

T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BARIYER UYGULAMALARI İÇİN BİYOPOLİMER NANOKOMPOZİTLERİN  
GELİŞTİRİLMESİ

MELİKE ŞATIROĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN  
PROF. DR. MUALLA ÖNER

İSTANBUL, 2017

T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BARİYER UYGULAMALARI İÇİN BİYOPOLİMER NANOKOMPOZİTLERİN  
GELİŞTİRİLMESİ**

Melike ŞATIROĞLU tarafından hazırlanan tez çalışması 13-12-2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Prof. Dr. Mualla Öner  
Yıldız Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**

Prof. Dr. Mualla ÖNER  
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL  
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Gülhayat NASÜN SAYGILI  
İstanbul Teknik Üniversitesi

---

---

---



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

## ÖNSÖZ

---

Son yıllarda plastik endüstrisinde, geleneksel plastiklerin çevre üzerinde yarattığı tahribatın giderilmesi amacıyla çalışılan yüksek lisans tezimde bana her durumda destek olan, benimle deneyimlerini paylaşan saygıdeğer tez danışmanım Prof. Dr. Mualla ÖNER'e, ihtiyacım olduğunda verdikleri bilgilerle deneylerime destek olan Uzman Dr. Semra KIRBOĞA OKUMUŞ'a, Arş. Gör. Tuğçe BEKAT'a ve eğitim-öğretim hayatım boyunca bana katkıda bulunan tüm değerli hocalarıma;

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

Çalışmamın bir kısmını gerçekleştirdiğim Fransa Institut Europeén des Membranes'te bana her konuda destek olan hiç bir zaman yardımlarını esirgemeyen Michael BECHELANY, Damien VOİRY'e ve tüm Institut Europeén des Membranes çalışan ve öğrencilerine;

Tüm deneysel çalışmaları birlikte yürüttüğümüz, fikir alışverişi yaptığımız ve bana her konuda destek olan Rabia SEYDİOĞLU, Gizem ŞIDİM ve Gülnur KIZIL'a ;

Eğitim hayatım boyunca beni her kararında destekleyen, takılıp düşmeme izin vermeyen başta biricik babam Ahmet Salih ŞATIROĞLU değerli annem Günay ŞATIROĞLU ve kız kardeşim Miray ŞATIROĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Aralık,2017

Melike ŞATIROĞLU



## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xviii
ÖZET.....	xxi
ABSTRACT.....	xxii
<b>BÖLÜM 1</b>	
GİRİŞ .....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı .....	2
1.3 Hipotez .....	3
<b>BÖLÜM 2</b>	
BİYOPOLİMER MALZEMELER .....	4
2.1 Biyobozunur Polimerler .....	5
2.1.1 Biyobozunma Mekanizması.....	5
2.2 Biyolojik Olarak Bozunabilir Polimerlerin Sınıflandırılması .....	7
2.3 Polihidroksialkonatlar .....	8
2.3.1 Polihidroksialkanoatların Keşfi.....	11
2.3.2 Polihidroksialkanoatların Özellikleri .....	12
2.3.3 PHBV (poli 3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat) .....	13
2.3.4 Polihidroksialkanoatların Bozunması.....	14
2.3.5 PHA'nın Çeşitli Alanlardaki Uygulamaları .....	15
<b>BÖLÜM 3</b>	
NANOKOMPOZİTLER.....	17

3.1	Polimerik Nanokompozitler .....	18	
3.1.1	Polimer Matris Kompozitlerinin Özellikleri.....	19	
3.2	Nanokompozit Nasıl Çalışır?.....	19	
3.3	Nanokompozitlerin Ambalaj Endüstrisinde Kullanımı .....	20	
3.3.1	Ambalaj Endüstrisinde Biyopolimer Kompozitlerin Kullanımının Etkileri .....	20	
<b>BÖLÜM 4</b>			
<b>DOLGU MALZEMELERİ .....</b>			<b>22</b>
4.1	Nano Parçacıkların Üretim Yöntemleri .....	24	
4.2	Dolgu Malzemelerin Nanokompozit İçinde Dağılımı.....	24	
4.2.1	Eksfoliyeye Edilmiş Nano Katkı Malzemeleri.....	25	
4.3	Hekzagonal Bor Nitrür .....	29	
4.3.1	Bor Nitrür'ün Keşfi.....	29	
4.3.2	Hekzagonal Bor Nitrür'ün Özellikleri .....	30	
4.4	Yüzey Geliştirme (Silanizasyon).....	31	
4.4.1	Silan, bir Yüzeze Nasıl Bağlanır? .....	31	
4.4.2	Silan Miktarının Belirlenmesi.....	33	
<b>BÖLÜM 5</b>			
<b>PHBV-BN NANOKOMPOZİTLERİNİN KARAKTERİZASYONU .....</b>			<b>34</b>
5.1	Nanokompozitlerin Bariyer Özellikleri .....	34	
5.1.1	PHBV'nin Bariyer Özelliklerinin Geliştirilmesi Amacıyla Yapılan Literatür Çalışmaları .....	36	
5.1.2	Bor Nitrür Katkılı Nanokompozitlerin Bariyer Özelliklerinin Geliştirilmesi Amacıyla Yapılan Literatür Çalışmaları .....	39	
<b>BÖLÜM 6</b>			
<b>DENEYSEL YÖNTEMLER .....</b>			<b>43</b>
6.1	Kullanılan Malzemeler.....	43	
6.2	Bor Nitrür için Yapılan Yüzey Geliştirme Çalışmaları.....	48	
6.2.1	Silanlı 60 dk Ultrasonikasyon Prosedürü (B60-(2.5) ; B60-(0.1)) .....	48	
6.2.2	Jelatin Eksfoliasyonu (G-EXF ; P-EXF).....	49	
6.2.3	Piren Prosedürü (B-Piren) .....	51	
6.2.4	NMP prosedürü (G-NMP-25) .....	51	
6.2.5	NMP Prosedürü (G-NMP-65) .....	52	
6.2.6	Silanlı 120 dk Manyetik Karıştırma Prosedürü (B15-MK(%50) ; P15-MK(%50) ; P15-MK(%80)) .....	53	

6.2.7	Eksfoliye edilen BN için Silanlama Prosedürü.....	55	
6.3	PHBV-BN Nanokompozitlerinin Hazırlanması.....	59	
6.3.1	Oksijen Geçirgenlik Analizi için Nanokompozit Hazırlama .....	61	
6.3.2	Mekanik Analiz için Nanokompozit Hazırlama .....	62	
6.4	PHBV-BN Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu.....	63	
6.4.1	Bor Nitrür için Boyut Analizi.....	63	
6.4.2	Bor Nitrür için BET Analizi .....	63	
6.4.3	Nanokompozitler için Oksijen Geçirgenlik Analizi .....	64	
6.4.4	Nanokompozitler için Mekanik Analiz .....	65	
6.4.5	Nanokompozitler için XRD Analizi.....	66	
6.4.6	Nanokompozitler için FTIR Analizi .....	66	
6.4.7	Nano Partiküller için SEM Analizi.....	67	
<b>BÖLÜM 7</b>			
<b>SONUÇLAR.....</b>			<b>68</b>
<b>Bor Nitrür için Boyut Analizi Sonuçları.....</b>			<b>68</b>
7.1.1	NanoS İle Ölçülen Boyut Analizi Çalışmaları.....	68	
7.1.2	Partikül Boyutu Cihazı Kullanılarak Yapılan Boyut Analizi Çalışmaları .....	76	
7.1	PHPP için Boyut Analizi Çalışmaları .....	85	
7.1.1	NanoS İle Yapılan Boyut Analizi Çalışmaları.....	86	
7.1.2	Partikül Boyut Cihazı İle Yapılan Boyut Analizi Çalışmaları.....	98	
7.3	PHBV-BN Kompozitlerinin Oksijen Geçirgenlik Analiz Sonuçları.....	105	
7.4	PHBV-BN Kompozitlerinin Mekanik Analiz Sonuçları.....	112	
7.5	PHBV-BN Kompozitlerinin XRD Sonuçları.....	114	
7.5.1	(002) ve (020) Piklerinin Karşılaştırılması.....	118	
7.5.2	BN ile Hazırlanan Nanokompozitlerin XRD Analizi .....	119	
7.6	BN Tozlarının SEM Sonuçları .....	124	
7.6.1	Silanlı 60 dk Us Prosedürü (B60-(2.5)-B60-(0.1)) Uygulanmış Partiküller için SEM Analizi Sonuçları .....	126	
7.6.2	Jelatin Eksfoliasyonu (G-EXF / P-EXF) Uygulanmış Partiküller için SEM Analizi .....	126	
7.6.3	Silanlı 120 dk Manyetik Karıştırma Prosedürü (B15-MK(%50) / P15-MK(%50) / P30-MK(%80)).....	131	
7.6.4	NMP prosedürü (G-NMP-25) .....	135	

7.6.5	Eksfoliye edilen BN'nin Silanlanmasıyla Elde Edilen Partiküllerin SEM Sonuçları.....	137	
7.7	FTIR Analizi Sonuçları .....	142	
7.7.1.	Silanlı 60 dk Us Prosedürü (B60-(2.5)-B60-(0.1)) Uygulanmış Partiküller için FTIR Analizi Sonuçları.....	147	
7.7.2.	Jelatin Eksfoliasyonu (G-EXF / P-EXF) Uygulanmış Partiküller için FTIR Analizi Sonuçları.....	148	
7.7.3.	Silanlı 120 dk Manyetik Karıştırma Prosedürü (B15-MK(%50) / P15-MK(%50) / P15-MK(%80)) Uygulanmış Partiküllerin FTIR Analizi .....	149	
7.7.4.	NMP Prosedürü (G-NMP-65) (G-NMP-25) Uygulanarak Hazırlanan Partiküllerin FTIR Sonuçları.....	151	
7.7.5.	Eksfoliye edilen BN'nin Silanlanmasıyla Elde Edilen Partiküllerin FTIR Analizi Sonuçları.....	152	
7.8	Nanokompozitlerin Kristalinite Değişimleri .....	155	
7.8.1	PHBV- B135-0.12 Nanokompozitlerinin Kristalinite Değişimi.....	155	
7.8.2	PHBV- P150-0.6 Nanokompozitlerinin Kristalinite Değişimi.....	156	
7.8.3	PHBV- P195-0.6 Nanokompozitlerinin Kristalinite Değişimi.....	158	
BÖLÜM 8			
TARTIŞMA ve ÖNERİLER.....			160
KAYNAKLAR.....			163
ÖZGEÇMİŞ.....			171

## SİMGE LİSTESİ

---

Å	Angstrom
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alüminyum Oksit
C	Karbon
CH <sub>4</sub>	Metan
CO <sub>2</sub>	Karbondioksit
Da	Atomik Kütle Birimi (akb) (Dalton)
H <sub>2</sub> O	Su
N <sub>2</sub>	Azot
nm	Nanometre
O <sub>2</sub>	Oksijen
SiO <sub>2</sub>	Silikon Dioksit
TiO <sub>2</sub>	Titanyum dioksit
Xc	Kristalinite indeksi
1D	1 boyutlu
2D	2 boyutlu
3D	3 boyutlu
α	Uzunluk oranı (aspect ratio)
ΔP	Basınç farkı
μm	Mikrometre
Φ	Dolgu maddesi hacim fraksiyonu
σ	Gerilim (stres)
%	Yüzde
°C	Derece Celcius

## KISALTMA LİSTESİ

---

3HB	3-Hidroksibütirik Asit
3HHp	3-Hidroksiheptanoik Asit
3HHx	3-Hidroksiheksanoik Asit
3HP	3-Hidroksipropiyonik Asit
3HTD	3-Hidroksitetradekanoik Asit
3HV	3-Hidroksivalik Asit
4HB	4 Hidroksibütirik Asit
ASTM	Amerikan Malzeme Testi Birliği
B	Bor
BET	Brunauer–Emmett–Teller Spesifik Yüzey Alanı
BN	Bor Nitrür
D	Difüzyon katsayısı
D(cm)	Çap
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FWHM	Full Width at Half Maximum
Ge	Jelatin
GO	Grafen Oksit
GTR	Gaz İletim Hızı
h-BN	Hekzagonal Bor Nitrür
HV	Hidroksivalerat
IPA	Izopropanol
ISO	Uluslararası Standartlar Organizasyonu
İEM	Institute of European Des Membranes
MK	Manyetik Karıştırma
MPa	Mega Pascal
N	Azot
NMP	Metil pirolidin( N-Methylpyrrolidine)
NS	Nanoset
OP	Oksijen Geçirgenliği
L	Numune kalınlığı (mm)
MCL	Orta Zincirli Uzunluklu PHA
OTES	Oktiltrietoksi silan
OTR	Oksijen İletim Hızı

P	Oksijen Geçirgenlik Katsayısı
P3/4HB	Poli(3-hidroksibütirat-ko-4-hidroksibütirat)
P3HH	Poli(3-hidroksiheptanoat)
P3HHx	Poli(3-hidroksihekzanoat)
P3HN	Poli(3-hidroksinonanoat)
P3HO	Poli(3-hidroksioktanoat)
P3HV	Poli(3-hidroksivalerat)
P4HB	Poli(4-hidroksibütirat)
PCL	Polikaprolakton
PHA	Polihidroksialkanoat
PHB	Poli (3-hidroksibütirat)
PHBHx	Poli(3-hidroksioktanoat-ko-hidroksihekzanoat)
PHBV	Poli 3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat
PLA	Poli (laktik asit)
PMK	Polimer Matris Kompozit
PNC	Polimer Nano Kompozit
PPL	Polipropiolakton
RH	Bağıl Nem
Rpm	Rounds Per Minute
S	Sorpsiyon Katsayısı
SCL	Kısa zincirli uzunluklu PHA
TGA	Termogravimetrik Analiz
Tm	Erime Noktası
UV	Ultraviyole
V	Hacim
XRD	X-ışınları Kırınımı Spektroskopisi

## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Kaynağına göre polimerlerin sınıflandırılması .....	4
Şekil 2.2 Biyokütle yaşam döngüsü .....	7
Şekil 2.3 Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması .....	8
Şekil 2.4 Polihidroksi alkanoatların genel yapısı n=100-30 000 .....	9
Şekil 2.5 Ana zincirdeki C atomu sayısına göre PHA monomerlerinin kimyasal yapısı .....	10
Şekil 2.6 PHA homopolimer ve kopolimerlerin kimyasal yapısı .....	10
Şekil 2.7 PHA'nın çeşitli kopolimerlerinin genel kimyasal formülleri .....	11
Şekil 2.8 Polihidroksialkanoatlar için yaşam çevrimi .....	15
Şekil 4.1 Dolgu maddesinin aynı hacim fraksiyonuna sahip bir mikro ve nano kompozitte dağılımı .....	24
Şekil 4.2 Üç ana polimer / katman yapısı bileşik morfolojisinin şeması: (a) mikro bileşikler, (b) ara yapıdaki nanokompozitler ve (c) pul pul döküm nanokompozitler .....	25
Şekil 4.3 Dolgu malzemesinin tamamen eksfolie olduğu ideal bir polimer matris gösterimi ..	26
Şekil 4.4 BN'nin XRD kırınım modeli .....	28
Şekil 4.5 H-BN'nin şematik çizimi .....	29
Şekil 4.6 Silanizasyon reaksiyonları .....	32
Şekil 5.1 Polimerik bir matriste gömülü nanopartiküllerin uyguladığı geçiş engeli .....	35
Şekil 5.2 Saf PET, PET+%5 Nanoter, ve biyopoliester ve biyopoliester kompozitleri için oksijen geçirgenlik değerleri.....	39
Şekil 5.3 Selüloz / BN nanobiyokompozitlerinin 2 psi'lik sabit basınçta BN'nin çeşitli yüzdelinde oksijen geçirgenliği .....	40
Şekil 5.4 Soya proteininin ve soya / BN nanokompozitlerin (a) sabit basıncında ve (b) farklı basınçta oksijen geçirgenliği .....	41
Şekil 5.5 Polietilen nanokompozitlerin oksijen ve su buharı geçirgenlik değerleri .....	42
Şekil 6.1 BORTEK'ten alınan bor nitrürün 1 µm'deki SEM görüntüsü.....	45
Şekil 6.2 Saint-Gobain S.A. firmasından alınan PHPP325B bor nitrürün 1 µm'deki SEM görüntüsü.....	46
Şekil 6.3 Grade A01 bor nitrürün 1 µm'deki SEM görüntüsü.....	47
Şekil 6.4 Trietoksi (oktil)silan 'ın kimyasal formülü .....	47



Şekil 6.5 SONICS Vibra Cell ultrasonik prob .....	48
Şekil 6.6 Heidolph Mr-Hei Standart manyetik karıştırıcı .....	49
Şekil 6.7 Sigma-Aldrich firmasından temin edilen jelatin .....	50
Şekil 6.8 Hettich EBA-20 model santrifüj cihazı .....	50
Şekil 6.9 Bandelin marka ultrasonik prop .....	52
Şekil 6.10 Elma E30H Elmasonic ultrasonik banyo .....	53
Şekil 6.11 Mettler Toledo Seven Compact pH metre.....	54
Şekil 6.12'de görülen IKA RV 0.5 BASİC rotary evaporator .....	55
Şekil 6.12 Rondol Microlab laboratuvar ölçekli çift vidalı ekstrüder .....	61
Şekil 6.13 İzostatik pres.....	61
Şekil 6.14 Nüve 018 vakum etüvü .....	62
Şekil 6.15 a) Malvern marka NanoS cihazı b) FRITSCH marka Analyssette 22 model Partikül Boyut cihazı .....	63
Şekil 6.16 Oksijen geçirgenlik cihazının çalışma prensibi .....	64
Şekil 6.17 Oksijen geçirgenlik cihazı .....	64
Şekil 6.18 Devotrans 161070 CKS GP Mekanik analiz cihazı .....	65
Şekil 6.19 Ecocell hava sirkülasyonlu etüv .....	66
Şekil 6.20'de görülen BRUKER Alpha-P marka FTIR cihazı .....	67
Şekil 7.1 İşlem uygulanmamış BN'ye ait dağılım grafiği .....	70
Şekil 7.2 %90 etanol çözeltisi içinde 15 dakika %40 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış BN'ye ait dağılım grafiği.....	70
Şekil 7.3 %90 etanol çözeltisi içinde 15 dakika %50 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış BN'ye ait dağılım grafiği.....	71
Şekil 7.4 %90 etanol çözeltisi içinde 15 dakika %60 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış BN'ye ait dağılım grafiği.....	71
Şekil 7.5 %90 etanol çözeltisi içinde 15 dakika %70 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış BN'ye ait dağılım grafiği.....	72
Şekil 7.6 %90 etanol çözeltisi içinde 15 dakika %80 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış BN'ye ait dağılım grafiği.....	72
Şekil 7.7 %90 etanol çözeltisi içinde 15 dakika %70 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış ve santrifüj yapılarak toplanmış üst BN'ye ait dağılım grafiği .....	73
Şekil 7.8 %40 etanol çözeltisi içinde 15 dakika %70 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış BN'ye ait dağılım grafiği.....	73
Şekil 7.9 %40 etanol çözeltisi içinde 15 dakika %70 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış ve santrifüj yapılarak toplanmış üst BN'ye ait dağılım grafiği .....	74
Şekil 7.10 %40 IPA çözeltisi içinde 15 dakika %70 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış BN'ye ait dağılım grafiği.....	74
Şekil 7.11 %40 IPA çözeltisi içinde 15 dakika %70 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış ve santrifüj yapılarak toplanmış üst BN'ye ait dağılım grafiği .....	75
Şekil 7.12 İşlem uygulanmamış BN'ye ait dağılım grafiği .....	76

Şekil 7.13 %90 etanol çözeltisinde %40 amplitüd 15 dk sonikasyon sonucu partikül boyutu cihazından alınan dağılım grafiği.....	77
Şekil 7.14 %90 etanol çözeltisinde %50 amplitüd 15 dk sonikasyon sonucu partikül boyutu cihazından alınan dağılım grafiği.....	77
Şekil 7.15 %90 etanol çözeltisinde %60 amplitüd 15 dk sonikasyon sonucu partikül boyutu cihazından alınan dağılım grafiği.....	78
Şekil 7.16 %90 etanol çözeltisinde %70 amplitüd 15 dk sonikasyon sonucu partikül boyutu cihazından alınan dağılım grafiği.....	79
Şekil 7.17 %90 etanol çözeltisinde %40 amplitüd 15 dk sonikasyon sonucu partikül boyutu cihazından alınan dağılım grafiği.....	79
Şekil 7.18 Bortek için farklı amplitüdlere boyut dağılımı .....	81
Şekil 7.19 %40'lık İPA çözeltisi içinde Bortek 15dk %70 amplitüd US santrifüj öncesi .....	82
Şekil 7.20 %40'lık İPA çözeltisi içinde Bortek 15dk %70 amplitüd US 3200 rpm 20 dk santrifüj sonrası .....	83
Şekil 7. 21 Bortek için 3200 rpm'de santrifüj öncesi ve sonrası boyut dağılımı.....	84
Şekil 7.22 İşlemsiz PHPP325B'ye ait dağılım grafiği .....	87
Şekil 7.23 %90 etanol çözeltisi içinde 15 dakika %40 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış PHPP325B'ye ait dağılım grafiği .....	87
Şekil 7.24 %90 etanol çözeltisi içinde 15 dakika %50 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış PHPP325B'ye ait dağılım grafiği .....	88
Şekil 7.25 %90 etanol çözeltisi içinde 15 dakika %60 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış PHPP325B'ye ait dağılım grafiği .....	88
Şekil 7.26 %90 etanol çözeltisi içinde 15 dakika %70 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış PHPP325B'ye ait dağılım grafiği .....	88
Şekil 7.27 %90 etanol çözeltisi içinde 15 dakika %80 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış PHPP325B'ye ait dağılım grafiği .....	89
Şekil 7.28 %90 etanol çözeltisi içinde 15 dakika %60 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış ve santrifüj yapılarak toplanmış üst PHPP325B'ye ait dağılım grafiği .....	89
Şekil 7.29 %40 etanol çözeltisi içinde 15 dakika %60 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış PHPP325B'ye ait dağılım grafiği .....	91
Şekil 7.30 %40 etanol çözeltisi içinde 30 dakika %60 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış PHPP325B'ye ait dağılım grafiği .....	91
Şekil 7.31 %40 etanol çözeltisi içinde 45 dakika %60 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış PHPP325B'ye ait dağılım grafiği .....	91
Şekil 7.32 %40 etanol çözeltisi içinde 60 dakika %60 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış PHPP325B'ye ait dağılım grafiği .....	92
Şekil 7.33 %40 etanol çözeltisi içinde 75 dakika %60 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış PHPP325B'ye ait dağılım grafiği .....	92
Şekil 7.34 %40 etanol çözeltisi içinde 90 dakika %60 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış PHPP325B'ye ait dağılım grafiği .....	92
Şekil 7.35 %40 etanol çözeltisi içinde 60 dakika %60 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış ve santrifüj yapılarak toplanmış üst PHPP325B'ye ait dağılım grafiği .....	93

Şekil 7.36 %40 IPA çözeltisi içinde 8 dakika %60 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış PHPP325B'ye ait dağılım grafiği .....	94
Şekil 7.37 %40 IPA çözeltisi içinde 15 dakika %60 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış PHPP325B'ye ait dağılım grafiği .....	95
Şekil 7.38 %40 IPA çözeltisi içinde 30 dakika %60 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış PHPP325B'ye ait dağılım grafiği .....	95
Şekil 7.39 %40 IPA çözeltisi içinde 45 dakika %60 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış PHPP325B'ye ait dağılım grafiği .....	95
Şekil 7.40 %40 IPA çözeltisi içinde 60 dakika %60 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış PHPP325B'ye ait dağılım grafiği .....	96
Şekil 7.41 %40 IPA çözeltisi içinde 75 dakika %60 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış PHPP325B'ye ait dağılım grafiği .....	96
Şekil 7.42 %40 IPA çözeltisi içinde 90 dakika %60 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış PHPP325B'ye ait dağılım grafiği .....	96
Şekil 7.43 %40 IPA çözeltisi içinde 75 dakika %60 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış ve santrifüj yapılarak toplanmış üst PHPP325B'ye ait dağılım grafiği .....	97
Şekil 7.44 İşlem uygulanmamış PHPP325B'ye ait dağılım grafiği.....	98
Şekil 7.45 %90 etanol çözeltisinde %40 amplitüd 15 dk sonikasyon sonucu PHPP325B için partikül boyutu cihazından alınan dağılım grafiği .....	99
Şekil 7.46 %90 etanol çözeltisinde %50 amplitüd 15 dk sonikasyon sonucu PHPP325B için partikül boyutu cihazından alınan dağılım grafiği .....	99
Şekil 7.47 %90 etanol çözeltisinde %60 amplitüd 15 dk sonikasyon sonucu PHPP325B için partikül boyutu cihazından alınan dağılım grafiği .....	100
Şekil 7.48 %90 etanol çözeltisinde %70 amplitüd 15 dk sonikasyon sonucu PHPP325B için partikül boyutu cihazından alınan dağılım grafiği .....	100
Şekil 7.49 %90 etanol çözeltisinde %80 amplitüd 15 dk sonikasyon sonucu PHPP325B için partikül boyutu cihazından alınan dağılım grafiği .....	101
Şekil 7.50 %90 etanol çözeltisinde PHPP325B için farklı amplitüdüde de partiküllerin d10'dan d100'e bar grafiği .....	102
Şekil 7.51 %90 etanol çözeltisinde PHPP325B için farklı amplitüdüde de partiküllerin d40'dan d60'a bar grafiği .....	102
Şekil 7.52 %0.2 B135-012 OP-Zaman grafiği .....	107
Şekil 7.53 0.2 BN içeren B135-012 kompoziti için OTR-Zaman grafiği .....	108
Şekil 7.53 B135-0.12 nano kompozitlerinin OP değişimi .....	111
Şekil 7.54 P150-0.6 nano kompozitlerinin OP değişimi .....	111
Şekil 7.55 Admajoris 2. Lot ve Enmat PHBV için farklı koşullarda kristalinite değişimi.....	116
Şekil 7.56 Aynı pres koşullarında farklı lotlarda gözlemlenen kristalinite değişimi .....	117
Şekil 7.57 Farklı koşullarda Enmat için kristalinite grafikleri.....	118
Şekil 7.58 BORTEK Bor Nitrür XRD Grafiği .....	121
Şekil 7.59 B135-0.12 tozuyla hazırlanan %0.2'lik kompozitin PHBV ile XRD grafiği.....	122
Şekil 7.60 PHPP325B Bor Nitrür XRD Grafiği.....	123

Şekil 7.61 a) İşlemsiz PHPP325B b) 1 (500 rpm) c) 2 (1500 rpm) d) 3 (3000 rpm) e) 4 (6000 rpm) SEM görüntüleri .....	127
Şekil 7.62 İşlemsiz PHPP325 partiküllerinin a) boy b) en ve c) kalınlık histogramları .....	128
Şekil 7.63 PHPP325 eksfoliye edilmiş 2 (1500 rpm) partiküllerinin a) boy b) en ve c) kalınlık histogramları .....	128
Şekil 7.64 PHPP325 eksfoliye edilmiş 3 (3000 rpm) partiküllerinin a) boy b) en ve c) kalınlık histogramları .....	129
Şekil 7.65 a) İşlemsiz Grade A01 b) 1 (500 rpm) c) 2 (1500 rpm) d) 3 (3000 rpm) e) 4 (6000 rpm) SEM görüntüleri .....	129
Şekil 7.66 işlemsiz Grade A01 a) boy b) en ve c) kalınlık histogramları .....	130
Şekil 7.67 Grade A01 eksfoliye edilmiş 2 (1500 rpm) partiküllerinin a) boy b) en ve c) kalınlık histogramları .....	130
Şekil 7.68 Grade A01 eksfoliye edilmiş 3 (3000 rpm) partiküllerinin a) boy b) en ve c) kalınlık histogramları .....	131
Şekil 7.69 İşlemsiz Bortek ve B15-MK (%50) tozunun SEM görüntüleri.....	132
Şekil 7.80 işlemsiz Bortek partiküllerinin a) boy b) en ve c) kalınlık histogramları .....	132
Şekil 7.81 eksfoliye edilmiş B15-MK (%50) partiküllerinin a) boy b) en ve c) kalınlık histogramları .....	132
Şekil 7.82 a) İşlemsiz PHPP325B b) P15-MK (%50) c) P15-MK (%80) partiküllerinin SEM görüntüleri .....	133
Şekil 7.83 İşlemsiz PHPP325 partiküllerinin a) boy b) en ve c) kalınlık histogramları .....	134
Şekil 7.84 Eksfoliye edilmiş P15-MK (%50) partiküllerinin a) boy b) en ve c) kalınlık histogramları .....	134
Şekil 7.85 Eksfoliye edilmiş P30-MK (%80) partiküllerinin a) boy b) en ve c) kalınlık histogramları .....	135
Şekil 7.86 a) İşlemsiz Grade A01 b) (G-NMP-25) 700 rpm c) (G-NMP-25) 500 rpm partiküllerinin SEM görüntüleri .....	136
Şekil 7.87 NMP Prosedürüyle eksfoliye edilen (G-NMP-25) 700 rpm partiküllerinin a) boy b) en ve c) kalınlık histogramları .....	136
Şekil 7.88 NMP Prosedürüyle eksfoliye edilen (G-NMP-25) 500 rpm partiküllerinin a) boy b) en ve c) kalınlık histogramları .....	137
Şekil 7.89 a) İşlemsiz Bortek b) (B135-0.12) partiküllerinin SEM görüntüleri .....	137
Şekil 7.90 İşlemsiz Bortek BN partiküllerinin a) boy b) en ve c) kalınlık histogramları .....	138
7.91 Eksfoliye edilerek silanlanan (B135-0.12) partiküllerinin boy, en ve kalınlık histogramları .....	138
Şekil 7.92 a) İşlemsiz PHPP325B b) Ultrasonikasyon sonrası c) Silanlı (P150-0.6) partiküllerinin SEM görüntüleri .....	139
Şekil 7.93 İşlemsiz PHPP325B partiküllerinin a) boy b) en ve c) kalınlık histogramları .....	140
Şekil 7.94 PHPP325B %60 amplitüd 30 dk ultrasonik sonrası partiküllerin a) boy b) en ve c) kalınlık histogramları.....	140
Şekil 7.95 Silanlı (P150-0.6) partiküllerin a) boy b) en ve c) kalınlık histogramları .....	141
Şekil 7.96 a) İşlemsiz PHPP325B b) Silanlı (P195-0.6) partiküllerinin SEM görüntüleri.....	141

Şekil 7.97 Silanlı (P150-0.6) partiküllerin a) boy b) en ve c) kalınlık histogramları .....	142
Şekil 7.98 %0.5 BN içeren nanokompozit için SEM görüntüsü .....	142
Şekil 7.99 Admajoris firmasından sağlanan PHBV'nin FTIR grafiği $\text{cm}^{-1}$ .....	144
Şekil 7.100 Enmat firmasından sağlanan PHBV'nin FTIR grafiği.....	145
Şekil 7.101 Bortek firmasından sağlanan BN'nin FTIR grafiği.....	146
Şekil 7.102 St. Gobain firmasından sağlanan PHPP325B BN'nin FTIR grafiği.....	146
Şekil 7.103 H.C Starck firmasından sağlanan Grade A01 BN'nin FTIR grafiği.....	147
Şekil 7.104 B60-(2.5)-B60-(0.1)) partikülleri için FTIR grafiği .....	148
Şekil 7.105 P-EXF partiküllerinin FTIR analizi grafiği .....	149
Şekil 7.106 G-EXF partiküllerinin FTIR analizi grafiği .....	149
Şekil 7.107 B15-MK(%50) partiküllerinin FTIR analizi grafiği .....	150
Şekil 7.108 P15-MK(%50) ve P30-MK(%80) partiküllerinin FTIR analizi grafiği.....	151
Şekil 7.109 G-NMP-65 ve G-NMP-25 partiküllerinin FTIR analizi grafiği.....	152
Şekil 7.110 B135-0.12 partiküllerinin FTIR analizi grafiği .....	153
Şekil 7.111 P150-0.6 partiküllerinin FTIR analizi grafiği .....	154
Şekil 7.112 P195-0.6 partiküllerinin FTIR analizi grafiği .....	155
Şekil 7.113 PHBV- B135-0.12 Nanokompozitlerinin FTIR pikleri.....	156
Şekil 7.114 PHBV- P150-0.6 Nanokompozitlerinin FTIR pikleri.....	157
Şekil 7.115 PHBV- P195-0.6 Nanokompozitlerinin FTIR pikleri.....	159

## ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Ortam koşullarına göre polimerlerin bozunması .....	6
Çizelge 2.2, Farklı PHA türlerine ait örnekler .....	9
Çizelge 2.3 P(3HB-co-3HV) kopolimerlerinin termal ve mekanik özellikleri .....	13
Çizelge 3.1 Nanokompozitlerin sınıflandırılması .....	17
Çizelge 4.1 Jelatin ve Jelatin-BN nanokompozitleri için oksijen geçirgenlik değerleri .....	27
Çizelge 5.1 Çeşitli polimerlerin gaz geçirgenlikleri .....	35
Çizelge 5.2 Ağırlıkça % keratin ile eriyik halinde karıştırılmış PHBV12'nin oksijen geçirgenlik katsayıları .....	37
Çizelge 5.3 25 ° C'de PHB ve PHBV / lignin filmlerinin oksijen geçirgenlik özellikleri .....	37
Çizelge 5.3 25 ° C'de PHB ve PHBV / lignin filmlerinin oksijen geçirgenlik özellikleri (devamı) ..	38
Çizelge 6.1 Admajoris firmasından temin edilen PHBV'nin özellikleri .....	43
Çizelge 6.1 Admajoris firmasından temin edilen PHBV'nin özellikleri (devamı) .....	44
Çizelge 6.2 TianAn Biologic Materials firmasından temin edilen Enmat Y1000P kodlu PHBV'nin özellikleri .....	44
Çizelge 6.3 Eskişehir BORTEK'ten alınan BN'nin özellikleri .....	45
Çizelge 6.4 PHPP325B bor nitrürün özellikleri .....	46
Çizelge 6.5 Grade A01 bor nitrürün özellikleri .....	47
Çizelge 6.6 Trietoksi (oktil)silan'ın özellikleri .....	47
Çizelge 6.6 Trietoksi (oktil)silan'ın özellikleri (devamı) .....	48
Çizelge 6.7 PHBV-BN Kompozitleri .....	60
Çizelge 7.1 Farklı amplitüd kullanılarak elde edilen ortalama boyut sonuçları .....	69
Çizelge 7.2 BN'nin ortalama boyut ve % miktarı .....	75
Çizelge 7.2 Bortek için farklı amplitüdlere boyut dağılımı .....	80
Çizelge 7.3 Bortek için santrifüj öncesi ve sonrası için boyut dağılımı .....	83
Çizelge 7.4 Bortek boyut analizi sonuçları .....	85
Çizelge 7.5 PHPP325B için farklı amplitüd kullanılarak elde edilen ortalama boyut sonuçları ...	86

Çizelge 7.6 %40 etanol içeren çözücü de %60 amplitüd de farklı süreler kullanılarak elde edilen ortalama boyut sonuçları .....	90
Çizelge 7.7 %40 IPA içeren çözücü de %60 amplitüd de farklı süreler kullanılarak elde edilen ortalama boyut sonuçları .....	93
Çizelge 7.8 Farklı derişim ve farklı çözücülerle ultrasonikasyon uygulanmış BN'nin ortalama boyut ve % miktarı .....	97
Çizelge 7.9 PHPP325B %40,%50,%60,%70 ve %80 amplitüd de boyut dağılımı .....	101
Çizelge 7.10 PHPP325 için boyut analizi sonuçları .....	103
Çizelge 7.10 PHPP325 için boyut analizi sonuçları (devamı) .....	104
Çizelge 7.11. Bor nitrür partiküllerinin BET analizi sonuçları .....	104
Çizelge 7.11. Bor nitrür partiküllerinin BET analizi sonuçları (devamı) .....	105
Çizelge 7.12 Hazırlanan OTR numuneleri (Bölüm 6.2) .....	105
Çizelge 7.12 Hazırlanan OTR numuneleri (Bölüm 6.2) (devamı) .....	106
Çizelge 7.12 Hazırlanan OTR numuneleri (Bölüm 6.2) (devamı) .....	107
Çizelge 7.13 Nanokompozitlerin oksijen geçirgenlik sonuçları .....	109
Çizelge 7.13 Nanokompozitlerin oksijen geçirgenlik sonuçları (devamı) .....	110
Çizelge 7.14 Nanokompozitlerin mekanik analiz sonuçları .....	112
Çizelge 7.14 Nanokompozitlerin mekanik analiz sonuçları (devamı) .....	113
Çizelge 7.15 XRD analizi yapılan numuneler .....	114
Çizelge 7.15 XRD analizi yapılan numuneler (devamı) .....	115
Çizelge 7.16 Literatürden bulunan PHBV'nin XRD pikleri .....	118
Çizelge 7.17 (002/020) Pik Şiddetlerinin Oranı .....	119
Çizelge 7.18 BN XRD pikleri .....	120
Çizelge 7.19 BORTEK firmasından temin edilen BN'ye ait XRD sonuçları .....	120
Çizelge 7.20 %0.2 B135-0.12 XRD Sonuçları .....	121
Çizelge 7.20 %0.2 B135-0.12 XRD Sonuçları (devamı) .....	122
Çizelge 7.21 PHPP325B XRD sonuçları .....	123
Çizelge 7.22 BN partiküllerinin SEM analizi sonuçları .....	124
Çizelge 7.22 BN partiküllerinin SEM analizi sonuçları (devamı) .....	125
Çizelge 7.23 PHBV için karakteristik FTIR pikleri .....	143
Çizelge 7. 24 BN için karakteristik FTIR pikleri .....	143
Çizelge 7.25 Silan için karakteristik FTIR pikleri .....	143
Çizelge 7.25 Silan için karakteristik FTIR pikleri (devamı) .....	144
Çizelge 7.26 PHBV- B135-0.12 Nanokompozitlerinin Kristaliniteleri .....	156
Çizelge 7.27 PHBV- P150-0.6 Nanokompozitlerinin Kristaliniteleri .....	157
Çizelge 7.28 PHBV- P195-0.6 Nanokompozitlerinin Kristaliniteleri .....	158

## BARIYER UYGULAMALARI İÇİN BİYOPOLİMER NANOKOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Melike ŞATIROĞLU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mualla ÖNER

Plastik endüstrisi, son yıllarda petrol kaynaklı ürünlerin yarattığı sorunları çözmek için alternatif hammadde kaynakları aramaya başlamış, doğal, yenilenebilir çözümler bu noktada ilgi görmüştür. Bu eğilim, çevresel kirliliğin azalmasına büyük bir fayda sağladığı gibi fosil yakıtlara bağımlılığın da azalmasına katkıda bulunmaktadır. Geri dönüşümlü çevre dostu malzemelerin büyük yararlarından ve geniş uygulama yelpazesinden dolayı birçok araştırma grubu biyoplastiğin özelliklerini geliştirmeye çalışmaktadır. Biyo-polimerler yenilenebilir kaynaklardan elde edildiğinden ambalajlama, tarım, tıp uygulamalarında kullanılan petrol esaslı polimerlere kıyasla pek çok avantaja sahiptirler. Bu polimerlerin endüstriyel kullanımını geliştirmek amacıyla biyo-polimerlerden ve nano dolgu malzemelerinden oluşan yeni bir nano-yapılandırılmış malzeme sınıfı olan biyopolimer nanokompozitleri ortaya çıkmıştır. Üretilen biyo-nanokompozitlerin birincil uygulama hedefleri, ambalaj ve kaplama uygulamaları için kullanılan petrokimyasal polimerlerin yerini almasıdır.

Bu çalışmada polihidroksibutirat-ko-valerat (PHBV) bazlı nanobiyokompozitler (PHBV / BN) hegzagonal bor nitürün çeşitli yüzdeleri ile eriyik karıştırma yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. PHBV'nin gaz bariyeri özelliklerini iyileştirmek için farklı şekil, boyut ve yüzey alanlarına sahip üç farklı bor nitür parçacığı kullanılmıştır. Bu çalışmanın amacı, eksfoliyede edilmiş bor nitür parçacıklarının PHBV/BN nanokompozitlerinin gaz bariyer özellikleri üzerindeki etkilerini tanımlamak ve karakterize etmektir. Kompozit üretiminden önce h-BN'yi eksfoliyede etmek için çeşitli yöntemler uygulanmıştır ve bor nitür parçacıkları SEM, NanoS ve partikül boyutu analizi kullanılarak karakterize edilmiştir.



2D bor nitrür nano plakalarının üretilmesi için izoproponal-su karışımı kullanılarak sıvı fazda eksfoliasyonun en uygun yöntem olduğu bulunmuştur. Silan bağlama ajanı PHBV'nin BN ile etkileşiminin geliştirilmesi için kullanılmıştır. Hazırlanan biyo-nanokompozit XRD, FTIR, SEM ile karakterize edilmiştir.

Kompozitlerin gaz geçirgenliği ve mekanik özellikleri ölçülmüştür. Sonuçlar, kompozitlerin bariyer özelliklerini arttırmada eksfoliye edilen ve silanlanan plaka yapılı BN (PHPP325B)'in, silanlı hekzagonal yapılı BN (Bortek) 'ten daha iyi olduğunu göstermiştir. En iyi bariyer özelliği, ağırlıkça % 0.5 PHPP325B içeren nanokompozit numunesi için elde edilmiş; saf PHBV 'ye kıyasla, oksijen gaz geçirgenliğinde % 28.3'lük bir azalma elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Biyo-polimer, polihidroksialkanoat(PHA), PHBV, h-BN (hekzagonal bor nitrür), gaz bariyer özellikleri.



**DEVELOPMENT OF BIOPOLYMER NANOCOMPOSITES FOR BARRIER APPLICATIONS**

Melike ŞATIROĞLU

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Mualla ÖNER

In recent years, the plastics industry has started to look for alternative raw material sources to solve the environmental the problems created by petroleum-based products, and natural, renewable solutions have attracted attention at this point. This trend has contributed greatly to the reduction of environmental pollution as well as to the reduction of dependence on fossil fuels.

Many research groups are trying to improve the properties of bioplastic because of the great benefits of recyclable eco-friendly materials and a wide range of applications. As bio-polymers are obtained from renewable sources, they have many advantages over petroleum-based polymers used in packaging, agriculture, medical applications. Biopolymer nanocomposites, a new class of nano-structured materials consisting of bio-polymers and nano-filling materials, have emerged to improve the industrial use of these polymers. The primary application targets of the produced bio-nanocomposites are to incorporate the petrochemical polymers used for packaging and coating applications.

In this study, polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) based nanobiocomposites (PHBV/BN) were prepared with the incorporation of the various percentage of hexagonal boron nitride (h-BN) by using melt blending method. Three boron nitride particles of different shapes,sizes and surface area were used to improve the gas barrier properties of PHBV.

It is the objective of this study to identify and characterize the effects of the exfoliated boron nitride nanoplatelets on gas barrier properties of PHBV/BN nanocomposites.

Several methods were performed to exfoliate h-BN prior to composite production, and the powders were characterized by SEM, NanoS and particle size analysis. It was found that the most appropriate method for producing 2D boron nitride nanosheets was liquid phase exfoliation by using isoproponal-water mixture. The silane coupling agent was used to improve the bonding of PHBV with BN. The prepared bio-nanocomposites were characterized by XRD, FTIR, SEM. The gas permeability and mechanical properties of the prepared composites were measured. The results demonstrate that barrier properties of the composites were found to increase more for the silanized exfoliated flake type BN (PHPP325B) compared to silanized hexagonal disk type BN (Bortek). The best barrier properties are obtained for the nanocomposite sample containing 0.5% wt, PHPP325B, for which a reduction of oxygen permeability up to 28.3% was observed in comparison to the neat PHBV.

**Key words:** Bio-polymer, polyhydroxyalkanoate (PHA), PHBV, h-BN (hexagonal boron nitride), gas barrier properties.



#### 1.1 Literatür Özeti

Polimerik malzemelerin gelişimi modern yaşamı önemli ölçüde etkilemektedir. Malzeme biliminde görülen yeniliklerle polimerler, kolay ve güvenilir üretim yöntemleri, diğer malzemelerle geniş uyumluluk, düşük maliyet ve düşük ağırlık gibi özellikleri ile birçok konvansiyonel malzemenin yerine geçmiş, bu özellikleri, polimerik malzemeleri çeşitli mühendislik uygulamaları (örneğin, sentetik reçineler, biyomedikal implantlar, ambalajlama malzemeleri veya çeşitli ürünler gövdesi) için önemli bir malzeme haline getirmiştir [1].

Toplumsal kaygılar ve dünyadaki artan çevre anlayışı, plastik endüstrisinde çevre ile uyumlu yeni ürünler ve süreçler geliştirmek için yeni çabalar başlatmıştır. Küresel ısınma, çevresel ve atık yönetimi konularında giderek artan bilinç, fosil kaynakların azalması ve yükselen petrol fiyatları gibi nedenler, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyolojik olarak parçalanabilir "biyo" ürünleri öne çıkarmıştır [2,3]. Biyolojik olarak parçalanabilir polimerler paketlenme başta olmak üzere tek kullanımlık mühendislik kumaşları (nonwoven ürünler), hijyen ürünleri (bebek bezi arka plakaları ve pamuklu çubuklar), tüketim malları (fast food sofrası takımı, konteynerler, yumurta kartonları, oyuncaklar) tarım aletleri (malç filmleri ve ekiciler) gibi farklı pazarlarda kullanılır. Biyopolimerler, ortaya çıkan çevresel kaygılar için bir çözüm olarak görüldükleri için giderek büyüyen bir araştırma konusudur. Bu nedenle plastikler üzerine yapılan bilimsel araştırmalar yoğunlaşmıştır. Biyolojik olarak parçalanabilir plastiğin tasarımı, birçok ürün için çevresel kalitenin artırılması ve düzenli depolama alanlarında atıkların en aza indirgenmesi için uygun çevre dostu bir yaklaşımdır [2]. Poli (hidroksialkanoatlar), PHA, biyolojik olarak parçalanabilirlikleri, biyouyumluluk özellikleri ve doğal kaynaklardan elde edilmesi nedeniyle son zamanlarda büyük ilgi gören bir biyopolimer ailesidir [4].

Polihidroksialkanoatlar (PHA) ailesinin en çok araştırılan üyelerinden biri olan Poli (3-hidroksibutirat) (PHB) ise termoplastik bir poliesterdir ve tamamen biyolojik olarak parçalanabilme, kısmen kristal yapı, yüksek erime sıcaklığı ve özellikle düşük oksijen, karbondioksit ve su buharı geçirgenliği gibi özellikleriyle dikkat çekmektedir. Ancak ambalaj endüstrisinde kullanımı için oldukça sert ve kırılgandır. PHB'ye -hidroksivalerat (HV) birimlerinin eklenmesiyle elde edilen kopolimer Poli 3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat (PHBV) ise PHB'ye göre daha fazla esnekliğe sahiptir [5].

Biyolojik olarak parçalanabilir polimerlerin sürekli tüketim malzemeleri olarak kullanılması, daha ucuz petrol esaslı polimerler ile güçlü maliyet rekabetinden ve zayıf termo-mekanik özelliklerinden dolayı sınırlı kalmıştır [2]. Bu özelliklerin geliştirilmesi ve rekabet gücünün artması amacıyla polimer matrisli nano kompozitler günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır, çünkü makul bir maliyetle yüksek performans, çok yönlülük ve işleme avantajlarının benzersiz bir kombinasyonunu üretebilmektedirler. Çeşitli fiber ve polimerlerin kombinasyonu, metal ve ahşap gibi konvansiyonel malzemelere uygulanabilir alternatifler üretir [6]. Gıda ambalaj endüstrisinde kullanılması hedeflenen biyo-nanokompozitlerin başlıca hedefi, birçok gıda ürününün nem ve aroma ile uyarılan mikrobik büyüme hassasiyetinden dolayı gaz, buhar ve aromalara karşı gıda kalitesini korumak için gerekli bariyer özelliklerini geliştirmektir [5].

## **1.2 Tezin Amacı**

Son yıllarda gelişmiş mekanik ve bariyer özelliklerine sahip yenilenebilir kaynaklardan üretilen biyolojik olarak parçalanabilen materyallerin geliştirilmesi plastik endüstrisi için önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir. Petrol bazlı polimerler, düşük yoğunluklu, yüksek mekanik ve fiziksel özelliklerinden dolayı farklı alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak petrol, mevcut tüketim oranında 50-60 yıl daha sürecek bir fosil yakıttır. Ek olarak, parçalanmayan petrol esaslı polimerlerin ve kompozitlerin kullanılmasından kaynaklanan belirgin çevresel kaygılar vardır. Petrolden üretilen reçinelerin çoğu ayrışmaz ve kompozit formda geri dönüşümsüzdür. Bu nedenle, kompozitler için kullanılan biyolojik olarak parçalanmayan sentetik polimerler yerine yenilenebilir kaynaklar kullanılarak biyolojik olarak bozunabilir kompozitler geliştirmeye yönelik yoğun çaba gösterilmektedir [7].

Bu çalışmada mikroorganizmalar tarafından üretilen doğal ve biyobozunur bir polimer olan PHBV kullanılmış, polimerin gaz geçirgenlik özelliklerini iyileştirmek amacıyla seramik bir malzeme olan grafen benzeri nano hekzagonal bor nitrür katkısı ile nanokompozitler hazırlanmıştır.

Bor nitrür partiküllerinin nanokompozit hazırlamadan önce eksfoliye edilmesi amaçlanmış, çeşitli yüzey geliştirme metodları çalışılmıştır. Eksfoliye edilen bor nitrür partikülleri ile polimer arasında ki uyumu arttırmak amacıyla bağlayıcı ajan olarak trietoksi (oktil) silan kullanılmış, nanokompozitler eriyik harmanlama yöntemiyle üretilmiştir.

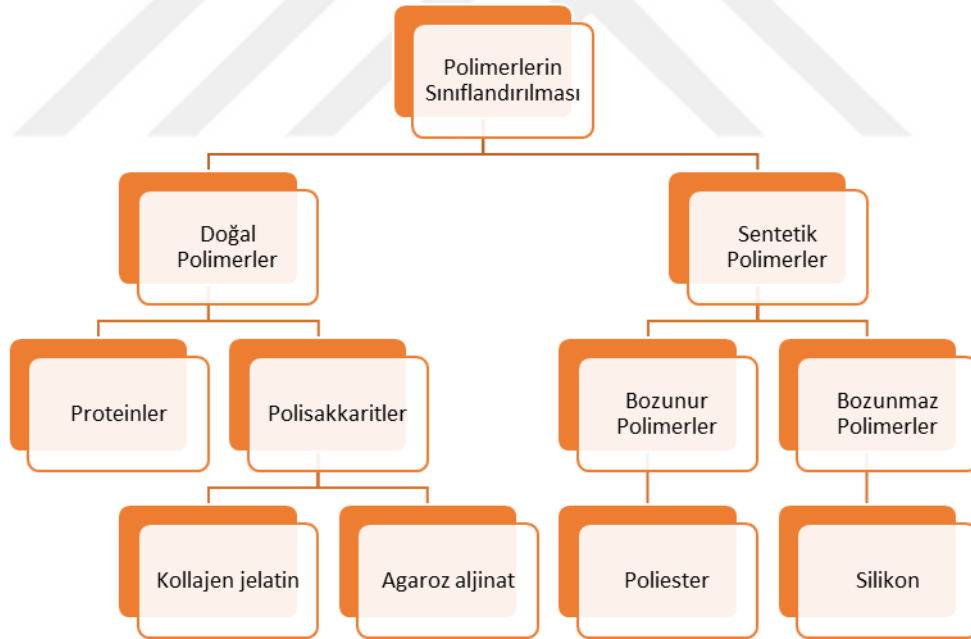
### 1.3 Hipotez

Bu çalışmada bor nitrürün eksfoliasyonu amacıyla çeşitli yüzey geliştirme metodları üç farklı firmadan temin edilen BN'lere uygulanmıştır. Bor nitrürün eksfoliasyonu için ultrasonikasyon ve çeşitli kimyasal modifikasyon prosedürleri denenmiştir. Ultrasonikasyon sonucu elde edilen BN'ler de aglomerasyonun tespiti için NanoS ve Partikül Boyut cihazı kullanılarak boyut analizleri yapılmış SEM ile de partiküllerin genel durumu incelenmiştir. Analiz sonuçları karşılaştırıldığında, ultrasonikasyon ve silanizasyon işlemleri görmüş BN'lerin eksfoliasyonun başarılı olduğu görülmüştür. Eksfoliye edilen BN'ler eriyik harmanlama yöntemiyle PHBV ile karıştırılarak kütlece farklı BN oranlarına sahip PHBV/BN nanokompozitleri üretilmiştir.

PHBV ve PHBV/BN nanokompozitlerinin oksijen geçirgenlik ve mekanik özellikleri incelenmiş aynı zamanda FTIR, XRD, ve SEM analizleri yapılmıştır. Oksijen geçirgenlik sonuçlarına bakıldığında Saint Gobain firmasından temin edilen PHPP325B BN'nin 75 dk ultrasonikasyon ve silanizasyonu ile edilen eklenen tozdan üretilen %0.5'lik P195-0.6 biyopolimer nanokompozitinin de SEM analiz sonuçlarıyla tutarlı olarak oksijen geçirgenliğini en iyi düşüren nanokompozit olduğu belirlenmiştir. Oksijen geçirgenlik sonuçlarından da eklenen BN'nin polimerin bariyer özelliğini olumlu yönde etkilediği gözlenmiştir. Mekanik analiz sonuçları incelendiğinde ise PHBV/BN nanokompozitlerinin maksimum kuvvet ve Young modülü için katkısız PHBV'ye göre arttığı görülmüş, BN'nin nanokompozitin içinde homojen olarak dağıldığında polimerin mekanik özelliklerinin üstünde olumlu etkisi belirlenmiştir.

### BIYOPOLİMER MALZEMELER

Bir polimer benzer (homopolimer) veya farklı (heteropolimer) yinelenen birimlerden oluşan büyük bir makro moleküldür. Kaynağına göre polimerler doğal ve sentetik / yapay polimerler olarak sınıflandırılabilirler (Şekil 2.1). Doğal polimerler yenilenebilir kaynaklardan elde edilirken, sentetik polimerler yenilenebilir / yenilenemez petrol kaynaklarından elde edilmektedir [8].



Şekil 2.1 Kaynağına göre polimerlerin sınıflandırılması [8]

Başlangıçta polimerlerin kullanımı, uzun yıllar boyunca dayanıklılığı nedeniyle oldukça öne çıkmış, bozunmayan petrol kaynaklı polimerler ağırlıklı olarak ambalajlama, havacılık gibi çeşitli uygulamalar için kullanılmıştır. Plastik, müşterinin yüksek doğruluk, yüksek üretim hacmi veya düşük maliyetli ürün gereksinimlerini karşılayan malzeme özellikleri ve işleme koşullarına sahip özel malzemelerdir [10].

Bu nedenle, endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır: ambalaj endüstrisi (%39), inşaat ve inşaat endüstrisi (%20.6) veya otomotiv endüstrisi (%7.5) [9]. Ancak daha sonra, bu polimerlerin fonksiyonel dönemleri bittikten sonra bile uzun ömürlü olmasının aşırı çevresel hasara neden olduğunun farkına varılmıştır [10].

Petrol kaynaklı polimerler mikrobiyal bozunmaya meydan okudukları için çöp sahaları oluşturmuş ve çevreye zarar vermişlerdir. Bu durum özellikle gelişmekte olan ülkelerde sentetik polimerler tarafından oluşan çevre kirliliğinin artışının tehlikeli seviyelere ulaşmasıyla hayati bir önem kazanmıştır. Bununla birlikte, petrol fiyatlarının önemli ölçüde artışı alternatif bir kaynak arayışına yol açmıştır [11].

Biyolojik olarak parçalanabilir polimerler konusunun 1970'lerin başından beri geniş ilgi görmesi nedeniyle, biyolojik olarak bozunabilir polimerler akademi ve endüstride kapsamlı araştırmalara tabi tutulmuş ve birçok önemli gelişim aşaması yaşanmıştır [12].

## **2.1 Biyobozunur Polimerler**

Amerikan Malzeme Testi Birliği (ASTM) ve Uluslararası Standartlar Organizasyonu (ISO), bozunur plastikleri, belirli çevresel koşullar altında kimyasal yapıda belirgin bir değişim geçiren malzemeler olarak tanımlamıştır. Bu değişiklikler fiziksel ve mekanik özellik kaybına neden olur. Biyolojik olarak bozunabilir polimerler, bakteri, mantar ve algler gibi doğal olarak oluşan mikroorganizmaların etkisiyle bozunurlar [13].

Biyobozunur polimerler belirli raf ömrüne sahiptir ve bu raf ömrü biyolojik bozunum sürecini içerir. Polimerlerin biyolojik olarak parçalanması çoğunlukla hidroliz yoluyla veya polimer erozyonunda enzimlerin etkisiyle bağların ayrılmasından kaynaklanır. Mikroorganizma ile birlikte üretilen birçok biyolojik olarak parçalanabilir polimer vardır ve bunları parçalayabilen enzimler tanımlanmıştır [11].

### **2.1.1 Biyobozunma Mekanizması**

Biyolojik bozunma terimi biyolojik aktiviteyi içerir. Polimerlerin biyolojik olarak parçalanması üç önemli aşamadan oluşur [14]:

(1) Biyolojik bozunma: Polimer yüzeyinin içinde veya üzerinde mikroorganizmaların büyümesine bağlı olarak polimerin mekanik, kimyasal ve fiziksel özelliklerinin modifikasyonu

(2) Biyolojik parçalanma: Polimerlerin mikroorganizmaların hareketiyle oligomere ve monomere dönüştürülmesi.



(3) Asimilasyon : Polimerlerin parçalanması ve plastiğin CO<sub>2</sub>, su ve biyokütle 'ye dönüşümü için gerekli karbonun mikroorganizmalar tarafından , enerji ve besleyici kaynaklardan sağlanması [14].

Çeşitli mikroorganizmaların bir polimere doğru bozunma potansiyeli genellikle agar plakalı berrak bölge yöntemi kullanılarak değerlendirilir. Harmanlanmış polimerlere sahip olan agar plakalarına mikroorganizmalar enjekte edilir. Bu polimer indirgeyici mikroorganizmalar hücre dışı enzimleri salgılar ve bu da agardan dağılır ve daha sonra polimeri suda çözünür maddeler haline getirir. Bu tekniği kullanarak, poli (hidroksibutirat (PHB), polipropiolakton (PPL) ve Polikaprolaktonun (PCL) çeşitli ortamlarda yoğun olarak dağılmış olduğu gözlenmiştir [13].

Plastiklerin çevre içindeki biyolojik bozunmasını etkileyen önemli faktörler, kimyasal yapı, polimer zinciri, kristallik ve polimer formülünün karmaşıklığıdır. Polimer, stabilite, reaktivite, hidrofiliklik ve fonksiyonel grubun şişme davranışından sorumludur. Özel fonksiyonel gruplar enzimler tarafından seçilir ve işlenebilir [14,15].

Genellikle, daha kısa zincir, daha amorf kısım ve daha az karmaşık formül içeren polimerler, mikroorganizmalar tarafından biyolojik olarak parçalanmaya daha duyarlıdır [14,15].

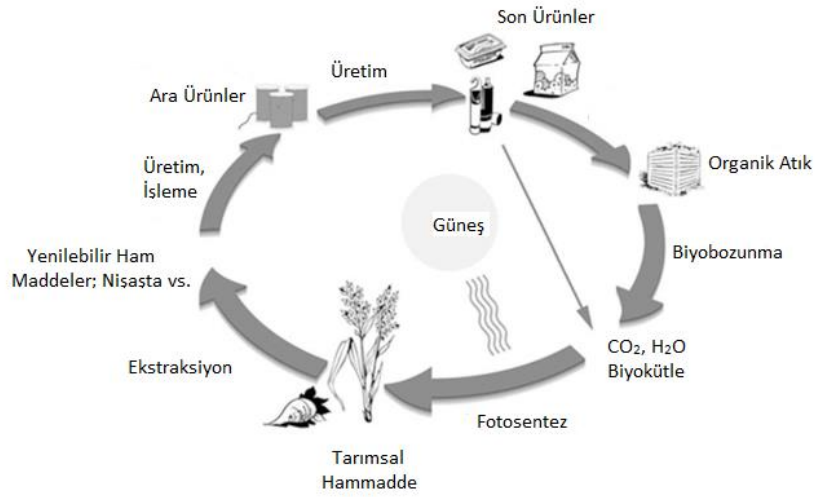
Üstelik, polimerlerin yerleştirildiği veya atıldığı çevre, biyolojik bozunumunun temel faktörü olarak rol oynar. pH, sıcaklık, nem ve oksijen içeriği, polimerlerin biyolojik parçalanmasında dikkate alınması gereken en önemli çevresel faktörler arasındadır [14].

Polimerlerin bozunması ortamda ki oksijen varlığına göre aerobik ve anaerobik olarak sınıflandırılabilir; aerobik koşullarda CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, biyokütle ve kalıntı haline anaerobik koşullarda CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ve Biyokütle kalıntı haline dönüştürülür. Çizelge 2.1, bozunma sonuçlarının biyolojik parçalanma türüne (aerobik veya anaerobik) nasıl bağımlı olduğunu göstermektedir [16].

Çizelge 2.1 Ortam koşullarına göre polimerlerin bozunması [16]

Orijinal Substrat	Biyobozunma Türü	Dönüştürülen Ürünler
Polimer	Aerobik	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O (biyokütle, kalıntı)
	Anaerobik	CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O (biyokütle, kalıntı)

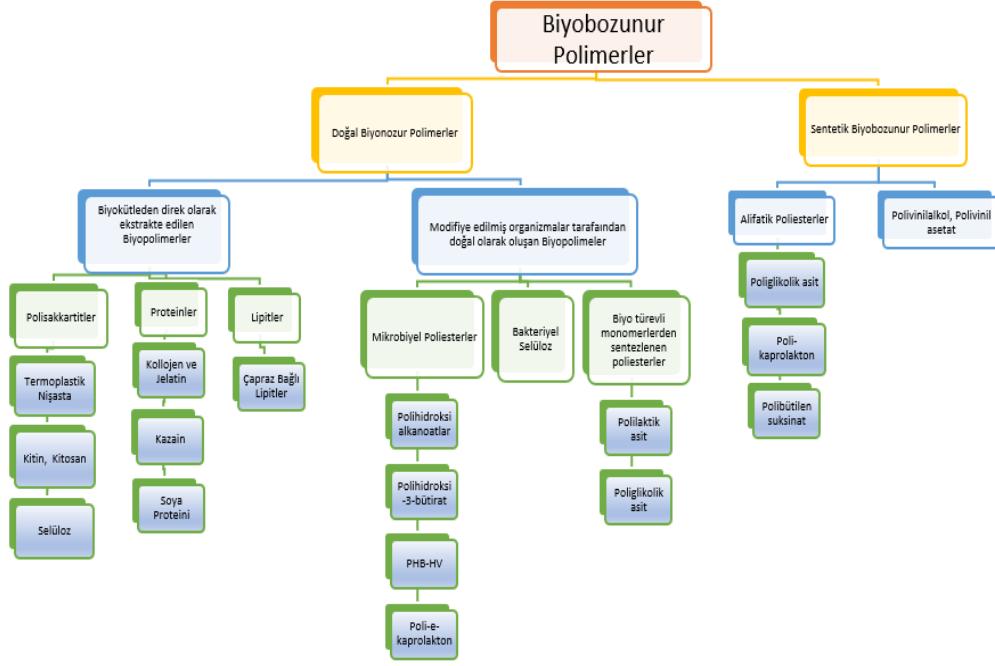
Biyobozunma sonucu fosil kaynakların karbondioksit ve su döngüsünün korunması hedeflenir bu amacı ifade eden biyokütle yaşam döngüsü Şekil 2.2' de gösterilmiştir [17] .



Şekil 2.2 Biyokütle yaşam döngüsü [17]

## 2.2 Biyolojik Olarak Bozunabilir Polimerlerin Sınıflandırılması

Biyolojik olarak bozunabilir polimerler ester, amid veya eter bağları içerir [13]. Bu polimerler orjine bağlı olarak doğal ve sentetik polimerler olarak Şekil 2.3' de gösterildiği gibi sınıflandırılmıştır [14]. Biyobozunur polimerler kendi içinde doğal kaynaklı yani biyokütle (örneğin, nişasta ve selüloz), mikrobiyal üretim (ör. Polihidroksialkanoatlar) ve kimyasal olarak tarımsal ürünlerden (örn. Polilaktik asit) elde edilen polimerler ve ; sentetik kaynaklı olmasına rağmen biyobozunur olan polimerlerden (ör., Alifatik Poliester) oluşmaktadır [15].



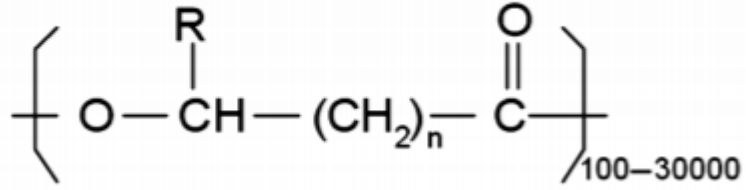
Şekil 2.3 Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması [18]

### 2.3 Polihidroksialkonatlar

Farklı yapıya sahip, biyolojik olarak parçalanabilen ve biyouyumlu olan poliesterlerin bir türü olan polihidroksialkanoatlar (PHA), biyolojik esaslı malzemelerin önemli bir üyesidir [19]. Çeşitli monomerlerden oluşan 90'dan fazla farklı PHA türü bildirilmiş ve sayı artmaktadır. Bazı PHA'lar, polietilen ve polipropilen gibi geleneksel plastiklere benzer şekilde davranırken diğerleri elastomeriktir [18]. Polihidroksialkanoatların biyolojik bozunabilirlik, termoplastik özellikler, piezoelektrik özellikler ve ticari olarak çekici monomerlere ( $\beta$ -hidroksi asitler, 2-alkenoik asitler,  $\beta$ -hidroksialkanollerin,  $\beta$ -amino asitleri,  $\beta$ -hidroksiasit esterler) depolimerizasyonu gibi özellikleri bu polimerleri endüstriyel uygulamalar için tercih edilir hale getirmektedir. PHA'ların birincil uygulama hedefleri, ambalaj ve kaplama uygulamaları için kullanılan petrokimyasal polimerlerin yerini almasıdır [20].

Polihidroksialkanoatlar, şekerler, lipidler, alkanlar, alkenler ve alkenoik asitlerin fermantasyonu yoluyla sayısız Gram pozitif ve Gram negatif bakteriler tarafından biriktirilen 3, 4, 5 ve 6-hidroksialkanoik asitlerin doğrusal poliesterleridir. Bu nedenle, bunlar biyolojik esaslı polimerlerdir ve bir kere ekstrakte edildiklerinde sentetik plastiklere benzeyen termoplastik ve elastomerik özellikler sergilerler [19].

Polihidroksialkanoatlar (PHA), Şekil 2.4'te gösterilen genel yapıya sahip poliesterlerdir. Bu polimerlerde bir monomerin karboksil grubu komşu monomerin hidroksil grubu ile bir ester bağı oluşturur. Burada, 'R' yan zincir tipine, 'X' ise 'CH<sub>2</sub>' gruplarına atıfta bulunmaktadır. Hem 'R' hem de "X", polimer zincirini oluşturan hidroksialkanoat biriminin türünü belirler [11]. Bunlar arasında en yaygın olanı ve en iyi bilineni PHB (poli-β-hidroksibütiratır). Çeşitli PHA türleri Çizelge 2.2 de verilmiştir [22].

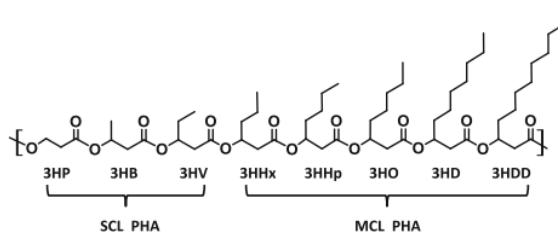


Şekil 2.4 Polihidroksi alkanoatların genel yapısı [21]

Çizelge 2.2, Farklı PHA türlerine ait örnekler [22]

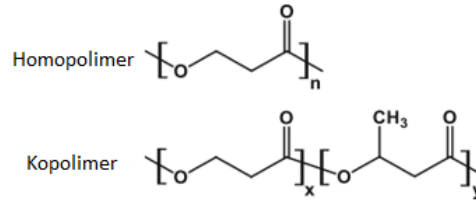
Polihidroksialkanoatların İsimleri	Kısaltmalar	Yan Zincir	Yapı
Poli(3-hidroksibütirat)	P3HB	Metil	Homopolimer
Poli(4-hidroksibütirat)	P4HB	Hidrojen	Homopolimer
Poli(3-hidroksivalerat)	P3HV	Etil	Homopolimer
Poli(3-hidroksiheksanoat)	P3HHx	Propil	Homopolimer
Poli(3-hidroksiheptanoat)	P3HH	Bütil	Homopolimer
Poli(3-hidroksioktanoat)	P3HO	Pentil	Homopolimer
Poli(3-hidroksinonanoat)	P3HN	Heksil	Homopolimer
Poli(3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat)	PHBV	Metil/etil	Kopolimer
Poli(3-hidroksibütirat-ko-4-hidroksibütirat)	P3/4HB	Metil/hidrojen	Kopolimer
Poli(3-hidroksioktanoat-ko-hidroksiheksanoat)	PHBHHx	Metil/propil	Kopolimer

Monomerlerin ana zincirindeki C atomlarının sayısına bağlı olarak, PHA polimerleri iki ana kategoriye ayrılabilir: kısa zincirli uzunluklu (SCL) PHA ve orta zincirli uzunluklu (MCL) PHA (Şekil 2.5) Alifatik zincir üzerinde 3-5 karbon atomlu birimler içeren monomerler, 3-hidroksipropiyonik asit (3HP), 3-hidroksibütirik asit (3HB), 4 hidroksibütirik asit (4HB) ve 3-hidroksivalik asit (3HV) gibi SCL sınıfları içindedir, 6-14 karbon atomlu monomerler, 3-hidroksiheksanoik asit (3HHx), 3-hidroksiheptanoik asit (3HHp) ve 3-hidroksitetradekanoik asit (3HTD) gibi MCL sınıflarına aittir [23].



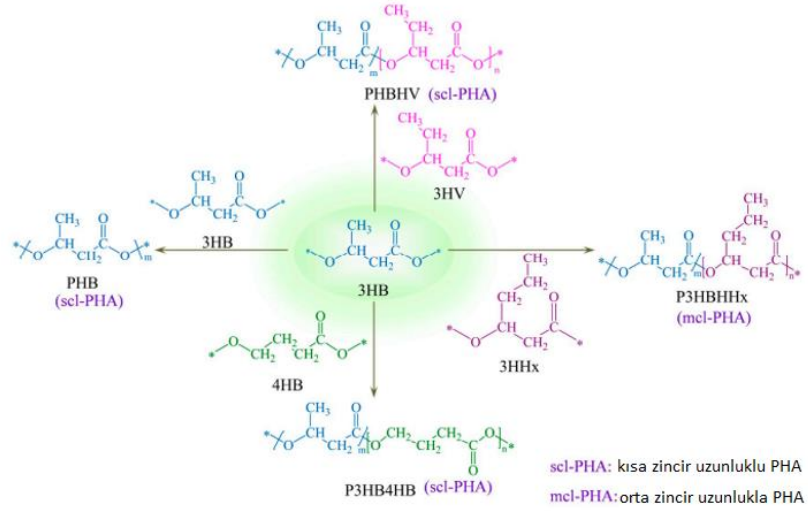
Şekil 2.5 Ana zincirdeki C atomu sayısına göre PHA monomerlerinin kimyasal yapısı [23]

Bir diğer sınıflandırma yöntemi, polimer zincirlerine katılan monomer tiplerine ve düzenine dayanır. Buna dayanarak, homopolimer PHA ve kopolimer PHA dan oluşan iki model (Şekil 2.6 ) önerilmektedir [23].



Şekil 2.6 PHA homopolimer ve kopolimerlerin kimyasal yapısı [23].

Şekil 2.7’de PHA’nın kısa ve orta zincir uzunluklu çeşitli kopolimerlerinin genel kimyasal yapıları gösterilmektedir.



Şekil 2.7 PHA'nın çeşitli kopolimerlerinin genel kimyasal formülleri [24]

PHA'nın fiziksel özellikleri, monomerlerinin yapısına ve düzenine dayanmaktadır. Örneğin, SCL PHA ve MCL PHA genel olarak sırasıyla termoplastik özelliklere ve elastomerik özelliklere sahiptirler, buna karşılık SCL PHA ve MCL PHA kopolimeri genellikle her iki türün özelliklerini bir arada taşır [23].

### 2.3.1 Polihidroksialkanoatların Keşfi

Pasteur Enstitüsü'nün Lille şubesinde bir kimyager ve bakteriyolog olan Maurice Lemoigne 1923 yılında, granül bakteri bileşeninin lipidler için normal olduğu gibi eterde çözünür olmadığını gözlemlemiştir. 1926'da ise Lemoigne ilk olarak bakteri *Bacillus megaterium* içinde PHA granüllerinin varlığını bildirirken çözünürlük ve erime noktası ( $T_m$ ) değişimi (molekül boyutuyla ilişkilendirilen oligomerler üretmek için) mikroskopik gözlemler, sabunlaşma sayıları ve otoliz kullanılarak formülü ( $C_4 H_6 O_2$ ) olan bir poliester yapısı önerdi [25,26].

Kromatografi tekniklerinden önce, Sudan Black ve Nile Blue A gibi boyama yöntemleri kullanılarak bakteri hücrelerinde PHA'lar tespit edildi. 1950'lerin sonlarına doğru, PHA'ların ağırlıklı olarak Gram-negatif bakterilerden oluşan hücrelerde toplanan enerji bileşikleri olduğu tespit edildi. 1973'te, mikroorganizmaların çoğalmasında polimerlerin rolünü vurgulayan bir makale yayınlanırken, bu polimerlerin sentezinde çevresel faktörlerin etkisini vurguladı. Bu makalenin yayınlanmasını takiben, o zamana kadar tanımlanan tek PHA olan poli (3-hidroksibutirat) veya P (3HB) geniş bir ilgi gördü. 1974 yılında Wallen ve Rohwedder tarafından P (3HB) dışında başka PHA'ların tanımlanması bildirilmiştir [26].

Diğer PHA'lara poli (3-hidroksivalerat) veya P (3HV) ve poli (3 hidroksheksanoat) veya P (3HHx) dahil edilmiştir. Bunu poli (3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksheptanoat) veya P (3HBco-3HHp) ve poli (3 hidroksioktanoat-3-hidroksiheksanoat) veya P (3HO-co gibi özel monomer birimlerini içeren heteropolimerlerin tanımlanması izledi -3HHx). Bu heteropolimerlerin keşfi, bu polimerlerin yeni özelliklerini sergiledikleri için ticari uygulamalarına büyük bir ilgi yarattı [26].

P (3HB-co-3HV) 'nin endüstriyel üretimi, PHA'lar üzerine aşamalı araştırmanın başlangıcı olmuştur. 1980'lerin sonunda, PHA'ların yalnızca Gram-negatif bakteriler içinde değil, aynı zamanda Gram-pozitif, siyanobakteriler, fotosentetik bakteriler ve arkeasitler içinde de biriktiği biliniyordu [26].

### 2.3.2 Polihidroksialkanoatların Özellikleri

PHA polimerleri termoplastiktir ve kimyasal bileşimine (homo veya kopolimer, hidroksi yağ asitleri) bağlı olarak özelliklerinde farklılık gösterirler. PHA'nın özellikleri, polimer zincirinin içerdiği hidroksialkanoat birimlerinin türüne ve miktarına bağlı olarak büyük ölçüde değişebilir.

PHA'nın genel özelliklerinden bazıları;

-Bakterilerin türüne ve büyüme koşullarına bağlı olarak PHA'nın molekül ağırlığı  $2 \times 10^5 - 3 \times 10^6$  Da aralığındadır [27].

-Suda çözünmez ve nispeten hidrolitik bozunmaya dirençlidir.

-Kloroform ve diğer klorlu hidrokarbonlarda çözünür.

-Biyolojik olarak uyumludur ve dolayısıyla tıbbi uygulamalar için uygundur.

-Erimiş haldeyken geleneksel polimerlere göre daha az yapışkandır.

-Toksik değildir [28].

Katkılı PHB'nin bazı sınıfları, malzeme özelliklerinde polipropilen (PP) ile benzerdir, neme ve aroma bariyer özelliklerine karşı iyi direnç sağlar. Saf PHB'den sentezlenen polihidroksibütirik asit nispeten kırılmandır ve serttir. P (3HB), olağanüstü optik saflığından ötürü% 80'e kadar yüksek kristallik derecesine sahip olan kristalimsi bir polimerdir. İzotaktik P (3HB) iki modifikasyon ile kristalleşir: a ve b formları, a-formu daha sık görülür. A-formundaki P (3HB), a = 0.576 nm, b = 1.320 nm ve c = 0.596 nm örgü parametreleriyle ortorombik bir birim hücreye sahiptir. Erime sıcaklığı 180 ° C civarında ve cam geçiş sıcaklığı yaklaşık 4 ° C 'dir [29].

### 2.3.3 PHBV (poli 3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat)

Biyopolimer ailesinin en bilinen üyeleri poli (laktik asit) (PLA), nişasta ve polihidroksialkanoattır (PHA). Bu biyopolimerler; bir yanda daha önce belirtildiği gibi çevreye duyarlı özellikler gösterirken diğer yandan petrol esaslı polimerlere kıyasla yüksek fiyat ve daha az mekanik, termal ve bariyer özellikleri gibi bazı dezavantajlarına sahiptir. Bu olumsuz özellikler, kopolimerleştirme, diğer polimerlerle harmanlama veya uygun dolgu maddeleri ve nano dolgu ekleme gibi bazı stratejiler alınarak çözülebilir [30].

Polihidroksialkanoat ailesinin en bilinen üyesi olan PHB , 177° C erime noktasının kabaca 10 ° C üzerindeki bir sıcaklıkta bozduğundan işlenmesi biraz zor olan oldukça da kırılğan bir malzemedir. Ancak, polimerin içine HV eklenmesi, erime noktasında düşüş, ortalama kristallikte azalma, artan esneklik ve tokluk da dahil olmak üzere pek çok yeniliğe neden olur [31]. PHB'ninkinden daha iyi esneklik ve daha düşük erime noktalarına sahip olan poli (3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat) (P3HB-co-3HV) veya basitçe PHBV petrol bazlı materyalleri değiştirmek için kullanılan biyopolimerlerin bir tanesidir [32]. Hidroksibütirat (HB) ve hidroksivalerat (HV) parçalarının yüzdesine bağlı olarak, PHBV'nin farklı özellikleri elde edilebilir. Bu, bu blokların yüzdesini kontrol ederek geniş bir özellik yelpazesi elde edebileceği anlamına gelir. HV bloklarının miktarının artırılmasının daha fazla süneklığe ve daha az kristalizasyona yol açtığı bildirilmiştir [30]. PHB ve P (3HB-ko-3HV) 'nin mekanik ve termal özelliklerinin HV molar oranına bağlı olarak değişimi Çizelge 2.3'te gösterilmiştir. Young modülünün değerinin, HV yüzdesinin artışıyla azaldığı ve böylece malzemenin daha esnek hale geldiği söylenebilir. Aynı zamanda, bu kopolimerler, darbe mukavemetinin artması nedeniyle daha serttir. Genellikle çekme mukavemeti HV molar oranı arttıkça yavaş yavaş azalır [12].

Çizelge 2.3 P(3HB-co-3HV) kopolimerlerinin termal ve mekanik özellikleri [12]

Polimer	T <sub>g</sub> (C)	T <sub>m</sub> (C)	Modülüs (GPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Gerilimi (%)
PHB	9	175	3.8	45	4
PHBV (11% HV)	2	157	3.7	38	5
PHBV (20% HV)	5	114	1.9	26	27
PHBV (28% HV)	8	102	1.5	21	700
PHBV (34% HV)	9	97	1.2	18	970



PHBV, yeşil gıda ambalaj malzemeleri gibi potansiyel alternatifler haline gelmektedir; çünkü bunlar, biyolojik olarak parçalanabilir alifatik poliesterlerin çoğundan örneğin polilaktid (PLA) ve polikaprolakton (PCL) daha fazla etkili su buharı direncine ve önemli ölçüde daha yüksek kristalliniteye sahiptir [33].

PHBV potansiyel çevresel, farmasötik ve biyomedikal uygulamalarından ötürü ilgi çekmektedir. Bununla birlikte, PHBV'nin pratik uygulamaları, özellikle %15 'den daha yüksek bir HV içeriği için, genellikle yüksek maliyetleri nedeniyle sınırlandırılmıştır [34].

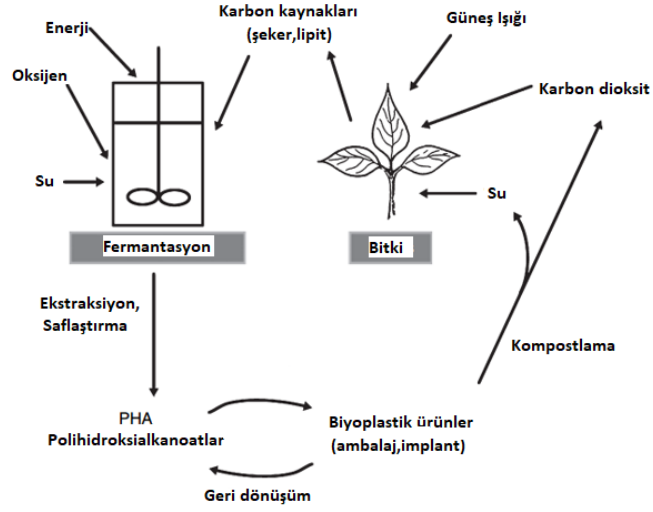
#### **2.3.4 Polihidroksialkanoatların Bozunması**

PHA'lar, PHA depolimeraz enzimleri varlığında kolaylıkla bozunur. PHA suda çözünür değildir ve katı olarak doğrudan mikroorganizmalar tarafından emilemez, birçoğu belirli olan PHA depolimeraz enzimleri salgırlar. Bu enzimler düşük molekül ağırlıklı olan oligomerik ürünleri oluşturmak üzere, hücre dışı maddeleri PHA'ya indirgeyerek , çözünür ve, bir hücreye kolayca girebilerek metabolize olurlar [29].

PHA'ın enzimatik bozunması, enzimlerin bir bağlama alanı yoluyla emildiği ve daha sonra bir katalitik alan aracılığıyla PHA hidrolizinde yer alan polimer yüzeyinde gerçekleşir. Enzimatik bozunum, polimer örneğinin amorf bölgelerinde başlarken, sonraki safhalarda hem amorf hem de kristal fazlar tercih edilmeden bozundurulur. Bu nedenle, kristallik derecesi ve kristalit boyutu, bozunma hızı üzerinde derin bir etkiye sahiptir. PHA'yı bozabilen mikroorganizmalar, farklı ortamlarda yaygın olarak bulunur. PHA'lar aerobik bir ortamda CO<sub>2</sub> ve suya, anaerobik koşullar altında ise metanole bozunurlar. PHA'nın bozunması, toprak, deniz suyu, kompost ve pis çamurlu su gibi farklı ortamlarda incelenmiştir. P (3HB-ko-3HV) kopolimerinin komple degradasyonu sırasıyla anaerobik olarak kanalizasyon, toprak ve deniz suyunda 6, 75 ve 350 hafta içinde gerçekleştiği gösterilmiştir [29].

Birçok faktör, örneğin, yüzey alanı, mikrobik aktivite, pH, sıcaklık ve nem, PHA'ların bozunma hızını etkiler. PHA'nın bozunma hızı çevre koşullarına göre değişir. Bununla birlikte, PHA'lar normal depolama koşullarında bozunmazlar [28].

PHA'ın biyolojik olarak parçalanabilirliğinden daha da önemlisi, üretimin biyolojik olduğu ve yenilenebilir kaynaklara dayandığı gerçeğidir. PHA'ın sentezi ve biyolojik olarak parçalanması Şekil 2.8'de gösterildiği gibi tamamen karbon döngüsüyle uyumludur [35].



Şekil 2.8 Polihidroksialkanoatlar için yaşam çevrimi [35]

### 2.3.5 PHA'ın Çeşitli Alanlardaki Uygulamaları

**Ambalaj endüstrisi:** Gıda aletleri, filmler, günlük sarf malzemeleri, elektronik aletler de dahil olmak üzere kısa bir süre kullanılan tüm ambalaj malzemeleri.

**Baskı ve fotoğraf endüstrisi:** PHA kolayca boyanabilir polimerlerdir.

**Diğer dökme kimyasallar:** Isıyla duyarlı yapışkanlar, lateks, akıllı jeller.

**Blok kopolimerizasyon:** PHA, diğer polimerlerle blok kopolimerizasyonu için PHA diollerine değiştirilebilir.

**Tekstil endüstrisi:** Naylon gibi PHA da lif haline getirilebilir.

**İnce kimyasal endüstrisi:** PHA monomerlerinin hepsi şiral R-formlarıdır ve antibiyotiklerin ve diğer ince kimyasalların sentezi için şiral başlangıç malzemeleri olarak kullanılabilir.

**Tıbbi implant biyomalzemeleri:** PHA, biyolojik olarak bozunabilirlik ve biyouyumluluk özelliklerine sahiptir ve tıbbi implant materyalleri haline gelebilir. PHA ayrıca ilaç kontrollü salınım matrislerine dönüştürülebilir.

**Tıbbi PHA monomerleri:** Özellikle R<sub>3</sub>HB, Alzheimer ve Parkinson hastalıkları, Osteoporoz ve hatta hafıza geliştirme üzerinde terapötik etkilere sahiptir.

*Gıda katkıları:* PHA oligomerleri, keton cisimlerinin elde edilmesi için gıda takviyeleri olarak kullanılabilir.

*Endüstriyel mikrobiyoloji:* PHA, endüstriyel mikrobik suşların performanslarını iyileştirmek için bir metabolik regülatör veya direnç artırıcı olarak kullanılabilir.

*Biyoyakıtlar veya yakıt katkıları:* PHA, yanıcı olan hidroksalkanoat metil esterleri oluşturmak üzere hidrolize edilebilir.

*Protein saflaştırması:* PHA granül bağlama proteinleri phasin veya PhaP, rekombinant proteinleri saflaştırmak için kullanılır [36].



## BÖLÜM 3

### NANOKOMPOZİTLER

Çevre dostu gıda ambalajları için çeşitli biyopolimerler kullanılmaktadır. Bununla birlikte, biyopolimerlerin kullanımı genellikle güçsüz mekanik ve bariyer özelliklerinden dolayı sınırlıdır, bu da takviye edici bileşikler (katkılar) ekleyerek, kompozitler oluşturarak geliştirilebilir. Kompozit malzemeler, iki veya daha fazla fiziksel ve kimyasal olarak farklı bileşenlerin oluşturduğu ve farklı fazlarla ayrı bir arayüz ile ayrılmış materyallerdir. Bileşenlerin, fiziksel özelliklerin yanı sıra kimyasal özellikleri de farklıdır [37]. Kompozit malzemelerin özelliklerini geliştirmek için bilim adamları, mikro kompozitlerin gelişimine ve daha düşük dolgu boyutlarına sahip nanokompozitlere yönelmişlerdir. Nanokompozitler, bir fazın nanoparçacıklar, nanotüpler veya tabakalı nano yapı gibi nanoküre morfolojisine sahip olduğu kompozitler anlamına gelir. Bu malzemelerde, fazların en azından birinin nanometre aralığında (1 nm = 10<sup>-9</sup> m) boyutlarda olması gerekir. Mikro kompozitlerde olduğu gibi nanokompozit malzemeler de matris materyallerine göre metal seramik ve polimerik olmak üzere üç farklı kategoride sınıflandırılabilirler (Çizelge 3.1) [38].

Çizelge 3.1 Nanokompozitlerin sınıflandırılması [38]

Sınıf	Örnekler
Metal	Fe-Cr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co/Cr, Fe/MgO, Al/CNT,Mg/CNT
Seramik	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> /Ni, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CNT
Polimer	Termoplastik/termoset polimer/tabakalı silikatlar, poliester/TiO <sub>2</sub> , polimer/CNT, polimer/çift tabakalı hidroksitler.

Parçacıkların ilavesiyle özelliklerin geliştirilmesi şu durumlarda gerçekleşebilir:

- a. Nanopartiküller ve matris arasındaki yeterince iyi etkileşim
- b. Partiküllerin matriste iyi dağılımı.

Nanokompozitlerde, kovalent bağlar, iyonik bağlar, Vander Waals kuvvetleri ve hidrojen bağları matris ve dolgu bileşenleri arasında var olabilir [39].

Nanometre ölçeğinde dolgu maddelerinin artan miktarı, metal, seramik ve polimer esaslı sistemleri içeren nanokompozitlere giderek dikkat çekti. Bu sistemlerin tümü, süzdürücü bir ana madde matrisi içinde nanometre ölçeğinde dolguların düzensiz dağılımı ile elde edilir [40].

### 3.1 Polimerik Nanokompozitler

Polimer nanokompozitleri (PNC), yüksek en / boy oranlarına ( $L / h > 300$ ) sahip küçük miktarlarda (ağırlıkça %5'den az) nano boyutlu parçacıklarla takviye edilmiş polimerlerdir (termoplastik, termoset veya elastomerlerdir). Dolgu maddeleri, nanoparçacıklardan elyaflara kadar geniş bir boyut yelpazesi sergileyebilir [37]. 1980'lerde polimer kompozit terimi, yalnızca inorganik dolgu maddeleri veya takviye edici tekstil materyalleri içeren bir polimer matristen oluşan sistemlere atıfta bulunsa da 90'lı yıllarda, polimer kompozit malzeme terimi, biri organik olan en az iki bileşenli tüm sistemlere kadar genişletilmiştir [39].

Polimer nanokompozitleri üzerine yapılan birçok çalışma, modül ve mukavemette çarpıcı artışlar, olağanüstü bariyer özellikleri, solventlere ve ısınmaya karşı geliştirilmiş direnç ve azaltılmış alevlenebilirlik bildirmiştir. Bu iyileştirmeler, dolgu maddelerinin en-boy oranında (aspect ratio) görülen azalışla ilişkilendirilir [40,41]. Günümüzde polimer matris kompozitleri, polimer kompozitlerinin gelişmiş özelliklerinden dolayı geleneksel polimerler yerine çeşitli sektörlerde kullanılmaktadır. Polimer kompozitler için en yaygın kullanılan polimerler poliester, epoksi, vinil ester, fenolik, poliimid, poliamid, polipropilen, polietilen, polieter ketonlardır [37].

Polimerik nano kompozitler, geleneksel plastik veya polimer harmanlarına karşı radikal bir alternatiftir ve modern plastik endüstrisinin başlıca ürünüdür. Takviyenin mikron düzeyinde olduğu geleneksel kompozitlerin aksine, polimer nano kompozitler birkaç nanometre civarında ayrı bileşenlerle örneklendirilir. Polimer nano kompozit teknolojisinin değeri, sadece reçinenin geliştirilmesine değil, mevcut dolgu maddesinin veya harmanlama teknolojisinin doğrudan değiştirilmesine dayalıdır. Daha önemlisi, reçinede bulunmayan, katma değerli özelliklerin sağlanması, reçinenin doğal işlenebilirliği ve mekanik özelliklerinden ödün vermeden geliştirilmesidir [40].

Polimer nano kompozitler önemli ölçüde daha az dolgu maddesi (hacimce %1-5 ) ihtiva etmekte ve böylece saf reçinenin doğal işlenebilirliği ve tokluğunu daha fazla muhafaza edebilmektedir [40].

### **3.1.1 Polimer Matris Kompozitlerinin Özellikleri**

Polimerik nanokompozitler, mekanik özellikler, termal ve boyutsal kararlılık, gaz geçirgenliği, yangın ve kimyasal direnç, optik ve elektriksel özellikler, vb. gibi geleneksel mikro bileşiklerden daha iyi özellikler sergileyen yeni bir kompozit malzeme sınıfını temsil eder [40].

Polimer matris kompozitlerinin en önemli özelliği matris, takviye ve ara faza bağlıdır. Bir polimer matris kompozit tasarlarken göz önüne alınması gereken birçok değişken vardır. Bunlar arasında sadece matris çeşitleri ve takviye unsurları değil aynı zamanda bunların göreceli oranları, takviyenin geometrisi ve ara fazın yapısı da vardır. Bu değişkenlerin her biri, kullanılacak koşullar için optimize edilmiş yapısal bir malzeme üretmek için dikkatlice kontrol edilmelidir.

Gelişmiş bir kompozitte tokluk matris, lif ve ara fazın yanı sıra takviye geometrisinin karmaşık bir fonksiyonudur. İleri kompozitlerin kayma ve sıkıştırma özellikleri de oldukça zayıf olarak tanımlanmıştır. PMC'lerin karmaşıklığının diğer bir sonucu ise, mekanik özelliklerin birbirine oldukça bağımlı olmasıdır [42].

### **3.2 Nanokompozit Nasıl Çalışır?**

Polimer nanokompozitleri nanoparçacıklardan oluşan dolgu malzemesinin matris içinde dağıtılmasıyla oluşturulmuştur. Bu dolgular daha sonra polimer matrisin içinde gazlar ve su buharını polimerden "dolambaçlı bir yol" içerisinde akmaya zorlayan karmaşık bir engel oluşturur [43].

Nanokompozit üretmek için kullanılan üç yaygın yöntem vardır: eritilerek karıştırma, in-situ(yerinde) polimerizasyon ve çözücü döküm yöntemi [43].

Nano dolguların ve polimerin eritilerek işlenmesi ve karıştırılması , polimer bir ekstrüder, püskürtme kalıplama makinesi veya başka bir işleme makinesi ile eritilirken eş zamanlı olarak yapılır. Polimer peletleri ve dolgu maddesi, pul pul dökülme ve dağılmaya yardımcı olmak için kesme kuvvetleri kullanılarak birlikte preslenir. Yerinde polimerizasyon işlemi ise dolgu, polimerizasyon aşamasında doğrudan sıvı monomer üzerine ilave edilir. Çözelti döküm yöntemini kullanarak polimer nanokompozitleri hazırlamak için ise, polimer ve dolgu moleküllerini birleştirme için toluen, kloroform ve asetonitril gibi çözücüler kullanarak bir polimer çözeltisi elde edilir [43].

Ancak çözücülerin kullanımı çevre dostu değildir, bu sebepten eriyik harmanlama ve yerinde polimerleştirme, nanokompozit üretiminde en yaygın kullanılan yöntemlerdir [43].

### **3.3 Nanokompozitlerin Ambalaj Endüstrisinde Kullanımı**

Nanokompozit filmlerin avantajları çoktur ve ambalaj endüstrisinde uygulama imkânları sonsuzdur. Nanokompozit prosesin dağılım modelleri nedeniyle dolgu maddeleri aşağıdaki özelliklerde büyük ölçüde geliştirilmiş performansa neden olur.

- Gaz, oksijen, su vs. bariyer özellikleri
- Yüksek mekanik mukavemet
- Termal kararlılık
- Kimyasal stabilite
- Yeniden işlenebilirlik
- Ölçüsel duraganlık
- Isı dayanıklılığı
- İyi optik berraklık (parçacıklar nano boyut olduğundan) [43].

#### **3.3.1 Ambalaj Endüstrisinde Biyopolimer Kompozitlerin Kullanımının Etkileri**

Günlük hayatta, tüketim ve ticari ürünlerinin çoğunun bir ambalajla çevrili olması nedeniyle ambalajdaki plastik materyallerin kullanımı son otuz yıldır yaygınlaşmıştır. Yılda % 12 oranında genişleyen gıda ambalaj endüstrisi, sera gazı emisyonu ve karbon ayak izi gibi çevresel kaygıları artıran küresel bir endüstridir. Aynı zamanda, su alanlarında, çöp toplama alanlarında veya belediye atıklarının geri kazanım alanlarında, ayırma ve iyileşmenin hem enerji hem de para harcamayı gerektirdiği devasa plastik atıkların biriktirilmesine yol açmıştır. Plastikler gömülmek yerine geri dönüşüme tabi tutulabilir, ancak farklı plastik ürünlerle ilgili sınırlamalar vardır. Yeşil çevreci, hükümetler ve insanlar artık biyolojik olarak bozunabilir ambalajlar talep etmekte, bu da biyopolimer nanokompozitlerin önemini arttırmaktadır [44].

Doğal biyopolimer esaslı paketlenme malzemeleri yenilikçi bir paketlenme ve işleme teknolojisi olarak gıda kalitesini, güvenliği ve istikrarı arttırmak için büyük potansiyele sahiptir.

Doğal biyopolimer ambalajın benzersiz avantajları, parçacık gıdaların bireysel ambalajlanması, işlevsel olarak aktif maddeler için taşıyıcılar ve besin takviyeleri gibi yeni ürün gelişimine yol açabilir [45].

Doğal biyopolimer filmlerin geleneksel plastik malzemelere göre avantajları Şu Şekilde zetlenmiŐtir.

- Biyolojik olarak parçalanabilir
- Gıdaların duysal özelliklerinin arttırılması, örneğin görünüm, koku, ve lezzet
- Ambalaj hacmi, ağırlık ve israfın azaltılması
- Genişletilmiş raf ömrü ve paketlenmemiŐ ürünlerin kalitesi artar
- Nem, gaz, lipid ve eriymiŐ bileŐenler arası geçişini kontrol etme
- Fıstık ve kuru üzüm gibi küçük partiküllü gıdaların bireysel ambalajlanması
- Antimikrobiyal ve antioksidan ajanlar için taşıyıcı olarak iŐlev görür
- Aktif bileşenlerin mikrokapslasyonu ve kontrollü salınması [45]

Ancak bu biyonanokompozitlerin ambalaj endüstrisinde kullanımına iliŐkin bazı endiŐeler de vardır. Nano parçacıkların kullanımı ile ilgili en zorlayıcı endiŐe, parçacıklarının boyutlarının küçük olması ile ilgilidir çünkü bu tür küçük malzemelerin kimyasal ve fiziksel özellikleri, makro ölçekli muadillerinden oldukça farklı olabilir. Bu, toksisitesi ile ilgili konuların boyutlarına göre farklılık gösterebileceğini ima eder. Bununla birlikte, bunun özellikle gıda endüstrisinde her tür nanomateryal uygulamaya atıf yapıp yapamayacağına dair yeterli kanıt bulunmamaktadır [46].



### DOLGU MALZEMELERİ

Herhangi bir kompozitte üç ana madde bileşeni vardır: matris, takviye (fiber veya nanopartikül) ve ara yüzey bölgesi. Arayüzey bölgesi matris ve dolgu arasındaki iletişimden sorumludur ve dolgu maddesinin yüzeyine yakınlığı nedeniyle geleneksel olarak yığın (bulk) matrisden farklı özellikler taşır [40]. Polimer nanokompozitlerin genel fikri, nano boyutlu heterojenlikler ile polimer matrisi arasında çok geniş bir arayüz oluşturma kavramına dayanır [47].

"Dolgu maddesi" terimi, ayırık parçacıklar ya da kısa elyaf biçimindeki malzemeleri ifade eder. Sert ve esnek dolgu maddeleri, ana matriste karıştırıldıktan sonra şekli veya konfigürasyonu değiştirme yeteneklerine bağlı olarak bulunur. Dolgu maddesi tipolojileri, geometrileri, doğaları (ahşap, selüloz, proteinler gibi) organik, (karbonat, oksit, sülfat, metal tozu) veya inorganik oluşları temel alınarak tanımlanabilir. Geometriyi dikkate alarak, küresel (elipsoit dahil) dolgu maddeleri çok yaygındır ve her üç mekânsal yönde de değişiklikler getirme özelliğine sahiptir. Pullar(flakes), iki boyutlu fiziksel şekilli dolgu maddelerinin tipik örnekleridir. Son olarak lifler, bıyıklar veya diğer iğne şekilli dolgu maddeleri, bir boyutlu katkı maddeleri olarak düşünülebilir. Dolgu malzemeleri, polimerlerin istenen özelliklerini değiştirmede ve kompozitlerin maliyetini düşürmede önemli rol oynamaktadır. Geleneksel polimer kompozitlerinde, mikrometre aralıklarında, örn. kalsiyum karbonat, cam boncuklar ve talk gibi malzemeler polimerlerin özelliklerini geliştirmek için kullanılırken nano boyuta malzemeler daha yüksek bir yüzey / hacim oranına (karışık fazlar arasındaki etkileşimler için daha yüksek sayıda arayüze) sahip oldukları için mikro kompozitlerden ayrılmışlardır. Bu özellikler, dolgu partiküllerinin hacim fraksiyonu, şekli ve boyutu değiştirerek ayarlanabilir [47, 48].

Katkı maddelerini kullanmanın başlıca sebepleri şunlardır:

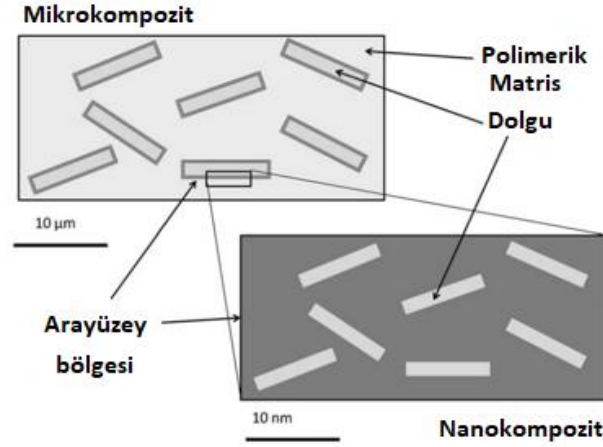
- Özellik modifikasyonu ya da performans artışı;

- Maliyet tasarrufu;
- İşlenebilirlikte iyileştirme ve kontrol etme [49]

Dolgu maddesi bir nanometre kalınlığa ve yüksek en-boy oranı (30-1000) plaka benzeri bir yapıya sahip olduğunda, katmanlı bir nanomateryal (bir organosilikat gibi) olarak sınıflandırılır. Bir nanokompozitin özellikleri, bileşen fazlarının boyut ölçeğinden ve iki faz arasındaki karıştırma derecesinden büyük ölçüde etkilenir. Kullanılan bileşenlerin (katmanlı silikat veya nanofiber, katyon değişim kapasitesi ve polimer matrisi) doğasına ve hazırlama yöntemine bağlı olarak kompozit özelliklerde önemli farklılıklar elde edilebilir. Benzer şekilde, elyafı ya da parçacık takviyeli polimer nanokompozitlerde (PNC'ler) nanoparçacıkların dispersiyonu nanokompozitin mekanik özelliklerinin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır [50].

Düzenli dağılmayan nano dolgular geleneksel kompozitlerinkinden daha iyi mekanik özellikler sunmaz, aslında, zayıf şekilde dağılmış bir dolgu mekanik özellikleri bozabilir. Buna ek olarak, parçacık ve matris arasındaki bağlantının optimize edilmesi, makro kompozisyonlarda yapılarına benzer şekilde, toplam bileşiğin özelliklerini ayarlayabilir. Örneğin, arayüzde iyi bir yapışma, tabakalar arası makaslama dayanımı, delaminasyon direnci, yorulma ve aşınma direnci gibi özellikleri geliştirecektir [51].

Nano dolgu, iletken olmayan bir polimere (karbon nanotüpler) elektriksel özellikler vermek veya tokluk, aşınma direnci (nanooksitler), termik direnç veya bariyer özelliklerini (nanokiller) arttırmak için kullanılabilir. Nanodolgu ve polimer arasındaki etkileşim nanometrik ölçekte gerçekleştiğinden, iki faz arasındaki ara yüz önem kazanır. Nanokompozitlerin nihai özelliklerinin çoğu, ara fazın kendisinin özelliklerine bağlıdır: nanopartiküllerin yüzey / hacim oranı çok yüksek olduğundan, elde edilen ara faz kompozit hacminin büyük bir bölümünü doldurur ve ana faktör haline gelebilir. Dolgu maddesinin aynı hacim fraksiyonuna sahip olduğu bir mikro kompozit ve bir nanokompozitin şematik gösterimi Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Nanokompozitin ara yüz bölgesi (koyu gri renkte) görüldüğü üzere daha geniştir [40].



Şekil 4.1 Dolgu maddesinin aynı hacim fraksiyonuna sahip bir mikro ve nano kompozitte dağılımı [40]

#### 4.1 Nano Parçacıkların Üretim Yöntemleri

Nano parçacık boyutlu katılar geleneksel yöntemlerle hazırlanamaz veya işleminden geçirilemez, çünkü reaktifler atomik ölçekte karıştırılamazlar. Hidrotermal, sol-jel (polimerik jel (Pechini)) , kimyasal buhar biriktirme ve mikrodalga gibi tüm alternatif yöntemler ile, gaz, sıvı veya hatta katı fazlardaki reaktantların atom ölçekli karıştırılmasıyla bu sorun çözülür. Bunların çoğu düşük sıcaklık yöntemleri olmakla birlikte, özellikle seramik tipli ürünler için yüksek sıcaklıklarda sinterleme gerekebilir. Bu yöntemler nihai ürünün nano boyutlu, dar parçacık boyutu dağılımına sahip, yüksek yüzey alanlı, homojen ve saflık gibi geliştirilmiş özelliklere sahip olmasını sağlar [40].

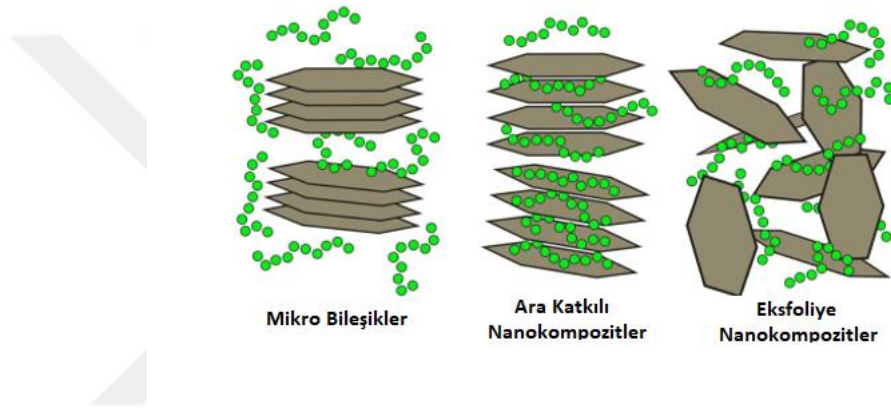
#### 4.2 Dolgu Malzemelerin Nanokompozit İçinde Dağılımı

Geleneksel olarak, polimer / katman yapısı bileşik morfolojilerinin üç ana türü gözlemlenebilir.

- A) Mikro bileşikler: Bu malzemeler için, polimer molekülleri tabakalar arasındaki galerilere nüfuz edemez. Tabaka yapısının d-aralığı, bozulmamış haliyle hemen hemen aynı kalır. Dolayısıyla özellikleri geleneksel mikro bileşimlerle aynı kalır.
- B) Arakatkılı nanokompozitler: Ara tabakalar arasına birkaç polimer zinciri yerleştirildiğinde, ara yapılar oluşur. Ardından, ara katman d-aralığı da genişletilir, ancak yalnızca sınırlı bir düzeye kadar (genellikle 20-80 Å düzeninde) genişletilir.

C) Eksfoliye nanokompozitler: İdealize edilmiş eksfoliye yapılar, bir polimer matriste asılı bireysel, nm kalınlığında tabakalardan oluşur ve polimerin geniş penetrasyonundan veya katman yapısının delaminasyonundan oluşur. Katmanlar arasındaki d-aralığı, katman yapıları arasındaki etkileşim kuvvetlerinin azaldığı ölçüde genişler. Tabakalar arasındaki ayırma mesafesi tipik olarak 10 nm veya daha fazla uzaklıktadır.

Bu morfolojinin, nanokompozit özelliklerinde dramatik gelişmelere, geleneksel kompozitlerden çok daha düşük doldurucu yüklemesine neden olması beklenirken, eksfoliyasyon bu alandaki araştırmacıların nihai hedefi olmuştur. Üç ana polimer / katman yapısı bileşik morfolojisinin şeması Şekil 4.2'de gösterilmiştir [51].



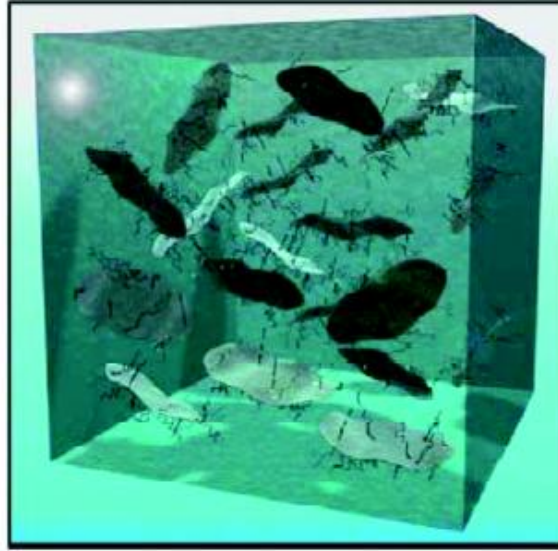
Şekil 4.2 Üç ana polimer / katman yapısı bileşik morfolojisinin şeması: (a) mikro bileşikler, (b) ara yapıdaki nanokompozitler ve (c) pul pul döküm nanokompozitler [52]

Ara katkılı yapılar, kendiliğinden bir araya getirilmiş, iyi düzenlenmiş çok tabakalı yapılardır; burada genişletilmiş polimer zincirleri, 2-3 nm ile ayrılmış paralel tek tek silikat tabakalar arasındaki galeri alanına sokulur [53]. Ara katkılı ve eksfoliye yapıların her ikisi de polimer matrisinde bir arada bulunabilir; bu karışık nanomorfoloji, kil minerallerine dayanan kompozitler için çok yaygındır [52].

#### 4.2.1 Eksfoliye Edilmiş Nano Katkı Malzemeleri

Nano eksfoliyasyon sağlandıktan sonra, özelliklerin iyileşmesi, gerilme özelliklerinde bir artışın yanı sıra bariyer özelliklerinin artması, çözücü alımının azalması, artan termal kararlılık ve alevi geciktirme olarak ortaya çıkabilir. Yüksek en / boy oranlı nano katmanlar daha büyük ölçekli kompozitler için mümkün olmayan özellikler sağlar. Geçirimsiz kil tabakaları, geçirgen bir maddenin nanokompoziti geçmek için dolambaçlı bir yol izlemesini gerektirir [54].

Literatürde, pul pul dökülmüş sistemlerin, interkalat nanokompozitlerden daha iyi mekanik özelliklere, özellikle de daha yüksek modüle yol açtığına dair genel bir anlayış vardır. Şekil 4.3 polimer matris içinde homojen dağılmış kil materyali ile oluşan ideal bir matrisi göstermektedir [55].



Şekil 4.3 Dolgu malzemesinin tamamen eksfoliyeye olduğu ideal bir polimer matris gösterimi [55]

Aşağıda literatür çalışması sonucu incelenen çeşitli eksfoliyasyon metodlarına değinilmiştir.

#### **4.2.1.1 Gaz Bariyeri Uygulamaları İçin Grafen Benzeri BN / Jelatin Nanobiyokompozitleri**

Biscarat v.d. tarafından gerçekleştirilen çalışmada gaz bariyeri uygulamaları için jelatin-grafen benzeri BN nanokompozitlerinin üretimi için basit, etkili ve yeşil bir yöntem çalışılmıştır. Grafen benzeri BN'nin jelatin film özellikleri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla, üç farklı örnek geliştirilmiş ve şu şekildedir: (i) 1 saat boyunca sonikasyon ile hazırlanan bir BN/ jelatin nanokompozit film (Ge-BN) 1500 rpm'de 30 dakika süreyle santrifüjlenerek ve son olarak 500 um kalınlıkta film dökümü; (ii) BN olmadan aynı işleme tabi tutulmuş (ultrasonikasyon dahil) bir jelatin filmi (Ge-S); (iii) grafen benzeri BN'nin ve hazırlama işleminin etkilerini ayırmak için sonikasyon ve santrifüjleme adımları olmadan geliştirilmiş bir jelatin (Ge) filmi [56].

Jelatin çözeltisi (ağırlıkça% 20), jelatin tozunun, bir saat boyunca 60 ° C'de manyetik karıştırma altında distile suya çözülmesi ile hazırlanmıştır. Çözeltiye 1/20 oranında BN tozu (BN / jelatin kütle oranı) ilave edilmiş ve % 60'lık bir amplitüd ile 1 saat süreyle (1:1 sn pulse ) ultrasonik sonikasyon (SONOPULS HD 3100) sonucunda bir jelatin / grafen benzeri BN kararlı dağılımı hazırlanmıştır.

Karışım daha sonra 1500 devir / dakika ile 30 dakika süreyle santrifüje tabi tutularak eksfoliye edilmemiş BN'nin ayrılması sağlanmıştır.

Elde edilen grafen benzeri BN nanokompozitleri, jelatin matrisinde BN'nin iyi bir dağılımı sayesinde jelatinin bariyer özelliklerini iyileştirmeye yönelik kayda değer bir başarı göstermiştir. Jelatin / BN nanokompozitlerinin bariyer özellikleri, grafene benzeyen BN içermeyen bir jelatin film ile karşılaştırıldığında, 2 bar'da 500 faktör kadar arttırılmıştır. Çizelge 4.1'de elde edilen oksijen geçirgenlik değerleri gösterilmiştir , küçük harfler, bir sütundaki istatistiksel önemi gösterir [56].

Çizelge 4.1 Jelatin ve Jelatin-BN nanokompozitleri için oksijen geçirgenlik değerleri [56]

	At 1.5 Bar (Barrer)	At 2 Bar (Barrer)
Ge	$1.4 \pm 0.2^a$	$25 \pm 3^a$
Ge-BN	$0.07 \pm 0.01^b$	$0.05 \pm 0.01^b$

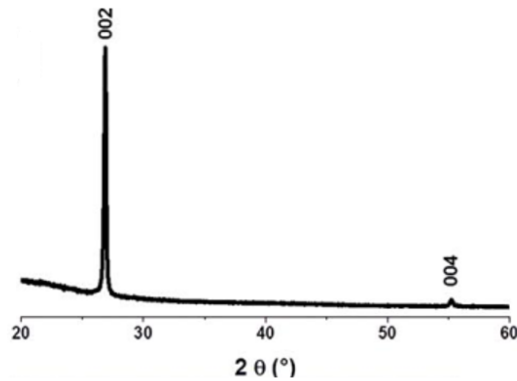
#### 4.2.1.2 Grafen Oksit Ve Bor Nitrür Nanoplakaları Üzerinde Sülfürodamin Dye Floresans

Thangaraj v.d. tarafından gerçekleştirilen çalışmada grafen oksit (GO) ve bor nitrür (BN) nanosetlerde (NS) desteklenen sulfuro-damin 640'ın (SR 640) floresans söndürmesi çalışılmıştır.

BN NS'lerin sentezi: Jelatin tozu distile suda 60 ° C'de bir saat boyunca manyetik karıştırma ile çözülerek bir jelatin solüsyonu (ağırlıkça% 20) elde edilmiştir. Sulu solüsyona 1:20 (ağ / ağ) oranında BN tozu ilave edilmiş ve daha sonra bir ultrasonik prob sistemi (SONOPULS HD 3100) ile 1 saat süreyle (1 sn darbe açık / kapalı) stabil bir jelatin / BN NS dağılımı hazırlamak için % 60'lık bir amplitüd ile gerçekleştirilmiştir. Karışım bundan sonra, ayrılmayan BN tozundan eksfoliye edilmiş BN NS'lerin ayrılması için 3000 rpm'de 30 dakika santrifüje tabi tutulmuştur. Santrifüj sonunda suyun uzaklaşması için 80 ° C'de 24 saat kurutulmuştur, daha sonra BN NS karışımından jelatini uzaklaştırmak amacıyla dk'da, 5 ° C'lik bir ısıtma hızında, 4 saat boyunca 600 ° C de yakılmıştır. Elde edilen BN toplanmış ve karakterize edilmiştir.

Şekil 4.4. elde edilen BN'nin XRD kırınım modelini göstermektedir. Spektrum sırasıyla (002) ve (004) düzlemlerine tekabül eden  $2\theta = 26.801$  ve  $55.121$  ° 'de sadece iki tepe noktasını göstermektedir. Sırasıyla (100), (101) ve (102) BN düzlemlerine karşılık gelen  $2\theta = 41.691$ ,  $43.911$  ve  $50$  ° doruklarındaki tepeler tespit edilmemiştir.

Bu, BN NS'lerinin çok etkili eksfoliyasyonunu teyit eder. Eksiltirme işlemi (002) düzleminde gerçekleşir. Hesaplanan kristalit boyutu 20 nm'dir [57].



Şekil 4.4 BN'nin XRD kırınım modeli [57]

#### 4.2.1.3 Eriyik Halde İşlenmiş Kompozitlerde Dolgu Arttırıcı Engel Olarak Bor Nitrür Kullanımı

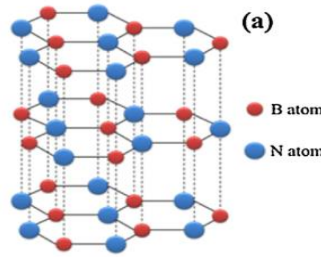
Xie v.d. tarafından yapılan bu çalışmada, gaz bariyeri uygulamaları için kompozitler üretmek için sıvı ile eksfoliye edilmiş bor nitrür nanosetlerin eriyik işleme yöntemi ile PET ile karıştırılması çalışılmıştır. Çalışmada 80 ml kapasiteli, düz tabanlı bir metal beher içinde 60 ml metil pirolidine (NMP) üç gram olarak tedarik edilen bor nitrür tozu (H.C Starck GmbH h-BN, Grade A 01) ilave edilmiştir. Bu karışım, bir düz baş prob sonik uç (Hielscher UP200S) kullanılarak 48 saat boyunca sonike edilmiştir. Beher, sonikasyon sırasında sistemi soğutmak için bir soğutucuya bağlanmıştır. Ortaya çıkan dispersiyon, 400 rpm'de 45 dakika süreyle santrifüjlenmiştir (Thermo scientific, Model: Heraeus Megafuge 16 Santrifüj, Rotor: TX-400 Dönen Kepçe Rotoru otomatik kilit sistemi). Bu işlem, küçük nanosetlerin (süpernatant) daha büyük nanosetlerden ve ayrıştırılmamış kristalitlerden (sediman) ayrılmasıyla sonuçlanır. Süpernatant dökülüp çökelti 1 saat boyunca banyo sonikasyonu ile taze NMP'ye tekrar dağıtılmıştır. Bu tekrar dağıtılan tortu daha sonra, herhangi renksiz kristalinleri çıkarmak için 20 dakika boyunca 300 rpm'de santrifüje tabi tutulmuştur. Bu işlem istenen büyük nanosetleri içeren bir süpernatant ile sonuçlanır. Toplanan süpernatant poliestre membranlarda (gözenek boyutu 0.4 µm) filtrelenmiş, filtrelenen malzeme Isopropanol (IPA) ile yıkanarak gece boyunca vakumda 60 ° C'de bir etüvde kurutulmuştur [58].

Çözücü çıkarıldıktan sonra elde edilen toz kompozit filmler üretmek üzere PET ile eritilerek karıştırılmıştır. Düşük BN içeriğinde oksijen geçirgenliğinin hızlı bir şekilde düştüğünü ancak hacim fraksiyonunun ~% 0.2 vol geçtikten sonra daha yavaş olduğunu bulunmuştur.

Kompozitlerde, sadece % 0.017 hacimli nanoset ilavesiyle % 42 gibi çok iyi bir oksijen geçirgenliği azalmasıyla bariyer performansı görülmüştür [58].

### 4.3 Hekzagonal Bor Nitrür

Bor nitrür (BN), çinkoblend, altıgen ve würtzit de dahil olmak üzere birçok kristal fazda bulunur. Altıgen(hekzagonal) bor nitrür (h-BN) Şekil 4.5'de gösterildiği gibi petek yapılı bir kafes yapısına sahip tek bir tabaka halinde bulunan önemli bir mühendislik seramiği olarak bilinir. "Beyaz grafit" olarak adlandırılan altıgen bor nitrür (h-BN), grafitin yapısal bir analogudur [59]. Yani her katmanda bor ve azot atomları güçlü  $sp^2$  kovalent bağlarla birbirine bağlanır ve komşu katmanlar zayıf Van der Waals kuvvetleri ile birleştirilir [60].



Şekil 4.5 H-BN'nin şematik çizimi [61]

Altıgen katmanlı faz (h-BN veya  $\alpha$ -BN) > 3000 K bir erime noktasına sahiptir, bir elektrik izolatörü ve termal iletkenidir. Yanma sentezi, bor bazlı ve azot bazlı bileşikler arasındaki reaksiyon, presleme / sinterleme veya substratlara ince bir film halinde çökeltme gibi çeşitli şekillerde sentezlenebilir. Altıgen BN'nin, grafit benzeri yapıya ve yapıya sahip olması, bu altıgen halkaların bazal düzlemler oluşturması ve her B (N) atomunun düzlemde sadece N (B) atomlarına yapışmış olmasıdır. Bitişik B ve N atomları arasındaki düzlem-içi bağlar, iyonik ve kovalent bir karışım olup, elektron lokalizasyonu B'ye oranla N'ye daha yakındır. Zayıf düzlemsel bağlanma, muhtemelen bitişik düzlemlerde karşı yüklü iyonlar arasındaki iyonik çekim ve grafitte olduğu gibi dağılma bağının bir karışımıdır. Örgü sabitleri grafit ile çok benzerdir,  $a_0 = b_0 = 2.50-2.51 \text{ \AA}$  ve  $c_0 = 2.66-2.67 \text{ \AA}$  'dır [62].

#### 4.3.1 Bor Nitrür'ün Keşfi

Bor nitrür ilk önce 1840'larda İngiliz kimyager W.H. Balmain tarafından erimiş borik asit ve potasyum siyanür kullanılarak hazırlandı fakat ne yazık ki bu yeni bileşik kararsızdı ve kararlı bir bor nitrür elde etmek için birçok girişimde bulunuldu. Ancak tüm bu girişimler başarısızdı ve bor nitrür hakkında yaklaşık yüz yıl kadar yapılan çalışmalar, farklı üretim tekniklerinin teknik



zorlukları ve bu sentetik yöntemlerle elde edilen yüksek maliyetli malzeme nedeniyle laboratuvar ölçeğinde kalmıştır.

Ancak 1950'li yıllarda Carborundum ve Union Carbide firmaları, endüstriyel ölçekte bor nitrür tozu hazırlamayı başararak ticari uygulamalarda sıcak presleme teknikleriyle bor nitrürünün şekillendirilmiş parçalarını imal etmişlerdir [63].

#### 4.3.2 Hekzagonal Bor Nitrür'ün Özellikleri

Altıgen bor nitrür,

- Düşük yoğunluk ( $2.27 \text{ g.cm}^{-3}$  teorik yoğunluk)
- Yüksek sıcaklık kararlılığı (2600 °C'ye yakın erime noktası)
- Kimyasal inertlik (asitlere ve erimiş metallere karşı korozyon direnci)
- Havada 1000 °C'ye kadar stabilite (argon gazı atmosferinde 2200 °C'ye kadar ve nitrojen ile 2400 °C'ye kadar),
- Maksimum termal şok kararlılığı,
- Sıcak preslenmiş şekillerde kolay işlenebilirlik,
- Yüksek elektrik izolasyon karakteri
- Çok yüksek termal iletkenlik.
- Yüksek dielektrik özellikleri yani düşük dielektrik katsayısı (dielektrik sabiti 4, yani  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ün yarısı),
- Yüksek dielektrik kuvveti
- Biyolojik uyumluluk
- İşlenebilirlik
- Yüksek sıcaklık kararlılığı ve 1800 °C'ye kadar karbon ve karbon monoksitine karşı atılganlığı gibi özellikler göstermektedir.

Zayıf sinterabilitesi nedeniyle altıgen bor nitrür hemen hemen sadece sıcak presleme ile elde edilir. İzostatik sıcak presle toz BN teorik olarak yoğun, dokusuz (izotropik) saf hekzagonal bor nitrür olarak elde edilebilir [61,62,63,64].

Seçkin özelliklerinden dolayı, h-BN, elektronik cihazlarda yüksek ısı iletkenliği, optik elektronikte ultraviyole ışık emitörü ve yüksek mukavemetli ve termal iletken nanokompozitlerde nano dolgu maddesi gibi çeşitli uygulama alanları bulmuştur [65].

#### 4.4 Yüzey Geliştirme (Silanizasyon)

Arayüzeyle etkileşimler, partikül dolgulu kompozitlerin özelliklerini kuvvetle etkilediğinden, kompozit özelliklerinin optimizasyonu için dolgu iyileştirilmesi yapılır. Her bir polimer matris / dolgu sistemi farklı bir bağlama ajanı gerektirir; kullanılan ajanın hem kimyasal yapısı hem de uygulanan miktarı dikkatle seçilmelidir. Birçok bileşik grubu zaten araştırılmış ve bunların arasında silanlar çok önemli bir rol oynayan bağlama maddeleri olarak kullanılmıştır [66].

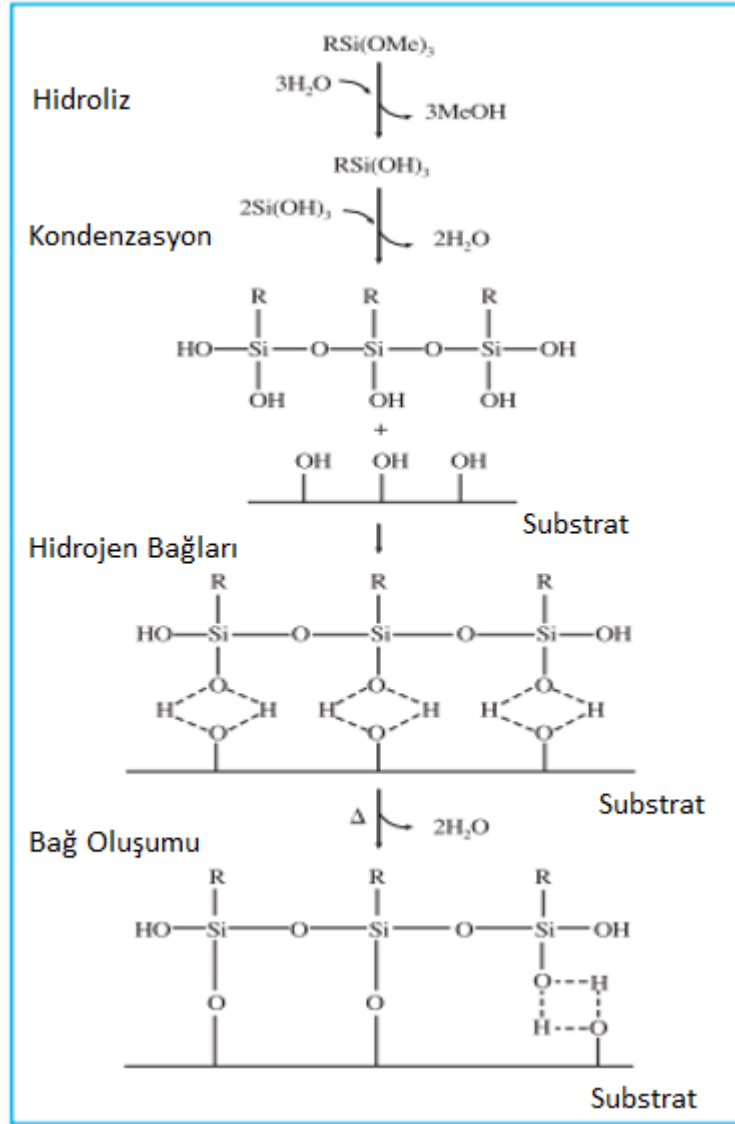
Silanlar, stabil kovalent bağlar oluşturmak için cam gibi inorganik substratlar ile reaksiyona girebilen ve muamele edilen yüzeylerin fiziksel etkileşimlerini değiştiren organik bir ikameye sahip olan hidrolitik olarak hassas bir merkezi bulunan silikon kimyasallardır [67].

Arayüzlerdeki silanasyon reaksiyonu karmaşıktır ve tutma mekanizmaları ve arayüzün organizasyonu üzerinde önemli tartışmalar bulunmaktadır. Silana bağlı Si'ye (tipik olarak Cl veya alkoksi grubu) bağlanan reaktif kısımların doğasına ve sayılarına ve reaksiyon koşullarına (özellikle su varlığı) bağlı olarak, yüzeydeki kovalent bağlanmanın göreceli önemi, değişebilir. Yüzey modifikasyonunun etkinliği genellikle biyokimyasal veya biyolojik aktivite üzerindeki etkisi ile gösterilir [68]. Silan bağlama maddeleri, dolgu maddesinin yüzeyinde genellikle tek katmana adsorbe edilmemekte, ancak kimyasal ve fiziksel adsorbe edilmiş katmanlar oluşturmaktadır. Bu katmanların yapısı ve bileşimi dolgu maddesinin yüzeyinden polimer matrisine doğru sürekli değişmektedir [66].

Fonksiyonel bir silan bağlama maddesi için genel formül,  $Z-(CH_2)_nSi-(OR)_3-Z$  'dir. Z organofonksiyonel grup,  $(CH_2)_n$ , bir bağlayıcı gruptur, OR ise bir alkoksi grubudur. Alkoksi grupları, substratın yüzey hidroksil gruplarıyla reaksiyona girmeden önce hidroliz  $[SiOR]$   $[SiOH]$  ile aktive edilir [68, 69].

##### 4.4.1 Silan, bir Yüzeye Nasıl Bağlanır?

Yüzey işlem uygulamalarının büyük çoğunluğunda, trialkoksi-silanların alkoksi grupları suda veya su / alkol karışımında hidrolize edilerek silanol içeren türler oluşturulur [70]. Bu silanların reaksiyonu Şekil 4.6'da gösterildiği gibi dört basamağı içerir [67].



Şekil 4.6 Silanizasyon reaksiyonları [67]

Başlangıçta üç kararsız grubun hidrolizi oluşur. Oligomerlerin yoğunlaşması şekil 4.6'da gösterilmiştir. Oligomerler daha sonra substratın OH gruplarıyla hidrojen bağı oluştururlar. Sonunda, kurutma ya da sertleştirme sırasında, substratta eş zamanlı olarak su kaybıyla birlikte bir kovalent bağ oluşturulur. Sıralı olarak tanımlanmasına rağmen, bu reaksiyonlar başlangıçtaki hidroliz basamağından sonra aynı anda gerçekleşebilir. Yüksek sıcaklıklar ( $50^\circ - 120^\circ C$ ) geniş reaksiyon süreleri (4-12 saat) tipiktir [67].

Silan'ın performansı aşağıdakileri de içeren birçok parametreden etkilenir:

-Silan Yapısı

-Silan Dozu: Çok yüksek dozaj olumsuz etkiler yaratabilir; çok katı, zayıf dayanım gibi.

-Reçinenin veya Kaplamanın pH'ı :pH, Hidroliz ve Kondensasyon hızını katalize edebilir.

-Kimyasallar silan'ı katalize edebilir: Mineral Asitler, Alkoksit Tuzları, Kalay Bileşigi, Titanat Ester, Zirkonyum. Tuzlar, Fosforlu Bileşikler ve Aminler Silanlar için katalizörlerdir.

-Sistem Sıcaklığı: Molekül daha hızlı hareket edebilir ve daha yüksek bir sıcaklıkta birbirleriyle tanışabilir [71].

#### 4.4.2 Silan Miktarının Belirlenmesi

Minimum miktar kullanılarak çok katmanlı kaplama elde etmek için gerekli silan miktarı silan (ws) ıslatma yüzeyinin ve dolgu maddesinin yüzey alanının değerlerini bilmek suretiyle hesaplanabilir [72].

$$\text{Silan miktarı (g)} = \frac{\text{Dolgu Miktarı (g)} * \text{Dolgu Maddesinin Yüzey Alanı } \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}}\right)}{\text{Silan Islatma Yüzeyi } \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}}\right)} \quad (4.1)$$

Dolgu maddelerinin göreceli yüzey alanı  $\text{m}^2 / \text{g}$

### PHBV-BN NANOKOMPOZİTLERİNİN KARAKTERİZASYONU

#### 5.1 Nanokompozitlerin Bariyer Özellikleri

Biyopolimerlerin en büyük zorluklarından biri oksijen ve su geçirgenliğini gıda ürün gereksinimlerine uyarlamaktır. Bariyer özelliklerinin, nüfuz maddesi ve matris arasındaki kimyasal afinite, polimer zincirlerinin yapısal düzenlenmesi, hidrojen bağlama özellikleri, çapraz bağlanma derecesi, işleme teknolojisi ve kristalleşme derecesi dahil olmak üzere çok sayıda etkileşen faktöre bağlı olduğu iyi bilinmektedir. Proteinler ve polisakkaritler, hidrofilik yapısından dolayı su buharı geçişini engelleme özelliklerine sahip değildirler. Nemli koşullar altında dağılık su moleküllerinin varlığında polimerin şişmesi ve plastikleştirilmesinden dolayı oksijen bariyer özellikleri zayıftır [73].

Poli (3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat) içindeki 3-hidroksivalerat ünitesinin (3HV) varlığı sebebiyle tokluğun arttırılmasına ve işlenebilirlik-sıcaklık aralığının arttırılmasına izin verir [74].

Bu bağlamda PHBV' lerin diğer polimerlerle kıyaslanabilmesi için oksijen, su buharı ve karbondioksit gazı geçirgenlikleri Çizelge 5.1'de gösterilmektedir [75].

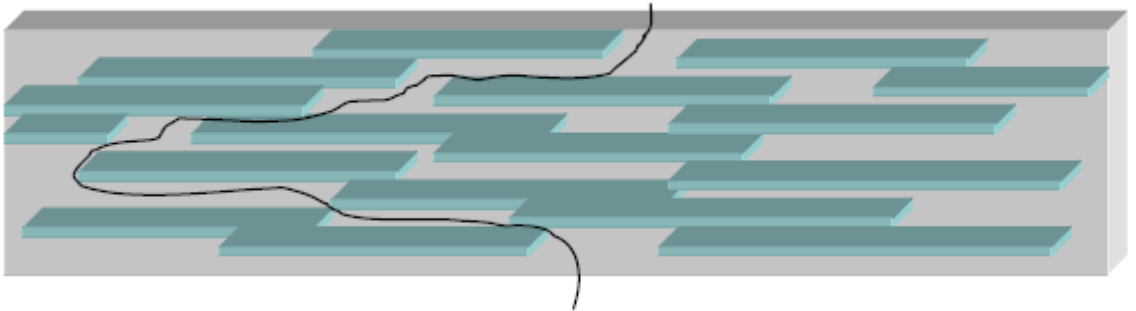
Çizelge 5.1 Çeşitli polimerlerin gaz geçirgenlikleri [75]

	Oksijen	Su	Gaz
PHB	2–10	1–5	3
PHBV	5–14	1–3	–
PLA	15–25	5–7	35–70
LLDPE/ starch	400	2–3	1120
PCL	20–200	300	–
LDPE	50–200	0.5–2	800–1000
PET	1–5	0.5–2	15–20
PP	50–100	0.2–0.4	200–400
PS	100–150	1–4	250–500
PVC	2–8	1–2	10–15

PHBV'nin bariyer özelliklerini arttırmak için literatürde, soğuk plazma ile yüzey işleminin kullanılması, çok katmanlı filmler yaklaşımı veya diğer polimerlerle eriyik harmanlama gibi farklı çözümler önerilmiştir. Bununla birlikte, bu çözümler ya PHBV ile mümkün değildir ya da büyük ölçekli uygulamalar için çok pahalı ve karmaşıktır [74].

Mevcut araştırmalarda en umut verici yollardan biri, inorganik nano dolguların polimerlere dağılımı ile elde edilen nanokompozit malzemelerdir. Kompozit malzemeler, en az birinin sürekli bir faz ve diğeri de içinde dağılmış olduğu, farklı gazsız fazlardan oluşur. Terminolojide sürekli faz, süreksiz fazın takviye maddesi veya dolgu maddesi olarak adlandırılmasına bağlı olarak matris olarak adlandırılır. Matris ve dolgu kombinasyonu bileşiklere yeni özelliklerin geliştirilmesini sağlar [76].

Bu tekniğin amacı, nano taşıyıcılar tarafından uyarılan dolambaçlılık artırarak küçük moleküllerin aldığı difüzyon yolunun artmasına dayanmaktadır (Şekil 5.1) [77].



Şekil 5.1 Polimerik bir matriste gömülü nanopartiküllerin uyguladığı geçiş engeli [77]

Burda temel parametre nanomalzemelerin kompozit içine dağılımı tarafından belirlenmektedir.

PHBV tabanlı nanokompozitlerin durumunda, bir yüzey ajanı içeren nanomalzemenin kullanılması nanomalzeme ve polimer arasındaki afiniteyi arttırması ve matriste nanomalzemenin dağılması için tercih edilmektedir. Difüzyon yolu dışında nanomalzemede görülen nükleasyon etkisi sonucu kristalinite artışı, polimer matrisinin moleküler ağırlığındaki değişimler gibi etkilerde bariyer özelliklerinin incelenmesi sırasında dikkate alınmalıdır [74].

Bir yarı kristalin polimerin gaz taşıma davranışı, genellikle, geçirgen bir amorf matriste dağılmış geçirgen olmayan bir kristal fazdan oluşan iki fazlı bir faz modeliyle düşünülür. Genel olarak, polimerlerin kristalizasyon sebebiyle geçirgenliğinde görülen düşüş iki faktörle açıklanmaktadır [74].

1 Kristaller, gaz moleküllerinin geçebileceği amorf materyal miktarını azaltır.

2 Kristaller, taşıma yolunun uzunluğunu arttırır [78].

Nanokompozitlerin organik ve inorganik fazları arasındaki ara yüzler, hem dolgu dispersiyonunun hem de son özelliklerin gelişmesinde ana rol oynamaktadır. Dolgunun nanometrik boyutları nedeniyle, bu arayüzlerin miktarı oldukça fazladır ve tüm kompozitin özelliklerini gösterir [76].

Bariyer özellikleri, özellikle, organik ve inorganik fazlar arasındaki ara yüzdeki uyumluluğa karşı çok hassastır. Arayüzde bir uyumsuzluk, mikro boşlukların oluşumuna neden olabilir; buda kompozit materyallerin içerisinde daha yüksek gaz geçirgenlik oranlarına yol açar. Polimerlerdeki geçirgenlik, sistem sıcaklığı ve basıncı, polimer matris yapısı ve morfolojisi, penetrant moleküllerin boyut ve aktivitesi, vb. gibi başka pek çok faktöre bağlıdır [76].

### **5.1.1 PHBV'nin Bariyer Özelliklerinin Geliştirilmesi Amacıyla Yapılan Literatür Çalışmaları**

#### **5.1.1.1 Gıda Ambalaj Uygulamalarında Geliştirilmiş Bariyer Özelliklerine Sahip Keratin-Polihidroksialkanoat Kompozitleri**

Pardo-Ibáñez vd., tarafından yapılan bu çalışmanın amacı, kümes hayvanlarının tüylerinin mekanik olarak işlenmesiyle elde edilen keratin elyafların eklenmesiyle PHBV matrislerinin bariyer özelliklerini geliştirmek ve böylece tamamen yenilenebilir ve biyolojik olarak bozunabilir materyaller geliştirmektir [79].

Keratin tozunun farklı ağırlık yüzdeleri, bir Brabender Plastograf karıştırıcı (16 cm<sup>3</sup>) içinde 160 ° C'de 4 dakika boyunca eriyik karıştırma ile PHBV12 içinde dağıtılmıştır. Keratin ilaveleri, PHBV12'nin ağırlıkça %0-5'i arasında değişmektedir (Çizelge 5.2) [79].

Çizelge 5.2 Ağırlıkça % keratin ile eriyik halinde karıştırılmış PHBV12'nin oksijen geçirgenlik katsayıları [79].

Numune	%80 RH Oksijen Geçirgenliği( $\times 10^{-18}$ ) ( $m^3 m / (m^2 s Pa)$ )
%0 Keratin	3.0 $\pm$ 0.1 <sup>b</sup>
%0.5 Keratin	3.1 $\pm$ 0.4 <sup>b</sup>
%1 Keratin	1.0 $\pm$ 0.2 <sup>b</sup>
%3 Keratin	2.6 $\pm$ 0.1 <sup>b</sup>
%5 Keratin	3.2 $\pm$ 0.5 <sup>b</sup>

Düşük yüzdelere karşılık gelen, ağırlıkça % 1, optimum nokta olarak gösterilmiştir. Ağırlıkça %1'den fazla keratin yüklemesinin kompozit malzemelerin bariyer özellikleri açısından zararlı olduğu görülmüş; bir taraftan birincisi önemli dolgu aglomerasyonu oluştuğu ve diğer taraftan, malzemenin kristalliğinin azaltıldığı belirlenmiştir [79].

#### 5.1.1.2 Lignin İle Poli (3-Hidroksibutirat-Ko-3-Hidroksivalerat)'In Optimize Edilmiş İşlenmesiyle Viskoelastik Ve Gaz Bariyer Özellikli Ambalaj Materyalleri Tasarlamak

Kovalcik v.d. tarafından yapılan bu çalışmada ambalajlama amacıyla yeni gelişmiş kompozit materyalleri tasarlamak için mikrobiyal poli (3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat) (PHBHV), Kraft lignin ile birleştirilmiştir. Ağırlıkça %1 ila 10 konsantrasyonundaki (Çizelge 5.3) metanol Kraft lignin, gaz bariyer özelliklerini değiştirmek için PHBHV'ye dahil edilmiştir [80]. PHBHV filmlerinin oksijen (O<sub>2</sub>,% 99.9 saflık) geçirgenliği VAC-V1 Gaz Geçirgenlik Test Cihazı (Labthink) ile belirlenmiştir.

Çizelge 5.3 25 ° C'de PHB ve PHBV / lignin filmlerinin oksijen geçirgenlik özellikleri [80].

Numune	PHBHV	PHBHV+1 L	PHBHV+5 L	PHBHV+10 L
<b>Oksijen Geçirgenlik Özellikleri</b>				
<b>GTR (cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> 24h 0.1 MPa)</b>	145.7 $\pm$ 1.0	33.6 $\pm$ 0.3	24.7 $\pm$ 0.5	16.0 $\pm$ 0.4
<b>P (cm<sup>3</sup> cm/m<sup>2</sup> 24 h 0.1 MPa )</b>	1.65	0.40	0.34	0.20



Çizelge 5.3 25 ° C'de PHB ve PHBV / lignin filmlerinin oksijen geçirgenlik özellikleri (devamı) [80]

D (cm <sup>2</sup> /s) <sup>3</sup>	6.9x10 <sup>-6</sup>	7.2x10 <sup>-8</sup>	13.3x10 <sup>-8</sup>	9.7x10 <sup>-8</sup>
S (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> cm Hg )	3.6x10 <sup>-6</sup>	8.5x10 <sup>-5</sup>	3.9x10 <sup>-5</sup>	3.2x10 <sup>-5</sup>

GTR: Gaz iletim hızı

P: Geçirgenlik katsayısı

D: Difüzyon katsayısı

S: Sorpsiyon katsayısı

PHBV filmlerinden geçen oksijen hacimleri ile ilgili olarak, ligninin PHBV'nin oksijen geçirgenliğini azalttığı ve bu engelleme etkinliğinin konsantrasyon ile arttığı gösterilmiştir. Ligninin halihazırda % 1'inin, O<sub>2</sub> için PHBV filmlerinin geçirgenliğini yaklaşık % 77'e düşürdüğü görülmüştür. O<sub>2</sub> gaz geçirgenliğinin azaltılması için ligninin etkinliği, PHBV'deki konsantrasyonuyla birlikte artmakta ve PHBV / lignin filmlerinin sertliğinin artmasıyla ilişkilendirilmektedir. Dahası, elde edilen difüzyon katsayıları, ağırlıkça % 1-5 konsantrasyonda kullanılan ligninin, oksijenin PHBV / lignin filmleri yoluyla difüzyonunu etkili bir şekilde azalttığını göstermiştir [80].

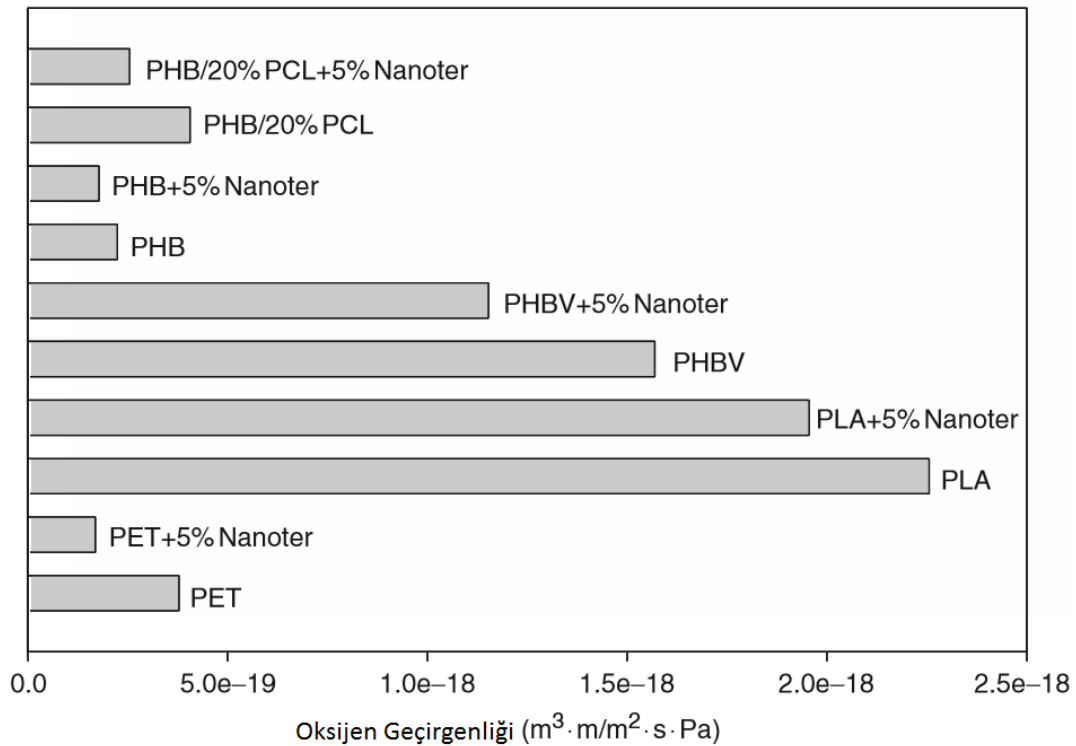
### 5.1.1.3 Gıda Ambalaj Uygulamalarında İlgi Uyandıran Yeni PET Nanokompozitleri Ve Biyopolyester Nanokompozitleri İle Karşılaştırmalı Bariyer Performansı

Sanchez v.d tarafından yapılan bu çalışmada Poli (laktik asit) (PLA), polihidroksialkanoatlar (PHB, PHBV) ve polikaprolaktonlar (PCL) gibi biyopolimerlerinkine kıyasla PET nanokompozitlerinin karşılaştırmalı bariyer performansı incelenmiştir. Nanokompozit karışımlar, eriyik bir karıştırıcı içinde PET için 260°C'de 4 dakika boyunca ve PHBV, PLA, PHB ve PHB /%20 PCL için 175°C'de 5 dakika eriyik karıştırma ile hazırlanmıştır. Aksi belirtilmediği takdirde, nanobiyokompozit numuneler için kil yüklemesi % 5'dir [81].

Numuneler bir sıcak plakalı hidrolik pres içinde (0.7 ve 0.1 mm kalınlığında) PET için 255°C'de ve 2 MPa'da 2 dakika, biyopolimerler için ise 175°C'de ve 2MPa'da 4 dakika sıkıştırılmıştır.

Oksijen geçirgenlik katsayısı, Oxtran 100 cihazı (Modern Controls Inc., Minneapolis, MN, US) kullanılarak kaydedilen oksijen iletim hızı (OTR) ölçümlerinden türetilmiştir. Şekil 5.2' de bu biyopolimerlerin ve bunlara karşılık gelen nanobiyokompozitlerin bariyer performansını karşılaştırmaktadır.

Tüm biyopolimer numuneler ergiyikten yavaş yavaş soğutulmak suretiyle elde edilmiş (hızlı biçimde söndürülen PET'in aksine) ve bu nedenle arttırılmış kristalinite gözlenmiştir [81].



Şekil 5.2 Saf PET, PET+%5 Nanoter, ve biyopoliester ve biyopoliester kompozitleri için oksijen geçirgenlik değerleri [81].

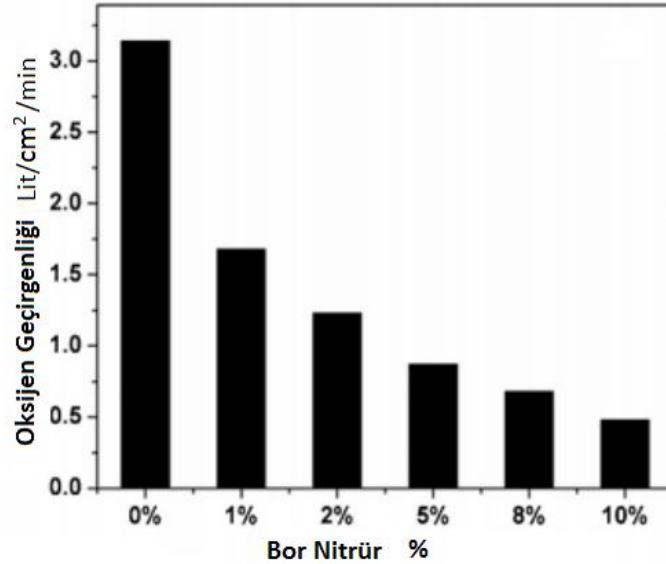
Geçirgenlik sonuçlarına göre sadece PHB ve PHB nanokompozitleri saf PET'den daha düşük oksijen geçirgenliği göstermiştir. PHB nanokompozitleri tüm biyolojik olarak parçalanabilen malzemelere göre en düşük oksijen geçirgenlik değerine sahiptir ve PET nanokompozitine daha yakın hale gelmektedir. PHB / %20 PCL nanokompozit ayrıca saf PET'den daha düşük oksijen geçirgenliği göstermiştir. Biyolojik olarak parçalanabilen malzemeler (PHBV ve PLA), PET'e kıyasla daha yüksek oksijen geçirgenliğine sahiptir ve bunların nanobiyokompozitleri, saf biyopolimerlerden daha iyi oksijen bariyerine sahiptir [81].

## 5.1.2 Bor Nitrür Katkılı Nanokompozitlerin Bariyer Özelliklerinin Geliştirilmesi Amacıyla Yapılan Literatür Çalışmaları

### 5.1.2.1 Bor Nitrür Takviyeli Selüloz Nanobiyokompozitleri: Termal, Oksijen Bariyeri Ve Kimyasal Direnç Özelliklerinin İncelenmesi

Swain tarafından yapılan bu çalışmada bor nitrür selüloz matriksle solüsyon yöntemi ile interkale edilerek selüloz nanobiyokompozitleri oluşturulmuştur. Bor nitrür dağılımı ve nanobiyokompozit oluşumu, oksijen geçirgenliğinde önemli azalma göstermiştir [82].

Selüloz, distile suda 60 ° C'de 30 dakika karıştırılarak dağıtılmıştır. Daha sonra çözelti 30 dakika ultrasonikasyona maruz bırakılmıştır. Bor nitrürün ağırlıkça farklı % çözeltileri, distile suda 60 ° C'de 30 dakika karıştırılmış ardından aynı ekipmanda 30 dk ultrasonikasyona uğratılmıştır. Ortaya çıkan selüloz ve bor nitrür süspansiyonları karıştırılmış ve viskoz bir solüsyon elde etmek için 60 ° C'de 3 saat karıştırmaya devam edilmiştir. Gece boyunca tutulur ve filtrelendir. Elde edilen tortu, bir fırında 24 saat boyunca 50 ° C'de kurutulmuştur. Kurutulan numuneler sırasıyla 0, 1, 2, 5, 8 ve 10 ağırlıkça bor nitrür konsantrasyonu için CBN0, CBN1, CBN2, CBN5, CBN8 ve CBN10 olarak kodlanmıştır. Tüm nanobiyokompozitlerin oksijen akış hızı, selüloza kıyasla 2 psi'lik sabit basınçlarda daha az olduğu gözlenmiştir. Bor nitrür yüzdesi arttıkça debinin düştüğü bulunmuştur ( Şekil 5.3) [82].



Şekil 5.3 Selüloz / BN nanobiyokompozitlerinin 2 psi'lik sabit basınçta BN'nin çeşitli yüzdelisinde oksijen geçirgenliği [82].

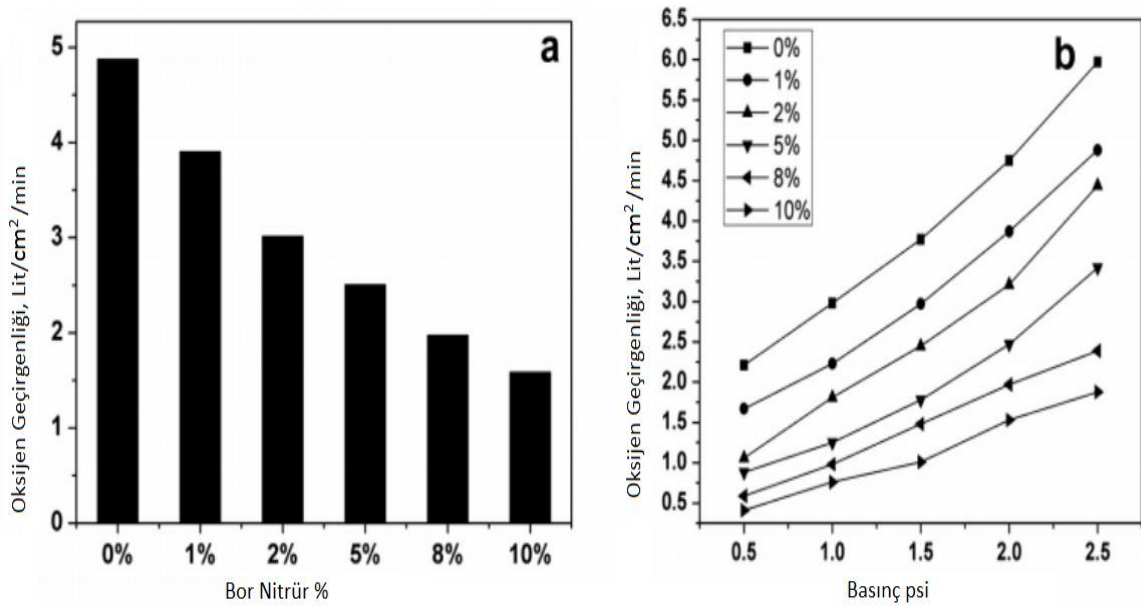
#### 5.1.2.2 Soya Proteininin Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri Üzerine Nanobor Nitrür Etkisi

Dash&Swain tarafından yapılan bu çalışmada soya proteini / bor nitrür (soya / BN) nanokompozitleri, nanobor nitrür (BN) takviyesi ile çözelti tekniği ile başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Soya / BN nanokompozit, değişken nitelikli bor nitrür nanoparçası yüklemesiyle katalizör olarak  $CuSO_4$ / glisin şelat kompleksi kullanılarak çözelti yöntemi ile hazırlanmıştır. Soya protein matrisindeki bor nitrür dağılımı, sürekli karıştırma ve sonikasyon ile elde edilmiştir. Soya proteini çözeltisi, 50 ° C'de 1 saat karıştırılarak ve ardından ultrasonun (120 W / 80 KHz) 30 dakika süreyle muamele edilmesiyle distile suda dağılarak elde edilmiştir [83].

Bor nitrür nanoparçacıklarının farklı ağırlıkça % çözeltisi, sulu ortamda 50 ° C'de dağıtılması, ardından 30 dakika süreyle sonikasyonu ile hazırlanmıştır. Soya proteininin ve bor nitrürünün çözeltileri karıştırılmış, daha sonra hazırlanan bakır sülfat ve glisin solüsyonları (3: 1) ilave edilmiştir. Karıştırma, viskoz bir çözelti elde etmek için üç saat boyunca 50 ° C'de sürdürülmüştür. Yüzde 0, 1, 2, 5, 8 ve 10 ağırlıkça bor nitrür yüklemesiyle hazırlanmış soya / BN nanokompozitleri, ileri çalışmalar için sırasıyla SPBN 0 SPBN 1 SPBN 2 SPBN 5 SPBN 8 ve SPBN 10 olarak kodlanmıştır [83].

Sabit basınçta soya / BN nanokompozitlerinin oksijen geçirgenliği çalışılmış ve şekilde gösterilmiştir. Bor nitrür yüzdesi arttıkça debinin düştüğü bulunmuştur (Şekil 5.4). Oksijen geçirgenliğindeki kayda değer azalma, bor nitrürün soya protein matrisi içerisindeki mikro yapısal dağılımına bağlı olabileceği düşünülmektedir [83].

Soya / BN nanokompozitin %10 BN ile oksijen geçirgenliği, boş soya proteine kıyasla altı kattan daha az azalmıştır [83].

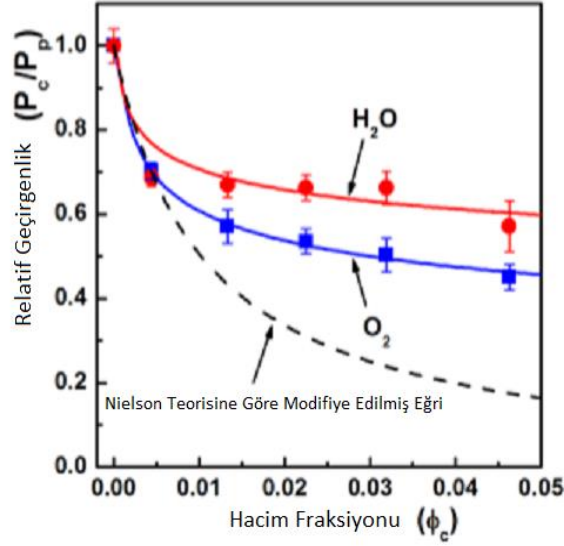


Şekil 5.4 Soya proteininin ve soya / BN nanokompozitlerin (a) sabit basıncında ve (b) farklı basınçta oksijen geçirgenliği [83].

### 5.1.2.2 Hidroksit Destekli Bilyalı Öğütme Yöntemi ile Yüksek Çözünür Bor Nitrür Nanoplakları için Ölçeklenebilir Eksfoliyasyon İşlemi

Lee D.v.d tarafından yapılan bu çalışmada OH-BNNP'leri, bariyer filmlerin üretiminde yaygın olarak kullanılan polietilen nanokompozitlerin bariyer özelliklerini geliştirmek için bir nano dolgu maddesi olarak kullanılmıştır [84].

F-BNNP'lerin polietilen matris içerisinde dahil edilmesi, oksijen ve su buharı geçirgenliklerinde bir düşüşe (oksijen geçirgenliğinde %46 azalma ve %5 ağırlıkta f-BNNP yüklemesi ile su buharı geçirgenliğinde % 34 düşüş) neden olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 5.5) [84].



Şekil 5.5 Polietilen nanokompozitlerin oksijen ve su buharı geçirgenlik değerleri [84]

Bu azalma, nanoplateletlerdeki gazın çözünmezliğine ve gaz moleküllerinin geçirimsiz iki boyutlu nano dolgu maddesinin etrafında hareket etmesi gerektiği için azaltılmış difüzyon kullanımına bağlanmıştır. F-BNNP'lerin yüksek en-boy oranı, oksijen ve su buharı moleküllerinin nüfuz etme yolunun uzunluğunu etkin bir şekilde arttırarak, sonuçta meydana gelen nanokompozitlerin gaz bariyeri özelliklerini arttırmıştır [84].

### DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu bölümde deneyler sırasında kullanılan malzemeler hakkında bilgi verilmiş, cihazlar ve karakterizasyon metodları anlatılmıştır.

#### 6.1 Kullanılan Malzemeler

Bu bölümde, PHBV-Bor Nitrür nanokompozit malzemelerin hazırlanması sırasında kullanılan malzemeler tanıtılmıştır.

Çalışmada ADmajoris ve TianAn Biologic Materials firmalarından temin edilen hidroksivalerat içerikleri farklı olan sırasıyla %8 ve %3 iki ayrı ticari poli-3-hidroksibütrat-ko-3-hidroksivalerat (PHBV) kullanılmış ve bunların özellikleri Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.1 Admajoris firmasından temin edilen PHBV’nin özellikleri [85]

Fiziksel Özellik	Değer
Hidroksivalerat İçeriği (%)	8
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	1,25
Erime Akış Hızı (g/10 dk) (190 °C/2,16 kg)	15-30
Optik Özellikleri	Opak
Erime Sıcaklığı (°C)	145-155

Çizelge 6.1 Admajoris firmasından temin edilen PHBV'nin özellikleri (devamı) [85]

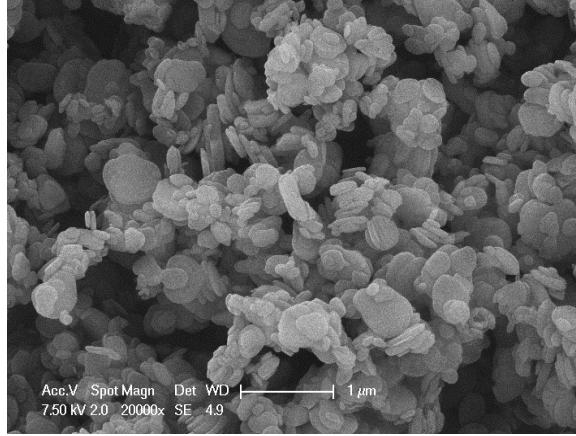
Camsı Geçiş Sıcaklığı (°C)	5
Bozunma Sıcaklığı (°C)	200
Kopma Anındaki Çekme Direnci (MPa) (50 mm/min)	35
Çekme Modülü (MPa) (1 mm/min)	2950
Kopma Anındaki Çekme Gerilimi (%) (50 mm/min)	2
Charp Etkisi un-notched (kJ/m <sup>2</sup> )	4,8
Erime Sıcaklığı (°C)	150

Çizelge 6.2 TianAn Biologic Materials firmasından temin edilen Enmat Y1000P kodlu PHBV'nin özellikleri [86]

Fiziksel Özellik	Değer
Hidroksivalerat İçeriği (%)	3
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	1,25
Maksimum Çekme Dayanımı (Mpa)	39
Kopma uzaması (mm/mm)(%)	2
Young Modülü (Mpa)	2800-3500
DSC Erime Sıcaklığı (°C)	170-176

Dolgu malzemesi olarak 3 farklı yerden tedarik edilen bor nitrür (BN) kullanılmıştır. Bunlar Eskişehir BORTEK, Saint-Gobain S.A. ve H C Starck firmalarından alınan bor nitrürlerdir.

Eskişehir BORTEK'ten alınan bor nitrürün 1 µm'deki SEM görüntüsü Şekil 6.1'de verilmiştir.



Şekil 6.1 BORTEK'ten alınan bor nitrürün 1  $\mu\text{m}$ 'deki SEM görüntüsü

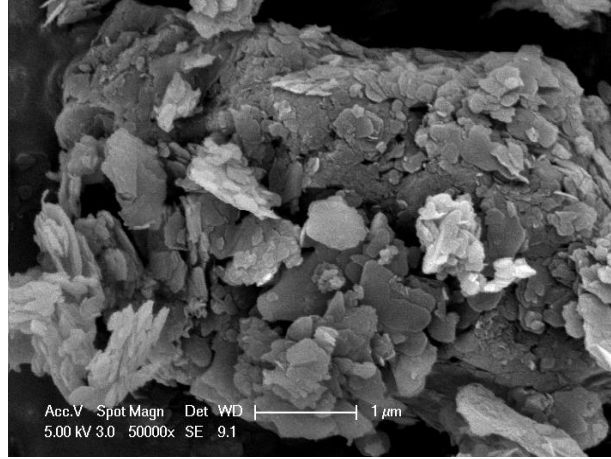
Eskişehir BORTEK'ten alınan BN'nin özellikleri Çizelge 6.3'de verilmiştir.

Çizelge 6.3 Eskişehir BORTEK'ten alınan BN'nin özellikleri [85,87]

Fiziksel Özellik	a-yönünde	c-yönünde
<b>Isıl İletkenlik</b> (cal/s.cm <sup>2</sup> .°C.cm)	0,15 (25-800 °C)	0,0035 (25 °C) 0,007 (800 °C)
<b>Isıl Genleşme</b> (mm/mm)	5.10 <sup>-4</sup> (250 °C) 1,1.10 <sup>-3</sup> (1100 °C)	4.10 <sup>-2</sup> (1100 °C)
<b>Elektrik Direnci</b> ( $\Omega$ .cm)	3.10 <sup>7</sup> (1000 °C) 6.10 <sup>3</sup> (1500 °C)	3.10 <sup>9</sup> (1000 °C) 3.10 <sup>5</sup> (1500 °C)
<b>Dielektrik Sabiti (25 °C)</b> (V/mm)	5,12	3,49
<b>Yoğunluk g/cm<sup>3</sup></b>	2	
<b>Yüzey Alanı m<sup>2</sup>/g</b>	20	
<b>Kristal Boyutu nm</b>	120	

Saint-Gobain S.A. firmasından alınan PHPP325B bor nitrürün 1  $\mu\text{m}$ 'deki SEM görüntüsü Şekil 6.2' de verilmiştir.





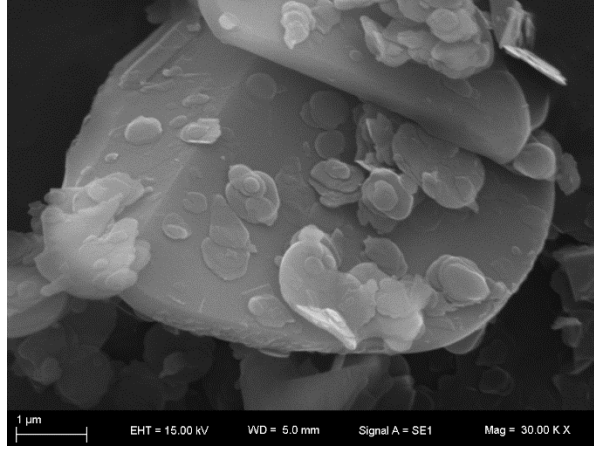
Şekil 6.2 Saint-Gobain S.A. firmasından alınan PHPP325B bor nitrürün 1 μm'deki SEM görüntüsü

Saint-Gobain S.A. firmasından alınan PHPP325B bor nitrürün özellikleri Çizelge 6.4'de verilmiştir.

Çizelge 6.4 PHPP325B bor nitrürün özellikleri [88]

Fiziksel Özellik	
Isıl İletkenlik (W/Mk)	30-130
Yoğunluk (gm/cc)	2.2
Dielektrik Sabiti	3-4
Refraktif İndeks	1.74
Ortalama Boyut (μm)	4
Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	60

HC Starck firmasından alınan Grade A01 bor nitrürün 1 μm'deki SEM görüntüsü Şekil 6.3'de verilmiştir.



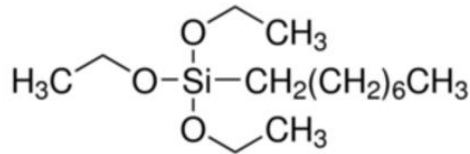
Şekil 6.3 Grade A01 bor nitrürün 1 μm'deki SEM görüntüsü

HC Starck firmasından alınan Grade A01 bor nitrürün özellikleri Çizelge 6.5'de verilmiştir.

Çizelge 6.5 Grade A01 bor nitrürün özellikleri [89]

Fiziksel Özellikler	
Ortalama Partikül Boyutu ( $d_{50}$ μm)	9-12
Spesifik Yüzey Alanı (BET)	4-8

Çalışmada kullanılan silan bağlayıcı ajan Sigma Aldrich'ten temin edilen sıvı formda Trietoksi (oktil)silan ( $\geq 97.5\%$ )'dir (Şekil 6.4). Kullanılan silanın özellikleri Çizelge 6.6'da verilmiştir.



Şekil 6.4 Trietoksi (oktil)silan'ın kimyasal formülü [89]

Çizelge 6.6 Trietoksi (oktil)silan'ın özellikleri [90]

Lineer Formülü	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Molekül Ağırlığı	276.49
Yoğunluğu (g/MI)	0.88

Minimum Kaplama yüzeyi (m<sup>2</sup>/g)

282

Silanlama işlemi sırasında kullanılan 2-propanol ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH) ve pH ayarı için kullanılan hidroklorik asit (HCl) Merck firmasından sağlanmıştır.

## 6.2 Bor Nitrür için Yapılan Yüzey Geliştirme Çalışmaları

### 6.2.1 Silanlı 60 dk Ultrasonikasyon Prosedürü (B60-(2.5) ; B60-(0.1))

Çalışmada Bortek firmasından temin edilen hegzagonal bor nitrür ve silanizasyon ajanı olarak Sigma Aldrich'ten temin edilen Trietoksi (oktil) silan (≥97.5%) kullanılmıştır. Silanizasyon işleminde ilk olarak BN ve silan için iki ayrı çözelti hazırlanmıştır. Silan için 90-10 ml etanol-su karışımı hazırlanmış silan ilave edilmiştir, karışımın pH'ı Mettler Toledo Seven Compact pH metre ile hidroklorik asit kullanılarak 5'e ayarlanmıştır. Hazırlanan silan çözeltisi 2 saat ultrasonik banyoda (Elma E30H Elmasonic) tutulmuştur. BN için ise aynı oranda hazırlanan çözeltiliye BN ilave edilerek önce 1 saat ultrasonik banyoda (Elma E30H Elmasonic) homojenize edilmiş daha sonra 30 dk Şekil 6.5'de gösterilen SONICS Vibra Cell ultrasonik probta aglomerasyonun dağıtılması sağlanmıştır (Pulse 30/20 sn/sn).



Şekil 6.5 SONICS Vibra Cell ultrasonik prob

Elde edilen BN çözeltisi 36 dk 4200 rpm de Sigma santrifüj cihazında santrifüjlenmiş, santrifüj sonucunda elde edilen BN, silan çözeltisine eklenerek 30 dk ultrasonik probta karıştırılmıştır (Pulse 30/20 s).

Probtan alınan çözelti silanizasyon işleminin tamamlanması için 18 saat 70° C’de Şekil 6.6’da görülen Heidolph Mr-Hei Standart manyetik karıştırıcı da karıştırılmış, manyetik karıştırıcıdan alınan çözelti 4000 rpm’de 12 dk boyunca santrifüj edilmiştir.



Şekil 6.6 Heidolph Mr-Hei Standart manyetik karıştırıcı

Santrifüj sonucunda elde edilen BN ilk olarak vakum olmadan 2 saat 110° C’de daha sonra da vakumlu etüvde 2 saat 65° C’de kurutulmuştur.

Çalışmada silan miktarı etkisinin tespiti amacıyla 0.1 ve 2.5 gr silan kullanılarak iki farklı silanlı bor nitrür üretilmiştir.

Kodlamada ise kullanılan BN’nin türü Bortek olduğu için B , çözelti toplamda 60 dk ultrasonikasyona maruz bırakıldığı için 60, silan miktarını ifade etmesi amacıyla ise 2.5 ve 0.1 rakamları kullanılmıştır. B60-(2.5); B60-(0.1)

### 6.2.2 Jelatin Eksfoliasyonu (G-EXF ; P-EXF)

Çalışmada St. Gobain firmasına ait PHPP325B ve H.C.starck firmasına ait Grade A 01 bor nitrürlerinin eksfoliye edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla bölüm 4 ‘de ayrıntılı olarak incelenen Biscarat vd ve Thangaraj vd. tarafından yapılan çalışmalar referans alınmıştır [56,57]. Eksfoliasyon işlemi için Şekil 6.7’de görülen Sigma-Aldrich (48722, Gelatin porcine skin) temin edilmiştir.



Şekil 6.7 Sigma-Aldrich firmasından temin edilen jelatin

İlk olarak 20 gr jelatin, 80 ml distile su içerisinde 65-75° C derecede 500 rpm de çözüldükten sonra çözeltiliye 1 gram BN eklenip 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Manyetik karıştırıcıdan alınan çözelti bütün gece %80 amplitüd de Bandelin marka ultrasonik probda 50°C derecede karıştırılmıştır (1 sn-1 sn pulse). Ultrasonik probdan alınan çözelti ilk olarak A tüplerine yerleştirmiş 500 rpm de 30 dk santrifüj (Hettich EBA-20) edilmiştir (Şekil 6.8).



Şekil 6.8 Hettich EBA-20 model santrifüj cihazı

Santrifüjden alınan tüpler sıvı hale getirilmek için sıcak su banyosunda (55-60°C) bekletildikten sonra sıvılaştıran numuneler B tüplerine aktarılmıştır. B tüpleri 1500 rpm de 30 dk santrifüj edilmiştir. Santrifüjden alınan tüpler sıvı hale getirilmek için sıcak su banyosunda (55-60°C) bekletildikten sonra C tüplerine aktarılmıştır. C tüpleri 3000 rpm de 30 dk santrifüj edilmiştir. Santrifüjden alınan tüpler sıvı hale getirilmek için sıcak su banyosunda (55-60°C) bekletildikten sonra D tüplerine aktarılmıştır. D tüpleri 6000 rpm de 30 dk santrifüj edilmiştir. Santrifüjden alınan tüpler sıvı forma geçmesi için sıcak su banyosunda bekletilip sıvılaştıktan sonra çözelti atık olarak dökülmüştür.

Elde edilen A, B, C ve D tüpleri tüp yüzeylerinde kalan exfoliye edilmiş BN ve jelatinin kuruması için 80° C derecede etüve yerleştirilip bütün gece kurutulmuştur. Kuruyan tüplerden alınan BN ve Jelatin A, B, C ve D için 4 farklı krozeve yerleştirilip, 600° C derecede 5° C/dk artış hızıyla 2 saat yakılmıştır. Yakma sonucu jelatin tamamen uzaklaştırılmış, 4 farklı boyutta exfoliye edilmiş BN elde edilmiştir.

Kodlamada kullanılan G ve P harfleri kullanılan BN'nin türü Grade A01 ve PHPP325B olduğu için seçilmiş, exf ise eksfoliasyon prosedürü olduğu için kullanılmıştır (G-EXF ; P-EXF).

### **6.2.3 Piren Prosedürü (B-Piren)**

Çalışmada Simmons vd tarafından yapılan çalışma referans alınarak Bortek firmasından temin edilen heksagonal bor nitrürün yüzeyinin geliştirilmesi için Sigma Aldrich'ten alınan 391581 ALDRICH 1-Pyrenecarboxylic acid (C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>) kullanılmıştır [91]. Piren ve BN için ayrı çözelti hazırlanmıştır. 297 ml distile suya 0,3 gram BN eklenmiş, 75 dakika ultrasonik banyoda (Elma E30H Elmasonic) homojenize edilmiştir. Piren için ise 148,5 ml metanole 49,5 mg PCA eklenmiş 45 dakika ultrasonik banyoda homojenize edilmiştir. İşlem sonucu elde edilen çözeltiler karıştırılmış çözelti 45 dakika ultrasonik banyoda bağlanmanın sağlanması için karıştırılmıştır. Ultrasonik banyodan alınan çözelti 4000 rpm'de 20 dakika santrifüj edilmiş, santrifüj sonunda üstte kalan çözelti dökülürken tüplere distile su eklenerek 3 kere yıkama işlemi uygulanmıştır (20 şer dakika 4000 rpm). Santrifüj sonucu elde edilen BN alınmış 1 saat 110° C 'de kurutulmuştur.

Kodlamada kullanılan B harfi BN'nin türü Bortek olduğu için seçilmiştir (B-Piren).

### **6.2.4 NMP prosedürü (G-NMP-25)**

Çalışmada BN'nin eksfoliye edilerek parçacık boyutunun küçültülmesi ve aglomerasyonun kırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla Xie v.d tarafından yapılan çalışma referans alınarak çözücü olarak Sigma Aldrich'ten temin edilen metil pirolidin (M79204 ALDRICH N-Methylpyrrolidine (97%)) seçilmiştir. 3 gram Grade A01 BN tartılarak 60ml NMP çözeltisi içinde dağıtılmıştır [58]. Çözelti Şekil 6.9'da görülen Bandelin marka ultrasonik propta 24 saat % 50 amplitüd de karıştırılmıştır (5-1 sn/sn pulse).



Şekil 6.9 Bandelin marka ultrasonik prop

24 saat sonunda ultrasonik proptan alınan çözelti 700 rpm de 50 dakika Sigma santrifüj cihazında santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonunda çökerek toplanan BN “B” çözücünde yüzen BN ise “A” olarak isimlendirilerek ayrılmış, çözücünde yüzer durumda kalan BN 4200rpm’de 50 dk tekrar santrifüjlenerek çöktürülmüştür (NMP A). Santrifüj sonunda çöken kısım ise 50ml taze NMP çözeltisine eklenerek 1 saat ultrasonik banyoda (Elma E30H Elmasonic) homojenize edilmiştir. Banyodan alınan çözelti 500 rpm ‘de 20 dk santrifüjlenmiş, santrifüj sonunda elde edilen üst; 4200rpm’de 50dk santrifüjlenerek çöktürülmüştür (NMP B). BN’ler 12 saat 110°C’de etüvde kurutulmuştur [58].

Kodlamada kullanılan G harfi BN’nin türü Grade A01 olduğu, NMP çözücü tipini göstermesi 25 rakamı ise çözeltiye uygulanan toplam ultrasonikasyon (prob+banyo) süresini ifade etmesi için seçilmiştir G-NMP-25).

### 6.2.5 NMP Prosedürü (G-NMP-65)

Çalışma Fransa’da Montpellier 2 üniversitesi kapmasında Institute of European Des Membranes (İEM) enstitüsünde Xie v.d tarafından yapılan çalışma referans alınarak BN’nin eksfoliye edilerek parçacık boyutunun küçültülmesi ve aglomerasyonun kırılması amacıyla gerçekleştirilmiştir [57]. Bu amaçla çözücü olarak metil pirolidin seçilmiştir. 3 gram Grade A01 BN tartılarak 60 ml NMP çözeltisi içinde çözülmüştür. Çözelti Bandelin ultrasonik propta 64 saat yüzde 50 amplitüd de karıştırılmıştır (1-0.5 sn/sn pulse).64saat sonunda ultrasonik proptan alınan çözelti 700 rpm de 50 dakika santrifüj cihazında (Hettich EBA-20) santrifüjlenmiştir.



Santrifüj sonunda yüzen üst kısım ayrılmış; çöken kısım 50ml taze NMP çözeltisine eklenerek 1 saat Şekil 6.10'da görülen ultrasonik banyoda (Elma E30H Elmasonic) homojenize edilmiştir.



Şekil 6.10 Elma E30H Elmasonic ultrasonik banyo

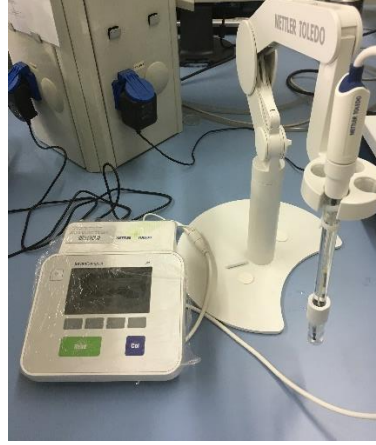
Banyodan alınan çözelti 500 rpm 'de 20 dk santrifüjlenmiş, santrifüj sonunda elde edilen üst çözelti cam mikrofiber filtreden geçirilmiş (pore size 1.2  $\mu$ m) filtrelenen BN izopropil alkol ile yıkanmıştır. Yıkama sonrası filtrede kalan BN 60° C'de vakum altında bütün gece kurutulmuştur.

Kodlamada kullanılan G harfi BN'nin türü Grade A01 olduğu, NMP çözücü tipini göstermesi 65 rakamı ise çözeltiye uygulanan toplam ultrasonikasyon (prob+banyo) süresini ifade etmesi için seçilmiştir G-NMP-65).

#### **6.2.6 Silanlı 120 dk Manyetik Karıştırma Prosedürü (B15-MK(%50) ; P15-MK(%50) ; P15-MK(%80))**

Çalışmada Saint Gobain firmasından temin edilen PHPP325B ve Bortek firmasından temin edilen hegzagonal bor nitrür ile silan kullanılmıştır. Silanizasyon işleminde ilk olarak BN ve silan için iki ayrı çözelti hazırlanmıştır. Silan için 90-10 ml etanol-su karışımı hazırlanmış 3.6 g silan ilave edilmiştir, karışımın pH'ı Şekil 6.11'de görülen Mettler Toledo Seven Compact pH metre ile hidroklorik asit kullanılarak 5'e ayarlanmıştır.





Şekil 6.11 Mettler Toledo Seven Compact pH metre

Hazırlanan silan çözeltisi 2 saat ultrasonik banyoda (Elma E30H Elmasonic) tutulmuştur. BN için ise aynı oranda hazırlanan çözeltiliye 1.8 g BN ilave edilerek önce 1 saat ultrasonik banyoda (Elma E30H Elmasonic) homojenize edilmiş daha sonra 15 dk %50 amplitüd de SONICS Vibra Cell ultrasonik probta aglomerasyonun dağıtılması sağlanmıştır (Pulse 30/20 sn/sn). Elde edilen BN çözeltisi 20 dk 4000 rpm de Sigma santrifüj cihazında santrifüjlenmiş, santrifüj sonucunda bir miktar BN dibe çökerken bir miktarı ise çözeltilde yüzer. Dipte çöken ve çözeltilde yüzen tüm BN çözeltisi silan çözeltisine eklenerek çözelti hacmi 200 ml'ye çıkar. Karışım manyetik karıştırıcıda 375 rpm'de 75°C'de 2 saat karıştırılır. Karıştırma sonucu elde edilen çözelti 12 dk 4000 rpm'de santrifüj edilir. Santrifüj sonucu dibe çöken parçaların yanında yüzen parçalar da görülür.

Yüzen parçaları içeren üst çözelti bir balon jöjeye alınır. Dibe çöken parçaların üzerine etanol eklenerek tekrar santrifüj yapılır. İkinci santrifüj sonunda da yüzen parçaları içeren üst çözelti yine balon jöjeye ilave edilerek bu işlem üst çözelti berraklaşmaya başlayınca kadar tekrarlanır. En son dipte kalan kısım cam petri kaba alınır. Balon jöjede çözeltilde bulunan yüzen parçacıklar, Şekil 6.12'de görülen IKA RV 0.5 BASİC rotary evaporator kullanılarak etanol su karışımından ayrılır (işlem sırasında bir kez etanolla yıkama yapılır).



Şekil 6.12'de görülen IKA RV 0.5 BASIC rotary evaporator

Elde edilen alt ve üst BN'ler 110°C'de 12 saat kurutulur.

Çalışmada amplitüdün ve sürenin etkisinin incelenmesi için 30 dk ve %80 amplitüd de denenmiştir.

Kodlamada kullanılan B ve P harfi BN'nin türünün Bortek ve PHPP325B olduğunu, MK yüzey geliştirme işleminde manyetik karıştırıcı kullanıldığını, %50 ve %80 ise amplitüdün şiddetini ifade etmektedir (B15-MK(%50); P15-MK(%50); P15-MK(%80)).

## 6.2.7 Eksfoliye edilen BN için Silanlama Prosedürü

### 6.2.7.1 Bortek için Silanlama Prosedürü (B135-0.12)

Çalışmada Bortek firmasından temin edilen heksagonal bor nitrür ve silanizasyon ajanı olarak OTES silan kullanılmıştır. BN nin silanlanmasından önce aglomerasyonun dağıtılması ve homojen boyut elde edilmesi için çalışmalar yapılmıştır.

Yapılan boyut analizi çalışmaları sonucunda BN için en düşük ortalama boyutun %70 amplitüd 15 dakika sonikasyon sonucunda elde edildiği bulunmuş ancak elde edilen parçaların tamamının boyut dağılımının homojen olmadığı görülmüştür. Homojen dağılımı sağlamak amacıyla santrifüj sonucu yüzen üst partikül eldesine gidilmiştir. Silanizasyon işleminde BN ve silan için iki ayrı çözelti hazırlanmıştır. 1.8 g Bortek BN tartılarak 40 mL izopropil alkol + 60 mL su karışımına [92,93] eklenmiş elde edilen BN çözeltisi 15 dk %70 amplitüd (5-1 sn/sn pulse) ultrasonik probta sonike edilmiştir (Bandelin).

Sonike edilen BN 3200 rpm'de 20 dk santrifüj edilir. Santrifüj sonucu sıvı kısım ayrılarak filtreden geçirilmiş elde edilen BN 2 saat 110°C'de kurutulmuştur. Kurutulmuş BN tartıldığında yaklaşık 0.6 g partikül elde edildiği hesaplanmıştır.

Silan Miktarının Belirlenmesi

Bortek için spesifik yüzey alanı BET analizi sonucu 26.893 m<sup>2</sup>/g olarak alınmıştır. Kullanılan OTES silanın minimum kaplama yüzeyi ise literatürden 282 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. Dolgu malzemesinin kaplanması için gereken silan miktarı Denklem 4.1'den hesaplanmıştır [72]

$$\text{Silan Miktarı (g)} = \frac{0.6 \text{ (g)} * 26.893 \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}}\right)}{282 \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}}\right)}$$

=0.05722 g \*2 yaklaşık olarak 0.12 g olarak hesaplanmıştır.

Silan için 0.12 g OTES silan tartılarak 11mL izopropil alkol + 17 mL (%40 ve %60 ) çözücü yüzdesinin sabit kalınması için su karışımına eklenmiş, çözeltinin pH'ı Mettler Toledo Seven Compact pH metre ile hidroklorik asit kullanılarak 5'e ayarlanmıştır. Hazırlanan silan çözeltisi 2 saat ultrasonik banyoda (Elma E30H Elmasonic) tutulmuştur.

Silanol oluşumu tamamlandıktan sonra banyodan alınan silan çözeltisine kurutulmuş BN karıştırılmış silanlı BN çözeltisi 2 saat %70 amplitüd (5-1 sn/sn pulse) ile ultrasonik proba sonike edilmiştir. Sonikasyon sonucu elde edilen silanlı çözelti 3200 rpm'de 12 dk santrifüj edilir. Santrifüj sonucu bağlanmamış silanın uzaklaşması için isopropil alkol-su çözücü karışımı ile yıkama yapılmıştır. Çöken BN 110°C'de 12 saat kurutulmuştur.

Kodlamada kullanılan B harfi BN'nin türünün Bortek olduğunu, 135 çözeltiye uygulanan toplam ultrasonikasyon süresinin 135 dk olduğunu, 0.12 ise kullanılan silan miktarının 0.12 g olduğunu belirtmektedir (B135-0.12).

#### **6.2.7.2 PHPP325B için Silanlama Prosedürü (P150-0.6 ; P195-0.6 ; P195-1.5)**

Çalışmada Saint Gobain firmasından temin edilen PHPP325B hegzagonal bor nitrür ve silan kullanılmıştır. BN nin silanlanmasından önce aglomerasyonun dağıtılması ve homojen boyut elde edilmesi için çalışmalar yapılmıştır. Yapılan boyut analizi çalışmaları sonucunda BN için en iyi boyut ve dağılım 75 dk %60 amplitüd olarak bulunmuştur.

Ancak boyut dağılımının etkisinin gözlemlenmesi amacıyla hem 30 dk ultrasonikasyon sonucu elde edilen parçacıklar hem de 75 dk ultrasonikasyon sonucu elde edilen parçacıklar silanlanmıştır. Homojen dağılımı sağlamak amacıyla santrifüj sonucu yüzen üst partikül eldesine gidilmiştir.

### **30 dk Ultrasonikasyon Sonucu Yapılan Silanlama (P150-0.6)**

Silanizasyon işleminde BN ve silan için iki ayrı çözelti hazırlanmıştır. 1.8 g BN tartılarak 40 mL izopropil alkol + 60 mL su karışımına eklenmiş elde edilen BN çözeltisi 30 dk %60 amplitüd (5-1 sn/sn pulse) ultrasonik probta sonike edilmiştir (Bandelin). Sonike edilen BN 1000 rpm'de 60 dk santrifüj edilmiş çöken kısım ayrılırken üst çözelti alınmıştır. Çöken kısım yaklaşık 1.35 gram olarak tartılmıştır.

#### **Silan Miktarının Belirlenmesi**

PHPP325B için spesifik yüzey alanı BET analizi sonucu 71.919 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. Denklem 4.1 kullanılarak dolgu malzemesinin kaplanması için gereken silan miktarı hesaplanmıştır.

$$\text{Silan Miktarı (g)} = \frac{0.45 \text{ (g)} * 71.919 \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}}\right)}{282 \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}}\right)}$$

=0.1147 g olarak bulunmuştur.

Silanlı çözeltinin derişimini sabit tutmak amacıyla 125 ml çözelti için 5 katı hesaplanmış yaklaşık 0.6 g silan belirlenmiştir.

Silan için 0.6 g OTES silan tartılarak 11mL izopropil alkol + 17 mL su karışımına eklenmiş, çözeltinin pH'ı Mettler Toledo Seven Compact pH metre ile hidroklorik asit kullanılarak 5'e ayarlanmıştır. Hazırlanan silan çözeltisi 2 saat ultrasonik banyoda (Elma E30H Elmasonic) tutulmuştur. Silanol oluşumu tamamlandıktan sonra banyodan alınan silan çözeltisine santrifüj sonucu yüzen BN çözeltisi karıştırılmış silanlı BN çözeltisi 2 saat %60 amplitüd (5-1 sn/sn pulse) ile ultrasonik probta sonike edilmiştir. Sonikasyon sonucu elde edilen silanlı çözelti 3200 rpm'de 12 dk santrifüjlenmiştir.

Santrifüj sonucu bağlanmamış silanın uzaklaşması için isopropil alkol-su çözücü karışımı ile yıkama yapılmıştır. Çöken BN nem giderimi için 110°C'de 12 saat etüvde tutulmuştur.

## **75 dk Ultrasonikasyon Sonucu Yapılan Silanlamalar (P195-0.6 ; P195-1.5)**

Çalışmada homojen dağılımının etkisinin incelenmesi sağlamak amacıyla santrifüj sonucu yüzen üst partikülün yanı sıra çöken alt partikül de silanlanmıştır.

### **Santrifüj Sonucu Çöken Partiküllerin Kullanılması İle Hazırlanan 75dk Prosedürü (P195-1.5)**

Silanizasyon işleminde BN ve silan için iki ayrı çözelti hazırlanmıştır. 1.8 g BN tartılarak 40 mL izopropil alkol + 60 mL su karışımına eklenmiş elde edilen BN çözeltisi 30 dk %60 amplitüd (5-1 sn/sn pulse) ultrasonik probta sonike edilmiştir (Bandelin). Sonike edilen BN 1000 rpm'de 60 dk santrifüj edilmiş üst çözelti ayrılırken çöken kısım alınmıştır.

Silan Miktarının Belirlenmesi

PHPP325B için spesifik yüzey alanı BET analizi sonucu 71.919 m<sup>2</sup>/g olarak alınmıştır. Denklem 4.1 kullanılarak dolgu malzemesinin kaplanması için gereken silan miktarı hesaplanmıştır.

$$\text{Silan Miktarı (g)} = \frac{1.35 \text{ (g)} * 71.919 \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}}\right)}{282 \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}}\right)}$$

=0.3442 g olarak bulunmuştur.

Silanlı çözeltinin derişimini sabit tutmak amacıyla 125 ml çözelti için 5 katı hesaplanmış yaklaşık 1.5 g silan belirlenmiştir. 1.5 g OTEs silan tartılarak 11mL izopropil alkol + 17 mL su karışımına eklenmiş, çözeltinin pH'ı Mettler Toledo Seven Compact pH metre ile hidroklorik asit kullanılarak 5'e ayarlanmıştır. Hazırlanan silan çözeltisi 2 saat ultrasonik banyoda (Elma E30H Elmasonic) tutulmuştur. Silanol oluşumu tamamlandıktan sonra banyodan alınan silan çözeltisine santrifüj sonucu çöken BN eklenmiş silanlı BN çözeltisi 2 saat %60 amplitüd (5-1 sn/sn pulse) ile ultrasonik probta sonike edilmiştir. Sonikasyon sonucu alınan çözelti silanizasyon işleminin tamamlanması amacıyla 18 saat 70° C'de shaker bath de karıştırılır. Shaker bath den alınan silanlı BN çözeltisi 3200 rpm'de 12 dk santrifüj edilir (1 kez yıkama). Santrifüj sonunda dipten elde edilen numune 110°C'de 12 saat kurutulur.

### **Santrifüj Sonucu Yüzen Partiküllerin Kullanılması İle Hazırlanan 75dk Prosedürü (P195-0.6)**

Boyut analizi çalışmaları sonucunda BN için en iyi boyut ve dağılım 75 dk %60 amplitüd olarak bulunmuştur.

Çalışmada homojen dağılımının etkisinin incelenmesi sağlamak santrifüj sonucu yüzen üst partikül silanlanmıştır. Silanizasyon işleminde BN ve silan için iki ayrı çözelti hazırlanmıştır. 1.8 g

BN tartılarak 40 mL izopropil alkol + 60 mL su karışımına eklenmiş elde edilen BN çözeltisi 75 dk %60 amplitüd (5-1 sn/sn pulse) ultrasonik probta sonike edilmiştir (Bandelin). Sonike edilen BN 1000 rpm'de 60 dk santrifüj edilmiş çöken kısım ayrılırken üst çözelti alınmıştır. Elde edilen üst çözelti de ki BN miktarı yaklaşık 0.3 g olarak hesaplanmıştır.

Silan Miktarının Belirlenmesi

PHPP325B için spesifik yüzey alanı BET analizi sonucu 71.919 m<sup>2</sup>/g olarak alınmıştır. Denklem 4.1 kullanılarak dolgu malzemesinin kaplanması için gereken silan miktarı hesaplanmıştır.

$$\text{Silan Miktarı (g)} = \frac{0.3 \text{ (g)} * 71.919 \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}}\right)}{282 \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}}\right)}$$

=0.076 g olarak bulunmuştur.

Silanlı çözeltinin derişimini sabit tutmak amacıyla 200 ml çözelti için 8 katı hesaplanmış yaklaşık 0.6 g silan belirlenmiştir.

Silan için 0.6 g OTES silan tartılarak 11mL izopropil alkol + 17 mL su karışımına eklenmiş, çözeltinin pH'ı Mettler Toledo Seven Compact pH metre ile hidroklorik asit kullanılarak 5'e ayarlanmıştır. Hazırlanan silan çözeltisi 2 saat ultrasonik banyoda (Elma E30H Elmasonic) tutulmuştur. Silanol oluşumu tamamlandıktan sonra banyodan alınan silan çözeltisine santrifüj sonucu yüzen BN çözeltisi karıştırılmış silanlı BN çözeltisi 2 saat %60 amplitüd (5-1 sn/sn pulse) ile ultrasonik probta sonike edilmiştir. Sonikasyon sonucu alınan çözelti silanizasyon işleminin tamamlanması amacıyla 18 saat 70° C'de çalkalamalı banyoda karıştırılır. Çalkalamalı banyodan alınan silanlı BN çözeltisi 3200 rpm'de 12 dk santrifüj edilir. Santrifüj sonunda eksfoliye olmamış partiküllerin ve bağlanmamış silanın ayrılması için BN %40 izopropil alkol çözeltisi ile yıkanır. Santrifüj sonunda dipten elde edilen numune 110°C'de 12 saat kurutulur.

Kodlamada kullanılan P harfi BN'nin türünün PHPP325B olduğunu, 150 ve 195 çözeltiye uygulanan toplam ultrasonikasyon sürelerinin 150 ve 195 dk olduğunu, 0.6 ve 1.5 ise kullanılan silan miktarlarının 0.6 ve 1.5 g olduğunu belirtmektedir (P150-0.6, P195-1.5,P195-0.6).

### 6.3 PHBV-BN Nanokompozitlerinin Hazırlanması

Çalışmada bölüm 6.1' de açıklanan farklı yüzey geliştirme metodlarıyla hazırlanan BN'lerin, eriyik halde olan PHBV ile harmanlanması ile farklı nanokompozitler elde edilmiştir. Farklı yüzde ve üç çeşit BN'lerle hazırlanan kompozitler Çizelge 6.7'de verilmiştir.

Çizelge 6.7 PHBV-BN Kompozitleri

Numune Kodu	Kullanılan BN	BN (%)
<b>B60-(2.5)</b>	Bortek	1
<b>B60-(0.1)</b>	Bortek	1
<b>B-Piren</b>	Bortek	0.5
<b>G-NMP-65</b>	Grade A01	0.2
	Grade A01	0.5
<b>G-NMP-25</b>	Grade A01	0.2
<b>G-EXF</b>	Grade A01	1
<b>P-EXF</b>	PHPP325B	1
<b>B15-MK(%50)</b>	Bortek	1
<b>P15-MK(%50)</b>	<b>PHPP325B</b>	<b>0.2</b>
	PHPP325B	1
<b>P30-MK(%80)</b>	PHPP325B	1
<b>B135-0.12</b>	Bortek	0.1
	Bortek	0.2
	Bortek	0.5
<b>P150-0.6</b>	PHPP325B	0.05
	PHPP325B	0.2
	PHPP325B	0.5
<b>P195-0.6</b>	PHPP325B	0.5
<b>P195-1.5</b>	PHPP325B	0.5

### 6.3.1 Oksijen Geçirgenlik Analizi için Nanokompozit Hazırlama

Polimer ve dolgu malzemesi nem giderimi amacıyla ekstrüzyon işleminden önce Nüve 018 markalı vakumlu etüvde 18 saat 60° C’de vakum altında tutulmuştur. Nanokompozitler Şekil 6.12’de gösterilen Rondol marka Microlab model laboratuvar ölçekli çift vidalı ekstrüderde (co-rotating, D: 10 mm, L/D: 20) hazırlanmıştır.



Şekil 6.12 Rondol Microlab laboratuvar ölçekli çift vidalı ekstrüder

Ekstrüzyon sıcaklıkları besleme itibarıyla 90-135-160-160-150°C olarak uygulanmış ve 80 devir/dakika vida hızında çalışılmıştır. Ekstrüzyon işlemi sonucu çıkan fiber hava ile kurutulmuş ve homojenizasyonu sağlamak amacıyla ikinci beslemeye uygun hale gelmesi için Rondol marka kesici ile kesilmiştir. Ekstrüzyon işlemi sonucu elde edilen kompozitler Nüve 018 markalı vakumlu etüvde 18 saat 60° C’de vakum altında kurutulmuş, daha sonra Şekil 6.13’de gösterilen Gülnar marka izostatik preste iki aşamalı olarak preslenmiştir.



Şekil 6.13 İzostatik pres



Homojen film eldesi için polimerler ilk olarak kare kalıba dökülerek 30-70-90 bar-5-5-5 saniye sıcak presle eriyik hale getirilmiş daha sonra yuvarlak kalıpla sıcak basım için 168°C'de sırasıyla 30-70-90 bar- 90-30-30 saniye soğuk basım için 90 barda 60 saniye süreyle preslenerek film haline getirilmiştir.

Hazırlanan film oksijen geçirgenlik cihazının numune haznesine göre 10 cm çapında kesilen kompozitlerin kalınlıkları Mutitoyo Marka Kalınlık Ölçme Komparatörü (0-25 mm) ile ölçülmüştür. Analiz öncesinde film nüve 018 markalı vakumlu etüvde 2 saat 50°C'de vakum altında daha sonrasında 2 gün oda sıcaklığında vakum altında tutularak nemi giderilmiştir.

### 6.3.2 Mekanik Analiz için Nanokompozit Hazırlama

Ekstrüzyon işlemi sonucu elde edilen nanokompozit granülleri mekanik analiz için ikiye ayrılmıştır. Pres işleminden önce nem giderimi için granüller Şekil 6.14'de Nüve 018 markalı vakumlu etüvde 18 saat 60° C'de vakum altında kurutulmuştur.



Şekil 6.14 Nüve 018 vakum etüvü

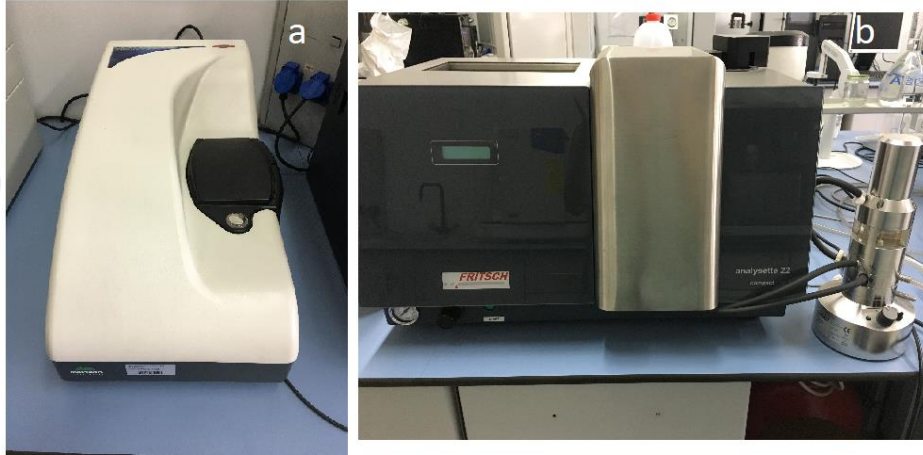
Her iki kısım da ilk olarak kare kalıpta 5-5-5 saniye-30-70-90 bar da eriyik hale getirilmiş daha sonra ikisi üst üste konularak yuvarlak plaka da sıcak basım için 168°C'de sırasıyla 30-70-90 bar-120-40-40 saniye soğuk basım için 90 barda 80 saniye süreyle preslenerek film haline getirilmiştir. Ortalama 2 mm kalınlığında elde edilen film ISO 527-1BA standardına uygun olarak papyon şeklinde kesilmiştir. Malzemenin kesimi soğuk pres kullanılarak 110 bar'da yapılmıştır.

## 6.4 PHBV-BN Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu

### 6.4.1 Bor Nitrür için Boyut Analizi

Silanlamadan önce aglomerasyonun dağıtılması ve homojen boyut elde edilmesi amacıyla Şekil 6.15'de görülen Malvern marka NanoS cihazı ve FRITCHS marka Anlayssette 22 model Partikül Boyut cihazı kullanılarak partiküllerin boyut analizi çalışmaları yapıldı. NanoS cihazı ile 0.3 nm'den 10  $\mu\text{m}$ 'ye kadar boyut ölçülürken Partikül Boyut cihazı 0.3  $\mu\text{m}$ 'den 300  $\mu\text{m}$ 'ye kadar boyut ölçümü yapabilmektedir.

Eksfoliasyon işlemi sonucu elde edilen en küçük partikülden önlenemeyen aglomerasyona kadar bütün partikülleri görebilmek için her iki cihaz kullanılarak dağılım ve boyut ölçümleri incelenmiştir.



Şekil 6.15 a) Malvern marka NanoS cihazı b) FRITCHS marka Anlayssette 22 model Partikül Boyut cihazı

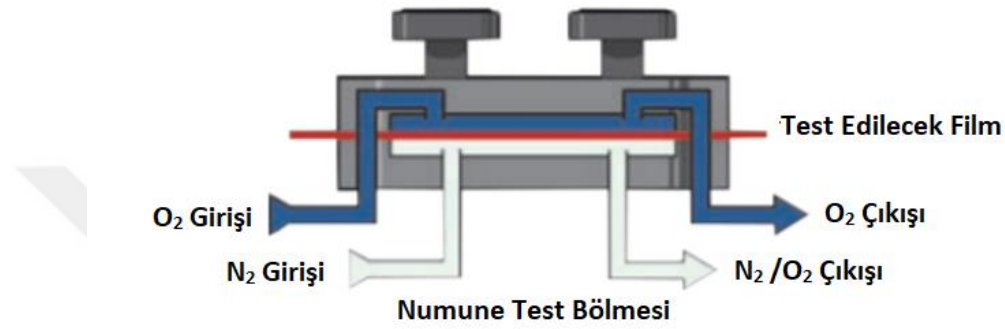
### 6.4.2 Bor Nitrür için BET Analizi

Çalışmada bor nitrür partiküllerinin ultrasonikasyon işlemi sonrası spesifik yüzey alanlarının değişimini gözlemek amacıyla BET (Brunauer, Emmet ve Teller) analizleri yapılmıştır.

BET analizi için Quantachrome marka Quadrosorb SI model analiz cihazı kullanılmıştır. Analiz şartı olarak numunelerin önce 12 saat 110° C'de nemi giderilmiş daha sonra outgas sıcaklığı 300 °C, süresi 16 saat olarak belirlenmiştir.

### 6.4.3 Nanokompozitler için Oksijen Geçirgenlik Analizi

Hazırlanan numunelerin oksijen geçirgenliği Systech 8001 oksijen geçirgenliği analiz cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Saf oksijen (% 99.9) haznenin üst yarısına gönderilirken, oksijensiz bir taşıyıcı gaz (azot (% 99.9)) alt yarısından geçer. Numune boyunca alt bölmeye geçen oksijen molekülleri taşıyıcı gaz ile sensöre iletilir. Gelen oksijeninin oksijen taşınım hızı (OTR) sensör tarafından hesaplanır birimi  $\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{gün}^{-1}$  'dir . Cihazın çalışma prensibi Şekil 6.16'da verilmiştir.



Şekil 6.16 Oksijen geçirgenlik cihazının çalışma prensibi

Gaz bariyer özelliklerinin belirlenmesi amacıyla hazırlanan film etüvden alındıktan sonra makine içinde havayla temasını tamamen kesmek için Apiezon marka T gres yağı sürülerek Şekil 6.17'deki Systech marka 8001 Model Oksijen Geçirgenliği Analiz Cihazı'na konulmuş ölçüm aralığı 30 dakikada bir olarak belirlenerek analiz programı başlatılmıştır.



Şekil 6.17 Oksijen geçirgenlik cihazı

Cihazdan alınan OTR değerleri gaz geçirgenliği (OP) değerine dnstrlrken numunenin kalınlığı hesaba katılarak 6.1 denklemini ile OP değerleri hesaplanmıştır.

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

OTR: Oksijen transfer hızı ( $\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{gün}^{-1}$ )

OP: Oksijen geçirgenliği ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{gün}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ )

L: Numune kalınlığı (mm)

$\Delta P$ : Numune boyunca oksijenin kısmi basıncı farkı (atm)

#### 6.4.4 Nanokompozitler için Mekanik Analiz

PHBV-BN nanokompozitlerinin mekanik zellikleri Şekil 6.18'de verilen 2 kN kapasiteli Devotrans 161070 CKS GP cihazında analiz edilmiştir. Analiz 1 N n yük uygulanarak 5 mm/dak çekme hızıyla, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.18 Devotrans 161070 CKS GP Mekanik analiz cihazı

ISO 527-1BA standardına uygun olarak papyon Şeklinde kesilen numuneler analiz öncesinde Ecocell marka Şekil 6.19 da gösterilen hava sirkülasyonlu etüvde 50 C'de 48 saat, ardından 5 saat desikatörde bekletilmiştir.



Şekil 6.19 Ecocell hava sirkülasyonlu etüv

Analiz sonucu Maksimum çekme dayanımı (MPa), Young modülü (GPa), Kopma Uzaması (%), Kopma Uzaması (mm) değerleri elde edilmiş ve birim uzama gerilim grafikleri çizilerek gerinim değerlerinin %0,05 ve %0,25 olduğu aralığın eğiminden Young modülü tekrar ISO 527 standartlarına uygun olarak hesaplanmıştır.

Maksimum kuvvet (N): Maximum gerilme mukavemetinin kırılma yükünü, orijinal minimum kesit alanına bölerek maksimum kuvvet hesaplanır. Sonuç mega pascal olarak ifade edilir (MPa).

Birim Uzama (%): Kopma anındaki uzamayı başlangıç ölçüsü uzunluğuna bölerek ve 100 'le çarparak hesaplanır (ISO 527-1BA standardına uygun olarak papyon şeklinde kesilen numunelerin başlangıç uzunluğu 60 mm'dir).

$$\text{Birim Uzama (\%)} = \frac{\text{Kopma Anındaki Uzama}}{\text{Başlangıç uzunluğu (60 mm)}} * 100 \quad [6.2]$$

Young Modülü (GPa): Young modülü, hesabında gerilime karşı çizilen birim uzama eğrisinin başlangıçtaki doğrusal kısmına bir teğet çizilerek hesaplanır. Teğetin eğimi Young modülünü verir. ISO 527 standardına göre eğriye çizilecek teğet için gerinim değerlerinin %0,05 ve %0,25 olduğu aralık seçilir. Sonuç, gigapascals (GPa) cinsinden ifade edilir.

#### 6.4.5 Nanokompozitler için XRD Analizi

Nanokompozitlere ait piklerin  $2\theta$  (derece), şiddet, % relatif şiddet,  $d(\text{Å})$ -mesafe, FWHM (Full Width at Half Maximum) ve nanokompozitlerin kristal boyutları hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla XRD analizleri Panalytical xpert pro x ışını toz difraktometresi cihazında yapılmıştır.

#### 6.4.6 Nanokompozitler için FTIR Analizi

Hazırlanan nanokompozitlerin ve tozların FTIR analizleri Şekil 6.20'de görülen BRUKER Alpha-P marka FTIR cihazında  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında yapılmıştır.

Aynı zamanda FTIR analizi ile silanlama metoduyla yüzey geliştirme çalışması yapılan BN'ler için yıkama sonrası bağlanmış silan piki analizi yapılmıştır.



Şekil 6.20'de görülen BRUKER Alpha-P marka FTIR cihazı

#### **6.4.7 Nano Partiküller için SEM Analizi**

Çeşitli yüzey geliştirme çalışmaları uygulanan bor nitrür tozlarının SEM analizleri Boğaziçi Üniversitesi İleri Teknolojiler ArGe Merkez Laboratuvarında FEI-Philips XL 30 ESEM-FEG model cihaz ile yapılmıştır. SEM analizi ile bor nitrür tozlarının parçacık boyutları, aglomerasyon kırılma oranı incelenmiştir.

#### **Bor Nitrür için Boyut Analizi Sonuçları**

Çalışmada farklı bor nitrür partikülleri kullanılmış, partiküllerin ultrasonikasyon kullanılarak eksfoliye edilmesi ve daha sonra nanokompozit yapıda bağlanması için de silanizasyon işlemi uygulanması hedeflenmiştir. Eksfoliasyon çalışmalarında elde edilen partiküllerin boyutlarının ölçümü ve homojen dağılımının tespiti amacıyla da boyut analizi çalışmaları yapılmıştır.

#### **7.1 Bortek için Boyut Analizi Çalışması**

Bortek firmasından temin edilen BN için boyut analizi çalışmaları hem NanoS cihazı hem de Partikül Boyut cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

#### **7.1.1 NanoS İle Ölçülen Boyut Analizi Çalışmaları**

İlk olarak parçacık boyutunun ve dağılımının en uygun olduğu amplitüdün belirlenmesi amacıyla 25 ml 90/10 (v/v%) etanol-su çözeltisine 18 mg/ml BN eklenmesiyle [93] örnek çözeltiler oluşturulmuştur.

BN çözeltileri sırasıyla işlemsiz, %40,50,60,70 ve 80 amplitüd (5-1 sn/sn pulse) ile 15 dakika ultrasonikasyona maruz bırakılmış numunelerin boyutları NanoS cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Ultrasonikasyon uygulanmadan işlemsiz olarak ölçülen bor nitrür için ortalama boyut 0.931 µm olarak ölçülmüştür.

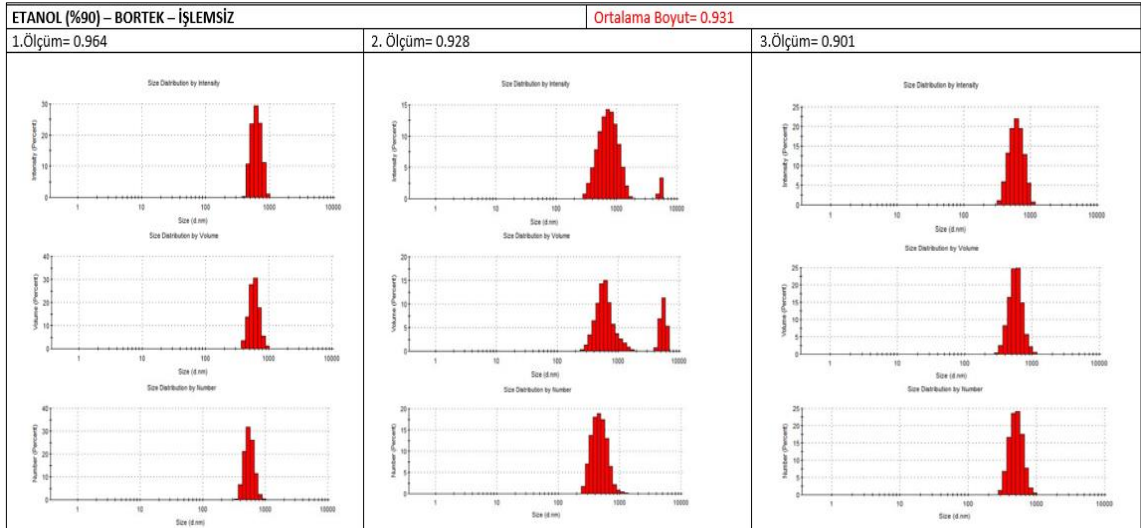
15'er dakika sabit sürede amplitüdün etkisi incelendiğinde ise %40'dan %70' e kadar boyutun küçüldüğü ancak %80 amplitüde ulaşıldığında partiküllerin aglomerasyonu sonucu boyutun arttığı Çizelge 7.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 7.1 Farklı amplitüd kullanılarak elde edilen ortalama boyut sonuçları

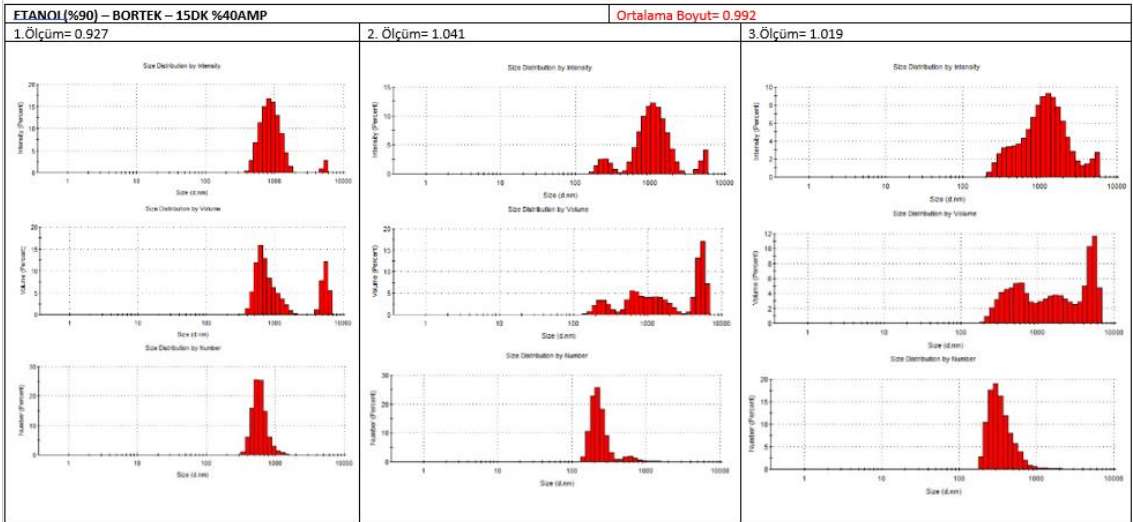
Ultrasonik			Ortalama Boyut
Çözücü	Süre (dk)	Amplitüd	NanoS
ETANOL %90	İşlemsiz		0.931
	15	40%	0.992
	15	50%	0.574
	15	60%	0.426
	15	70%	<b>0.342</b>
	15	80%	0.914

Hazırlanan BN çözeltilerinin NanoS cihazı kullanılarak elde edilen boyut dağılım grafikleri; işlemsiz için Şekil 7.1’de, 15 dakika %40 amplitüd (5-1 sn/sn pulse) ultrasonikasyon ile Şekil 7.2’de, 15 dakika %50 amplitüd (5-1 sn/sn pulse) ultrasonikasyon ile Şekil 7.3’de, 15 dakika %60 amplitüd (5-1 sn/sn pulse) ultrasonikasyon ile Şekil 7.4’de, 15 dakika %70 amplitüd (5-1 sn/sn pulse) ultrasonikasyon ile Şekil 7.5’de ve 15 dakika %80 amplitüd (5-1 sn-sn pulse) ultrasonikasyon ile Şekil 7.6’da verilmiştir. Grafikler incelendiğinde hacim ve şiddet grafiklerinde en iyi dağılımın Çizelge 7.1’de en küçük boyutu veren %70 amplitüdde olduğu görülmüştür. Amplitüd arttıkça (%70’e kadar) partiküllerin boyutları küçülürken dağılımlarda da homojenizasyon görülmüş Bortek için en uygun amplitüdün %70 olduğu belirlenmiştir.

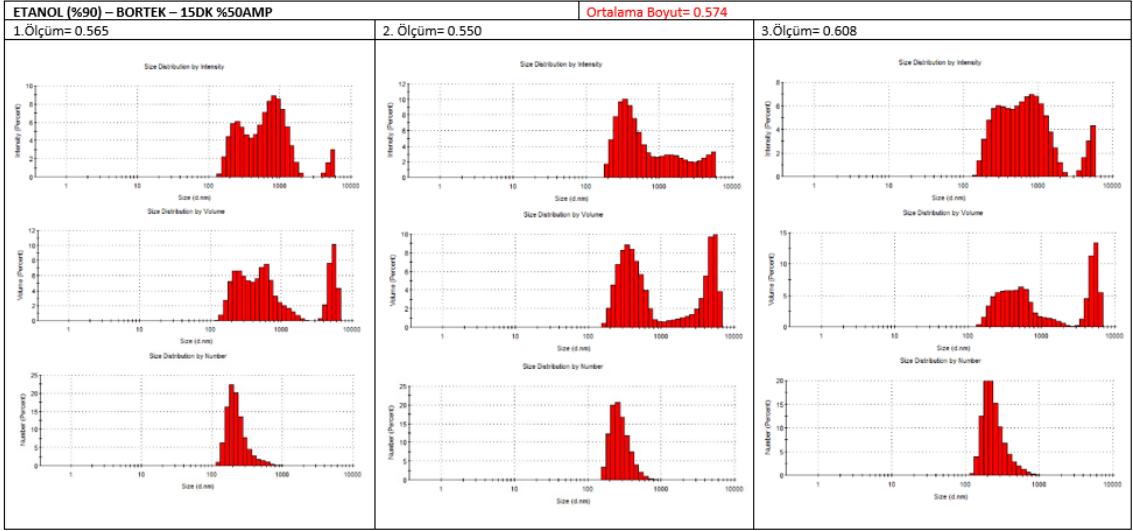




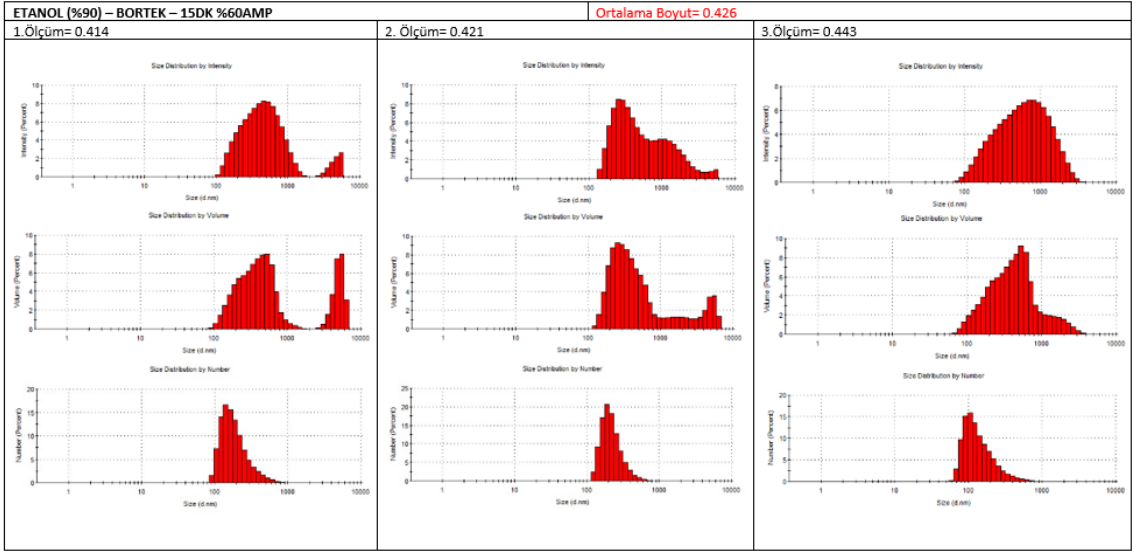
Şekil 7.1 İşlem uygulanmamış BN'ye ait dağılım grafiği



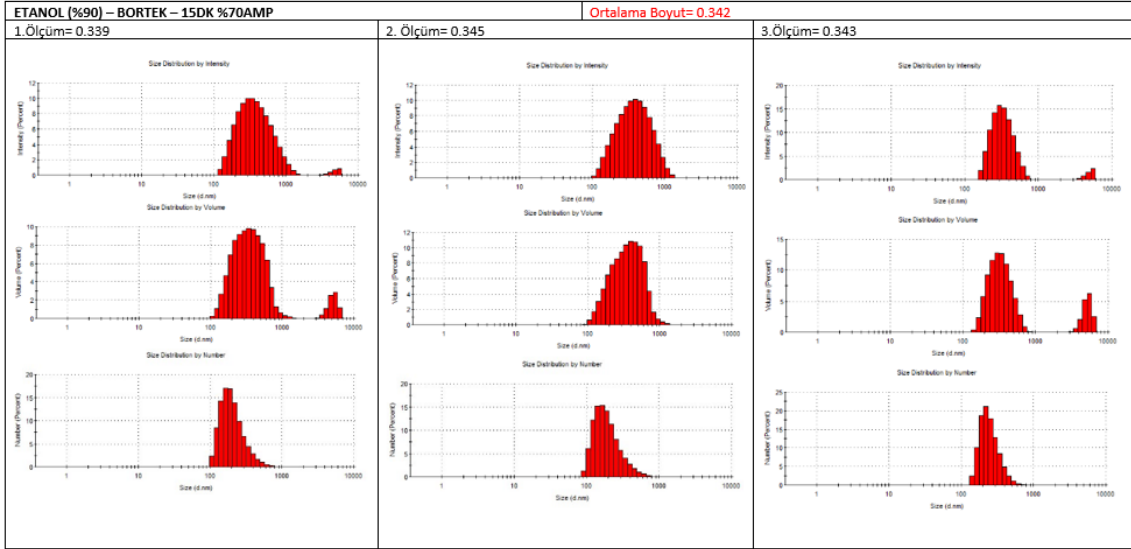
Şekil 7.2 %90 etanol çözeltisi içinde 15 dakika %40 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış BN'ye ait dağılım grafiği



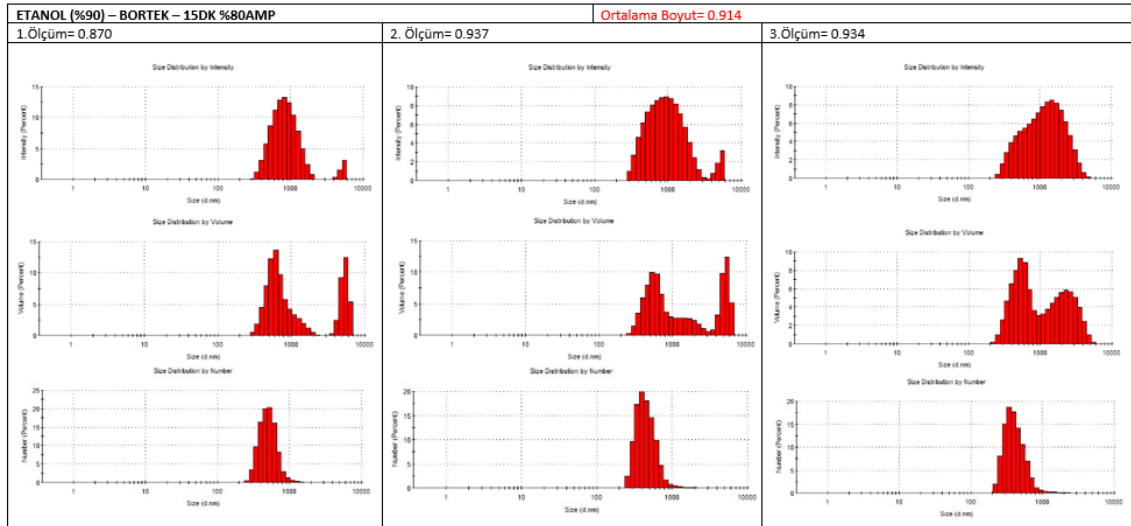
Şekil 7.3 %90 etanol çözeltisi içinde 15 dakika %50 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış BN'ye ait dağılım grafiği



Şekil 7.4 %90 etanol çözeltisi içinde 15 dakika %60 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış BN'ye ait dağılım grafiği



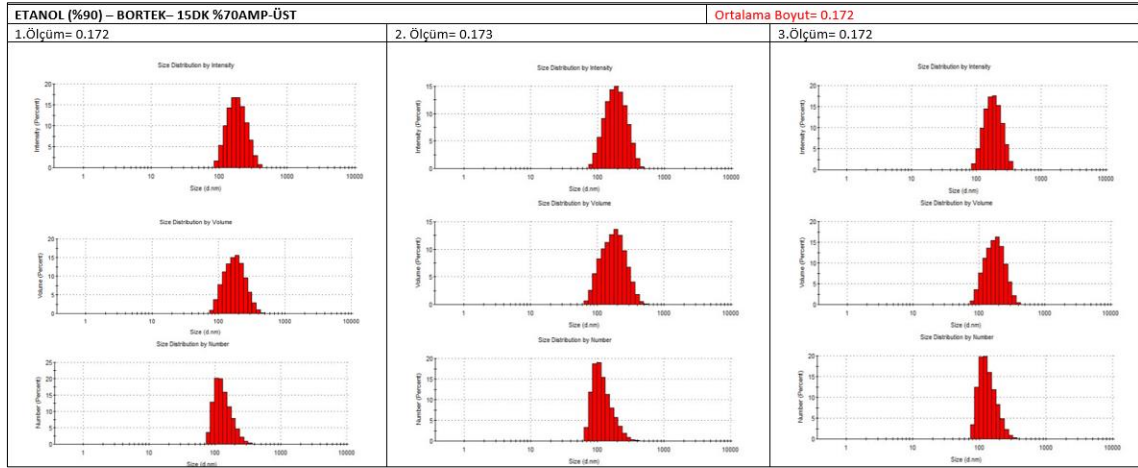
Şekil 7.5 %90 etanol çözeltisi içinde 15 dakika %70 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış BN'ye ait dağılım grafiği



Şekil 7.6 %90 etanol çözeltisi içinde 15 dakika %80 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış BN'ye ait dağılım grafiği

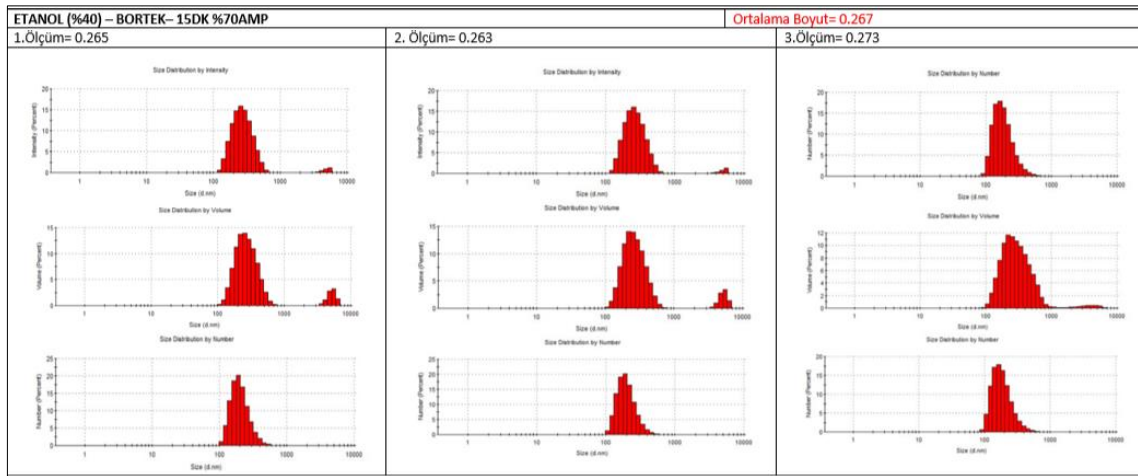
Şekil 7.5' de de görüldüğü gibi en düşük ortalama boyut %70 amplitüd 15 dakika sonikasyon sonucunda elde edilmiştir. Ancak dağılım grafikleri incelendiğinde hacim ve yoğunluk grafiklerinde ikinci bir pik oluştuğu görülmüş buradan aglomerasyonun tam olarak dağıtılamadığı sonucuna varılmıştır. Aglomere olmuş parçaların ayrılması ve homojenizasyonun sağlanması amacıyla çözelti 3200 rpm'de 20 dakika santrifüj yapılarak dekante olan kısım ayrılmış NanoS cihazında boyut analizi yapılmıştır.

Analiz sonucu elde edilen partiküllerin boyutunun 0.172 nm olması ve Şekil 7.7'de görülen hacim ve yoğunluk grafiklerinde de tek pik oluşumu görülmesi santrifüj sonucunda aglomere parçaların ayrıldığını ve homojenizasyonun sağlandığını göstermiştir.

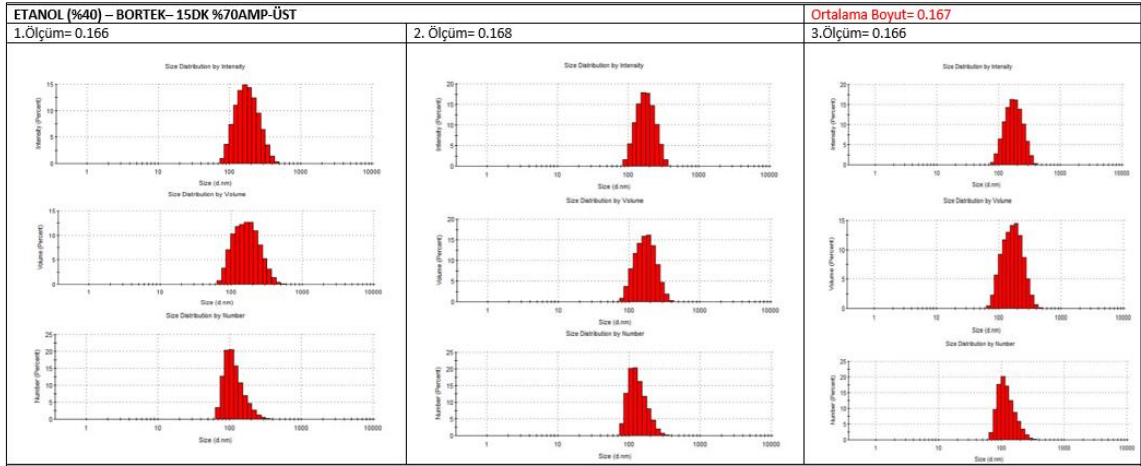


Şekil 7.7 %90 etanol çözeltisi içinde 15 dakika %70 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış ve santrifüj yapılarak toplanmış üst BN'ye ait dağılım grafiği

Çalışmada santrifüj sonucu elde edilen üst partikül filtreden geçirilerek 110°C'de 2 saat kurutulmuş elde edilen BN'nin miktarı 1.8 gram başlangıç miktarının yalnızca % 3.3 olarak bulunmuştur. Miktarı arttırmak amacıyla Marsh vd. tarafından yapılan çalışma referans alınarak etanol-su çözeltisinin maksimum absorpsiyon gösterdiği %40 etanol- %60 su çözeltisi kullanılmıştır [92]. 25 ml 40/60 (v/v%) etanol-su çözeltisine 18 mg/ml BN eklenerek elde edilen çözeltiliye %70 amplitüd de 15 dk ultrasonikasyon uygulanmış, çözeltinin NanoS cihazından elde edilen boyut dağılım grafikleri Şekil 7.8'de, çözeltiden aglomere olmuş parçaların ayrılması amacıyla 3200 rpm de 20 dk santrifüj sonucu elde edilen partiküllerin dağılım grafikleri ise Şekil 7.9'da verilmiştir. %40 etanol içeren çözeltide ultrasonikasyon uygulanan partiküllerin boyutu %90 etanol içeren çözeltide ki partiküllere göre santrifüj öncesi 0.342 nm 'den 0.267 nm'ye santrifüj sonrası 0.172 nm'den 0.167 nm'ye küçülmüştür.

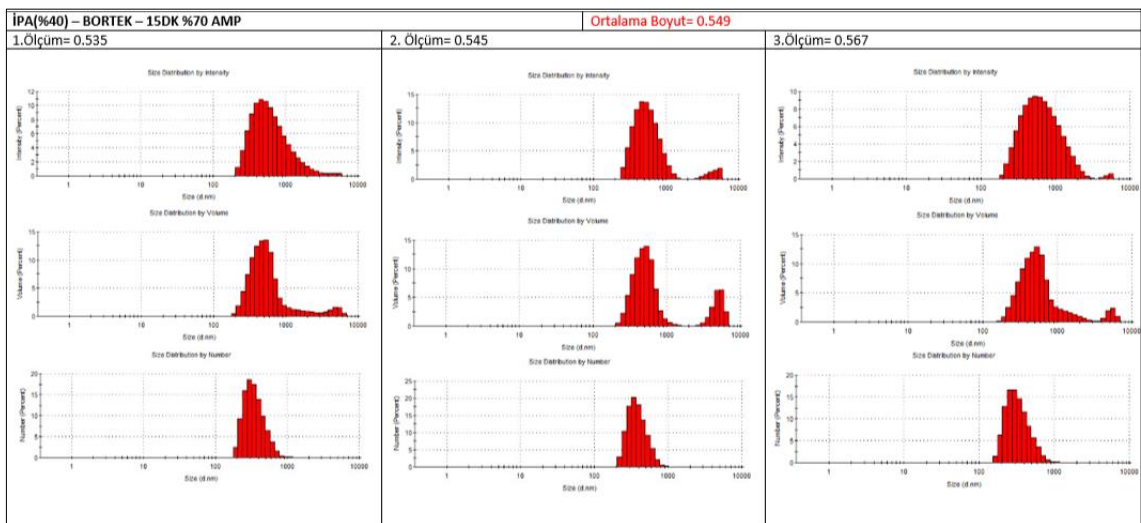


Şekil 7.8 %40 etanol çözeltisi içinde 15 dakika %70 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış BN'ye ait dağılım grafiği



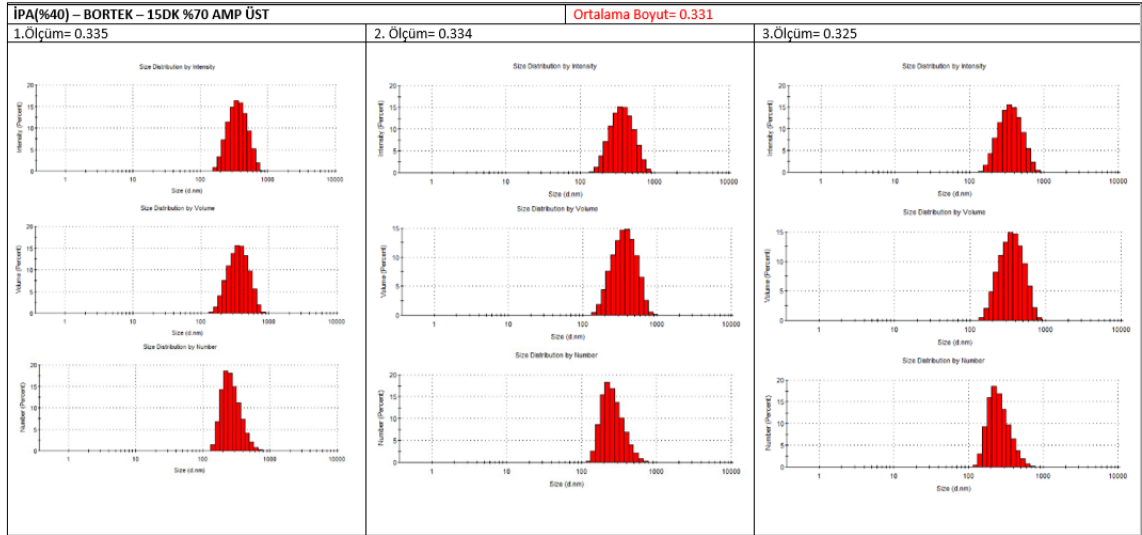
Şekil 7.9 %40 etanol çözeltisi içinde 15 dakika %70 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış ve santrifüj yapılarak toplanmış üst BN'ye ait dağılım grafiği

Santrifüj sonucu elde edilen üst partikül filtreden geçirilerek 110°C'de 2 saat kurutulmuş elde edilen BN miktarı ise başlangıçta ki 1.8 gramın %12'si olarak bulunmuştur. Miktarı arttırmak için Lee v.d. tarafından yapılan çalışma referans olarak alınarak çözücü olarak izopropilalkol (IPA) kullanılmıştır [84]. 25 ml 40/60 (v/v%) IPA-su çözeltisine 18 mg/ml BN eklenerek elde edilen çözeltiye %70 amplitüd de 15 dk ultrasonikasyon uygulanmış, çözeltinin NanoS cihazından elde edilen boyut dağılım grafikleri Şekil 7.10'da, çözeltiden aglomere olmuş parçaların ayrılması amacıyla 3200 rpm de 20 dk santrifüj sonucu elde edilen partiküllerin dağılım grafikleri ise Şekil 7.11'de verilmiştir. Santrifüj sonucu elde edilen üst partikül filtreden geçirilerek 110°C'de 2 saat kurutulmuş elde edilen BN miktarı ise başlangıçta ki 1.8 gramın %28.9'u olarak bulunmuştur.



Şekil 7.10 %40 IPA çözeltisi içinde 15 dakika %70 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış BN'ye ait dağılım grafiği





Şekil 7.11 %40 IPA çözeltisi içinde 15 dakika %70 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış ve santrifüj yapılarak toplanmış üst BN'ye ait dağılım grafiği

Bortek için NanoS ile yapılan boyut analizi çalışmalarında çözücü yüzdesinin ve çözücü türünün partikül boyutuna ve elde edilen BN miktarına olan etkisi Çizelge 7.2'de gösterilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi en küçük boyut etanol ile yapılan çalışmalarda bulunmuş ancak silanizasyon için gerekli olan miktara ancak IPA kullanıldığında ulaşılmıştır.

Çizelge 7.2 BN'nin ortalama boyut ve % miktarı

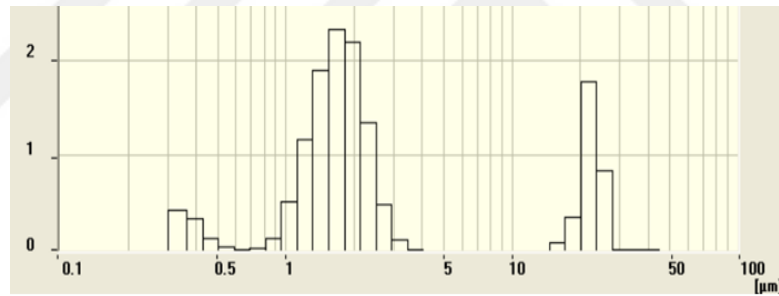
çözücü		Boyut (nm)	BAŞLANGIÇ MİKTARINA GÖRE % BN MİKTARI
%90 ETANOL	Santrifüj Öncesi	342	-
	Santrifüj Sonrası	172	%3,3
%40 ETANOL	Santrifüj Öncesi	267	-
	Santrifüj Sonrası	167	%12
%40 IPA	Santrifüj Öncesi	549	-
	Santrifüj Sonrası	331	%28,9

### 7.1.2 Partikül Boyutu Cihazı Kullanılarak Yapılan Boyut Analizi Çalışmaları

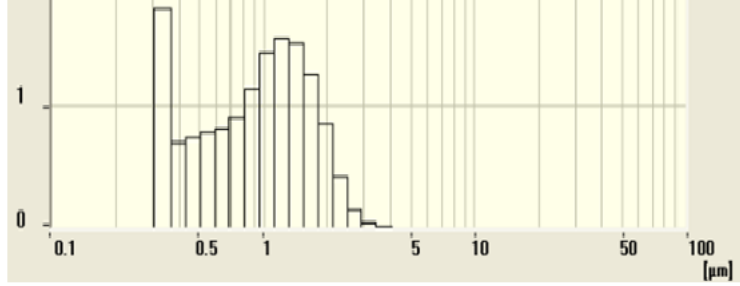
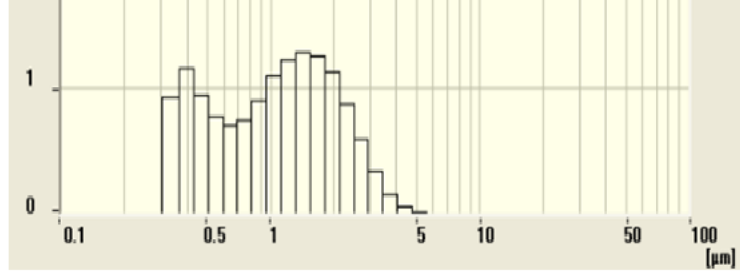
Eksfoliasyon işlemi sonucu 10 µm üzeri partiküller NanoS cihazı ile görülemediği için çözelti içinde aglomere olmuş parçacıkları belirlemek amacıyla partikül boyut cihazı kullanılarak dağılım ve boyut ölçümleri çalışılmıştır.

Parçacık boyutunun ve dağılımının en uygun olduğu amplitüdün belirlenmesi amacıyla 25 ml 90/10 (v/v%) etanol-su çözeltisine 18 mg/ml BN eklenmesiyle örnek çözeltiler oluşturulmuştur. Hazırlanan BN çözeltileri işlemsiz, %40,50,60,70 ve 80 amplitüd (5-1 sn/sn pulse) ile 15 dakika ultrasonikasyona maruz bırakılmış numunelerin boyutları Partikül Boyutu cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

Partikül boyut cihazı ile analiz edilen numunelerin dağılım grafikleri sırasıyla işlemsiz için Şekil 7.12’de %40 amplitüd için Şekil 7.13’de, %50 amplitüd için Şekil 7.14’de, %60 amplitüd için Şekil 7.15’de, %70 amplitüd için Şekil 7.16’da ve %80 amplitüd için Şekil 7.17’de verilmiştir. Dağılım grafikleri incelendiğinde %70 amplitüd de dağılımın %60’a göre daha homojen olduğu görülmüş ve bu sonuç NanoS sonucunu doğrulamıştır.

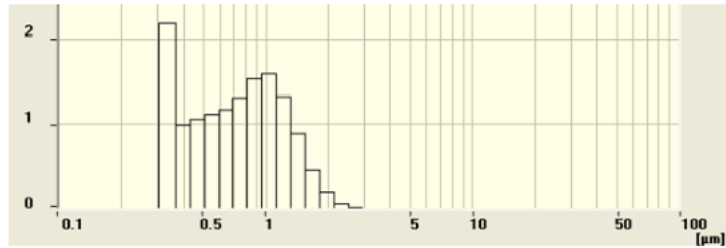
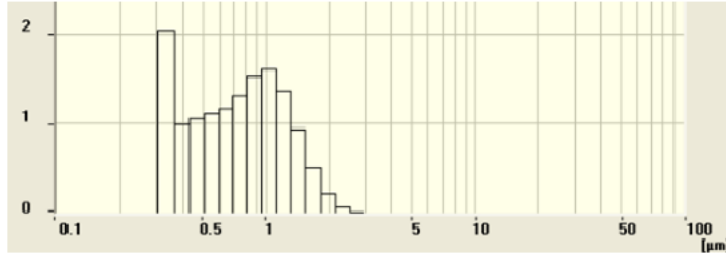
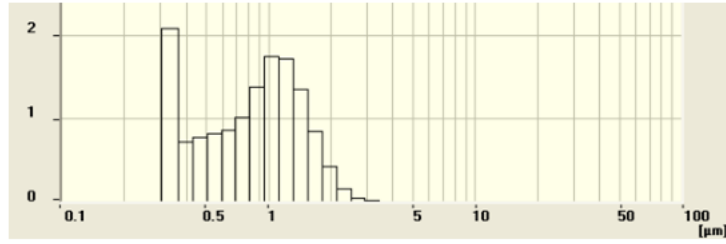


Şekil 7.12 İşlem uygulanmamış BN’ye ait dağılım grafiği



**%40 amp**

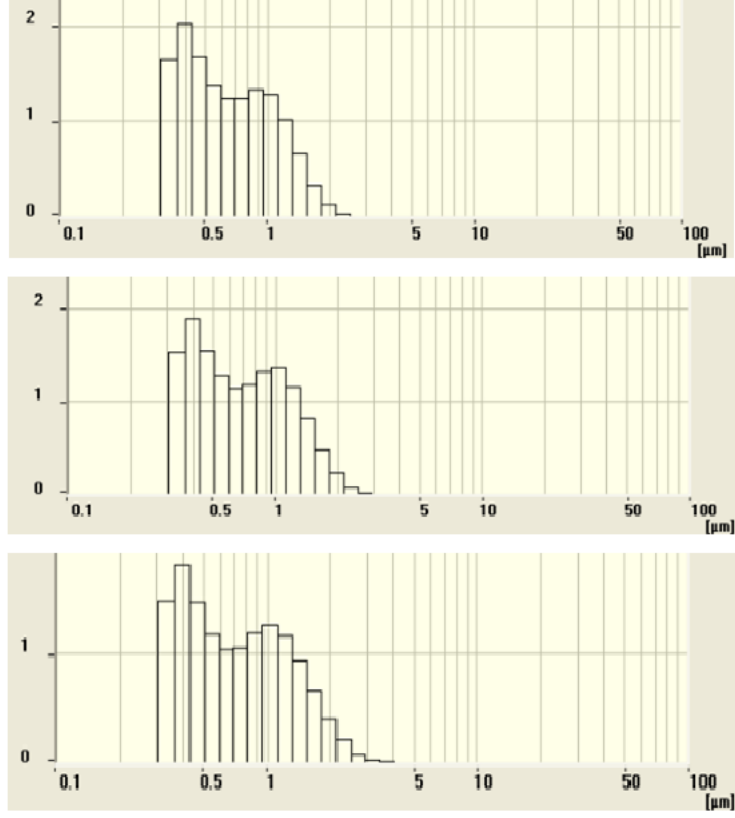
Şekil 7.13 %90 etanol çözeltisinde %40 amplitüd 15 dk sonikasyon sonucu partikül boyutu cihazından alınan dağılım grafiği



**%50 amp**

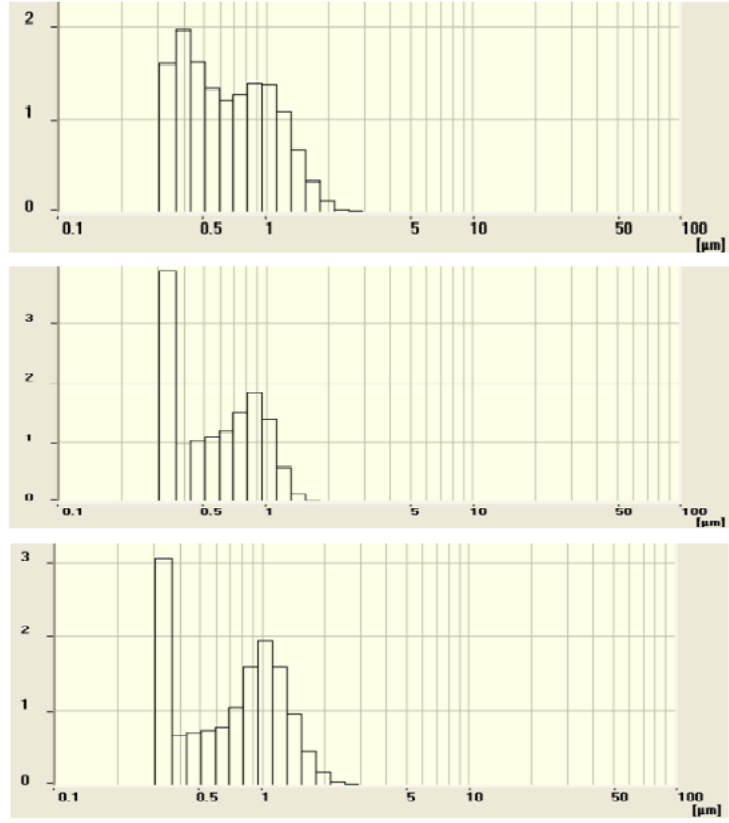
Şekil 7.14 %90 etanol çözeltisinde %50 amplitüd 15 dk sonikasyon sonucu partikül boyutu cihazından alınan dağılım grafiği





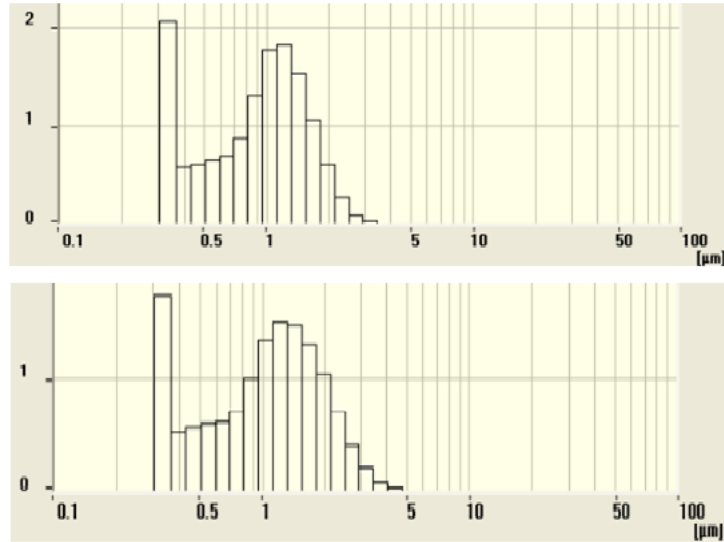
**%60 amp**

Şekil 7.15 %90 etanol çözeltilisinde %60 amplitüd 15 dk sonikasyon sonucu partikül boyutu cihazından alınan dağılım grafiği



**%70 amp**

Şekil 7.16 %90 etanol çözeltisinde %70 amplitüd 15 dk sonikasyon sonucu partikül boyutu cihazından alınan dağılım grafiği



**%80 amp**

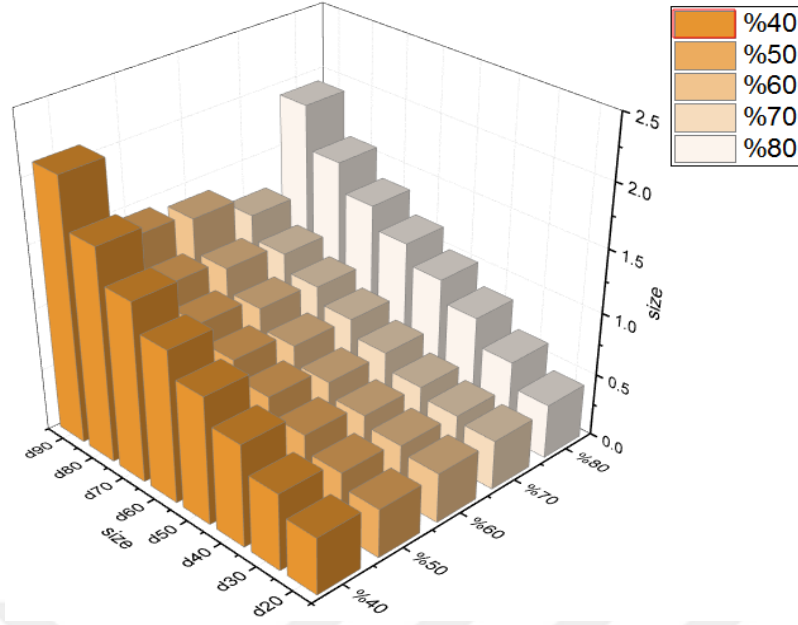
Şekil 7.17 %90 etanol çözeltisinde %40 amplitüd 15 dk sonikasyon sonucu partikül boyutu cihazından alınan dağılım grafiği

Boyut analizi çalışması sonucu elde edilen partiküllerin d10'dan d100'e dağılımı Çizelge 7.2'de ve Şekil 7.18'de verilmiştir. Şekil 7.18' de de görüldüğü üzere %70 amplitüd 15 dakika sonikasyon optimum dağılımı ve en küçük boyutu vermiştir. Ultrasonikasyon uygulanmadan işlemsiz olarak ölçülen bor nitrür için ortalama boyut 1.821 µm olarak ölçülmüştür. Amplitüdün etkisi incelendiğinde ise %40'dan %70' e kadar boyutun küçüldüğü ancak %80 amplitüde ulaşıldığında partiküllerin aglomerasyonu sonucu boyutun arttığı görülmüştür.

Çizelge 7.2 incelendiğinde %60 ve %70 amplitüd de partikül boyutlarının birbirine çok yakın olduğu görülmüş, amplitüd olarak %70 hem NanoS sonuçları hem de dağılım grafikleri göz önüne alınarak seçilmiştir.

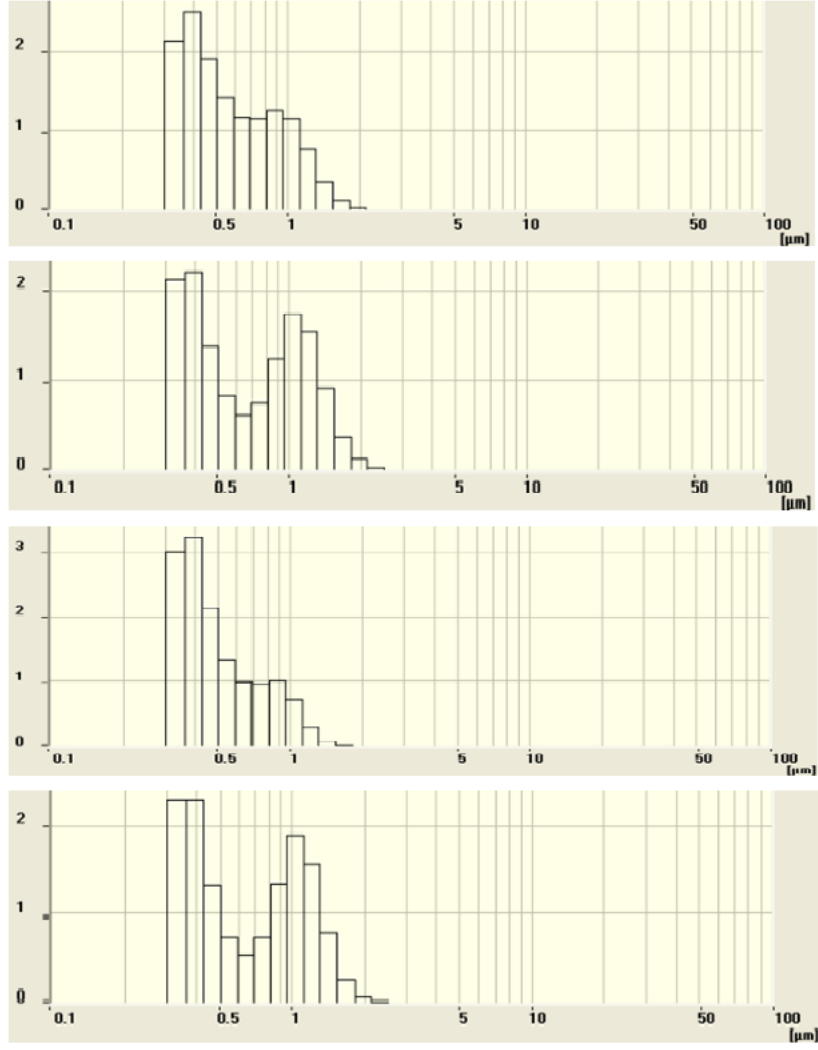
Çizelge 7.2 Bortek için farklı amplitüdlere boyut dağılımı

	40%	50%	60%	70%	80%
<b>d10</b>	-0.309	-1	-1	-1	-1
<b>d20</b>	0.454	0.390333	0.398	0.395	0.434
<b>d30</b>	0.6115	0.501667	0.453333	0.4375	0.6305
<b>d40</b>	0.817	0.630667	0.530333	0.514333	0.845
<b>d50</b>	<b>1.018</b>	<b>0.769</b>	<b>0.641333</b>	<b>0.643</b>	<b>1.0165</b>
<b>d60</b>	1.2155	0.905	0.783	0.772	1.175
<b>d70</b>	1.434	1.043	0.94	0.899333	1.354
<b>d80</b>	1.7055	1.201667	1.124	1.035333	1.5805
<b>d90</b>	2.102	1.442	1.390667	1.221667	1.9225
<b>d100</b>	23.0115	37.438	29.514	14.053	24.2235



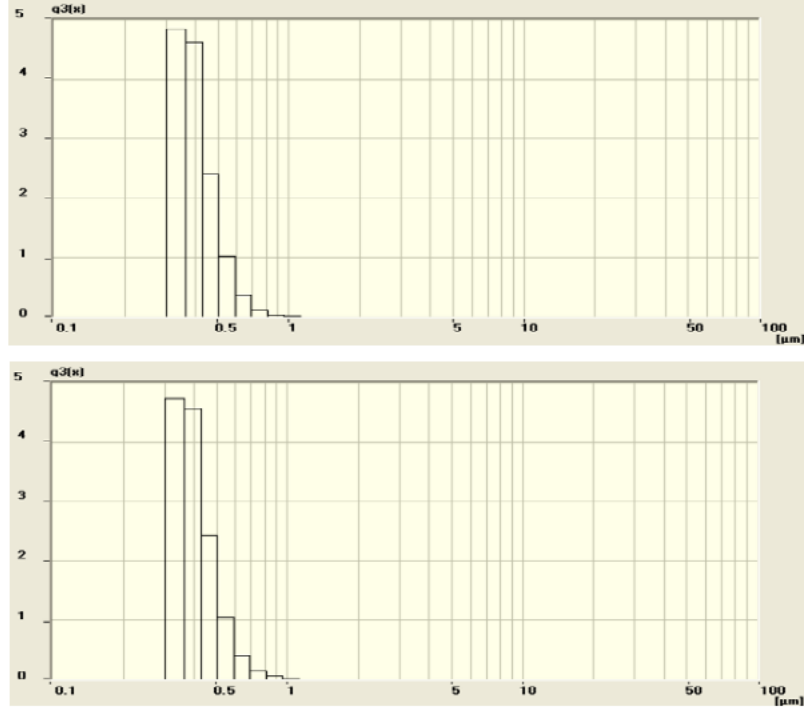
Şekil 7.18 Bortek için farklı amplitüdlere boyut dağılımı

Dağılım grafikleri incelendiğinde ve NanoS sonuçlarıyla da karşılaştırıldığında partiküllerin küçüldüğü ancak homojen boyut dağılımının sağlanamadığı sonucuna varılmıştır. Marsh vd. tarafından yapılan çalışma kullanılarak %40 etanol çözeltisinde ve Lee v.d. tarafından yapılan çalışma referans olarak alınarak çözücü olarak izopropilalkol kullanılarak partikül boyutu analizi yapılmıştır. Aglomere olmuş parçaların ayrılması ve homojenizasyonun sağlanması amacıyla çözelti 3200 rpm'de 20 dakika santrifüj yapılmış dekante olan kısım ayrılmış partikül boyutu cihazında analiz edilmiştir. Şekil 7.19'da %40'luk İPA çözeltisi içinde 15dk %70 amplitüd ultrasonikasyon uygulanarak santrifüj öncesi boyut analizi grafikleri ve Şekil 7.20'de 3200 rpm'de 20 dakika santrifüj sonrası boyut analizi grafikleri verilmiştir. Santrifüj sonucu elde edilen partiküllerin boyut dağılım grafiği incelendiğinde homojenizasyonun sağlandığı görülmüştür.



**%70 amp**

Şekil 7.19 %40'lık İPA çözeltisi içinde Bortek 15dk %70 amplitüd US santrifüj öncesi



### %70 amp SS

Şekil 7.20 %40'luk İPA çözeltisi içinde Bortek 15dk %70 amplitüd US 3200 rpm 20 dk santrifüj sonrası

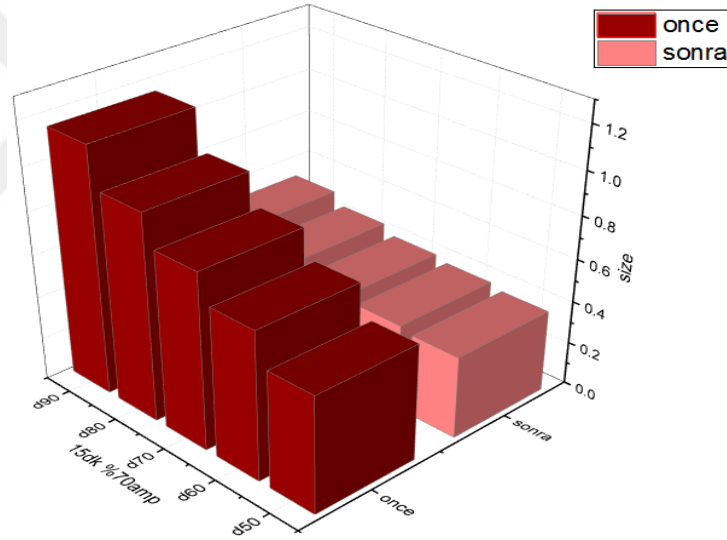
Çizelge 7.3'de ve Şekil 7.21 'de boyut analizi çalışması sonucu elde edilen partiküllerin d10'dan d100'e dağılımı verilmiştir. Partiküllerin %50'sinin santrifüjden önce 0.547 nm'nin altında olduğu santrifüj sonunda ise üst partiküllerin %50'sinin 0.385 nm'nin altında olduğu bulunmuştur. Santrifüj sonrası partiküllerin %90 'ise 0.519 nm'nin altındadır bu sonuç Şekil 7.21'de de görüldüğü gibi partiküller tamamen eksfoliyeye olduğunu ve çözelti içinde aglomere partikül kalmadığını doğrulamaktadır.

Çizelge 7.3 Bortek için santrifüj öncesi ve sonrası için boyut dağılımı

Santrifüj		
	Önce	Sonra
<b>d10</b>	-1	-1
<b>d20</b>	0.02875	-1
<b>d30</b>	0.4025	-1

Çizelge 7.3 Bortek için santrifüj öncesi ve sonrası için boyut dağılımı (devamı)

<b>d40</b>	<b>0.453</b>	<b>-0.317</b>
<b>d50</b>	0.54725	0.385
<b>d60</b>	0.69575	0.4045
<b>d70</b>	0.82475	0.4245
<b>d80</b>	0.9665	0.4645
<b>d90</b>	1.151	0.519
<b>d100</b>	32.6615	40.517



Şekil 7. 21 Bortek için 3200 rpm’de santrifüj öncesi ve sonrası boyut dağılımı

Bortek için yapılan tüm boyut analizi çalışmaları için elde edilen sonuçlar Çizelge 7.4’ de gösterilmiştir. Çizelge de de görüldüğü gibi partikül boyutuna amplitüdün etkisi hem partikül boyut cihazı sonuçları hemde NanoS sonuçları ile belirlenmiş Bortek BN için en uygun amplitüdün %70 olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Homojen partikül eldesi amacıyla yapılan santrifüj, çözücü seçimi ve çözücü yüzdesi çalışmaları tamamlandığında Bortek için %40 IPA içeren çözeltide ultrasonikasyon ve santrifüjle 0.331 nm eksfoliyeye ve homojen partikül elde edilmiştir.

Çizelge 7.4 Bortek boyut analizi sonuçları

BORTEK					
		Ultrasonik		Ortalama Boyut ( $\mu\text{m}$ )	
Çözücü	Santrifüj*	Süre (dk)	Amplitüd	Partikül Boyut Cihazı	NanoS
ETANOL %90		İşlemsiz		1.821	0.931
		15	40%	1.018	0.992
		15	50%	0.769	0.574
		15	60%	0.641	0.426
		<b>15</b>	<b>70%</b>	<b>0.643</b>	<b>0.342</b>
	3200 rpm	15	70%	-	0.172
ETANOL %40		15	70%	-	0.267
	3200 rpm	15	70%	-	0.167
IPA %90		15	70%	-	0.51
	3200 rpm	15	70%	-	0.258
IPA %40		15	70%	0.547	0.549
	3200 rpm	<b>15</b>	<b>70%</b>	<b>0.385</b>	<b>0.331</b>

\*Çözelti aglomere olmuş partiküllerin ayrılması için santrifüj edilir çöken kısım ayrılırken yüzen partiküllere boyut analizi yapılmıştır.

### 7.1 PHPP için Boyut Analizi Çalışmaları

St. Gobain firmasından temin edilen PHPP325B BN için boyut analizi çalışmaları hem NanoS cihazı hem de Particle Size cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



### 7.1.1 NanoS İle Yapılan Boyut Analizi Çalışmaları

İlk olarak parçacık boyutunun ve dağılımının en uygun olduğu amplitüdün belirlenmesi amacıyla 25 ml 90/10 (v/v%) etanol-su çözeltisine 18 mg/ml BN eklenmesiyle örnek çözeltiler oluşturuldu.

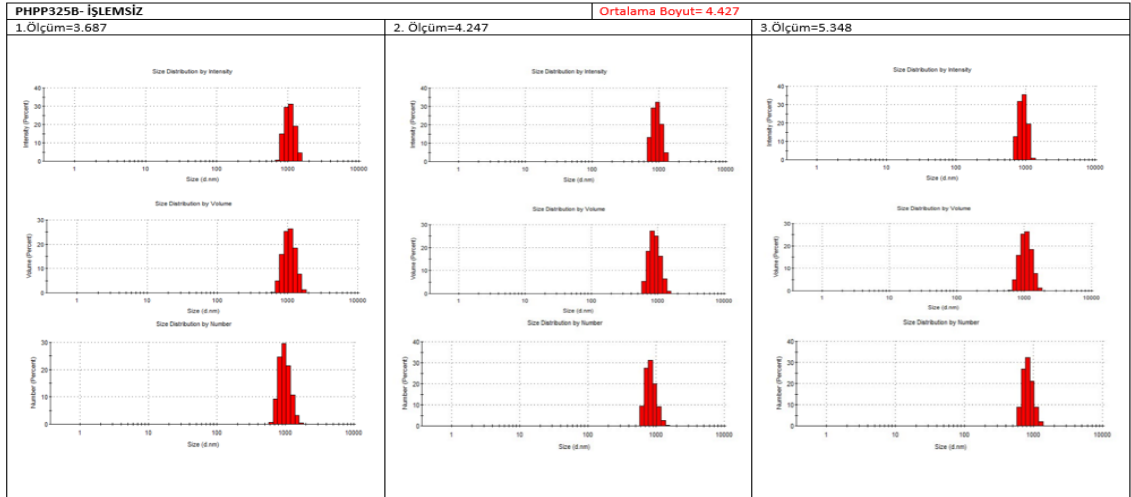
BN çözeltileri sırasıyla %40,50,60,70 ve 80 amplitüd (5-1 sn/sn pulse) ile 15 dakika ultrasonikasyona maruz bırakılmış numunelerin boyutları NanoS cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Ultrasonikasyon uygulanmadan işlemsiz olarak ölçülen bor nitrür için ortalama boyut 4.427 µm olarak ölçülmüştür. 15'er dakika sabit sürede amplitüdün etkisi incelendiğinde ise %40'dan %60' e kadar boyutun küçüldüğü ancak %60 amplitüdün üstünde partiküllerin aglomerasyonu sonucu boyutun arttığı Çizelge 7.5'de gösterilmiştir.

Çizelge 7.5 PHPP325B için farklı amplitüd kullanılarak elde edilen ortalama boyut sonuçları

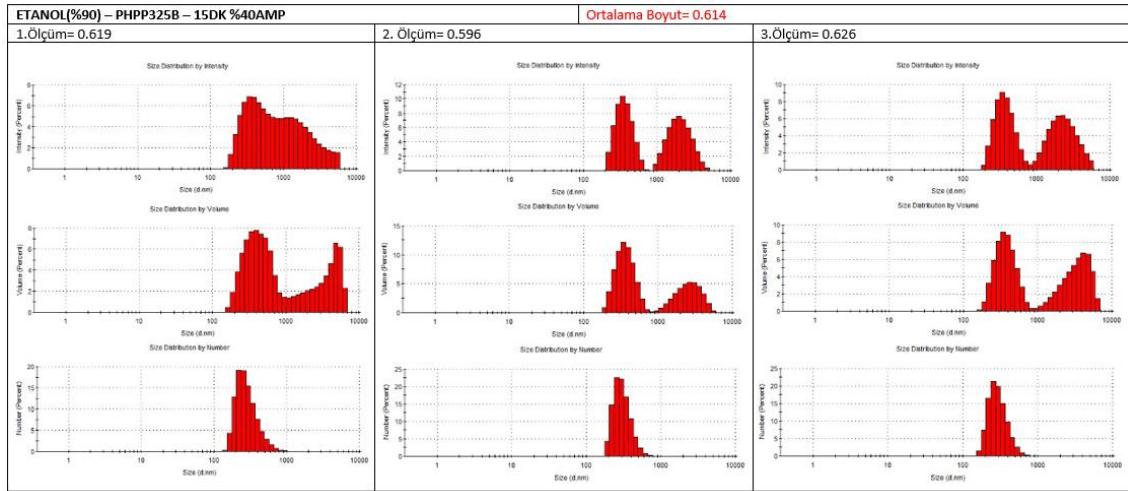
Ultrasonik			Ortalama Boyut
Çözücü	Süre (dk)	Amplitüd	NanoS
ETANOL %90		İşlemsiz	4.427
	15	40%	0.614
	15	50%	0.699
	15	60%	<b>0.474</b>
	15	70%	0.667
	15	80%	0.549

Hazırlanan BN çözeltilerinin NanoS cihazı kullanılarak elde edilen boyut dağılım grafikleri; işlemsiz için Şekil 7.22'de, 15 dakika %40 amplitüd (5-1 sn/sn pulse) ultrasonikasyon ile Şekil 7.23'de, 15 dakika %50 amplitüd (5-1 sn/sn pulse) ultrasonikasyon ile Şekil 7.24'de, 15 dakika %60 amplitüd (5-1 sn/sn pulse) ultrasonikasyon ile Şekil 7.25'de, 15 dakika %70 amplitüd (5-1 sn/sn pulse) ultrasonikasyon ile Şekil 7.26'da ve 15 dakika %80 amplitüd (5-1 sn-sn pulse) ultrasonikasyon ile Şekil 7.27'de verilmiştir. Grafikler incelendiğinde hacim ve şiddet grafiklerinde en iyi dağılımın Çizelge 7.6'da en küçük boyutu veren %60 amplitüdde olduğu görülmüştür.

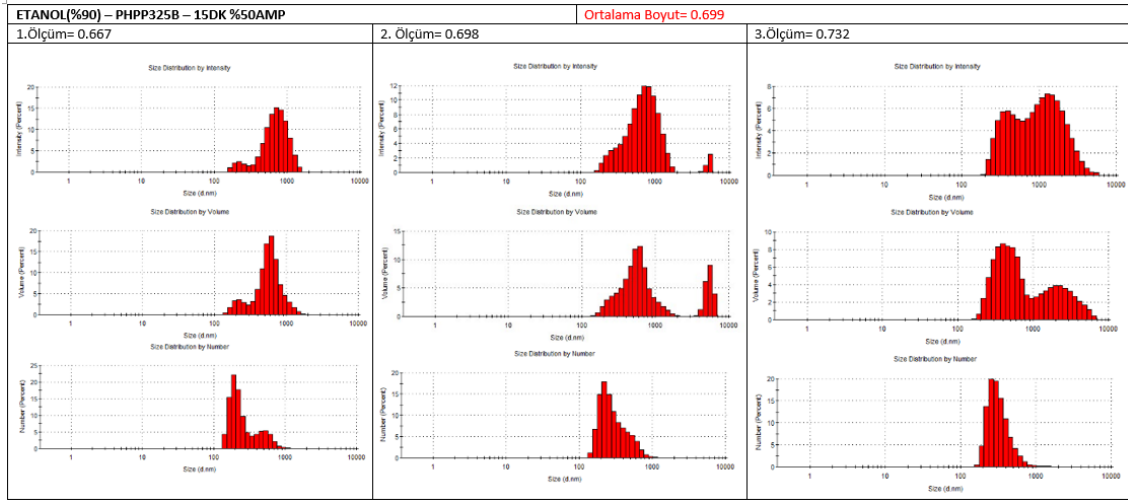
Amplitüd artışının %40'dan %60'a kadar partiküllerin eksfoliasyonuna olumlu etki ederken %60'ın üzerinde aglomerasyona yol açtığı görülmüş, PHPP325B için en uygun amplitüdün %60 olduğuna karar verilmiştir. Ancak dağılım grafikleri incelendiğinde hacim ve yoğunluk grafiklerinde ikinci bir pik oluştuğu görülmüş buradan aglomerasyonun tam olarak dağıtılamadığı sonucuna varılmıştır.



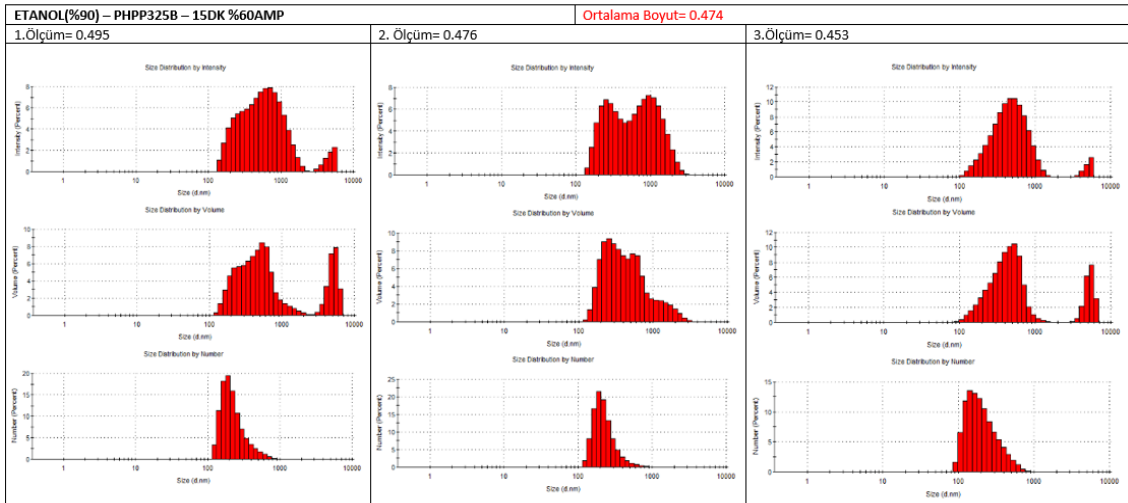
Şekil 7.22 İşlemsiz PHPP32B'ye ait dağılım grafiği



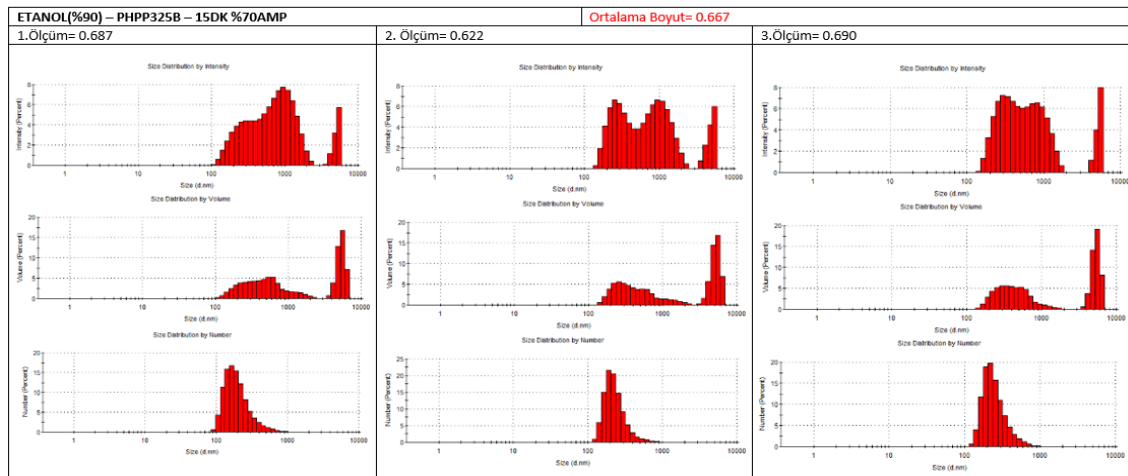
Şekil 7.23 %90 etanol çözeltisi içinde 15 dakika %40 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış PHPP325B'ye ait dağılım grafiği



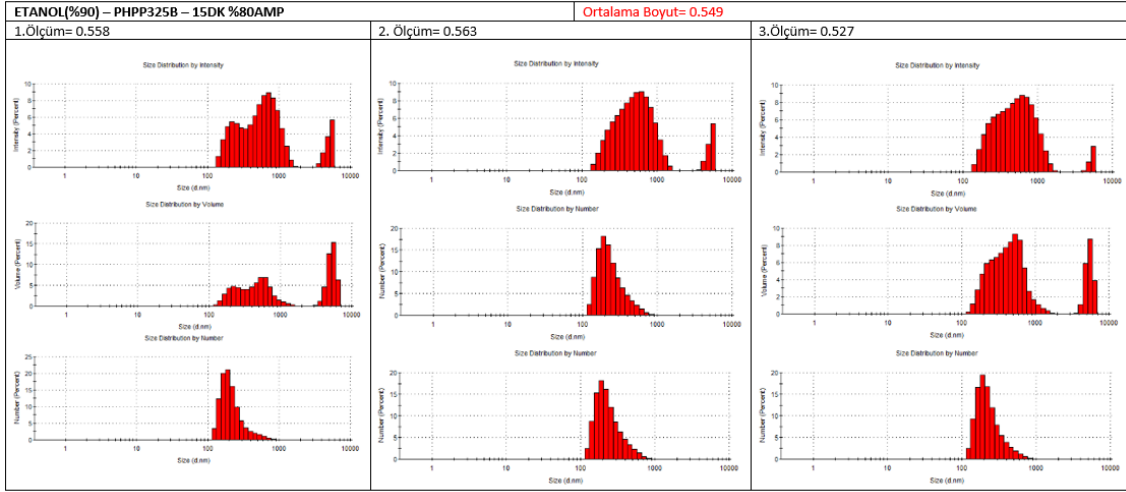
Şekil 7.24 %90 etanol çözeltisi içinde 15 dakika %50 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış PHPP325B'ye ait dağılım grafiği



Şekil 7.25 %90 etanol çözeltisi içinde 15 dakika %60 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış PHPP325B'ye ait dağılım grafiği

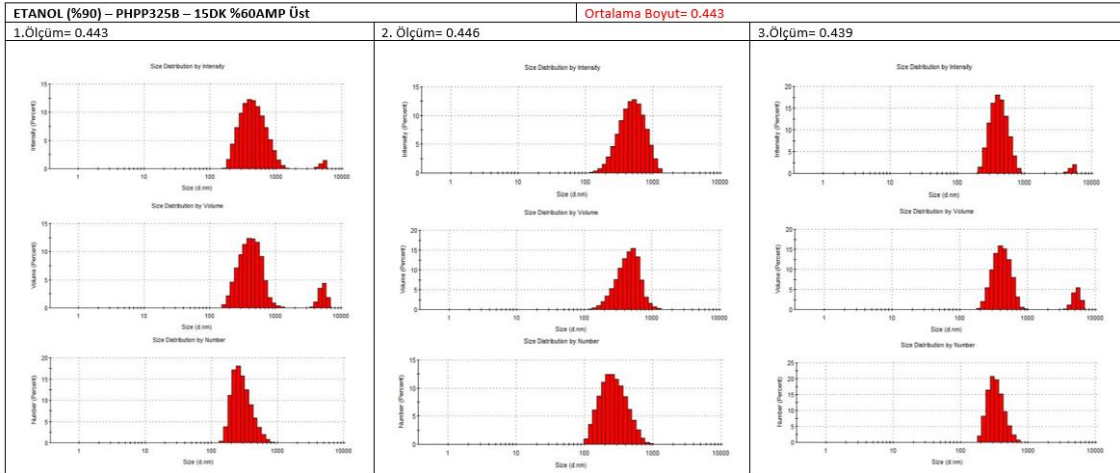


Şekil 7.26 %90 etanol çözeltisi içinde 15 dakika %70 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış PHPP325B'ye ait dağılım grafiği



Şekil 7.27 %90 etanol çözeltisi içinde 15 dakika %80 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış PHPP325B'ye ait dağılım grafiği

Aglomere olmuş parçaların ayrılması ve homojenizasyonun sağlanması amacıyla %60 amplitüd de en küçük boyutu veren çözelti 1000 rpm'de 1 saat santrifüj yapılmış dekante olan kısım ayrılmış NanoS cihazında boyut analizi yapılmıştır. Santrifüj öncesi partiküllerin ortalama boyutu 0.474 nm iken santrifüj sonucu ortalama boyut 0.443 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 6.28'de de görüldüğü gibi hacim ve yoğunluk grafiklerinde de tek pik oluşumu sağlanamamıştır.



Şekil 7.28 %90 etanol çözeltisi içinde 15 dakika %60 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış ve santrifüj yapılarak toplanmış üst PHPP325B'ye ait dağılım grafiği

Çalışmada santrifüj sonucu elde edilen üst partikül filtreden geçirilerek 110°C'de 2 saat kurutulmuş elde edilen BN'nin miktarı 1.8 gram başlangıç miktarının yalnızca % 3.3'u olarak bulunmuştur. Çalışma sonucu elde edilen yüzen partikül miktarını arttırmak ve aglomerasyonu ortadan kaldırmak amacıyla Marsh vd. tarafından yapılan çalışma referans alınarak etanol-su çözeltisinin maksimum absorpsiyon gösterdiği %40 etanol-%60 su çözeltisi kullanılmıştır.

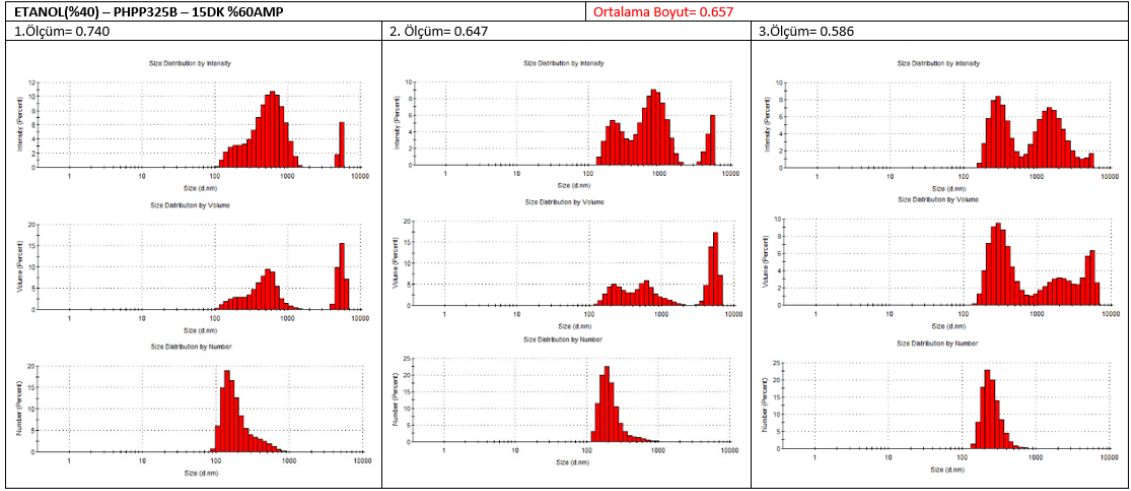
%90 etanol çözeltisi kullanılarak yapılan analizlerde en uygun amplitüd değeri %60 olarak bulunduğu için %40'lık etanol çözeltisi için %60 amplitüd değerinde farklı sürelerde ultrasonikasyon işlemi yapılmıştır.

25 ml 40/60 (v/v%) etanol-su çözeltisine 18 mg/ml BN eklenerek elde edilen çözeltilere %60 amplitüd de sırasıyla 15,30,45,60 ve 90 dk ultrasonikasyon uygulanmıştır. Çözücü yüzdesi değiştirilip farklı sürelerde deneyler yapıldığında en düşük boyuta Çizelge 7.6'da görüldüğü gibi 60 dakika sonunda ulaşılmıştır.

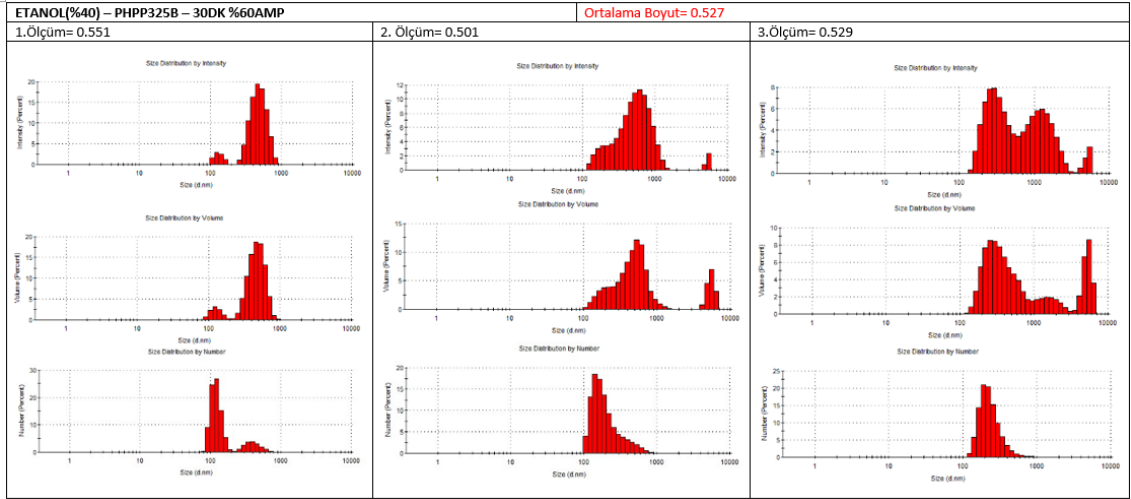
Çizelge 7.6 %40 etanol içeren çözücü de %60 amplitüd de farklı süreler kullanılarak elde edilen ortalama boyut sonuçları

Ultrasonik			Ortalama Boyut
Çözücü	Süre (dk)	Amplitüd	NanoS
ETANOL %40	15	60%	0.657
	30	60%	0.527
ETANOL %40	45	60%	0.489
	60	60%	0.443
	75	60%	0.613
	90	60%	0.914

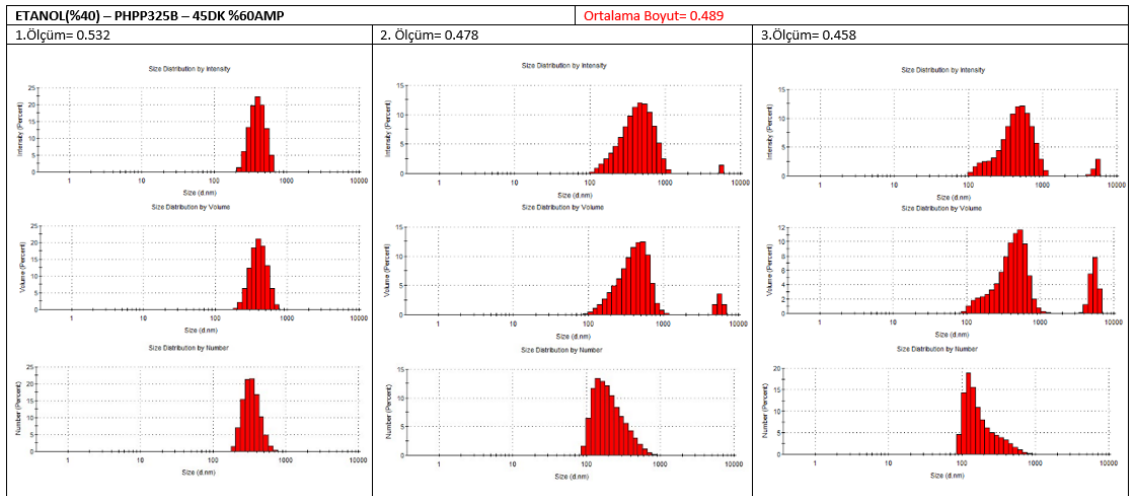
Çözeltilerin NanoS cihazından elde edilen boyut dağılım grafikleri 15 dk için Şekil 7.29'da,30 dk için Şekil 7.30'da, 45 dk için Şekil 7.31'de, 60 dk için Şekil 7.32'de, 75 dk için Şekil 7.33'de ve 90 dk için Şekil 7.34'de verilmiştir. Grafikler incelendiğinde en küçük boyutun 60 dakika sonucu görüldüğü ancak özellikle hacim ve yoğunluk grafiklerinde görülen ikinci pik aglomerasyonların tamamen kırılmadığı sonucunu ortaya çıkarmıştır.



Şekil 7.29 %40 etanol çözeltisi içinde 15 dakika %60 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış PHPP325B'ye ait dağılım grafiği

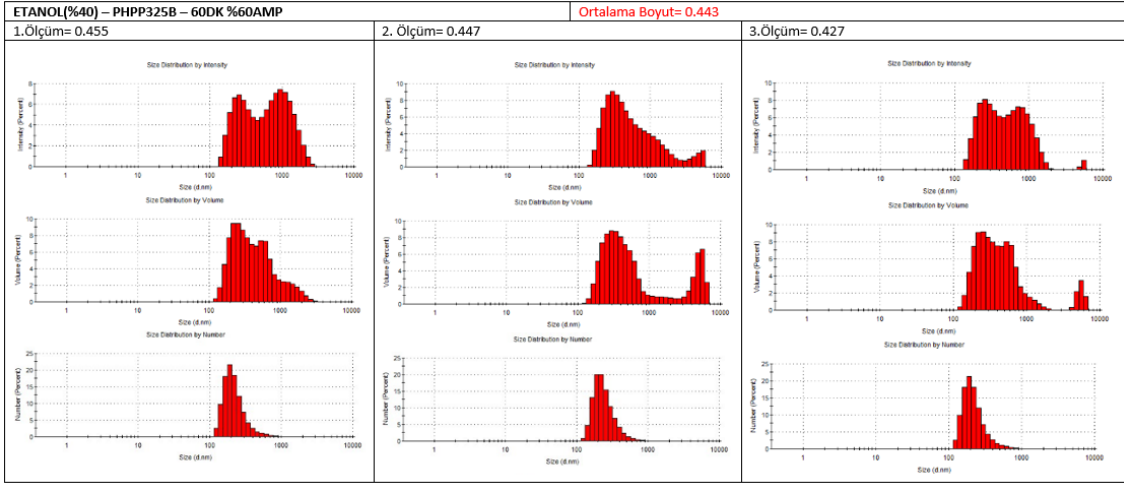


Şekil 7.30 %40 etanol çözeltisi içinde 30 dakika %60 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış PHPP325B'ye ait dağılım grafiği

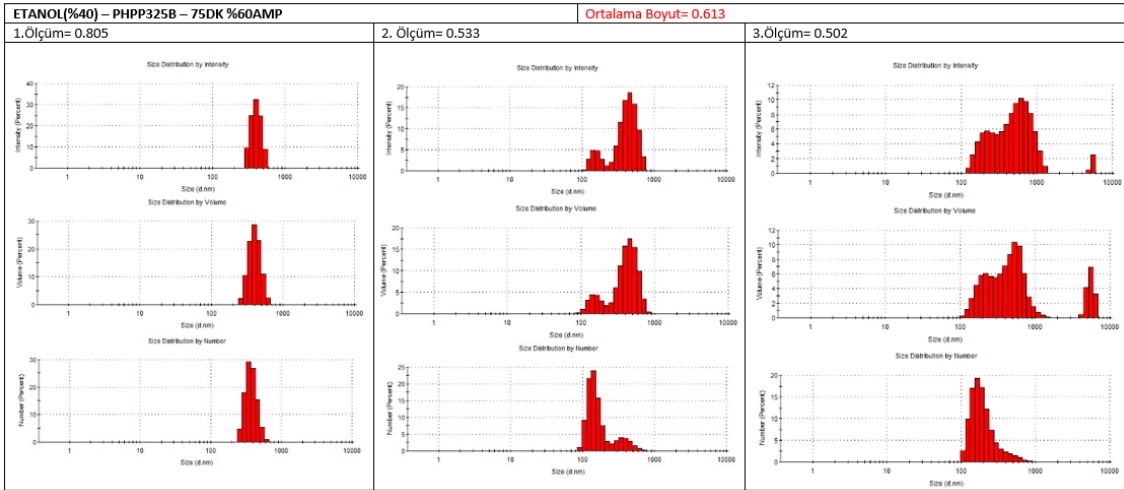


Şekil 7.31 %40 etanol çözeltisi içinde 45 dakika %60 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış PHPP325B'ye ait dağılım grafiği

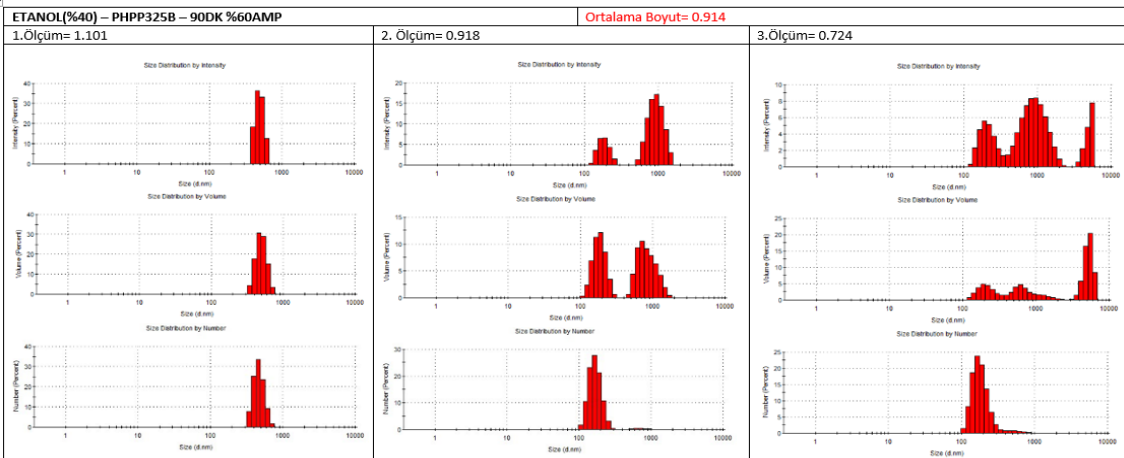




Şekil 7.32 %40 etanol çözeltisi içinde 60 dakika %60 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış PHPP325B'ye ait dağılım grafiği

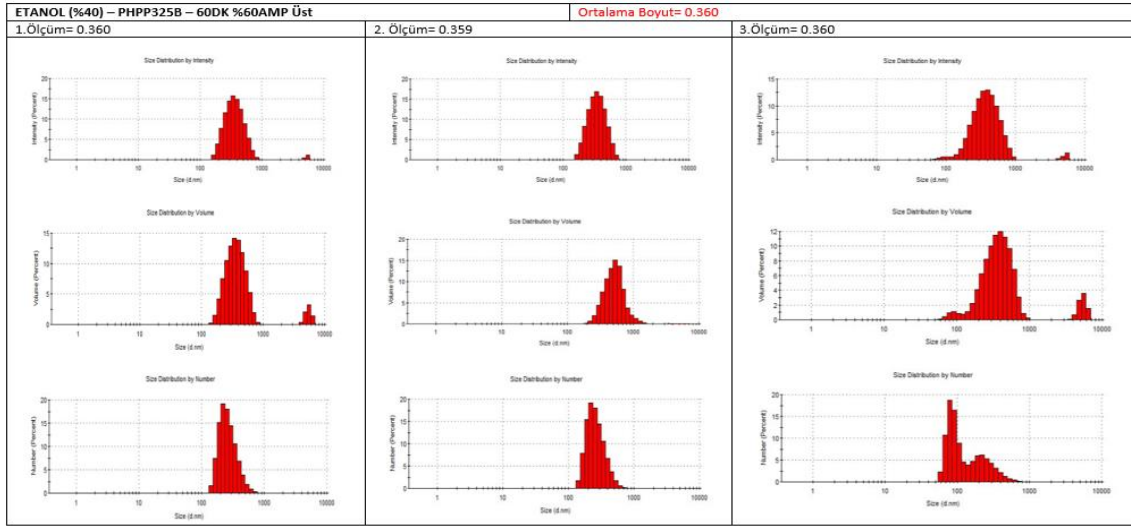


Şekil 7.33 %40 etanol çözeltisi içinde 75 dakika %60 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış PHPP325B'ye ait dağılım grafiği



Şekil 7.34 %40 etanol çözeltisi içinde 90 dakika %60 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış PHPP325B'ye ait dağılım grafiği

Grafiklerde görülen ikinci pik oluşumunu önlemek ve aglomere olmuş partikülleri ayırmak için %40 etanol içeren çözeltiliye 60 dk %60 amplitüd de ultrasonikasyon uygulanmış, çözeltili daha sonra 1000rpm'de 1 saat santrifüjlenmiş ve santrifüjle aglomere parçaların çöktürülüp küçük yüzen parçaların ayrılması amaçlanmıştır. Santrifüj sonucu yüzen partiküllerden elde edilen dağılım grafikleri ise Şekil 7.35'de verilmiştir. Grafikler incelendiğinde santrifüj öncesinde görülen hacim ve yoğunluk grafiklerin deki ikinci pikin santrifüj sonunda da görüldüğü homojenizasyonun sağlanamadığı belirlenmiştir.



Şekil 7.35 %40 etanol çözeltisi içinde 60 dakika %60 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış ve santrifüj yapılarak toplanmış üst PHPP325B'ye ait dağılım grafiği

Etanol kullanıldığında santrifüj sonunda yüzen partikül miktarı çözücü yüzdesi değiştirildiğinde artsada silanizasyon için yeterli gelmediğinden miktarı arttırmak için Lee v.d. tarafından yapılan çalışma referans olarak alınarak çözücü olarak izopropilalkol kullanılmıştır. Çalışmalarda %60 amplitüd farklı sürelerde ultrasonikasyon işlemi uygulanmış ve NanoS cihazı ile boyut analizi yapılmıştır.

25 ml 40/60 (v/v%) IPA-su çözeltilisine 18 mg/ml BN eklenerek elde edilen çözeltilere %60 amplitüd de sırasıyla 15,30,45,60 ve 90 dk ultrasonikasyon uygulanmıştır. Çözücü değiştirilip farklı sürelerde deneyler yapıldığında en düşük boyuta Çizelge 7.7'de görüldüğü gibi 60 ve 75 dakika sonunda ulaşılmıştır.

Çizelge 7.7 %40 IPA içeren çözücü de %60 amplitüd de farklı süreler kullanılarak elde edilen ortalama boyut sonuçları

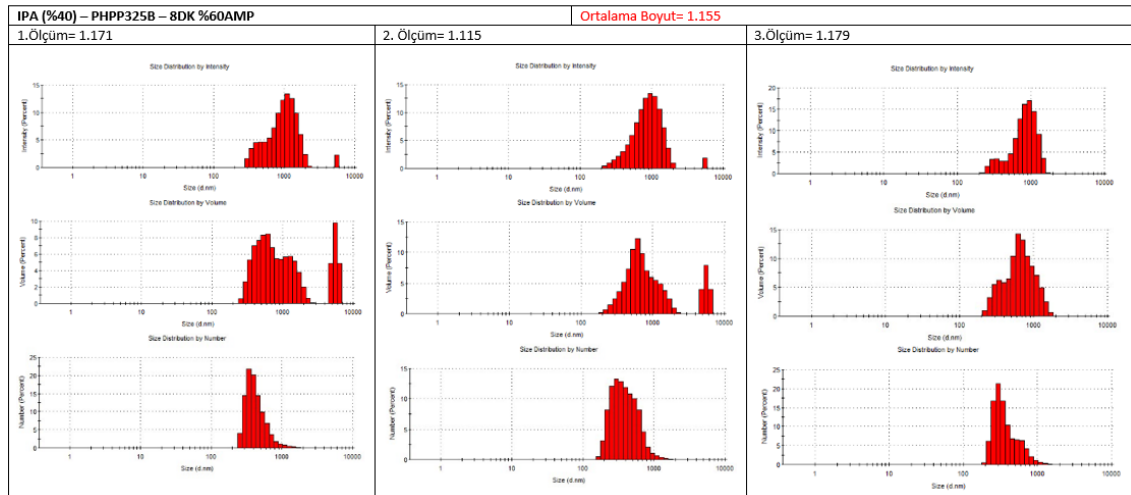
Ultrasonik			Ortalama Boyut
Çözücü	Süre (dk)	Amplitüd	NanoS



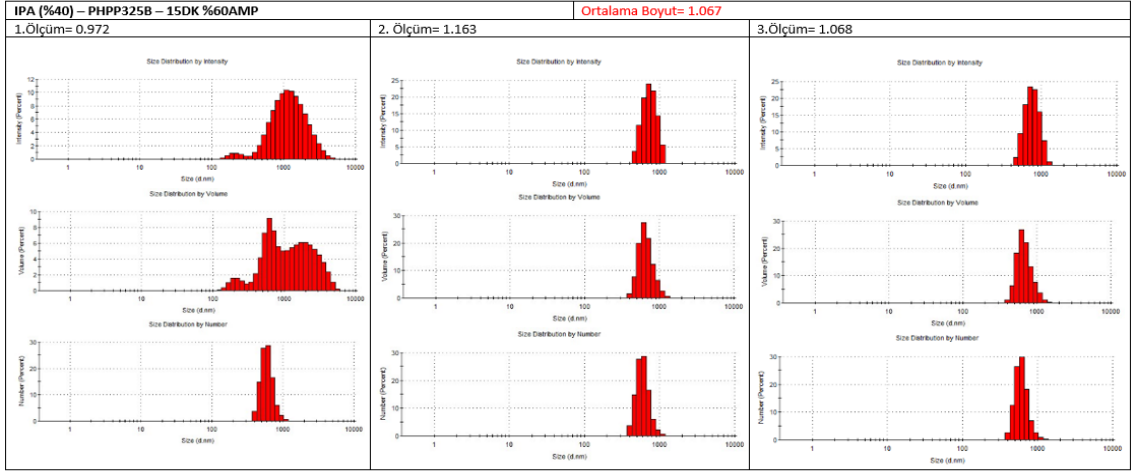
Çizelge 7.7 %40 IPA içeren çözücü de %60 amplitüd de farklı süreler kullanılarak elde edilen ortalama boyut sonuçları (devamı)

IPA %40	8	%60	1.155
	15	%60	1.067
	30	%60	0.921
IPA %40	45	%60	0.838
	60	%60	0.743
	75	%60	0.76
	90	%60	0.87

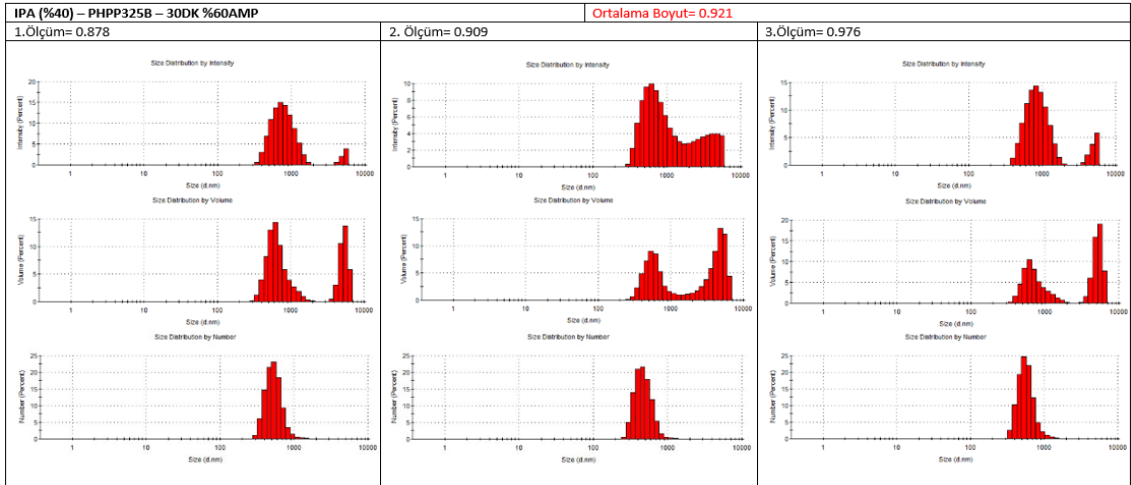
Çözeltilerin NanoS cihazından elde edilen boyut dağılım grafikleri 8 dk için Şekil 7.36'da, 15 dk için Şekil 7.37'de, 30 dk için Şekil 7.38'de, 45 dk için Şekil 7.39'da, 60 dk için Şekil 7.40'da, 75 dk için Şekil 7.41'de ve 90 dk için Şekil 7.42'de verilmiştir. Analiz sonucu 60 ve 75 dakikanın boyutsal olarak oldukça küçük olduğunu gösterse de grafikler incelendiğinde 75 dk ultrasonikasyonda dağılımın 60 dakikaya göre daha iyi olduğuna karar verilmiştir.



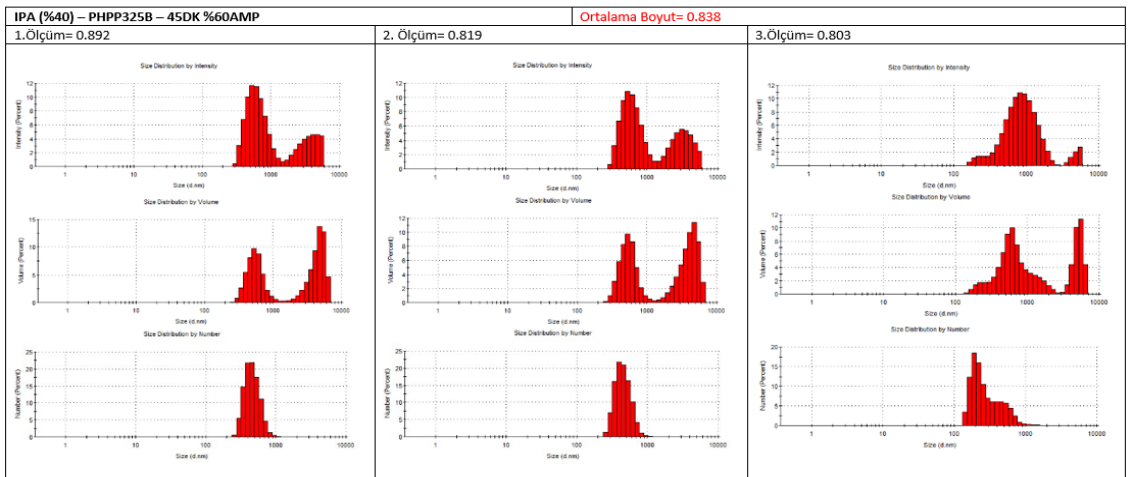
Şekil 7.36 %40 IPA çözeltisi içinde 8 dakika %60 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış PHPP325B'ye ait dağılım grafiği



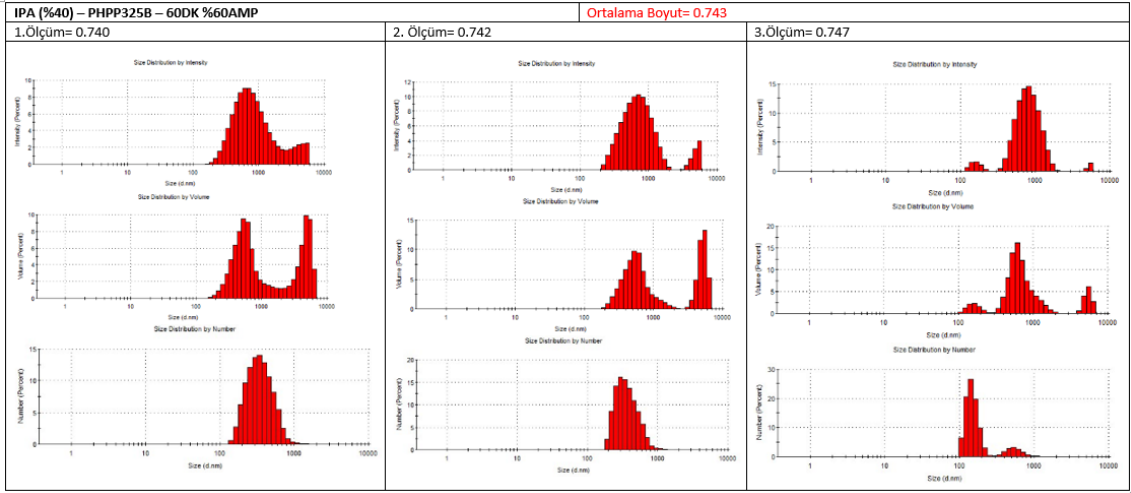
Şekil 7.37 %40 IPA çözeltisi içinde 15 dakika %60 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış PHPP325B'ye ait dağılım grafiği



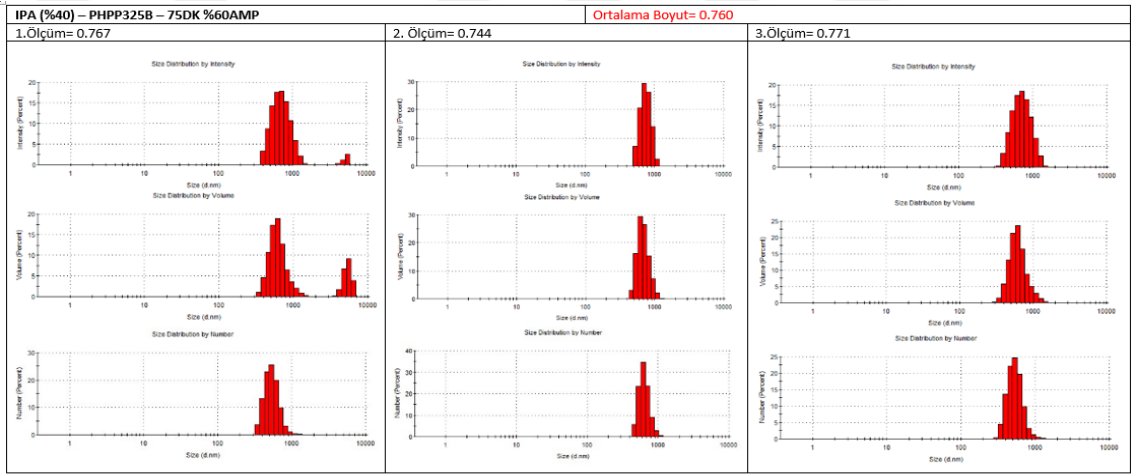
Şekil 7.38 %40 IPA çözeltisi içinde 30 dakika %60 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış PHPP325B'ye ait dağılım grafiği



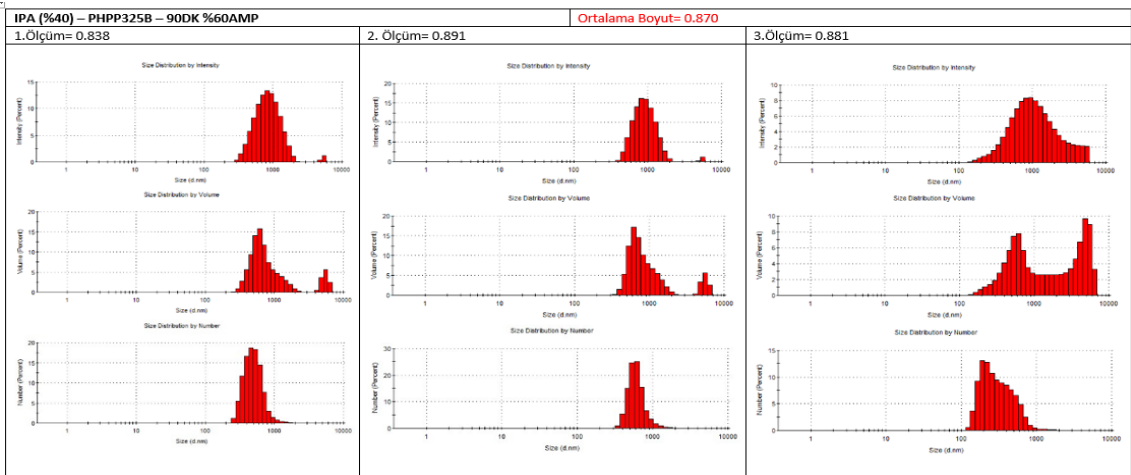
Şekil 7.39 %40 IPA çözeltisi içinde 45 dakika %60 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış PHPP325B'ye ait dağılım grafiği



Şekil 7.40 %40 IPA çözeltisi içinde 60 dakika %60 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış PHPP325B'ye ait dağılım grafiği

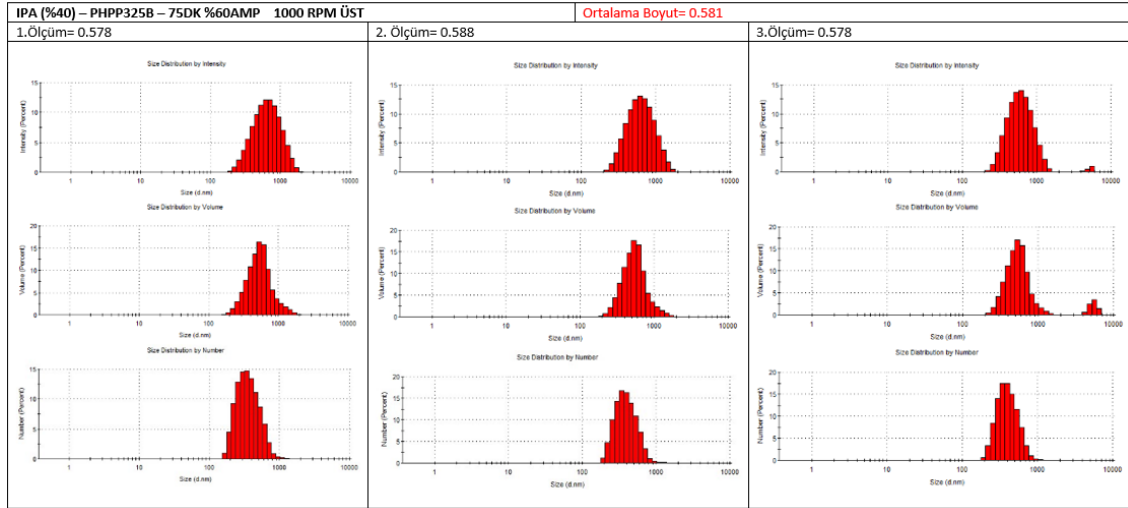


Şekil 7.41 %40 IPA çözeltisi içinde 75 dakika %60 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış PHPP325B'ye ait dağılım grafiği



Şekil 7.42 %40 IPA çözeltisi içinde 90 dakika %60 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış PHPP325B'ye ait dağılım grafiği

Dağılım grafikleri incelendiğinde en iyi sonucun 75dk %60 amplitüd ile elde edildiği görülmüş, ancak özellikle hacim ve yoğunluk grafikleri incelendiğinde görülen ikinci pik aglomerasyonların tamamen kırılmadığı sonucunu ortaya çıkarmıştır. İkinci pik oluşumunu önlemek amacıyla çözelti daha sonra 1000 rpm de 1 saat santrifüj yapılmış, santrifüj sonunda yüzen parçacıkların boyutu NanoS ile yeniden ölçülmüştür. Santrifüj sonucu yüzen partiküllerden elde edilen dağılım grafiği Şekil 7.43’de verilmiştir.



Şekil 7.43 %40 IPA çözeltisi içinde 75 dakika %60 amplitüd ultrasonikasyon uygulanmış ve santrifüj yapılarak toplanmış üst PHPP325B’ye ait dağılım grafiği

NanoS ile yapılan boyut analizi çalışmalarında PHPP325B için çözücü yüzdesinin ve çözücü türünün partikül boyutuna ve elde edilen BN miktarına olan etkisi Çizelge 7.8’de gösterilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi en küçük boyut etanol ile yapılan çalışmalarda bulunmuş ancak silanizasyon için gerekli olan miktara ancak IPA kullanıldığında ulaşılmıştır.

Çizelge 7.8 Farklı derişim ve farklı çözücülerle ultrasonikasyon uygulanmış BN’nin ortalama boyut ve % miktarı

çözücü		Boyut (nm)	BAŞLANGIÇ MİKTARINA GÖRE % BN MİKTARI
%90 ETANOL	Santrifüj Öncesi	0.474	-
	Santrifüj Sonrası	0.443	3
%40 ETANOL	Santrifüj Öncesi	0.443	-
	Santrifüj Sonrası	0.360	3.33

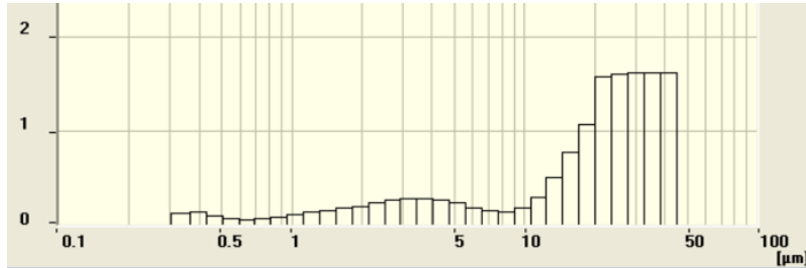
Çizelge 7.8 Farklı derişim ve farklı çözücülerle ultrasonikasyon uygulanmış BN'nin ortalama boyut ve % miktarı (devamı)

%40 IPA	Santrifüj Öncesi	0.760	-
	Santrifüj Sonrası	0.581	16.66

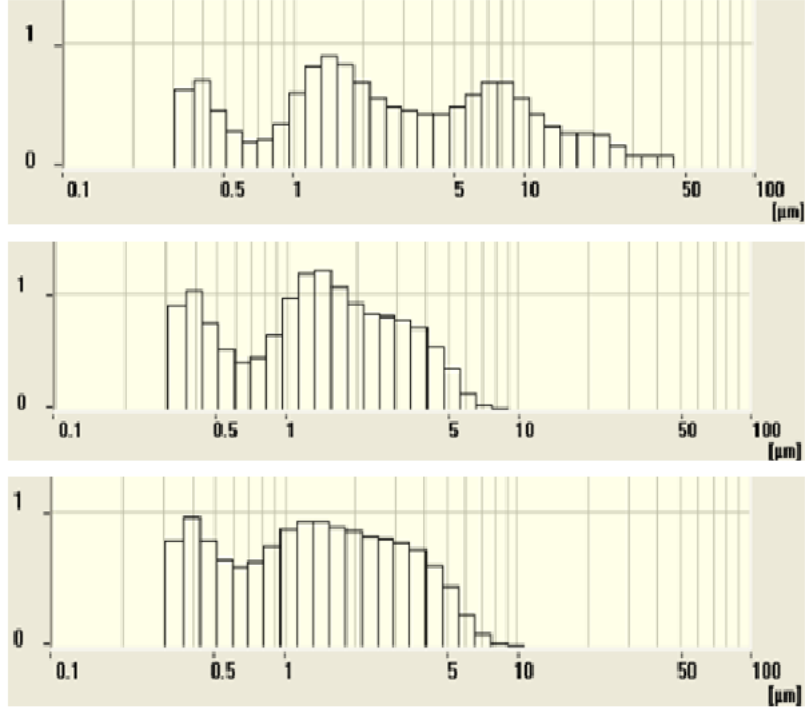
### 7.1.2 Partikül Boyut Cihazı İle Yapılan Boyut Analizi Çalışmaları

Parçacık boyutunun ve dağılımının en uygun olduğu amplitüdün belirlenmesi amacıyla 25 ml 90/10 (v/v%) etanol-su çözeltisine 18 mg/ml BN eklenmesiyle örnek çözeltiler oluşturulmuştur. Hazırlanan BN çözeltileri işlemsiz, %40,50,60,70 ve 80 amplitüd (5-1 sn/sn pulse) ile 15 dakika ultrasonikasyona maruz bırakılmış numunelerin boyutları Partikül Boyutu cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

Partikül boyut cihazı ile analiz edilen numunelerin dağılım grafikleri sırasıyla işlemsiz için Şekil 7.44'de %40 amplitüd için Şekil 7.45'de, %50 amplitüd için Şekil 7.46'da, %60 amplitüd için Şekil 7.47'de, %70 amplitüd için Şekil 7.48'de ve %80 amplitüd için Şekil 7.49'da verilmiştir. Dağılım grafikleri incelendiğinde boyut değişse de homojenizasyonun sağlanamadığı görülmüştür.

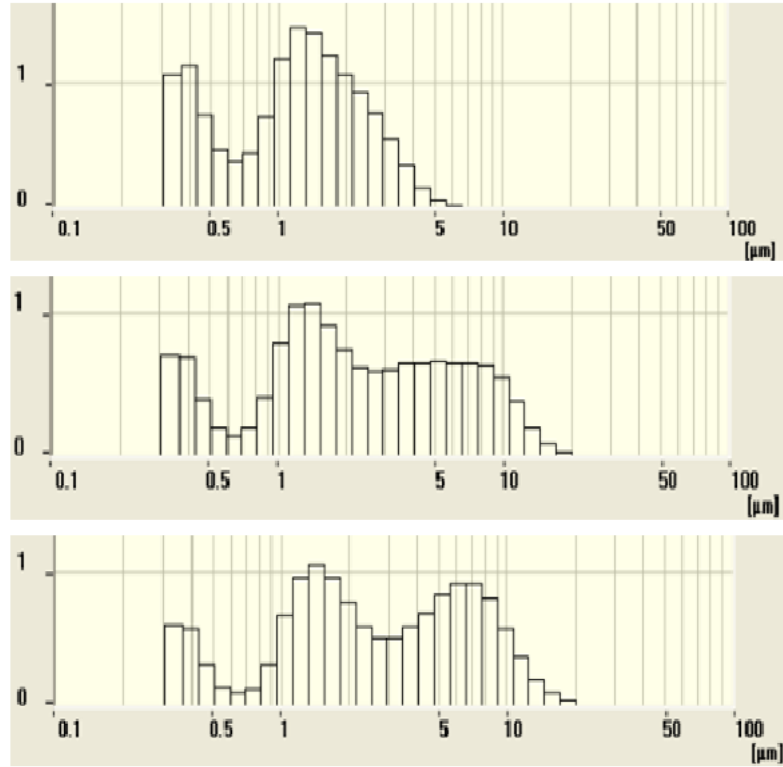


Şekil 7.44 İşlem uygulanmamış PPHP325B'ye ait dağılım grafiği



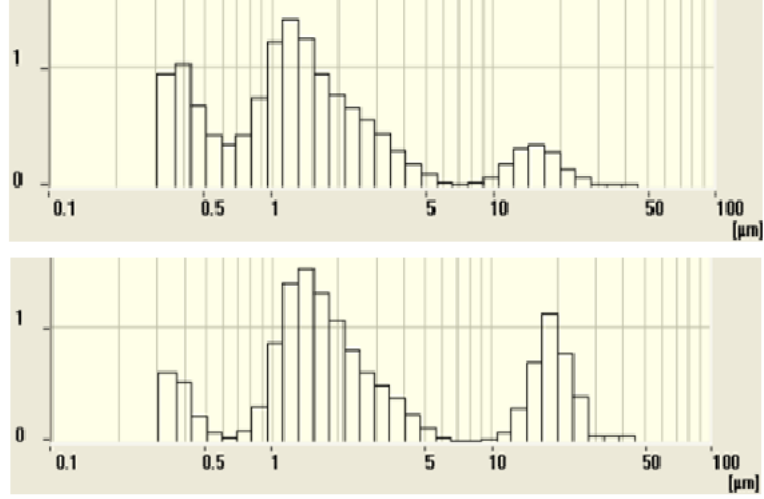
**%40 amp**

Şekil 7.45 %90 etanol çözeltisinde %40 amplitüd 15 dk sonikasyon sonucu PHPP325B için partikül boyutu cihazından alınan dağılım grafiği



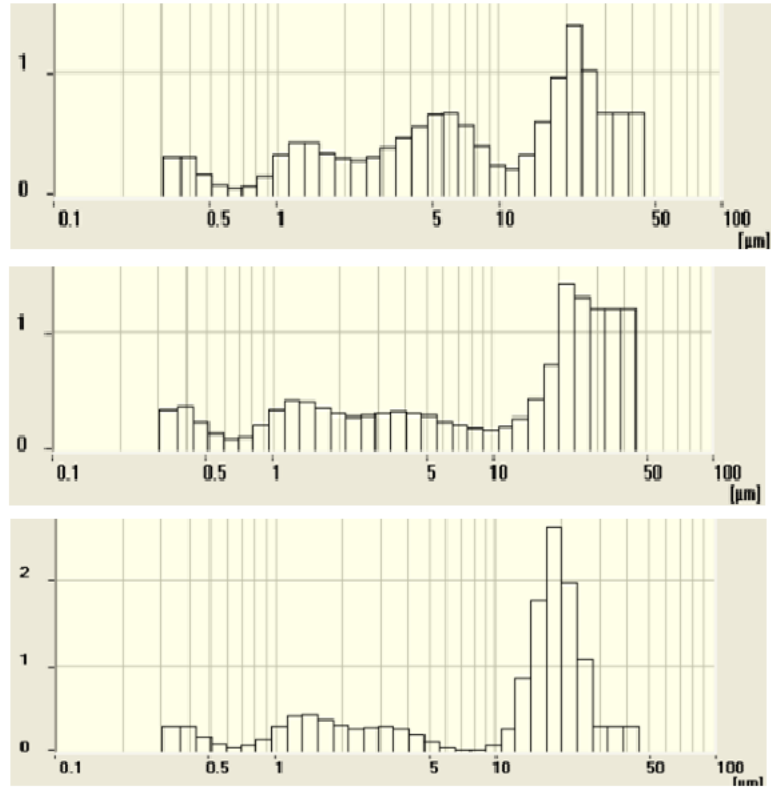
**%50 amp**

Şekil 7.46 %90 etanol çözeltisinde %50 amplitüd 15 dk sonikasyon sonucu PHPP325B için partikül boyutu cihazından alınan dağılım grafiği



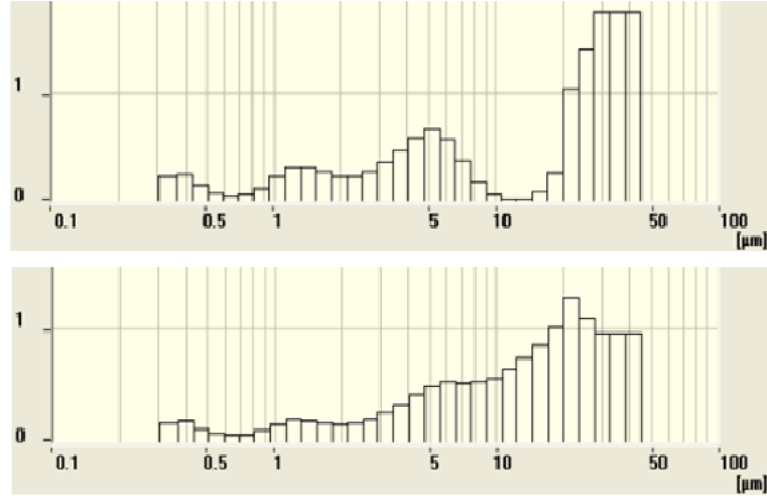
**%60 amp**

Şekil 7.47 %90 etanol çözeltisinde %60 amplitüd 15 dk sonikasyon sonucu PHPP325B için partikül boyutu cihazından alınan dağılım grafiği



**%70 amp**

Şekil 7.48 %90 etanol çözeltisinde %70 amplitüd 15 dk sonikasyon sonucu PHPP325B için partikül boyutu cihazından alınan dağılım grafiği



### %80 amp

Şekil 7.49 %90 etanol çözeltisinde %80 amplitüd 15 dk sonikasyon sonucu PHPP325B için partikül boyutu cihazından alınan dağılım grafiği

Çizelge 7.9'da ve Şekil 7.50, Şekil 7.51'de %90 etanol çözeltisi içinde %40'dan %80 amplitüde kadar amplitüd değişimlerinde partiküllerin d10'dan d100'e dağılımı verilmiştir. Şekil 7.50 ve Şekil 7.51 de de görüldüğü üzere %60 amplitüd 15 dakika sonikasyon optimum dağılımı ve en küçük boyutu vermiştir. Amplitüdün etkisi incelendiğinde %40'dan %60'a kadar boyutun küçüldüğü ancak %60 amplitüdün üstünde partiküllerin aglomerasyonu sonucu boyutun arttığı görülmüştür.

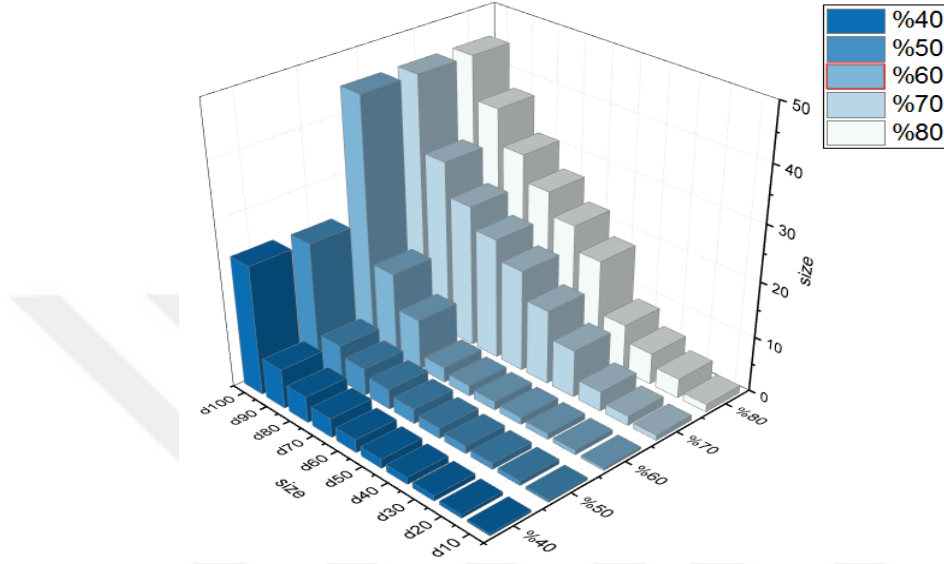
Çizelge 7.9 PHPP325B %40,%50,%60,%70 ve %80 amplitüd de boyut dağılımı

	40%	50%	60%	70%	80%
<b>d10</b>	0.402667	0.417333	0.4385	0.951333	1.374
<b>d20</b>	0.642667	0.842	0.8165	1.737333	3.5015
<b>d30</b>	0.961	1.138	1.093	3.561	5.6835
<b>d40</b>	1.273667	1.441667	1.3135	8.604	8.582
<b>d50</b>	<b>1.674</b>	<b>1.887667</b>	<b>1.568</b>	<b>13.48067</b>	<b>18.089</b>
<b>d60</b>	2.378333	2.699333	1.953	18.40667	22.4085
<b>d70</b>	3.468333	3.706333	2.7625	21.88	26.4585
<b>d80</b>	4.771	4.934667	9.2075	25.681	31.102

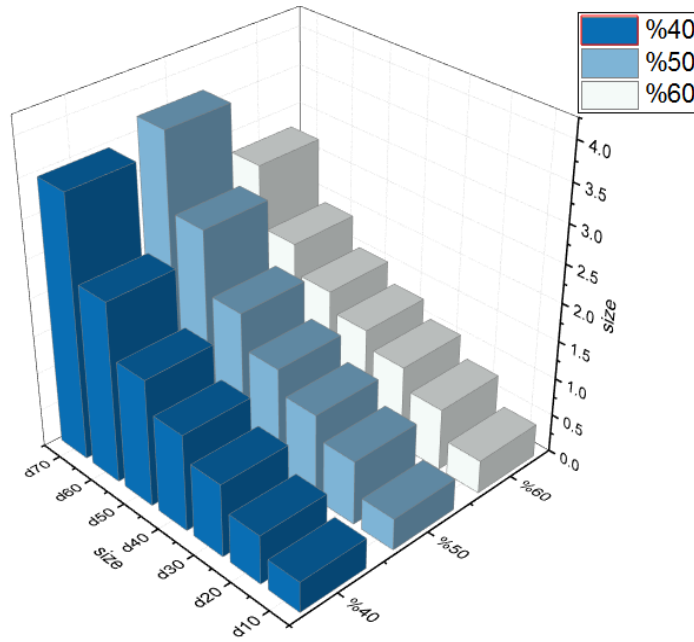


Çizelge 7.9 PHPP325B %40,%50,%60,%70 ve %80 amplitüd de boyut dağılımı (devamı)

<b>d90</b>	<b>7.185667</b>	<b>6.703667</b>	<b>15.456</b>	<b>31.60733</b>	<b>37.353</b>
<b>d100</b>	23.39233	23.05467	44.821	44.84567	44.8465



Şekil 7.50 %90 etanol çözeltisinde PHPP325B için farklı amplitüdlere göre partiküllerin d10'dan d100'e bar grafiği



Şekil 7.51 %90 etanol çözeltisinde PHPP325B için farklı amplitüdlere göre partiküllerin d40'dan d60'a bar grafiği

PHPP325B için yapılan tüm boyut analizi çalışmaları için elde edilen sonuçlar Çizelge 7.10' da gösterilmiştir. Çizelge de de görüldüğü gibi partikül boyutuna amplitüdün etkisi hem partikül boyut cihazı sonuçları hemde NanoS sonuçları ile belirlenmiş PHPP325B BN için en uygun amplitüdün %60 olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Homojen partikül eldesi amacıyla yapılan santrifüj, çözücü seçimi ve çözücü yüzdesi çalışmaları tamamlandığında Bortek için %40 IPA içeren çözeltide 75 dk ultrasonikasyon ve santrifüjle 0.581 nm eksfoliye ve homojen partikül elde edilmiştir.

En düşük ortalama boyut %60 amplitüd 15 dakika sonikasyon sonucunda elde edilmiştir. Bu sonuca göre amplitüd %60 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 7.10 PHPP325 için boyut analizi sonuçları

PHPP325B					
		Ultrasonik		Ortalama Boyut (µm)	
Çözücü	Santrifüj*	Süre (dk)	Amplitüd	Partikül Boyut Cihazı	NanoS
ETANOL %90		15	40%	1.674	0.614
		15	50%	1.887	0.699
		<b>15</b>	<b>60%</b>	<b>1.568</b>	<b>0.474</b>
		15	70%	13.48	0.667
		15	80%	18.089	0.549
ETANOL %40		15	60%	-	0.657
		30	60%	-	0.527
		45	60%	-	0.489
		<b>60</b>	<b>60%</b>	-	<b>0.443</b>
		<b>75</b>	<b>60%</b>	-	<b>0.613</b>

Çizelge 7.10 PHPP325 için boyut analizi sonuçları (devamı)

IPA %40	1000 rpm	8	60%	-	1.155
		15	60%	-	1.067
		30	60%	-	0.921
		45	60%	-	0.838
		<b>60</b>	<b>60%</b>	-	<b>0.743</b>
		<b>75</b>	<b>60%</b>	-	<b>0.76</b>
		90	60%	-	0.87
		<b>75</b>	<b>60%</b>	-	<b>0.581</b>

\*Çözelti aglomere olmuş partiküllerin ayrılması için santrifüj edilir çöken kısım ayrılırken yüzen partiküllere boyut analizi yapılmıştır.

## 7.2 BN Partiküllerinin BET Analizi Sonuçları

Bölüm 6.4.2'de şartları açıklanan BET (Brunauer, Emmet ve Teller) analizleri bor nitrür partiküllerinin 30 dk ultrasonikasyon işlemi sonrası spesifik yüzey alanlarının değişimini gözlemek amacıyla yapılmıştır.Çalışmada kullanılan Bortek ,PHPP325B ve Grade A01 BN'lerin firmadan alınan ve ultrasonikasyon sonrası spesifik yüzey alanı değerleri Çizelge 7.11'de verilmiştir. Çizelgede de görüldüğü gibi ultrasonikasyon sonucu BN'lerin spesifik yüzey alanları artmıştır.

Çizelge 7.11. Bor nitrür partiküllerinin BET analizi sonuçları

Bor Nitrür	Spesifik Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)
<b>Bortek</b>	20
<b>Bortek</b>	26.893
<b>PHPP325B</b>	60

Çizelge 7.11. Bor nitrür partiküllerinin BET analizi sonuçları (devamı)

<b>PHPP325B</b>	<b>71.919</b>
<b>Grade A01</b>	<b>10</b>
<b>Grade A01</b>	<b>13.720</b>

### 7.3 PHBV-BN Kompozitlerinin Oksijen Geçirgenlik Analiz Sonuçları

Bölüm 6.2' de açıklanan yüzey geliştirme yöntemleriyle hazırlanan BN'ler PHBV ile eriyik karıştırma yöntemiyle nanokompozit haline getirilmiş sonuçlar OTR (oksijen transfer hızı,  $\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{gün}^{-1}$ ) biriminde elde edilmiş, film kalınlığı hesaba katılarak OP (oksijen geçirgenliği,  $\text{cm}^3 \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{gün}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ ) hesaplanmıştır. Hazırlanan oksijen geçirgenlik numunelerinin yüzde dolgu maddesi içerikleri ve hazırlanış yöntemleri Çizelge 7.12'de açıklanmıştır.

Çizelge 7.12 Hazırlanan OTR numuneleri (Bölüm 6.2)

Kodlar	Yüzde Dolgu Maddesi İçeriği	Hazırlanış Yöntemleri
<b>B60-(2.5)</b> <b>B60-(0.1)</b>	%1	1.8g BORTEK 100 ml %90 Etanol çözeltisine eklenir ve 30 dk %40 amplitüd US uygulanır. 4000 rpm 36 dk santrifüjlenir. Santrifüjün altında kalan kısım 2.5g ve 0.1g Silanlı 100'er ml %90 Etanol çözeltilerine eklenerek 30 dk %40 amplitüd US uygulanır. 18 saat manyetik karıştırmada silanlama devam eder. 4000 rpmde 12 dk santrifüjlenir dipte kalan ürün alınır.
<b>B-Piren</b>	%0.5	0.02475g PCA 74.25 ml Metanol içinde Ultrasonik banyo kullanılarak çözülür. 0.15g BORTEK 148.5 ml distile su içinde ultrasonik banyo kullanılarak çözülür. PCA ve BORTEK içeren çözeltiler 30 dk ultrasonik banyoda karıştırılır. 20 dk santrifüj yapılır ve 3 kez saf su ile yıkama yapılır. Dibe çöken parçacıklar alınır.
<b>G-NMP-65</b>	%0.2 %0.5	3 g STARCK 60 ml NMP çözeltisine konular ve %50 amplitüd 64 saat US uygulanır. 700 rpm 45 dk santrifüjlenir. Santrifüjün altında kalan kısım 50 ml taze NMP çözeltisine eklenerek ultrasonik banyoda 1 saat karıştırılır. 500 rpm 20 dk santrifüjlenir. Santrifüjün üstünde kalan kısım alınarak cam mikro fiber filtreden (1.2µm gözenekli) süzülerek kurutulur.

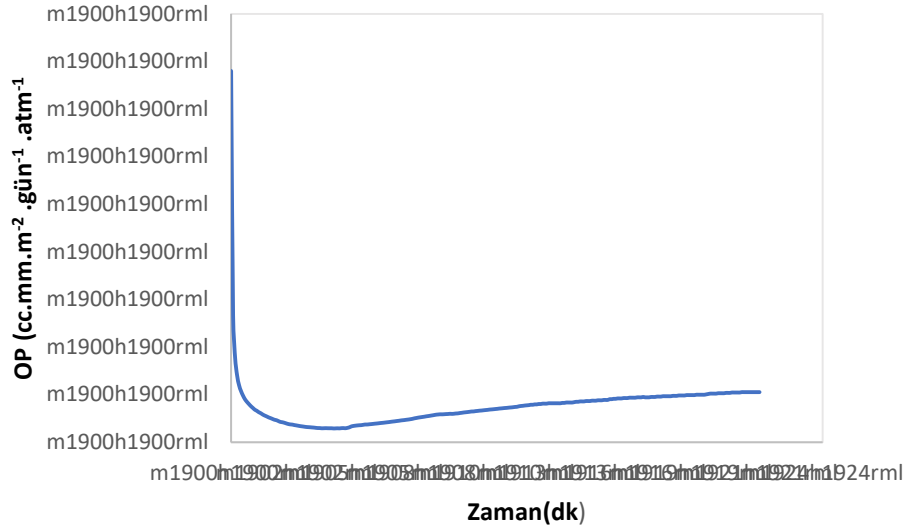
Çizelge 7.12 Hazırlanan OTR numuneleri (Bölüm 6.2) (devamı)

<b>G-NMP-25</b>	<b>%0.2</b>	<b>3 g Grade A01 60 ml NMP çözeltisine konulur ve %50 amplitüd 25 saat US uygulanır. 700 rpm 45 dk santrifüjlenir. Santrifüjün altında kalan kısım 50 ml taze NMP çözeltisine eklenerek ultrasonik banyoda 1 saat karıştırılır. 500 rpm 20 dk santrifüjlenir. Santrifüjün üstünde kalan kısım alınarak 4200 rpmde 50 dk santrifüjlenir ve çöken kısım kurutulur.</b>
<b>G-EXF</b> <b>P-EXF</b>	<b>%1</b>	80 ml distile suya 20 g jelatin ve 1 g BN (Grade A01, PHPP325B) eklenir. 70°C'de manyetik karıştırıcıda 1 saat karıştırılır. %80 amplitüd bütün gece US uygulanır. 500-1500-3000-6000 rpmde 30 dk santrifüj yapılır. Santrifüj tüpünün içi dökülür yüzeyde kalan kısım 80°C'de bütün gece kurutulur. Krozelere alınan parçalar 600°C'de 2 saat kül fırınında yakılır. (1500 ve 3000 rpm kullanıldı)
<b>B15-MK (%50)</b>	<b>%1</b>	1.8g BN 100 ml %90 Etanol çözeltisine eklenir ve 15 dk %50 US uygulanır. 4000 rpm 20 dk santrifüjlenir. Santrifüjün hem üstü hem altı 3.6g silanlı 100 ml %90 Etanol çözeltisiyle birleştirilerek 120 dk 375 rpm 75°C'de manyetik karıştırıcıda karıştırılır. 4000 rpmde 12 dk santrifüjlenir. 5 yıkama yapılarak dibe çöken ürün alınır.
<b>P15-MK (%50)</b>	<b>%0.2</b> <b>%1</b>	
<b>P30-MK (%80)</b>	<b>%1</b>	Not.Çalışma da hem PHPP325B hem de Bortek kullanılmıştır.  Not. amplitüd ve süre etkisi için 30 dk ve %80 amplitüd denenmiştir.
<b>B135-0.12</b>	<b>%0.1</b> <b>%0.2</b> <b>%0.5</b>	1.8g BORTEK 100 ml %40 İPA çözeltisine eklenir ve 15 dk %70 amplitüd US uygulanır. 3200 rpm 20 dk santrifüjlenir. Santrifüjün üstünde kalan çözelti filtreden geçirilerek kurutulur. Daha sonra 0.12g Silanlı 28 ml %40 İPA çözeltisine eklenerek 120 dk %70 amplitüd US uygulanır. 3200 rpmde 12dk santrifüjlenir. 1 yıkama yapılarak dibe çöken ürün alınır.
<b>P150-0.6</b>	<b>%0.05</b> <b>%0.2</b> <b>%0.5</b>	1.8g PHPP325B 100 ml %40 İPA çözeltisine eklenir ve 30 dk %60 amplitüd US uygulanır. 1000 rpm 30 dk santrifüjlenir. Santrifüjün üstünde kalan çözeltiyle 0.6g silanlı 28 ml %40 İPA çözeltisi birleştirilerek 120 dk %60 amplitüd US uygulanır. 3200 rpmde 12 dk santrifüjlenir. 1 yıkama yapılarak dibe çöken ürün alınır.

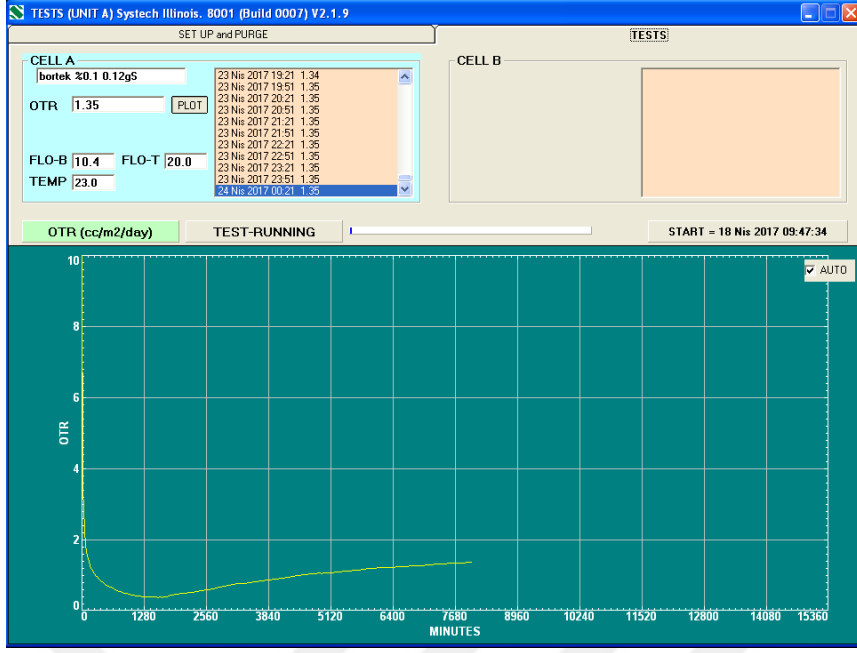
Çizelge 7.12 Hazırlanan OTR numuneleri (Bölüm 6.2) (devamı)

<b>P195-1.5</b>	<b>%0.5</b>	<b>1.8g PHPP325B 100 ml %40 İPA çözeltisine eklenir ve 75 dk %60 amplitüd US uygulanır. 1000 rpm 30 dk santrifüjlenir. Santrifüj sonunda dibe çöken kısım 1.5g Silanlı 100 ml %40 İPA çözeltisine eklenerek 120 dk %60 amplitüd US uygulanır. 18 saat shaker bath ile 70°C'de karıştırılır. 3200 rpmde 12 dk santrifüjlenir. 1 yıkama yapılarak dibe çöken ürün alınır.</b>
<b>P195-0.6</b>	<b>%0.5</b>	<b>1.8g PHPP325B 100 ml %40 İPA çözeltisine eklenir ve 75 dk %60 amplitüd US uygulanır. 1000 rpm 30 dk santrifüjlenir. Santrifüj sonucu çözeltide yüzen kısım ayrılır, 0.6g Silanlı 100 ml %40 İPA çözeltisine eklenerek 120 dk %60 amplitüd US uygulanır. 18 saat shaker bath ile 70°C'de karıştırılır. 3200 rpmde 12 dk santrifüjlenir. 1 yıkama yapılarak dibe çöken ürün alınır.</b>

Yüzde 0.2 BN içeren B135-012 kompoziti için OP-Zaman grafiği Şekil 7.52'de, OTR-Zaman grafiği Şekil 7.53'de verilmiştir.



Şekil 7.52 %0.2 B135-012 OP-Zaman grafiği



Şekil 7.53 0.2 BN içeren B135-012 kompoziti için OTR-Zaman grafiği

Hazırlanan nanokompozitlerin OTR, OP sonuçları Çizelge 7.13' de verilmiştir. En yüksek OP düşüşü %0.5'lik P195-0.6 kompozitinde %28.29 olarak bulunmuştur.

Çizelge 7.13 Nanokompozitlerin oksijen geçirgenlik sonuçları

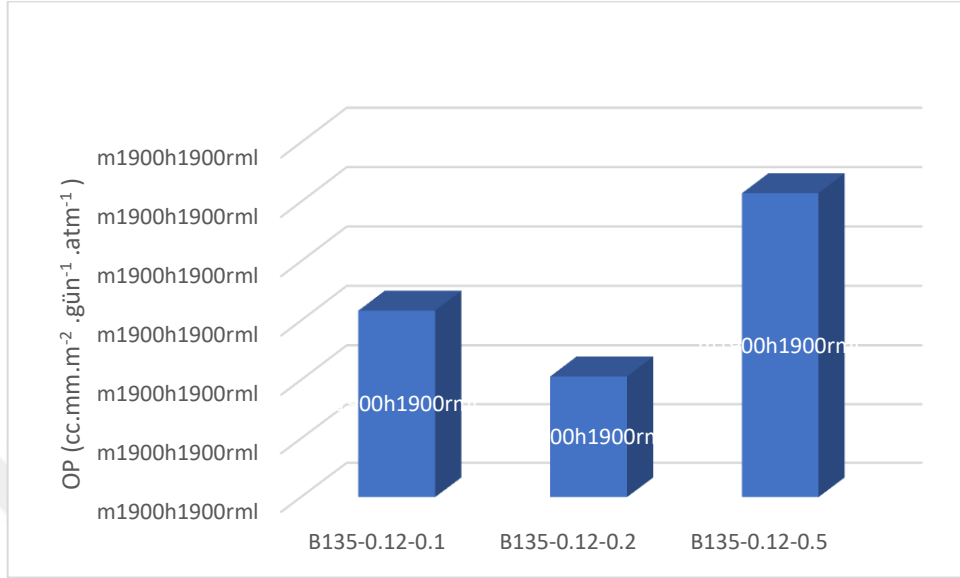
Numune Adı	PHBV	BN	Yüzde BN	Kalınlık	OTR	OP	Yüzde Düşüş (%)
PHBV	Admajoris	-	-	0.793	1.7	1.34810	-
	ENMAT	-	-	0.785	1.71	1.34235	-
B60-(2.5)	Admajoris (1. Lot)	Bortek	%1	0.79	1.6	1.26400	6.238
B60-(0.1)	Admajoris (1. Lot)	Bortek	%1	0.793	1.52	1.20536	10.588
B-Piren	Admajoris (1. Lot)	Bortek	%0.5	0.781	1.76	1.37456	Etki Yok
G-NMP-65	Admajoris (1. Lot)	Starck	%0.2	0.77	1.58	1.2166	9.754
G-NMP-25	ENMAT	Starck	%0.2	0.748	1.74	1.30152	3.042
G-EXF	Admajoris (1. Lot)	Starck	%1	0.793	1.77	1.40361	Etki Yok
P-EXF	Admajoris (1. Lot)	PHPP325B	%1	0.841	1.6	1.34560	0.185
B15-MK(%50)	Admajoris (1. Lot)	Bortek	%1	0.766	1.54	1.1796	10.71
P15-MK(%50)	Admajoris (1. Lot)	PHPP325B	% 0.2	0.785	1.55	1.21675	9.743



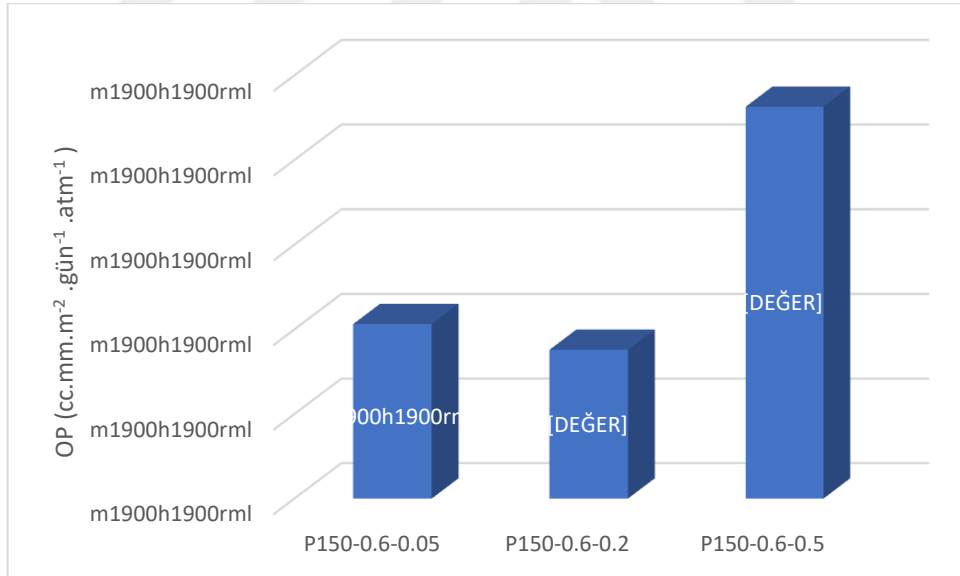
Çizelge 7.13 Nanokompozitlerin oksijen geçirgenlik sonuçları (devamı)

<b>P15-MK(%50)</b>	<b>Admajoris (1. Lot)</b>	<b>PHPP325B</b>	<b>%1</b>	<b>0.8</b>	<b>1.27</b>	<b>1.01600</b>	<b>24.635</b>
<b>P30-MK(%80)</b>	Admajoris (1. Lot)	PHPP325B	%1	0.778	1.47	1.14366	15.165
<b>P15-MK(%50)</b>	Admajoris (2. Lot)	PHPP325B	%0.2	0.79	1.54	1.21660	9.754
<b>B135-0.12</b>	Admajoris (2. Lot)	Bortek	%0.1	0.68	1.63	1.10840	17.781
	Admajoris (2. Lot)	Bortek	%0.2	0.78	1.35	1.05300	21.890
	Admajoris (2. Lot)	Bortek	%0.5	0.784	1.54	1.20736	10.440
<b>P150-0.6</b>	Admajoris (2. Lot)	PHPP325B	%0.05	0.76	1.32	1.00320	25.584
	Admajoris (2. Lot)	PHPP325B	%0.2	0.76	1.3	0.98800	26.712
	Admajoris (2. Lot)	PHPP325B	%0.5	0.73	1.55	1.13150	16.067
<b>P195-1.5</b>	Admajoris (2. Lot)	PHPP325B	%0.5	0.75	1.4	1.0500	22.113
<b>P195-0.6</b>	Admajoris (2. Lot)	PHPP325B	%0.5	0.69	1.4	0.9666	28.299
<b>P195-0.6</b>	Admajoris (2. Lot)	PHPP325B	%1	0.75	1.5	1.1324	15.993

B135-0.12 ve P150-0.6 BN'leri için farklı yüzdelerle oluşturulan nanokompozitlerde görülen OP değişimi Şekil 7.53 ve Şekil 7.54'de gösterilmiştir. Her iki seri de de en düşük OP %0.2'lik kompozitler de görülmüştür.



Şekil 7.53 B135-0.12 nano kompozitlerinin OP değişimi



Şekil 7.54 P150-0.6 nano kompozitlerinin OP değişimi

#### 7.4 PHBV-BN Kompozitlerinin Mekanik Analiz Sonuçları

Bölüm 6.1’de anlatılan çeşitli yüzey geliştirme metotlarıyla elde edilen B135-0.12, P150-0.6 ve P195-1.6 tozlarının eriyik harmanlama yöntemiyle PHBV ile karıştırılmasıyla farklı yüzdelerde elde edilen nanokompozitlere 2 kN kapasiteli Devotrans 161070 CKS GP cihazında çekme testi yapılmış sonuçlar Çizelge 7.14’de verilmiştir.

Çizelge 7.14 Nanokompozitlerin mekanik analiz sonuçları

Numune	Maksimum Kuvvet (N)	Maksimum Kopma Uzaması (mm)	Kopma Uzaması (%)	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	Young Modülü (MPa)
PHBV (ENMAT)	403.94±21.20	1.21±0.20	2.01±0.34	36.99±2.07	2999.12±101.63
B135-0.12 % 0.2 (ENMAT)	430.29±136.48	1.31±0.38	2.18±0.64	38.85±12.27	3059.69±195.86
PHBV (Admajoris 2. Lot)	398.96±11.25	1.36±0.06	2.28±0.11	36.67±0.92	2886.92±98.19
B135-0.12 % 0.2 (Admajoris 2. Lot)	405.82±7.32	1.30±0.09	2.17±0.15	36.54±1.30	2870.2±209.75
P150-0.6 %0.05 (Admajoris 2. Lot)	425.59±8.85	1.35±0.12	2.25±0.20	36.87±0.67	2910.81±99.91

Çizelge 7.14 Nanokompozitlerin mekanik analiz sonuçları (devamı)

P150-0.6 %0.5 (Admajoris 2. Lot)	410.19±12.81	1.25±0.08	2.09±0.13	36.61±1.05	2889.81±143.2
P195-0.6 %0.2 (Admajoris 2. Lot)	410.14±12.81	1.17±0.13	1.96±0.22	36.8±0.98	2981.03±191.4
P195-0.6 %1 (Admajoris 2. Lot)	393.68±23.56	1.29±0.17	2.16±0.29	36.29±1.66	2902.41±126.02
P195-0.6 %2 (Admajoris 2. Lot)	383.5±23.88	1.05±0.11	1.76±0.18	34.31±1.92	2988.37±82.52

B135-0.12 tozunun en yüksek oksijen geçirgenliği gösteren numunesi %0.2 olarak bölüm 7.2 Çizelge 7.13’de gösterilmiştir. Bu kompozitin mekanik özelliklerinin incelenmesi amacıyla çekme deneyi yapılmış sonuçlar incelendiğinde kompozitin maksimum kuvvetinde çok az bir artış görülse de diğer özelliklerinde bir değişim görülmemiştir.

PHPP325B BN’nin 30 dk ultrasonikasyon ardından 0.6 gram silan ile silanizasyonu ile üretilen P150-0.6 tozu ile hazırlanan farklı yüzdelerde ki kompozitlerin çekme deneyi sonuçları incelendiğinde maksimum kuvvetin genel olarak kompozitlerde arttığı görülmüştür, en yüksek değer %0.05 BN içeren kompozitte bulunmuştur. Ancak kompozitler içinde ki BN yüzdesi arttıkça maksimum kuvvet ve Young modülü değerleri düşmüştür. Bu durum yüzde BN miktarı artıkça BN’nin kompozitin içinde aglomere olduğunu göstermiştir.

PHPP325B BN’nin 75 dk ultrasonikasyon ardından 0.6 gram silan ile silanizasyonu ile üretilen P195-0.6 tozu ile hazırlanan farklı yüzdelerde ki kompozitlerin çekme deneyi sonuçları incelendiğinde ise %0.2 BN içeren kompozitte maksimum kuvvet ve Young modülü değerlerinde artış bulunmuştur.

%0.2'nin üzerinde BN içeren kompozitlerde ise yüzde arttıkça maksimum kuvvet de görülen iyileşme miktarının azaldığı Young modülünün ise değişmediği görülmüştür. Bu durum yüzde BN miktarı arttıkça BN'nin kompozitin içinde aglomere olduğunu göstermiştir.

Numunelerin mekanik özellikleri genel olarak incelendiğinde kompozitlerde ki kopma uzaması ve Young modülü değerleri incelendiğinde bu değerlerin genellikle düştüğü görülmüştür. Maksimum çekme dayanımı üzerine ise BN'nin bir etkisi olmadığı sonucu ortaya çıkmıştır, katkısız PHBV'de bu değer 36.7 MPa iken kompozitlerde bu değer nanokompozitlerde 34.3-36.8 aralığında değişmiştir. Bu sonuçlar BN'nin kompozitlerin maksimum kuvvet ve Young modülü değerleri üzerinde olumlu etki gösterdiğini ancak BN katkısının matris içerisindeki miktarının artışı ile homojen dağılamama yüzünden bu etkinin azaldığı görülmüştür.

### 7.5 PHBV-BN Kompozitlerinin XRD Sonuçları

Çalışmada Admajoris firmasından temin edilen iki lot PHBV ve Enmat firmasından temin edilen PHBV kullanılmıştır. Alınan polimerlerin kristalinite kontrolü ve hazırlanan nanokompozitlerin pres koşullarının polimerin kristalinitesine etkisinin incelenmesi amacıyla xrd analizleri yapılmıştır. Çalışmada iki farklı pres koşulu denenmiştir.

1.Pres Koşulu: 155°C 40-60-80 bar 60-30-90 saniye/ 120 bar 60 saniye soğuk pres

2. Pres Koşulu: Sıcak pres 168° C'de iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiş ilk olarak polimer hamur haline getirilmiş daha sonra ikinci basımda film oluşmuştur. Soğuk pres 90 bar 60 saniye uygulanmıştır.

Birinci adım: 30-70-90 bar 5-5-5 saniye

İkinci adım: 30-70-90 bar 90-30-30 saniye

XRD analizi yapılan numuneler Çizelge 7.15'de açıklanmıştır. Analiz sonuçları Ek C'de verilmiştir.

Çizelge 7.15 XRD analizi yapılan numuneler

Numune Kodu	Hazırlanış Koşulu
B	Admajoris (1.Lot) 2.pres koşulu (Film)
A1	Admajoris (2.lot) Pres Öncesi (Granül)
E1	Enmat Pres Öncesi (Granül)

Çizelge 7.15 XRD analizi yapılan numuneler (devamı)

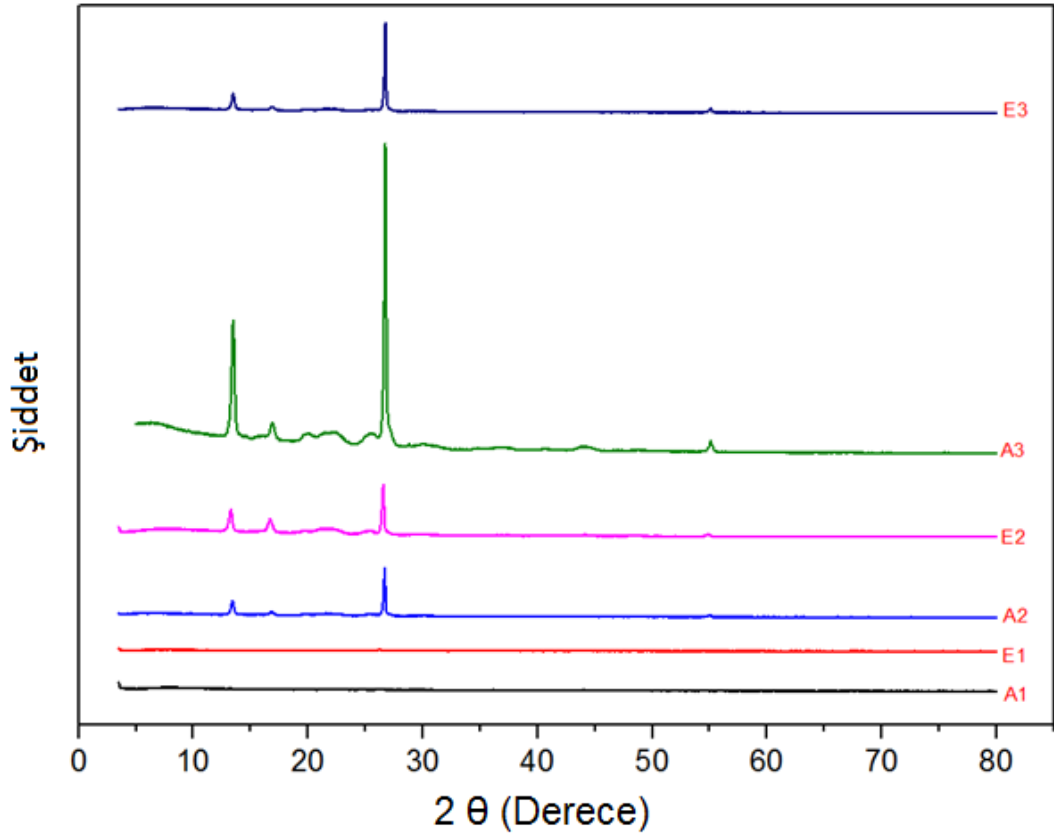
<b>A2</b>	<b>Admajoris (2.lot) 1. Pres Koşulu (Film)</b>
<b>E2</b>	Enmat 1. Pres Koşulu (Film)
<b>A3</b>	Admajoris (2.lot) 2. Pres Koşulu (Film)
<b>E3</b>	Enmat 2. Pres Koşulu (Film)
<b>EP</b>	Enmat Pellet

PHBV'nin literatürden bulunan XRD pikleri Çizelge 7.16'da gösterilmiştir.

Admajorisden temin edilen 2. Lot PHBV ve Enmat için ekstrüzyon aşamasından sonra elde edilen granül ile 1. ve 2. Pres koşullarında ki kompozitlerin kristalinite farkları incelenmiş XRD analizi sonucu alınan veriler Şekil 7.55'de grafik halinde karşılaştırılmıştır. Grafik incelendiğinde her iki polimer de ekstrüzyon sonrası elde edilen granüllerde (A1 ve E1) Çizelge 7.16 ve Çizelge 7.19'da da görüldüğü gibi PHBV'nin en kristalin piki olan (020) görülmemiştir.

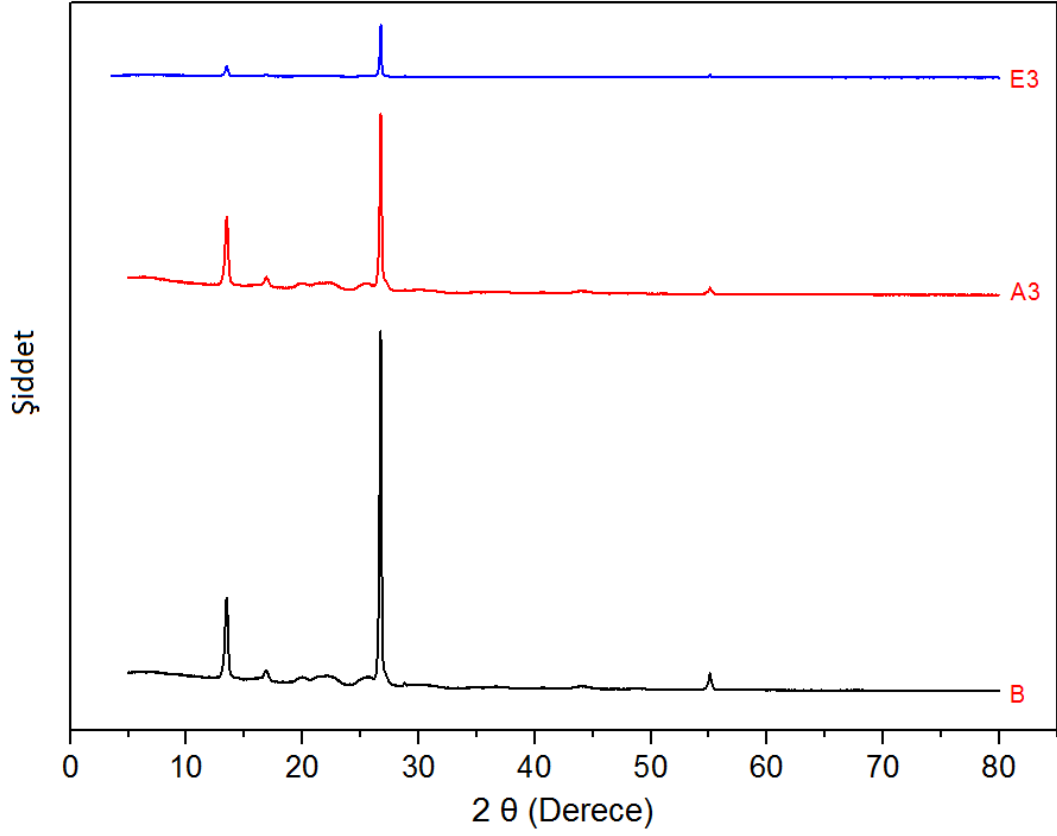
Şekil 7.55 1. Pres koşuluyla hazırlanan nanokompozitler için incelendiğinde ise (A2 ve E2) polimerin PHBV piklerinin kristalinitesi Enmat için artarken polimerin içinde kristalizasyon ajanı olarak bulunan BN'nin görüldüğü (002) pikinin şiddetinde değişiklik görülmemiştir. Bu durum Çizelge 7.17 ve 7.20 incelendiğinde belirgin bir şekilde anlaşılır. Admajoris(2.lot) için **(020)** pikinin şiddeti 2490 iken Enmat için bu pik 4238 olarak bulunmuştur. (002) piki ise Admajoris için 7551 iken Enmat için 8100 olarak ölçülmüştür.

Şekil 7.55' de 2. Pres koşuluyla hazırlanan nanokompozitler incelendiğinde ise (A3 ve E3) Admajoris için pres koşullarının polimerin kristalinitesini arttırdığı Enmat için ise polimerin değil içindeki kristalizasyon ajanı BN'nin kristalinitesinin arttırdığı görülmüştür. Bu durum Çizelge 7.18 ve Çizelge 7.21 incelendiğinde belirgin bir şekilde anlaşılır. Admajoris(2.lot) için **(020)** pikinin şiddeti 24620 iken Enmat için bu pik 2992 olarak bulunmuştur. (002) piki ise Admajoris için 47654 iken Enmat için 13782 olarak ölçülmüştür.



Şekil 7.55 Admajoris 2. Lot ve Enmat PHBV için farklı koşullarda kristalinite değişimi

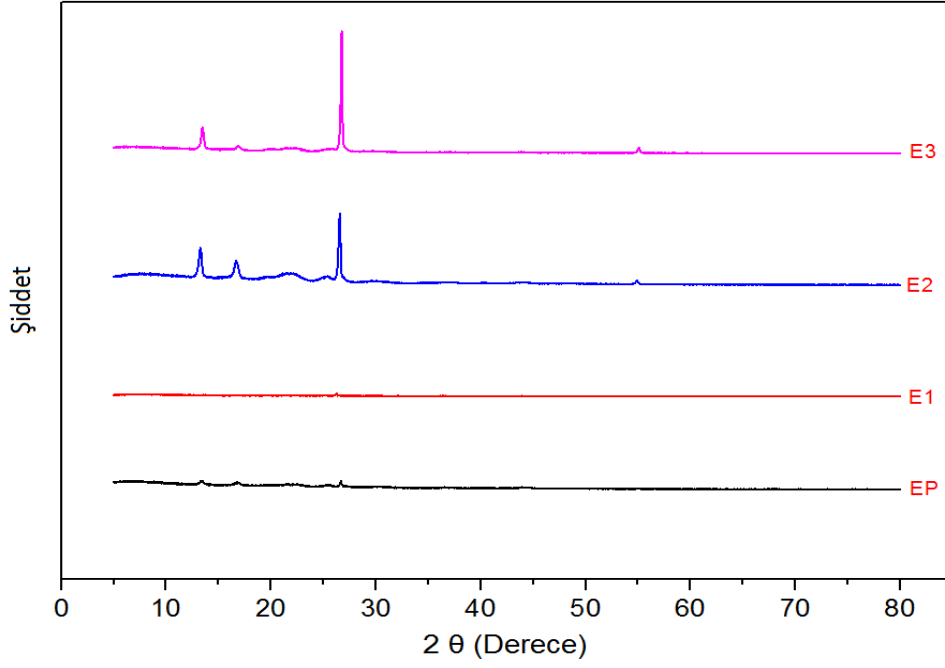
Polimer farkının gözlemlenebilmesi için de yalnızca 2. Pres koşulları altında hazırlanan Admajoris 1. Lot, Admajoris 2. Lot ve Enmat numunelerinin de XRD sonuçları Şekil 7.56'da grafik halinde karşılaştırılmıştır. Aynı pres koşulları altında basılan üç farklı polimerden Admajoris firmasından temin edilen 1.ve 2. Lot PHBV 'nin Enmata göre daha fazla kristalinite gösterdiği görülmüştür. Ancak özellikle Admajoris 1. Lot incelendiğinde polimerin kristalinitesi artarken içinde ki BN'nin kristalizasyon şiddeti çok yükselmiştir. Bu durum Çizelge 7.21'de birinci lotun **(020)** ve **(002)** piklerinin şiddetleri olarak incelendiğinde sırasıyla 24492 ve 94294 olduğu bulunmuştur.



Şekil 7.56 Aynı pres koşullarında farklı lotlarda gözlemlenen kristalinite değişimi

Kristalinite değişimlerinin tek bir lot üzerinde gösterilmesi amacıyla ise Enmat PHBV için işlemsiz pellet'den 2. Pres koşuluna kadar koşul değişiklikleri uygulanan numuneler Şekil 7.57'de grafik halinde karşılaştırılmıştır. Aynı polimere uygulanan farklı koşullar karşılaştırıldığında ekstrüzyondan sonra elde edilen granülün işlemsiz pelete göre kristalinitesinin düştüğü, 2.pres koşulunun ise BN'nin kristalinitesini 1. Koşula göre daha fazla etki ettiği görülmüştür.





Şekil 7.57 Farklı koşullarda Enmat için kristalinite grafikleri

Çizelge 7.16 Literatürden bulunan PHBV'nin XRD pikleri

2θ (Derece)	Latis Parametresi	Referans
13-14	(020)	[94], [95], [96], [97], [98]
16-17	(110)	[94], [95], [96], [97],[98]
21	(101)	[94], [96]
22-22.7	(111)	[94], [96], [97]
25.5-26	(121)	[94], [96], [97]
27-27.5	(040)	[94], [97]
30.5-30.7	(002)	[96]

### 7.5.1 (002) ve (020) Piklerinin Karşılaştırılması

Çalışmada kullanılan polimerler için iki farklı pres koşulu çalışılmış XRD analiziyle bu koşulların kristaliniteye etkisi incelenmiştir.

Bu etkinin incelenmesi amacıyla PHBV'nin en şiddetli piki olan (020) ve polimerin üretimi sırasında kullanılan BN'nin en şiddetli piki olan (002) şiddetleri Çizelge 7.17'de karşılaştırılmıştır. Çizelge incelendiğinde Admajoris PHBV için 002 ve 020 piklerinin oranının en düşük 2. Pres koşulunda olduğu, Enmat için ise 1. Pres koşulunda olduğu görülmüş nanokompozitlerin hazırlanması için bu koşullar pres şartı olarak belirlenmiştir.

Çizelge 7.17 (002/020) Pik Şiddetlerinin Oranı

Polimer	(002) Pikinin Şiddeti	(020) Pikinin Şiddeti	(002/020) Pik Şiddetlerinin Oranı
<b>B</b> Admajoris (1.Lot) 2.pres koşulu (Film)	94249	24492.25	3.8481
<b>A2</b> Admajoris (2.lot) 1. Pres Koşulu (Film)	7551.61	2490.1	3.0326
<b>A3</b> Admajoris (2.lot) 2. Pres Koşulu (Film)	47654.89	20620.96	<b>2.3109</b>
<b>E2</b> Enmat 1. Pres Koşulu (Film)	8100	4238.01	1.9112
<b>E3</b> Enmat 2. Pres Koşulu (Film)	13782.76	2992.09	4.6061

### 7.5.2 BN ile Hazırlanan Nanokompozitlerin XRD Analizi

BN'nin literatürden bulunan XRD pikleri Çizelge 7.18'de gösterilmiştir.

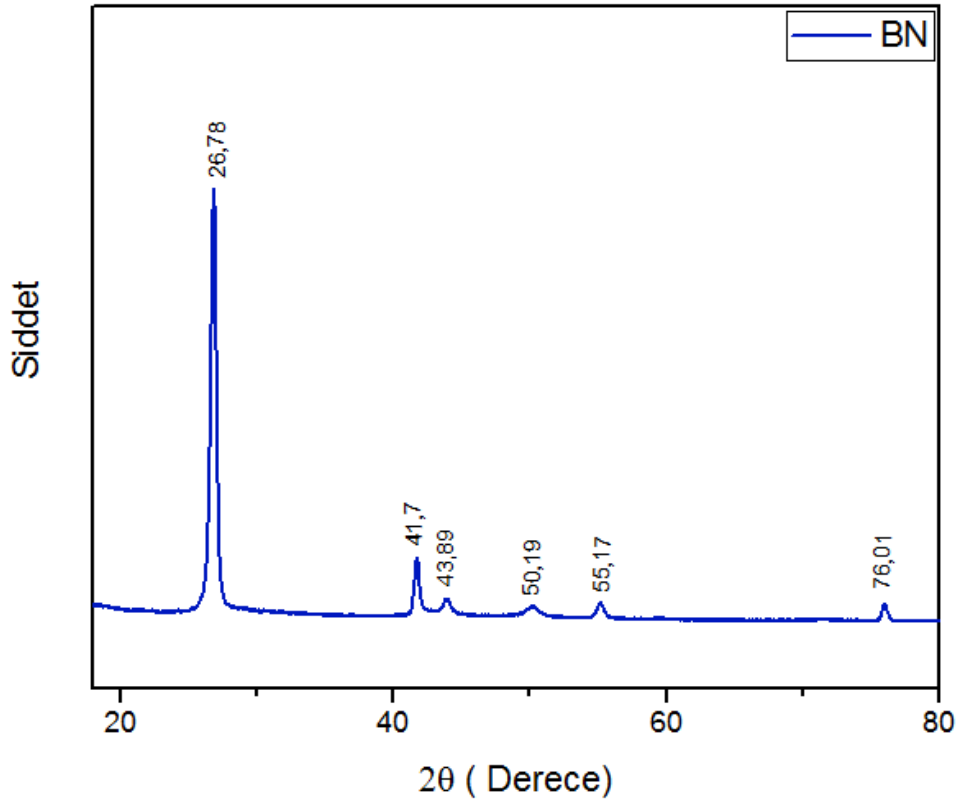
Çizelge 7.18 BN XRD pikleri

2θ (Derece)	Latis Parametresi	Referans
26-26.8	(002)	[99], [100], [101]
41-41.8	(100)	[99], [100], [101]
43.7-43.9	(101)	[99], [100]
50-50.25	(102)	[99], [100]
54-55.2	(004)	[99], [100], [101]
76-76.2	(110)	[101]

Bortek firmasından temin edilen toz BN'e yapılan XRD analizi sonuçları Çizelge 7.19'da bor nitrürün XRD grafiği Şekil 7.58'de gösterilmiştir.

Çizelge 7.19 BORTEK firmasından temin edilen BN'ye ait XRD sonuçları

2 θ (Derece)	Şiddet	FWHM	d (°A)	Relatif Şiddet (%)	D (nm)	Alan
26,78	35278,3	0,38	3,33	100	21.49	22289
41,7	5549,1	0,36	2,16	15,73	23.62	2837
43,89	2239,9	0,62	2,06	6,35	13.81	1194
50,19	1652,5	1,05	1,81	4,68	8.35	1374
55,17	1837	0,58	1,66	5,21	15.45	1219
76,01	1812,2	0,39	1,25	5,14	25.85	945



Şekil 7.58 BORTEK Bor Nitrür XRD Grafiği

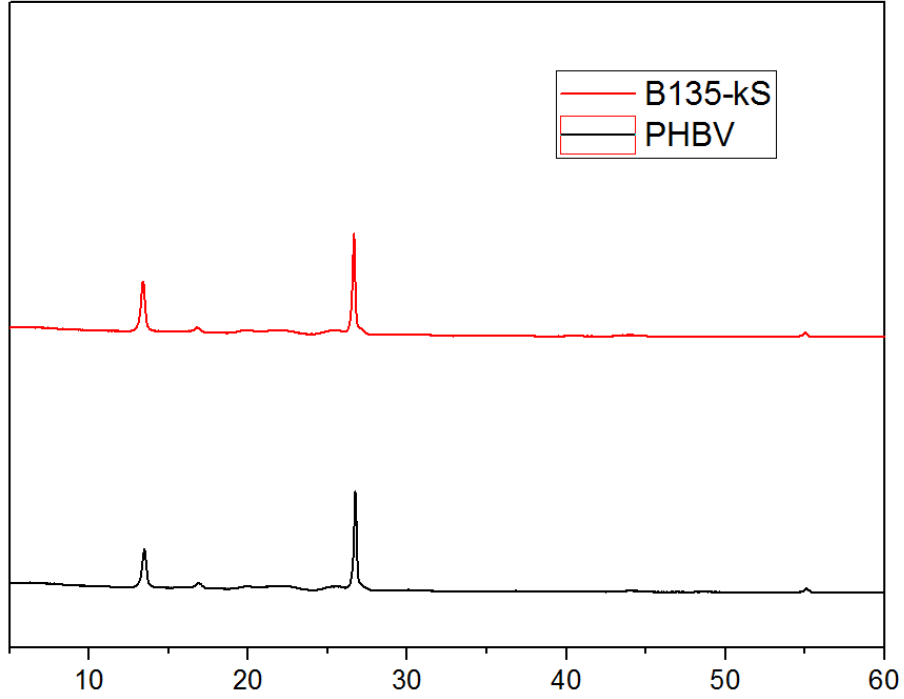
Bortek BN ile Bölüm 6.1’de açıklanan yüzey geliştirme yöntemleriyle hazırlanan B135-0.12 tozundan üretilen %0.2’lik B135-0.12 nanokompoziti için XRD sonuçları Çizelge 7.20 ve Şekil 7.59 de gösterilmiştir. Çizelge 7.20 incelendiğinde ve daha önce verilen Çizelge 7.16 (PHBV XRD Sonuçları) ile karşılaştırıldığında komozitle PHBV arasında 020 piki için herhangi bir fark görülmemiştir. Bu durum kompozitte eklenen BN’nin miktarının PHBV’nin kristalinitesini değiştirmedeği sonucunu vermiştir.

Çizelge 7.20 %0.2 B135-0.12 XRD Sonuçları

2 θ (Derece)	Şiddet	FWHM	d (°A)	Relatif Şiddet (%)	D (nm)
<b>13.402360</b>	26276.41	0.280800	6.60118	45.15	28.47514429
<b>16.789590</b>	4761	0.187200	5.27627	4.03	42.88035092
<b>19.812580</b>	3708.81	0.998400	4.47751	1.89	8.074305613
<b>25.723670</b>	3564.09	0.561600	3.46045	3.30	14.50421999

Çizelge 7.20 %0.2 B135-0.12 XRD Sonuçları (devamı)

<b>26.657940</b>	<b>48444.01</b>	<b>0.156000</b>	<b>3.34126</b>	<b>100.00</b>	<b>52.31431698</b>
<b>28.737280</b>	1738.89	0.187200	3.10405	0.79	43.79072555
<b>29.797680</b>	1780.84	0.873600	2.99595	0.70	9.406427804
<b>36.421690</b>	1246.09	0.998400	2.46484	0.45	8.373316317
<b>37.504150</b>	1102.24	0.748800	2.39615	0.41	11.19972686
<b>40.820160</b>	998.56	0.873600	2.20883	0.32	9.699098903
<b>51.064930</b>	686.44	0.748800	1.78714	0.18	11.75301359
<b>55.030030</b>	2401	0.156000	1.66738	4.36	57.39731884

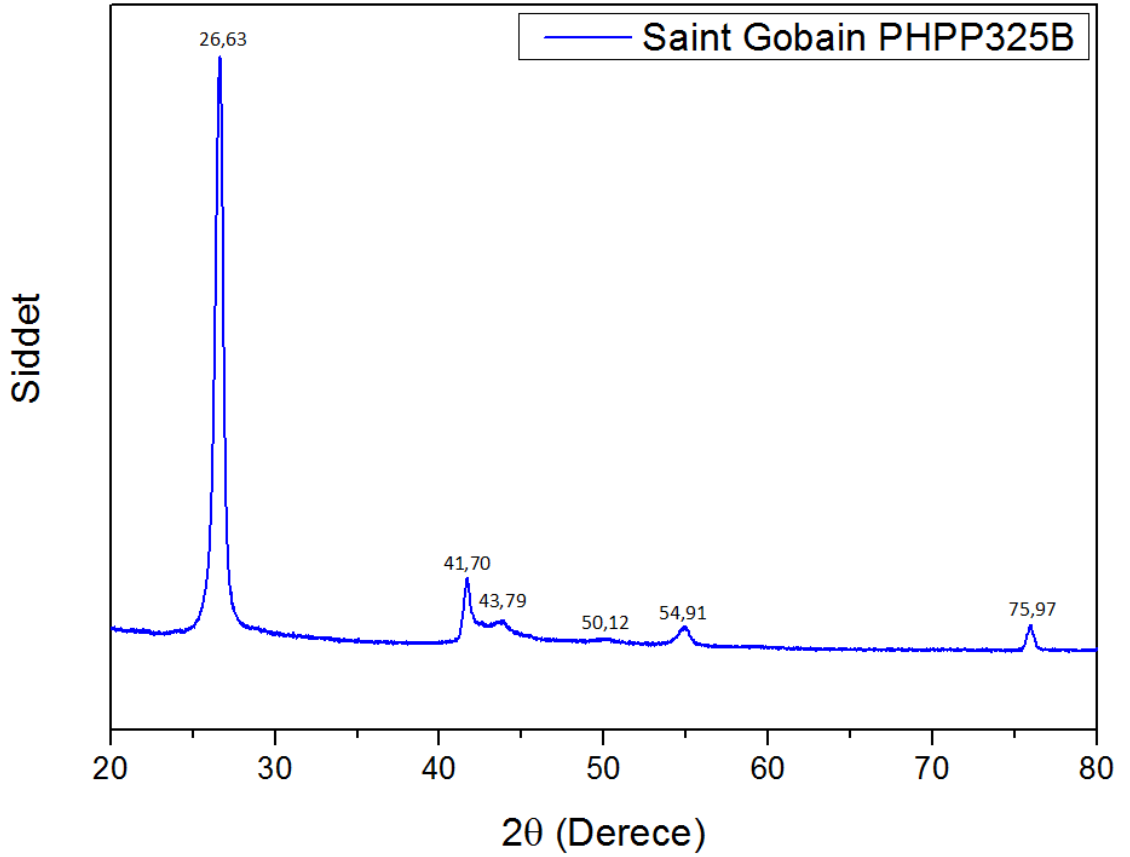


Şekil 7.59 B135-0.12 tozuyla hazırlanan %0.2'lik kompozitin PHBV ile XRD grafiği

Saint Gobain firması tarafından temin edilen PHPP325B için Xrd sonuçları Çizelge 7.21'de verilmiştir.

Çizelge 7.21 PHPP325B XRD sonuçları

PHPP352B BN						
2 $\theta$ (Derece)	Şiddet	FWHM	d ( $^{\circ}$ A)	Relatif Şiddet (%)	D (nm)	Alan
26,63	17506,1	0,49	3,33	100	16,59	13760
41,70	2394,3	0,50	2,15	13,67	16,77	1394
43,79	1118,4	1,01	2,05	6,38	8,35	496
50,12	637,9	1,44	1,80	3,64	5,97	232
54,91	947,1	0,97	1,65	5,41	9,01	922
75,97	1018,4	0,58	1,23	5,81	16,55	797



Şekil 7.60 PHPP325B Bor Nitrür XRD Grafiği

## 7.6 BN Tozlarının SEM Sonuçları

Çalışmada BN parçacıklarının boyut analizini incelemek amacıyla SEM analizleri yapılmıştır. Farklı boyutlarda farklı firmalardan temin edilen üç farklı bor nitrür çeşitli yüzey geliştirme yöntemlerine maruz kalmış, yöntemlerin sonunda partiküller de gözlemlenen boyut değişimi işlemsiz halleriyle karşılaştırılmıştır. Boyut okumaları sonucu elde edilen partiküllerin boy, en ve kalınlık değerleri Çizelge 7.22’de verilmiştir.

Çizelge 7.22 BN partiküllerinin SEM analizi sonuçları

Numune	Boy (nm)	En (nm)	Kalınlık (nm)
İşlemsiz Bortek	225.00±108.93	177.22±83.95	61.61±25.77
İşlemsiz PHPP325B	2445.88±1507.63	1484.73±853.83	48.47±36.59
İşlemsiz Grade A01	3273.11±3011.70	1682.41±1695.70	99.63±80.84
P-EXF 2 (1500 rpm)	217.11±101.21	143.52±69.34	35.58±6.85
P-EXF 3 (3000 rpm)	224.47±104.32	146.83±65.87	34.25±9.65
G-EXF 2 (1500 rpm)	386.85±243.97	237.03±120.06	46.59±16.80
G-EXF 3 (3000 rpm)	456.15±388.50	315.49±245.47	32.53±11.06
B15-MK(%50)	154.60±54.28	98.01±33.89	29.82±6.41
P15-MK(%50)	219.35±78.975	139.27±70.61	36.64±10.46
P15-MK(%80)	201.25±115.1	135.75±64.44	31.39±7.64
(G-NMP-25) 700 rpm	721.60±396.70	479.51±273.23	69.88±33.08
(G-NMP-25) 500 rpm	1094.29±713.37	807.54±460.85	39.53±13.66

Çizelge 7.22 BN partiküllerinin SEM analizi sonuçları (devamı)

<b>B135-0.12</b>	<b>142.24±58.26</b>	<b>107.345±45.85</b>	<b>27.38±10.58</b>
<b>P30 US Sonrası Üst</b>	292.56±133.43	164.08±74.86	24.04±10.98
<b>P150-0.6</b>	301.97±156.55	181.16±85.72	25.82±8.71
<b>P195-0.6</b>	183.61±86.41	122.30±51.95	16.46±6.02





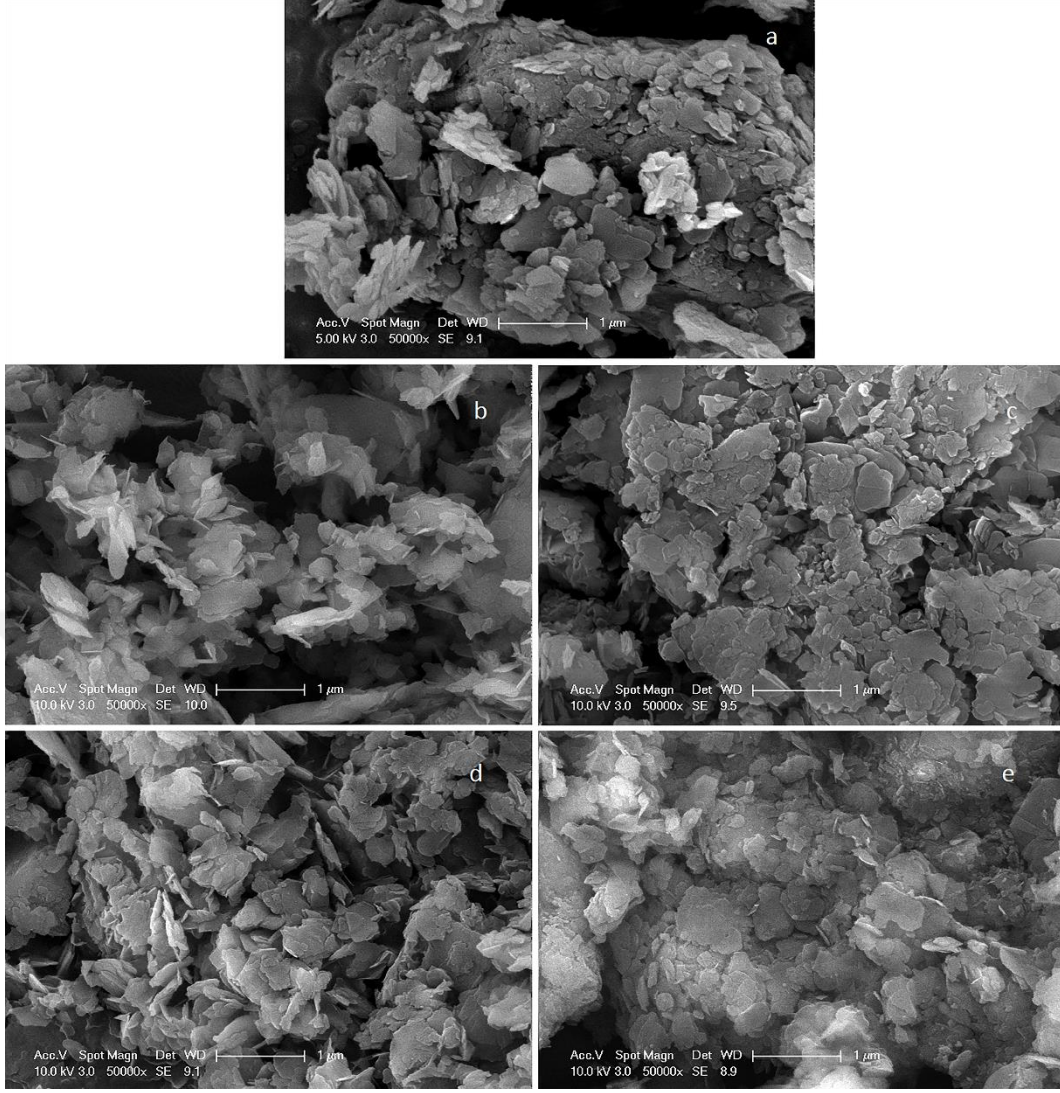
SEM analizi yapılan numuneler bölüm 6.1’de anlatılan yüzey geliştirme yöntemlerine sınıflandırılmış sonuçların bu tozlarla hazırlanan nanokompozitlerin oksijen geçirgenlik sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

#### **7.6.1 Silanlı 60 dk Us Prosedürü (B60-(2.5)-B60-(0.1)) Uygulanmış Partiküller için SEM Analizi Sonuçları**

Çalışmada Bortek firmasından temin edilen hegzagonal bor nitrürün dağılımının sağlanması için 30 dakika ultrasonikasyon yüzey geliştirme işlemi için ise 30 dk silan ile ultrasonikasyon işlemi uygulanmıştır. Çalışmada silan miktarının etkisinin incelenmesi amacıyla hem 2.5 hem de 0.1 g silan denenmiştir. 2.5 gram silanlı kompozit ve 0.1 gram silanlı kompozitlerin OTR değerleri karşılaştırıldığında yüzde oksijen geçirgenlik düşüşü 6.238 ve 10.588 olarak ölçülmüş silan miktarı artışının parçacıkta aglomerasyona sebep olabileceği nedeniyle oksijen geçirgenliğinde olumsuz sonuca yol açtığına varılmıştır.

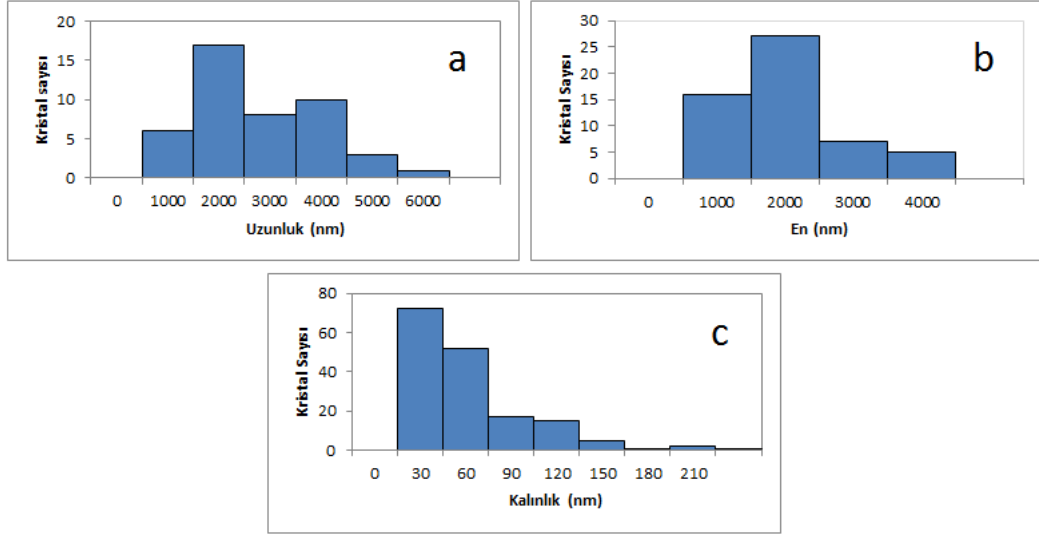
#### **7.6.2 Jelatin Eksfoliasyonu (G-EXF / P-EXF) Uygulanmış Partiküller için SEM Analizi Sonuçları**

Çalışmada St. Gobain firmasına ait PHPP325B ve H.C. Starck firmasına ait Grade A 01 bor nitrürlerinin eksfoliye edilmesi amaçlanmıştır. Prosedür sonunda 1,2,3 ve 4 olmak üzere farklı boyutta exfoliye edilmiş dört BN elde edilmiştir. İşlemsiz PHPP325B ile eksfoliyasyon işlemi sonucu elde edilen BN’lerin ortak ölçekte karşılaştırılması Şekil 7.61’de gösterilmektedir.

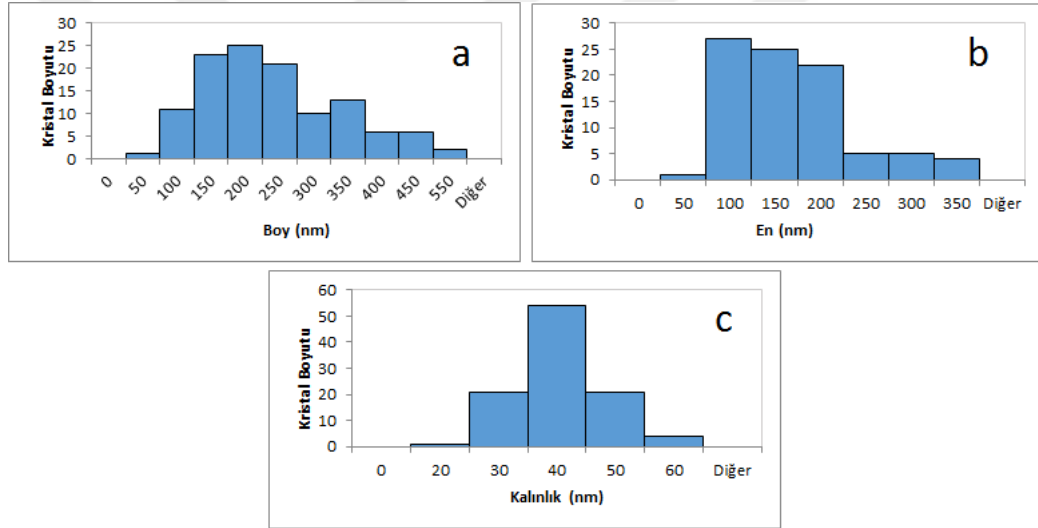


Şekil 7.61 a) İşlemsiz PHPP325B b) 1 (500 rpm) c) 2 (1500 rpm) d) 3 (3000 rpm) e) 4 (6000 rpm) SEM görüntüleri

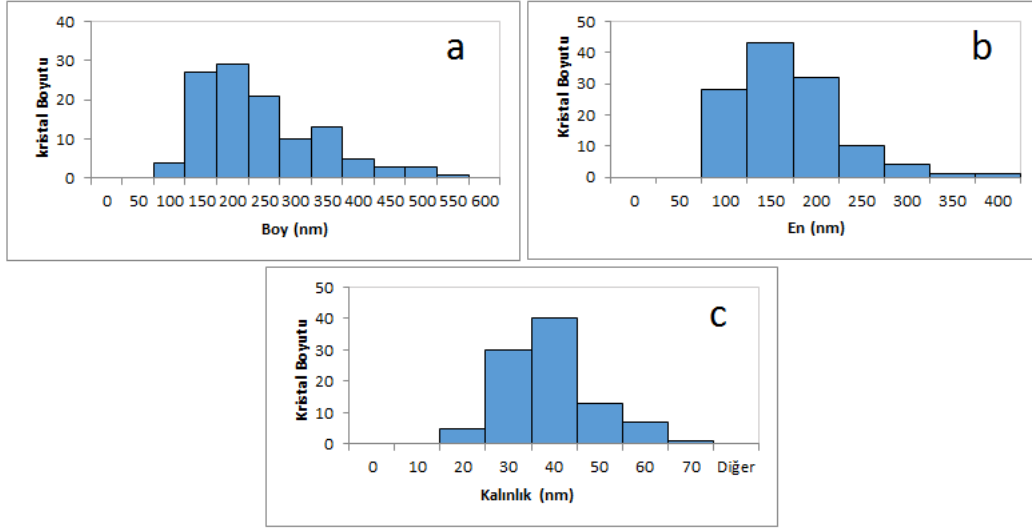
SEM görüntüleri incelendiğinde aglomerasyonun daha az olduğu 2 ve 3 partiküllerinin nanokompozit yapımında kullanılmasına karar verilmiştir. Şekil 7.62’de işlemsiz PHPP325, 7.63’de eksfoliye edilmiş 2 (1500 rpm) partiküllerinin, 7.64’de 3(3000rpm) partiküllerinin boy, en ve kalınlık histogramları verilmiştir.



Şekil 7.62 İşlemsiz PHPP325 partiküllerinin a) boy b) en ve c) kalınlık histogramları

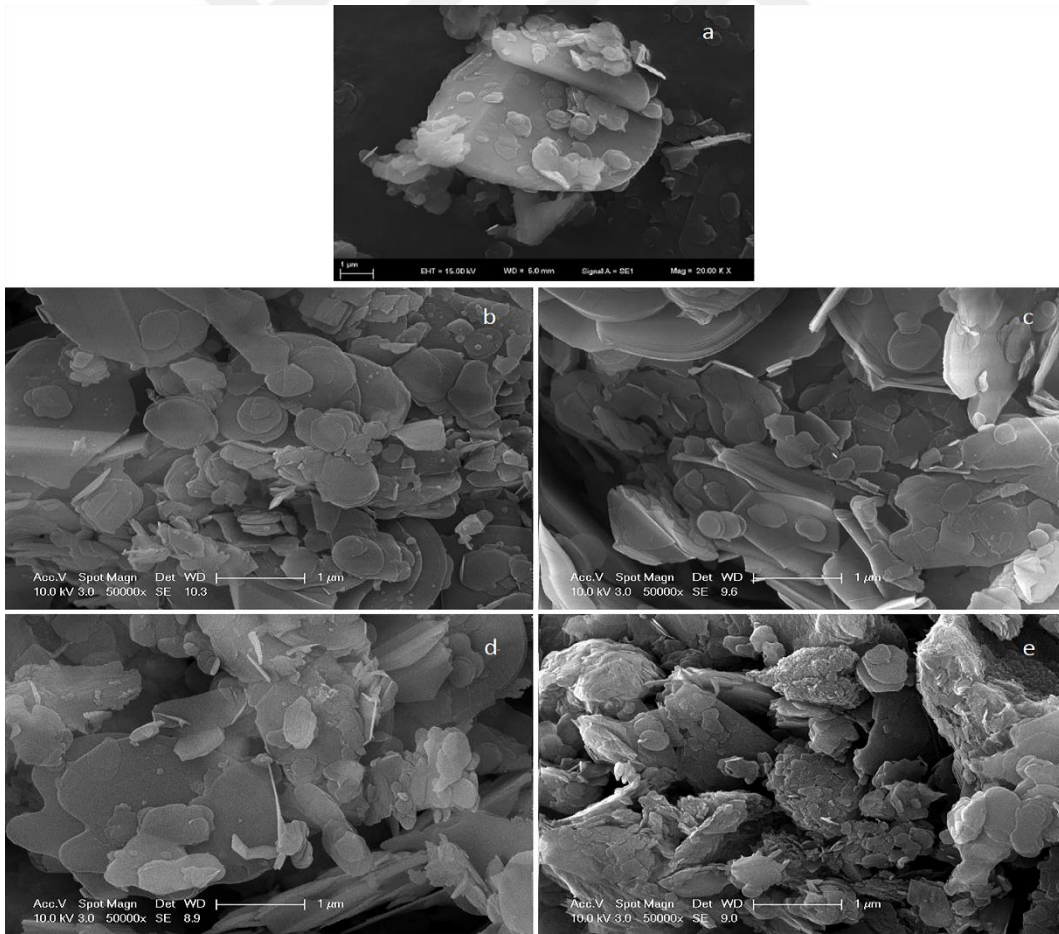


Şekil 7.63 PHPP325 eksfoliy edilmiş 2 (1500 rpm) partiküllerinin a) boy b) en ve c) kalınlık histogramları



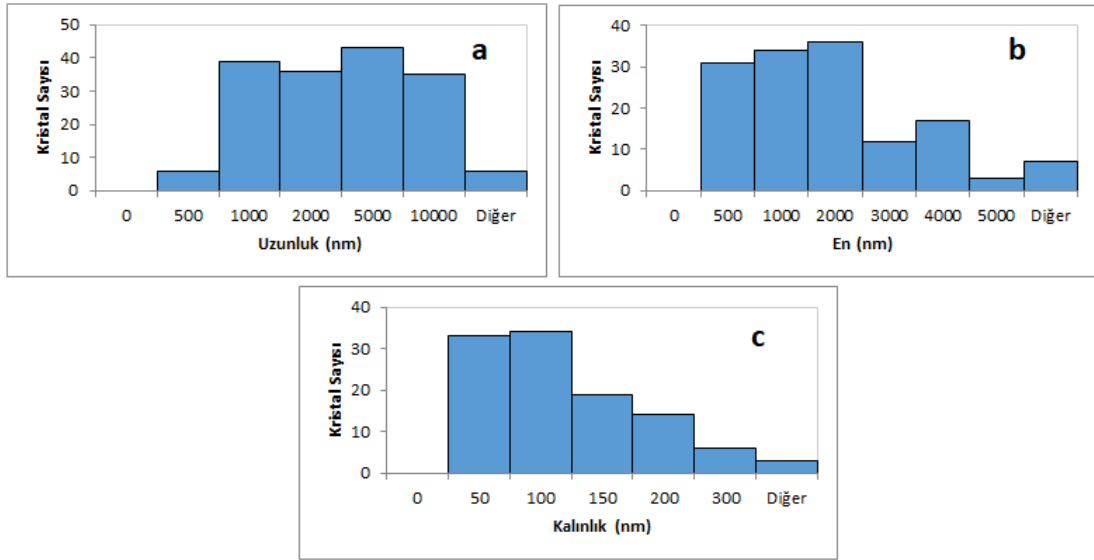
Şekil 7.64 PHPP325 eksfoliyeye edilmiş 3 (3000 rpm) partiküllerinin a) boy b) en ve c) kalınlık histogramları

İşlemsiz Grade A01 ile eksfoliyasyon işlemi sonucu elde edilen BN'lerin ortak ölçekte karşılaştırılması Şekil 7.65'de gösterilmektedir.

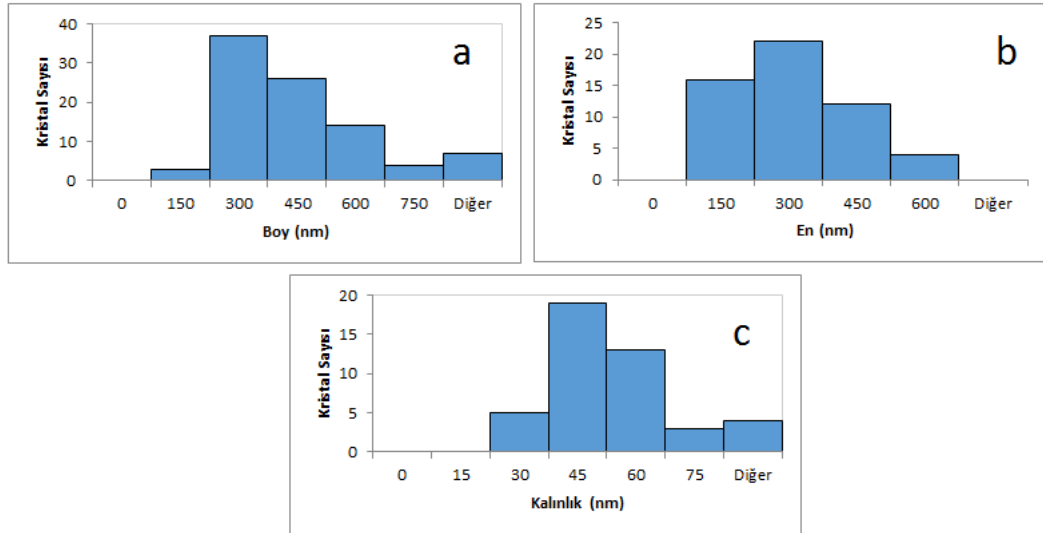


Şekil 7.65 a) İşlemsiz Grade A01 b) 1 (500 rpm) c) 2 (1500 rpm) d) 3 (3000 rpm) e) 4 (6000 rpm) SEM görüntüleri

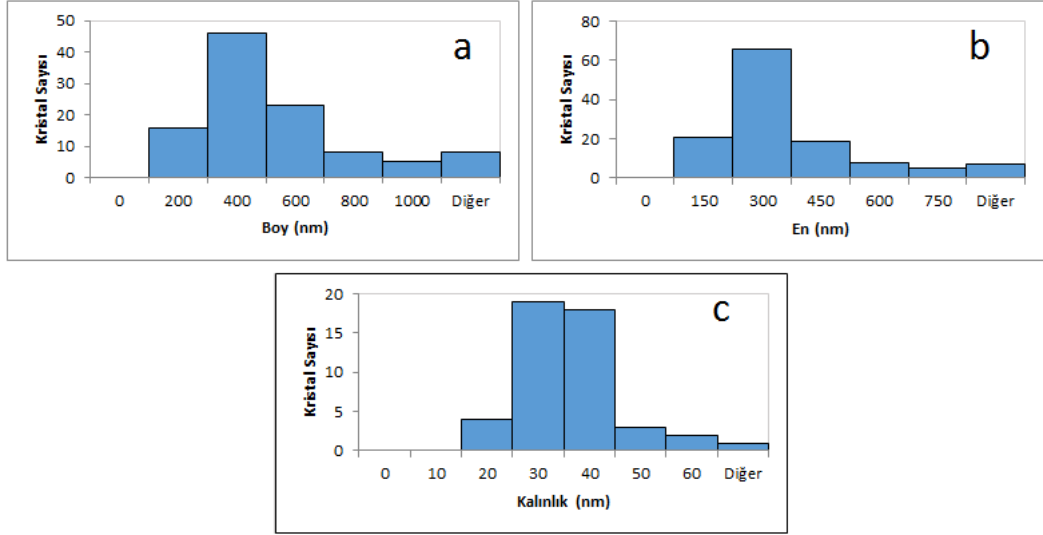
Şekil 7.66'da işlemsiz Grade A01, 7.67'de eksfoliye edilmiş 2 (1500 rpm) partiküllerinin, 7.68'de 3(3000rpm) partiküllerinin boy, en ve kalınlık histogramları verilmiştir.



Şekil 7.66 işlemsiz Grade A01 a) boy b) en ve c) kalınlık histogramları



Şekil 7.67 Grade A01 eksfoliye edilmiş 2 (1500 rpm) partiküllerinin a) boy b) en ve c) kalınlık histogramları



Şekil 7.68 Grade A01 eksfoliy edilmiş 3 (3000 rpm) partiküllerinin a) boy b) en ve c) kalınlık histogramları

2 ve 3 partiküllerinin karıştırılmasıyla hazırlanan %1'lik nanokompozite oksijen geçirgenlik analizi yapılmış PHPP325 için yüzde 0.185'lik bir iyileşme görülürken Grade A01 için etki görülmemiştir. Bu sonuçlar SEM sonuçlarını doğrulamıştır. Jelatin eksfoliyasyonu yöntemiyle hazırlanan partiküllerin eksfoliyasyonunun başarısız olduğu partiküllerde aglomerasyon olduğu yeterince dağılmadığı SEM sonuçlarıyla da doğrulanmıştır.

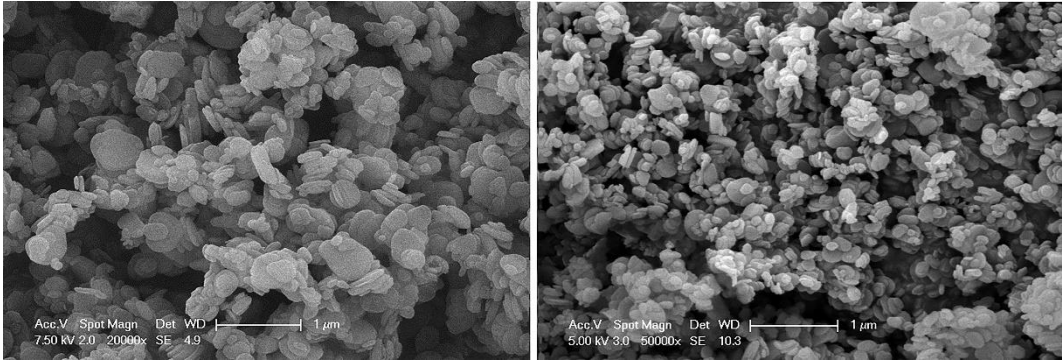
### 7.6.3 Silanlı 120 dk Manyetik Karıştırma Prosedürü (B15-MK(%50) / P15-MK(%50) / P30-MK(%80))

Çalışmada Saint Gobain firmasından temin edilen PHPP325B ve Bortek firmasından temin edilen nano hekzagonal bor nitrür kullanılmıştır. Bor nitrürün dağılımının sağlanması için 15 dakika ultrasonikasyon, yüzey geliştirme işlemi için ise 2 saat silan ile manyetik karıştırma işlemi uygulanmıştır. Çalışmada amplitüd değişiminin etkisinin incelenmesi amacıyla PHPP325B için hem %50 hem de %80 amplitüd uygulanmıştır.

Bortek için silanizasyon sonucu elde edilen partikülün (B15-MK (%50)) işlemsiz partikül ile ortak ölçekte karşılaştırılması Şekil 7.69'da verilmiştir.

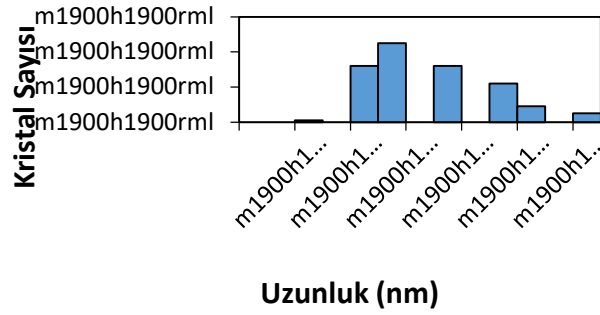
B15-MK (%50) partikülleri için %1'lik kompozit hazırlanmış ve oksijen geçirgenliği analizi yapılmış yüzde 10.71'lik bir iyileşme görülmüştür. SEM görüntüleriyle geçirgenlik sonuçları kıyaslandığında partiküllerin işlemsiz Bortek'e göre küçüldüğü ancak partiküllerin birbirinden ayrılmadığı aglomerasyonun devam ettiği görülmüştür bu sebeple SEM sonuçları ile oksijen geçirgenlik sonuçlarının uyumlu olduğu söylenebilir.



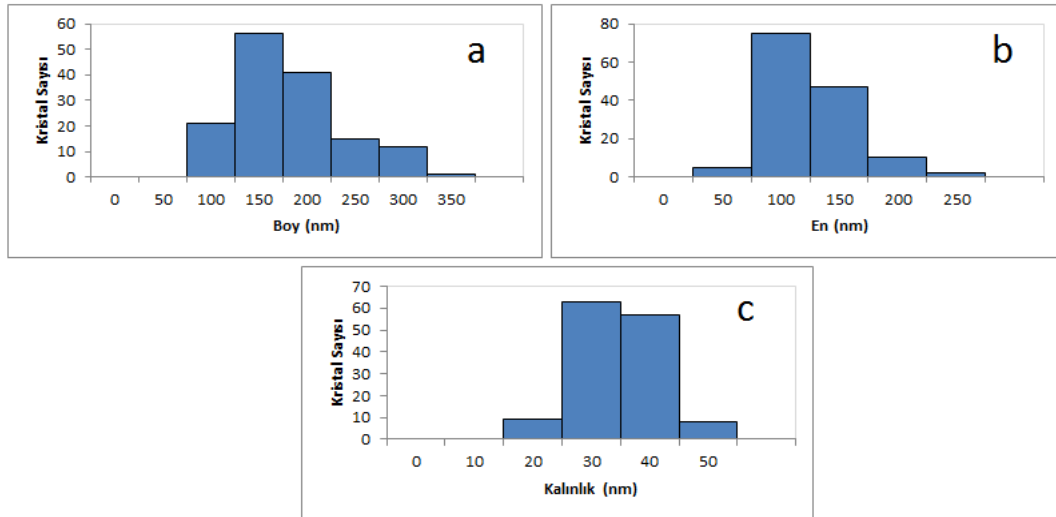


Şekil 7.69 İşlemsiz Bortek ve B15-MK (%50) tozunun SEM görüntüleri

Şekil 7.80'de işlemsiz Bortek, Şekil 7.81'de eksfoliyeye edilmiş B15-MK (%50) partiküllerinin boy, en ve kalınlık histogramları verilmiştir.



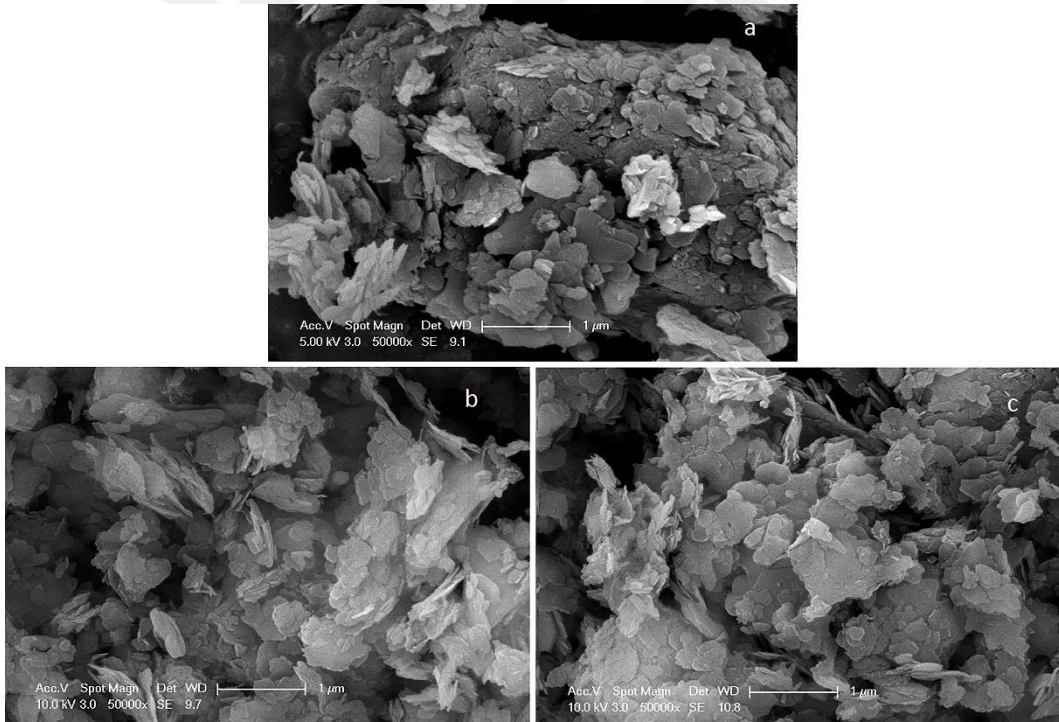
Şekil 7.80 işlemsiz Bortek partiküllerinin a) boy b) en ve c) kalınlık histogramları



Şekil 7.81 eksfoliyeye edilmiş B15-MK (%50) partiküllerinin a) boy b) en ve c) kalınlık histogramları

PHPP325B'nin hem %50 hem de %80 amplitüd uygulanarak silanlanmasıyla elde edilen partiküllerin (P15-MK (%50) / P15-MK (%80)) işlemsiz partikül ile ortak ölçekte karşılaştırılması Şekil 7.82'de verilmiştir. P15-MK (%50) partiküllerinin SEM görüntüleri ve dağılım grafikleri incelendiğinde dağılımın iyi olduğu görülmüş yüzde 0.2 ve yüzde 1'lik kompozitler için oksijen geçirgenlik analizi sonuçları sırasıyla yüzde düşüş 9.743 ve 24.635 olarak bulunmuştur. Dağılımın iyi olduğu sonucu yaklaşık yüzde 25'lik geçirgenlik düşüşüyle doğrulanmıştır.

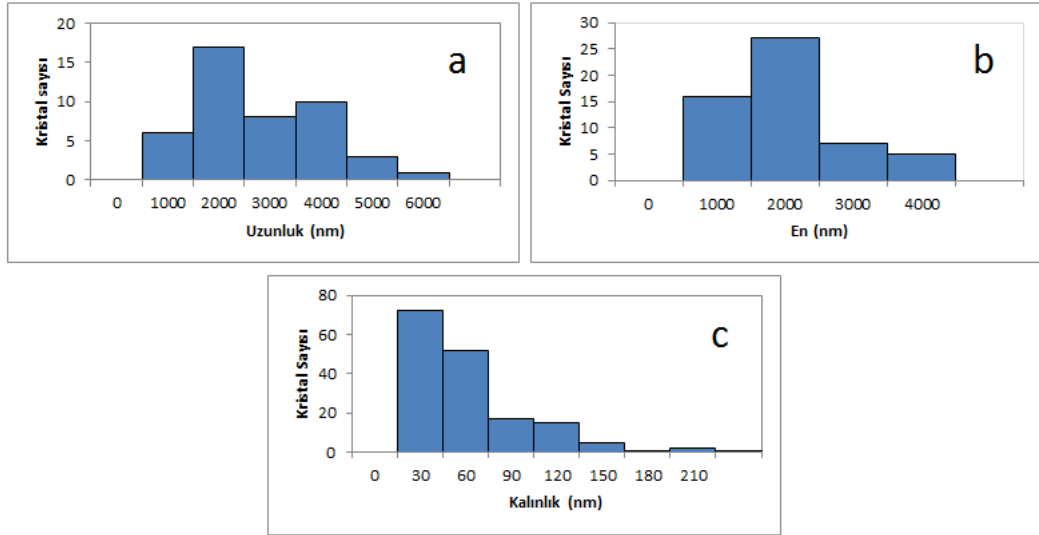
Amplitüd ve sürenin etkisinin incelenmesi ve %24'lük iyileşmenin artırılması amacıyla 30 dk %80 amplitüd kullanılarak P30-MK (%80) partikülü hazırlanmış her iki partikülün de boyut okumaları karşılaştırıldığında %50 için 219,35 nm olan boyutun %80 için 201.5 nm 'ye küçülme görüldüğü ancak partiküllerin %80 amplitüd de aglomere olduğu SEM görüntüleriyle belirlenmiştir. Bu sonuç P30-MK (%80) partikülüyle hazırlanan %1'lik nanokompozit ile de doğrulanmıştır. Hazırlanan nanokompozitin oksijen geçirgenlik düşüşü yüzde 15.165' de kalmıştır.



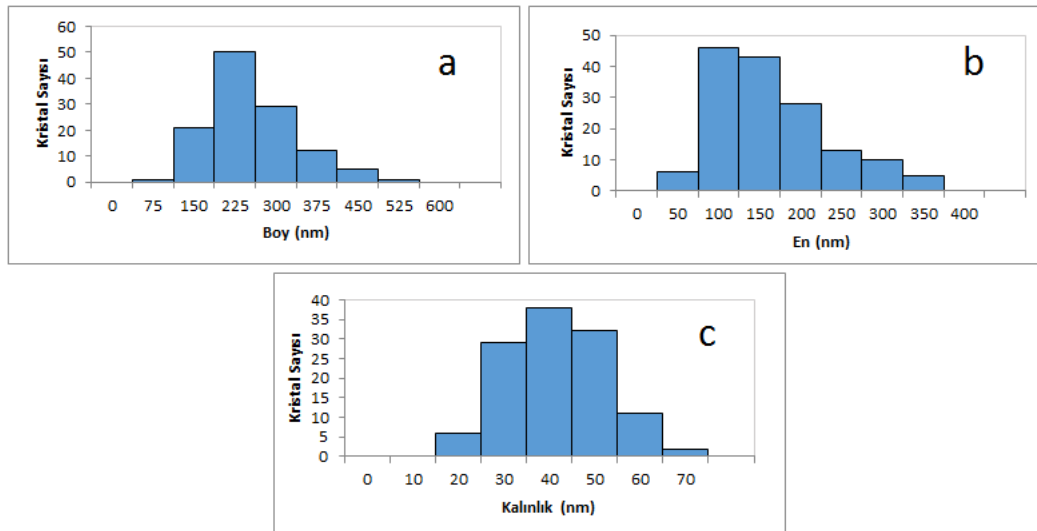
Şekil 7.82 a) İşlemsiz PHPP325B b) P15-MK (%50) c) P15-MK (%80) partiküllerinin SEM görüntüleri

Şekil 7.83'de işlemsiz PHPP325B, 7.84'de eksfoliyeye edilmiş P15-MK (%50) ve 7.85' de P30-MK (%80) partiküllerinin boy, en ve kalınlık histogramları verilmiştir.

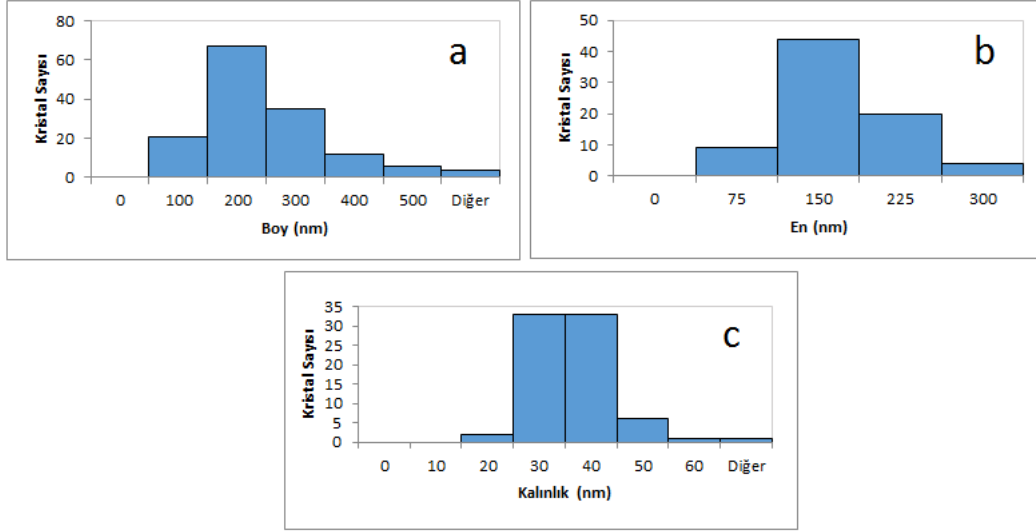




Şekil 7.83 İşlemsiz PHPP325 partiküllerinin a) boy b) en ve c) kalınlık histogramları



Şekil 7.84 Eksfoliy edilmiş P15-MK (%50) partiküllerinin a) boy b) en ve c) kalınlık histogramları

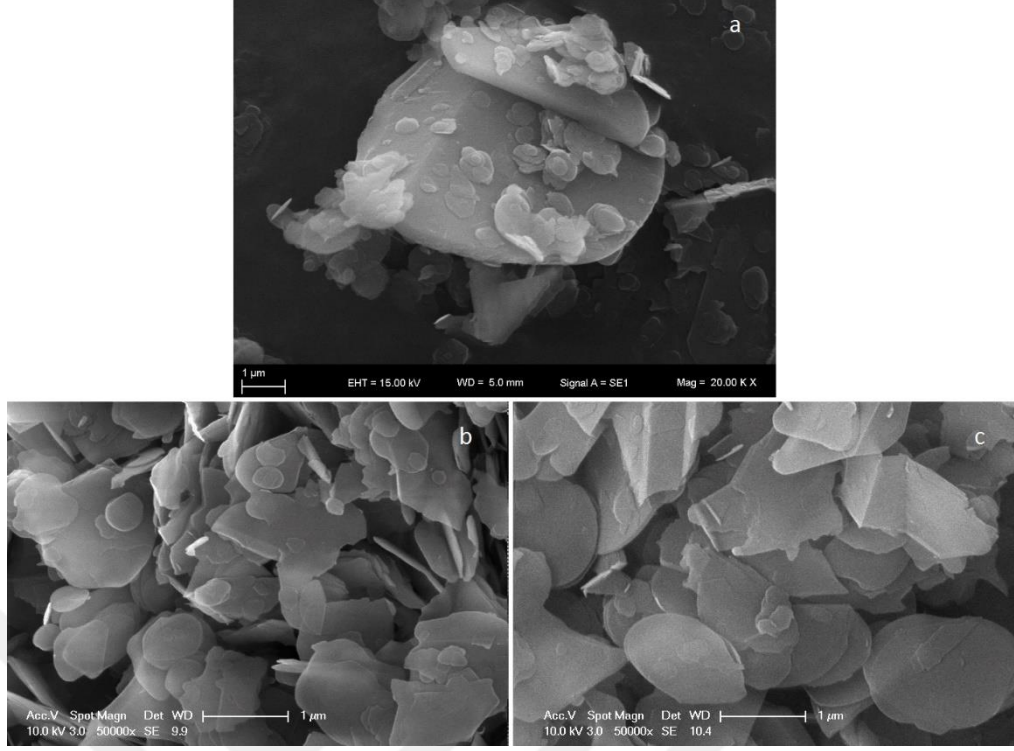


Şekil 7.85 Eksfoliye edilmiş P30-MK (%80) partiküllerinin a) boy b) en ve c) kalınlık histogramları

#### 7.6.4 NMP prosedürü (G-NMP-25)

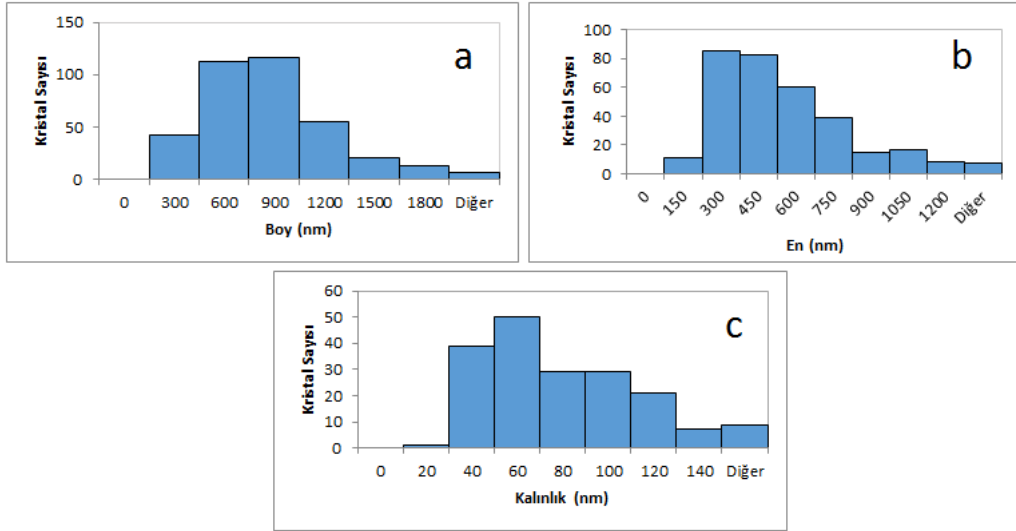
Çalışmada HC.Starck firmasından temin edilen Grade A01 bor nitrürün eksfoliye edilmesi amacıyla metil prolidin kullanılmıştır. BN'nin eksfoliye edilmesi için NMP kullanılarak 24 saat ultrasonikasyon uygulanmış sonikasyon sonucu santrifüj uygulanan çözeltinin çöken kısmı yeniden işlenirken yüzen BN'ler filtre edilerek kurutulmuştur. Şekil 7.86'da işlemsiz Grade A01 ile eksfoliyasyon sonucu elde edilen ve a (700 rpm 1. santrifüj), b (500 rpm 2. santrifüj) olarak kodlanan partiküllerin SEM görüntüleri karşılaştırılmıştır.

NMP prosedürüyle eksfoliye edilen G-NMP-25 (b) 500 rpm partikülleri kullanılarak %0.2'lik nanokompozit üretilmiş oksijen geçirgenlik analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda yalnızca yüzde 3.042'lik bir düşüş elde edilmiş bu sonuç SEM görüntülerinde de görüldüğü gibi NMP ile eksfoliyasyonun başarılı olmadığı sonucunu doğrulamıştır.

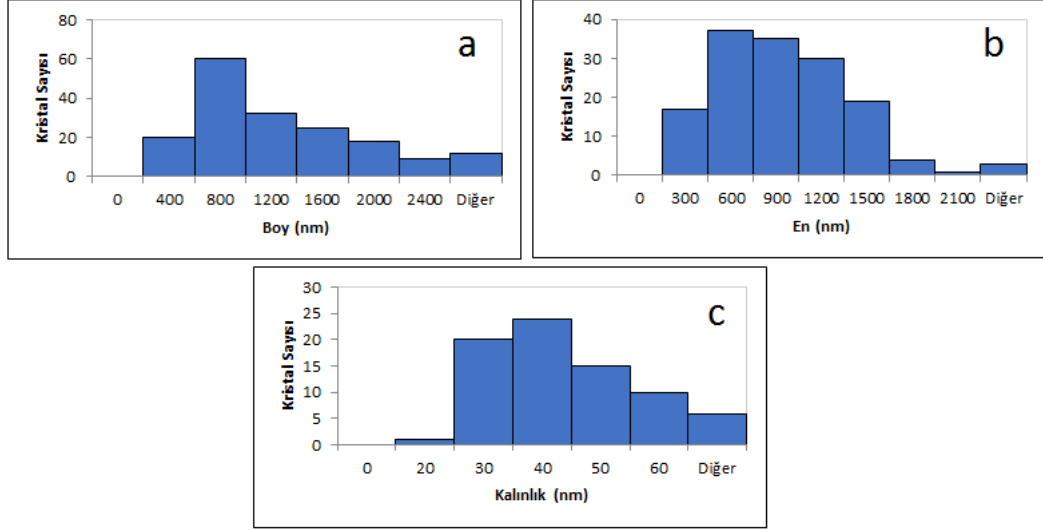


Şekil 7.86 a) İşlemsiz Grade A01 b) (G-NMP-25) 700 rpm c) (G-NMP-25) 500 rpm partiküllerinin SEM görüntüleri

Şekil 7.87’de NMP Prosedürüyle eksfoliye edilen (G-NMP-25) 700 rpm ve Şekil 7.88’de (G-NMP-25) 500 rpm partiküllerinin boy, en ve kalınlık histogramları verilmiştir.



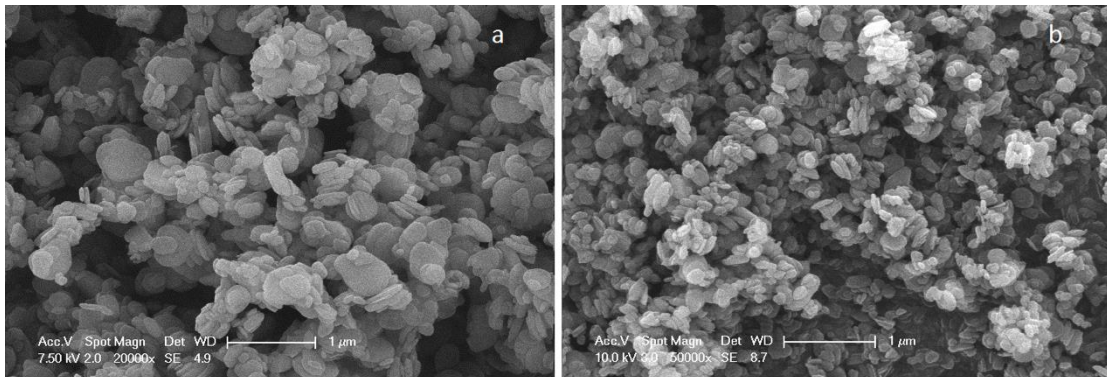
Şekil 7.87 NMP Prosedürüyle eksfoliye edilen (G-NMP-25) 700 rpm partiküllerinin a) boy b) en ve c) kalınlık histogramları



Şekil 7.88 NMP Prosedürüyle eksofolye edilen (G-NMP-25) 500 rpm partiküllerinin a) boy b) en ve c) kalınlık histogramları

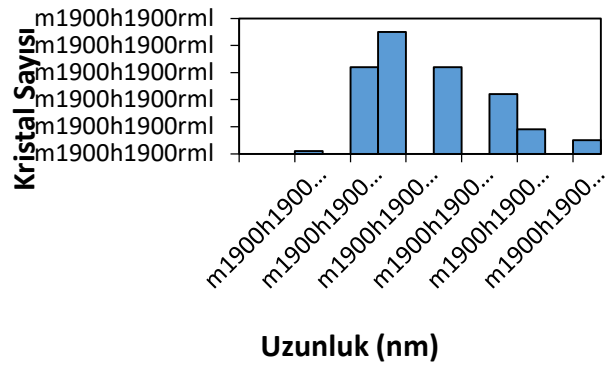
### 7.6.5 Eksofolye edilen BN'nin Silanlanmasıyla Elde Edilen Partiküllerin SEM Sonuçları

Çalışmada BN'nin eksofolye edilerek silanlanması için Bortek firmasından ve St. Gobain firmasından temin edilen BN'ler kullanılmıştır. Bortek için eksofoliyasyon prosedürüyle silanlama uygulanmış ve B135-0.12 tozu elde edilmiştir. SEM analizi yapılan partiküller için SEM görüntüleri incelendiğinde partiküllerin eksofolye olduğu ve işlemsiz Bortek'e göre 225 nm'den 142.24 nm'ye %36.78'lik bir boyut küçülmesi görülmüştür. SEM sonuçları göz önünde bulundurularak % 0.1 % 0.2 ve % 0.5'lik nanokompozitler hazırlanmış oksijen geçirgenlik analizi yapılmıştır. Oksijen geçirgenlik sonuçları sırasıyla %17.781, %21.890 ve %10.440 düşüş göstererek SEM sonuçlarını doğrulamıştır. Şekil 7.89'da işlemsiz ve silanlama sonucu elde edilen Bortek BN (B135-0.12)'nin aynı ölçekte ki SEM görüntüleri karşılaştırılmıştır.

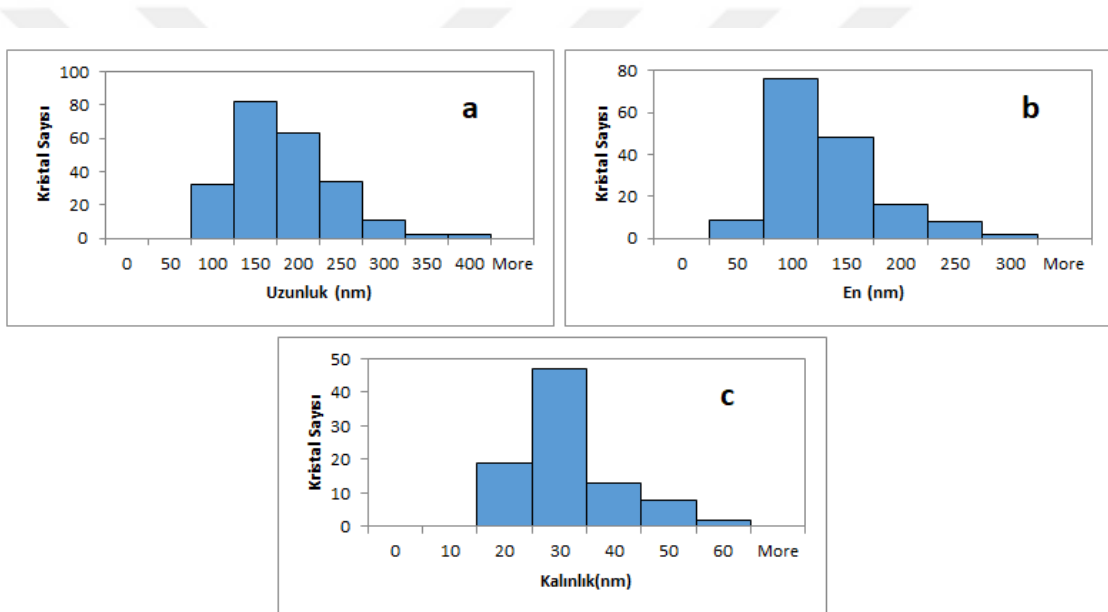


Şekil 7.89 a) işlemsiz Bortek b) (B135-0.12) partiküllerinin SEM görüntüleri

Şekil 7.90'da işlemsiz Bortek, Şekil 7.91'de eksfoliye edilerek silanlanmış (B135-0.12) partiküllerinin boy, en ve kalınlık histogramları verilmiştir.



Şekil 7.90 İşlemsiz Bortek BN partiküllerinin a) boy b) en ve c) kalınlık histogramları

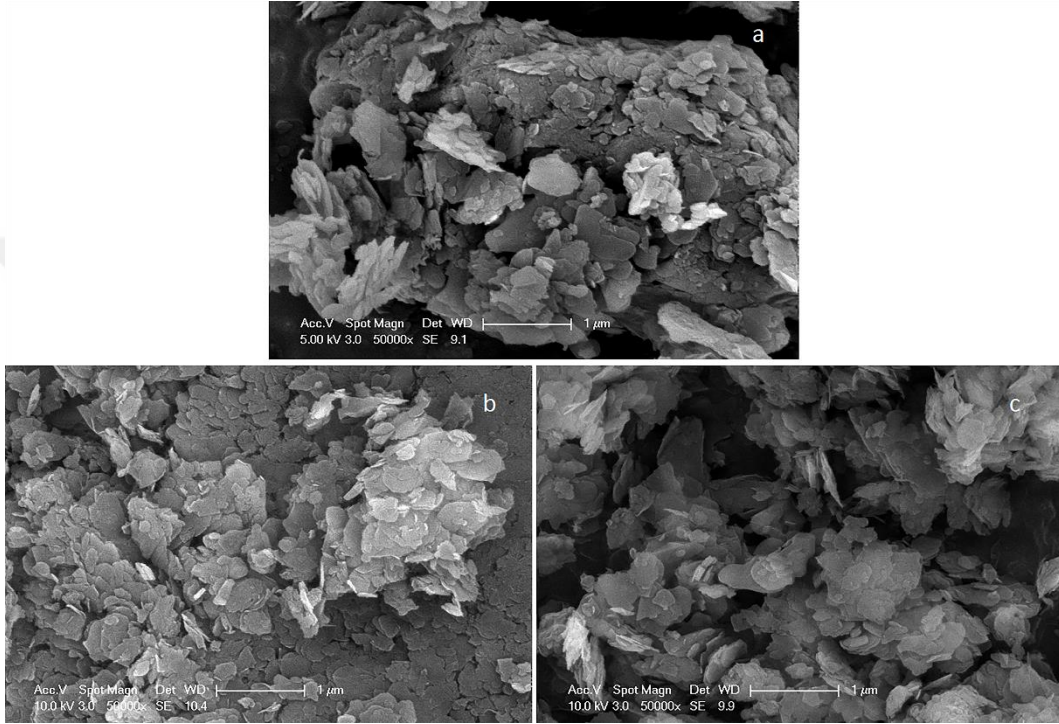


7.91 Eksfoliye edilerek silanlanan (B135-0.12) partiküllerinin boy, en ve kalınlık histogramları

PHPP325B parçacığı için yapılan boyut analizi çalışmaları sonucunda BN için en iyi boyut ve dağılım 75 dk %60 amplitüd olarak bulunmuştur. Ancak boyut dağılımının etkisinin gözlemlenmesi amacıyla hem 30 dk ultrasonikasyon sonucu elde edilen parçacıklar hem de 75 dk ultrasonikasyon sonucu elde edilen parçacıklar silanlanmıştır. 30 dk ultrasonikasyonla eksfoliyasyon sonucu P150-0.6 tozu elde edilmiştir. SEM analizi yapılan partiküller için SEM görüntüleri incelendiğinde partiküllerin eksfoliyasyon işlemi sırasında ultrasonikasyondan sonra oldukça küçüldüğü ancak küçülen parçaların aglomerasyona yol açıp bir araya geldikleri görülmüş silanlamadan sonra ise partiküller incelendiğinde partikül boyutunda artış olsa da aglomerasyonun kırıldığı ve iyi bir dağılım görüldüğü sonucuna varılmıştır.

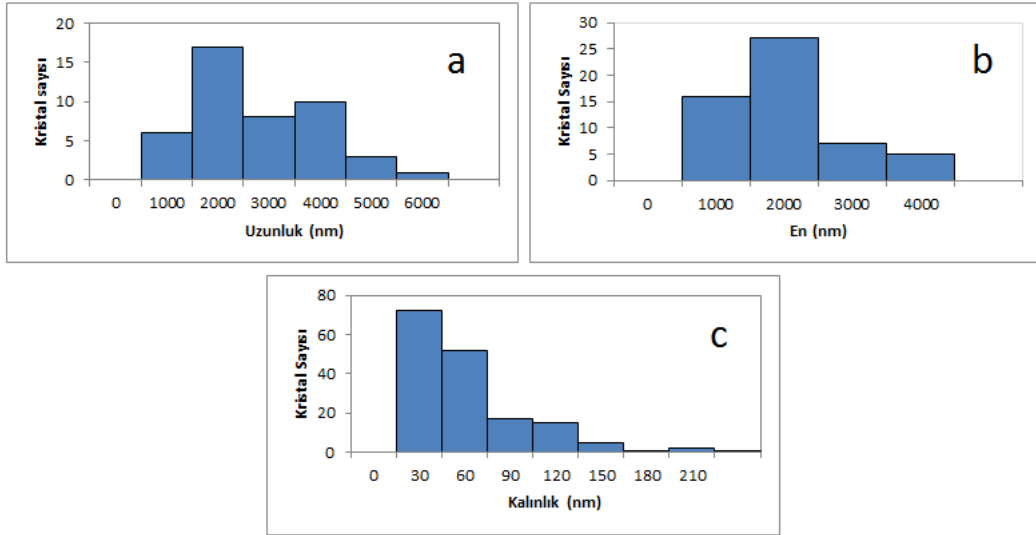
SEM sonuçları göz önünde bulundurularak % 0.05 % 0.2 ve % 0.5'lik nanokompozitler hazırlanmış oksijen geçirgenlik analizi yapılmıştır. Oksijen geçirgenlik sonuçları sırasıyla %25.58, %26.712, %16.067 düşüş göstererek SEM sonuçlarını doğrulamıştır.

PHPP325B için işlemsiz, ultrasonik sonrası partikülün durumu ve silanlama sonucu elde edilen (P150-0.6)'nın aynı ölçekte ki SEM görüntüleri Şekil 7.92' de karşılaştırılmıştır.

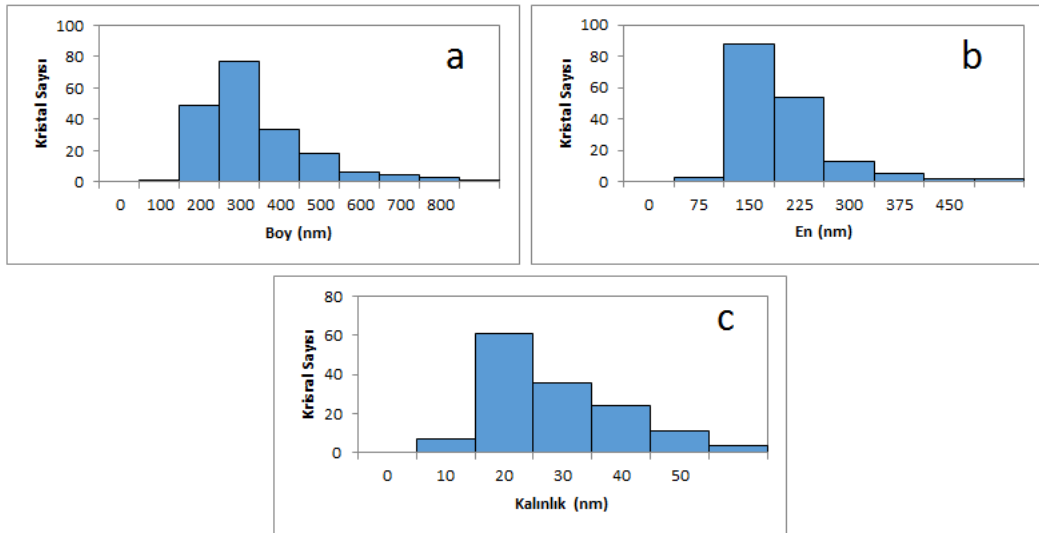


Şekil 7.92 a) İşlemsiz PHPP325B b) Ultrasonikasyon sonrası c) Silanlı (P150-0.6) partiküllerinin SEM görüntüleri

Şekil 7.93'de işlemsiz PHPP325B, 7.94'de 30 dk ultrasonik sonrası ve 7.95'de Silanlı (P150-0.6) partiküllerinin boy, en ve kalınlık histogramları verilmiştir.

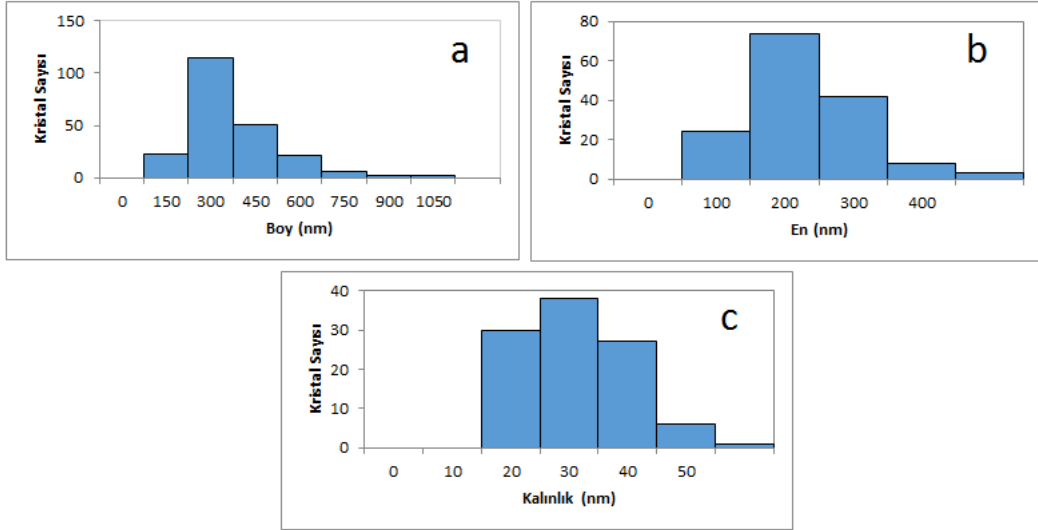


Şekil 7.93 İşlemsiz PHPP325B partiküllerinin a) boy b) en ve c) kalınlık histogramları



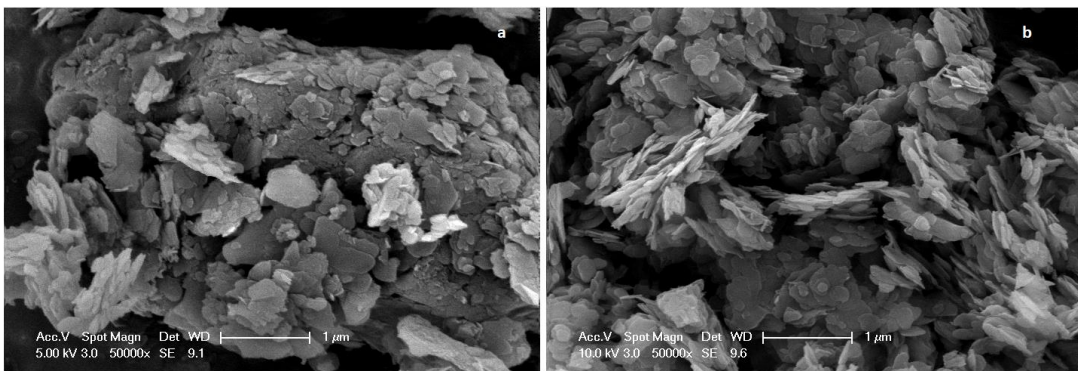
Şekil 7.94 PHPP325B %60 amplitüd 30 dk ultrasonik sonrası partiküllerin a) boy b) en ve c) kalınlık histogramları





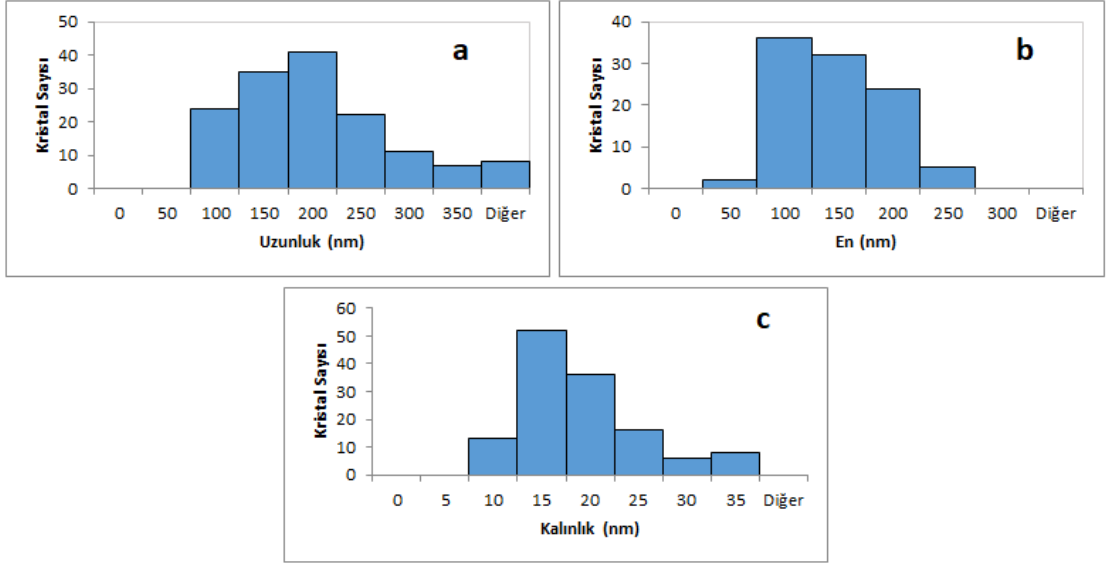
Şekil 7.95 Silanlı (P150-0.6) partiküllerin a) boy b) en ve c) kalınlık histogramları

75 dk ultrasonikasyonla eksfoliyasyon sonucu P195-0.6 tozu elde edilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde partiküllerin eksfoliyasyon işlemi sırasında ultrasonikasyondan sonra oldukça küçüldüğü silanlamayla birlikte de aglomerasyonun kırıldığı ve iyi bir dağılım görüldüğü sonucuna varılmıştır. SEM sonuçları göz önünde bulundurularak % 0.5 ve % 0.1'lik nanokompozitler hazırlanmış oksijen geçirgenlik analizi yapılmıştır. Oksijen geçirgenlik sonuçları sırasıyla % 28.299 ve %15.993 düşüş göstererek SEM sonuçlarını doğrulamıştır. PHPP325B için işlemsiz ve silanlama sonucu elde edilen (P195-0.6)'nın aynı ölçekte ki SEM görüntüleri Şekil 7.96' da karşılaştırılmıştır. Şekil 7.97'de Silanlı (P195-0.6) partiküllerinin boy, en ve kalınlık histogramları verilmiştir.



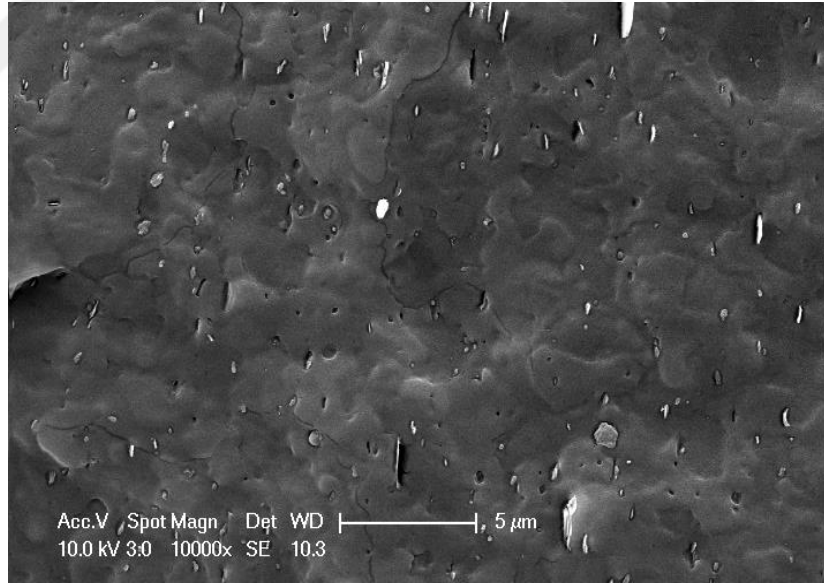
Şekil 7.96 a) İşlemsiz PHPP325B b) Silanlı (P195-0.6) partiküllerinin SEM görüntüleri





Şekil 7.97 Silanlı (P150-0.6) partiküllerin a) boy b) en ve c) kalınlık histogramları

%0.5 P195-0.6 BN içeren nanokompozit %28 ile en yüksek oksijen geçirgenlik düşüşünü göstermiştir. BN partiküllerinin nanokompozit içerisinde ki dağılımını da incelemek için kompozite SEM analizi yapılmış sonuçlar Şekil 7.98'de gösterilmiştir.



Şekil 7.98 %0.5 BN içeren nanokompozit için SEM görüntüsü

## 7.7 FTIR Analizi Sonuçları

Literatür çalışması sonucu elde edilen karakteristik FTIR pikleri sırasıyla PHBV, BN ve silan için Çizelge 7.23, Çizelge 7.24 ve Çizelge 7.25'de verilmiştir.

Çizelge 7.23 PHBV için karakteristik FTIR pikleri

Dalga Boyu (cm <sup>-1</sup> )	Bağ Türü	Referans
1720-1740	C=O Gerilmesi	[102], [104], [105], [106].
1347-1453	CH <sub>3</sub> Asimetrik Deformasyonu	[102], [104], [105].
1165-1282	C-O-C Gerilmesi (Kristalin)	[102], [104].
1170-1188	C-O-C Gerilmesi (Amorf)	[102], [104].
1060-1150	C-O-C Anti Simetrik Gerilmesi	[102]
1009-1094	C-O Gerilmesi	[103].
800-975	C-O-C Simetrik Gerilmesi	[106], [107].
2925-3438	C-H Gerilmesi	[103], [104], [106].
970-980	C-C Gerilmesi	[106].

Çizelge 7. 24 BN için karakteristik FTIR pikleri

Dalga Boyu (cm <sup>-1</sup> )	Bağ Türü	Referans
1330-1390	B-N Gerilmesi	[108], [109], [110].
760-820	B-N-B Gerilmesi	[108], [109], [110].

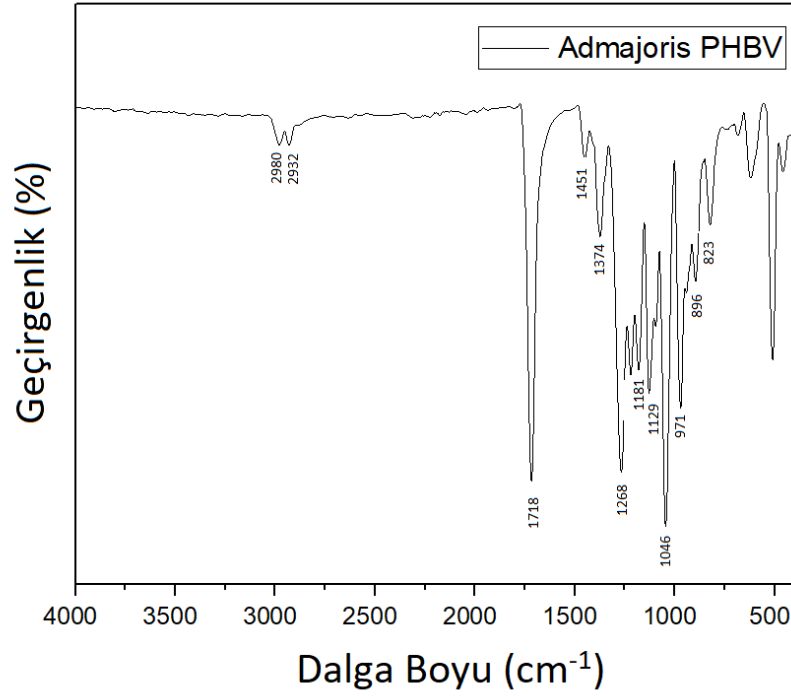
Çizelge 7.25 Silan için karakteristik FTIR pikleri

Dalga Boyu (cm <sup>-1</sup> )	Bağ Türü	Referans
1035-1115	Si-O-Si	[111], [112], [113].
1465	CH <sub>2</sub>	[111], [112].
2960	CH <sub>3</sub> Asimetrik Gerilmesi	[112], [113].
2885	CH <sub>3</sub> Simetrik Gerilmesi	[113].

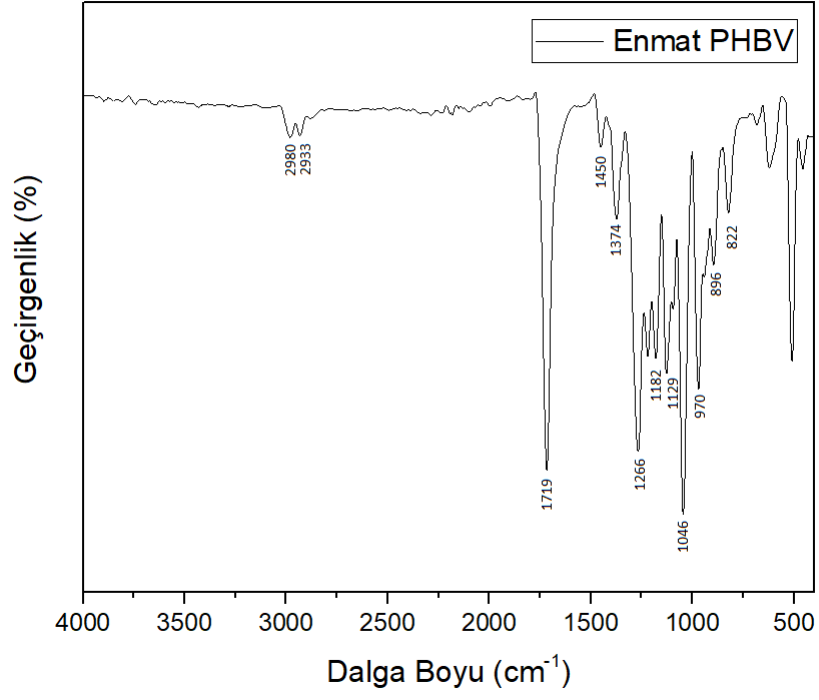
Çizelge 7.25 Silan için karakteristik FTIR pikleri (devamı)

2920	CH <sub>2</sub> Asimetrik Gerilmesi	[111], [112], [113].
2855	CH <sub>2</sub> Simetrik Gerilmesi	[111], [113].
3420	OH Titreşimi	[112].

Çalışmada iki farklı firmadan temin edilen PHBV kullanılmış, Şekil 7.99'da Admajoris firmasından sağlanan PHBV için Şekil 7.100'de ise Enmat firmasından sağlanan PHBV için FTIR grafiği verilmiştir. Polimerlerin yapısında bir fark bulunmadığı doğrulanmıştır.

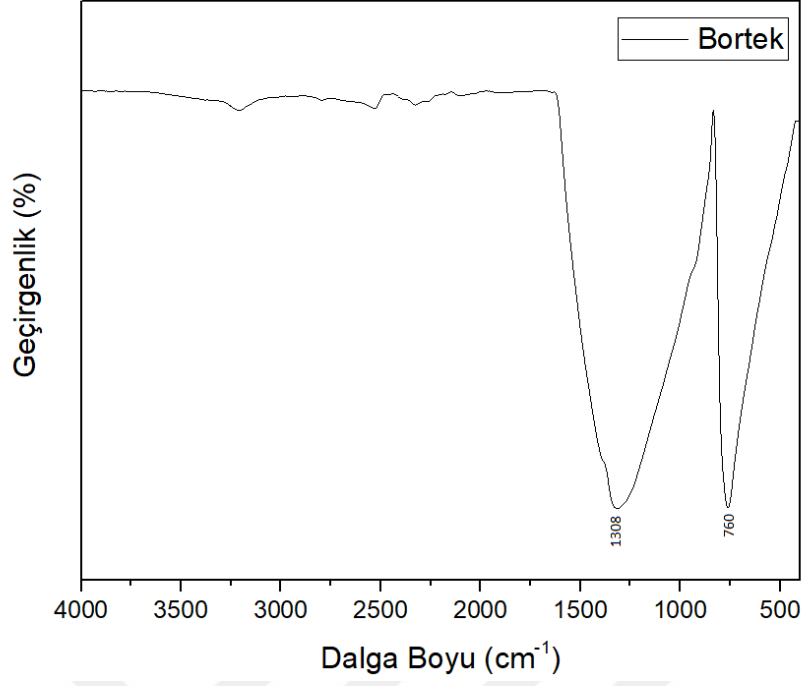


Şekil 7.99 Admajoris firmasından sağlanan PHBV'nin FTIR grafiği cm<sup>-1</sup>

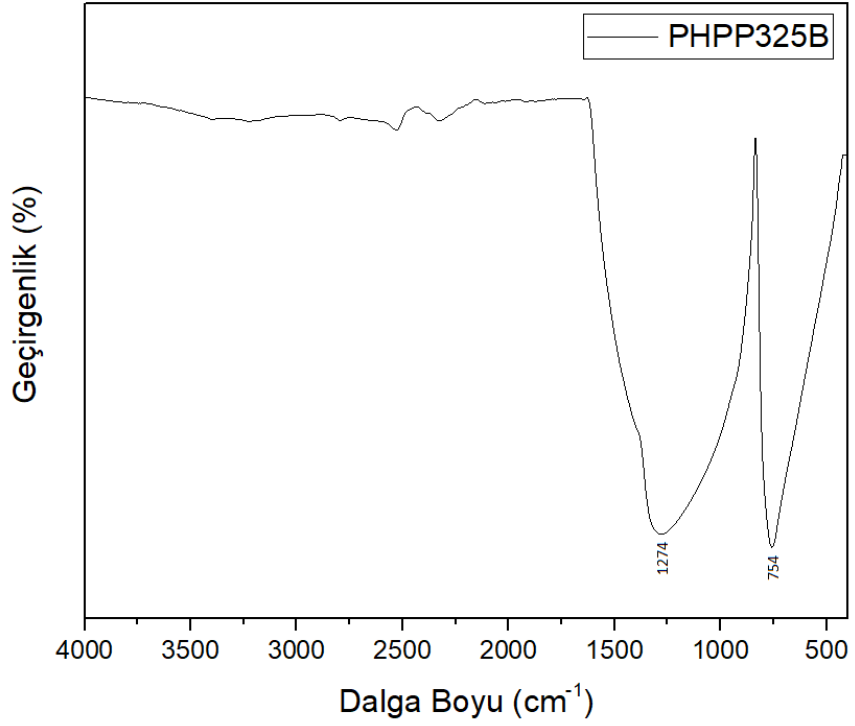


Şekil 7.100 Enmat firmasından sağlanan PHBV'nin FTIR grafiği

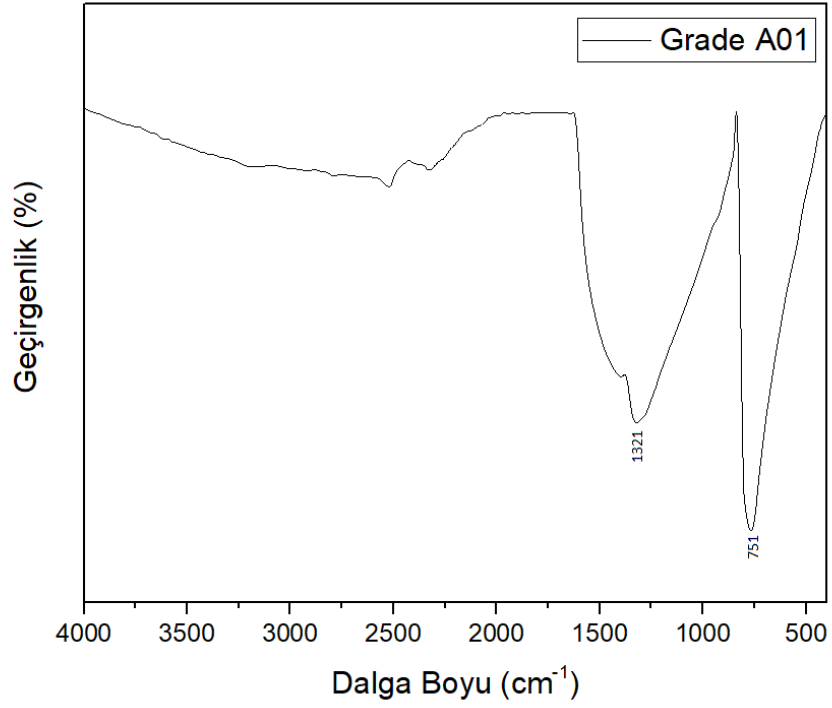
Çalışmada kullanılan ve sırasıyla Bortek , Saint Gobain ve HC. Starck firmalarından temin edilen Bortek PHPP325B ve Grade A01 BN için FTIR analizi sonuçları Şekil 7.101, Şekil 7.102 ve Şekil 7.103'de verilmiştir.



Şekil 7.101 Bortek firmasından sağlanan BN'nin FTIR grafiği



Şekil 7.102 St. Gobain firmasından sağlanan PHPP325B BN'nin FTIR grafiği

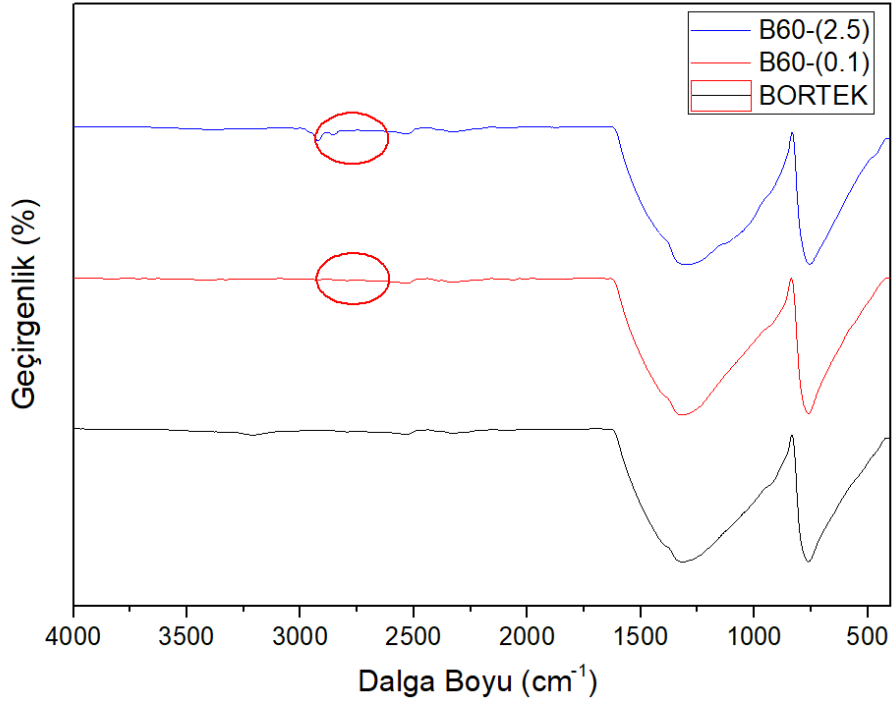


Şekil 7.103 H.C Starck firmasından sağlanan Grade A01 BN'nin FTIR grafiği

FTIR analizi yapılan numuneler bölüm 6.1'de anlatılan yüzey geliştirme yöntemlerine göre sınıflandırılarak değerlendirilmiştir.

#### **7.7.1. Silanlı 60 dk Us Prosedürü (B60-(2.5)-B60-(0.1)) Uygulanmış Partiküller için FTIR Analizi Sonuçları**

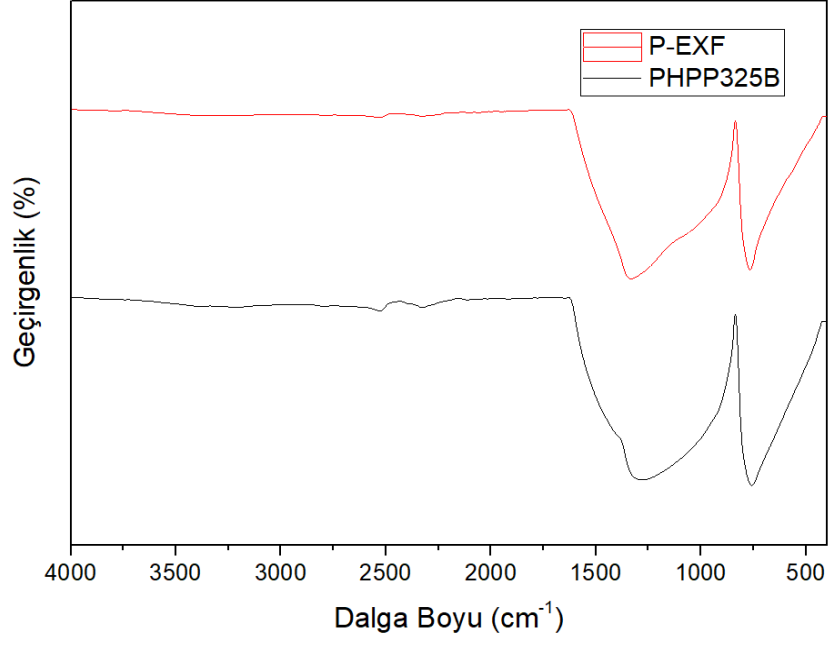
Şekil 7.104'de Bortek BN ve silanlı 60 dk ultrasonikasyon prosedürüyle elde edilmiş B60-(2.5) ve B60-(0.1) partiküllerinin FTIR görüntüleri verilmiştir. Şekil 7.104'de de görüldüğü gibi 0.1 g silanlı Bn'de karakteristik silan pikleri ( $2850-3000\text{ cm}^{-1}$ ) görülememiş, BN'nin silanlanması gerçekleşmemiştir.



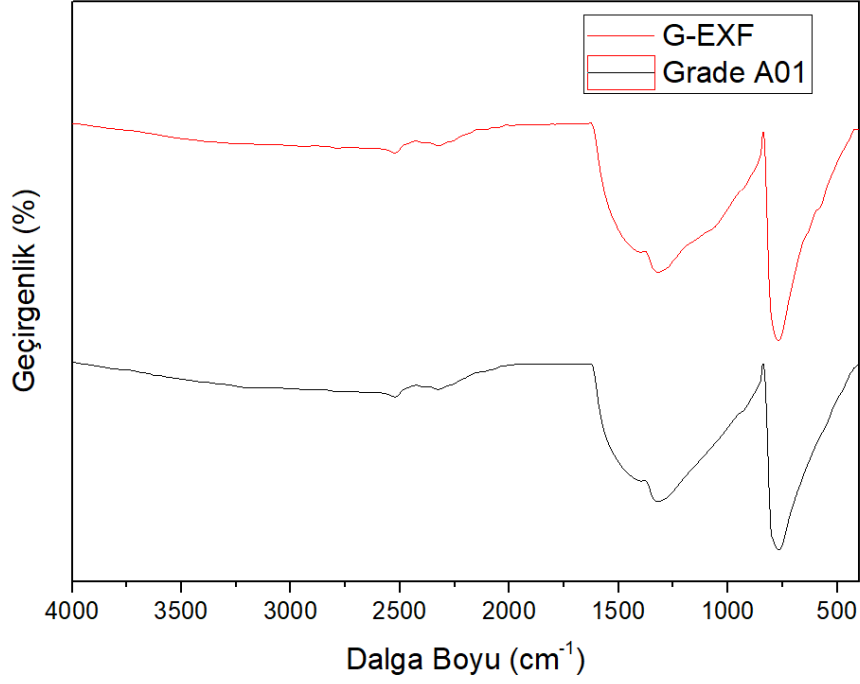
Şekil 7.104 B60-(2.5)-B60-(0.1)) partikülleri için FTIR grafiği

### 7.7.2. Jelatin Eksfoliasyonu (G-EXF / P-EXF) Uygulanmış Partiküller için FTIR Analizi Sonuçları

PGPP325B ve Grade A01 BN'lerin Jelatin ile eksfoliye edilmesiyle elde edilen G-EXF ve P-EXF tozlarının FTIR analizi sonucu işlemsiz BN'lerle karşılaştırmaları Şekil 7.105 ve Şekil 7.106'da gösterilmiştir. Grafiklerden de görüldüğü üzere eksfoliasyon işlemi sonucunda BN'nin yapısında bir değişiklik görülmemiştir.



Şekil 7.105 P-EXF partiküllerinin FTIR analizi grafiği



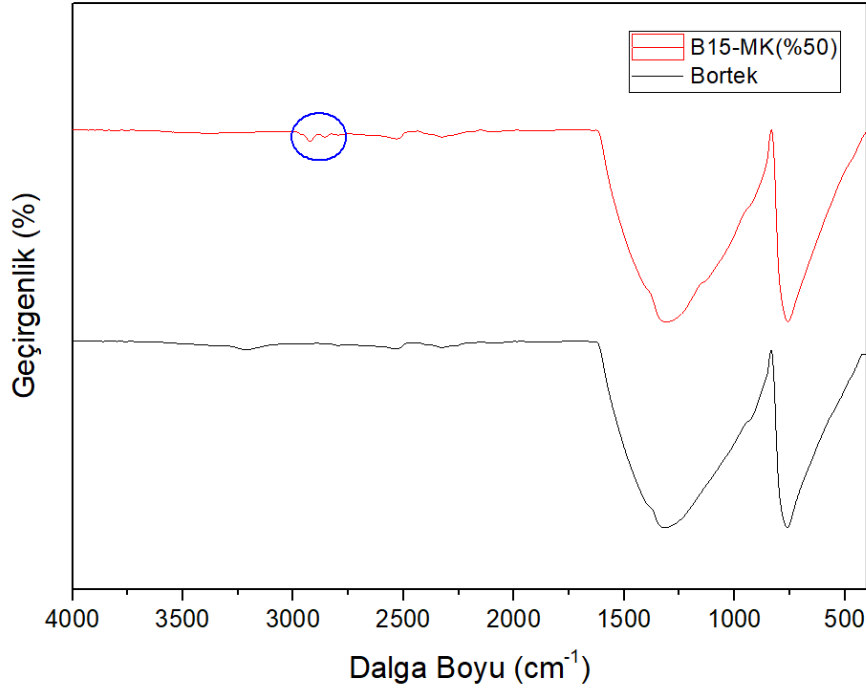
Şekil 7.106 G-EXF partiküllerinin FTIR analizi grafiği

### 7.7.3. Silanlı 120 dk Manyetik Karıştırma Prosedürü (B15-MK(%50) / P15-MK(%50) / P15-MK(%80)) Uygulanmış Partiküllerin FTIR Analizi

Şekil 7.107'de 120 dk 70° C'de manyetik karıştırıcı da silanlanan Bortek partikülleri için FTIR görüntüsü işlemsiz BN ile karşılaştırılarak verilmiştir.



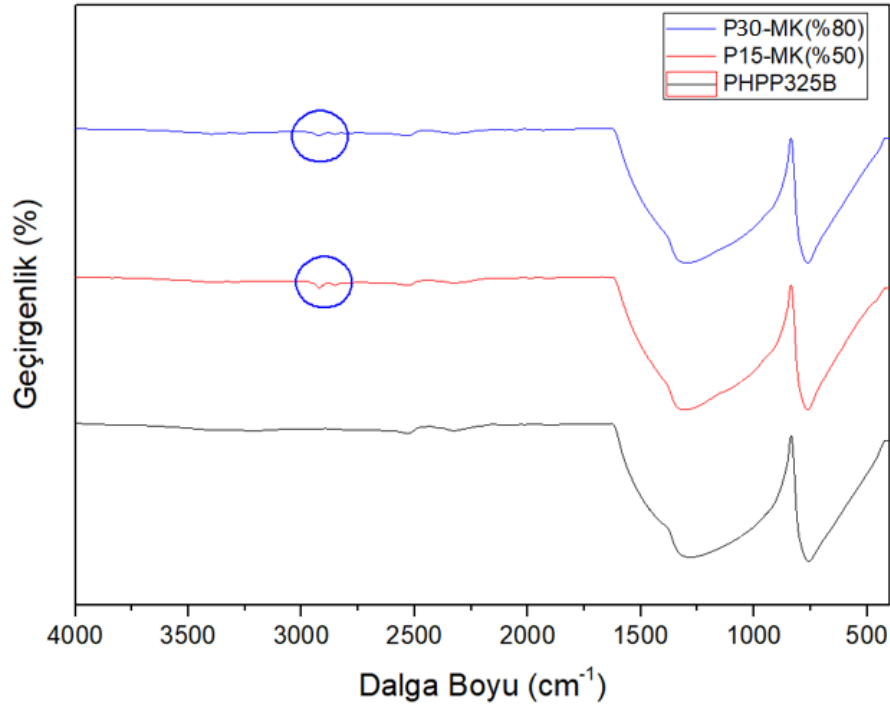
FTIR analizi yapılan partiküller incelendiğinde silanın karakteristik pikinin görüldüğü BN'nin yüzey modifikasyonun başarılı olduğu belirlenmiştir. FTIR görüntüsü dikkate alınarak hazırlanan %1'lik PHBV-B15-MK(%50) kompoziti oksijen geçirgenlik analizi sonucunda da % 10.71'lik iyileşme göstermiştir.



Şekil 7.107 B15-MK(%50) partiküllerinin FTIR analizi grafiği

Şekil 7.108'de 120 dk 70° C'de manyetik karıştırıcı da silanlanan PHPP325B partikülleri için FTIR görüntüleri işlemsiz BN ile karşılaştırılarak verilmiştir. Çalışmada süre ve amplitüdün etkisinin incelenmesi amacıyla 30 dk %80 amplitüd de denenmiştir. Hazırlanan P15-MK(%50) ve P30-MK(%80) partiküllerinin FTIR grafikleri incelendiğinde her iki numune içinde silan piki görülmüştür.

P15-MK(%50) partikülü ile %0.2 ve %1 BN içeren nanokompozitler hazırlanmış oksijen geçirgenliğinde , sırasıyla % 9.743 ve % 24.635 iyileşme görülmüştür. P30-MK(%80) partikülü ile ise %1 BN içeren PHBV nanokompoziti hazırlanmış ancak oksijen geçirgenliğinde % 15.165 iyileşme görülmüştür. Bu sonuç FTIR grafiklerinde benzer şiddette silan piki görülse de SEM görüntülerinde 30 dk ve %80 amplitüd ile hazırlanan partikülün aglomere yapıda olmasını doğrulamaktadır.

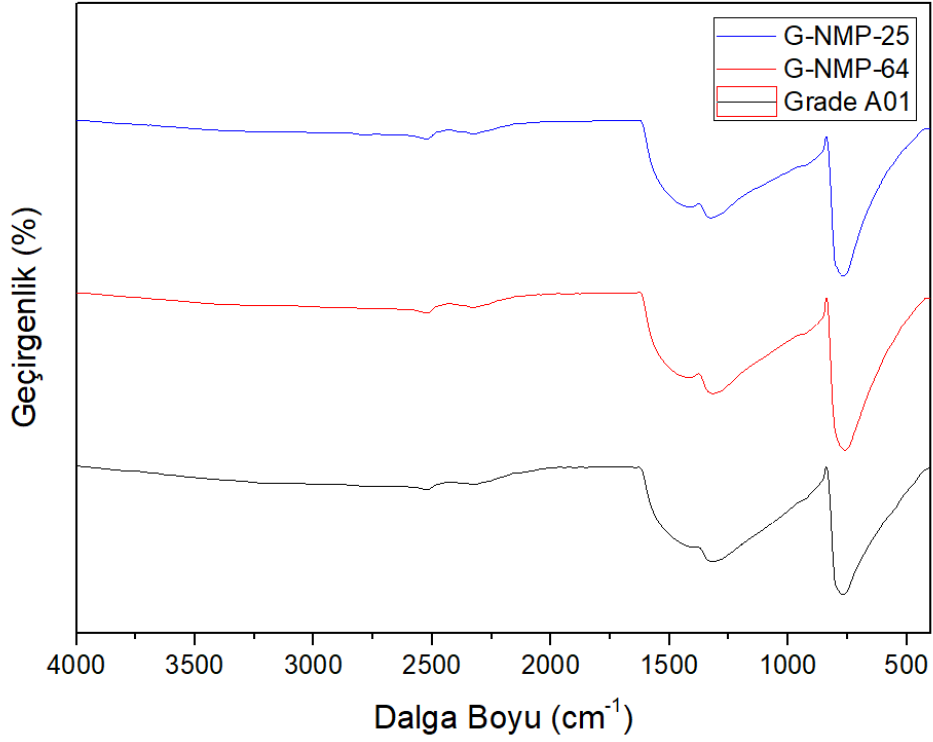


Şekil 7.108 P15-MK(%50) ve P30-MK(%80) partiküllerinin FTIR analizi grafiği

#### 7.7.4. NMP Prosedürü (G-NMP-65) (G-NMP-25) Uygulanarak Hazırlanan Partiküllerin FTIR Sonuçları

Grade A01 BN'nin metil prolidin kullanılarak iki farklı yöntemle eksfoliyeye edilmesiyle elde edilen G-NMP-65, G-NMP-25 partiküllerinin FTIR analizi sonuçları Şekil 7.109'da verilmiştir. Grafik incelendiğinde eksfoliyeye edilen BN'lerle işlemsiz Grade A01'in yapısal bir farkı olmadığı görülmüştür.

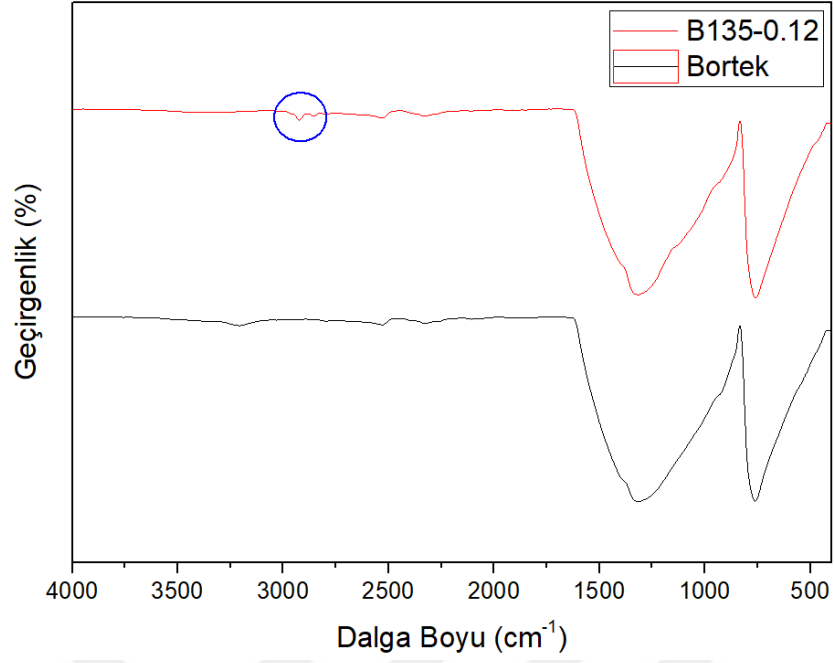
G-NMP-65 partikülü ile %0.2 ve %0.5 BN içeren nanokompozitler hazırlanmış oksijen geçirgenliğinde , sırasıyla % 9.75 ve % 4.29 iyileşme görülmüştür. G-NMP-25 partikülü ile ise %0.2 BN içeren PHBV nanokompoziti hazırlanmış ancak oksijen geçirgenliğinde sadece % 3.042 iyileşme görülmüştür.



Şekil 7.109 G-NMP-65 ve G-NMP-25 partiküllerinin FTIR analizi grafiği

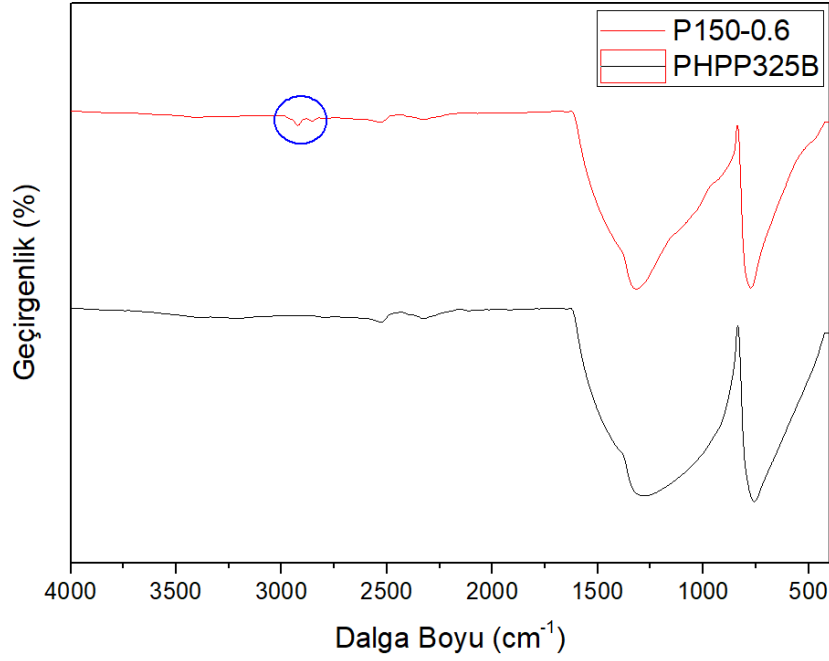
### 7.7.5. Eksfoliye edilen BN'nin Silanlanmasıyla Elde Edilen Partiküllerin FTIR Analizi Sonuçları

Bortek firmasından temin edilen BN için 15 dk ultrasonikasyon ile eksfoliasyonu sonucu silanlanmasıyla elde edilen B135-0.12 partiküllerinin FTIR analizi sonuçları Şekil 7.110'de işlemsiz BN ile karşılaştırılarak gösterilmiştir. FTIR analizi yapılan partiküller incelendiğinde silanın karakteristik pikinin görüldüğü BN'nin yüzey modifikasyonun başarılı olduğu belirlenmiştir. FTIR görüntüsü dikkate alınarak hazırlanan %0.1, %0.2 ve %0.5'lik PHBV-B135-0.12 kompozitlerinin oksijen geçirgenlik analizi sonuçları sırasıyla % 17.781, % 21.890 ve % 10.440 iyileşme göstermiştir.



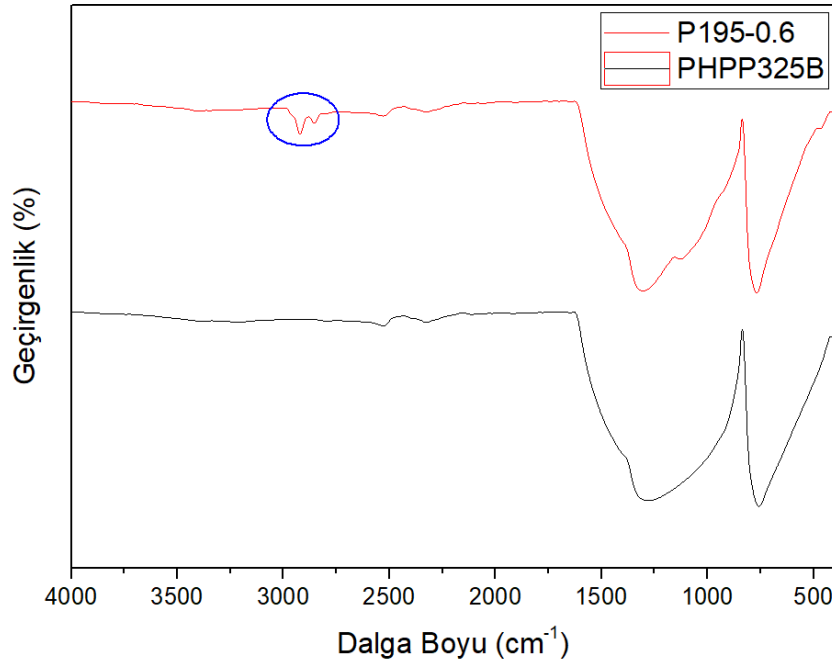
Şekil 7.110 B135-0.12 partiküllerinin FTIR analizi grafiği

St Gobain firmasından temin edilen PHPP325B BN için 30 dk ultrasonikasyon ile eksfoliasyonu sonucu silanlanmasıyla elde edilen P150-0.6 partiküllerinin FTIR analizi sonuçları Şekil 7.111'de işlemsiz BN ile karşılaştırılarak gösterilmiştir. FTIR analizi yapılan partiküller incelendiğinde silanın karakteristik pikinin görüldüğü BN'nin yüzey modifikasyonunun başarılı olduğu belirlenmiştir. FTIR görüntüsü dikkate alınarak hazırlanan %0.05, %0.2 ve %0.5'lik PHBV-P150-0.6 kompozitlerinin oksijen geçirgenlik analizi sonuçları sırasıyla % 25.584, % 26.712 ve % 16.067 iyileşme göstermiştir.



Şekil 7.111 P150-0.6 partiküllerinin FTIR analizi grafiği

PHPP325B BN için yapılan partikül boyut çalışmaları 75 dakika ultrasonikasyonun 30 dk ultrasonikasyona göre daha başarılı olduğu sonucunu vermiştir. BN'nin 75 dk ultrasonikasyon ile eksfoliasyonu sonucu silanlanmasıyla elde edilen P195-0.6 partiküllerinin FTIR analizi sonuçları Şekil 7.112'de işlemsiz BN ile karşılaştırılarak gösterilmiştir. FTIR analizi yapılan partiküller incelendiğinde silanın karakteristik pikinin Şekil 7.111'de verilen 30 dk'ya göre şiddetli olduğu görülmüş, BN'nin yüzey modifikasyonun başarılı olduğu belirlenmiştir. FTIR görüntüsü dikkate alınarak hazırlanan %0.5 ve %1'lik PHBV-P195-0.6 kompozitlerinin oksijen geçirgenlik analizi sonuçları sırasıyla % 28.299 ve % 15.993 iyileşme göstermiştir. %28'lik oksijen geçirgenlik özelliklerinde görülen iyileşme hazırlanan nanokompozitler içinde en başarılı oksijen geçirgenlik analizi sonucudur.



Şekil 7.112 P195-0.6 partiküllerinin FTIR analizi grafiği

## 7.8 Nanokompozitlerin Kristalinite Değişimleri

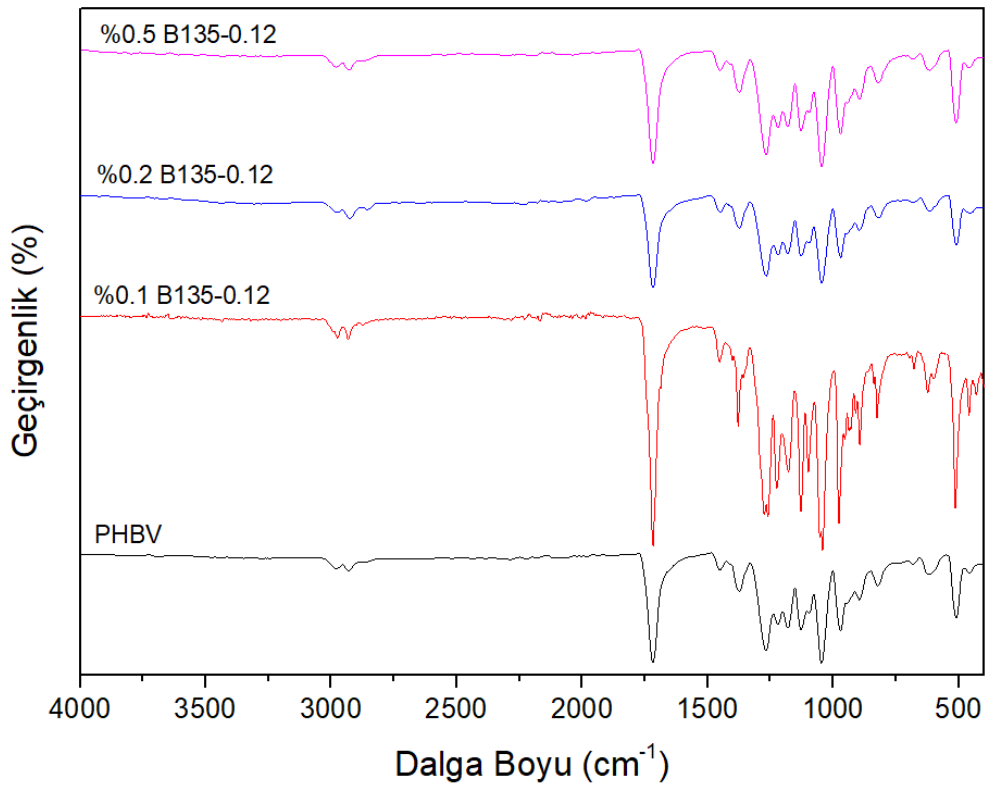
Wei L. Vd. tarafından yapılan çalışma referans alınarak FTIR sonuçlarından nanokompozitlerin kristaliniteleri hesaplanmıştır. Çalışmada  $1230\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu civarındaki pik PHBV'nin C-O bağına ait olan kristalin bölgeyi,  $1455\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu civarındaki pik ise aynı bağın amorf bölgesini göstermektedir. Bu iki pikin alanlarının oranı kristalinite indeksini verir (Kristalinite indeksi =  $A_{1230} / A_{1455}$ ) [113]. Bu çalışmada da bu yolla kristalinite indeksi hesaplanmıştır.

### 7.8.1 PHBV- B135-0.12 Nanokompozitlerinin Kristalinite Değişimi

Bortek firmasından temin edilen BN'nin 15 dk ultrasonikasyon ile ekfoliasyonu sonucu silanlanmasıyla elde edilen B135-0.12 partiküllerinin PHBV ile eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerinin FTIR analizleri sonucunda hesaplanan kristalinite değişimleri Çizelge 7.26'da gösterilmiştir. Kompozitlerin FTIR analizi sonucu elde edilen grafikleri ise Şekil 7.113'de verilmiştir. Kompozitlerde silan pikleri ile PHBV pikleri çakıştığından dolayı silan pikleri ayrı olarak görülememektedir. Çizelge incelendiğinde oksijen geçirgenliğinde en yüksek iyileşme gösteren %0.2'lik nanokompozitin kristalinite indeksinin %85 ile maksimum olduğu görülmüştür.

Çizelge 7.26 PHBV- B135-0.12 Nanokompozitlerinin Kristalinite İndeksi

KOMPOZİT	1230	1455	Kristalinite İndeksi %
%0.1 B135-0.12	1.56	2.1	74
%0.2 B135-0.12	1.41	1.65	85
%0.5 B135-0.12	1.26	1.6	78



Şekil 7.113 PHBV- B135-0.12 Nanokompozitlerinin FTIR pikleri

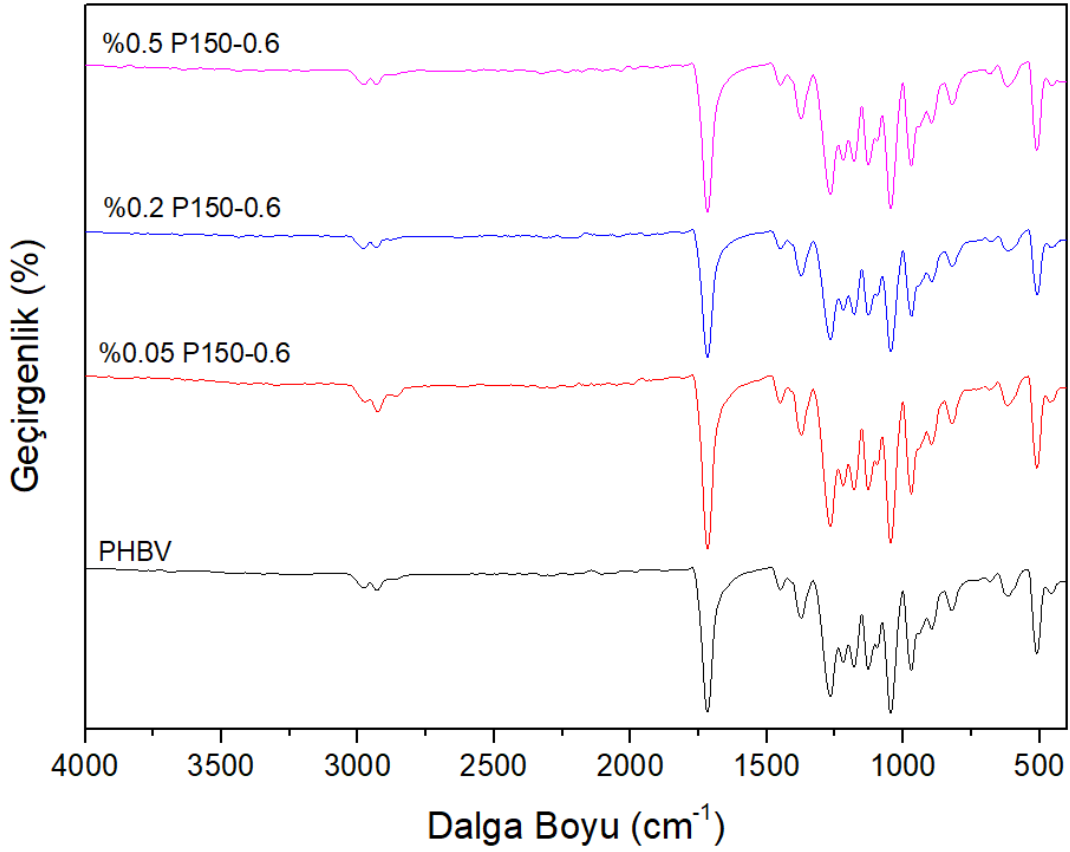
### 7.8.2 PHBV- P150-0.6 Nanokompozitlerinin Kristalinite Değişimi

PHPP325B BN'nin 30 dk ultrasonikasyon ile eksfoliasyonu sonucu silanlanmasıyla elde edilen P150-0.6 partiküllerinin PHBV ile eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerinin FTIR analizleri sonucunda hesaplanan kristalinite değişimleri Çizelge 7.27'de gösterilmiştir. Kompozitlerin FTIR analizi sonucu elde edilen grafikleri ise Şekil 7.114'de verilmiştir.

Kompozitlerde silan pikleri ile PHBV pikleri çakıştığından dolayı silan pikleri ayrı olarak görülememektedir. Çizelge incelendiğinde oksijen geçirgenliğinde en yüksek iyileşme gösteren %0.2'lik nanokompozitin kristalinite indeksinin %80 ile maksimum olduğu görülmüştür.

Çizelge 7.27 PHBV- P150-0.6 Nanokompozitlerinin Kristaliniteleri

KOMPOZİT	1230	1455	Kristalinite İndeksi %
%0.05 P150-0.6	0.78	1.24	63
%0.2 P150-0.6	1.17	1.46	80
%0.5 P150-0.6	1.20	1.69	71



Şekil 7.114 PHBV- P150-0.6 Nanokompozitlerinin FTIR pikleri

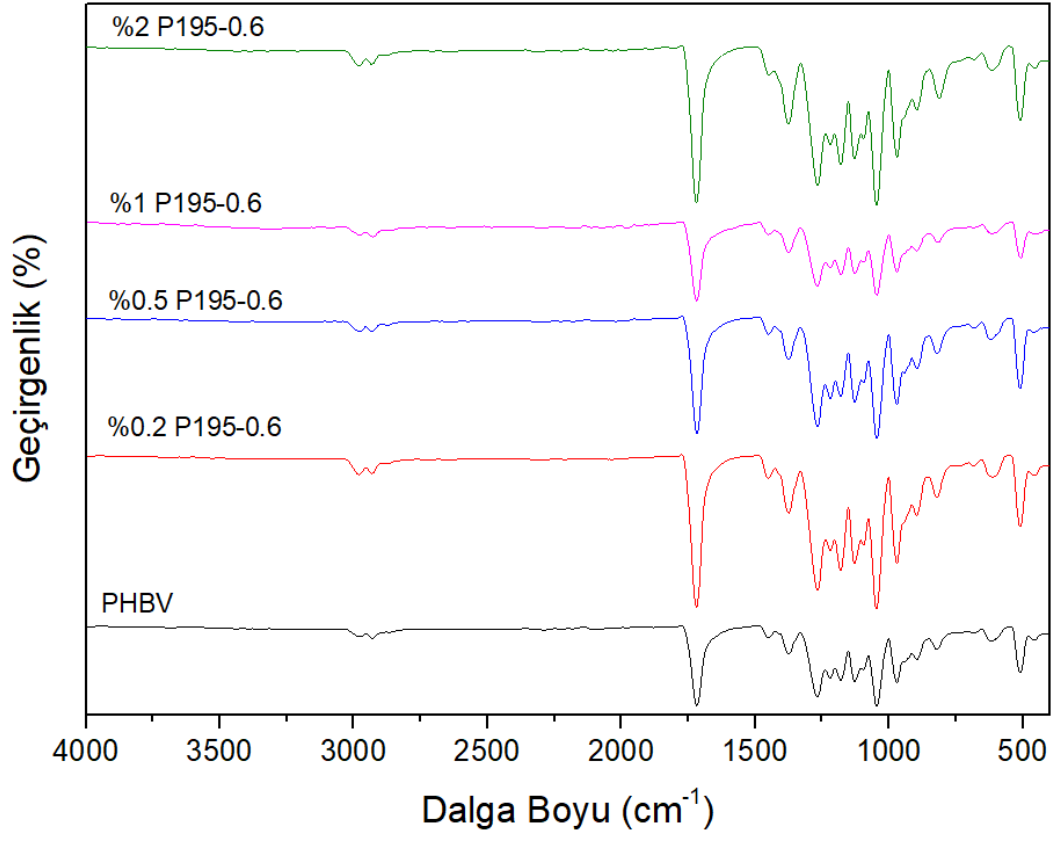


### 7.8.3 PHBV- P195-0.6 Nanokompozitlerinin Kristalinite Değişimi

PHPP325B BN'nin 75 dk ultrasonikasyon ile eksfoliasyonu sonucu silanlanmasıyla elde edilen P150-0.6 partiküllerinin PHBV ile eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerinin FTIR analizleri sonucunda hesaplanan kristalinite değişimleri Çizelge 7.28'de gösterilmiştir. Kompozitlerin FTIR analizi sonucu elde edilen grafikleri ise Şekil 7.115 'de verilmiştir. Kompozitlerde silan pikleri ile PHBV pikleri çakıştığından dolayı silan pikleri ayrı olarak görülememektedir. Çizelge incelendiğinde oksijen geçirgenliğinde en yüksek iyileşme gösteren %0.5'lik nanokompozitin kristalinite indeksinin %82 ile maksimum olduğu görülmüştür.

Çizelge 7.28 PHBV- P195-0.6 Nanokompozitlerinin Kristalinite İndeksleri

KOMPOZİT	1230	1455	Kristalinite İndeksi %
%0.2 P195-0.6	1.05	2.15	48
%0.5 P195-0.6	1.49	1.8	82
%1 P195-0.6	1.19	1.67	71
%2 P195-0.6	1.12	4.11	27



Şekil 7.115 PHBV- P195-0.6 Nanokompozitlerinin FTIR pikleri

### TARTIŞMA ve ÖNERİLER

Petrokimyasal bazlı ambalaj materyallerinin doğada yok olmaları uzun süre aldığından, bunların kullanımı ekolojik problemleri de beraberinde getirmiştir. Son yıllarda çevre bilincinin de artmasıyla doğa ile dost biyolojik olarak bozunabilen yani biyobozunur malzemelere ilgi artmıştır. Bu çalışmada polihidroksialkanoat grubuna ait biyobozunur özellikte termoplastik bir poliester olan polihidroksibütirat-ko-hidroksivalerat (PHBV) ve beyaz grafit diye de adlandırılan üstün özelliklerinden dolayı nanokompozit hazırlamada dolgu maddesi olarak tercih edilen hegzagonal Bor Nitrür (h-BN), eriyik harmanlama yöntemiyle karıştırılarak biyopolimer nano kompozitleri üretilmiştir.

Çalışmada sırasıyla Bortek,Saint Gobain(PHPP325B) ve H.C Starck(Grade A01) firmalarından temin edilen üç farklı bor nitrür kullanılmış, nanokompozit üretiminden önce bu BN'lerin çeşitli yüzey geliştirme yöntemleriyle eksfoliye edilmesi için çalışılmıştır. Kimyasal çözücülerle ultrasonikasyon ve bağlama ajanı kullanılarak gerçekleştirilen silanizasyon çalışmalarından sonra elde edilen tozlar PHBV ile çift vidalı ekstrüderde karıştırılmış, ekstrüderden çıkan polimer granül halinde kesilmiştir. Hazırlanan nanokompozit granüller sıcak-soğuk izostatik pres ile film haline getirilmiş, oksijen geçirgenlik analizi için 10 cm çapında dairesel olarak, mekanik çekme testi için ise papyon şeklinde kesilmiştir.

Yüzey geliştirme çalışmalarıyla hazırlanan bor nitrür tozlarında aglomerasyonun görülüp görülmediğini, ve başarılı eksfoliasyonu saptamak amacıyla SEM,NanoS ve partikül boyut cihazı kullanılarak boyut analizi çalışmaları yapılmıştır. Yapılan çalışmalar Bortek BN için homojen dağılımın ve eksfoliasyonun, %40 IPA içeren çözeltide 15 dk ultrasonikasyon (%70 amplitüd), ardından 0.12 gram OTES silan kullanılarak (120 dk ultrasonikasyon ile birlikte) silanizasyon yoluyla gerçekleştiğini göstermiştir(B135-0.12).

NanoS ve partikül boyut cihazı analizi SEM görüntüleriyle karşılaştırıldığında aglomerasyonun kırıldığı homojen bir dağılım görülmüş sonuçlar doğrulanmıştır. PHPP325B için ise yapılan çalışmalar optimum homojenizasyon ve eksfoliasyonun %40 IPA içeren çözelti de 75 dk ultrasonikasyon (%60 amplitüd) ardından 0.6 gram OTES silan kullanılarak (120 dk ultrasonikasyon ile birlikte) silanizasyon yoluyla gerçekleştiğini göstermiştir(P195-0.6). NanoS ve partikül boyut cihazı analizi SEM görüntüleriyle karşılaştırıldığında aglomerasyonun kırıldığı homojen bir dağılım görülmüş sonuçlar doğrulanmıştır. Starck firmasından temin edilen Grade A01 BN için ise metil prolidin ve jelatin kullanılarak eksfoliasyon çalışmaları denenmiş ancak başarılı bir eksfoliasyon gerçekleştirilememiştir.

Çalışmada Admajoris firmasına ait %8 HV (hidroksivalarat) içeriğine sahip iki ayrı lot PHBV polimeri ile ve Enmat firmasına ait %3 HV (hidroksivalarat) içeriğine sahip PHBV polimeri kullanılmıştır. Bu polimerlerle hazırlanacak nanokompozitlerin pres koşullarını belirlemek amacıyla iki farklı pres koşulunda hazırlanan PHBV filmlerine XRD analizi yapılmıştır. XRD analiziyle bu koşulların kristaliniteye etkisi incelenmiş, PHBV'nin en şiddetli piki olan (020) ve polimerin üretimi sırasında kullanılan BN'nin en şiddetli piki olan (002) şiddetleri karşılaştırılmıştır. Analiz sonucu Admajoris PHBV için en düşük oranın (020/002 piki oranı) görüldüğü 2. Pres koşulu (168° C 30-70-90 bar sıcak, 90 bar soğuk) nanokompozitlerin hazırlanması için belirlenmiştir.

Ekstrüzyon yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin oksijen geçirgenlik analizleri; uygulanan ultrasonikasyon süresinin, eklenen dolgu maddesi miktarının ve silanlama ajanının nanokompozitin bariyer özellikleri üzerine etkisi incelemek amacıyla yapılmıştır. Bortek BN ile elde edilen en iyi oksijen geçirgenlik sonucu boyut analizi ve SEM sonuçlarıyla da doğrulanan %0.2 BN içeren B135-0.12-PHBV kompozitinde % 21.89'dur. PHPP325B BN ile ise %0.5 BN içeren P195-0.6-PHBV kompozitinde %28.30 iyileşme görülmüştür.

FTIR sonuçlarına bakıldığında literatürde olan ve çalışmada görülen PHBV ile BN pikleri örtüşmüş, silanlı tozlarda görülen ve literatürle doğrulanan silan pikleri de silanlama işleminin başarıyla sonuçlandığını göstermiştir. B135-0.12, P150-0.6 ve P195-0.6 serileri için oksijen geçirgenliklerine bakılan nanokompozitlerin FTIR analizi yapılmış ve alınan FTIR sonuçlarından kristalinite indeksi hesaplanmıştır. Kristalinite hesapları OTR' de en yüksek iyileşme gösteren %0.2 B135-0.12-PHBV kompoziti için %85 ile maksimum kristalinite göstermiştir. P150-0.6 serisi için % 0.2'lik kompozitte %80, P195-0.6 serisi için ise %0.5'lik kompozitte %82 ile oksijen geçirgenliğinde en yüksek iyileşme gösteren kompozitlerin kristalinite indeksleri maksimum olarak doğrulanmıştır.

Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan P150-0.6-PHBV kompozitlerinin mekanik analiz sonuçları incelendiğinde %0.05 BN içeren kompozitte maksimum kuvvet 398.96 N'dan 425.59 N'a, Young modülü ise 2886.92 MPa'dan 2910.81 MPa'a yükselmiştir. Nanokompozit içinde ki BN miktarı arttıkça bu değerler de düşüş görülmüştür. BN'nin kopma uzaması ve yüzde kopma uzaması değerlerine ise etki etmediği görülmüştür. P195-0.6-PHBV kompozitlerinin mekanik analiz sonuçları incelendiğinde ise %0.2 BN içeren kompozitte maksimum kuvvet 398.96 N'dan 410.14 N'a Young modülü ise 2886.92 MPa'dan 2981.03 MPa'a yükselmiştir. Kompozit içinde ki BN yüzdesi arttıkça maksimum kuvvet düşmüş Young modülü ise değişmemiştir. Bu durum kompozit içinde BN yüzdesi arttıkça aglomerasyonun arttığını göstermektedir.

PHPP325B ve Bortek ile yapılan çalışmalarda eksfoliasyon sağlanırken, Grade A01 BN ile uygulanan yöntemlerle eksfoliasyon sağlanamamıştır. Bariyer özelliklerinin artırılmasında en önemli parametreler partiküllerin eksfoliasyonu ve yüzey geliştirme işlemlerin başarılı şekilde yapılmasıdır. Gerçekleştirilen bu çalışmada yüzey geliştirme çalışmaları kısmen gerçekleştirilmiştir. Farklı eksfoliasyon metodları denenerek daha iyi bariyer özellikleri olan kompozitleri üretme çalışmalarına devam edilmesi önerilir.

## KAYNAKLAR

---

- [1] Song, S. W., Jeong, Y., ve Kwon, S. (2015). Photocurable polymer nanocomposites for magnetic, optical, and biological applications. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 21(4):324-335.
- [2] Zembouai, I., Kaci, M., Bruzard, S., Benhamida, A., Corre, Y. M., Grohens, Y. (2013). A study of morphological, thermal, rheological and barrier properties of Poly (3-hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/polylactide blends prepared by melt mixing. *Polymer Testing*, 32(5): 842-851.
- [3] Anne, B. (2011). Environmental-friendly biodegradable polymers and composites. In *Integrated Waste Management-Volume I*. InTech.
- [4] Chen, G. X., Hao, G. J., Guo, T. Y., Song, M. D., ve Zhang, B. H. (2002). Structure and mechanical properties of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)(PHBV)/clay nanocomposites. *Journal of materials science letters*, 21(20): 1587-1589.
- [5] Fabra, M. J., Lopez-Rubio, A., ve Lagaron, J. M. (2013). High barrier polyhydroxyalcanoate food packaging film by means of nanostructured electrospun interlayers of zein. *Food Hydrocolloids*, 32(1) : 106-114.
- [6] Ornaghi, H. L., Bolner, A. S., Fiorio, R., Zattera, A. J., ve Amico, S. C. (2010). Mechanical and dynamic mechanical analysis of hybrid composites molded by resin transfer molding. *Journal of Applied Polymer Science*, 118(2) : 887-896.
- [7] Dufresne, A. L. A. I. N., Thomas, S., ve Pothan, L. A. (2013). *Bionanocomposites: State of the Art, Challenges, and Opportunities*. *Biopolymer Nanocomposites: Processing, Properties, and Applications*.
- [8] Tiwari, A. (Ed.). (2012). *Biotechnology in Biopolymers: Developments, Applications & Challenging Areas*. Smithers Rapra.
- [9] Schulze, C., Juraschek, M., Herrmann, C., ve Thiede, S. (2017). Energy analysis of bioplastics processing. *Procedia CIRP*, 61 :600-605.
- [10] Tiwari, A. (Ed.). (2012). *Biotechnology in Biopolymers: Developments, Applications & Challenging Areas*. Smithers Rapra.
- [11] Ashter, S. A. (2016). *Types of Biodegradable Polymers*. *Introduction to Bioplastics Engineering*. William Andrew.

- [12] Jiang, L. ve Zhang, J. (2013). Biodegradable polymers and polymer blends. Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics; Ebnesajjad, S., Ed.; William Andrew Publishing: Boston, MD, USA :109-128.
- [13] Saini, R. D. (2017). Biodegradable Polymers. International Journal of Applied Chemistry, 13(2) :179-196.
- [14] Emadian, S. M., Onay, T. T., ve Demirel, B. (2017). Biodegradation of bioplastics in natural environments. Waste Management, 59 :526-536.
- [15] Syakir, M. I., Nurin, N. A., Zafirah, N., Kassim, M. A., ve Khalil, H. A. (2016). Nanoclay Reinforced on Biodegradable Polymer Composites: Potential as a Soil Stabilizer. In Nanoclay Reinforced Polymer Composites Springer Singapore: 329-356.
- [16] Ray, S., ve Kalia, V. C. (2017). Biological Significance of Degradation of Polyhydroxyalkanoates. In Microbial Applications Vol. 1 Springer International Publishing: 125-139.
- [17] Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., ve Dalla Rosa, M. (2008). Biodegradable polymers for food packaging: a review. Trends in Food Science & Technology, 19(12): 634-643.
- [18] Ghanbarzadeh, B., ve Almasi, H. (2013). Biodegradable polymers. In Biodegradation-life of science. InTech.
- [19] Rai, R., ve Roy, I. (2011). Polyhydroxyalkanoates: the emerging new green polymers of choice. In A Handbook of Applied Biopolymer Technology : 79-101.
- [20] Singh, P. K., Sen, A. S., ve Vidyarthi, A. S. (2017). Diversified Applications Of Polyhydroxyalkanoates. Biopharm Journal, 2(1) :14-26.
- [21] Lackner M., (2015), Bioplastics - Biobased plastics as renewable and/or biodegradable alternatives to petroplastics, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Edition: 6.
- [22] Li, Z., ve Loh, X. J. (2017). Recent advances of using polyhydroxyalkanoate-based nanovehicles as therapeutic delivery carriers. Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology : 9(3).
- [23] Wang, Q., ve Liu, C. (2017). Microbial Synthesis of Polyhydroxyalkanoates: Diversification. In Microbial Applications Vol. 2 Springer International Publishing : 261-278.
- [24] Wang, S., Chen, W., Xiang, H., Yang, J., Zhou, Z., Zhu, M. (2016). Modification and potential application of short-chain-length polyhydroxyalkanoate (scl-PHA). Polymers, 8(8) : 273.
- [25] Marchessault, R. H. ve Yu, G. E. (2002). Crystallization and material properties of polyhydroxyalkanoates. Steinbüchel (Ed.), Biopolymer Polyester II, 7 : 157-202.
- [26] Basnett, P., Ravi, S. ve Roy, I. (2016). Natural bacterial biodegradable medical polymers: polyhydroxyalkanoates. Science and Principles of Biodegradable and Bioresorbable Medical Polymers: Materials and Properties : 257.

- [27] Jiang, L. ve Zhang, J. (2013). Biodegradable polymers and polymer blends. Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics; Ebnesajjad, S., Ed.; William Andrew Publishing: Boston, MD, USA : 109-128.
- [28] Bugnicourt, E., Cinelli, P., Lazzeri, A., ve Alvarez, V. A. (2014). Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging.
- [29] Djonlagic, J. ve Nikolic, M. S. (2011). Biodegradable polyesters: synthesis and physical properties. In A Handbook of Applied Biopolymer Technology : 149-196.
- [30] Volova, T. G., Prudnikova, S. V., Vinogradova, O. N., Syrvacheva, D. A., ve Shishatskaya, E. I. (2017). Microbial Degradation of Polyhydroxyalkanoates with Different Chemical Compositions and Their Biodegradability. *Microbial ecology*, 73(2) : 353-367.
- [31] Luzier, W. D. (1992). Materials derived from biomass/biodegradable materials. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 89(3) : 839-842.
- [32] Ferreira, B. M. P., Zavaglia, C. A. C., ve Duek, E. A. R. (2002). Films of PLLA/PHBV: Thermal, morphological, and mechanical characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 86(11): 2898-2906.
- [33] Farmahini-Farahani, M., Xiao, H., Khan, A., Pan, Y., & Yang, Y. (2015). Preparation and Characterization of Exfoliated PHBV Nanocomposites to Enhance Water Vapor Barriers of Calendered Paper. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(45): 11277-11284.
- [34] Li, X., Liu, K. L., Wang, M., Wong, S. Y., Tjiu, W. C., He, C. B. ve Li, J. (2009). Improving hydrophilicity, mechanical properties and biocompatibility of poly [(R)-3-hydroxybutyrate-co-(R)-3-hydroxyvalerate] through blending with poly [(R)-3-hydroxybutyrate]-alt-poly (ethylene oxide). *Acta biomaterialia*, 5(6) : 2002-2012.
- [35] Verlinden, R. A., Hill, D. J., Kenward, M. A., Williams, C. D., & Radecka, I. (2007). Bacterial synthesis of biodegradable polyhydroxyalkanoates. *Journal of applied microbiology*, 102(6): 1437-1449.
- [36] Chen, G. Q. (2009). A microbial polyhydroxyalkanoates (PHA) based bio-and materials industry. *Chemical Society Reviews*, 38(8): 2434-2446.
- [37] Sahoo, B. P. ve Tripathy, D. K. (2017). Polymer Nanocomposites for Electronics, Dielectrics, and Microwave Applications. In *Properties and Applications of Polymer Nanocomposites* Springer Berlin Heidelberg: 25-36.
- [38] Camargo, P. H. C., Satyanarayana, K. G. ve Wypych, F. (2009). Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Materials Research*, 12(1): 1-39.
- [39] Florea, R. M. ve Carcea, I. (2012). Polymer Matrix Composites—Routes And Properties. *Int. J. of Modern Manufact. Technol*: 59-65.
- [40] Jasso-Gastinel, C. F. ve Kenny, J. M. (Eds.). (2016). *Modification of Polymer Properties*. William Andrew.



- [41] Chen, B. (2017). Mechanical Properties of Natural Biopolymer Nanocomposites. *Bionanocomposites: Integrating Biological Processes for Bioinspired Nanotechnologies* : 235-256.
- [42] Princeton, <http://www.princeton.edu/~ota/disk2/1988/8801/8801.PDF>, 5 Ocak 2017.
- [43] Downing-Perrault, A. L. Y. S. S. A. (2005). Polymer nanocomposites are the future. University of Wisconsin-Stout, Menomonie, Wis, USA.
- [44] Kumar, N., Kumar, N., Kaur, P., Kaur, P., Bhatia, S. ve Bhatia, S. (2017). Advances in bio-nanocomposite materials for food packaging: a review. *Nutrition & Food Science*, 47(4): 591-606.
- [45] Rhim, J. W. ve Ng, P. K. (2007). Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. *Critical reviews in food science and nutrition*, 47(4): 411-433.
- [46] Honarvar, Z., Hadian, Z. E ve Mashayekh, M. (2016). Nanocomposites in food packaging applications and their risk assessment for health. *Electronic physician*, 8(6): 2531.
- [47] Keledi, G., Hári, J. ve Pukánszky, B. (2012). Polymer nanocomposites: structure, interaction, and functionality. *Nanoscale*, 4(6): 1919-1938.
- [48] Tjong, S. C. (2006). Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 53(3) : 73-197.
- [49] Petrucci R. (2016). *Modification of Polymer Properties*. William Andrew.
- [50] Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M. ve Gorga, R. E. (2006). Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. *Journal of composite materials*, 40(17): 1511-1575.
- [51] Liu, J., Boo, W. J., Clearfield, A. ve Sue, H. J. (2006). Intercalation and exfoliation: a review on morphology of polymer nanocomposites reinforced by inorganic layer structures. *Materials and Manufacturing Processes*, 21(2): 143-151.
- [52] Suter, J. L., Groen, D. ve Coveney, P. V. (2015). Mechanism of Exfoliation and Prediction of Materials Properties of Clay–Polymer Nanocomposites from Multiscale Modeling. *Nano letters*, 15(12): 8108-8113.
- [53] Gilman, J. W., Jackson, C. L., Morgan, A. B., Harris, R., Manias, E., Giannelis, E. P. ve Phillips, S. H. (2000). Flammability properties of polymer– layered-silicate nanocomposites. Polypropylene and polystyrene nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 12(7): 1866-1873.
- [54] LeBaron, P. C., Wang, Z. ve Pinnavaia, T. J. (1999). Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied clay science*, 15(1): 11-29.
- [55] Gacitua, W., Ballerini, A. ve Zhang, J. (2005). Polymer nanocomposites: synthetic and natural fillers a review. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 7(3): 159-178.
- [56] Biscarat, J., Bechelany, M., Pochat-Bohatier, C. ve Miele, P. (2015). Graphene-like BN/gelatin nanobiocomposites for gas barrier applications. *Nanoscale*, 7(2): 613-618.

- [57] Thangaraj, V., Bussiere, J., Janot, J. M., Bechelany, M., Jaber, M., Subramanian, S. ve Balme, S. (2016). Fluorescence Quenching of Sulforhodamine Dye over Graphene Oxide and Boron Nitride Nanosheets. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016(13-14): 2125-2130.
- [58] Xie, S., Istrate, O. M., May, P., Barwich, S., Bell, A. P., Khan, U. ve Coleman, J. N. (2015). Boron nitride nanosheets as barrier enhancing fillers in melt processed composites. *Nanoscale*, 7(10): 4443-4450.
- [59] Wang, Y., Shi, Z. ve Yin, J. (2011). Boron nitride nanosheets: large-scale exfoliation in methanesulfonic acid and their composites with polybenzimidazole. *Journal of Materials Chemistry*, 21(30): 11371-11377.
- [60] Duan, X., Yang, Z., Chen, L., Tian, Z., Cai, D., Wang, Y. Ve Zhou, Y. (2016). Review on the properties of hexagonal boron nitride matrix composite ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 36(15): 3725-3737.
- [61] Zhang, Y., Li, M., Gu, Y., Wang, S. ve Zhang, Z. (2017). Preparation of high-content hexagonal boron nitride composite film and characterization of atomic oxygen erosion resistance. *Applied Surface Science*, 402: 182-191.
- [62] Ooi, N., Rajan, V., Gottlieb, J., Catherine, Y. Ve Adams, J. B. (2006). Structural properties of hexagonal boron nitride. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 14(3): 515.
- [63] Ertug, B. (2013). Powder preparation, properties and industrial applications of hexagonal boron nitride. In *Sintering Applications*. InTech.
- [64] Peng, Q., Ji, W. Ve De, S. (2012). Mechanical properties of the hexagonal boron nitride monolayer: Ab initio study. *Computational Materials Science*, 56: 11-17.
- [65] Han, T., Scarpa, F. Ve Allan, N. L. (2017). Super stretchable hexagonal boron nitride Kirigami. *Thin Solid Films*, 632: 35-43.
- [66] Demjen, Z., ve Pukanszky, B. (1997). Effect of surface coverage of silane treated CaCO<sub>3</sub> on the tensile properties of polypropylene composites. *Polymer Composites*, 18(6): 741-747.
- [67] Arkles, B. (2011). Hydrophobicity, hydrophilicity and silane surface modification. Gelest Inc, Morrisville.
- [68] Lung, C. Y. K. ve Matinlinna, J. P. (2013). Silane coupling agents and surface conditioning in dentistry. *Pores*: 6, 7.
- [69] Matinlinna, J. P., Lassila, L. V. J. Ve Vallittu, P. K. (2006). Evaluation of five dental silanes on bonding a luting cement onto silica-coated titanium. *Journal of dentistry*, 34(9) :721-726.
- [70] Plackett, D. (2012). PHA/clay nano-biocomposites. In *Environmental Silicate Nano-Biocomposites* Springer London: 143-163.
- [71] Brb-international, <http://www.brbr-international.com/uploads/products/silanes-brochure.pdf>, 10 Mayıs 2016.

- [72] Amchro, [http://www.amchro.com/uct/Silane\\_Coupling\\_Agents\\_2014\\_4101-32-03.pdf](http://www.amchro.com/uct/Silane_Coupling_Agents_2014_4101-32-03.pdf), 25 Kasim 2016.
- [73] Fabra, M. J., López-Rubio, A. Ve Lagaron, J. M. (2014). On the use of different hydrocolloids as electrospun adhesive interlayers to enhance the barrier properties of polyhydroxyalkanoates of interest in fully renewable food packaging concepts. *Food Hydrocolloids*, 39: 77-84.
- [74] Crétois, R., Follain, N., Dargent, E., Soulestin, J., Bourbigot, S., Marais, S., Lebrun, L. (2014). Microstructure and barrier properties of PHBV/organoclays bionanocomposites. *Journal of Membrane Science*, 467 : 56-66.
- [75] Plackett, D. (2012). PHA/clay nano-biocomposites. In *Environmental Silicate Nano-Biocomposites* Springer London: 143-163.
- [76] Sorrentino, A., Gorrasi, G., Vittoria, V. (2012). Permeability in clay/polyesters nano-biocomposites. In *Environmental Silicate Nano-Biocomposites* Springer London: 237-264.
- [77] Paul, D. R. ve Robeson, L. M. (2008). Polymer nanotechnology: nanocomposites. *Polymer*, 49(15): 3187-3204.
- [78] Drieskens, M., Peeters, R., Mullens, J., Franco, D., Lemstra, P. J., Hristova-Bogaerds, D. G. (2009). Structure versus properties relationship of poly (lactic acid). I. Effect of crystallinity on barrier properties. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 47(22): 2247-2258.
- [79] Pardo-Ibáñez, P., Lopez-Rubio, A., Martínez-Sanz, M., Cabedo, L., Lagaron, J. M. (2014). Keratin–polyhydroxyalkanoate melt-compounded composites with improved barrier properties of interest in food packaging applications. *Journal of Applied Polymer Science* : 131.
- [80] Kovalcik, A., Machovsky, M., Kozakova, Z., Koller, M. (2015). Designing packaging materials with viscoelastic and gas barrier properties by optimized processing of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) with lignin. *Reactive and Functional Polymers*, 94: 25-34.
- [81] Sanchez-Garcia, M. D., Gimenez, E., Lagaron, J. M. (2007). Novel PET nanocomposites of interest in food packaging applications and comparative barrier performance with biopolyester nanocomposites. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 23(2): 133-148.
- [82] Swain, S. K., Dash, S., Behera, C., Kisku, S. K., Behera, L. (2013). Cellulose nanobiocomposites with reinforcement of boron nitride: study of thermal, oxygen barrier and chemical resistant properties. *Carbohydrate polymers*, 95(2), 728-732.
- [83] Dash, S. Ve Swain, S. K. (2013). Effect of nanoboron nitride on the physical and chemical properties of soy protein. *Composites Science and Technology* 84: 39-43.
- [84] Lee, D., Lee, B., Park, K. H., Ryu, H. J., Jeon, S., Hong, S. H. (2015). Scalable exfoliation process for highly soluble boron nitride nanoplatelets by hydroxide-assisted ball milling. *Nano Letters*, 15(2) : 1238-1244.

- [85] Çöl A. (2016) .PHBV Biyopolimer Kompozitlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Yıldız Teknik Üniversitesi. Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
- [86] Tianan, [http://www.tianan-enmat.com/pdf/TDS\\_Y1000P\\_Dec2011.pdf](http://www.tianan-enmat.com/pdf/TDS_Y1000P_Dec2011.pdf), 20 Ocak 2017.
- [87] Bortek, <http://www.borteknolojileri.com/home/content/kurumsal/nhbn>, 25 Şubat 2017.
- [88] Saint Gobain, <http://www.bn.saint-gobain.com/sites/imdf.bn.com/files/combat-bn-powders-platelets-ds.pdf>, 15 Kasım 2016.
- [89] Starck Chemicals, <http://www.hcstarck.com/hcsadmin>, 27 Eylül 2016.
- [90] Sigma Aldrich, <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/440213?R>, 23 Şubat 2017.
- [91] Simmons, T. J., Bult, J., Hashim, D. P., Linhardt, R. J., Ajayan, P. M. (2009). Noncovalent functionalization as an alternative to oxidative acid treatment of single wall carbon nanotubes with applications for polymer composites. ACS nano, 3(4) : 865-870.
- [92] Marsh, K. L., Souliman, M., Kaner, R. B. (2015). Co-solvent exfoliation and suspension of hexagonal boron nitride. Chemical Communications, 51(1): 187-190.
- [93] Kızıl G. (2017) . Biyananokompozitlerin Bariyer Özelliklerine Seramik Parçacıkların Etkisi. Yıldız Teknik Üniversitesi. Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
- [94] Carli, L. N., Crespo, J. S., Mauler, R. S. (2011). PHBV nanocomposites based on organomodified montmorillonite and halloysite: the effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical properties. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 42(11): 1601-1608.
- [95] Zembouai, I., Kaci, M., Bruzard, S., Benhamida, A., Corre, Y. M., Grohens, Y. (2013). A study of morphological, thermal, rheological and barrier properties of Poly (3-hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/polylactide blends prepared by melt mixing. Polymer Testing, 32(5): 842-851.
- [96] Thiré, R. M. D. S. M., Arruda, L. C., Barreto, L. S. (2011). Morphology and thermal properties of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/attapulgit nanocomposites. Materials Research, 14(3): 340-344.
- [97] Sridhar, V., Lee, I., Chun, H. H., Park, H. (2013). Graphene reinforced biodegradable poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) nanocomposites. Express Polymer Letters : 7(4).
- [98] Souza, M. A., Sakamoto, K. Y., Mattoso, L. H. C. (2014). Release of the diclofenac sodium by nanofibers of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) obtained from electrospinning and solution blow spinning. Journal of Nanomaterials, 2014: 56.
- [99] Kostoglou, N., Polychronopoulou, K., Rebholz, C. (2015). Thermal and chemical stability of hexagonal boron nitride (h-BN) nanoplatelets. Vacuum, 112: 42-45.

- [100] Nie, R., Sang, R., Ma, X., Zheng, Y., Cheng, X., Li, W., Wu, Y. (2016). Copper- $\gamma$ -cyclodextrin complexes immobilized on hexagonal boron nitride as an efficient catalyst in the multicomponent synthesis of 1, 2, 3-triazoles. *Journal of Catalysis*, 344 : 286-292.
- [101] Ansaloni, L. M. S. (2013). Boron nitride nanostructured: Synthesis, characterization and potential use in cosmetics. *Materials sciences and applications*, 4(01): 22.
- [102] Zembouai, I., Kaci, M., Bruzard, S., Benhamida, A., Corre, Y. M., Grohens, Y. (2013). A study of morphological, thermal, rheological and barrier properties of Poly (3-hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/polylactide blends prepared by melt mixing. *Polymer Testing*, 32(5): 842-851.
- [103] Weng, Y. X., Wang, Y., Wang, X. L., Wang, Y. Z. (2010). Biodegradation behavior of PHBV films in a pilot-scale composting condition. *Polymer Testing*, 29(5): 579-587.
- [104] Furukawa, T., Sato, H., Murakami, R., Zhang, J., Noda, I., Ochiai, S., Ozaki, Y. (2007). Comparison of miscibility and structure of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)/poly (l-lactic acid) blends with those of poly (3-hydroxybutyrate)/poly (l-lactic acid) blends studied by wide angle X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, and FTIR microspectroscopy. *Polymer*, 48(6): 1749-1755.
- [105] Narayanan, A., Kumar, V. S., Ramana, K. V. (2014). Production and characterization of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) from *Bacillus mycoides* DFC1 using rice husk hydrolyzate. *Waste and Biomass Valorization*, 5(1): 109-118.
- [106] Singh, S., Mohanty, A. K., Sugie, T., Takai, Y., Hamada, H. (2008). Renewable resource based biocomposites from natural fiber and polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) bioplastic. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39(5): 875-886.
- [107] Dal Magro, C., Aguiar, G. P., Veneral, J. G., dos Santos, A. E., de Chaves, L. M., Oliveira, J. V., Lanza, M. (2017). Co-precipitation of trans-resveratrol in PHBV using Solution Enhanced Dispersion by Supercritical Fluids technique. *The Journal of Supercritical Fluids*, 127: 182-190.
- [108] Saha, M., Tambe, P., Pal, S., Kubade, P., Manivasagam, G., Anthony Xavier, M., Umashankar, V. (2015). Effect of non-ionic surfactant assisted modification of hexagonal boron nitride nanoplatelets on the mechanical and thermal properties of epoxy nanocomposites. *Composite Interfaces*, 22(7): 611-627.
- [109] Kostoglou, N., Polychronopoulou, K., Rebholz, C. (2015). Thermal and chemical stability of hexagonal boron nitride (h-BN) nanoplatelets. *Vacuum*, 112,: 42-45.
- [110] Nautiyal, P., Loganathan, A., Agrawal, R., Boesl, B., Wang, C., Agarwal, A. (2016). Oxidative unzipping and transformation of high aspect ratio boron nitride nanotubes into "white graphene oxide" platelets. *Scientific reports*, 6 :29498.

[111] Carli, L. N., Daitx, T. S., Soares, G. V., Crespo, J. S., Mauler, R. S. (2014). The effects of silane coupling agents on the properties of PHBV/halloysite nanocomposites. *Applied Clay Science*, 87 : 311-319.

[112] Szubert, K., Wojciechowski, J., Karasiewicz, J., Maciejewski, H., Lota, G. (2016). Corrosion Protection of Stainless Steel by Triethoxyoctylsilane and Tetraethoxysilane. *International Journal Of Electrochemical Science*, 11(10): 8256-8269.

[113] Hasan, A., Pandey, L. M. (2016). Kinetic studies of attachment and re-orientation of octyltriethoxysilane for formation of self-assembled monolayer on a silica substrate. *Materials Science and Engineering: C*, 68: 423-429.



## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Melike Şatıroğlu  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 06.10.1992 İstanbul  
**Yabancı Dili** : İngilizce (İyi)  
**E-posta** : melikesatiroglu@gmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2017
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2015
Lise	Sayısal	Nuri Cingilloğlu Lisesi	2010

### İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2013	Filli Boya (BETEK)	Stajyer
2014	Koruma Şirketler Grubu	Stajyer

### YAYINLARI

#### Uluslararası Bildiri

The use of boron nitride reinforcements in polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV): Investigation of oxygen barrier, thermal and mechanical properties, The E-MRS Spring Meeting Strasbourg 2017