'dan 3644,52 MPa'a yükseltirken, kopmada uzama miktarını %27,43'ten

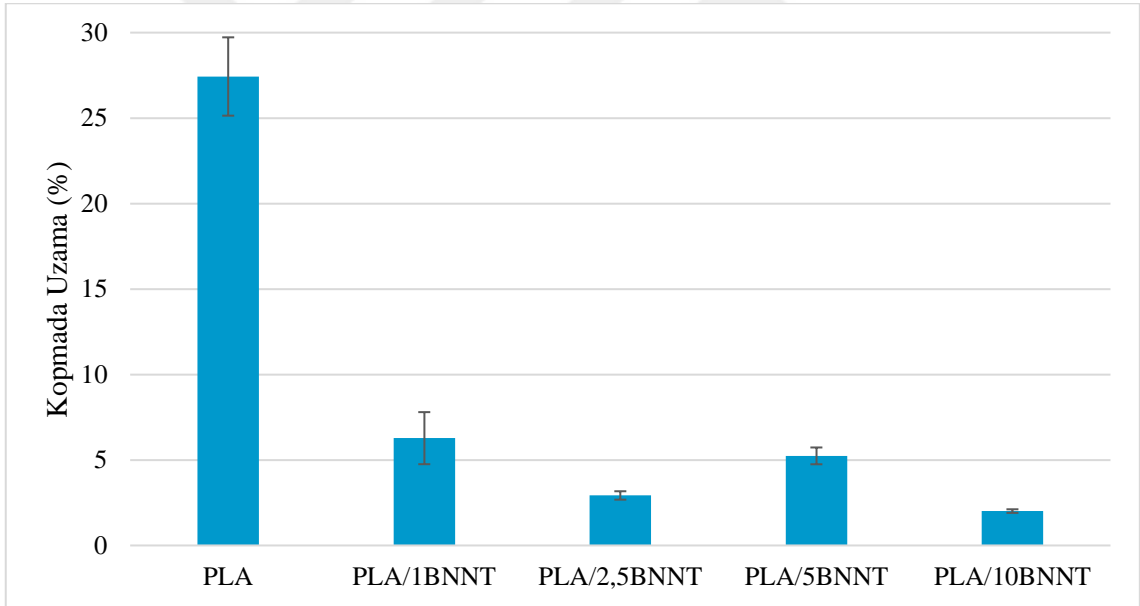
%2,01'ye düşürmüştür. İnorganik katkı maddelerinin yüksek sertliğinden dolayı kompozitlerin çekme dayanımlarında ve kopmada uzamalarında azalma, Young modülerinde artış olur [157]. Şekil 4.25'teki SEM görüntüsünden görüldüğü gibi kompozit içerisindeki boşluklu yapı mekanik özelliklerin düşmesine sebep olmuştur. Ayrıca çekme dayanımındaki bu düşüşün sebebi katkı maddesi aglomerasyonundan (topaklanma) kaynaklanmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalar kısmında detaylı olarak bahsedilen Zhang ve ark.'nın yaptığı çalışmada bor nitrür eklenmesiyle artan çekme dayanımının, içeriğin artmasıyla azalma eğiliminde olduğu gözlenmiştir [166]. Ağırılıkça %5 BNNT içeriğinde, polimer matrisine tutunmuş nanotabakaların varlığı Young modülünü geliştirmiş aynı zamanda kopmada uzamada da artış meydana gelmiştir. BNNT aglomerasyonunun yüksek katkı içeriklerinde oluşması muhtemeldir; bu da mekanik özelliklerde azalmaya neden olabilir [167, 168]. Böylece, PLA/BNNT filmlerin çekme dayanımı, nanotabakaların aglomerasyonunun baskınlığına bağlı olarak düşüş eğilimindedir. Bununla birlikte, çekme dayanımı ve Young modülündeki büyük standart sapmalar, nanotabakaların homojen dağılmadığını belirtir [81].



Şekil 4.55. PLA ve PLA/BNNT filmlerinin çekme dayanımları



Şekil 4.56. PLA ve PLA/BNNT filmlerinin Young modülleri

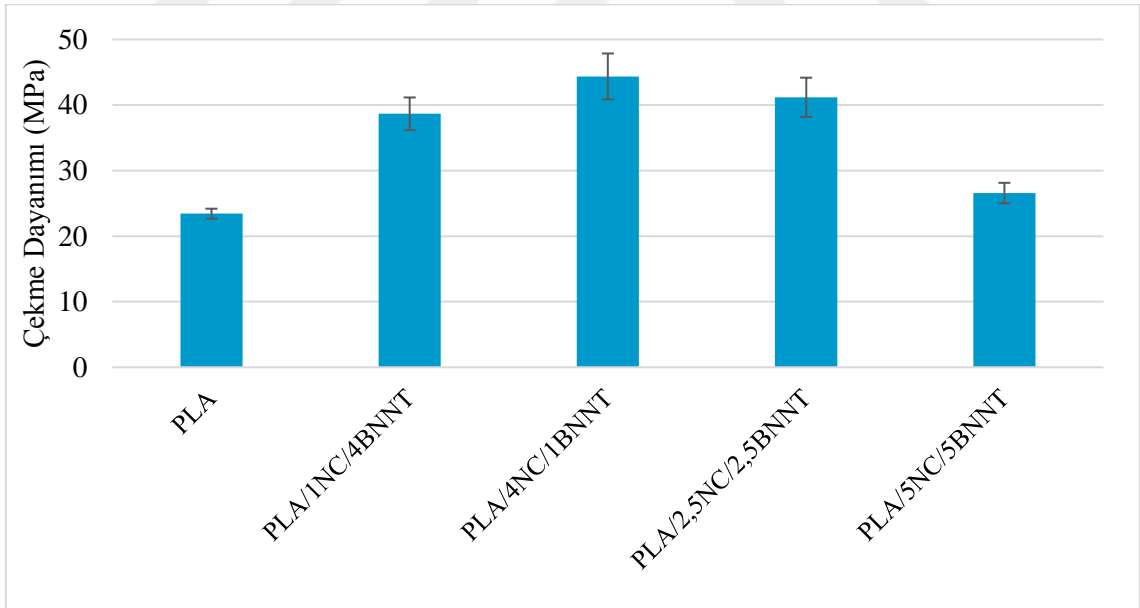


Şekil 4.57. PLA ve PLA/BNNT filmlerinin kopmada uzama miktarları

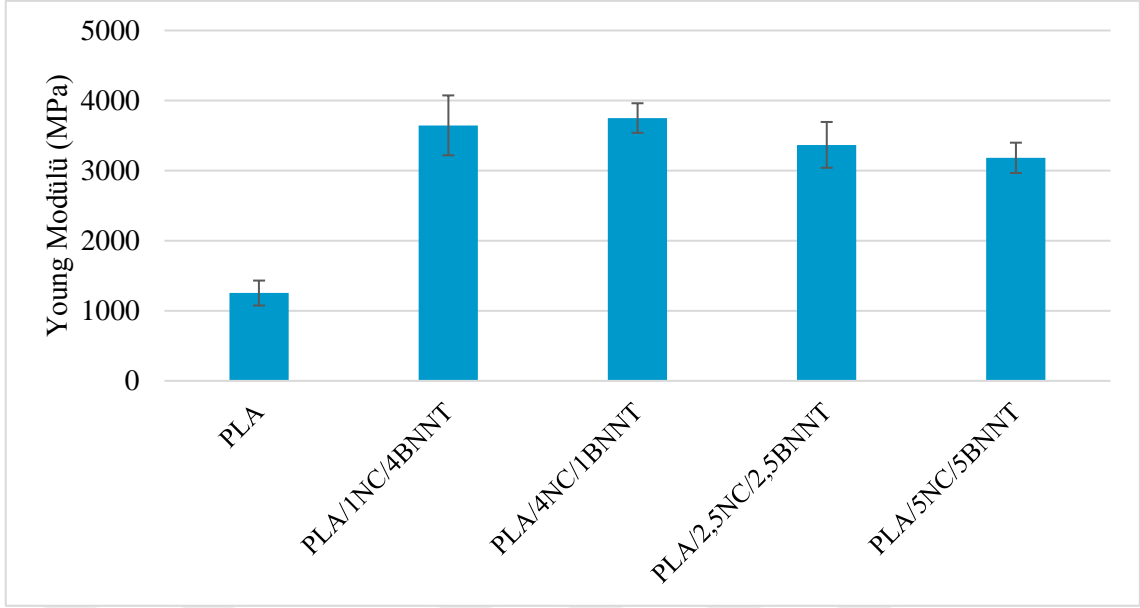
PLA üzerine NC ve BNNT eklenmesiyle, %4 NC ve %1 BNNT katkılı kompozit filmin mekanik dayanımı en yüksek çıkmıştır (Şekil 4.58-4.60). PLA'nın çekme dayanımı 23,42 MPa'dan 44,36 MPa'a, Young modülünü 1253,58 MPa'dan 3750,61 MPa'a yükseltirken, kopmada uzama miktarını %27,43'ten %1,81'e düşürmüştür. Az katkı oranında BNNT matris içinde iyi dağılım sağlayarak nanoselülozla daha iyi etkileşimdedir. Bu durum kompozitin çekme dayanımında %89'luk artış sağlamıştır.



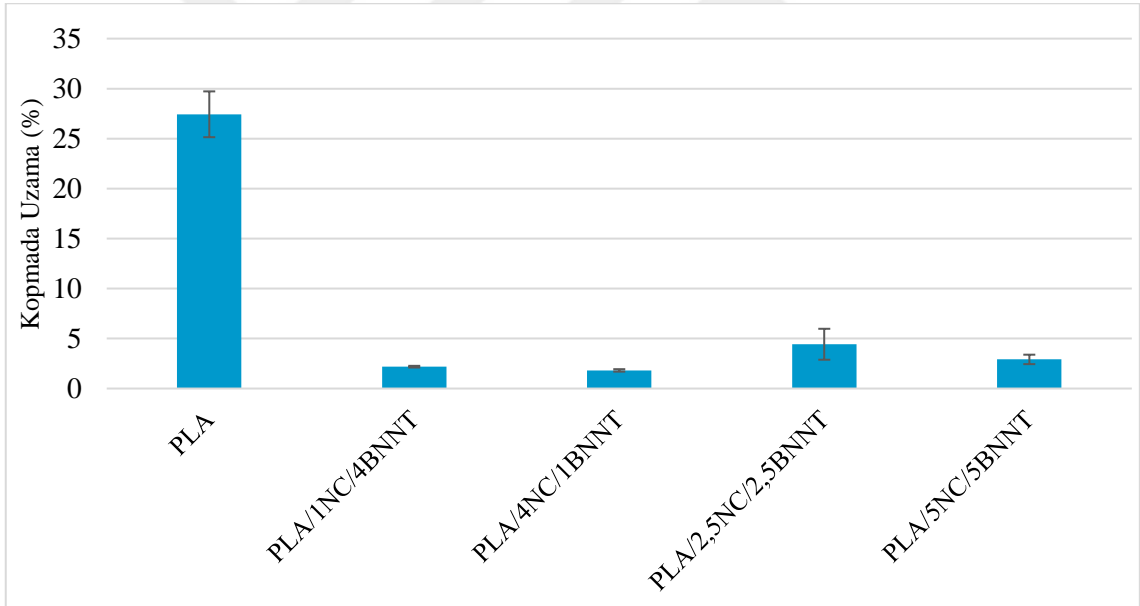
Selüloz lifleri, literatürde belirtildiği gibi 145 GPa'a kadar Young modülüne sahiptir, yani mekanik dayanımı çok yüksektir. Kompozit filmde NC lifleri, BNNT plakalarını sararak kompozit filmin dayanıklılığını arttırmaktadır. Ayrıca, BNNT'lerin kenarı hidroksil grupları (-OH) ve amino grupları (-NH<sub>2</sub>) gibi fonksiyonel gruplara sahiptir. NC yüzeyinde çok miktarda hidroksil grubu (-OH) ve karboksil grubu (-COOH) bulunur. Böylece NC ve BNNT arasında hidrojen bağı oluşarak mekanik özelliklerin artması olasıdır [103]. PLA/2,5NC kompozit filminin çekme dayanımı 46,64 MPa, Young modülü 3489,61 MPa ve kopmada uzama miktarı %3,75 olarak, PLA/2,5BNNT kompozit filminin çekme dayanımı 46,55 MPa, Young modülü 3285,11 MPa ve kopmada uzama miktarı %2,93 olarak ölçülmüştür. PLA matrisine, ağırlıkça %2,5 NC ve %2,5 BNNT eklenmesiyle hazırlanan PLA/2,5NC/2,5BNNT kompozitinin çekme dayanımı azalarak 41,18 MPa, Young modülü artarak 3367,59 MPa ve kopmada uzama miktarı da artış göstererek %4,43 olarak ölçülmüştür. Çekme dayanımında görülen azalma Şekil 4.26'deki SEM görüntülerinde açıkça görüldüğü gibi NC-BNNT arayüzey etkileşiminin iyi olmaması, aglomerasyon ve boşluklu yapıdan kaynaklanmıştır.



Şekil 4.58. PLA ve PLA/NC/BNNT filmlerinin çekme dayanımları



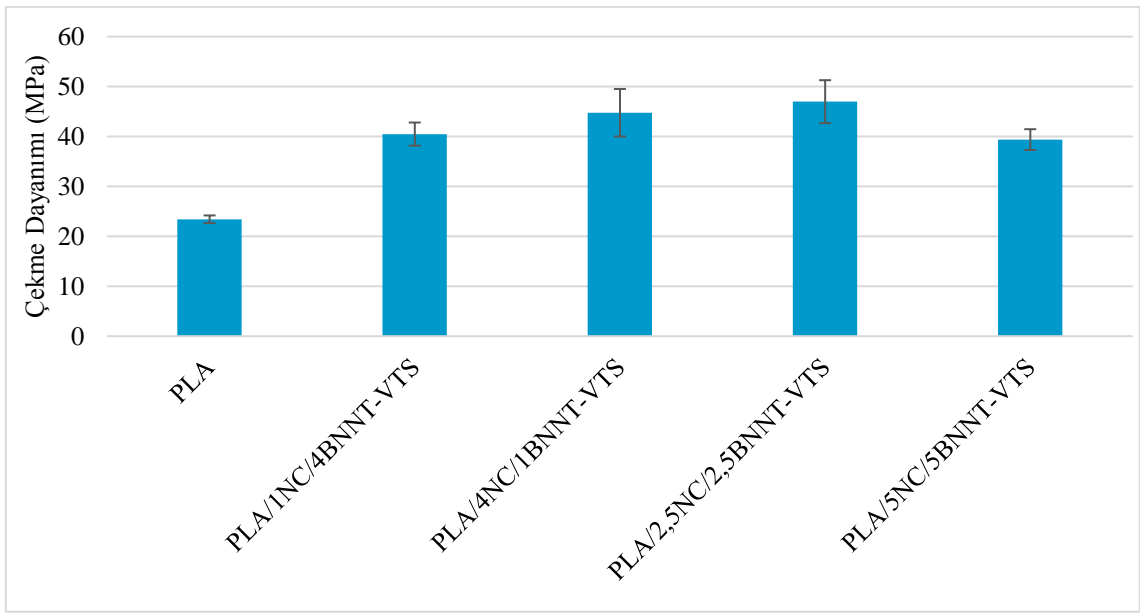
Şekil 4.59. PLA ve PLA/NC/BNNT filmlerinin Young modülleri



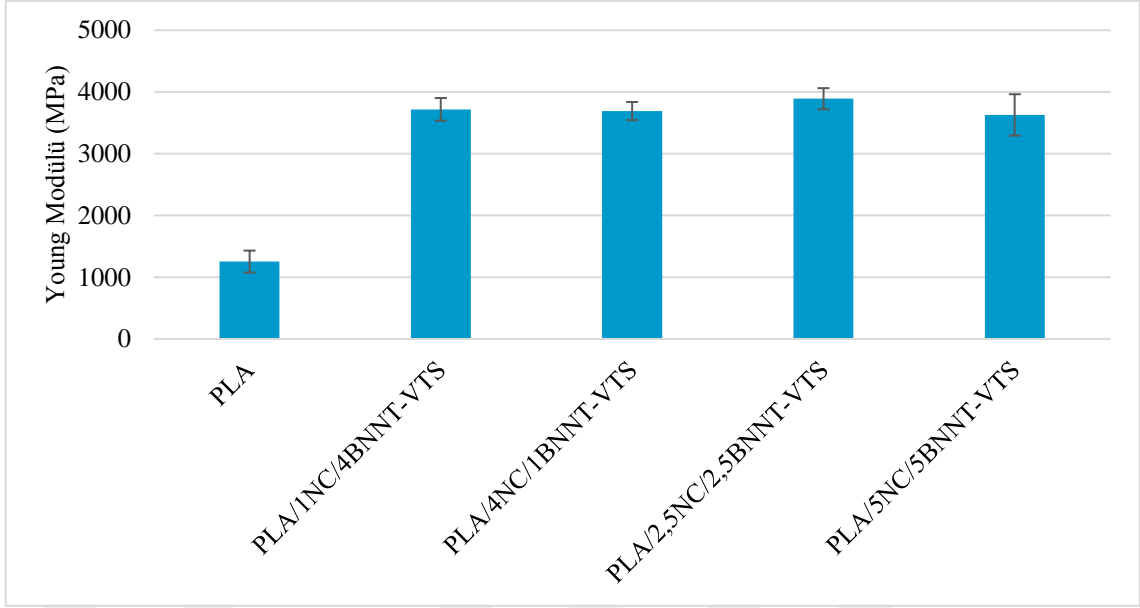
Şekil 4.60. PLA ve PLA/NC/BNNT filmlerinin kopmada uzama miktarları

PLA/1NC/4BNNT ve PLA/1NC/4BNNT-VTS kompozit filmlerin sırasıyla çekme dayanımı 38,66 MPa'dan 40,48 MPa'a, Young modülü 3646,04 MPa'dan 3718,31 MPa'a, artarken, kopmada uzama miktarı ise %2,19'dan %1,90'a düşmüştür. BNNT'leri VTS ile silanladığımızda, PLA'ya çapraz bağlanarak süneklikte bir düşüşe neden olur. Çekme dayanımı artarken kopmada uzama miktarı düşüş eğilimindedir. Bunun nedeni, çapraz bağların kısa ve oldukça sert yapıda olduğu, çapraz bağlanmış bir ağın

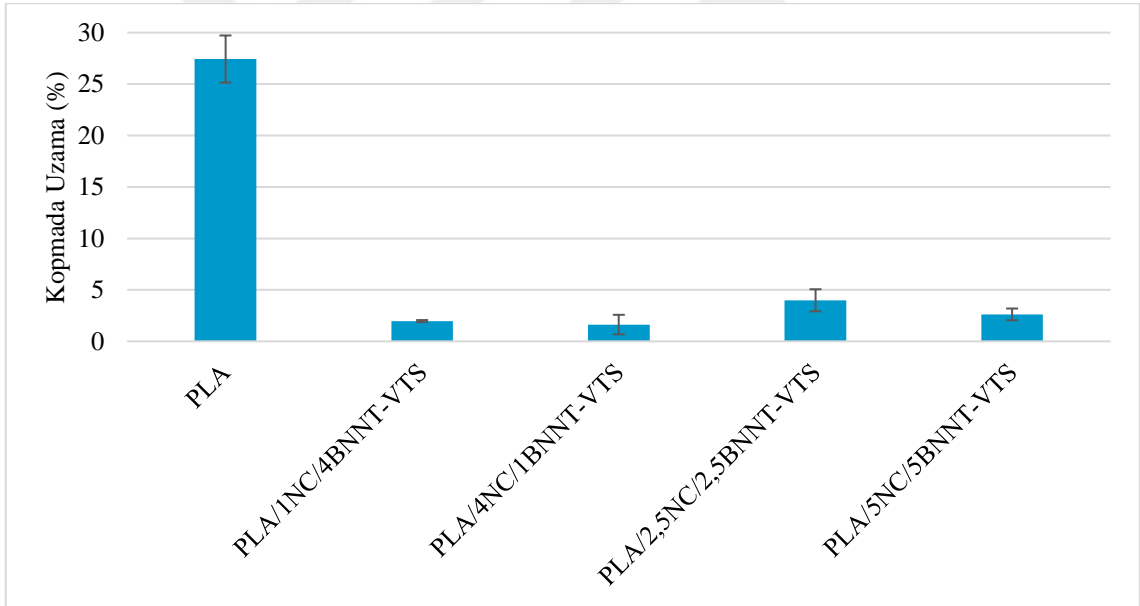
oluşturulmasıdır. Şekil 4.27'deki SEM görüntülerine baktığımızda silanlı kompozitlerin arayüzey etkileşiminin daha iyi olduğu aglomerasyonun azaldığı, silansız kompozitlere göre daha düzgün dağılım ile artan mekanik özelliklerin desteklendiği görülmüştür. VTS silanlı numuneler, silan modifiyesiz hazırlanan kompozitlere göre genellikle daha yüksek elastik davranış göstererek kopmaktadır [169]. Kopmada uzama miktarındaki hızlı düşüşün sebebi, BNNT-VTS dolgu maddeleri ve matris arasındaki etkileşimin PLA polimer zincirlerinin yüksek dolgu yüklerinde hareketini kısıtlamasıdır. Bu durum nano katkılarla güçlendirilmiş filmlerin özelliklerindedir (Şekil 4.61-4.63) [170].



Şekil 4.61. PLA ve PLA/NC/BNNT-VTS filmlerinin çekme dayanımları



Şekil 4.62. PLA ve PLA/NC/BNNT-VTS filmlerinin Young modülleri



Şekil 4.63. PLA ve PLA/NC/BNNT-VTS filmlerinin kopmada uzama miktarları

## 5. GENEL SONUÇLAR

Nanoselüloz (NC) ve bor nitrür nanotabakalarının (BNNT) birlikte kullanılması ile sinerjik etki yaratarak PLA'nın termal iletkenlik ve mekanik özelliklerinde iyileşme görülmesi ile literatürde bu konu ile ilgili yapılan az sayıdaki çalışmalara bir yenilik eklenmiş; ülkemiz ekonomisi için önemi büyük olan bor nitrürün uygulama alanlarına bir yenisi katılmıştır.

Bu çalışmanın amacı nanoselüloz ve bor nitrür nanotabakalarını döküm yöntemi ile PLA matrisine ekleyerek katma değeri yüksek, kompozitlerinin elde edilmesi ve hazırlanan bu kompozitlerin performanslarının tayin edilmesidir. Asit hidrolizi yöntemi ile nanoselüloz, sonikasyon yöntemi ile bor nitrür nanotabakaları elde edilerek mekanik ve termal özellikleri iyileştirilmiş PLA kompozitleri hazırlanmıştır. Üretilen kompozit malzemelerin FTIR, XRD, TEM, SEM, TGA, DSC, termal iletkenlik, termal genleşme (TMA) analizleri ve mekanik özellikleri belirlenmiştir.

FTIR analizi ile, MCC'nin asit hidrolizi ile NC'lerin elde edildiği doğrulanmıştır. Bu analiz ayrıca asit hidrolizi işleminin selülozun kristal yapısını etkilemediğini ancak kristalinitesini arttırdığını göstermiştir. PLA üzerine eklenen BNNT, polimer zincirini indükleyerek kırılmasına yol açmıştır. Bu durum, karbonil grubu (C=O) ve (C-O) asimetrik gerilmelerinin şiddetlerinde azalma olarak gözlenmiştir. NC ve BNNT'nin PLA içerisine birlikte eklenmesiyle hidroksil grupları için pik şiddetlerinde anlamlı bir fark olmamıştır. Dolayısıyla, kuvvetli hidrojen bağlarının tespiti zor olmuştur. BNNT'nin VTS ile silanlanma reaksiyonu sonucu iki yeni pik belirlenmiştir. Siloksan bağının oluşumuyla bor atomlarına silan bağlanmıştır.

XRD analizi NC ve BNNT'nin matrisine eklenmesiyle PLA'nın kristalinitesini artmıştır. Silanlama sonrası arayüzey etkileşimi artarak XRD spektrumlarında pik şiddetleri artmıştır.

Asit hidrolizi yöntemi ile üretilen nanoselülozların boyutu AFM, TEM ve SEM ile görüntülenmiştir. AFM sonuçlarında mikro kristalin selülozdan nano selülozun başarılı bir şekilde üretildiği belirlenmiştir.

TEM analizi ile nanoselülozların ortalama 15-20 nm çapında olduğu ve en/boy oranının 20-25 olduğu sonucuna varılmıştır. Bor nitrür nanotabakaların görüntülerinde şeffaf, geniş yüzeyli altıgen yapılar görülmüştür. 145-160 nm boyunda birkaç nanometre çapında nanotabakalar tespit edilmiştir. BNNT'nin silanlanması sonucu şeffaflığın ve

boyutun artarken altıgen yapı korunmuştur. Nanotabakaların kenarlarında VTS bağlanmalarının olduğu belirlenmiştir.

SEM analizi ile kompozitlerin kırık yüzeyleri ile bor nitrür nanotabakaların ve nanoselüloz partiküllerinin morfolojik özellikleri incelenmiştir. Nanoselüloz, uzun ve ince iplikleri ile ağsı yapı oluşturarak yüzeyde homojen dağılmıştır. BNNT matris içerisinde boşluklar oluşturduğu ve iyi uyum sağlamadığı görülmüştür. Ancak, BNNT oranının artmasıyla polimer-katkı maddesi etkileşimi iyileşerek termal yolların kalitesi ve miktarı artarak iletken ağlar üretilmiştir. Silan modifiyeli BNNT'lerin matris içerisinde daha iyi dağılım sağlayarak, boşluklu yapı azalmıştır. Silan modifiyesinin, BNNT'lerin morfolojisini değiştirdiği, katmanlarının sayısını azaltırken fiziksel görünümünde düzensizliğe yol açtığı ortaya çıkmıştır. BNNT'lerin serbest kenarları şeffaf ve katlanmadan büyük düzenli plakalar şeklinde görünürken, silanlama sonrası BNNT'lerin serbest kenarlarının kırıldığı belirlenmiştir.

Termal analiz yöntemlerine baktığımızda, TGA analizi sonuçlarına göre, saf PLA ile karşılaştırıldığında hazırlanan numunelerin  $T_{onset}$  ve  $T_{max}$  değerlerinde artış olduğu görülmüştür. 300°C üzerinde kararlı yapı sergileyen nanoselüloz ve 750°C'ye kadar yüksek kararlılığa sahip bor nitrür saf PLA'nın termal özelliklerini iyileştirmiştir.

DSC analizi sonuçlarında, nano katkılar çekirdekleştirici olarak hareket ederek kompozitin kristallenmesini başlatmışlar ve/veya hızlandırmışlardır. Nano-boyutlu NC ve BNNT bu nedenle, polimer matrisi için etkili bir çekirdeklendirici madde olarak hareket etmiştir. Bunun sonucunda, nanoselüloz ve bor nitrür nanotabakaların PLA matrisine eklenmesiyle kristallenme hızlanmıştır. Bu doğrultuda, camsı geçiş sıcaklığında ( $T_g$ ) ve erime noktasında ( $T_m$ ) artışlar olmuştur.

Hazırlanan PLA nanokompozitlerinin termal iletkenlikleri ölçülmüştür. BNNT nanotabakaların termal iletken bir yol sağlarken, NC iplikleri kompozitin mekanik özelliklerini artırmada başarılı olmuştur. BNNT'ler arasında geniş temas yüzeyi elde edilmiş ve bu nedenle, kompozit yüzeyi boyunca ısı transferinde termal temas direnci en aza indirilerek termal iletkenlik değeri arttırılmıştır. NC lifleri termal iletkenlikleri çok düşük olmasına rağmen düzenli lif yapılarından dolayı bor nitrür nanotabakaları arasında termal olarak yalıtkan bölgeler oluşturmayıp, optik olarak şeffaf ve ısıyı dağıtabilen saydam esnek elektronikler için avantaj yaratabilecek şekilde bor nitrürle etkileşerek termal iletkenliğin iyileşmesini sağlamıştır. En yüksek TC değerleri silanlanmış BNNT'lere sahip nanokompozitlerden elde edilmiştir.

Termal genleşme katsayısı, artan termal iletkenlikle uyum içinde olup düşük genleşme katsayısına sahip NC ve BNNT'nin matrise eklenmesiyle kompozitin termal genleşme katsayısının düştüğü belirlenmiştir.

Matrise nanoselüloz eklenmesiyle çekme dayanımı ve Young modülü artarken kopmada uzama miktarı azalış göstermiştir. Güçlü NC lifleri PLA kompozitinin dayanımını arttırmıştır. PLA kırılabilir bir polimerdir ve kırılabilirliği, nanoselüloz takviyesiyle arttığı görülmektedir. Tüm kompozitler için kopma uzaması saf PLA'dan daha düşüktür. Polimerlere katkı ilavesi ile kopmada uzamanın azalması, termoplastik kompozitlerde gözlenen yaygın bir eğilimdir. BNNT katkısıyla artan çekme dayanımı daha yüksek katkı oranlarında aglomerasyon ve uyumsuzluk sorunlarıyla düşüş eğilimine girmiştir. Çekme dayanımındaki azalma, fazlar arası zayıf gerilme transferinin bir göstergesidir, bu da katkı BNNT ile polimer matrisi arasında arayüzey bağı olmadığı anlamına gelir. Young modülü artarken kopmada uzama miktarı sert bor nitrid plakaları nedeniyle düşüş göstermiştir. Kompozitlerin mekanik dayanımı NC katkısıyla artarken BNNT'nin geniş yüzey alanının oluşturduğu boşluklar nedeniyle azalmalar yaşanmıştır. Silan modifiyeli BNNT'ler kompozitlerin çekme dayanımını ve Young modülünü artırırken kopmada uzama miktarını azaltmıştır. Kompozitlerin mekanik performansları, PLA matrisi ve katkı maddeleri arasındaki uyumluluk, arayüzey verimliliğine, hacim veya ağırlık fraksiyonlarına, en-boy oranlarına, dağılıma ve matrisin kristallik derecesine bağlıdır.

Yapılan çalışmalar Nisan 2019'da Nevşehir'de gerçekleştirilen T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı/International Symposium on Boron (BORON19)'da 'Bor Nitrid Nanotabaka (BNNT) Katkılı Poli(laktik asit) Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu' başlıklı tam metni yayınlanmış ve sunumu yapılmıştır.

Mayıs 2019'da İzmir'de gerçekleştirilen 35th International Conference of The Polymer Processing Society (PPS35)'de 'Thermal and Mechanical Properties of Polylactic Acid Nanocomposites with Nanocellulose and Boron Nitride Nanosheets' başlıklı çalışma sunulmuştur.

## KAYNAKÇA

- [1] Zhang, J., Lei, W., Chen, J., Liu, D., Tang, B., Li, J., & Wang, X. (2018). Enhancing the thermal and mechanical properties of polyvinyl alcohol (PVA) with boron nitride nanosheets and cellulose nanocrystals. *Polymer*, 148, 101-108.
- [2] Okamoto, M. (2004). Biodegradable polymer/layered silicate nanocomposites: a review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 10(7), 1156-1181.
- [3] Averous, L. (2012). Synthesis, properties, environmental and biomedical applications of polylactic acid. S, Ebnesajjad (ed.) in *Handbook of biopolymers and biodegradable plastics: properties, processing and applications*, (171-188). Boston: William Andrew Publishing.
- [4] Hartmann, M. H. (1998). High molecular weight polylactic acid polymers. D. L. Kaplan (Ed), *Biopolymers from renewable resources in* (pp. 367-411). Berlin, Heidelberg: Springer
- [5] Cicero, J., Dorgan, J. R., Lehermeier, H. J., Palade, L. I. (2001). Polylactides: properties and prospects of an environmentally benign plastic from renewable resources. *Macromolecular Symposia*, 175, 55-66.
- [6] Agrawal, C. M., Athanasiou, K. A., Niederauer, G. G. (1996). Sterilization, toxicity, biocompatibility and clinical applications of polylactic acid/polyglycolic acid copolymers. *Biomaterials*, 17, 93-102.
- [7] Rasal, R. M., Janorkar, A. V., & Hirt, D. E. (2010). Poly (lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science*, 35(3), 338-356.
- [8] Bindhu, B., Renisha, R., Roberts, L., Varghese, T., O. 2018. Boron nitride reinforced polylactic acid composites film for packaging: preparation and properties. *Polymer Testing*, 66, 172-177.
- [9] Yoon, J. T., Jeong Y. G., Lee, S. C., Min, B. G. (2009.) Influences of poly(lactic acid)-grafted carbon nanotube on thermal, mechanical, and electrical properties of poly(lactic acid). *Polymer Advanced Technologies*, 20, 631-638.
- [10] Abay, A. K., Gebeyehu, M. B., Lin, H. K., Lin, P. C., Lee, J. Y., Wu, C. M., Murakami, R. I., Chiang, T. C. (2016). Preparation and characterization of poly(lactic acid)/recycled polypropylene blends with and without the coupling agent, n-(6-aminohexyl)aminomethyltriethoxysilane. *Journal of Polymer Research*, 23, 1-12.



- [11] Üncü, Ü. R., Yerlikayalar, C. (2004). Küreselleşme sürecinde küresel baronların göz diktiği ulusal maden varlığımız bor pazarının yapısı. 2. *Uluslararası Bor Sempozyumu*, Ankara: TMMOB Maden Mühendisleri Odası. s. 3.
- [12] Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği. (2016). *Bor Raporu*. Ankara.
- [13] Angın, M. H., Aydın, S. (2003). *Bor Nitritür Ön Fizibilite Etüdü*. Ankara: ETİ Holding A.Ş. Genel Müdürlüğü Planlama ve Bilgi İşlem Dairesi Başkanlığı.
- [14] Kargarzadeh, H., Ahmad, I., Thomas, S., & Dufresne, A. (2017). *Handbook of nanocellulose and cellulose nanocomposites*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Company.
- [15] Dufresne, A. (2013). Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. *Materials Today*, 16(6), 220-227.
- [16] Moon, R. J., Schueneman, G. T., & Simonsen, J. (2016). Overview of cellulose nanomaterials, their capabilities and applications. *JOM*, 68(9), 2383-2394.
- [17] Serpa, A., Velásquez-Cock, J., Gañán, P., Castro, C., Vélez, L., & Zuluaga, R. (2016). Vegetable nanocellulose in food science: A review. *Food Hydrocolloids*, 57, 178-186.
- [18] Brodin, F. W., Gregersen, Ø. W., & Syverud, K. (2014). Cellulose nanofibrils: Challenges and possibilities as a paper additive or coating material—A review. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 29(1), 156-166.
- [19] Jorfi, M., & Foster, E. J. (2015). Recent advances in nanocellulose for biomedical applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(14), 1-11.
- [20] Hoeng, F., Denneulin, A., & Bras, J. (2016). Use of nanocellulose in printed electronics: a review. *Nanoscale*, 8(27), 13131-13154.
- [21] Saçak, M. (1998). *Polimer kimyasına giriş*. Ankara: A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları.
- [22] Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2007). *Materials science and engineering: an introduction* (Vol. 7, pp. 665-715). New York: John Wiley & sons.
- [23] Thomas, S., Joseph, K., Malhotra, S. K., Goda, K., & Sreekala, M. S. (Eds.). (2012). *Polymer Composites, Macro-and Microcomposites* (Vol. 1). John Wiley & Sons.
- [24] Shaw, A., Sriramula, S., Gosling, P. D., & Chryssanthopoulos, M. K. (2010). A critical reliability evaluation of fibre reinforced composite materials based on

- probabilistic micro and macro-mechanical analysis. *Composites Part B: Engineering*, 41(6), 446-453.
- [25] Mayer, C., Wang, X., & Neitzel, M. (1998). Macro-and micro-impregnation phenomena in continuous manufacturing of fabric reinforced thermoplastic composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 29(7), 783-793.
- [26] Avila, A. F., Rodrigues, P. C., Santos, D. B., & Faria, A. C. (2003). A dual analysis for recycled particulate composites: Linking micro-and macromechanics. *Materials Characterization*, 50(4-5), 281-291.
- [27] Ilie, N., & Hickel, R. (2009). Macro-, micro-and nano-mechanical investigations on silorane and methacrylate-based composites. *Dental Materials*, 25(6), 810-819.
- [28] Bunsell, A. R., & Harris, B. (1974). Hybrid carbon and glass fibre composites. *Composites*, 5(4), 157-164.
- [29] Balasubramanian, M., (2014). *Composite materials and processing*. Boca Raton, FL: CRC Press.
- [30] Camargo, P. H. C., Satyanarayana, K. G., & Wypych, F. (2009). Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Materials Research*, 12(1), 1-39.
- [31] Okpala, C. C. (2013). Nanocomposites. *International Journal of Engineering Research and Development*, 8 (11), 17-23.
- [32] Le Baron, P.C., Wnag, Z., Pinnavaia, T.J. (1999). Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: An Overview, *Applied Clay Science*, 15 (1-2), 11-29.
- [33] Hussain, C. M. (2018). Polymer nanocomposites-An intro. *New Polymer Nanocomposites for Environmental Remediation*, 1, 2.
- [34] Koo, J. (2006). *Polymer nanocomposites: processing, characterization, and applications*, New York: McGraw-Hill.
- [35] Silverajah, V. S., Ibrahim, N. A., Zainuddin, N., Yunus, W. M. Z. W., & Hassan, H. A. (2012). Mechanical, thermal and morphological properties of poly (lactic acid)/epoxidized palm olein blend. *Molecules*, 17(10), 11729-11747.
- [36] Garlotta, D. (2001). A literature review of poly (lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9(2), 63-84.

- [37] Carothers, W. H., Dorough, G. L., & Natta, F. V. (1932). Studies of polymerization and ring formation. X. The reversible polymerization of six-membered cyclic esters. *Journal of the American Chemical Society*, 54(2), 761-772.
- [38] Henton, D. E., Gruber, P., Lunt, J., & Randall, J. (2005). Polylactic acid technology. Mohanty, A. K., Misra, M., & Drzal, L. T.(Ed.), in *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*, (pp. 527-577). Boca Raton, FL: CRC press.
- [39] Elsayy, M. A., Kim, K. H., Park, J. W., & Deep, A. (2017). Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 1346-1352.
- [40] Glotova, V. N., Zamanova, M. K., Yarkova, A. V., Krutas, D. S., Izhenbina, T. N., & Novikov, V. T. (2014). Influence of storage conditions on the stability of lactide. *Procedia Chemistry*, 10, 252-257.
- [41] Auras, R., Harte, B., & Selke, S. (2004). An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular Bioscience*, 4(9), 835-864.
- [42] Kricheldorf, H. R. (2001). Syntheses and application of polylactides. *Chemosphere*, 43(1), 49-54.
- [43] Perego, G., Cella, G. D., & Bastioli, C. (1996). Effect of molecular weight and crystallinity on poly (lactic acid) mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 59(1), 37-43.
- [44] Kricheldorf, H. R., & Kreiser, I. (1987). Polylactones, 11. cationic copolymerization of glycolide with l, l-dilactide. *die makromolekulare chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 188(8), 1861-1873.
- [45] Tsuji, H., & Sumida, K. (2001). Poly (l-lactide): V. effects of storage in swelling solvents on physical properties and structure of poly (L-lactide). *Journal of Applied Polymer Science*, 79(9), 1582-1589.
- [46] Ogitsu, T., Gygi, F., Reed, J., Motome, Y., Schwegler, E., & Galli, G. (2009). Imperfect crystal and unusual semiconductor: Boron, a frustrated element. *Journal of the American Chemical Society*, 131(5), 1903-1909.
- [47] Ünlü, K., (2016). *BOR (bileşikleri, sentez yöntemleri, özellikleri, uygulamaları)*. İstanbul: BOREN yayınları.
- [48] Pease, R. S. (1952). An X-ray study of boron nitride. *Acta Crystallographica*, 5(3), 356-361.

- [49] Ullmann's, *Encyclopedia of industrial chemistry*. (5th edition, vol. A4) New York: Wiley
- [50] Heinze, T. (2015). Cellulose: structure and properties. Rojas, O. J. (Ed.) in *Cellulose chemistry and properties: fibers, nanocelluloses and advanced materials* (pp. 1-52). Springer, Cham.
- [51] Kalia, S., Kaith, B. S., & Kaur, I. (Ed.). (2011). *Cellulose fibers: bio-and nano-polymer composites: green chemistry and technology*. Springer Science & Business Media.
- [52] Ng, H. M., Sin, L. T., Tee, T. T., Bee, S. T., Hui, D., Low, C. Y., & Rahmat, A. R. (2015). Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers. *Composites Part B: Engineering*, 75, 176-200.
- [53] Räsänen, T. & Athanassiadis, D. (2013). Basic chemical composition of the biomass components of pine, spruce and birch. *Forest Refine*.
- [54] Klemm, D., Schmauder, H. P., & Heinze, T. (2005). Cellulose. M. Hofrichter, A. Steinbüchel (Ed.), in *Biopolymers online: biology, chemistry, biotechnology, applications*, (pp. 275). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [55] Dufresne, A. (2018). *Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials*. (2nd edn). Berlin: Walter de Gruyter GmbH.
- [56] Granström, M. (2009). *Cellulose derivatives: synthesis, properties, and application*, Helsinki: Helsinki University Printing House.
- [57] Rojas, O. J. (Ed.). (2016). *Cellulose chemistry and properties: fibers, nanocelluloses and advanced materials* (Vol. 271). Springer.
- [58] Oyeniya, Y. J., & Itiola, O. A. (2012). The physicochemical characteristic of microcrystalline cellulose, derived from sawdust, agricultural waste products. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 4(1), 197-200.
- [59] Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D., & Dorris, A. (2011). Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(24), 5438-5466.
- [60] Islam, M. T., Alam, M. M., & Zoccola, M. (2013). Review on modification of nanocellulose for application in composites. *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol*, 2(10), 5444-5451.

- [61] Mishra, R. K., Sabu, A., & Tiwari, S. K. (2018). Materials chemistry and the futurist eco-friendly applications of nanocellulose: Status and prospect. *Journal of Saudi Chemical Society*, 22(8), 949-978.
- [62] Siró, I., & Plackett, D. (2010). Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*, 17(3), 459-494.
- [63] Habibi, Y., Lucia, L. A., & Rojas, O. J. (2010). Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews*, 110(6), 3479-3500.
- [64] Kian, L. K., Saba, N., Jawaid, M., & Sultan, M. T. H. (2019). A review on processing techniques of bast fibers nanocellulose and its polylactic acid (PLA) nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 121, 1314-1328.
- [65] Ilyas, R. A., Sapuan, S. M., & Ishak, M. R. (2018). Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from sugar palm fibres (Arenga Pinnata). *Carbohydrate Polymers*, 181, 1038-1051.
- [66] Mohamed, M. A., Salleh, W. N. W., Jaafar, J., Ismail, A. F., Mutalib, M. A., Mohamad, A. B., Zin, M., F. M., Awang, N. A. & Hir, Z. A. M. (2017). Physicochemical characterization of cellulose nanocrystal and nanoporous self-assembled CNC membrane derived from Ceiba pentandra. *Carbohydrate Polymers*, 157, 1892-1902.
- [67] Gu, J., Hu, C., Zhong, R., Tu, D., Yun, H., Zhang, W., & Leu, S. Y. (2017). Isolation of cellulose nanocrystals from medium density fiberboards. *Carbohydrate Polymers*, 167, 70-78.
- [68] Mo, Y., Guo, R., Liu, J., Lan, Y., Xue, W., & Zhang, Y. (2015). Preparation and properties of PLGA nanofiber membranes reinforced with cellulose nanocrystals. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 132, 177-184.
- [69] Pereira, P. H., Waldron, K. W., Wilson, D. R., Cunha, A. P., de Brito, E. S., Rodrigues, T. H., Rosa, M. F. & Azeredo, H. M. (2017). Wheat straw hemicelluloses added with cellulose nanocrystals and citric acid. Effect on film physical properties. *Carbohydrate Polymers*, 164, 317-324.
- [70] dos Santos, F. A., Iulianelli, G. C., & Tavares, M. I. (2017). Effect of microcrystalline and nanocrystals cellulose fillers in materials based on PLA matrix. *Polymer Testing*, 61, 280-288.

- [71] Nasir, M., Hashim, R., Sulaiman, O., & Asim, M. (2017). Nanocellulose: Preparation methods and applications. M. Jawaid, S. Boufi and A. Khalil H.P.S. (Ed.), in *Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites* (pp. 261-276). Cambridge, MA: Woodhead Publishing,
- [72] Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., & Youngblood, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3941-3994.
- [73] Samir, A. S. A., Alloin, F., & Dufresne, A. (2005). Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules*, 6(2), 612-626.
- [74] Roman, M., & Winter, W. T. (2004). Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Biomacromolecules*, 5(5), 1671-1677.
- [75] Scheirs, J. (2000). Sampling a Sample Preparation. in *Compositional and failure analysis of polymers: a practical approach* (pp. 30). John Wiley & Sons.
- [76] Murphy, C. A., & Collins, M. N. (2018). Microcrystalline cellulose reinforced polylactic acid biocomposite filaments for 3D printing. *Polymer Composites*, 39(4), 1311-1320.
- [77] Gitari, B., Chang, B. P., Misra, M., Navabi, A., Mohanty, A.K. (2019). A comparative study on the mechanical, thermal and water barrier properties of PLA nanocomposite films prepared with bacterial nanocellulose and cellulose nanofibrils. *BioResources*, 14(1), 1867-1889.
- [78] Liu, W., Dong, Y., Liu, D., Bai, Y., & Lu, X. (2018). Polylactic acid (PLA)/cellulose nanowhiskers (CNWs) composite nanofibers: microstructural and properties analysis. *Journal of Composites Science*, 2(1), 4.
- [79] Yu, H. Y., Zhang, H., Song, M. L., Zhou, Y., Yao, J., & Ni, Q. Q. (2017). From cellulose nanospheres, nanorods to nanofibers: various aspect ratio induced nucleation/reinforcing effects on polylactic acid for robust-barrier food packaging. *ACS applied materials & interfaces*, 9(50), 43920-43938.
- [80] Liu, D. Y., Yuan, X. W., Bhattacharyya, D., & Eastal, A. J. (2010). Characterisation of solution cast cellulose nanofibre-reinforced poly (lactic acid). *Express Polymer Letters*, 4(1), 26-31.

- [81] Jonoobi, M., Harun, J., Mathew, A. P., & Oksman, K. (2010). Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. *Composites Science and Technology*, 70(12), 1742-1747.
- [82] Suryanegara, L., Nakagaito, A. N., & Yano, H. (2009). The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites. *Composites Science and Technology*, 69(7-8), 1187-1192.
- [83] Chowdhury, R. A., Rai, A., Glynn, E., Morgan, P., Moore, A. L., & Youngblood, J. P. (2019). Superior, processing-dependent thermal conductivity of cellulose Nanocrystal-Poly (vinyl alcohol) composite films. *Polymer*, 164, 17-25.
- [84] Lee, S. Y., Mohan, D. J., Kang, I. A., Doh, G. H., Lee, S., & Han, S. O. (2009). Nanocellulose reinforced PVA composite films: effects of acid treatment and filler loading. *Fibers and Polymers*, 10(1), 77-82.
- [85] Qua, E. H., & Hornsby, P. R. (2011). Preparation and characterisation of nanocellulose reinforced polyamide-6. *Plastics, Rubber and Composites*, 40(6-7), 300-306.
- [86] Ghaffari, S., Khalid, S., Butler, M., & Naguib, H. E. (2015). Development of High Thermally Conductive and Electrically Insulative Polylactic Acid (PLA) and Hexagonal Boron Nitride (hBN) Composites for Electronic Packaging Applications. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 9(2), 145-154.
- [87] Pai, F. C., Chu, H. H., & Lai, S. M. (2019). Preparation and properties of thermally conductive PLA/PA 610 biomass composites. *Journal of Elastomers & Plastics*, 1-17.
- [88] Wootthikanokkhan, J., Cheachun, T., Sombatsompop, N., Thumsorn, S., Kaabbuathong, N., Wongta, N., Wong-On, J., Isarankura Na Ayutthaya, S. & Kositchaiyong, A. (2013). Crystallization and thermomechanical properties of PLA composites: Effects of additive types and heat treatment. *Journal of Applied Polymer Science*, 129(1), 215-223.
- [89] Muratov, D. S., Kuznetsov, D. V., Il'Inykh, I. A., Burmistrov, I. N., & Mazov, I. N. (2015). Thermal conductivity of polypropylene composites filled with silane-modified hexagonal BN. *Composites Science and Technology*, 111, 40-43.
- [90] Wang, J., Wu, Y., Xue, Y., Liu, D., Wang, X., Hu, X., Bondo, Y. & Lei, W. (2018). Super-compatible functional boron nitride nanosheets/polymer films with

- excellent mechanical properties and ultra-high thermal conductivity for thermal management. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(6), 1363-1369.
- [91] Wu, Y., Xue, Y., Qin, S., Liu, D., Wang, X., Hu, X., Li, J., Wang, X., Bando, Y., Golberg, D., Chen, Y., Gogotsi, Y. & Lei, W. (2017). BN Nanosheet/polymer films with highly anisotropic thermal conductivity for thermal management applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(49), 43163-43170.
- [92] Chen, J., Huang, X., Sun, B., Wang, Y., Zhu, Y., & Jiang, P. (2017). Vertically aligned and interconnected boron nitride nanosheets for advanced flexible nanocomposite thermal interface materials. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(36), 30909-30917.
- [93] Xiao, F., Naficy, S., Casillas, G., Khan, M. H., Katkus, T., Jiang, L., Liu, H., Li, H. & Huang, Z. (2015). Edge-Hydroxylated Boron Nitride Nanosheets as an Effective Additive to Improve the Thermal Response of Hydrogels. *Advanced Materials*, 27(44), 7196-7203.
- [94] Wang, X. B., Weng, Q., Wang, X., Li, X., Zhang, J., Liu, F., Jiang X. F., Guo, H., Xu, N., Golberg, D. & Bando, Y. (2014). Biomass-directed synthesis of 20 g high-quality boron nitride nanosheets for thermoconductive polymeric composites. *ACS Nano*, 8(9), 9081-9088.
- [95] Wang, X., Zhi, C., Li, L., Zeng, H., Li, C., Mitome, M., Golberg, D. & Bando, Y. (2011). “Chemical Blowing” of Thin-Walled Bubbles: High-Throughput Fabrication of Large-Area, Few-Layered BN and Cx-BN Nanosheets. *Advanced Materials*, 23(35), 4072-4076.
- [96] Wang, X., Pakdel, A., Zhang, J., Weng, Q., Zhai, T., Zhi, C., M., Golberg, & Bando, Y. (2012). Large-surface-area BN nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved thermal and dielectric properties. *Nanoscale Research Letters*, 7(1), 662.
- [97] Song, W. L., Wang, P., Cao, L., Anderson, A., Meziani, M. J., Farr, A. J., & Sun, Y. P. (2012). Polymer/boron nitride nanocomposite materials for superior thermal transport performance. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(26), 6498-6501.
- [98] Su, Z., Wang, H., Ye, X., Tian, K., Huang, W., He, J., Guo, Y. & Tian, X. (2018). Synergistic enhancement of anisotropic thermal transport flexible polymer composites filled with multi-layer graphene (mG) and mussel-inspired modified



- hexagonal boron nitride (h-BN). *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 111, 12-22.
- [99] Li, W., Song, Z., Qian, J., Tan, Z., Chu, H., Wu, X., & Nie, W. (2018). Largely enhanced dielectric and thermal conductive properties of novel ternary composites with small amount of nanofillers. *Composites Science and Technology*, 163, 71-80.
- [100] Che, J., Jing, M., Liu, D., Wang, K., & Fu, Q. (2018). Largely enhanced thermal conductivity of HDPE/boron nitride/carbon nanotubes ternary composites via filler network-network synergy and orientation. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 112, 32-39.
- [101] Yu, Z., Wang, X., Bian, H., Jiao, L., Wu, W., & Dai, H. (2018). Enhancement of the heat conduction performance of boron nitride/cellulosic fibre insulating composites. *PloS One*, 13(7).
- [102] Hu, Z., Wang, S., Chen, G., Wu, K., Shi, J., Liang, L., & Lu, M. (2018). An aqueous-only, green route to exfoliate boron nitride for preparation of high thermal conductive boron nitride nanosheet/cellulose nanofiber flexible film. *Composites Science and Technology*, 168, 287-295.
- [103] Zhu, H., Li, Y., Fang, Z., Xu, J., Cao, F., Wan, J., Preston, C., Yang, B. & Hu, L. (2014). Highly thermally conductive papers with percolative layered boron nitride nanosheets. *ACS Nano*, 8(4), 3606-3613.
- [104] Zhou, L., Yang, Z., Luo, W., Han, X., Jang, S. H., Dai, J., Yang, B. & Hu, L. (2016). Thermally conductive, electrical insulating, optically transparent bi-layer nanopaper. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(42), 28838-28843.
- [105] Wu, K., Fang, J., Ma, J., Huang, R., Chai, S., Chen, F., & Fu, Q. (2017). Achieving a collapsible, strong, and highly thermally conductive film based on oriented functionalized boron nitride nanosheets and cellulose nanofiber. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(35), 30035-30045.
- [106] Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. (1998). *Principles of Instrumental Analysis. (5th Edition)*. Kılıç E, Köseoğlu F, Yılmaz H (Ed) (s. 850). Ankara: Bilim Yayıncılık.
- [107] Ersöz, A. (2011). *Aletli Analiz Laboratuvarı*. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi Yayınları.

- [108] Koca, N., Rodriguez-Saona, L. E., Harper, W. J., & Alvarez, V. B. (2007). Application of Fourier transform infrared spectroscopy for monitoring short-chain free fatty acids in Swiss cheese. *Journal of Dairy Science*, 90(8), 3596-3603.
- [109] Van de Voort, F. R. (1992). Fourier transform infrared spectroscopy applied to food analysis. *Food Research International*, 25(5), 397-403.
- [110] Erkahveci, A., & Karaali, A. (1996). Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopinin Gıda Analizlerine Uygulanması (İngilizce). *Gıda Dergisi*, 21(5).
- [111] Bilir, M. E., Sürül, S., & Çıtıröğlü, H. K. (2016). Gökçetepe Formasyonu (Zonguldak) Kıltaşlarının Eksenel Şişme Gerilmelerinin Belirlenmesi. *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6(1), 152-167.
- [112] Heredia, V. E. T. (2011). Silver nanostructures: *chemical synthesis of colloids and composites nanoparticles, plamon resonance properties and silver nanoparticles monolayer films prepared by spin-coating*. Doctoral Dissertation. Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya.
- [113] Wilson, R. A., & Bullen, H. A. (2011). *Basic theory-atomic force microscopy (AFM)*. Department of Chemistry, Northern Kentucky University, Highland Heights, KY, 41099.
- [114] Giessibl, F. J. (2003). Advances in atomic force microscopy. *Reviews of Modern Physics*, 75(3), 949.
- [115] Binnig, G., Quate, C. F., & Gerber, C. (1986). Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, 56(9), 930.
- [116] Korkmaz Z. (2015). *Mems teknikleri kullanarak esnek piezoelektrik dokunsal algılayıcı dizini üretimi*. Yüksek Lisans Tezi. Ankara: Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [117] Tsuno, K. (2000). *U.S. Patent No. 6,111,253*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [118] Todokoro, H., & Ezumi, M. (1999). *U.S. Patent No. 5,900,629*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [119] Earnest, C. M. (1988). Compositional analysis by thermogravimetry. ASTM.
- [120] Menczel, J. D., & Prime, R. B. (Eds.). (2014). *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons
- [121] Pak, S. Y., Kim, H. M., Kim, S. Y., & Youn, J. R. (2012). Synergistic improvement of thermal conductivity of thermoplastic composites with mixed

- boron nitride and multi-walled carbon nanotube fillers. *Carbon*, 50(13), 4830-4838.
- [122] Onaran, K. (2006). *Malzeme bilimi*. İstanbul: Bilim Teknik Yayınevi.
- [123] Saçak, M. (2012). *Polimer teknolojisi*. Ankara: Gazi Kitabevi.
- [124] Davis, J. R. (2004). *Tensile testing. (second edition)*. Ohio: ASM International, The material information society.
- [125] Haleem, A., Kumar, V., & Kumar, L. (2017). Mathematical modelling & pressure drop analysis of fused deposition modelling feed wire. *International Journal of Engineering and Technology (IJET)*, 9(4), 2885-2894.
- [126] Celebi, H., Kurt, A. (2015). Effect of Processing On The Properties Of Chitosan/Cellulose Nanocrystal Films. *Carbohydrate Polymers*, 133, 284-293.
- [127] Bondeson, D., Mathew, A., Oksman, K. (2006). Optimization of the Isolation of Nanocrystals from Microcrystalline Cellulose By Acid Hydrolysis. *Cellulose*, 13,171-180.
- [128] Luo, W., Wang, Y., Hitz, E., Lin, Y., Yang, B., & Hu, L. (2017). Solution processed boron nitride nanosheets: synthesis, assemblies and emerging applications. *Advanced Functional Materials*, 27(31), 1701450.
- [129] Zhi, C., Bando, Y., Tang, C., Kuwahara, H., & 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] Xie, Y., Hill, C. A., Xiao, Z., Militz, H., & Mai, C. (2010). Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(7), 806-819.
- [131] Boonying, S., Sutapun, W., Suppakarn, N., & Ruksakulpiwat, Y. (2012). Crystallization behavior of vetiver grass fiber-poly(lactic acid) composite. *Advanced Materials Research* (Vol. 410, pp. 55-58). Trans Tech Publications.
- [132] Khoo, R. Z., Ismail, H., & Chow, W. S. (2016). Thermal and Morphological Properties of Poly (Lactic Acid)/Nanocellulose Nanocomposites. *Procedia Chemistry*, 19, 788-794.
- [133] Moharram, M. A. and Mahmoud, O. M. (2008). FTIR spectroscopic study of the effect of microwave heating on the transformation of cellulose I into cellulose II during mercerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, 107(1), 30-36.

- [134] Mohammedkazemi, F. (2017). Surface properties of bacterial nanocellulose using spectroscopic methods and X-ray diffraction. *American Journal of Applied and Industrial Chemistry*, 1(1), 10-13.
- [135] Mutje, P., Lopez, A., Vallejos, M. E., Lopez, J. P., & Vilaseca, F. (2007). Full exploitation of Cannabis sativa as reinforcement/filler of thermoplastic composite materials. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(2), 369-377.
- [136] Öner, M., Kızıllı, G., Keskin, G., Pochat-Bohatier, C., & Bechelany, M. (2018). The Effect of Boron Nitride on the Thermal and Mechanical Properties of Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *Nanomaterials*, 8(11), 940.
- [137] Morais P. S., de Freitas Rosa M., Filho M. M. S., Nascimento L. D., do Nascimento D. M. Cassales A. N. (2009). Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton, *Carbohydrate Polymers*, 91, 229–235.
- [138] Chen X., Wang X., Liu J., Wang Z., Qian Y. (2005). A reduction-nitridation route to boron nitride nanotubes, *J. Appl. Phys.*, 81 (5), 1035–1037.
- [139] Fan, D., Feng, J., Liu, J., Gao, T., Ye, Z., Chen, M., & Lv, X. (2016). Hexagonal boron nitride nanosheets exfoliated by sodium hypochlorite ball mill and their potential application in catalysis. *Ceramics International*, 42(6), 7155-7163.
- [140] Seyhan, A. T., Göncü, Y., Durukan, O., Akay, A., Ay, N. (2017). Silanization of boron nitride nanosheets (BNNSs) through microfluidization and their use for producing thermally conductive and electrically insulating polymer nanocomposites. *J. Solid State Chem.*, 249, 98-107.
- [141] Alem, N., Erni, R., Kisielowski, C., Rossell, M. D., Gannett, W., & Zettl, A. J. P. R. B. (2009). Atomically thin hexagonal boron nitride probed by ultrahigh-resolution transmission electron microscopy. *Physical Review B*, 80(15), 155425.
- [142] Damm, C., Körner, J., & Peukert, W. (2013). Delamination of hexagonal boron nitride in a stirred media mill. *J. Nanopart. Res.*, 15(4), 1561.
- [143] Li, L. H., Chen, Y., Behan, G., Zhang, H., Petravic, M., & Glushenkov, A. M. (2011). Large-scale mechanical peeling of boron nitride nanosheets by low-energy ball milling. *J. Mater. Chem.*, 21(32), 11862-11866.
- [144] Zhoua, H. Sua, Y., Chena, X., Yia, S., Wana, Y. (2010). Modification of silicalite-1 by vinyltrimethoxysilane (VTMS) and preparation of silicalite-1 filled

- polydimethylsiloxane (PDMS) hybrid pervaporation membranes. *Sep. Purif. Technol.*, 75(3), 286-294.
- [145] Rhim, J. W., Mohanty, A. K., Singh, S. P., & Ng, P. K. (2006). Effect of the processing methods on the performance of polylactide films: Thermocompression versus solvent casting. *Journal of Applied Polymer Science*, 101(6), 3736-3742.
- [146] Orozco, V. H., Brostow, W., Chonkaew, W., & Lopez, B. L. (2009). Preparation and Characterization of Poly (lactic acid) -g-Maleic Anhydride+ Starch Blends. *in Macromolecular Symposia* (Vol. 277, No. 1, pp. 69-80). WILEY-VCH Verlag.
- [147] Erbetta, C. D. A. C., Alves, R. J., Resende, J. M., de Souza Freitas, R. F., & de Sousa, R. G. (2012). Synthesis and characterization of poly (D, L-lactide-coglycolide) copolymer. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 3(02), 208.
- [148] Kumar, A., Rao, T. V., Chowdhury, S. R., & Reddy, S. R. (2017). Compatibility confirmation and refinement of thermal and mechanical properties of poly (lactic acid)/poly (ethylene-co-glycidyl methacrylate) blend reinforced by hexagonal boron nitride. *Reactive and Functional Polymers*, 117, 1-9.
- [149] Santos, F. A. D., & Tavares, M. I. B. (2014). Development and characterization of hybrid materials based on biodegradable PLA matrix, microcrystalline cellulose and organophilic silica. *Polímeros*, 24(5), 561-566.
- [150] Rosely, C. S., Nagendra, B., Sivaprasad, V. P., & Gowd, E. B. (2018). Influence of boron nitride nanosheets on the crystallization and polymorphism of poly (L-lactide). *The Journal of Physical Chemistry B*, 122(24), 6442-6451.
- [151] Baiardo, M., Frisoni, G., Scandola, M., Rimelen, M., Lips, D., Ruffieux, K., & Wintermantel, E. (2003). Thermal and mechanical properties of plasticized poly (L-lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, 90(7), 1731-1738.
- [152] Raquez, J. M., Habibi, Y., Murariu, M., & Dubois, P. (2013). Polylactide (PLA)-based nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 38(10-11), 1504-1542.
- [153] Chieng, B. W., Ibrahim, N. A., Wan Yunus, W. M. Z., Hussein, M. Z., & Silverajah, V. S. (2012). Graphene nanoplatelets as novel reinforcement filler in poly (lactic acid)/epoxidized palm oil green nanocomposites: Mechanical properties. *International Journal of Molecular Sciences*, 13(9), 10920-10934.
- [154] Arjmandi, R., Hassan, A., Haafiz, M. M., & Zakaria, Z. (2015). Partial replacement effect of montmorillonite with cellulose nanowhiskers on polylactic

- acid nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 81, 91-99.
- [155] Ma, P., Jiang, L., Ye, T., Dong, W., & Chen, M. (2014). Melt free-radical grafting of maleic anhydride onto biodegradable poly (lactic acid) by using styrene as a comonomer. *Polymers*, 6(5), 1528-1543.
- [156] Piemonte, V., & Gironi, F. (2013). Kinetics of hydrolytic degradation of PLA. *Journal of Polymers and the Environment*, 21(2), 313-318.
- [157] Zhou, W., Zuo, J., Zhang, X., & Zhou, A. (2014). Thermal, electrical, and mechanical properties of hexagonal boron nitride-reinforced epoxy composites. *Journal of Composite Materials*, 48(20), 2517-2526.
- [158] Fukushima, K., Tabuani, D., Abbate, C., Arena, M., & Rizzarelli, P. (2011). Preparation, characterization and biodegradation of biopolymer nanocomposites based on fumed silica. *European Polymer Journal*, 47(2), 139-152.
- [159] Kumar, A., Rao, T. V., Chowdhury, S. R., & Reddy, S. R. (2018). Optimization of mechanical, thermal and hydrolytic degradation properties of Poly (lactic acid)/Poly (ethylene-co-glycidyl methacrylate)/Hexagonal boron nitride blend-composites through electron-beam irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 428, 38-46.
- [160] Uetani, K., & Hatori, K. (2017). Thermal conductivity analysis and applications of nanocellulose materials. *Science and Technology of Advanced Materials*, 18(1), 877-892.
- [161] Ryu, S., Kim, K., & Kim, J. (2017). Silane surface modification of boron nitride for high thermal conductivity with polyphenylene sulfide via melt mixing method. *Polymers for Advanced Technologies*, 28(11), 1489-1494.
- [162] Zhou, W. Y., Qi, S. H., Zhao, H. Z., & Liu, N. L. (2007). Thermally conductive silicone rubber reinforced with boron nitride particle. *Polymer Composites*, 28(1), 23-28.
- [163] Park, S. D., Todo, M., & Arakawa, K. (2004). Effect of annealing on the fracture toughness of poly (lactic acid). *Journal of Materials Science*, 39(3), 1113-1116.
- [164] Nakagaito, A. N., Fujimura, A., Sakai, T., Hama, Y., & Yano, H. (2009). Production of microfibrillated cellulose (MFC)-reinforced polylactic acid (PLA)

nanocomposites from sheets obtained by a papermaking-like process. *Composites Science and Technology*, 69(7-8), 1293-1297.

- [165] Tee, Y. B., Talib, R. A., Abdan, K., Chin, N. L., Basha, R. K., & Yunus, K. F. M. (2013). Thermally grafting aminosilane onto kenaf-derived cellulose and its influence on the thermal properties of poly (lactic acid) composites. *BioResources*, 8(3), 4468-4483.
- [166] Zhang, X., Wu, H., & Guo, S. (2015). Effect of interfacial interaction on morphology and properties of polyethylene/boron nitride thermally conductive composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 54(11), 1097-1105.
- [167] Yang, W., Fortunati, E., Dominici, F., Kenny, J. M., & Puglia, D. (2015). Effect of processing conditions and lignin content on thermal, mechanical and degradative behavior of lignin nanoparticles/poly(lactic acid) bionanocomposites prepared by melt extrusion and solvent casting. *European Polymer Journal*, 71, 126-139.
- [168] Abdulkhani, A., Hosseinzadeh, J., Ashori, A., Dadashi, S., & Takzare, Z. (2014). Preparation and characterization of modified cellulose nanofibers reinforced poly(lactic acid) nanocomposite. *Polymer Testing*, 35, 73-79.
- [169] Schneider, J., Bourque, K., & Narayan, R. (2016). Moisture curable toughened poly (lactide) utilizing vinyltrimethoxysilane based crosslinks. *Express Polymer Letters*, 10(10).
- [170] Chan, K., Wong, H., Yeung, K., & Tjong, S. (2015). Polypropylene biocomposites with boron nitride and nanohydroxyapatite reinforcements. *Materials*, 8(3), 992-1008.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Murat BALCI  
Yabancı Dil : İngilizce  
Doğum Yeri ve Yılı : Mudanya/1993  
E-Posta : muratbaalci@gmail.com

### Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2020, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı
- 2016, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü
- 2015, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü

### Yayımları ve/veya Bilimsel/Sanatsal Faaliyetleri:

- 2019, 35th International Conference of The Polymer Processing Society, ‘Thermal and Mechanical Properties of Polylactic Acid Nanocomposites with Nanocellulose and Boron Nitride Nanosheets’, PPS35
- 2019, T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı/International Symposium on Boron Proceedings Book, ‘Bor Nitrür Nanotabaka (BNNT) Katkılı Poli(laktik asit) Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu’, BORON19
- 2019, ‘Kolemanitin Vitrikiye Sırlarında Frit Yerine Kullanılabilirliğinin Araştırılması’, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi
- 2018, Nano Selüloz ve Bor Nitrür Katkılı Polimer Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Bor Bursu Programı, Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü
- 2016, ‘Vitrikiye Sırında Kolemanit Etkisi’, 12. National Chemical Engineering Conference, UKMK-12

### Ödülleri:

- 2016, Birincilik, Geleceğin Mühendisleri Yarışıyor Yarışması, ‘İş ve Performans Bazlı Ücret Sistemi’ başlıklı proje, TMMOB Makine Mühendisleri Odası Eskişehir Şubesi
- 2015, Birincilik, En İyi Çalışma ve Poster, ‘Vitrikiye Sırında Kolemanit Etkisi’ başlıklı lisans bitirme tezi, ESOGÜ Kimya Mühendisliği Bölümü