

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

**BARIYER ÖZELLİKLERİ İYİLEŞTİRİLMİŞ BİYONANOKOMPOZİTLERİN  
GELİŞTİRİLMESİ**

**GÜLŞAH KESKİN**

**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 ÖZELLİKLERİ İYİLEŞTİRİLMİŞ BİYONANOKOMPOZİTLERİN  
GELİŞTİRİLMESİ**

Gülşah KESKİN tarafından hazırlanan tez çalışması 17.07.2017 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



Prof. Dr. Yüksel AVCIBAŞI GÜVENİLİR  
İstanbul Teknik Üniversitesi



Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL  
Yıldız Teknik Üniversitesi





Bu alışma, TÜBİTAK 215M355 numaralı uluslararası araştırma projesi ile desteklenmiştir.

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nn 2016-07-01-YL03 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

---

Günümüzde petrol kaynaklı plastik malzemelerin çevreye verdiği etkilerin en aza indirgenmesi ve yerini çevre dostu malzemelerin almasının önünün açılması konusunda bir adım olan tez çalışmamda bana her aşamada destek olan ve değerli bilgilerini paylaşan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mualla Öner'e, ihtiyacım olan bütün yardımları sağlayan Arş. Gör. Tuğçe Bekat'a, ve bana lisans ve yüksek lisans süresince bir mühendis olarak gerekli bilgi donanımını almamı sağlayan tüm Yıldız Teknik Üniversitesi hocalarına;

215M355 numaralı uluslararası araştırma projesi ile yaptığım çalışmaları destekleyen TÜBİTAK'a ve TÜBİTAK proje burs programına,

2016-07-01-YL03 numaralı yüksek lisans projesi ile tezimi destekleyen Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne

Fransa'da 3 aylık stajım süresince bana bilgi ve tecrübe olarak çok şey katan Institut Europeén des Membranes'a ve oradaki süpervizörüm Celiné POCHAT'a ve danışmanım Michael BECHELANY'e;

Yaptığım çalışmalarda hem deneysel olarak hem de manevi açıdan her zaman yanımda olan değerli çalışma arkadaşım, Gülnur Kızıl'a, bana deneylerle ilgili bütün gerekli bilgileri sağlayan Ayben Asena ÇÖL'e;

Bana çalışmayı ve öğrenmeyi aşılamanı sağlayan ilk öğretmenim, dedem Bekir Kaya KARAGÜLLE'ye, okulum süresince beni her konuda destekleyen ve benim mutluluğumu kendi mutluluğundan öte gören ailem Emine Gülsün KESKİN, Hatice KARAGÜLLE, Hasan KESKİN'e ve hayatım boyunca her zaman yanımda olup bana manevi destek veren arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs, 2017

Gülşah KESKİN

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ .....	xiv
ÖZET .....	xvi
ABSTRACT.....	xviii
<b>BÖLÜM 1</b>	
GİRİŞ.....	1
1.1    Literatür Özeti .....	1
1.2    Tezin Amacı .....	2
1.3    Hipotez.....	2
<b>BÖLÜM 2</b>	
BİYOPOLİMERLER.....	4
2.1    Biyopolimer .....	4
2.2    Biyobozunma .....	7
2.3    Biyopolimerlerin Kullanım Alanları .....	9
2.4    Biyobozunur Polimerler ve Geleneksel Polimerlerin Karşılaştırılması....	11
<b>BÖLÜM 3</b>	
POLİHİDROKSİALKANOATLAR .....	13
3.1    PHA'ların Tarihçesi .....	13
3.2    PHA'ların kimyasal yapısı ve özellikleri .....	15
3.3    Polihidroksialkanoatların Sentezi.....	19
3.4    Polihidroksialkanoat Türleri .....	21
3.4.1    Polihidroksibütirat (PHB).....	21
3.4.2    Poli(3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat) (PHBV) .....	23
<b>BÖLÜM 4</b>	
NANOBİYOKOMPOZİTLER .....	26
4.1    Biyokompozit Türleri.....	29

4.1.1	İri Parçalı Biyonanokompozitler .....	30	
4.1.2	Uzun Partiküllü Biyonanokompozitler .....	30	
4.1.3	Katmanlı Partikül Dolgulu Biyonanokompozitler .....	30	
4.2	Nanokompozit Üretim Teknikleri.....	31	
4.3	Biyokompozitlerin Kullanım Alanları.....	33	
4.3.1	Medikal Uygulamalar.....	33	
4.3.2	Elektronik Alanındaki Uygulamalar .....	35	
4.3.3	Paketleme Alanındaki Uygulamalar.....	35	
<b>BÖLÜM 5</b>			
<b>BOR NİTRÜR .....</b>			<b>37</b>
5.1	Bor Nitrür Çeşitleri .....	38	
5.1.1	Hekzagonal Bor Nitrür (h-BN).....	38	
5.1.2	Kübik Bor Nitrür(c-BN).....	39	
5.1.3	Vürtzit Bor Nitrür (w-BN).....	39	
5.1.4	Rombohedral Bor nitrür .....	39	
5.1.5	Amorf Bor Nitrür.....	40	
5.2	Bor Nitrür Uygulama Alanları.....	40	
<b>BÖLÜM 6</b>			
<b>POLİMER NANOKOMPOZİTİ HAZIRLAMA .....</b>			<b>42</b>
6.1	Ekstrüzyon.....	42	
6.2	Baskı Kalıplama .....	43	
<b>BÖLÜM 7</b>			
<b>BARİYER ÖZELLİKLERİ .....</b>			<b>44</b>
7.1	Oksijen Geçirgenlik Hızı (OTR) .....	46	
7.2	Literatür Çalışmaları.....	46	
7.2.1	Bor Nitrür ile Yapılan Çalışmalar .....	46	
7.2.2	Polihidroksialkanoatlarla Yapılan Çalışmalar.....	49	
7.2.3	Diğer Biyopolimerlerle Yapılan Çalışmalar .....	51	
<b>BÖLÜM 8</b>			
<b>GAZ GEÇİRGENLİK VE MEKANİK MODELLER .....</b>			<b>53</b>
8.1	Gaz Geçirgenlik Modelleri.....	53	
8.2	Mekanik Analiz Modelleri .....	55	
<b>BÖLÜM 9</b>			
<b>DENEYSEL YÖNTEMLER.....</b>			<b>57</b>
9.1	Kullanılan Malzemeler .....	57	
9.2	Yüzey Modifikasyonu Çalışmaları .....	58	
9.2.1	Farklı Ultrasonik Koşullarında Yüzey Geliştirme Prosedürü .....	59	
9.2.2	Üst Fazdan Alınan BN Prosedürü .....	61	
9.2.3	DMF Prosedürü.....	61	
9.3	Nanokompozit Hazırlama .....	62	

9.4	Numunelerin Karakterizasyonu .....	66	
9.4.1	Oksijen Geçirgenlik Analizi.....	66	
9.4.2	Mekanik Analiz .....	67	
9.4.3	XRD analizi .....	68	
9.4.4	FTIR analizi .....	69	
9.4.5	SEM analizi.....	69	
9.4.6	TGA analizi .....	69	
9.4.7	DSC analizi.....	70	
9.4.8	BET analizi .....	70	
<b>BÖLÜM 10</b>			
<b>SONUÇLAR.....</b>			<b>71</b>
10.1	SEM sonuçları.....	71	
10.2	XRD sonuçları .....	75	
10.3	FTIR sonuçları.....	84	
10.4	TGA sonuçları .....	90	
10.5	DSC sonuçları .....	93	
10.6	Mekanik Analiz Sonuçları .....	98	
10.7	Mekanik Analiz Sonuçlarının Modellemesi.....	101	
10.7.1	Halpin-Tsai Modeli .....	102	
10.7.2	Hui-Shia Modeli .....	103	
10.8	Oksijen Geçirgenlik Analizi Sonuçları .....	105	
10.9	Oksijen Geçirgenlik Sonuçlarının Modellenmesi .....	108	
10.9.1	Nielsen Modeli.....	108	
10.9.2	Bharadwaj Modeli .....	109	
10.9.3	Cussler Modeli .....	110	
10.9.4	Lape Modeli .....	112	
10.9.5	Gusev-Lusti Modeli .....	113	
10.9.6	Fredrickson-Bicerano Modeli .....	114	
<b>BÖLÜM 11</b>			
<b>TARTIŞMA ve ÖNERİLER.....</b>			<b>116</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>			<b>119</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>			<b>127</b>

## SİMGE LİSTESİ

---

%	Yüzde
E	Young Modülü
°C	Santigrat Derece
X <sub>cr</sub>	Kristalinite indeksi
ε	Kopma uzaması
σ	Çekme gerilimi
ΔH	Entalpi
Φ	Hacim fraksiyonu
ξ	Şekil faktörü
1D	1 boyutlu
2D	2 boyutlu
3D	3 boyutlu
α	Uzunluk oranı (aspect ratio)
d	Çap
L	Boy
t	Kalınlık
P	Gaz geçirgenliği
P <sub>0</sub>	Saf polimere ait gaz geçirgenliği
w	En
E <sub>c</sub>	Kompozite ait Young modülü
E <sub>M</sub>	Matrise ait Young Modülü
E <sub>f</sub>	Partiküle ait Young Modülü
\$	Dolar



## KISALTMA LİSTESİ

---

a-BN	Amorf Bor Nitrür
APTES	3-(Aminopropil)trietoksi silan
ARGE	Araştırma&Geliştirme
ASTM	American Society for Testing and Materials
Ba <sub>2</sub>	Baryum
BET	Brunauer–Emmett–Teller
BN	Bor Nitrür
BNNP	Bor Nitrür Nano Partikülleri
BP	Biyopolimer
C	Karbon
Ca <sub>2</sub>	Kalsiyum
c-BN	Kübik Bor Nitrür
CO <sub>2</sub>	Karbondiyoksit
CoA	Koenzim A
CNT	Karbon nanotüp
CVD	Buhar Birikme Metodu
D	Kristal boyutu
d(A°)	d boşluk mesafesi
DMF	Dimetilformamid
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
ECM	Ekstraselüler Matris
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
FWHM	Maksimum yarı tam genişlik
GPa	Gigapascal
H <sub>2</sub> O	Su
HCl	Hidroklorik Asit
h-BN	Hezagonal Bor Nitrür
ISO	International Organization for Standardization
I	Şiddet
LCP	Sıvı Kristalin Poliester
HDPE	Yüksek yoğunluklu Polietilen
lb	Libre
LDPE	Düşük yoğunluklu Polietilen
ml	Mililitre
MPa	Megapascal

MSC	Mezankimal Kök Hücreleri
Na	Sodyum
NADPH	Nikotinamid adenin dinükleotit fosfat
OP	Oksijen Geçirgenliği
OTES	Trietoksioktil silan
OTR	Oksijen Geçiş Hızı
PBS	Polibütülen süksinat
PBSA	Polibütülen süksinat-ko-adipat
PEA	Polietylakrilat
PCL	Polikaprolakton
PGA	Poliglikolik asit
PI	Poliimid
PLA	Polilaktik asit
PLLA	Polilaktik asit
PLGA	Poli laktik-ko-glikolik asit
PHA	Polihidroksialkanoatlar
PHB	Polihidroksibütirat
PHBV	Poli(3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat)
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PVC	Polivinil klorür
PVOH	Polivinil Alkol
R	Radikal Grup
r-BN	Rombohedral Bor Nitrür
R <sub>p</sub>	Relatif gaz geçirgenliği
SBR	Stiren Bütadien
Si	Silisyum
Sr <sub>2</sub>	Stronsiyum
T <sub>%10</sub>	%10 kütle kaybı anındaki sıcaklık
T <sub>%50</sub>	%50 kütle kaybı anındaki sıcaklık
TA	Termal Analiz
T <sub>c</sub>	Kristalizasyon Sıcaklığı
T <sub>g</sub>	Camsı Geçiş Sıcaklığı
TGA	Termogravimetrik Analiz
T <sub>i</sub>	Başlangıç Sıcaklığı
T <sub>m</sub>	Erime sıcaklığı
T <sub>maks</sub>	Maksimum sıcaklık
TPMP	3-(Trimetoksisilil) propil metakrilat
TPA	Teraftalik asit
US	Ultrasonikasyon Uygulanmış
w-BN	Vürtzit Bor Nitrür
WVTR	Su buharı geçiş hızı
XRD	X ışınları kırınımı

## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1 Biyopolimerlerin sınıflandırılması [3] .....	5
Şekil 2. 2 Selüloz molekülünün şematik gösterimi [4] .....	5
Şekil 2. 3 PLA molekülünün şematik gösterimi [6].....	6
Şekil 2. 4 PCL molekülünün şematik gösterimi [7].....	7
Şekil 3. 1 Polihidroksialkanoatların kimyasal yapısı. R grubuna ve karbon sayısına göre PHA çeşitleri .....	16
Şekil 3. 2 Polihidroksialkanoatların genel özellikleri [18] .....	16
Şekil 3. 3 Fenil asit ile muamele edilmiş Azotobacter Chorococcum hücresinin çok ince bir bölümünün TEM görüntüsü [25] .....	20
Şekil 3. 4 PHA sentezi [25] .....	21
Şekil 3. 5 PHBV'nin kimyasal yapısı .....	23
Şekil 4. 1 Odun ipliklerinin milimetreden nanometreye kadar değişik boyutlardaki görünümü [37] .....	27
Şekil 4. 2 Sürdürülebilir biyo-bazlı ürün kavramı [39].....	29
Şekil 4. 3 Karbon dioksit döngüsü [39].....	29
Şekil 4. 4 Biyokompozitlerin sınıflandırılması [39] .....	30
Şekil 4. 5 Polimer ve kilden elde edilen farklı yapıda nanokompozitler [40].....	31
Şekil 4. 6 Gıda paketlenme malzemelerinin genel özellikleri [43] .....	36
Şekil 5. 1 BN kristalin polimorflarının gösterimi (a) hekzagonal BN(h-BN) (b) rombohedral BN(r-BN) (c) Vürtzit BN(w-BN) (d) sfalerit yapıları BN (c-BN) .....	38
Şekil 5. 2 (a) Grafit (b) hekzagonal bor nitrür için kristal yapısı [48] .....	39
Şekil 6. 1 Konikal iç içe geçişimli çift vidalı ekstrüder vidaları .....	43
Şekil 6. 2 8 kısım ve temel ekipman bileşenlerine sahip paralel çift vidalı ekstrüderin şematik görünümü [55] .....	43
Şekil 7. 1 Plastik film için gaz veya buhar geçirgenliğinin genel mekanizması [57] .....	44
Şekil 7. 2 Nişasta/BN kompozitlerinde, BN içeriğinin oksijen geçirgenliğine etkisi .....	47
Şekil 7. 3 (a) Kompozitler için oksijen geçirgenliğindeki düşüş(0,010 MPa basınç farkında) (b) Farklı basınç farklarında oksijen geçirgenliğindeki düşüşler [62]. .....	48
Şekil 7. 4 Farklı elastomer kompozitlerinin relatif geçirgenlik karşılaştırması [64] .....	49
Şekil 7. 5 Farklı formülasyonlardaki oksijen geçirgenlik değerleri ( cm <sup>3</sup> cm/m <sup>2</sup> gün).....	51
Şekil 8. 1 Nanoboyutlu malzemelerin çeşitli türleri [72] .....	55
Şekil 9. 1 Ekstrüder ve kesme ünitesi.....	64
Şekil 9. 2 Ekstrüderden çıkan kompozit .....	64
Şekil 9. 3 Pres Cihazı.....	65
Şekil 9. 4 Presleme işleminde kullanılan kalıplar (a) Birinci basım (b) İkinci basım .....	65

Şekil 9. 5 Oksijen geçirgenlik analizi için kesilen numuneler .....	66
Şekil 9. 6 Kalınlık ölçümünde kullanılan mikrometre.....	66
Şekil 9. 7 Oksijen geçirgenlik analiz cihazı .....	67
Şekil 9. 8 Mekanik Analiz Cihazı .....	68
Şekil 9. 9 Mekanik Analiz Numuneleri .....	68
Şekil 9. 10 FTIR cihazı .....	69
Şekil 10. 1 BORTEK'den temin edilen BN için SEM görüntüleri .....	71
Şekil 10. 2 BORTEK'ten alınan BN'nin histogram grafiği.....	72
Şekil 10. 3 60 dakika ultrasonik uygulanmış silanlı BN SEM görüntüleri .....	72
Şekil 10. 4 60-OSBN için (a) çap (b) kalınlık histogram grafiği .....	72
Şekil 10. 5 90 dakika ultrasonik uygulanmış silanlı BN partiküllerinin aglomerasyonu..	74
Şekil 10. 6 60-KPBN aglomerasyonu .....	74
Şekil 10. 7 (a) 60-1-OSBN (b) 60-3-OSBN SEM görüntüleri.....	75
Şekil 10. 8 BORTEK Bor Nitrür XRD Grafiği.....	76
Şekil 10. 9 PHBV'nin XRD grafiği .....	77
Şekil 10. 10 XRD grafikleri .....	77
Şekil 10. 11 Kompozitteki (002) BN piki .....	79
Şekil 10. 12 PHBV'ye ait olan (a) (020) ve (b) (110) piki için relatif şiddet-%BN grafiği .	79
Şekil 10. 13 (020)/(110) relatif şiddet pik oranı- %BN grafiği .....	80
Şekil 10. 14 (020)/(110) PHBV pikleri oranlarına karşı (a) çekme Gerilimi, (b) Young modülü, (c) OP grafikleri.....	81
Şekil 10. 15 XRD sonuçlarından hesaplanan kristalinite indeksine karşılık (a) çekme gerilimi, (b) Young modülü, (c) OP grafikleri .....	83
Şekil 10. 16 Çalışmadaki PHBV pikleri .....	84
Şekil 10. 17 Çalışmadaki BORTEK Bor Nitrür pikleri.....	85
Şekil 10. 18 Kompozitteki bor nitrür piki .....	86
Şekil 10. 19 Bor Nitrür örnekleri için FTIR grafikleri.....	87
Şekil 10. 20 Kompozitlere ait FTIR pikleri .....	87
Şekil 10. 21 Origin programından bulunan FTIR pikine ait alan.....	89
Şekil 10. 22 (a) 60-OSBN (b) 60-TSBN numunelerine ait TG grafikleri.....	90
Şekil 10. 23 Üretilen tüm kompozitlerin termogramı.....	92
Şekil 10. 24 Nanokompozitlerinin $T_i$ değerleri .....	93
Şekil 10. 25 Nanokompozitlerinin $T_{maks}$ değerleri.....	93
Şekil 10. 26 1.ısıtma grafikleri .....	94
Şekil 10. 27 2.ısıtma grafikleri .....	94
Şekil 10. 28 1.soğutma grafikleri.....	95
Şekil 10. 29 DSC analizi sonucu hesaplanan kristaliniteye karşılık (a) Young Modülü, (b) Çekme gerilimi ve (c) OP grafikleri .....	97
Şekil 10. 30 PHBV ve silanlı kompozitlerin mekanik özelliklerine ait grafikler .....	99
Şekil 10. 31 Silanlı BORTEK BN/PHBV birim uzamaya karşı gerilim grafiği .....	99
Şekil 10. 32 Halpin Tsai modeli ve deneysel sonuçların karşılaştırması .....	103
Şekil 10. 33 Hui-Shia modeli ve deneysel sonuçların karşılaştırması .....	104
Şekil 10. 34 Deneysel veriler ve model sonuçlarının karşılaştırması .....	104
Şekil 10. 35 %1 Silansız PHBV-BN numunesine ait zamana karşı OP değişimi grafiği ..	105
Şekil 10. 36 60-1-BN nanokompozitine ait oksijen geçirgenlik cihazı grafiği.....	105
Şekil 10. 37 OP grafikleri .....	106

Şekil 10. 38 Deneysel veriler ve Nielsen modeli ile elde edilen $R_p$ değerlerinin karşılaştırması .....	109
Şekil 10. 39 Deneysel veriler ve Bharadwaj modeli ile elde edilen $R_p$ değerlerinin karşılaştırması .....	110
Şekil 10. 40 Deneysel veriler ve Cussler modeli ile elde edilen $R_p$ değerlerinin karşılaştırması .....	111
Şekil 10. 41 Deneysel veriler ve Lape modeli ile elde edilen $R_p$ değerlerinin karşılaştırması .....	112
Şekil 10. 42 Deneysel veriler ve Gusev-Lusti modeli ile elde edilen $R_p$ değerlerinin karşılaştırması .....	113
Şekil 10. 43 Deneysel veriler ve Fredrickson-Bicerano modeli ile elde edilen $R_p$ değerlerinin karşılaştırması .....	114
Şekil 10. 44 Deneysel veriler ve tüm modeller ile elde edilen $R_p$ değerlerinin karşılaştırması .....	115



## ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1 Biyobozunur ve geleneksel plastiklerin fiyat karşılaştırması [15] .....	12
Çizelge 3. 1 PHA'ların zamanla gelişimi ve uygulamaları [20] .....	14
Çizelge 3. 1 PHA'ların zamanla gelişimi ve uygulamaları [20](devamı) .....	15
Çizelge 3. 2 Polihidroksialkanoatların genel özellikleri [17] .....	17
Çizelge 3. 3 PHB ve bazı PHA kopolimerlerinin Polipropilen(PP) ve düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ile karşılaştırılması [22] .....	18
Çizelge 3. 4 PHB'nin farklı PHV bileşimlerinde termal ve mekanik özellikleri (25°C) .....	24
Çizelge 4. 1 Biyopolimerik nanokompozitlerin medikal alanda uygulamaları [41]. .....	34
Çizelge 7. 1 PHBV ve kompozitlerinin oksijen geçirgenlik sabitleri [65]. .....	50
Çizelge 7. 2 Örneklerin formülasyonları [66]. .....	51
Çizelge 8. 1 Gaz geçirgenlik modelleri [70-71].....	54
Çizelge 8. 2 Mekanik analiz modelleri [73-74].....	56
Çizelge 9. 1 Kullanılan PHBV'ye ait özellikler .....	57
Çizelge 9. 2 BORTEK'den temin edilen BN'ye ait özellikler.....	58
Çizelge 9. 3 Çalışmada kullanılan silanlara ait özellikler .....	59
Çizelge 9. 4 Farklı ultrasonik koşullarında BN silanlama prosedürü .....	60
Çizelge 9. 5 Nanokompozit Kodlamaları .....	63
Çizelge 10. 1 BN numunelerine ilişkin çap ve kalınlık sonuçları .....	73
Çizelge 10. 2 BORTEK'den temin edilen BN'ye ait XRD sonuçları .....	75
Çizelge 10. 3 PHBV'ye ait XRD sonuçları .....	76
Çizelge 10. 4 60-1-OSBN kompozitine ait XRD sonuçları .....	78
Çizelge 10. 5 XRD grafiğinden ele geçen (020)/(110) relatif şiddet pik oranlarının değişimi.....	80
Çizelge 10. 6 PHBV'ye ait olan (020), (110), (021) ve (111) pikleri için Scherrer eşitliğinden hesaplanan ortalama kristal boyutları (nm). .....	81
Çizelge 10. 7 BN'ye ait olan (002) piki için Scherrer eşitliğinden hesaplanan ortalama kristal boyutları.....	82
Çizelge 10. 8 Kompozitlerin BN'ye ait (002) ve (100) pikleri alanları oranı .....	82
Çizelge 10. 9 Kompozit numuneler için XRD sonuçlarından hesaplanan kristalinite indeksi.....	83
Çizelge 10. 10 Literatürde görülen PHBV pikleri.....	84
Çizelge 10. 11 Literatürde görülen BN pikleri .....	85
Çizelge 10. 12 Literatürde görülen silan pikleri .....	86
Çizelge 10. 13 Kompozitlere ait FTIR pikleri.....	88

Çizelge 10. 14 FTIR sonuçlarından hesaplanan kristalinite indeksi değerleri .....	89
Çizelge 10. 15 TMPM VE OTES silanlı numunelere ait TGA sonuçları.....	90
Çizelge 10. 16 TGA sonuçları.....	91
Çizelge 10. 17 Kompozitlere ait DSC sonuçları .....	95
Çizelge 10. 18 DSC, XRD ve FTIR'dan hesaplanan kristalinite değerleri .....	97
Çizelge 10. 19 Mekanik analiz sonuçları .....	98
Çizelge 10. 20 BN hacim fraksiyonu hesaplaması.....	101
Çizelge 10. 21 60-OSBN için uzunluk oranı ve şekil faktörü.....	101
Çizelge 10. 22 Halpin Tsai modeli sonuçları.....	102
Çizelge 10. 23 Hui- Shia modeli sonuçları .....	103
Çizelge 10. 24 Nanokompozitlerin OP değerleri.....	106
Çizelge 10. 25 Nielsen modeli sonuçları .....	108
Çizelge 10. 26 Bharadwaj modeli sonuçları .....	110
Çizelge 10. 27 Cussler modeli sonuçları.....	111
Çizelge 10. 28 Lape modeli sonuçları.....	112
Çizelge 10. 29 Gusev-Lusti modeli sonuçları.....	113
Çizelge 10. 30 Fredrickson-Bicerano modeli sonuçları .....	114

## BARIYER ÖZELLİKLERİ İYİLEŞTİRİLMİŞ BİYONANOKOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Gülşah KESKİN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mualla ÖNER

Günümüzde ekolojik sistemlerin korunması ile ilgili artan bir endişe söz konusudur. Petro-bazlı sentetik polimerler biyolojik olarak bozunmazlar ve çevre kirliliğine yol açarlar. Bu polimerler doğada sıkışıp kalarak doğal hayatı olumsuz olarak etkilerler. Bunun dışında gelecekte petrokimyasal maddelerin tükenmesi ve çevre dostu plastiklere talebin artması beklenmektedir. Ancak şu ana kadar endüstriyel olarak biyopolimerler konusunda önemli bir adım atılmamıştır. Biyoplastiklerin geleneksel plastiklerin yerini alması üretim maliyetlerine ve bu polimerlerin sentetik polimerler ile karşılaştırılabilecek bir performansa sahip olmasına bağlıdır.

Polihidroksialkanoatlar(PHA), mikroorganizmalar tarafından sentezlenen farklı yapılarla sahip bir biopolyester ailesidir. Polihidroksibütirat ve kopolimeri poli(3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat) (PHBV) en çok bilinen PHA türleridir. Polihidroksibütirat ve polihidroksivaleratın kopolimeri PHBV, PHB ile benzer kristalinite özelliklerine sahiptir ancak PHB ile karşılaştırıldığında mekanik özellikleri daha iyidir.

Sürdürülebilirlik ve yeşil kimya yeni malzemelerin geliştirilmesini desteklemektedir. Biyobozunur plastikler ve biyopolimer ürünler biyo ve doğal malzemelerden yapılmış olup gelecekte petro bazlı plastiklerin yerine kullanılmaya adaydır. Yeşil kompozitler ise bu biyopolimerlerin özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla farklı dolgu maddeleri eklenmesi sonucu elde edilir.

Polimer kompozitlerin en umut verici uygulamaları nanoboyutta dolgu malzemesi ile doldurulmuş polimer matrislerdir. Bor nitrür (BN) seramik türünde partiküller olup bu



tez çalışmasında PHBV'nin oksijen geçirgenlik ve diğer özelliklerinin geliştirilmesinde kullanılmıştır. Kompozitlerin elde edilmesinde ekstrüzyon tekniği kullanılmıştır. Üretilen kompozitlerin oksijen geçirgenlik, mekaniz analiz, XRD, FTIR, SEM, TGA, DSC analizleri gerçekleştirilmiştir. Oksijen geçirgenlik analizi sonucunda %1 silanlı BN içerikli kompozitte saf PHBV'ye göre %26,42'lik düşüş elde edilmiştir. %1 BN yüklemesinden sonra ise oksijen geçirgenliği yükselmiştir. Mekanik analiz sonuçlarında Young modülü, çekme gerilimi, maksimum kuvvet değerleri %2 silanlı BN yüklemesine kadar artmış, %3 BN içeriğinde düşüş gözlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Biyopolimer, biyopolimer Nanokompozitler, Polihidroksialkanoat, PHBV, BN, Oksijen geçirgenlik, Gaz bariyer özellikleri



**DEVELOPMENT OF BIONANOCOMPOSITES WITH ENHANCED BARRIER PROPERTIES**

Gülşah KESKİN

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Mualla ÖNER

Today, there is an increasing concern about protection of ecological systems. Petro-based synthetic polymers are not biodegradable and cause environmental pollution. These polymers that are stuck in nature, affect wildlife adversely. Also, in future petrochemical materials will drain away and demand for eco-friendly plastics which can substitute synthetic plastics, will increase. But up to now, there is no significant step in industry about biodegradable polymers. This important substitution between biopolymers and traditional plastics depends on the production costs and the performance of new biopolymers which are not comparable synthetic polymers so far. Polyhydroxyalkanoates (PHA), are a biopolyester family that has variety of structures and are completely synthesized from microorganism.

Polyhydroxybutyrate and its copolymer poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) are most known PHA's kind. PHB and PHV's copolymer PHBV has similar semi-crystalline properties with PHB but it also depends on 3-HV content. Mechanical properties of PHBV is highly improved when compared to PHB. Sustainability and green chemistry promote to improve new materials.

Biodegradable plastics and biopolymer products based on bio and natural materials and in future these products will be nominee to use instead of petro based plastics. Recently biodegradable and/or biobased composite materials are named as "green"

owing to their sources. “Green” composites originate from reinforcements like plant, natural fibers, polylactic acid, starch and biodegradable polymer matrix materials and by this way their mechanical properties are improved.

The most promising application of polymer composites are polymer matrices filled with nanosized reinforcing materials. Boron nitride is an ceramic type particle ,which was used to improve oxygen permeation and other properties of the PHBV. The extrusion technique was used to prepare the bionanocomposites. Oxygen permeation, mechanical analysis, XRD, FTIR, SEM, TGA, DSC were used to characterize our composites. The maximum decrease of 26.42% was found for oxygen permeability of the composites at 1 wt % BN loading. With further increasing the BN content to 2 wt %, the oxygen permeation was increased. A similar ternd was found for mechanical properties of the composites. Young modulus, tensile stress, maximum force increased up to 2 wt % BN loading, With further increasing the BN content to 3 wt%, the mechanical properties of the composites decreased. The deterioration of both permeation and mechanical properties may be due to agglomeration of BN particles within polymer matrix.

**Keywords:** Biopolymer, Biopolymer nanocomposite, Polyhydroxyalkanoate, PHBV, BN, Oxygen permeation, gas barrier properties

#### 1.1 Literatür Özeti

Sentetik plastikler degradasyon (bozunma) direncine sahiptir ve sonuç olarak ortadan kaldırılması problemi biyobozunur polimerlerin geliştirilmesi çalışmaları için itici güç oluşturmuştur. Bu malzemelerin geliştirilme çalışmaları devam ederken, bu maddeler için uygulama alanları bulunarak endüstriyel olarak kullanımları sağlanmalıdır. Malzemelerin kullanımı biyobozunurluk, kompozisyon ve uygulanan işleme metoduna bağlıdır. Kaynakların tüketiminin azalması, var olan maddelerin yeniden kullanılmasının sağlanması ve kullanım dışı olan maddelerin geri dönüşümünün önemle üzerinde durulmalıdır. Yenilenebilen ve yenilenemeyen tüm malzemelerin ikisi de modern plastik malzemeler için hammaddeler olarak kullanılırlar. Yenilenemeyen kaynaklardan oluşan plastikler genellikle petrol bazlılardır, cam veya karbon gibi malzemeler ile doldurulurlar. Yenilenebilen hammaddeler ise mikrobiyal olarak geliştirilen polimerler veya nişasta gibi malzemeleri içerirler. Bu malzemeler bitkilerden elde edilen, doğal lifler gibi maddelerle doldurulabilir [1].

Biyobozunur polimerler malzemeleri sayısız alanda kullanılabilir. Otomobil, tıp ve paketleme sektörleri çevre dostu polimerlere ihtiyaç duymaktadır. Bu nedenle biyobozunurluk seviyesi istenilen hale getirilerek bu endüstriler için ideal malzemeler tasarlanabilir [1].

Bu tez çalışmasının odak noktası bir biyopolimer türü olan polihidroksialkanoatların bor nitrür ile hazırlanan biyokompozitleridir. Özellikle gıda endüstrisinde PHA'lar paketleme malzemesi, kaplama ajanı, tat dağıtıcı ajan ve süt kreması substitütifi olarak

kullanılır. Aynı zamanda şişe yapımı, kozmetik, kap, film, dokunmamış kumaşlar, yapıştırıcılar, iyon-iletken polimerler, toner ve kağıt kaplama uygulamaları için lateks olarak kullanılırlar [2].

## **1.2 Tezin Amacı**

Bilim ve teknolojiye görülen gelişmelerle dünya çapında üretilen sentetik polimer miktarı artış göstermiş ve yılda yaklaşık 140 milyon tona ulaşmıştır. Bu polimerler çeşitli amaçlarla özellikle ambalaj endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak bu polimerler yenilenemeyen fosil yakıt bazlı olarak üretildiğinden özellikle atık yönetimi konusunda ciddi bir problemin ortaya çıkması kaçınılmaz hale gelmiştir [3].

Biyolojik kaynaklardan elde edilen kompozit ve polimer alanındaki araştırmalar, bu çevre dostu ve sürdürülebilir malzemelerin sentetik polimer ve kompozitlerin yerini alması konusuna odaklanmıştır. Petrol türevli plastikler hem üretimlerinde oluşturdukları kirlilik hem de kullanım ömürleri sonucunda meydana getirdikleri atık sebebiyle çevreye oldukça zararlıdır. Biyopolimerler sentetik polimer ile karşılaştırıldığında birkaç kullanım alanına sahiptir, bunun nedeni şu an yeni bir araştırma alanı olması ve özelliklerinin geleneksel polimerlerle karşılaştırıldığında yetersiz olmasıdır. Ancak bilimsel araştırmalar yoluyla çeşitli dolgu maddeleri eklenerek biyokompozitler elde edilmekte ve farklı alanlarda kullanılmasını sağlamak amacıyla özellikleri geliştirilmektedir.

Bu tezin amacı aşağıda şekilde özetlenebilir:

1. Seramik parçacıkların biyopolimer matrisine eklenerek bir biyokompozit sentezlenmesi
2. Hazırlanan biyonanokompozitlerin farklı BN seramik parçacığı konsantrasyonlarında gaz geçirgenlik ve diğer özelliklerinin incelenmesi

## **1.3 Hipotez**

DeneySEL kısımda da bahsedildiği gibi bu tez çalışmasında PHBV biyopolimerleri başta oksijen bariyer özellikleri olmak üzere diğer bütün özelliklerini geliştirmek üzere Bor Nitrür(BN) seramik parçacıkları ile birleştirilmiş ve ekstrüzyon yöntemi kullanılarak

kompozit elde edilmiştir. Bu işlem farklı BN yüzdelerinde yapılmış ve BN katkısının miktarının bu özelliklere olan etkisi incelenmiştir. Elde edilen granül kompozitler, pres cihazıyla belli sıcaklık ve basınçlarda basılarak film elde edilmiştir. Bu filmler uygun boyutlarda kesilerek oksijen geçirgenlik ve mekanik analizleri gerçekleştirilmiştir. Bunun dışında kompozitlere ait XRD, SEM, FTIR, TG, DSC karakterizasyonları ile BN katkısının polimer üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Bor nitrürün eklenmesi için kullanılan prosedür öncelikle BN'nin yapısındaki aglomerasyonu kırmak amacıyla ultrasonik uygulanması, yüzey modifikasyonunu gerçekleştirmek üzere silan eklenmesi ve sonrasında gerçekleşen silan-BN etkileşimi baz alınarak hazırlanmıştır. Elde edilen oksijen geçirgenlik sonuçları yapıya eklenen BN'nin gaz geçirgenliğinde olumlu bir etki yarattığını göstermektedir.

### BİYOPOLİMERLER

Biyopolimer kavramı dünya için yeni değildir. Ancak petrokimyasal ürünlere olan ilgi nedeniyle uzun zamandır göz ardı edilmiştir. Gerçekte doğal biyopolimerler 1940'larda Henry Ford tarafından araba konstrüksiyonunda kullanılmıştır. Ancak, petrokimyasal polimerlerin keşfi ile birlikte maliyeti düşük bu ürünler hızlı bir şekilde biyopolimerlerin üstüne geçmişlerdir.

Günümüzde daha zor bir durum ile karşılaşmaktayız. Çevresel olarak sentetik ve petrokimyasal ürünlerin verdiği zarar ön plana çıktığında, ekonomik faktörler göz ardı edilerek "yeşil" seçeneklere yönelme olmuştur. Bu paradoks benzin türevli ürünlerle ilgili araştırmaların yerini hem çevresel hem de ekonomik olarak olumlu ürünlerin üretilmesi konusundaki çalışmaların almasına neden olmuştur [1].

#### 2.1 Biyopolimer

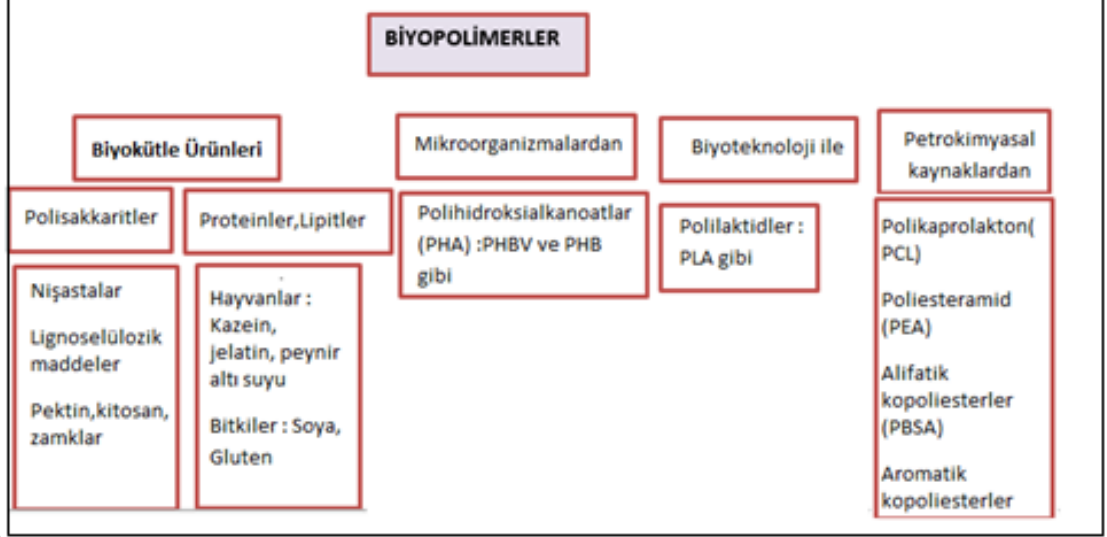
Polimerler yapı bloklarının bağ yaparak uzun zincirler oluşturması sonucu meydana gelen büyük moleküllerdir. Basit yapı bloklarına monomer adı verilir. Sadece tek bir tip monomer varsa bu yapı homopolimerdir. Kopolimer ise iki ya da daha fazla farklı monomer tünün bir araya gelerek bağ yapması sonucu oluşur.

Biyopolimerler malzemenin çeşitliliğine bağlı olarak farklı kategorilerde tanımlanabilir ve sınıflandırılabilir. Buna göre

- Mikroorganizma, bitki ve hayvanlar gibi biyolojik sistemlerden üretilen polimerler

- Aminoasit, şeker, doğal yağ gibi biyolojik başlatma malzemesi kullanılarak kimyasal olarak sentezlenen polimerler [2].

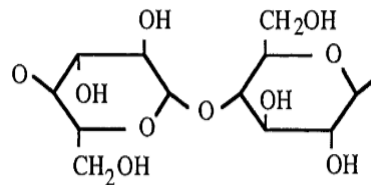
Temel biyopolimer kompozitlerinin sınıflandırılması Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2. 1 Biyopolimerlerin sınıflandırılması [3]

Proteinler polipeptidler olarak bilinirler ve 20’ye kadar farklı amino asit yapı bloklarından oluşan kompleks kopolimerlerdir. Polisakkaritler basit şekerlerden meydana gelmiş polimerler veya makromoleküllerdir [2].

Biyoliflerin(lignoselülozların) temel bileşenleri selüloz, hemiselüloz ve lignindir. Lignoselülozik sistemlerde selüloz miktarı türe ve bitki/türün yaşına göre değişmektedir. Selüloz hidrofilik glukan polimeridir ve 1,4-  $\beta$ -bağlı-anhidroglukoz birimlerini içeren lineer zincirli hidrofilik bir glukan polimerdir. Alkolik hidroksil grupları içerir [4].



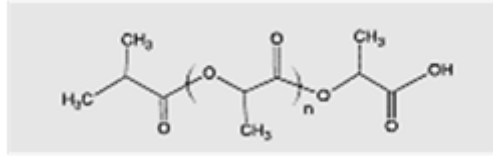
Şekil 2. 2 Selüloz molekülünün şematik gösterimi [4]

Nişasta ucuz, mısır ve diğer ekinlerden türetilen yenilenebilir bir maddedir. Nişasta ürünlerinin biyobozunması, atmosferik CO<sub>2</sub>’in nişasta-üreten bitkiler tarafından hapsedilmesi esasına dayanarak gerçekleşir. Bütün nişastalar amiloz ve amilopektin



içerir, oranları nişasta kaynağına bağlı olarak değişir. Bu değişim nişasta malzemelerinin özelliklerinin ayarlanması için doğal bir mekanizmadır [5].

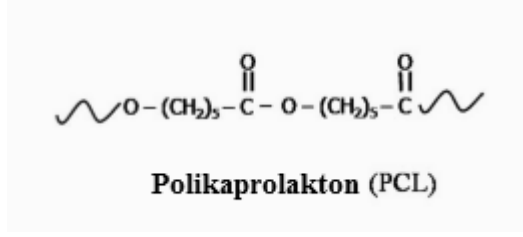
Poli-laktik asit gibi biyo-türevli monomerlerin kimyasal sentezi ile PLA üretilir, literatürde poli(laktik asit) olarak geçer ve 1932’de Carothers tarafından keşfedilmiştir. Laktik asidin vakum altında ısıtılarak yapısındaki suyun uzaklaştırması sonucu düşük moleküler ağırlıklı PLA elde etmiştir. Ürünlerin moleküler ağırlığını artırma problemi ile karşılaşmış ve daha sonra bu problem laktidin halka-açılma polimerizasyonu ile çözülmüş ve yüksek yoğunluklu PLA sentezlenmiştir [6].



Şekil 2. 3 PLA molekülünün şematik gösterimi [6]

Polihidroksialkanoatlar(PHA) doğrudan mikroorganizmalar tarafından üretilen yenilenebilir kaynaklardır. Bakteriler tarafından yüksek seviyede biriktirilirler (hücrenin kuru kütlelerinin ~%95’i kadar) ve yapıları genetik ve fizyolojik etkilerle değiştirilebilir. PHA’nın biyobozunurluğu ve fiziksel özellikleri sentetik veya doğal polimerler ile karıştırılarak değiştirilip düzenlenebilir. Kısa yan zincirlere sahip olan PHA’lar polipropilene benzer bir yapıya sahipken, uzun zincirli PHA’lar elastomer yapıda değillerdir [5].

Polikaprolakton (PCL), 1930’ların başında Carothers grup tarafından sentezlenen eski polimerlerden biridir. Mikroorganizmalar tarafından bozunabilen sentetik polimerlerle ilgili çalışmaların sonucunda ticari olarak kullanılabilir hale gelmiştir. PCL, kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu ile çok çeşitli anyonik katyonik katalistler kullanılarak sentezlenebildiği gibi 2-metilen-1-3-dioksepanın halka açılma polimerizasyonu ile de elde edilebilir. PCL hidrofobik yarı kristalin bir polimerdir ve artan molekül ağırlığı ile birlikte kristalinitesi düşmektedir. İyi çözünürlüğe ve düşük erime noktasına(59–64 °C) sahip olması biyomedikal alanında uygulanması konusunda geniş çaplı araştırmalar yapılmasına yol açmıştır [7].



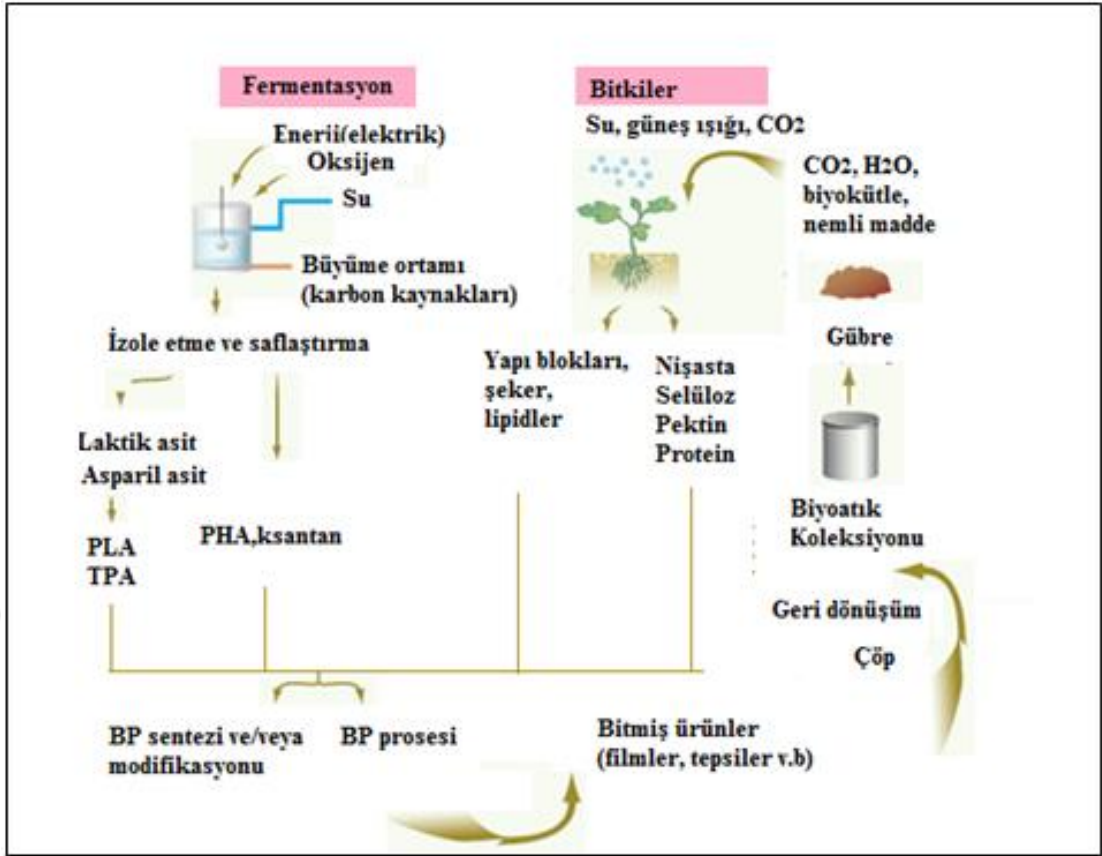
Şekil 2. 4 PCL molekülünün şematik gösterimi [7]

Alifatik poliesterlerin birçok türü nemli toprak ve gübre yapıları içinde bozunur. Poli(bütülen süksinat) (PBS); biyobozunurluk, eriyik işlenebilirlik , kimyasal ve termal direnç gibi önemli özelliklere sahip olan alifatik bir poliesterdir. Yüksek fiyat ve elastik modülü, çekme gerilimi, gaz bariyer özellikleri ve eriyik vizkozite gibi özelliklerinin işleme için sorun oluşturması sebebiyle uygulama alanları kısıtlanmıştır [8].

## 2.2 Biyobozunma

Biyobozunma kimyasal bileşiklerin biyolojik olarak katalizlenmiş indirgenmesidir. Esasen biyobozunma organik maddelerin yaşayan mikrobiyal organizmalar tarafından daha küçük bileşiklere parçalanmasıdır. Biyobozunma tamamlandığında bu proses mineralizasyon adını alır. Çoğu durumda Biyobozunma bir maddedeki biyolojik değişiklik olarak tanımlanır. Sonuç olarak Biyobozunma prosesinin anlaşılması mikroorganizmaların prosesi nasıl yürüttüklerinin anlaşılmasını gerektirir. Mikrobiyal organizmalar metabolik veya enzimatik prosesler ile maddeyi dönüşüme uğratırlar. Bu iki prosese dayanır: büyüme ve kometabolizma [9].

Hücrenin büyümesinde bir organik kirletici, karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılır. Bu proses organik kirleticilerin tam bir degradasyonu (mineralizasyonu) ile sonuçlanır. Kometabolizma karbon ve enerji kaynağı olarak gelişen bir madde varlığında organik bir maddenin metabolizması olarak tanımlanır. Bakteri, mantar, maya gibi birçok mikroorganizma biyobozunma prosesini gerçekleştirirler. Algler ve protozoalar biyobozunmadaki görevi göz önüne alındığında yetersiz olarak bulunmuştur. Biyobozunma prosesi çok farklı şekillerde gerçekleşse bile son ürün karbon dioksittir. Organik malzemeler, aerobik olarak oksijen ile veya anaerobik olarak oksijensiz ortamda bozunabilirler. Biyobozunur maddeler genellikle bitki ve hayvan artığı maddeleri ve canlı organizmalardan meydana gelen kalıntı malzemelerdir [9].



Şekil 2. 5 Biyopolimerlerin doğadaki çevrimi [5]

Günümüzde ekolojik sistemlerimizin korunması hakkında giderek artan bir endişe söz konusudur. Şuan kullanılan sentetik polimerlerin çoğu petrokimyasallardan üretilir ve biyobozunur değildir. Doğada sıkışıp kalmış olan bu polimerler çevresel kirliliğe neden olur ve çevreye yayıldığında doğal hayata zarar verir. Örneğin biyobozunur olmayan plastik poşetler deniz ekosistemi ve orada yaşayan canlıları etkiler. Genellikle uzun süre kullanılabilen doğada yarılanma ömrü kısa olan mühendislik uygulamaları, paketlenme, ameliyat, hijyen amacıyla kullanılan ürünler genellikle çevresel olarak kabul edilebilen ürünlerdir, ancak bu da yeterli değildir. Buna ek olarak plastiklerin yakılması sonucu oluşan toksik emisyonlar da önemli çevre problemleri statüsünde yer almaktadır. Biyobozunur polimerlerin potansiyelinin fark edilmesi uzun zaman önceye dayanmakta ve bu ürünler gelecekte petrol kaynaklarının kısıtlı hale gelmesinin üstesinden gelmenin bir yolu olarak düşünülmektedir. Fosil yakıt ve gazların yerini tarımsal ve biyo kaynaklardan üretilmiş maddelerin alması, CO<sub>2</sub> emisyonunun azalması konusunda büyük bir adım olacaktır. Ancak, şu ana kadar biyobozunur polimerler endüstriyel olarak geniş bir uygulama alanı bulamamıştır, bu polimerlerin bilinen plastik

malzemelerin yerini alamamasının nedeni yüksek üretim maliyeti ve bazen istenilen performansın altında kalan özellikleridir [10].

Biyobozunur polimerler sentezlenme proseslerine bağlı olarak sınıflandırılırlar:

- (i) Biyokütlelerden elde edilen polimerler (Nişasta veya selüloz gibi)
- (ii) Mikrobiyal üretim sonucu elde edilen polimerler (PHA gibi)
- (iii) Tarımsal kaynaklardan elde edilen monomerlerden kimyasal olarak sentezlenen polimerler (Polilaktik Asit(PLA))
- (iv) Fosil kaynaklardan elde edilen polimerler

Sadece ilk üç kategori (i-iii) yenilenebilir kaynaklardan elde edilir [10].

### **2.3 Biyopolimerlerin Kullanım Alanları**

Tahta, deri, ipek, selüloz gibi biyolojik malzemeler geleneksel polimer ürünleridir. Günümüzde rekombinant, bakteri fermentasyonu ve gelişmiş genetik mühendislik, nanoteknoloji gibi biyoteknolojik metotlar yeni spesifik özelliklere sahip doğal polimerlerin üretilmesini ve bu biyopolimerlerin türevleri ve karışımlarının endüstriyel alanda kullanılma potansiyelini artırmıştır.

Son dönemde medikal uygulamalarda PLA, PGA, kitin, kitosan, hiyalüronik asit ve bu maddelerin türevleriyle karışımları gibi biyopolimerlerin kullanılması üzerine birçok çalışma yapılmaktadır. Biyopolimerler dikiş, fiksasyon, yapışma, örtme, oklüzyon, izolasyon, temas inhibisyon, hücresel proliferasyon, doku kılavuzu, kontrollü ilaç salımı gibi birçok medikal uygulamada kullanılması açısından büyük potansiyel oluşturmaktadır [11].

Biyopolimerler ve türevleri ahşap koruması için ilgi çekici bir konu olarak düşünülmüştür. Bu nedeni bulunabilirliği, toksik olmaması ve temel tahta komponentlerine uyumluluğudur [12].

PHA'lar uzun süredir endüstriyel olarak ilgi çekici bir uygulama ve araştırma konusu olarak görülmektedir. PHA'ların büyük ölçekli üretimi şuan hala uzak görünmektedir. Bu biyopolimerlerin ilgi uyandırmasında iki tane program söz konusudur: ilki Procter& Gamble Co. ve Kaneka Corp. tarafından hazırlanan kısa

veya ortalama zincir kopolimer ailesi, özellikle poli(3-hidroksi bütirat-ko-3-hidroksivalerat) hakkında, ikincisi ise Metabolix, Inc.'in yazdığı PHA'ların medikal uygulamalarda kullanılması üzerine bir programdır [13]. Bakteriyel PHBV polimerinin ticarileştirilmesinin gerçekleştirilememesinin nedeni genellikle fermentasyon için gereken yüksek yatırım ve büyük ölçekte geri kazanımının zorluğu ve kullanılan maddelerin yüksek maliyetidir. Bu kısıtlamayı azaltma konusunda alternatif maddeler dikkat çekmektedir, bunlar nişasta ve sebze yağlarıdır ancak bu alanda da büyük bir atılım görülmemiştir.

PHA'ların mikroorganizmalar tarafından biyosentezlenme mekanizmasının anlaşılması ve genetik yolunun kontrol edilmesi biyopolimerlerin yağ bazlı sentetik polimerin yerini alacak derecede üretiminin gerçekleşmesinin yolunu açabilir. PHA'lar ksenobiyotik (xenobiotic) organizmalar içeren atık suların işlenmesinde ve PHB kompleksleri metal iyonlarının atık sulardan kaldırılması için kullanılmaktadır. (Ca<sub>2</sub>, Na, Sr<sub>2</sub>, Ba<sub>2</sub> gibi) [13].

Selüloz, kurdan (curdlan, glikoz türü), levan, dekstarn gibi polimerler farklı gıda uygulamalarında da kullanılmaktadır. Örneğin, kurdan jel ajanı ve inceltici olarak kullanılır, ksantan reolojinin düzenlenmesinde ve gıda katkısı, levan gıda biyoteknolojisi, dekstran sağlıklı içeceklerde kullanılır [13].

Bunların dışında sayısız uygulamaları söz konusudur. Biyobozunur polimerlerin çoğu iyi film oluşum özelliklerine sahiplerdir. Bu özellikleri onları geleneksel ürünlerin yerine yüksek performans uygulamalarında kullanılmak için oldukça uygun hale getirir. Bazı uygulamaları; gıda kutu veya kapları, atık poşetler, tarımsal filmlerdir ve en bilinen uygulamalarından biri de paketleme malzemesi olarak kullanılmalarıdır. Bunun dışında biyopolimerler filtrasyon, hijyen ve koruyucu kıyafetlerde kullanılırlar. Olası uygulama alanları sonsuzdur. Ancak bunların endüstriyel anlamda uygulanması yoğun bir çalışma gerektirmektedir [14].

## 2.4 Biyobozunur Polimerler ve Geleneksel Polimerlerin Karşılaştırılması

Çevre dostu malzemeler (ekomalzemeler) dünyanın her yerinde hızla kabul görmektedir. Biyobozunur polimerler çevresel atık yönetiminde oldukça önem teşkil edecek malzemelerdir.

Canlı organizmaların eylemi sonucu bozunacak şekilde tasarlanan polimer ailesi olarak tanımlanırlar ve biyobozunmayan geleneksel polimerlere alternatif olarak sunulabilirler, çünkü geleneksel polimerlerin geri dönüşüm prosesi hem pratik değildir hem de yüksek maliyet gerektirmektedir.

Biyobozunur malzemeler ile ilgili çalışmalara ağırlık verilmesinin iki nedeni vardır: atık gömme alanındaki azalma nedeniyle artan atık problemine çözüm olması ve bozduğunda açığa çıkan CO<sub>2</sub>'in çevresel olarak daha az zararlı ve suyun zararsız bir atık olması. Performanslarındaki kısıtlamalar ve yüksek maliyetleri sebebiyle bu tür polimerlerin bilinen plastiklerin yerini alması engellenmiştir.

Bilim adamları, bu malzemelerin yüksek miktarda üretilmelerinin yolunun bulunduğu fiyatlarının düşmesi ve biyobozunur polimerlerin markette bilinen plastiklerin yerini almasının kolaylaşabileceğini düşünmektedirler. Ancak bunun gerçekleşebilmesi bu maddelerin depolamada yapısal ve fonksiyonel stabilitesinin sağlanmasına büyük ölçüde bağlıdır.

Bu malzemeler atık haline geldiğinde mikrobiyal ve çevresel bozunmaya uğrar ve bu işlemi çevreye herhangi bir kötü etki vermeden yaparlar. Ancak bu malzemelerin kullanımı biyobozunurluk özellikleri kadar özellik ve performanslarındaki başarıyı gerektirmektedir [15].

İngiltere'deki bazı biyobozunur polimerlerin \$/lb olarak fiyatlarını Çizelge 2.1'de verilmiştir. Fiyatları bilinen plastiklerin yaklaşık olarak 10 katı kadardır [15].

Çizelge 2. 1 Biyobozunur ve geleneksel plastiklerin fiyat karşılaştırması [15]

	<b>Malzeme</b>	<b>Ortalama fiyat \$/lb</b>
<b>Biyobozunur plastikler</b>	PLA(Cargil Dow Polymers)	1,50-3,00
	Nişasta bazlı reçineler (Novon/Novamont)	1,60-2,90
	PHA(BIOTEC/Monsanto)	4,00-6,30
<b>Petrokimyasal Plastikler</b>	PP	0,33
	LDPE	0,41
	HDPE	0,37
	PS	0,39
	PVC	0,28
	Poliester	0,52
	PVOH	1,40
	Polikarbonat	1,60

Günümüzde ARGE çalışmaları sonucunda geleneksel plastiklerin performansları oldukça arttırılmıştır. Biyobozunur polimerlerin çoğu 1990'lardan itibaren markete girmiştir. Biyobozunur malzemelerin fiyatları ancak kütle ölçekli üretime geçildiğinde düşebilir ancak bu tür bir üretime geçilebilmesi için şirketler tarafından desteklenen sürekli ARGE çalışmaları ile bu ürünlerin performansları artırılmalıdır. Gelecek birkaç yıl içinde özellikle Avrupa'da biyobozunur plastiklere olan talebin hızlanması beklenmektedir. Bunun nedeni Avrupalı yöneticilerin paketlenme olarak biyobozunur malzemelerin kullanılmasını teşvik etmesidir [16]. Gelecekte dünya çapında önemli çevresel tehdidin ciddiye alınmasıyla biyobozunur polimerlerin kullanımı önem kazanacaktır.

### POLİHİDROKSİALKANOATLAR

Biyobozunur plastiklerin kullanımı petrol kaynaklı ürünlerin tükenmesi ve bu ürünlerin çevreye etkileri sorununa yanıt olarak sunulmuştur. Paketleme ve diğer birçok endüstride biyobozunur plastiklerin standart plastiklerin yerini alması oldukça uygun bir çözüm olarak ifade edilmektedir.

Bu sektör için uygun hale getirilmiş çözümlerin geliştirilmesi konusundaki çabalar uygulanabilir durumdadır. Diğer uygulama alanları evsel/tüketimsel/gıda ürünleri ve medikal atık cihazları vb.dir. Bu çabalara rağmen biyobozunur plastiklerin pazardaki payı oldukça sınırlıdır. Polihidroksialkanoatlar(PHA) sadece çürüyen bitkilerde değil çok farklı ortamlardaki yüksek biyobozunurluğu ve çeşitliliği sebebiyle biyobozunur polimerler arasında da dikkat çekmektedir.

Polihidroksialkanoatlar (PHA) çok çeşitli yapılara sahip bir biyopoliester ailesidir ve tamamen mikroorganizmalar tarafından sentezlenen tek biyoplastik türüdür. PHA toprakta yaşayan bakterilerin %30'undan fazlası tarafından sentezlenebilir. Çamur, derin denizler ve zorlu koşullarda yaşayan birçok bakteri PHA yapabilecek potansiyele sahiptir. Son yıllarda PHA'ların birçok alanda kullanılacak farklı uygulama alanları bulunmakta ve bu polimerler hızla geliştirilmektedir [17-18].

#### 3.1 PHA'ların Tarihçesi

1923 yılında Fransız bakteriyolojist Maurice Lemoigne Bacillus Megaterium cinsi bakterinin 3-hidroksibütirik asit ürettiğini bildirmiş ve 1927'de bakteri hücrelerinden bu maddenin elde edilmesinin prosedürünü açıklamıştır. O dönemde bu malzeme bir lipid



olarak değerlendirilmiş ve doğal poliestерlerin varlığı biyokimya ve kimya çevreleri tarafından ancak 1950'lerin sonlarında tam olarak fark edilmiştir [19].

Yaklaşık olarak 30 yıldır Lemoigne ve çalışma arkadaşları PHB analizi hakkında birçok makale yayınlamış, özellikle çok çeşitli bakteri türlerinin PHB'yi depo malzeme olarak ürettiklerini belirtmişlerdir [19].

PHB'nin bakteri hücrelerinin metabolizmasındaki önemli rolü 1950'lerin sonlarında Stanier, Wilkinson ve çalışma arkadaşları tarafından keşfedilmiş ve anlaşılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda PHB granüllerinin bakterilerde hücreler arası gıda ve enerji kaynağı olarak üretildiğini ve bu polimerin eğer ortamda yeterli gıda maddesi bulunmazsa bakterinin açlık çekmemesi amacıyla hücreler tarafından salgılandığı ortaya çıkmıştır [19].

Uzun bir süre boyunca 3-hidroksibütirat(3HB) bakteriler tarafından üretilen tek madde olarak bilinmiştir. 1974 yılında Wallen ve Rohnwedder 3-hidroksivalerat ve 3-hidroksihegzanoatın kloroform ekstratlarında oluştuğunu tanımlamıştır. Daha sonra PHA'ların çok farklı mikroorganizma türleri tarafından salgılandıkları bulunmuştur. 1970 yılında PHA'lar hakkında oldukça fazla çalışma yayımlanmıştır. Yapılan geniş çaplı çalışmaların sonucunda PHB ve PHB sentezinin enzimolojisinin fizyolojik fonksiyonu hakkında detaylı bir bilgi birikimi edinilmiştir. 1980 yılında ise bütün potansiyel HA birimleri tanımlanmış aynı zamanda polimer zincirindeki 4HA ve 5HA birimleri de keşfedilmiştir [19].

Çizelge 3. 1 PHA'ların zamanla gelişimi ve uygulamaları [20]

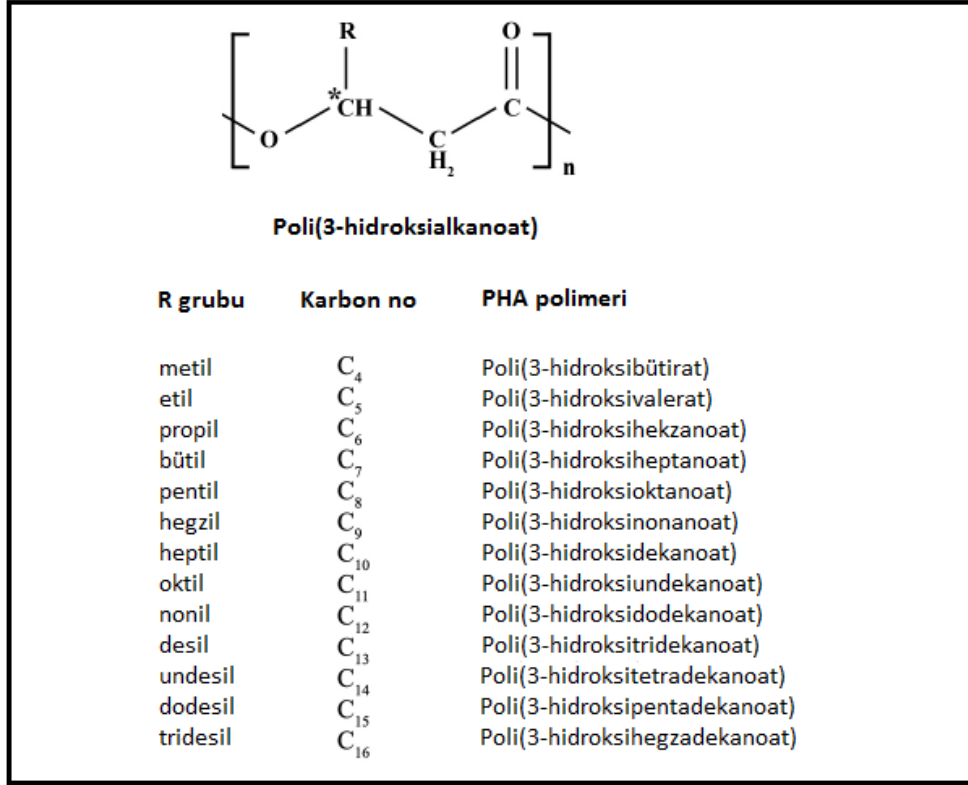
	<b>Ayırma/Proses</b>	<b>Gözlem</b>	<b>Uygulama/Özellikler</b>
1920-1930	Solvent %20 HCl	Granüller 157°C erime noktası Optik rotasyon	Otoliz Ayrımsal damıtma Film-oluşumu
1940	Solvent Kristalizasyon	Kimyasal yapının kanıtı Erime Noktası Sabunlaşma sayısı	Kristal Toz Oligomerler Selofen benzeri

Çizelge 3. 1 PHA'ların zamanla gelişimi ve uygulamaları [20](devamı)

1960	Granül izolasyonu Kontrollü ekstraksiyon	Biyobozunur Termoplastik Kolloidal granül süspansiyonu	Cerrahi iplik /Kaplama Krotonik asit Paketleme
1970	Enzimatik Proses	Kopoliesterler Mekanik özellikler Moleküler çeşitlilik	Plastikler İlaç salım Kiral sinton
1980	Laboratuvarda sentezi Ortak besleme	Klonlama Termal Elastomer Fonksiyonel yan zincir	Kullanılan plastikler Özel plastikler Biyomedikal Uygulamalar
1990	Transgenik bitkiler Ortak besleme	Genetik Mühendisliği Tohumseçici biyosentez Elastomerik özellikler	Bozunabilir lastik Bozunabilir yapıştırıcılar Yapıştırıcılar

### 3.2 PHA'ların kimyasal yapısı ve özellikleri

Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyobozunur polimerlere olan ilgi son yıllarda önemli ölçüde artmış durumdadır. Polihidroksialkanoatlar bakteriler tarafından üretilen doğal polimerlerdir. Poli(3-hidroksibütirat), 3-hidroksibütiratın homopolimeri olup polihidroksialkanoatların arasında en yaygın ve en iyi karakterize edilmiş olan çeşididir. Diğer üyeler Şekil 3.1'de gösterilmiştir [17].



Şekil 3. 1 Polihidroksialkanoatların kimyasal yapısı. R grubuna ve karbon sayısına göre PHA çeşitleri [19]

### PHA'ların Özellikleri

$$-[O-C^*H(CH_2)_m-C(=O)]_n-$$

R

}

- Termoplastik
- Biyobozunur
- Biyoyumlu
- Piezoelektrik
- Kırılmandan elastığe
- Fonk.grubu olabilir
- Mw 20,000 'den 30 milyona
- Kiral monomerler
- Moleküler olarak tasarlanabilir
- Optikçe aktif
- Hidrofobik
- Gaz geçirgenliğı düşük

Şekil 3. 2 Polihidroksialkanoatların genel özellikleri [18]

PHA'ların özellikleri değişen HV bileşimiyle birlikte istenilen hale getirilebilir, HV bileşimindeki artış darbe dayanımını artırıp erime sıcaklığını, camsı geçişi, çekme gerilimini, kristaliniteyi ve gaz geçirgenliğini düşürür [19].

PHA'ya ait olan karakteristik özellikler aşağıdaki gibi özetlenmiştir [17].

- Suda çözünmez ve hidrolitik bozunmaya karşı dirençlidir
- İyi ultraviyole dayanımı vardır ancak asit ve bazlara olan direnci düşüktür.
- Kloroform ve diğer klorlu hidrokarbonlarda çözünür.
- Biyobozunurdur ve bu nedenle medikal uygulamalar için uygundur.
- Suda batar ve sedimentlerindeki anaerobik (oksijensiz) ortamdaki biyobozunurluğu kolaylaştırır.
- Toksik değildir.
- Geleneksel polimerlerin eridiklerinde oluşan şeklinden daha az yapışkanlardır.

PHA'ların genel özellikleri Çizelge 3.2 de verilmiştir [17].

Çizelge 3. 2 Polihidroksialkanoatların genel özellikleri [17]

Özellik (Birim)	Değer
$T_g$ (°C)	2
$T_m$ (°C)	160-175
$X_{cr}$ (%)	40-60
E (GPa)	1-2
$\sigma$ (MPa)	15-40
$\epsilon$ (%)	1-15
WVTR (g.mm/m <sup>2</sup> . gün)	2,36

$T_g$ : Camsı geçiş sıcaklığı,  $T_m$ : erime sıcaklığı,  $X_{cr}$ : Kristallik derecesi E: Young modülü,  $\sigma$ : çekme gerilimi,  $\epsilon$ :Kopma uzaması, WVTR: Su buharı geçiş hızı

Biyobozunurluk PHA'ların anahtar özelliği ve temel avantajıdır. Bilinen plastiklerle karşılaştırıldığında üstün gelen bu özelliğine karşın PHA'lar ekonomik değildir. Günlük kullanımdaki plastiklerin yerini PHA'ların alabilmesi polihidroksialkanoatların özelliklerine dair kapsamlı bir araştırmayı gerektirmektedir. PHB ve birkaç PHA

kopolimeri ile polipropilen ve düşük yoğunluklu polietilenin özelliklerinin karşılaştırılması Çizelge 3.3’de verilmiştir [22].

PHA’ların bir diğer ilginç özelliği de düşük su buharı geçirgenliğidir. Bu özellik polihidroksialkanoatların paketlemede olası birçok uygulamasına fırsat tanımaktadır. PHA’ların zayıf noktası ise düşük film tokluğu ve kabul edilemez rijitliği ve kırılabilirliği ile buna bağlı olarak kırılmadaki düşük deformasyonudur. PHB’nin kırılabilirliğinin sebebi yüksek kristalinitesi ve kristallerin büyük boyutlu olmasıdır. Yine de yüksek dayanıklılık ve modülüs, polimerin deforme olabilirliliği ve tokluk gibi özelliklerinin geliştirilmesi açısından iyi bir başlangıç noktası sunmaktadır [22].

Çizelge 3. 3 PHB ve bazı PHA kopolimerlerinin Polipropilen(PP) ve düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ile karşılaştırılması [22]

Özellik (Birim)	PHB	PHBV	PP	LDPE
Erime Sıcaklığı (°C)	175	145	170	110
Camsı Geçiş Sıcaklığı (°C)	4	-1	-10	-110
Kristalinite (%)	60	-	50	50
E modülüs (GPa)	3,5	0,8	1,5	0,2
Çekme Gerilimi (MPa)	4	20	38	10
Kopmada uzama (%)	5	50	400	600

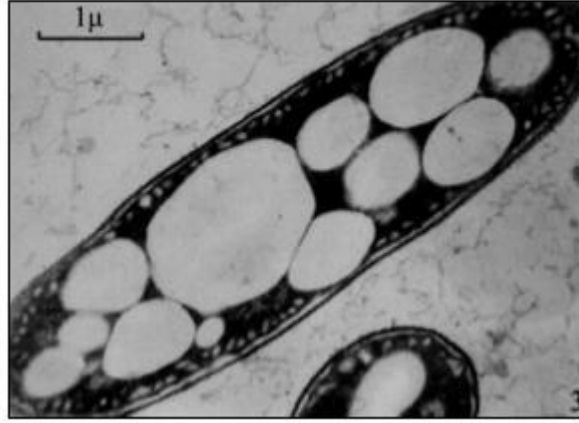
PHA polimerleri termoplastiktir ve kimyasal bileşimine göre özellikleri farklılık gösterir (homo-veya kopolimerler, yağ asidi içeren). Bazı ölçülerde katkılı PHB içeren malzemenin özellikleri polipropilen(PP) ile benzer olmakla birlikte iyi nem direnci ve gaz bariyer özellikleri gösterir [23].

Polihidroksibütirik asit saf PHB'den sentezlenir ve oldukça kırılğan olmasıyla birlikte kopmada uzama değeri %15'in altında ve oldukça serttir (E modülü 1 GPa). Örneğin Bugnicourt ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada PHB Biomer Lot13 ile hazırlanan ve hiçbir katkı maddesi kullanılmayan polimerin mekanik özelliklerine bakılmıştır. PHB'nin oda sıcaklığında beklemesi sonucu oluşan yaşlanmasıyla gerçekleşen geri kristalizasyonu sonucu PHB zamanla daha kırılğan hale gelmiştir. Yine daha önceden yapılan çalışmalarda 60 gün boyunca bekletilen polimerin kopmada uzamasının 30 gün bekletilenden daha düşük olduğu saptanmıştır. Bu sonuçlardan dolayı PHA ile yapılan çalışmalar genellikle plastikleştirici ve çeşitli nükleasyon ajanları üzerine yoğunlaşmış ve bu maddeler yoluyla PHB'nin kristalizasyon prosesini azaltmak ve esnekliğini artırmak hedeflenmiştir [17].

### **3.3 Polihidroksialkanoatların Sentezi**

PHA'lar canlı organizmalar tarafından sentezlenir. Polihidroksialkanoatların geniş çaplı üretimi için kullanılan temel kaynak bakteri ve bitkilerdir. Bitki hücreleri düşük verimlidir (kuru ağırlığın %10 'u (ağ./ağ.)) Yüksek seviyelerde polimer bitkinin büyüme ve gelişmesine negatif etki yapar. Bunun tam tersi bakteriler yaklaşık kuru hücre kütesinin %90'ı gibi yüksek seviyelerde polihidroksialkanoat biriktirebilirler [24].

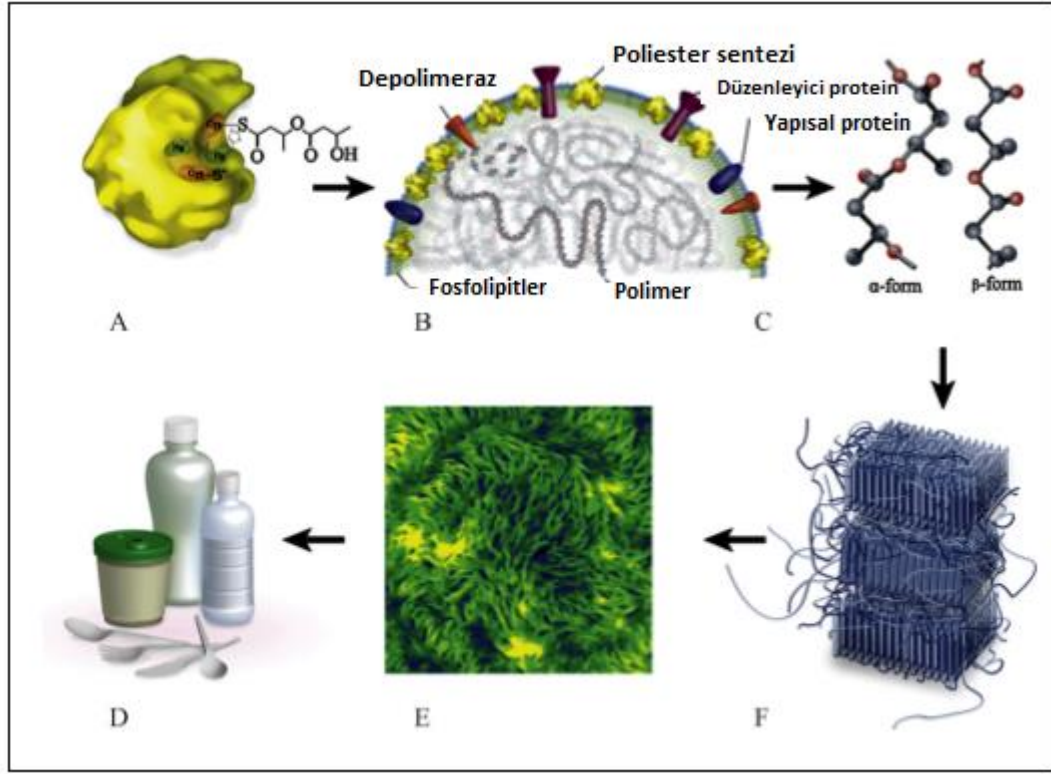
Günümüzde yaklaşık olarak 250 farklı bakteri türü çok farklı koşullarda PHA özellikle de PHB üretebilirler. Üretilen PHA'lar farklı ürün verimleri ve kalite olarak birbirinden farklıdırlar. PHB'nin yanında geniş miktarda homopoliesterler, PHB-ko-HV gibi kopoliesterler, terpoliesterler ve buna benzer yapılar elde edilebilir. Bunun dışında bakteriler çok farklı yapıdaki maddeleri dönüştürebilir. Zincirin yapısı ve substrata bağlı olarak PHA'lar çifte bağ, halojen, fenil ve epoksi grubu taşıyabilir. Buna karşın, biyopoliesterleri sentezlemede kullanılan bakteriyel kuvvetlerin endüstriyel olarak üretim seviyesi sınırlıdır. Pseudomonas genus cinsi bakteriler genellikle PHA'ların çok farklı çeşitlerinin biriktirilmesi için kullanılır. En iyi verime sahip olan bakteri cinsleri ise Cite Pseudomonas Oleovorans, Azotobacter Vinelandii, bazı metilotroplar, rekombinant Escherichia Coli, Azohydromonas Lata (Ex Alcaligenes Latus) ve Cupriavidus Necator bakterileridir (Wautersia eutropha, Ralstonia eutropha veya Alcaligenes eutrophus olarak da bilinir) [25].



Şekil 3. 3 Fenil asit ile muamele edilmiş *Azotobacter Chorococcum* hücresinin çok ince bir bölümünün TEM görüntüsü [25]

PHA'ların biyolojisi komplekstir. PHA birikimi PHA sentezinde bulunan doğrudan veya dolaylı olarak görev alan farklı enzimleri şifreyelen genler tarafından sentezlenir. PHA'nın biyosentezi genel olarak sekiz farklı yol ile açıklanır. İlki en çok çalışılan *Ralstonia eutropha* modelidir, ve ketotilaz, NADPH-bağımlı asetoasetil CoA redüktaz ve PHA sentaz enzimi gibi üç farklı anahtar enzim içerir. Bu enzimler sırasıyla phaA, phaB ve phaC genleri tarafından şifrelenmişlerdir. Bu üç gen PHA'nın üretimi boyunca sabit bir kalıtsal bölgede bulunur. En az 88 PHA sentaz arka arkaya dizilmiştir ve dört tane ana sınıf tanımlanmıştır. Sınıf I 3-5 karbon atomundan oluşan yağ asidini, Sınıf II 6-14 karbondan oluşanları kullanır, Sınıf III ve IV kısa zincirli PHA sentezler. Depolimerizasyon reaksiyonunda birikmiş PHA phaZ tarafından şifrelenmiş depolimeraz enzimiyle 3-hidroksibütirata (PHB) hidrolize edilir [25].

İkinci yol mikroorganizmalar tarafından alınan yağ asidi ile gerçekleşir ve mcl-PHA sentezinde kullanılır. Diğer yöntemler ise alternatif kopolimerlerin sentezinde kullanılır [25].



Şekil 3. 4 PHA sentezi [25]

### 3.4 Polihidroksialkanoat Türleri

#### 3.4.1 Polihidroksibütirat (PHB)

Polihidroksialkanoatlar bakteriyel poliesterlerdir ve çok farklı büyüme koşulları altında bulunan çok farklı çeşitteki mikroorganizmalar tarafından üretilirler. PHA'ların mekanik özellikleri polietilen ve polipropilen gibi petrokimyasal plastiklerin yerini almaya uygun olarak geliştirilebilir ancak bu tarz plastiklerden farklı olarak PHA'lar mikrobiyolojik mineralizasyon ile bozunarak karbondioksit ve suya parçalanır. PHA'lar kontrollü ortam şartlarında tamamen bozunabilir. Mikroorganizmalar PHA depo polimerlerinde 60 farklı tipte monomer içerirler ve farklı monomerik kompozisyonlarda PHA'lar üretebilirler. Polimerik maddeler farklı uygulamalar için kullanılabilir. Yakın gelecekte polimer endüstrisi açısından önemli bir olgu çevre dostu ürünlerin üretimi olacaktır. Bu amaçla yapılan çalışmalar için biyopolimerlerin işlenebilirliğinin ve özelliklerinin geliştirilmesi önemli bir konu haline gelmiştir. Bu amaçla geliştirilen polimerler "yeşil" polimer adını almış ve petrol kökenli polimerler ile bir kontrast oluşturmuştur. Poli-3-hidroksibütirat(PHB) ve onun kopolimeri olan poli(3-hidroksibütirat-ko-hidroksivalerat)



PHA ailesinin en çok bilinen üyeleridir. Bu poliesterler endüstriyel ve medikal uygulamalar açısından oldukça dikkat çekmektedir. Biyobozunurluk ve biyouyumluluk kavramları PHA'ların marketteki diğer polimerlere karşı en büyük üstünlüğüdür. Hem PHB homopolimeri ve PHBV kopolimeri biyobozunur ve biyouyumlu termoplastiklerin geniş çaplı üretimi açısından büyük bir umut oluşturmuştur. PHBV özellikle yapısındaki 3HV bileşimine bağlı olarak mekanik ve termal özelliklerinin değişmesiyle bilinir. PHA'nın dikkat çeken diğer uygulamaları da biyobozunur olmayan plastiklerde dolgu maddesi olarak kullanılması, atık yönetimi, tarım (gübre salımı) ve tıptaki uygulamalarıdır (ilaç salım sistemlerinde kullanılan medikal cihazlar ve sistemler).

Poli(3-hidroksibütirat) (PHB) tamamen biyobozunur, biyouyumlu ve ekolojik olarak çevreye zarar vermeyen termoplastik alifatik bir poliesterdir. 75'ten fazla farklı bakteri türü tarafından enerji depo maddesi olarak üretilir.

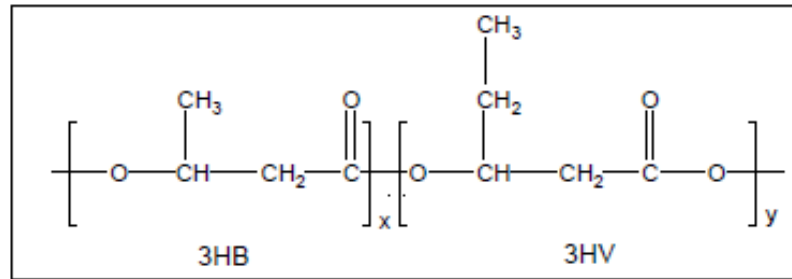
Poli(3-hidroksibütirat) (PHB) geleneksel ve petrokimyasal türevli plastiklerle karşılaştırıldığında birçok avantaja sahiptir. PHB yenilenebilir kaynaklardan meydana gelir. Gıda paketlenme gibi uygulamalar açısından polipropilenden daha iyi fiziksel özellikleri sahiptir ve toksik değildir. PHB'nin sahip olduğu düşük darbe direnci hidroksivalerat ile birleştirilip kopolimer haline getirildiğinde geliştirilmiş olur. Bu polimer, ticari ismi Biopol olarak bilinen polihidroksibütirat-ko-valerattır. Tıpkı PHB gibi PHBV de oksijenli ortamda karbondioksit ve suya parçalanır. PHB'nin mikrobiyal sentezi için en etkili yol endüstriyel üretimdir. Bunun nedeni biyobozunurluk için uygun stereo kimya sağlanmasıdır. Mikroorganizmalar zorlu koşullarda PHB sentezler ve depolarlar ve yiyecek kıtlığı durumu ortadan kalktığında bu maddeyi bozarlar.

PHB'nin fiziksel özellikleri izotaktik polipropilen ile karşılaştırıldığında erime noktası ve kristalinitesinin oldukça benzer olduğu görülür. Buna karşın kırılma, proses sıcaklıklarındaki düşük termal stabilite gibi özellikleri geniş çaplı ticari uygulamalardaki kullanılabilirliğinin önüne geçer. PHB'nin termal olarak stabil olmaması biyobozunur olmayan ticari polimerik ürünlerden daha altta olmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle PHB'nin termal özelliklerinin geliştirilmesi de önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir [26-29].

PHB'nin biosentezi, bozunurluğu, biyoyuymulluğu ve uygulamaları ile ilgili yapılan birçok araştırmaya rağmen elde edilen veriler genellikle bir bütünlük halinde değildir. Her bir araştırma alanındaki genel problemler ayrı ayrı incelenmiştir. Örneğin mekanik ve fiziksel-kimyasal özellikleri fiziksel ve kimyasal laboratuvarlarda çalışılırken biyobozunurluk özelliği fizyoloji ve biyomedikal laboratuvarlarında incelenmiştir [26].

### 3.4.2 Poli(3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat) (PHBV)

Polihidroksibütirat (PHB) biyobozunur çok farklı bakteri türlerinin enzimatik sentezi sonucunda veya farklı kimyasal sentetik yollar sonucunda oluşan doğal oluşumlu bir  $\beta$ -hidroksiasittir. PHB ester bağlarının hidrolitik kırılmasıyla yüze y erozyonuna uğrayan izotaktik yarı kristalin bir polimerdir. Erime sıcaklığı 160-180 °C arasındır. PHB'nin kırılmalığı onun uygulama alanlarını sınırlamıştır. Buna karşın polihidroksivalerat (PHV)'nin PHB'ye eklenmesiyle polimerin işlenebilirliği artar ve kırılmalığı azalır. PHB ve 3-HV'nin kopolimeri (PHBV) PHB ile benzer yarı kristalin özelliklerine sahiptir ancak erime sıcaklığı HV bileşimine bağlı olarak daha dūřüktür. Kopolimerler ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama veya çözeltili döküm gibi alışılmalığı üretim teknikleriyle işlenebilir [30-32].



şekil 3. 5 PHBV'nin kimyasal yapısı

Poli-  $\beta$ -(hidroksibütirat) yenilenebilir kaynaklardan bakteriyel fermentasyon sonucu meydana gelen biosentez sonucu elde edilen biyobozunur bir polimerdir. Aynı zamanda  $\beta$ -bütirolaktonun polimerizasyonu yoluyla gerçekteşen kimyasal sentezden de elde edilir. Poli-  $\beta$ -(hidroksibütirat-ko- $\beta$ -valerat), PHBV, PHB'nin segmentlerinde hidroksivalerat (HV) iğereren bir kopolimeridir. PHB'nin izotaktik polietilenle benzer özelliklere sahip olduğu söylenir bunun nedeni, benzer erime noktaları ve kristaliniteye sahip olmalarıdır. Ancak dūřük darbe direnci ve dar işlenebilirlik skalasına sahiptir.

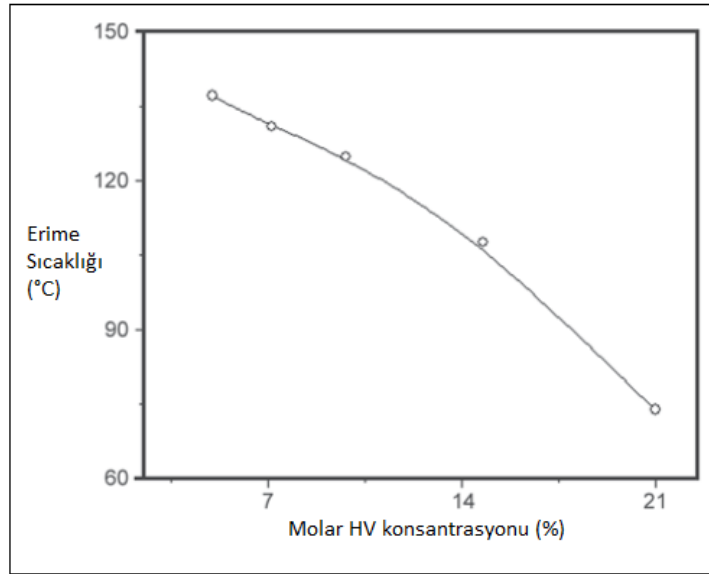
PHB'nin bu özelliklerini geliştirebilmek için Poli(3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat) kopolimerleri PHB ana zincirindeki metil grubunun etil grubuyla yer değiştirmesi şeklinde formüle edilir. Bu mikrobiyal kopolimer *Alcaligenes eutrophus* bakterisi tarafından propiyonik veya pentanoik asitten elde edilir. Sentezlenen kopolimerlerin mekanik özellikleri homopolimer PHB'ye göre oldukça gelişmiştir. Kopolimerlerin özellikleri aynı zamanda HV miktarına bağlı olarak büyük bir değişim gösterir. Erime sıcaklığı 50 ile 180 °C arasında değişebilir.

PHB ve PHBV kopolimerleri fiziksel özelliklerin kopolimerizasyonla değişmesini kanıtlayan modeller olarak araştırmalarda yer almışlardır [30-32].

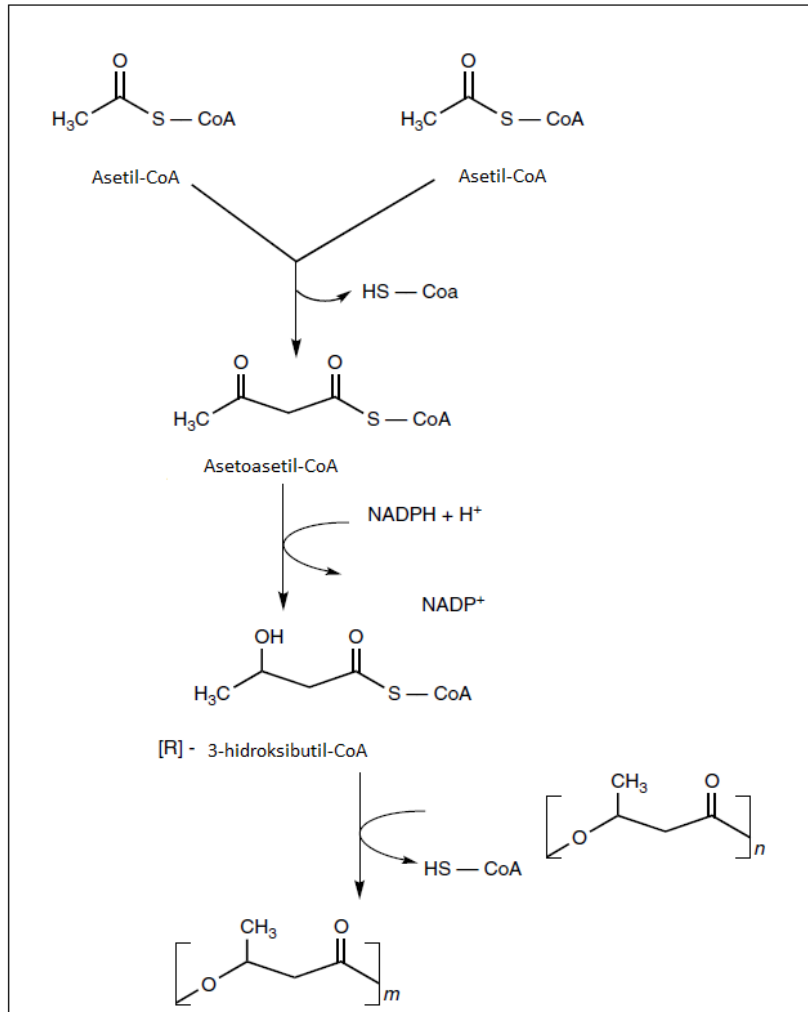
Çizelge 3. 4 PHB'nin farklı PHV bileşimlerinde termal ve mekanik özellikleri (25°C) [33]

<b>Molce %HV Bileşimi</b>	<b>Erime Sıcaklığı (°C)</b>	<b>Camsı geçiş Sıcaklığı (°C)</b>	<b>Çekme Gerilimi (MPa)</b>	<b>Uzama (%)</b>	<b>Elastik Modülüs (GPa)</b>
<b>0</b>	175	9	45	4	3,8
<b>11</b>	157	2	38	5	3,7
<b>20</b>	114	-5	26	27	1,9
<b>28</b>	102	-8	21	700	1,5
<b>34</b>	97	-9	18	970	1,2

PHB-ko-HV (Poli-3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat) kopolimeri PHB ile karşılaştırıldığında kristalizasyon sıcaklığında ( $T_c$ ) da artış gösterir. Şekil 3.6'da gösterildiği gibi HV'nin moleküler fraksiyonu arttıkça PHBV'nin erime sıcaklığı ( $T_m$ ) 175,4 °C'den %20 HV için 168,5 °C'ye düşer [34].



Şekil 3. 6 HV monomer bileşiminin PHBV kopolimerinin erime sıcaklığına etkisi [34]



Şekil 3. 4 PHB sentezinin biyokimyasal adımları[19]

### NANOBİYOKOMPOZİTLER

Polimerler insanlığın başlangıcından beri yaşamın bir parçası haline gelmiştir. Polimer yapısına mineral, seramik, metal hatta hava gibi dolgu malzemeleri ekleyerek, malzeme bilimcileri özgün fiziksel özellikler ve pazarda rekabet edebilen üretim masraflarına sahip sonsuz çeşitlilikte malzemeler üretebilmektedirler.

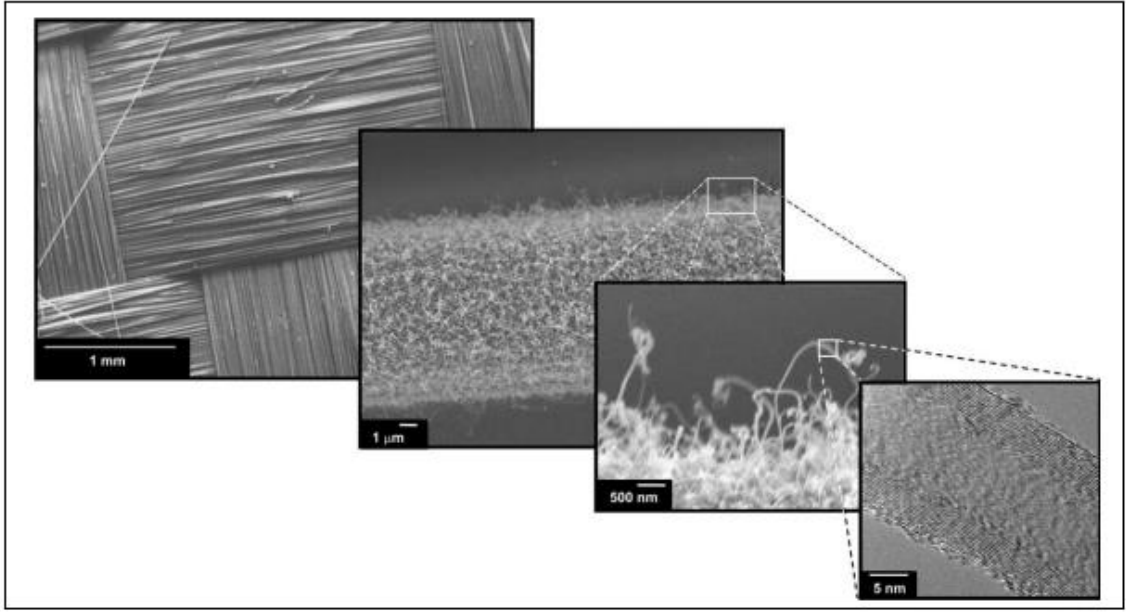
Polimer nanokompozitler dolgu maddelerinin fonksiyon ve kullanılabilirliğini arttıran yeni bir spektrumunu içerirler. Aynı zamanda plastik, termoset ve reçinelerin kendinde var olan üretim ve işleme esnekliğini sürdürmesini sağlarlar. Özellikle, polimer nanokompozitleri birbirine zıt özelliklerin kombinasyonunun üstesinden gelinmesiyle ilgili durumlarda oldukça başarılı olmuşlardır [35].

Polimer nanokompozitlerin en gelecek vaat eden uygulamalarından biri, nanoboyutta dolgu malzemeleri ile birleştirilmiş polimer matrisli kompozitlerdir. 1950'lerin başlarında eksfoliyeye edilmiş tabakalı silikat dolgulu nanokompozitler üzerinde çalışılmış ancak akademik ve endüstriyel anlamda ilgi yaklaşık kırk yıl sonra Toyota Motor Şirketi'nin, Naylon-6 matrisinin içine montmorillonit dolgusunu yerleştirerek mekanik özellikleri büyük ölçüde değiştirmesiyle birlikte gerçekleşmiştir [36].

Polimer nanokompozitleri bilinen mikron boyutta dolgu maddeleriyle karşılaştırıldığında ( cam veya karbon fiberleri gibi) çok küçük miktarlarda dolgu maddesiyle özelliklerde önemli ölçüde gelişmelere neden olmaktadır. Bunun nedenlerinden biri kompozit bileşeninin ağırlığının düşmesidir ve buna bağlı olarak

polimeri işlemek kolaylaştırır. Buna ek olarak özelliklerin çokfonksiyonlu olarak değişmesi polimerlerin yeni uygulama alanlarında kullanılmasının önünü açmaktadır [36].

Dolgu maddeleri nanoboyutta olduğunda, dolgulu polimerlerin ve kompozitlerin performanslarının gelişmesine yol açan bazı avantajlar söz konusudur. Bu avantajlar temel olarak dolgu boyutunun düşmesi ve bunun beraberinde gelen yüzey alanının artması sonucu oluşmaktadır. Katkı maddesinin boyutu bilinen alternatiflere kıyasla üç katı kadar düşebilir [35].



Şekil 4. 1 Odun ipliklerinin milimetreden nanometreye kadar değişik boyutlardaki görünümü [37]

Sürdürülebilirlik, endüstriyel ekoloji, eko-verimlilik ve yeşil kimya yeni nesil malzemelerin, ürünlerin ve proseslerin gelişimine rehberlik etmektedir. Biyobozunur plastikler ve biyobazlı polimer ürünleri yenilenebilir tarımsal ve biyokütle kaynaklarına dayanmakla birlikte pazarda petrol bazlı ürünlerle rekabet eden ve bu ürünlerin yerini almaya aday sürdürülebilir ve eko-verimli ürünlerin temelini oluşturur.

Son dönemlerde biyobozunur ve/veya bitki türevli kompozit malzemeler, kaynaklarından dolayı 'yeşil' olarak isimlendirilir. "Yeşil" kompozit durumunda çok farklı çeşitlerdeki doğal fiberler polilaktik asit (PLA) ve bitki türevli modifiye edilmiş nişasta, polimerik matris malzemeleri gibi biyobozunur maddelere eklenerek mekanik özellikleri geliştirilmektedir [38].

Bitki ve tahıl türevli çevre dostu biyokompozitler yirminci yüzyılın yeni geliştirilen malzemeleridir ve malzemeler dünyasında sadece artan çevresel sorunlara değil aynı zamanda petrol kaynaklarının belirsizliğine de çözüm olarak büyük önem taşımaktadır. Biyopolimerler üzerinde çok çalışılan ana bir akım haline gelmekle birlikte biyobozunur veya yenilenebilir bazlı biyopolimerler ticari olarak alınıp satılan plastikler ile rekabet edebilecek bir yöne doğru gitmektedir. Bu durumun sonucu olarak ekonomide satışlarda gelişme olmuş ve bu malzemelerin satışları yılda %20-30 oranında artmıştır [39].

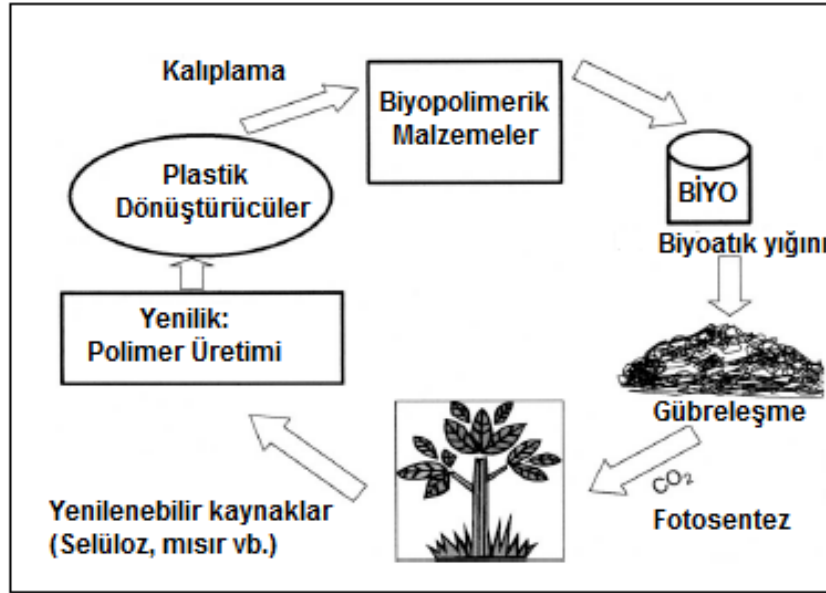
Yenilenebilir biyopolimerlere en iyi örnekler: selülozik plastikler, polilaktidler(PLA), nişasta plastikleri, soya-bazlı plastikler. Polihidroksialkanoatlar(PHA) gibi mikrobiyal olarak sentezlenen biyopolimerler son yıllarda oldukça dikkat çekmektedir. Yenilenebilir kaynaklardan üretilen malzemeler artan bir öneme erişmiştir, dünyanın lider endüstri ve üreticileri azalan petro-bazlı hammadde stoğunun yerini doğal fiber ve biyopolimerlerden üretilen kompozitlerin alması için çabalamaktadırlar [39].

Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen bir biyo-bazlı ürün geri dönüşüm kapasitesine ve biyobozunurluğa sahiptir ( planlanmış ömrü boyunca stabil ancak bozulma koşullarında ortadan kaldırıldıktan sonra biyobozunur). Aynı zamanda ticari olarak uygulanabilir ve çevresel olarak kabul edilebilir olmaları gibi özellikleri nedeniyle “sürdürülebilir” biyo-bazlı ürünler olarak tanımlanırlar ( Şekil 4.2’de şematik gösterimi verilmiştir) [39].

Biyokompozitler veya daha spesifik olarak “yeşil kompozitler” biyofiber ve yenilenebilir biyoplastiklerden meydana gelirler ve bu nedenle biyobozunurdurlar. Buna karşın yapısına ve biyokompozitlerin üretimi sırasında iyileştirme doğasına bağlı olarak plastik türevli yenilenebilir kaynaklardan elde edilen plastikler biyobozunmaz olabilir. Termoplastikler geri dönüştürülebilirliği açısından termosetlerden daha fazla çevresel etkiye sahiptir. Yenilenebilir türevli biyo-bazlı ürünler karbon dioksit nötralesini sürdürürler (Şekil 4.3) [39].



Şekil 4. 2 Sürdürülebilir biyo-bazlı ürün kavramı [39]



Şekil 4. 3 Karbon dioksit döngüsü [39]

#### 4.1 Biyokompozit Türleri

Biyonanokompozitlerin sınıflandırılması için birçok metot vardır: bu metotlar kullanılan matrisleri, onların uygulamalarını, kullanılan dolgu maddelerinin kökenini, boyutunu ve şeklini içeren çok farklı kriterlere bağlıdır. Örneğin, nanobiyokompozitler dolgu maddesinin şekline göre; iri parçacıklı, uzun partikül, katmanlı yapılar olmak üzere sınıflandırılır [39].





Şekil 4. 4 Biyokompozitlerin sınıflandırılması [39]

#### 4.1.1 İri Parçalı Biyananokompozitler

İri parçalı biyananokompozitler genellikle eş boyutlu partikülleri dolgu maddesi olarak kullanırlar. Düşük en-boy oranına sahip olan dolgu maddesinin etkisi ortalamadır ve bu dolgu maddelerinin kullanılmasının temel amacı kompozitlerin alev almaya karşı direncini arttırmak, geçirgenlik veya maliyeti düşürmektir [40].

#### 4.1.2 Uzun Partiküllü Biyananokompozitler

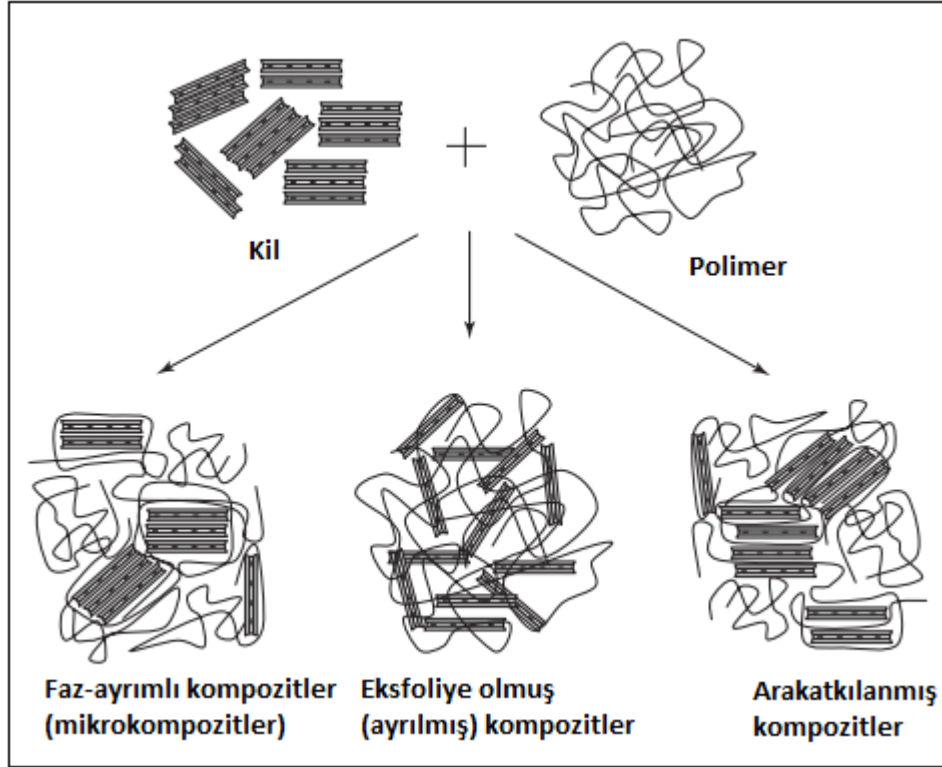
Uzun partiküllü biyananokompozitler selüloz nanofibril ve karbon nanotüp gibi uzun partikülleri dolgu maddesi olarak kullanırlar. Bu kategori nanokompozitlere yüksek en-boy oranından dolayı daha iyi mekanik özellikler sağlar. Selüloz nanofibriller dikkat çekici mekanik özelliklerinden dolayı en çok çalışılan organik dolgu maddeleridir. Hidrofilik matrisler ve selüloz arasındaki yakınlık sadece kompozitin mekanik özelliklerini geliştirmez, aynı zamanda kullanılan matrise bağlı olarak tamamen biyobozunur malzemelerin üretilmesini sağlar [40].

#### 4.1.3 Katmanlı Partikül Dolgulu Biyananokompozitler

Bir katmanlı partikül dolgulu biyananokompozit, katmanlı polimer nanokompoziti (LPN) olarak bilinir ve partiküllerin matris içindeki dağılımına göre üç alt kategoriye ayrılır. Polimer zincirleri katmanlı nanopartikül levhaları arasına girdiğinde ara katkılı nanokompozitler elde edilir. Eksfoliye olmuş nanokompozitler her bir katmanın

ayrılması sonucu oluşur, eğer katmanlar partikül-partikül etkileşimleri sonucunda hiçbir şekilde ayrılmıyorsa yumaklaşan veya faz-ayrımli nanokompozitler elde edilir.

Kompozitlerin son sınıfı ise çoğunlukla mikrokompozitler olarak bilinir ve her bir ince tabaka ayrılmaz, ancak polimerik matris içerisinde mikropartikül olarak davranırlar. Mekanik özellikleri eksfoliye olmuş ve ara katkılanmış nanokompozitlere göre daha zayıftır. Şekil 4.5 'te katmanlı nanokompozitlerin yapıları gösterilmiştir [40].



Şekil 4. 5 Polimer ve kilden elde edilen farklı yapıda nanokompozitler [40]

## 4.2 Nanokompozit Üretim Teknikleri

Polimer nanokompozitleri dolgu fazının en az bir boyutunun 100 nm'den az olduğu hibrit organik-inorganik malzemelerdir. Polimer nanokompozitler çok farklı şekillerde sentezlenebilir. Bu metotlar dört kategoride toplanmıştır: eriyik ara katkılanma, kalıp sentezi, ekfoliasyon adsorpsiyonu ve yerinde polimerizasyon ara katkılanması. Kullanılan malzeme ve metoda bağlı olarak üç farklı mikroyapı elde edilir: ara katkılanmamış (veya mikrokompozit), ara katkılanmış (ve/veya yumaklaşan) veya eksfoliye olmuş (veya ince katmanları ayrılmış).

Eriyik arakatkılanma (intercalation) termoplastik polimer nanokompozitlerin sentezlenmesinde tipik standart yaklaşımdır. Polimer matrisini yüksek sıcaklıklarda yumuşatma ve dolgu maddesinin eklenmesiyle son olarak homojen bir dağılıma ulaşmak amacıyla kompozitin yoğurulmasını içerir. Solvent kullanılmaması sebebiyle çevre dostu olması önemli avantajlarından. Ek olarak, enjeksiyon kalıplama ve ekstrüder gibi proseslerle uyumlu olarak sayılabilir. Diğer yöntemlere göre daha faydalı ve ekonomiktir. Ancak proses sırasındaki yüksek sıcaklıklar dolgu maddesinin yüzey modifikasyonuna zarar verebilir. Örneğin, alkil amonyum ile modifiye edilmiş organokil 140°C'den daha yüksek sıcaklıklarda bozunur, ancak eriyik arakatkılanma (intercalation) için kullanılması gereken sıcaklık 190–220°C aralığıdır. İyi dispersiyon ve eksfoliasyon elde etmede işleme koşulları çok önemli bir faktördür. Örneğin düşük sıcaklıklarda veya termal olarak daha stabil modifikasyonlarda degradasyon önenebilir.

Eksfoliasyon-adsorpsiyon yöntemi, diğer adıyla çözüldürden polimer ara katkılanması metodu, polimer çözüldür olduğu bir solvent esasına dayanır. Katmanlı silikat, önce şişer ve solvent içinde disperse olur daha sonra polimer çözüldürisi ile karıştırılır. Sonuç olarak solventin kaldırılmasında, tabakalar polimer zinciri tarafından hapsedilerek çok katmanlı bir yapı oluşur. Bu yaklaşım çoğunlukla suda-çözünen düşük polariteye sahip veya polar olmayan poli(vinil alkol), poli(etilen oksit) veya poli(akrilik asit) gibi polimerler için arakatkılı(intercaled) nanokompozit üretiminde kullanılır. Ancak bu metot çevre dostu değildir, bunun nedeni büyük miktarda solvent kullanılmasıdır.

Emülsiyon polimerizasyonu metakrilat ve stiren gibi monomerler için kullanılırlar, su içinde bir emülsiyonlaştırıcı ve farklı dolgu konsantrasyonları ile disperse edilir. Monomer polimer partikülünün içine gömülü dolgunun bir parçası ve yüzeye adsorbe olmuş kısmıyla polimerize edilir ve nanokompozitler oluşturulur. Kalıp sentezi, sol-jel teknolojisi olarak bilinir ve daha önce anlatılan metotlarla zıt bir prensibine dayanır. Bu yaklaşım polimer içeren sulu çözüldür veya jel inorganik dolgu maddesinin oluşumu ve dolgu yapı bloklarını içerir. Polimer nükleasyon ajanı olarak davranır ve inorganik dolgu kristallerinin gelişimini destekler. Kristaller gelişirken polimer katmanlar arasında hapsedilir ve böylece nanokompozitler meydana gelir. Çift-katmanlı hidroksit-bazlı nanokompozit sentezinde ve daha az katmanlı silikat sentezi için kullanılır. Bu nedenle

sentezi sırasında yüksek sıcaklıklar kullanılır ve bu sıcaklıklarda polimer degrade olarak büyüyen inorganik kristallerin topaklaşma eğilimi meydana gelir [40].

### **4.3 Biyokompozitlerin Kullanım Alanları**

#### **4.3.1 Medikal Uygulamalar**

Biyopolimer-bazlı kompozitlerin geliştirilmesi alanında birçok araştırma yapılmıştır ve biyopolimer kompozitleri doku yenilenmesi için ideal adaylar olarak tespit edilmiştir ve karakterizasyonu alanında çalışılmıştır. Doğal türevli biyopolimerler diğer polimerlerle veya biyoaktif moleküllerle birleştirilerek ECM (Ekstraselüler) taklidi bir matris üretilir. Biyolojik polimerler doku mühendisliği yapı iskeleleri için kullanılan sentetik polimerlere göre birçok avantaja sahiptir. Yapı iskelelerinin mekanik özellikleri, poroziteleri ve biyoaktivitelerinde son dönemdeki gelişmelere rağmen, yapıların geliştirilmesinde birçok bilinen sınırlamanın üstesinden gelinmesi için daha fazla çalışmaya ihtiyaç vardır. Polimerik medikal cihazlar genellikle hareketsizleştirilmiş hücre-yapışkanı veya hücre-yapışkanı karakteristiklerini geliştirmek veya hücre göçü, çoğalması ve farklılaşmasına teşvik etmek için kullanılan etken bağlayıcı kısımları tarafından modifiye edilir. Doğal türevli biyomalzemelerin dezavantajı ise mekanik özellikleri, yapısı ve bölgesel bozunmalarındaki performanslarında çeşitliliğe neden olan kimyasal heterojenliği ve yüksek dispersitesidir. Bu olumsuzluklara karşın, biyopolimer yapı iskeleleri deri, kemik, kırıkta, damar aşısı ve insan organları için klinik pratikine başarıyla geçirilmiştir. Buna ek olarak, biyopolimer yapı iskeleleri biyoemilebilen stendlerde ve ikincil ameliyata gerek duymayan malzemelerde kullanılır.

Doğal polimerler sentetik polimerlere göre daha az yan etki oluştururlar. Bu nedenle doğal polimerler sentetik polimerlerin yerine geçmeye daha uygundur. Doğal ECM'in taklidinde biyopolimer kompozitler yapısal olarak daha iyilerdir. Medikal implantlar gibi biyopolimer bazlı biyoemilebilen kompozitlerin üretiminde biyobozunurluk, bozunma süresi ve iltihaplanma önleyici etkileri gibi optimum koşulları tespit etmek için hayvan modelleri üzerinde çalışılmalıdır. Medikal uygulamalar için biyopolimer kompozitleri

geliştirmenin anahtarı, insan vücudu ve polimer kompozitlerinin arasındaki kompleks yapı ile benzerdir [41].

Çizelge 4. 1 Biyopolimerik nanokompozitlerin medikal alanda uygulamaları [41].

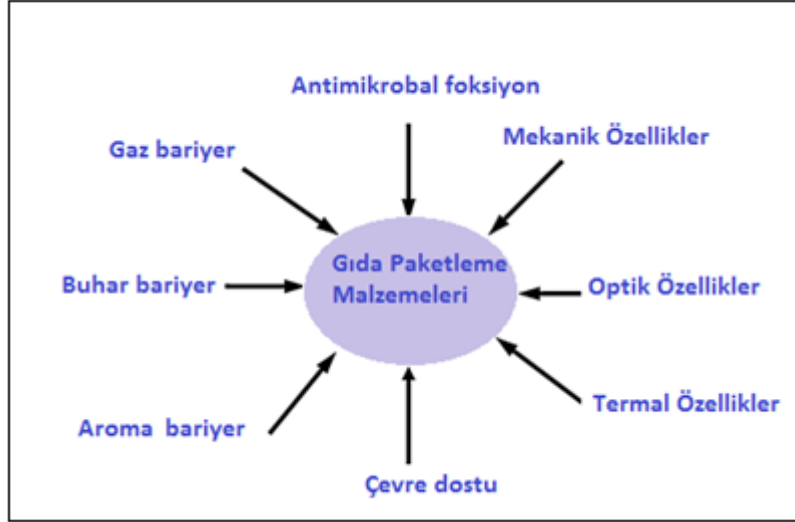
<b>Tür</b>	<b>Hedef</b>	<b>Boyut</b>	<b>Malzeme</b>	<b>Hücreler</b>
<b>Fiber</b>	Kemik	100 nm den daha küçük boyutlarda ve 0.265 nm yüzey pürüzlülüğü 583±225 nm fiber çapı	Karbon nanofiberlerin PLGA dökümü(alçısı) PLA	İnsan genç kemik hücreleri
	Nöron	500 nm çap 5-10 mm boy	PLLA	Fare embriyo fibroblast ve ön kemik hücreleri, Fare sırt kökü ve sinir düğümü dokuları, deri fibroblastları
	Kan damarı	Nanoboyuttan mikroboyuta lineer düzenlenmiş yapı 300 nm çap	Fibrin PCL,kolajen	İnsan göbek bağı mezenkimal kök hücreleri Birincil insan umbilikal venleri iç zar hücreleri
	Pankreas	200 nm çap	PCL	İnsan embriyonik kök hücre hattı
<b>Kanal</b>	Nöron	400 nm 600 nm yükseklik	PLGA	İnsan nöral system hücreleri
<b>Gözenek çukur boşluk</b>	Kemik	800 nm 120 nm yarıçap 300 nm merkezden merkeze uzaklık 100 nm derinlik ve genişlik	PCL PCL	Fare embriyonik nöral kök hücreleri hMSC'ler

#### **4.3.2 Elektronik Alanındaki Uygulamalar**

Biyopolimer kompozitleri kullanılarak sensör, harekete geçiriciler, elektromanyetik koruma malzemeleri, mikrodalga emiciler ve benzeri malzemelerin üretimi konusunda çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Örneğin, poli(l-laktid) kristal davranışı ve optik şeffaflığı ile bilinir. PLA ise yenilenebilir bitki kaynaklı alifatik lineer bir termoplastik poliesterdir ve biyobozunurdur. Toksik olmaması ve çok iyi mekanik, optik, termal plastiklik ve özellikle kompozitlerinin işlenebilirlik özelliği vardır. Termoplastik biyopolimerlerin nanokompozitlerindeki sertlik, tokluk, termal stabilite, gaz bariyer özellikleri ve elektriksel ve termal iletkenlik fiziksel ve mekanik özelliklerindeki ani gelişim dolgu maddesinin yüksek uzunluk oranı ve yüksek yüzey alanı ile ilgilidir. PLA düşük kristalinitesi olmasına karşın, iletken polimer nanokompozitleri üretiminde kullanılır. Bu örneğin CNT gibi iletken nanopartiküllerin matrise eklenmesiyle gerçekleştirilir. Yapılan önceki çalışmalarda da CNT ve PLA polimer matrisi kullanılarak elektriksel olarak iletken PLA kompozitleri geliştirilmiştir. CNT, PLA matrisinin hem iletkenliğini hem kristalinitesini geliştirmiş ayrıca kimyasal olarak dirençli özelliklere sahip olmasını sağlamıştır [42].

#### **4.3.3 Paketleme Alanındaki Uygulamalar**

Plastiklerin kullanım alanları iyi malzeme özellikleri ve düşük maliyeti sebebiyle cam ve metal malzemelerden daha fazladır. Tipik olarak, plastikler hidrokarbon veya hidrokarbon benzeri monomerlerin kondensasyon polimerizasyonu veya katılma polimerizasyonu ile yapılırlar. Dolayısıyla biyobozunmaz veya yenilenemez kaynaklardan oluşan petrokimyasal ürün bazlılardır. Petrol ürünlerine alternatif geliştirilmesi ve bu ürünlerin çevresel etkisinin minimuma indirilmesi son dönemde odak noktası durumundadır. Bu nedenle yenilenebilir kaynaklardan biyobozunur gıda paketleri geliştirilmeye çalışılmaktadır [43].



Şekil 4. 6 Gıda paketleme malzemelerinin genel özellikleri [43]

Biyopolimer-bazlı malzemelerin kullanılması atık yönetimi probleminin çözülmesi konusunda önemli ölçüde katkı sağlamaktadır. Ancak bilinen plastiklerle karşılaştırıldığında zayıf mekanik ve su buharı bariyer özellikleri bu biyomalzemelerin endüstride kullanımını kısıtlamaktadır. Bu yüzden biyo-bazlı paketleme malzemelerinin mekanik ve su buharı bariyer özelliklerini artırmak amacıyla kapsamlı çalışmalar yürütülmektedir. Biyopolimerlerin kimyasal modifikasyonunda, plastikleştirici eklenmesiyle kırılabilirliğin azaltılması, diğer biyopolimerlerle birleştirilmesiyle birlikte orta seviye özellikleri olan malzemeler üretilmesi ve uyumlaştırıcıların eklenmesiyle polimer karışımların stabilize olması ve ara yüzey enerjisinin düşüşüyle birlikte uyumlu olmayan polimerlerin karışabilirliğinin artırılması sağlanabilir.

Son dönemlerde malzemelerin bariyer ve mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla yeni sınıf malzemeler olan nanokompozitler üretilmiştir. Nanokompozitler, partiküllerle doldurulmuş polimer matrislerinden oluşurlar. En az bir boyutları nanometre skalasındadır (nanopartikül). Nanopartiküllerin yüksek en-boy oranı ve yüksek yüzey alanları kompozitlerin özelliklerinde iyi bir gelişme elde edilmesini sağlar. Özellikle endüstride kil mineralleri polimer matrislerine eklenerek mekanik ve bariyer özellikleri geliştirilip biyobozunurluk özelliğini sürdürmek hedeflenmiştir. Biyopolimer bazlı nanokompozitler gelişmiş özellikleriyle potansiyel olarak plastikler gibi malzemelerin yerini alacak paketleme malzemeleri olarak görülmektedir [43].

## BÖLÜM 5

---

### BOR NİTRÜR

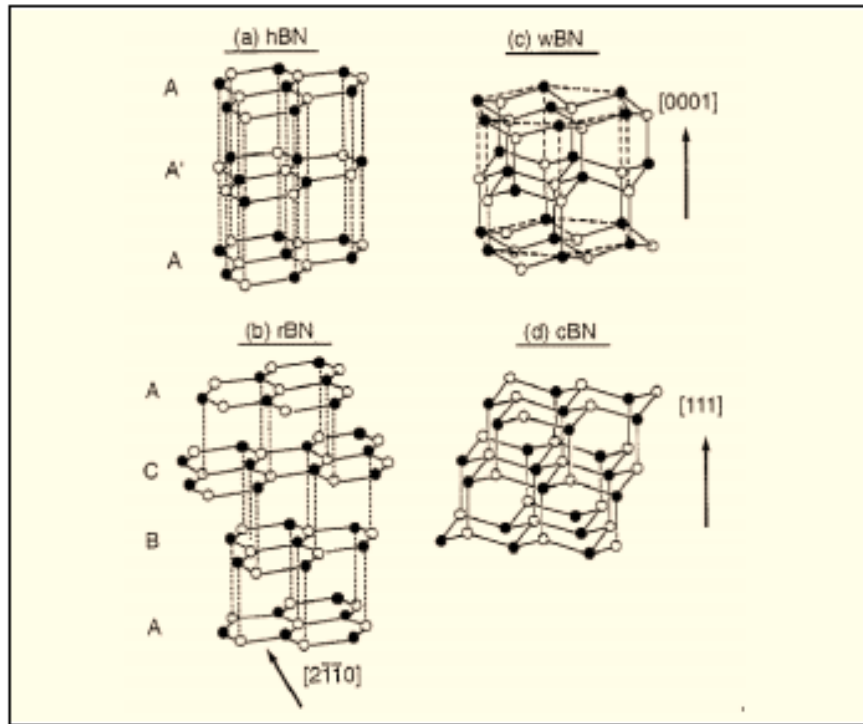
Bor Nitrür(BN) son dönemlerde oldukça bilinen ve kullanılan bir sentetik malzemedir. Bor ve Nitrojen atomları arasında oluşan spesifik bağ nedeniyle bor nitrür birçok farklı formda bulunabilir. BN'nin en çok bilinen polimorfları kübik (c-BN), hekzagonal (h-BN), rombohedral (h-BN) ve vürtzit (w-BN) yapısıdır. Bor- Nitrojen malzemelerinin farklı özelliklerinin çeşitliliği kristal yapıları ile yakından ilgilidir. Örneğin, c-BN sert bir maddedir ve termal, mekanik ve elektronik özellikleri elmasa yakındır. Buna karşın h-BN daha yumuşak bir maddedir ve bu yumuşaklığı katmanlı grafit benzeri hekzagonal kristal yapısından gelir. h-BN bu nedenle "beyaz grafit" adıyla bilinir. h-BN atomik yapısı B ve N atomlarının kovalent bağları güçlü hekzagonal halkaları tarafından oluşturulur. Buna karşın atomik düzlemler arasındaki kuvvetler van der Waals tipi ve zayıftır, tabakalar grafitten farklı olarak birbirine yapışmışlardır. Grafit oldukça iyi bir elektrik iletkeni iken, h-BN iyi bir yalıtkandır. h-BN düşük yoğunluk ve kimyasal inertlik gibi birçok özel fiziksel ve kimyasal özelliğe sahiptir. Bütün bu özellikler h-BN'yi çeşitli elektronik ve optoelektronik cihazlar için kullanılabilir ilginç bir malzeme haline getirmiştir. Bu uygulamalara nötron dedektörleri, ultraviyole ışık yayıcıları ve ağır ultraviyole ışık dedektörleri örnek olarak verilebilir. Son yıllarda, grafenin ortaya çıkmasıyla, h-BN düz ve pürüzsüz bir yüzey alanı sağlaması ve bunun sonucu olarak grafen cihazlarında taşıyıcının hareket yeteneğini maksimize etmesi sebebiyle h-BN iki boyutlu katı fiziğinde yeni bir yaklaşım ve madde olarak değerlendirilmektedir. Uygulamalarında en iyi olası performansa erişmek ve iki boyutlu sistemlerin yeni fiziksel özelliklerini saptamak için, yüksek kalitede h-BN tekli kristallerine oldukça fazla



boyutlarda ihtiyaç duyulmaktadır. h-BN'nin tekli kristallerinin eldesindeki en başarılı metot, yüksek basınç ve yüksek sıcaklıkta farklı solventlerde büyütülmesidir, ancak ortam basınç şartlarında da alınan umut verici sonuçlar da mevcuttur [45].

### 5.1 Bor Nitrür Çeşitleri

Hekzagonal (h-BN), Rombohedral (r-BN), Vürtzit (w-BN) ve sfalerit yapıları (c-BN) kristal yapıları bor nitrür çeşitlerinin dışında amorf bor nitrür de mevcuttur.

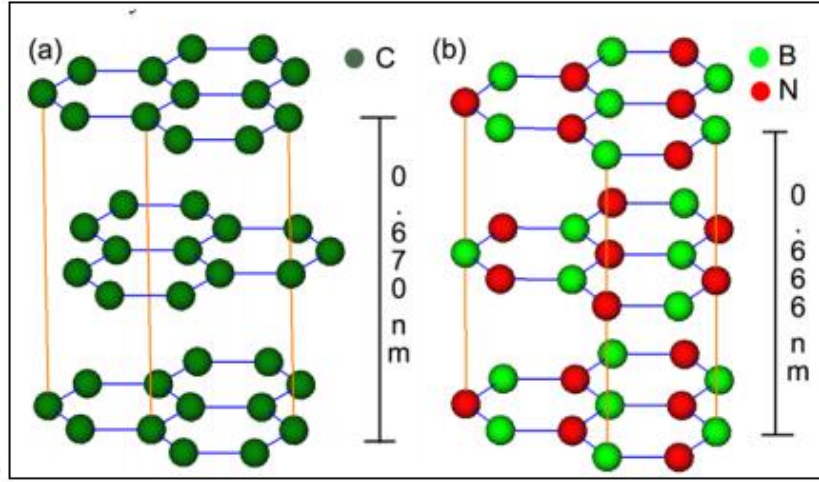


Şekil 5. 1 BN kristalin polimorflarının gösterimi (a) hekzagonal BN(h-BN) (b) Rombohedral BN(r-BN) (c) Vürtzit BN(w-BN) (d) sfalerit yapıları BN (c-BN) [46]

#### 5.1.1 Hekzagonal Bor Nitrür (h-BN)

Hekzagonal bor nitrür (h-BN), grafit benzeyen hekzagonal yapısı sebebiyle beyaz grafit olarak isimlendirilir, bütün ısı iletken dolgu maddeleri arasında özgün avantajları nedeniyle oldukça ilgi toplamaktadır. Grafitten farklı olarak, h-BN elektriksel yalıtkanlık özelliği sağlayan geniş bir bant boşluğuna sahip bir yarı iletkenidir. Geleneksel seramik dolgu malzemeleriyle karşılaştırıldığında h-BN onlardan üstün olarak daha düşük yoğunluğa ve daha yüksek termal iletkenliğe sahiptir. Bu sebeple h-BN termal iletken

kompozitlerin üretiminde kullanılması açısından önemli bir potansiyel oluşturmaktadır [47].



Şekil 5. 2 (a) Grafit (b) hekzagonal bor nitrür için kristal yapısı [48]

### 5.1.2 Kübik Bor Nitrür(c-BN)

Kübik fazlı bor nitrür(c-BN) kesici aletlerde kullanılan dayanıklı kaplamalar için oldukça çekici bir adaydır. Elmas ile karşılaştırıldığında yüksek sıcaklıklardaki kimyasal direnci daha fazladır. cBN sentezi çok farklı yollarla gerçekleştirilebilir, genellikle yüksek sıcaklık ( $T \geq 1000K$ ) ve yüksek basınçta ( $P > 4$  GPa), hekzagonalden kübik faza dönüşümü ile veya düşük sıcaklık ve yüksek basınçta rombohedral fazın c-BN ye dönüşümü ile sentezlenir [49].

### 5.1.3 Vürtzit Bor Nitrür (w-BN)

Bor nitrürün vürtzit formu (w-BN) karbonun hekzagonal bir polimorfu olan lonsdaleite yapısına oldukça benzerdir. Kübik form içinde ise karbon ve nitrojen atomları tetrahedral olarak gruplaşmıştır, ancak w-BN 'de komşu tetrahedraların arasındaki açılar farklıdır [50].

### 5.1.4 Rombohedral Bor nitrür

Grafit benzeri rombohedral bor nitrür (r-BN) BN'nin az bilinen bir şekli iken en çok bilineni grafit benzeri hekzagonal halidir. Genellikle bor veya borun amonyak ve

hidrazin bileşiklerinin yüksek sıcaklık-yüksek basınçta kimyasal etkileşimi sırasında disperse olmuş r-BN ana fazdan kütlece %98 bileşiminde elde edilir [51].

### **5.1.5 Amorf Bor Nitrür**

Amorf bor nitrür katmanları (a-BN) bazı yarı iletken cihazlarda kullanılır. Trikloroborazinin sezyum ile oluşan kimyasal dekompozisyonu ile veya termal kimyasal buhar birikme metodu (CVD) ile hazırlanmıştır. Termal CVD h-BN tabakalarının veya yüksek sıcaklıklarda c-BN'nin biriktirilmesinde kullanılır [50].

## **5.2 Bor Nitrür Uygulama Alanları**

Bor nitrür nanotüplerinin geliştirilmesi ile çok farklı BN nanoyapılı malzemeler düşük boyutlarda malzemelerin üretilmesi proseslerinde kullanılmaya başlanmıştır. BN nanomalzemeleri ve nanotüpler, demetli tüpler, nanokorn, nanoboru, nanokapsül, nanopartikül, BN kümeleri gibi tekli kristaller konusunda birçok çalışma yapılmıştır. Bu ve benzeri çalışmalar elektronik cihazlar, alan etkili transistör, yüksek ısı-dirençli yarı iletkenler, yalıtkan yağlar, manyetik nanopartiküller, gaz depolama malzemeleri, nanokablolar ve ultraviyole ışık yayıcılar gibi optoelektronik uygulamalarda kullanımı için temel oluşturmaktadır. BN nanomalzemelerinin bu alanlarda kullanımı amacıyla yapılan teorik hesaplamalar ile sahip olduğu mekanik ve kimyasal özellikler modellenerek elde edilecek kompozitlerin özelliklerinin tahmini sağlanmıştır [52].

Anti korozyon ısı değiştiriciler, termal ara yüzey malzemeleri ve elektronik cihazlardaki ısı alıcılar, termal iletken dolgu maddeleri gibi ısı transferiyle alakalı uygulamalar ile polimerik malzemelerin termal iletkenliğini geliştirilmiştir. Bunların arasında bor nitrür (BN) hem termal olarak iletken hem de elektriksel olarak yalıtkan özelliğe sahip olması sebebiyle oldukça umut verici bir madde olarak bilinmektedir. Bor nitrür; reçine, silikon jel, epoksi, polivinil alkol (PVA), polimid (PI), sıvı kristalin poliester (LCP), polibenzoazin, polisiloksan, polietilen (PE), ve polipropilen (PP) gibi çok çeşitli matrislerle birleştirilerek kompozitleri hazırlanmaktadır. BN içeren kompozitlerin üretiminde, dolgu maddesi dispersiyonu sağlamak ve dolgu-matris etkileşimini geliştirmek amacıyla birçok çalışma yapılmaktadır [53].

Bor nitrür kozmetikte kayganlaştırıcı malzeme olarak kullanılır, yani diğer maddelerin daha kolay ve daha pürüzsüz bir şekilde akması için yardımcı olur, bu işlevi kimyasal olarak reaksiyon vermeden yapar. Seramik yapıdadır, kimyasal ve termal olarak inertliğe sahip olmasının yanı sıra pürüzsüzlük ve akıcılık özelliklerine sahiptir. Standartlarda göz ürünlerinde maksimum %25 konsantrasyonda kullanılmalıdır ve bu en yüksek kullanım konsantrasyonudur [54].



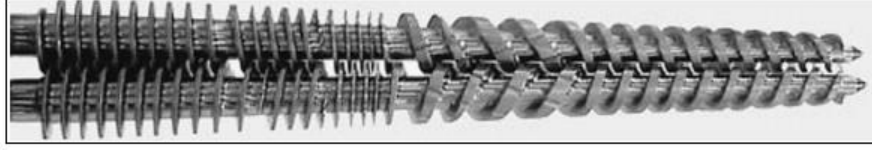
### POLİMER NANOKOMPOZİTİ HAZIRLAMA

Bu bölümde tez çalışmasında üretilen kompozitlerin hazırlanmasında kullanılan nanokompozit üretim teknikleri hakkında bilgi verilmiştir.

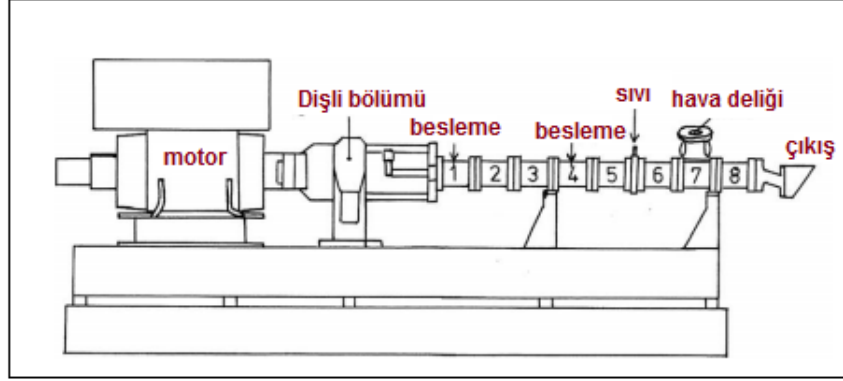
#### 6.1 Ekstrüzyon

Ekstrüzyon, polimerin yüksek sıcaklıklarda erimesini sağlayarak oldukça homojen polimer ürünlerinin hazırlanmasını sağlayan polimer malzemelerin kesikli ve sürekli üretimi için en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Polimerlerin düşük termal iletkenliği ve yüksek vizkozitesi, kolay ve yüksek hızda erimelerini önler. Polimerler ekstrüder cihazında mekanik enerjinin vizkoz dağılımı ile etkin bir biçimde erirler. Bunu takip eden üretim prosesinde katı polimer ekstrüdere beslenir ve eriyik polimer çıkış kısmına pompalanır. Ekstrüder yüksek miktarlarda verimli ve pahalı olmayan eriyik polimer üretimi için kullanılan birincil bir cihazdır. Ekstrüderin iki yaygın kategorisi vardır: tek-vidalı ve çift-vidalı ekstrüder. Tek vidalı ekstrüder uzun zamandır ve günümüzde de hala kullanılan ekstrüderin ilk formudur, kolay üretim ve düşük ekipman masrafları ile birlikte polimer işleme sırasında yüksek torklarla başa çıkabilen bir ekstrüder çeşididir. Çift vidalı ekstrüderler polimer toz ekstrüzyonu için kullanılan başlıca ekstrüder çeşidi olmakla birlikte yüksek kalitede dağılım sağlayabilme veya devotalizasyon için iyi tanımlanmış kalma süreleri, sıcaklık-hassasiyeti olan polimerleri işleme ve reaktif ekstrüzyon (polimerizasyon ve polimer modifikasyonları) gibi özelliklere sahip alanlarda kullanılabilir. Bunun dışında iç içe geçmeyen ve geçişimli

olmak üzere çok farklı alt kategorilere ayrılır, bunlardan başka biri de aynı yönde dönen ve zıt yönde dönen vidalı ekstrüderlerdir [55].



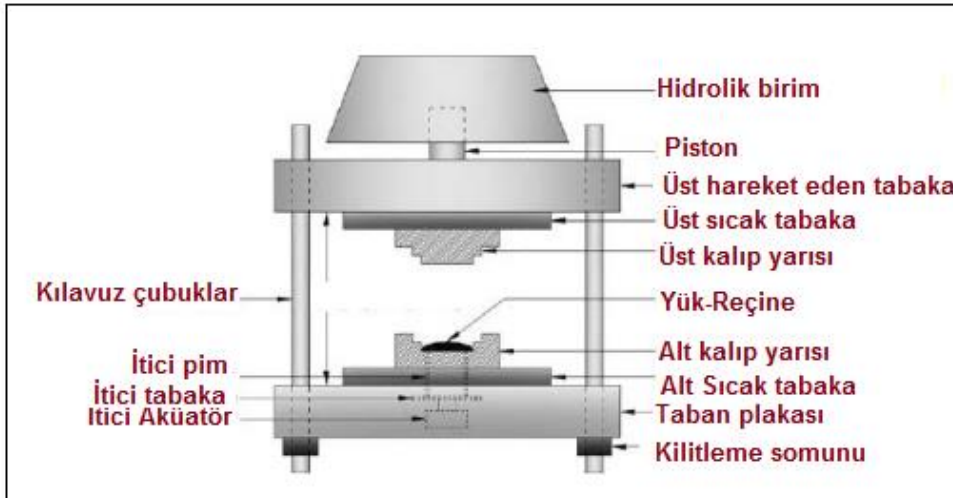
Şekil 6. 1 Konikal iç içe geçişimli çift vidalı ekstrüder vidaları



Şekil 6. 2 8 kısım ve temel ekipman komponentlerine sahip paralel çift vidalı ekstrüderin şematik görünümü [55]

## 6.2 Baskı Kalıplama

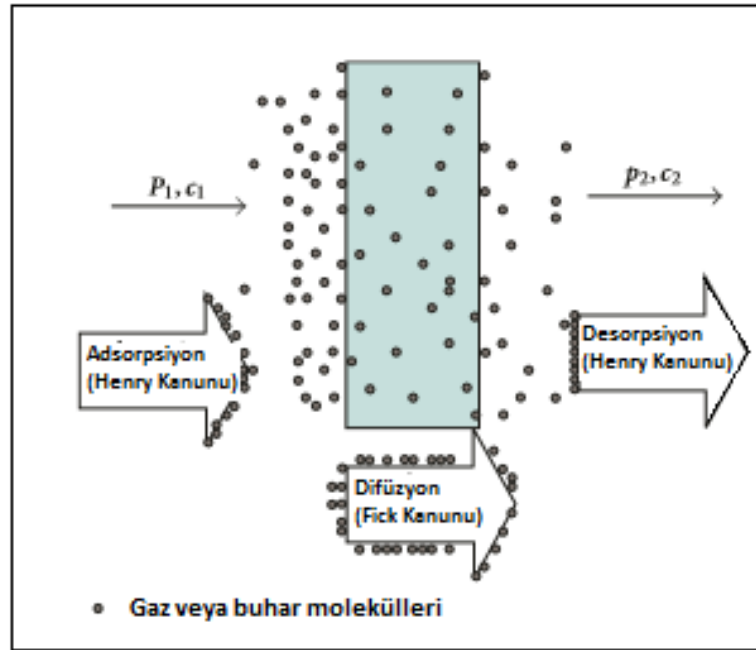
Baskı kalıplama metodu öncelikle ısı ile çalışan kılkaç benzeri bir prestir ve ısıtılmış pres olarak da bilinir, Şekil 6.3’de şematik görünümü verilmiştir. Tabaka; elektrik fişeği, sıcak yağ veya buhar gibi çok farklı yollarla ısıtılabilir [55-56].



Şekil 6. 3 Tipik kompresyon presinin şematik görünümü [55]

**BARİYER ÖZELLİKLERİ**

Geçirgenlik literatürde, dirençli bir malzeme içinden gaz veya buharın geçiş hızının miktarı olarak tanımlanır. Bu yüzden, geçirgenlik normal olarak plastik malzemenin bariyer özelliklerinin nicel değerlendirmesi ile ilgilidir [57].



Şekil 7. 1 Plastik film için gaz veya buhar geçirgenliğinin genel mekanizması [57]

Bir malzemede küçük delik veya çatlaklar olmaksızın film veya kaplama boyunca olan gaz veya su buharı geçişinin temel mekanizması etkin difüzyon olayıdır. Bu geçen maddenin yüksek konsantrasyonlarda film matrisi içinde çözünmesi, filmin içine difüze olması anlamına gelir. Bu proses derişim farkına dayanarak yürür ve sonuçta diğer yüzeyden de buharlaşır ve tamamlanır [57].

Geçirgenliğin ikinci aşaması; difüzyon; geçen molekülün boyutuna, şekline ve polaritesine ve polimer matrisinin kristalinitesine, çapraz bağ derecesine ve polimer zincirinin segmental hareketine bağlıdır [57].

Kofinas vd. tarafından yapılan çalışmada, gaz moleküllerinin polimer içindeki kristalin yapıdan geçemediğini bu yüzden malzeme içinde çözünür olmadığı belirtilmiştir. Bu nedenle yarı-kristalin polimerlerin içindeki gaz geçişi amorf bölgelerin içinde sınırlanmıştır [58]. Kristalinitenin artması ile gaz geçirgenliğinin azalması polimere nüfuz eden gaz hacminin düşmesinden ve kristalitler arasındaki kıvrımlı yolun fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Kristalin fazın hacim fraksiyonu geçirgenliğin düşüş değeri ile orantılıdır [57].

$P_m$  geçirgenlik, geçirgenlik sabiti veya geçirgenlik katsayısı olarak tanımlanır ve aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$P_m = Q / \left[ tA \left( \frac{f}{b} \right) \right] \quad (7.1)$$

Çözünen madde akışı  $J_m$ , (7.2) denklemi ile ifade edilir:

$$J_m = Q / (tA) \quad (7.2)$$

$P_m$  için alternatif denklem ise aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$P_m = Q / \left( \frac{f}{b} \right) \quad (7.3)$$

Denklik (7.1) ve (7.3) te A ve b sırasıyla membranın kesit alanı ve kalınlığını ifade etmektedir. Q ise t zamanında transfer olan çözünen madde miktarını göstermekle birlikte, f çoğunlukla itici güç olarak isimlendirilir ve burada potansiyel ve f/b potansiyel gradyanı olarak verilmiştir.  $D_m$  difüzyon katsayısıdır, birinci Fick kanunu ile ifade edilir [59].

$$J_m = -D_m \left( \frac{dc}{dx} \right) \quad (7.4)$$

(7.4) denkleminde, c geçen maddenin membran içindeki konsantrasyonu ve x akış yönündeki mesafedir.  $dc/dx$  konsantrasyon gradyanıdır.  $D_m$  bir sabit olarak ifade edildiğinde denklemin integrali alınarak (7.5) numaralı denklem elde edilir.  $\Delta c$ , membranın iki tarafı arasındaki konsantrasyon farkıdır [59].



$$D_m = J_m / \left( \frac{\Delta c}{b} \right) \quad (7.5)$$

Potansiyel gradyan konsantrasyon cinsinden ifade edilse de kısmi basınç olarak da verilebilir. Böyle durumlarda (7.3) ve (7.5) denklemi tamamen eşittir [59].

## 7.1 Oksijen Geçirgenlik Hızı (OTR)

Oksijen geçirgenliği, polimerin zincir esnekliği, faz ve fiziksel durumu ile moleküllerinin yoğunluğuna bağlıdır. En çok geçirgen polimerler amorfudur ve çok esnek zincirlere sahiplerdir, bu yüksek elastik durumda olmaları anlamına gelir. Kristalin polimerlerin gaz geçirgenliği daha düşüktür. Yüksek moleküler ağırlıklı camsı polimerler rijit zincirlere sahiplerdir ve gaz geçirgenlikleri düşüktür. Düşen zincir esnekliği ile birlikte gaz geçirgenliği düşer. Benzer yoğunluk ve dizilime sahip olan moleküller geçirgenlik direncini destekler [40],[59], [60].

Oksijen geçirgenlik hızı(OTR) ile geçirgenlik katsayısı (7.6) denkleminde verilmiştir. OTR'nin birimi cc/m<sup>2</sup>'dir.

$$OP = \frac{OTR * t}{\Delta P} \quad (7.6)$$

t filmin kalınlığı,  $\Delta P$  filmin iki tarafındaki oksijen kısmi basınç farkı[Pa] olarak ifade edilir.

$$\Delta P = P_1 - P_2 \quad (7.7)$$

$P_1$  test kısmındaki sıcaklıkta oksijenin kısmi basıncı  $P_2$  ise dedektör tarafındaki sıfıra eşittir [57].

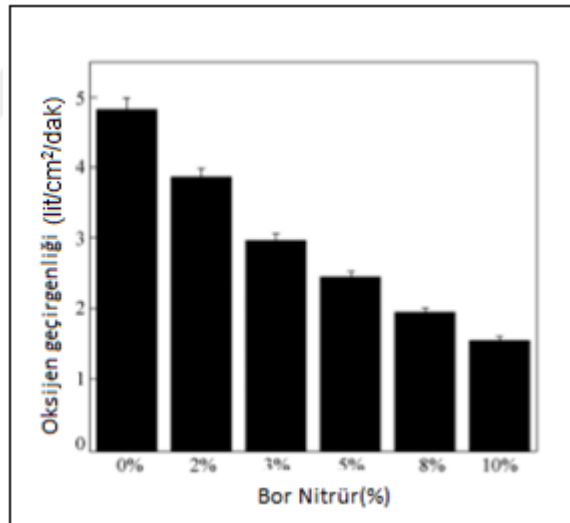
## 7.2 Literatür Çalışmaları

### 7.2.1 Bor Nitrür ile Yapılan Çalışmalar

Pradhan vd. tarafından yapılan çalışmada nano boyutta Bor Nitrür(BN) nişasta matrisi ile birleştirilerek termal, kimyasal ve gaz bariyer özellikleri ile birlikte mekanik özellikleri, kimyasal ve su direnci gibi özellikleri de geliştirilmek istenmiş ve

kompozitlerin bu özellikleri saf nişasta matrisi ile karşılaştırılmıştır [61]. Bu çalışmanın sonucunda elde edilen biyonanokompozitlerin bariyer özelliklerinin saf nişasta matrisi ile karşılaştırıldığında önemli ölçüde arttığı saptanmıştır [61].

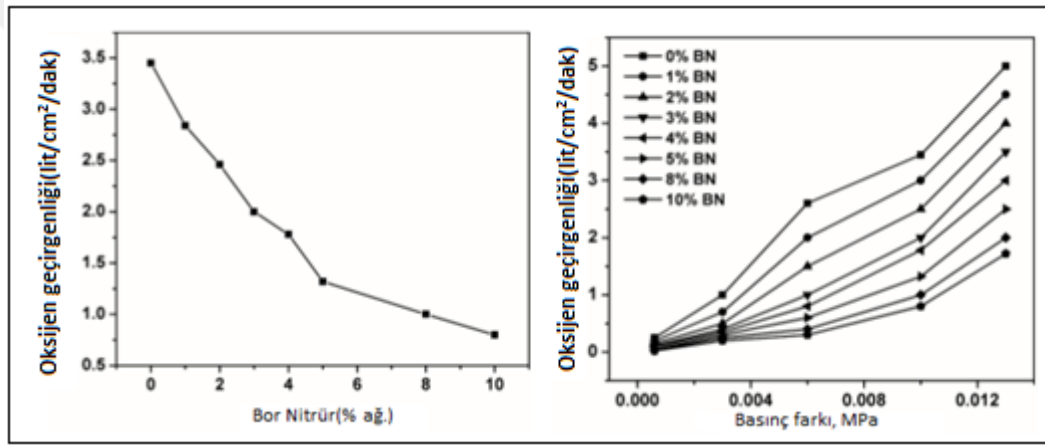
Nişasta/BN biyonanokompozitleri basit bir çözelti tekniğiyle hazırlanmıştır. Farklı yüzdelerde bor nitrür kompozitleri hazırlanmıştır [61]. SBN 0, SBN 2, SBN 3, SBN 5, SBN 8, ve SBN 10; sırasıyla %0 ağ., %2 ağ., %3 ağ., %5 ağ., %8 ağ. ve %10 ağ.'ta bor nitrür nano tozu ilavesini temsil etmektedir. Nişasta/BN kompozitlerinin oksijen geçirgenliğinde BN dolgu maddesinin etkisi incelenmiştir. Sabit basınçta akış hızı, artan BN yüklemesiyle birlikte azalmıştır. Farklı basınçta oksijen bariyer özellikleri ölçülmüş ve karşılaştırılmıştır. Oksijen geçirgenliğindeki düşüş bor nitrür nano tozunun nişasta matrisindeki boşlukları doldurmasının sonucu olarak değerlendirilmiştir. Yapılan çalışmada Nişasta/BN kompozitlerinin oksijen geçirgenliği saf nişasta matrisine göre 6 kat düşmüştür. Sonuç olarak düşük oksijen geçirgenliği sebebiyle gıda paketlenme uygulamaları için önerilebilir bir malzeme elde edilmiştir [61].



Şekil 7. 2 Nişasta/BN kompozitlerinde, BN içeriğinin oksijen geçirgenliğine etkisi [61]

Kisku ve Swain tarafından yapılan başka bir çalışmada ise Kitosan/BN kompozitleri  $\text{CuSO}_4$ /glisin kompleks katalisti kullanılarak farklı BN derişimlerinde çözelti metodu ile hazırlanmıştır (Kisku & Swain, 2012). BN'nin kitosan polimeri içindeki dispersiyonu sonikasyon ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçta elde edilen kompozit filmlerin oksijen geçirgenliği saf polimer ile kıyaslanmıştır [62].

%0,1, 2, 3, 4, 5, 8 ve 10 ağırlık oranında bor nitrit derişimine sahip kitosan/BN kompozitleri hazırlanmıştır ve sırasıyla CBN1, CBN2, CBN3, CBN4, CBN5, CBN8, ve CBN10 kodları verilmiştir [62]. Kitosan gözenekli bir polimerdir ve bor nitritin kitosan matrisi içindeki dispersiyonu oksijen geçişi sırasında bir yığın oluşturarak geçişi yavaşlatırken, saf polimerde boşluklarından dolayı fazlasıyla geçiş olmaktadır. Kitosan/BN kompozitlerinin oksijen geçirgenliği kitosan matrisi içindeki bor nitrit konsantrasyonu ile bağlantılıdır. Oksijen geçiş hızı 0,010 MPa basınçta hesaplanmış ve kompozitlerdeki düşüşün BN'nin matris içindeki dispersiyonu sebebiyle olduğu yorumu yapılmıştır. Bunun dışında farklı basınç farkı değerlerinde de oksijen geçiş hızı incelenmiştir [62].

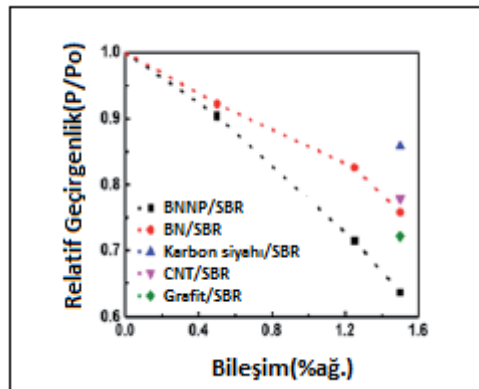


şekil 7. 3 (a) Kompozitler için oksijen geçirgenliğindeki düşüş(0,010 MPa basınç farkında) (b) Farklı basınç farklarında oksijen geçirgenliğindeki düşüşler [62].

Xie vd. tarafından yapılan başka bir çalışmada ise eksfolie edilmiş bor nitrit nanotabakaları polietilen tereftalat (PET) ile kompozit haline getirilmiş ve gaz bariyer özellikleri incelenmiştir. h-BN tozunun sonikasyonu santrifüj bazlı boyut seçimi sonrasında boy en oranı >1000 olan nanotabakalı süspansiyonlar hazırlanmıştır [63]. Toz PET içinde karıştırıldıktan sonra solvent uzaklaştırılmış ve bunun sonucunda kompozit içinde iyi disperse olmuş nanotabakalar eldesi sağlanmıştır. Bu kompozitlerin oksijen geçirgenliğinde hacimce %0,017 nano boyutta BN ilavesiyle %42 düşüş elde edilmiş, %3 lük kompozitte yaklaşık %70'lik geçirgenlik düşüşü tespit edilmiştir [63].

Kwon ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada yüksek performanslı hekzagonal bor nitrür nanolevhaları(BNNP) /Stiren Bütadien reçinesi kompozitleri küçük BNNP bileşimlerinde karışım yöntemi ile hazırlanmıştır [64]. Özellikle BNNP koloidal süspansiyonu tamamen eksfoliye olmuş BNNP'yi içermiş ve SBR lateksinin mekanik özellikleri ve direncini büyük ölçüde geliştirmiştir. Bunun dışında BNNP/SBR nanokompozitleri dolgu maddesi nedeniyle yüksek termal kondaktivite ve düşük gaz geçirgenliği gibi önemli özellikler göstermiştir [64].

Tamamen eksfoliye edilmiş BNNPler ve onların elastomer nanokompozitlerindeki oldukça iyi olan dispersiyonu gaz bariyer özelliklerini geliştirmiştir [64]. Elastomer nanokompozitlerinde dolgu maddesi etrafında oluşan kıvrımlı yol gaz moleküllerinin kompozit içinde ilerlemesi sırasında kısıtlamaya ve dolayısıyla düşük gaz geçişine neden olur. Yapılan çalışmada en düşük oksijen geçiş hızı (OTR)  $1,89 \cdot 10^{-14} \text{ m}^4 \text{ s}^{-1} \text{ N}^{-1}$  olarak BNNP/SBR kompozitlerinde elde edilmiştir. BNNP/SBR nanokompozitleri karbon nanotüp (CB) içeren kompozitlerle kıyaslandığında %35 ve grafit/elastomer kompozitlerine göre ise %13 gelişim göstermiştir. Bu durum BNNP'nin geniş ince tabaka şekli ve matris içindeki iyi dağılımı ile ilişkilendirilebilir [64].



Şekil 7. 4 Farklı elastomer kompozitlerinin relatif geçirgenlik karşılaştırması [64]

### 7.2.2 Polihidroksialkanoatlarla Yapılan Çalışmalar

Crétois vd. tarafından yapılan başka bir çalışmada temel amaç Cloisites 30B organo modifiye edilmiş nanokil monmorillonitrit (C30B) ve PHBV nanokompozitlerinin bariyer özelliklerini incelemek ve bariyer performansı ve nanoyapı arasında bir bağlantı kurmaktır [65]. Buna ek olarak yapılan bu çalışmada film yapısı, geçiş özellikleri su

buharı ve gaz geçirgenliklerine göre analiz edilmiş ve yorumlanmıştır. Dinamik çapları ve Van der Waals molar hacimleri farklı olduğundan Azot, karbon dioksit ve oksijen seçilmiştir. Bariyer davranışını arttırmak için, nanokilin oriyantasyon faktörünün belirlenmesine dayanılarak deneysel verilere geometrik bir yaklaşım uygulanmıştır [65]. PHBV/C30B kompozitleri iki adımlı bir ekstrüzyon- master batch(kesikli) prosesiyle hazırlanmıştır. Daha sonra elde edilen peletler sıcaklık ve basıncın etkisiyle film haline getirilmiştir [65].

Çizelge 7. 1 PHBV ve kompozitlerinin oksijen geçirgenlik sabitleri [65].

Numune	PO <sub>2</sub>
PHBV	0,031±0,002
PHBV/%2,5C30B	0,028±0,002
PHBV/%5C30B	0,030±0,002
PHBV/%7,5C30B	0,028±0,002
PHBV/%10C30B	0,029±0,002

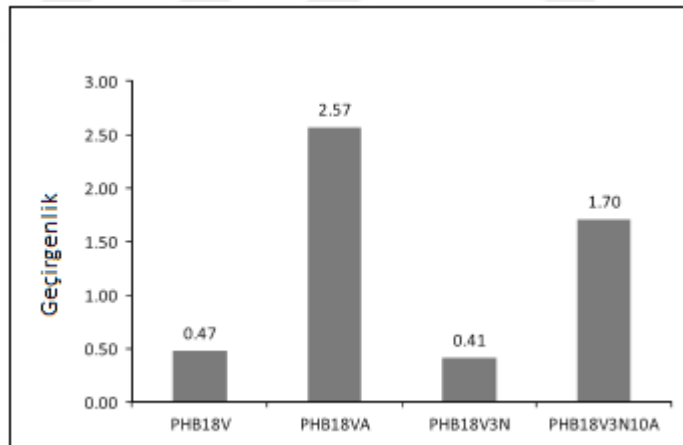
C30B miktarına bağlı olarak oksijen geçirgenliği herhangi bir değişim göstermemiştir. Yani oksijen geçirgenliğinde polimer matrisine kilin bir etkisi olmamıştır [65].

Literatürde yapılan başka bir kil/PHBV çalışmasında Corrêa vd. Poli(hidroksi bütirat-ko-hidroksivalerat) biyobozunur bakteriyel kopoliesteri ve organo-modifiye edilmiş montmorillonitrit (OMMT) kil ve asetil tribütil sitrat plastikleştiricisi kullanılarak kompozitler hazırlanmış ve ilgili nanoyapıların, termal, mekanik, geçirgenlik, biyobozunurluk özellikleri incelenmiştir [66]. Polihidroksialkanoatların ekstrüzyon prosesi sırasında termo-mekanik bozunmaya uğradığı bilinmektedir, bu bozunma plastikleştirici eklenerek ortadan kaldırılmıştır. Bu çalışmada elde edilen nano-biyokompozitler arakatılanmış(intercalated) /eksfoliyeye olmuş yapılar olup iyi mekanik ve bariyer özellikleri göstermişlerdir. Aynı zamanda uygun biyobozunma kinetiğine sahip olmuşlardır [66].

Çizelge 7. 2 Örneklerin formülasyonları [66].

Numune	Formülasyonlar(%ağ.)		
	Matris	Plastikleştirici	Nanodolgu
PHB18V	100	-	-
PHB18V10A	90	10	-
PHB18V3N	97	-	3
PHB18V3N10A	87	10	3

Polimer film veya membranın gaz geçirgenlik özelliği yapı ve nano-yapı arasındaki fark irdelenerek incelenmelidir. Çizelge 7.2’de farklı formüle edilmiş PHB18V polimer ve kompozitlerinin oksijen geçirgenlik değerleri özetlenmiştir. Plastikleştiricinin geçirgenliği artırdığı gözlenmiştir bunun nedeni matrisin hareketliliğinin artması ve serbest hacmin artmasının polimer boyunca gerçekleşen gaz difüzyonunu arttırdığı gözlenmiştir. Nanodolgu kıvrımlı bir yol oluşturmuş ve dolayısıyla geçirgenliği düşürmüştür [66].



Şekil 7. 5 Farklı formülasyonlardaki oksijen geçirgenlik değerleri ( cm<sup>3</sup>cm/m<sup>2</sup> gün) [66].

### 7.2.3 Diğer Biyopolimerlerle Yapılan Çalışmalar

Meriçer vd. tarafından yapılan bir çalışmada iki farklı türde PLA kullanılmıştır [67]. Amorf PLA’ya PLA-am ve %18 kristalin PLA’ya PLA kodu verilmiştir. Dolgu maddesi olarak iki farklı mikrofibrilli selüloz(MFC) kullanılmıştır. Enzimatik ön işlem ile hazırlanan dolgu, MFC-G1 olarak karboksimetilasyon ile hazırlanan MFC-G2 olarak

adlandırılmıştır. Polimer filmler çözelti döküm yöntemi ile hazırlanmıştır. Kuru ve ıslak olmak üzere iki farklı oksijen geçirgenlik sistemi kullanılmıştır. 9,6 cm<sup>2</sup>'lik alandan oksijen geçirgenliği okunmuştur. Kuru geçirgenlik ölçümünde 25-45°C arasındaki farklı sıcaklıklarda ölçümler gerçekleştirilmiştir. PLA matrisine eklenen MFC oksijen geçirgenliğini düşürmüştür. Yarı kristalin PLA'nın oksijen geçirgenliği amorfaya göre daha düşük çıkmıştır. Böylece kristalinitenin artmasının oksijen geçirgenliğini düşürdüğü sonucuna ulaşılmıştır [67].

Ren ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada biyobozunur bir polimer olan Poli(bütillen adipat-ko-terafitalat) (PBAT) ve grafen oksit nanolevhaları (GONs) kompozit haline getirilmiştir ve yapılan analizler sonucunda eklenen nanolevhaların oksijen geçirgenliği büyük ölçüde iyileştirdiği görülmüştür[68]. Oksijen geçirgenliği %0,35'lik hacimce yüklemde %70 oranında düşmüştür [68].

PBAT matrisi içinde GONs, pürüzlülüğü artırmış ve oksijen geçişi için gereken kesit alanını düşürmüştür. Oksijen geçirgenliği değerindeki düşüş şu şekilde yorumlanmıştır: Oksijen her zaman filme dik olarak yayılmaz, bazen kendi geçiş yolunu dikeyden yataya doğru değiştirebilir. Buna karşın, grafen oksitler arasındaki boşluk nanokompozit filmin kalınlığından çok daha düşük olduğu için oksijenin geçtiği kesit alanında büyük oranda düşüş gözlenmektedir [68].

### GAZ GEÇİRGENLİK VE MEKANİK MODELLER

Oksijen geçirgenlik ve mekanik analiz sonuçlarından elde edilen deneysel veriler, sonradan geliştirilen modeller ile karşılaştırılarak bu sonuçların birbirine yakınlığı incelenmektedir. [69].

Bu bölümde gaz geçirgenlik ve mekanik analiz sonuçları için tasarlanan farklı modeller hakkında bilgi verilmiştir.

#### 8.1 Gaz Geçirgenlik Modelleri

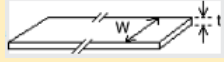

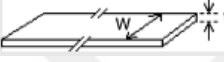

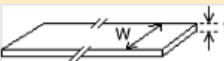
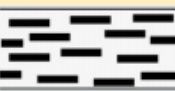
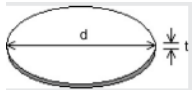

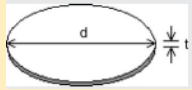

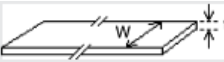
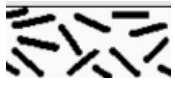
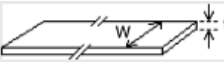
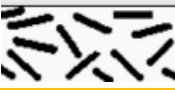
Polimer nanokompozitlerinin bariyer özellikleri üzerine yapılan çalışmalar genellikle kıvrımlı yol konseptine dayanmaktadır. Bu konsept başlangıç olarak düzenli ve düzgün dizilimli dolgu maddesi içeren polimer kompozitlerin bariyer özelliklerini tahmin etmek için Nielsen tarafından geliştirilmiştir. Bu model oldukça kabul görmüş ve bazı deneysel gözlemlerin sonuçlarıyla çok iyi uyumuştur [40].

Son dönemlerde polimer nanokompozitlerinin bariyer özellikleri üzerinde nanopartiküllerin uzunluk oranı, dizilim ve hacim fraksiyon, nanopartikül-polimer etkileşimi ve polimer yapısı gibi özellikleri dikkate alınarak modeller tasarlanmıştır. Bu metotlar Cussler, Fredrickson–Bicerano, Gusev-Lusti, Bharadwaj gibi modelleri içermektedir. Nielsen ve Cussler modeli 2D modellerdir. Ancak sonsuz uzunluklu şeritler olarak değerlendirilirse 3D modeller olarak görüntülenir. Gusev–Lusti modeli ve Fredrickson–Bicerano modeli 3D modellerdir. Bharadwaj ise 2D Nielsen modeli baz alınarak geliştirilmiş ancak 3D bir modeldir [40].



Nanokompozitler için gaz geçirgenliği için kullanılan modeller Çizelge 8.1'de özetlenmiştir:

Çizelge 8. 1 Gaz geçirgenlik modelleri [70-71]

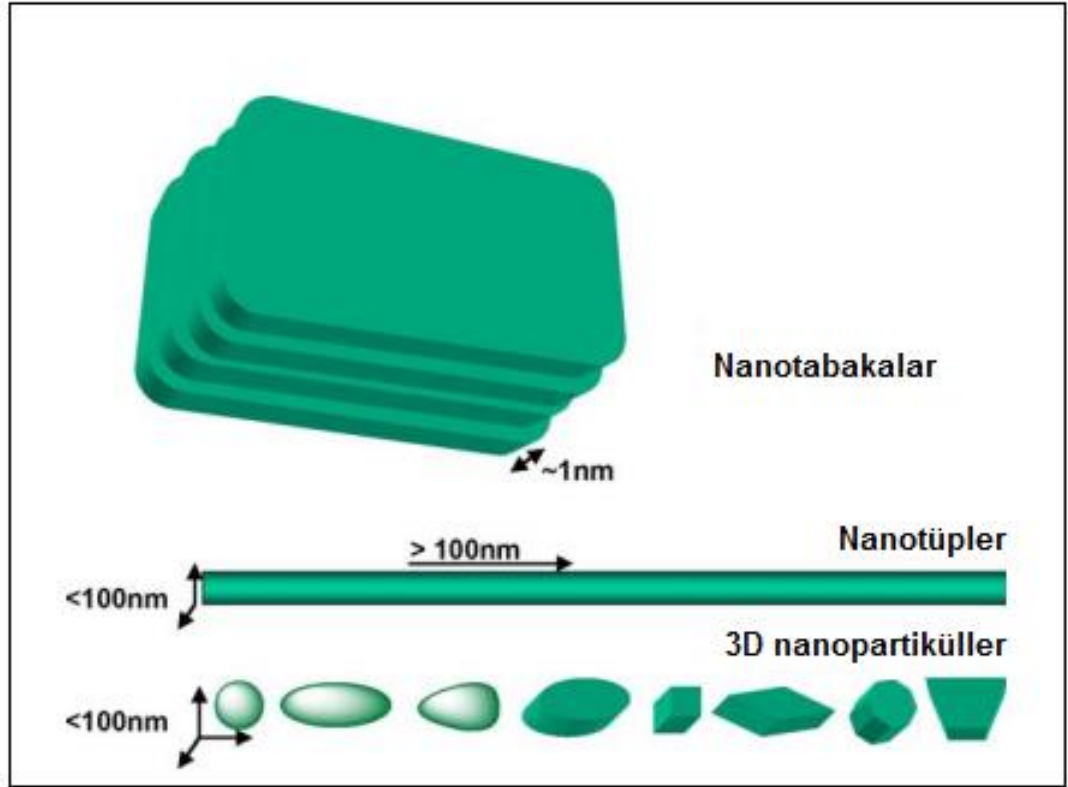
Model	Dolgu Tipi	Dizilim (kesit-alanı)	Model Boyut u	Uzunluk Oranı,α	Formül
Nielsen	Şerit 	Düzensiz dizilim, Yönlendirilmiş 	2D	w/t	$R_p = \frac{1 - \phi}{1 + \left(\frac{\alpha}{2}\right)\phi}$
Cussler- düzenli dizilim	Şerit 	Düzensiz dizilim, Yönlendirilmiş 	2D	w/t	$R_p = \frac{1 - \phi}{1 + \left(\frac{\alpha\phi}{2}\right)^2}$
Cussler- rastgele dizilim	Şerit 	Rastgele dizilim, Yönlendirilmiş 	2D	w/t	$R_p = \frac{1 - \phi}{\left(1 + \frac{\alpha\phi}{3}\right)^3}$
Gusev-Lusti	Disk 	Rastgele dizilim, Yönlendirilmiş 	3D	d/t	$R_p = (1 - \phi) / \exp\left[\left(\frac{\alpha\phi}{3,47}\right)^{0,71}\right]$
Fredrickson- Bicerano	Disk 	Rastgele dizilim, Yönlendirilmiş 	3D	d/t	$R_p = \frac{1 - \phi}{4 \times \left[\frac{1 + x + 0,1245x^2}{2 + x}\right]^2}$
Bharadwaj	Şerit 	Rastgele dizilim, Yönlendirilmemiş 	2D	w/t	$R_p = \frac{1 - \phi}{1 + \frac{\alpha\phi}{3}\left(S + \frac{1}{2}\right)}$ $S = (3\cos^2\theta - 1)/2$
Lape	Şerit 	Rastgele dizilim, Yönlendirilmemiş 	2D	w/t	$R_p = \frac{1 - \phi}{\left(1 + \frac{2\alpha\phi}{3}\right)^2}$

$R_p$  relatif geçirgenlik anlamına gelir.  $R_p = P/P_0$  P nanokompozitin geçirgenlik sabiti,  $P_0$  Saf polimerin geçirgenlik sabitidir.  $\phi$  nanolevha yükleme miktarı (%hacim) Eğer şeritler membrana normal ise  $S = -1/2$ ; dağınık ise  $S = 0$ , şeritler membran yüzeyine paralel ise  $S = 1$  olarak alınır.  $\theta$  geçen maddenin akışı ile yüzey normali arasındaki açıdır [70].

## 8.2 Mekanik Analiz Modelleri

Mikroboyutlu dolgu malzemesi içeren kompozitlere kıyasla nanokompozitler oldukça gelişmiş fiziksel ve mekanik özelliklere sahiptir. Nanoboyuttaki dolgu maddeleri birçok avantaja sahiptir [72]:



1. Düşük sızdırma(perkolasyon) eşiği
2. Birim hacimdeki partiküller başına büyük yüzey alanı
3. Partiküller arasındaki düşük mesafe
4. Birim partikül hacmi başına yüksek sayıda partikül yoğunluğu [72]



Şekil 8. 1 Nanoboyutlu malzemelerin çeşitli türleri [72]

Mekanik özelliklerin modellenmesi ile ilgili günümüzde birçok model mevcuttur. Çizelge 8.2'de mekanik analiz sonuçları ile ilgili modeller ve denklikleri verilmiştir.

Çizelge 8. 2 Mekanik analiz modelleri [73-74]

Model	Dizilim	Denklik
Halpin-Tsai	Rastgele dizilim 	$\frac{E_c}{E_m} = \frac{3}{8} \left[ \frac{1 + \xi \eta_L \phi_f}{1 - \eta_L \phi_f} \right] + \frac{5}{8} \left[ \frac{1 + 2\eta_T \phi_f}{1 - \eta_T \phi_f} \right]$ $\eta_L = \frac{(E_f/E_m - 1)}{(E_f/E_m + \xi)}$ $\eta_T = \frac{(E_f/E_m - 1)}{(E_f/E_m + 2)}$ $\xi = 2L/t$
Hui-Shia	Tek yönlü dizilmiş levhalar 	$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1}{1 - \frac{\phi_f}{4} \left[ \frac{1}{\xi} + \frac{3}{(\xi + \Lambda)} \right]}$ $\xi = \phi_f + \frac{E_m}{E_f - E_m} + 3(1 - \phi_f) \left[ \frac{(1 - g)\alpha^2 - \frac{g}{2}}{\alpha^2 - 1} \right]$ $g = \frac{\pi}{2} \alpha$ $\Lambda = (1 - \phi_f) \left[ \frac{3(\alpha^2 + 0,25)g - 2\alpha^2}{\alpha^2 - 1} \right]$

$\alpha$ , nanodolgu malzemenin çap/kalınlık oranı;  $\phi_f$ , nanodolgunun hacim fraksiyonudur.

## BÖLÜM 9

### DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu bölümde uygulanan deneysel prosedürler, kullanılan cihazlar, yapılan analizler ve bu analizlerde uygulanan standartlar anlatılmış ve belirtilmiştir.

#### 9.1 Kullanılan Malzemeler

Bu tez çalışmasında ADmajoris firmasından temin edilen poli(3-hidroksibütirat-ko-hidroksivaleerat) (PHBV) polimeri kullanılmıştır. Polimere ait özellikler Çizelge 9.1’de verilmiştir.

Çizelge 9. 1 Kullanılan PHBV’ye ait özellikler

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

Dolgu maddesi olarak BORTEK firmasından temin edilen bor nitrür kullanılmıştır. BN'nin özellikleri Çizelge 9.2'de verilmiştir.

Çizelge 9. 2 BORTEK'den temin edilen BN'ye ait özellikler

Özellik	a-ekseni	c-ekseni
Isıl İletkenlik (cal/s.cm <sup>2</sup> .°C.cm)	0,15 (25-800 °C)	0,0035 (25 °C) 0,007 (800 °C)
Isıl Genleşme (mm/mm)	5.10 <sup>-4</sup> (250 °C) 1,1.10 <sup>-3</sup> (1100 °C)	4.10 <sup>-2</sup> (1100 °C)
Elektrik Direnci (Ω.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)
Dielektrik Sabiti (25 °C) (V/mm)	5,12	3,49
Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	20	
Yoğunluk	2,27 g/cm <sup>3</sup>	
Safılık	≥ 98	
Şekil	Hekzagonal	
Boyut	Nanoboyut	

İşlemsiz hali 20 g/m<sup>2</sup> olan BN'nin yüzey alanı, 30 dakika ultrasonikasyon işlemi sonucunda 26,89 g/m<sup>2</sup>'ye çıkmıştır. Yapılan BET analizine ait grafikler Ek D'de verilmiştir.

## 9.2 Yüzey Modifikasyonu Çalışmaları

Silan birleştirme ajanları genellikle ikili bir fonksiyonluluğa sağlar, YSiX<sub>3</sub> formunda olup Y organofonksiyonel bir grubu ve X de hidrolize olabilen grubu gösterir. X tipik olarak alkoksijen grubu ve bazen Cl olabilir. Bunların dışında da birçok türü mevcuttur. Silan ajanı dolgu ile matris arasındaki birleşme eğilimi ve çekim kuvvetini artırır, dolayısıyla kompozitin özelliklerini önemli ölçüde geliştirir [75-76].

Bu çalışmada Sigma Aldrich'ten temin edilen 3 farklı silanizasyon ajanı kullanılmıştır. Bunlar sırasıyla Sigma Aldrich Trietoksi(oktil)silan (TEOS), Sigma Aldrich 3-(trimetoksisilil)propil metakrilat (TMPM) ve Sigma Aldrich (3-Aminopropil)trietoksi silan (APTES)'dir. Çizelge 9.3'de kullanılan silanlara ait özellikler verilmiştir.

Çizelge 9. 3 Çalışmada kullanılan silanlara ait özellikler

	Kısaltma	Form	Lineer formülü	Molekül ağırlığı (g/mol)	Yoğunluğu (g/ml) (25 °C'de)
<b>Trietoksi (oktil) silan (Oktil trietoksi silan) (≥97.5%)</b>	OTES	SIVI	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	276,49	0,880
<b>3-(trimetoksisilil) propil metakrilat (%98)</b>	TMPM	SIVI	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	248,35	1,045
<b>(3-Aminopropil) trietoksi silan (%99)</b>	APTES	SIVI	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	221,37	0,946

### 9.2.1 Farklı Ultrasonik Koşullarında Yüzey Geliştirme Prosedürü

Çalışmada bor nitrür(BN) ve silan için ayrı çözeltiler hazırlanmıştır. BORTEK'den alınan bor nitrür (BN) 1,8 gram tartılarak Merck firmasından temin edilen 90 ml etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) ile 10 ml saf sudan oluşan etanol-su karışımına eklenmiştir. Elde edilen çözelti 1 saat Elma E30H Elmasonic ultrasonik karıştırıcıda tutulmuştur.

Ultrasonik karıştırıcıdan alınan BN'nin parçacık boyutunu küçültmek ve yapısındaki aglomerasyonu kırmak amacıyla ultrasonik SONICS Vibra Cell ultrasonik probta karıştırılmıştır (Pulse 30 saniye çalışma, 20 saniye dinlenme). Daha sonra bu çözelti 36 dak boyunca 4000 rpm'de Sigma santrifüj cihazında santrifüj edilmiştir. Silan için aynı

şekilde etanol-su karışımı hazırlanmış ve bu karışıma silan (OTES, TMPM veya APTES) eklenmiştir. APTES dışındaki silanlar için eklenen etanol-su karışımının pH'ı, Merck firmasından temin edilen seyreltilmiş HCl ile Mettler Toledo Seven Compact pH metre aracılığıyla 5,05 değerine ayarlanmıştır. APTES ile çalışılırken silan ayarlanması işlemi yapılmamıştır. Literatürde de APTES silanı ile yapılan çalışmalarda pH ayarlaması yapılmamıştır [77-78].

Silan içeren etanol-su karışımı, eklenen silanın hidrolizini sağlamak için oda sıcaklığında Elma E30H Elmasonic ultrasonik karıştırıcıda 2 saat boyunca tutulmuştur. Daha sonra karıştırıcıdan alınan çözeltiye santrifüj işlemi sonucu ele geçen BN eklenmiştir. BN çözelti içerisinde karıştırılmış ve bu çözelti SONICS Vibra Cell ultrasonik probta ikinci kez karıştırılmıştır (Pulse 30 saniye çalışma, 20 saniye dinlenme). Probtan alınan çözelti BN-silan bağlanma reaksiyonunun tamamlanması amacıyla 70°C'de GFL 1083 çalkalamalı su banyosunda 18 saat tutulmuştur.

Çalkalamalı banyodan alınan çözelti 4000 rpm'de 12 dk boyunca santrifüj edilmiştir. Silanlı BN saat camına alınarak kurutulmuştur. Kurutma işlemi öncelikle 2 saat boyunca vakumsuz ortamda 110 °C'de, daha sonra da vakumlu etüvde 65 °C'de gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 9. 4 Farklı ultrasonik koşullarında BN silanlama prosedürü

Prosedür Adı	BN çeşitleri	Kullanılan silanlar	Silan miktarı (g)	1.Ultrasonik Prob Süresi (dk)	2.Ultrasonik Prob Süresi (dk)	Ultrasonik Prob amplitüdü
15+15	120 nm BORTEK	OTES, TMPM	2,5	15	15	% 40
30+30	120 nm BORTEK, FRBN	OTES, TMPM, APTES	2,5	30	30	% 40
30+60	120 nm BORTEK	OTES	2,5	30	60	% 40

### 9.2.2 Üst Fazdan Alınan BN Prosedürü

Bu prosedür daha küçük boyutta bor nitrür partiküllerinin eldesine yönelik olup BORTEK BN tozu kullanılmıştır.

Bu amaçla bor nitrür, Merck firmasından temin edilen 90 ml etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) - 10 ml saf sudan oluşan bir çözeltiliye 1,8 gr BN eklendikten sonra çözelti 1 saat boyunca oda sıcaklığında ultrasonik karıştırıcıda (Elma E30H Elmasonic) tutulmuştur.

Ultrasonik karıştırıcıdan alınan çözelti SONICS Vibra Cell ultrasonik probta 30 dakika %40 Amplitude değerinde karıştırılmıştır (Pulse 30 saniye çalışma, 20 saniye dinlenme). Daha sonra çözelti 36 dk 4000 rpm'de Sigma santrifüj cihazında santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonucunda elde edilen çözeltinin üst kısımları alınmıştır, böylece dipte toplanan daha büyük boyuttaki partiküller çözeltiden uzaklaştırılmıştır. Santrifüjün üst kısmı Sartorius Stedim marka selüloz nitrat filtreyle süzölmüştür. Elde edilen çökelti 65 °C'de vakum etüvünde 2 saat kurutulmuştur. Böylece küçük boyutta silansız BN partikülleri elde edilmiştir.

Elde edilen küçük partikülleri silanlamak için son aşama olan süzme ve kurutma aşaması yapılmadan santrifüjün üstünden alınan 100 ml çözeltiliye 0.28 gr OTES ilave edildikten sonra 2 saat ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Merck firmasından temin edilen HCl ile pH'ı Seven Compact markalı pH metre 5.05'e ayarlanmıştır.

Daha sonra çözelti SONICS Vibra Cell ultrasonik probta %40 Amplitude değerinde 30 dk. karıştırılmıştır. (Pulse 30 saniye çalışma, 20 saniye dinlenme). Elde edilen çözelti Sartorius Stedim marka selüloz nitrat filtreyle süzölmüştür. Meydana gelen çökelti 65 °C'de vakum etüvünde 2 saat kurutulmuştur. Böylece küçük boyutta silanlı BN partikülleri elde edilmiştir.

### 9.2.3 DMF Prosedürü

Bu prosedürde Merck firmasından temin edilmiş N,N-Dimetilformamid(DMF) ve yine Merck firmasından temin edilmiş kloroform kullanılmıştır.

Kütlece %94 DMF, %1 kloroform, %5 h-BN çözeltisi hazırlanmıştır. Heidolph MR Hei-Standart manyetik karıştırıcıda 250 rpm'de 1 saat karıştırıldıktan sonra SONICS Vibra



Cell ultrasonik probta %50 amplitude değerinde 8 dk. boyunca tutulmuştur (Pulse 30 saniye çalışma, 20 saniye dinlenme). Sonrasında probtan alınan çözelti Sigma 3-16 p santrifüj cihazında 15 dakika santrifüjlendikten sonra üstte kalan DMF dekante edildikten sonra santrifüj tüpüne etanol ilave edilerek tekrar 6 dk. santrifüj edilir ve bu işlem çökeltinin içinde DMF kalmayana kadar birkaç kez tekrarlanır.

Aynı anda Merck firmasından temin edilmiş 90 ml etanol, 10 ml su çözeltisi hazırlanıp 0,2 g silan eklenmiştir. Silan çözeltisinin pH'ı Merck firmasından temin edilmiş sülfürik asit Seven Compact markalı PH metre ile 4'e ayarlanmıştır ve 50 °C'de Heidolph MR Hei-Standart manyetik karıştırıcıda 15 dk. 250 rpm'de silan hidroliz edilmiştir.

Santrifüjden en son elde edilmiş olan DMF'si uzaklaştırılmış olan BN silan çözeltisine alındıktan sonra bu çözelti yine Heidolph MR Hei-Standart manyetik karıştırıcıda 50 °C'de 1 saat 250 rpm'de karıştırılmıştır.

SONICS Vibra Cell ultrasonik probta %50 amplitude değerinde 30 dk. tutulmuştur. (Pulse 30 saniye çalışma, 20 saniye dinlenme). Probtan alınan çözelti 70 °C'de GFL 1083 çalkalamalı banyoda 18 saat tutulmuştur.

Çalkalamalı banyodan alınan çözelti 24 dk. santrifüj yapılmıştır. Elde edilen çökelti 110°C'de 2 saat vakumsuz, ardından 65 °C'de 2 saat vakum altında etüvde kurutulmuştur.

### **9.3 Nanokompozit Hazırlama**

Bu çalışmada hazırlanan bütün kompozitlere ait kodlamalar ve özellikler ektedir. Numune kodunun başındaki sayı ultrasonik süresini, sonrasındaki sayı BN içeriğini ve BN'nin başında harf var ise bu harfler kullanılan silan çeşidi belirtir.

KPBN, santrifüjün üst fazından elde edilen küçük partiküllere ait kodlama, DMF ise DMF prosedürüyle elde edilen BN tozuyla hazırlanan kompozite ait kodlamadır. Örneğin, 60-2-OSBN numunesi 60 dakika ultrasonikasyon uygulanmış, %2 OTES silanlı BN içerikli kompoziti ifade etmektedir.

Çizelge 9. 5 Nanokompozit Kodlamaları

Numune Kodu	BN miktarı (%)	Silan çeşidi	Silan Miktarı	Ultrasonik Süresi	Ultrasonik Amplitüdü (%)
PHBV	-	-	-	-	-
60-1-BN	1	-	-	30+30	40
3850-1-BN	1	-	-	8+30	50
60-1-KPBN	1	-	-	30+30	40
30-1-OSBN	1	OTES	2,5 gr	15+15	40
30-1-TSBN	1	TMPM	2,5 gr	15+15	40
60-0,5-OSBN	0,5	OTES	2,5 gr	30+30	40
60-1-OSBN	1	OTES	2,5 gr	30+30	40
60-2-OSBN	2	OTES	2,5 gr	30+30	40
60-3-OSBN	3	OTES	2,5 gr	30+30	40
60-1-TSBN	1	TMPM	2,5 gr	30+30	40
60-3-TSBN	3	TMPM	2,5 gr	30+30	40
60-1-ASBN	1	APTES	2,5 gr	30+30	40
60-3-ASBN	3	APTES	2,5 gr	30+30	40
60-1-KPOSBN	1	OTES	2,5 gr	30+30	40
DMF-1-TSBN	1	TMPM	0,054 gr	30+30	50

PHBV ve bor nitrür çift vidalı ekstrüderde kompozit haline getirilmiştir. Ekstrüzyon işleminden önce hem PHBV hem BN, BINDER marka etüvde vakum altında 50°C'de 1 saat kurutularak içerisindeki nem uzaklaştırılmıştır.

Kurutma işleminden sonra PHBV ve BN bir beherde iyice karıştırıldıktan sonra Rondol marka Microlab model laboratuvar ölçekli çift vidalı ekstrüdere (co-rotating, D: 10 mm, L/D: 20) beslenerek kompozitler hazırlanmıştır. Ekstrüder sıcaklıkları başlangıçtan bitiş noktasına kadar sırasıyla 90-135-160-160-150°C olmakla birlikte vida hızı 80 rpm'dir.

Malzeme homojen bir karışım sağlanması adına iki kez ekstrüderden geçirilmiştir. Elde edilen kompozit Rondol marka kesme ünitesi yardımıyla kesilerek granül haline getirilmiştir.



Şekil 9. 1 Ekstrüder ve kesme ünitesi



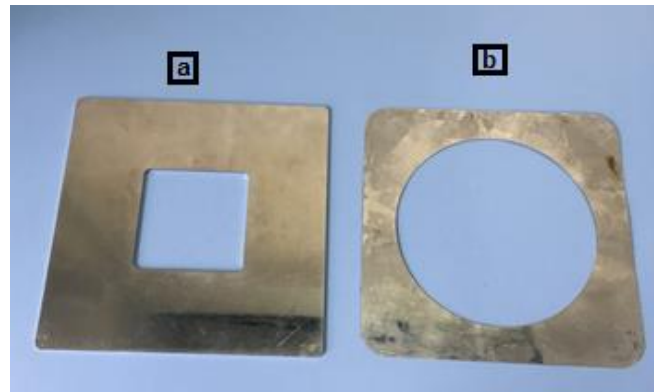
Şekil 9. 2 Ekstrüderden çıkan kompozit

Kesme sonucu elde edilen granül ürün tekrar BINDER marka etüve konularak 50°C'de vakum altında 24 saat boyunca kurutulmuştur. Daha sonra sıcak-soğuk izostatik Gülnar marka pres cihazı yardımıyla film haline getirilmiştir.



Şekil 9. 3 Pres Cihazı

Kurutulan kompozitten 18,44 gram tartılarak önce granül halindeki polimerlerin yumuşatılması amacıyla kare şeklindeki bir kalıba dökülerek sıcak preste alt ve üst pres sıcaklığı 168°C olacak şekilde sırasıyla 30-70 ve 90 barlarda 5'er saniye tutulmuştur. Elde edilen yumuşamış kompozit ikinci basım için kullanılan yuvarlak şeklindeki plakanın ortasına yerleştirilerek sıcak preste alt ve üst pres sıcaklığı 168°C olacak şekilde 30-70-90 barlarda sırasıyla 90-30-30 saniye, sonrasında da soğuk preste 90 barda 60 saniye tutularak ince film haline getirilmiştir.



Şekil 9. 4 Presleme işleminde kullanılan kalıplar (a) Birinci basım (b) İkinci basım

## 9.4 Numunelerin Karakterizasyonu

### 9.4.1 Oksijen Geçirgenlik Analizi

Gaz geçirgenlik özelliklerinin analizi için presten alınan film şeklindeki numuneler Şekil 9.5'deki gibi 10 cm çapında kesilerek oksijen geçirgenlik analiz cihazına konulmuştur.



Şekil 9. 5 Oksijen geçirgenlik analizi için kesilen numuneler

Hazırlanan numunelerin kalınlıkları Mitutoyo marka mikrometre ile ölçülmüştür. Numuneler cihaza yerleştirilmeden önce içerisindeki nemin giderilmesi için vakumlu etüvde tutulmuştur.



Şekil 9. 6 Kalınlık ölçümünde kullanılan mikrometre

Oksijen geçirgenliği Şekil 9.7'de verilen görülen Systech marka 8001 Model Oksijen Geçirgenliği Analiz Cihazı'nda ölçülmüştür. Hazırlanan numune, 2 saat 35 °C'de vakumlu etüvde tutulmuştur. Sonrasında ortalama 24 saat vakumda bekletilmiştir. Bu işlemten sonra oksijen geçirgenlik cihazına konularak ölçüm yapılmıştır. Cihazda

yapılan Oksijen geçirgenlik analizi ASTM D3985–05 standartına göre gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan her bir örneğin OP değerinin elde edilmesi 7-8 gün içerisinde olmaktadır.



Şekil 9. 7 Oksijen geçirgenlik analiz cihazı

Oksijen geçirgenlik ölçümleri prensip olarak cihazın üst bölümünden yüksek saflıkta oksijen alt kısmından da yüksek saflıkta azot geçirme ve azot ile birlikte alt bölüme geçen oksijen miktarının saptanmasıyla oksijen transfer hızının (OTR,  $\text{cc.m}^{-2}.\text{gün}^{-1}$ ) hesaplanması esasına dayanır. Elde edilen OTR değeri Bölüm 7.1’de bahsedildiği gibi kalınlık ile çarpılarak Oksijen Geçirgenlik (OP,  $\text{cc. m}^{-2}.\text{gün}^{-1}.\text{atm}^{-1}$ ) değeri elde edilir.

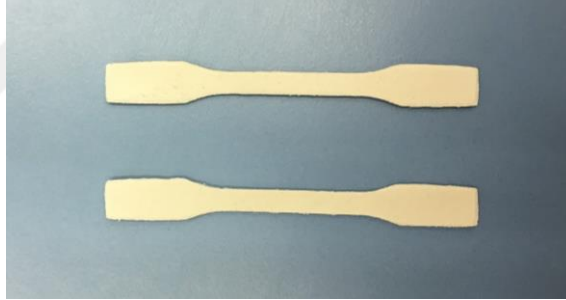
#### 9.4.2 Mekanik Analiz

Hazırlanan kompozitlerin Young Modülü, çekme dayanımı kopma uzaması gibi mekanik özellikleri DEVOTRANS marka ve DVTGPDNN2-KN-CKS model cihaz kullanılarak analiz edilmiştir. Papyon şekilli örnekler analizden önce ASTM D618-13 standardına göre şartlandırıldıktan sonra analize hazır hale getirilmiştir.



Şekil 9. 8 Mekanik Analiz Cihazı

Elde edilen şekilli örnekler için test 5 mm/dk. çekme hızında, 1 N ön yük ile işleyen çekme cihazında yapılmıştır. Testler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 9. 9 Mekanik Analiz Numuneleri

ISO 527-2012 standardına göre birim uzamanın 0,0005-0,0025 olduğu aralıktaki eğim Young modülünü verir. Hazırlanan numuneler için Young modülü değerleri bu standarda göre hesaplanmıştır.

#### 9.4.3 XRD analizi

Bu çalışmada belirli boyutlarda kesilen numunelere PHILIPS marka (X'pert Pro (Pan Analytical)) XRD cihazı ile ( 40 kV, 20 mA,  $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ )  $2\theta=2-80^\circ$  arasında oda sıcaklığında XRD analizi yapılmıştır. Hesaplanan verilerden kristal boyutu Sherrer Eşitliğine göre hesaplanmıştır [79].

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (9.1)$$

k, şekil faktörü (=0,9)

$\lambda$ = X-ray dalgaboyu (=1,54 Å)

$\theta$ = kırınım açısı(radyan)

$\beta$ = FWHM ,Maksimum yarı tam genişlik (Full width at half maximum)

L=kristal boyu (Å)

Numunelere ait FWHM ve alan değerleri XRDA programı kullanılarak hesaplanmıştır.

#### 9.4.4 FTIR analizi

Hazırlanan nanokompozitlerin FTIR analizleri Şekil 9.10'da görülen BRUKER Alpha-P marka FTIR cihazında 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 9. 10 FTIR cihazı

#### 9.4.5 SEM analizi

Hazırlanan kompozitler FEI-Philips XL 30 ESEM-FEG cihazında analiz edilmiştir. SEM analizi sonucunda partiküllere ait boyutlar Image J programı kullanılarak okunmuştur ve histogram grafikleri çizilmiştir. Kompozit numuneler için ise ince bir kesit alınarak BN'nin kompozit içindeki dağılımı incelenmiştir.

#### 9.4.6 TGA analizi

Hazırlanan kompozitler için TA Instruments (TGA Q500 V 20.13 Build 39) cihazı kullanılarak TGA analizi gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 10 mg örnek tartılmış, platin



krozede 40 ml/dk. azot-60 ml/dk. hava ortamında, 800 °C'ye kadar 10 °C/dk. ısıtma hızında ısıtılarak analiz gerçekleştirilmiş ve kalan katı miktarı bulunmuştur.

#### 9.4.7 DSC analizi

Hazırlanan kompozitlerin termal özelliklerini incelemek amacıyla TA Instruments (DSC Q20 V24.11 Build 124 marka) cihazıyla DSC analizi yapılmıştır. Analiz 50 ml/dk. azot atmosferinde, alüminyum kroze, 10 °C/dk. ısıtma hızında 3 kademeli olarak gerçekleştirilmiştir. 1. ısıtma adımında numune termal geçmişini silmek amacıyla 0 °C'den 200 °C'ye ısıtılmış ve 2 dk. bekletilmiş böylece tüm numuneler aynı termal geçmişe sahip olmuştur, 1. soğutma adımında 200 °C'den 0 °C'ye soğutulmuş ve 2 dk. bekletilmiş ve 2. ısıtma adımında tekrar 0 °C'den 200 °C'ye ısıtılmıştır. Analiz sonucunda her iki ısıtma için erime sıcaklıkları ve entalpileri, soğutma için kristalizasyon entalpi ve sıcaklığı bulunmuştur. İkinci ısıtma sonucundan kristalinite hesaplanmıştır. Aşağıdaki formülden kristalinite hesaplanmıştır [80]:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0 \times W_f} \times 100\% \quad (9.2)$$

$X_c$ , kristalinite

$\Delta H_m$ , Erime entalpisi

$\Delta H_0$ , %100 kristal polimer için teorik füzyon entalpisi (PHBV: 146 J/g)

$W_f$ , PHBV'nin kompozitteki ağırlık fraksiyonu

#### 9.4.8 BET analizi

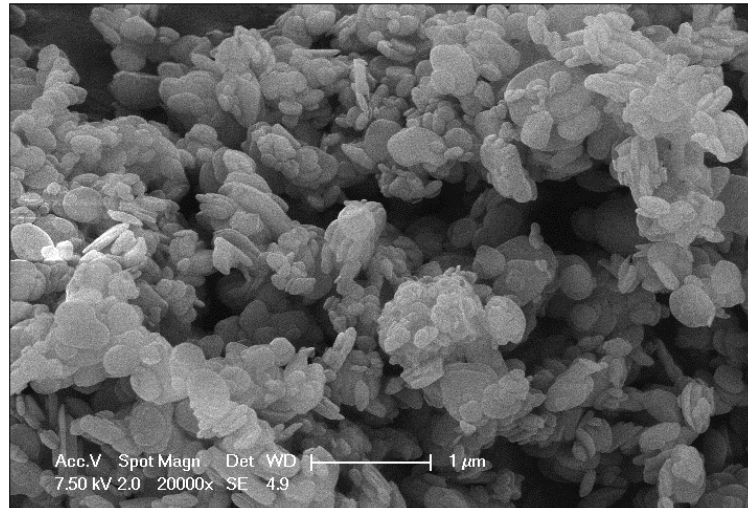
Partiküllere ait spesifik yüzey alanı değerini belirlemek amacıyla BET (Brunauer–Emmett–Teller) analizi yapılmıştır. Kullanılan cihaz Quantachrome marka Quadrosorb SI modeldir. Outgas sıcaklığı 300°C, süresi 16 saattir.

### SONUÇLAR

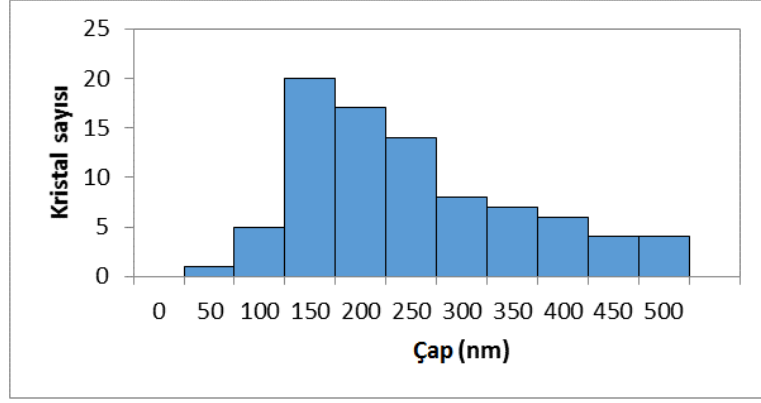
Bu bölümde yapılan tez çalışmasında üretilen kompozitlere ait SEM, XRD, DSC, TGA, FTIR, Oksijen Geçirgenlik ve Mekanik Analiz sonuçları verilmiştir. Yapılan analizlerden elde edilen sonuçlar tartışılmıştır.

#### 10.1 SEM sonuçları

Bu çalışmada ultrasonik uygulamasının etkisini incelemek amacıyla farklı ultrasonik muameleye maruz kalmış silanlı ve silansız bor nitrürün SEM analizi gerçekleştirilmiştir. Kullanılan BN için SEM görüntüleri Şekil 10.1'de verilmiştir. Görüldüğü üzere BN hekzagonal yapıdadır.

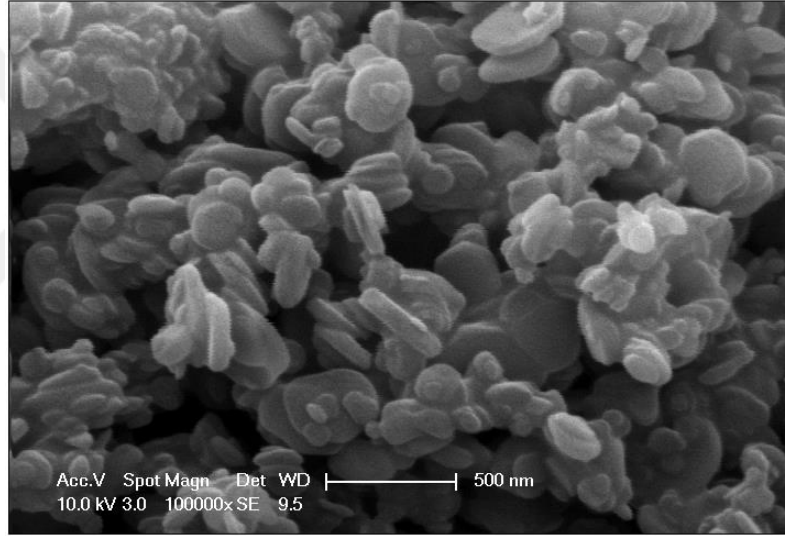


Şekil 10. 1 BORTEK'den temin edilen BN için SEM görüntüleri

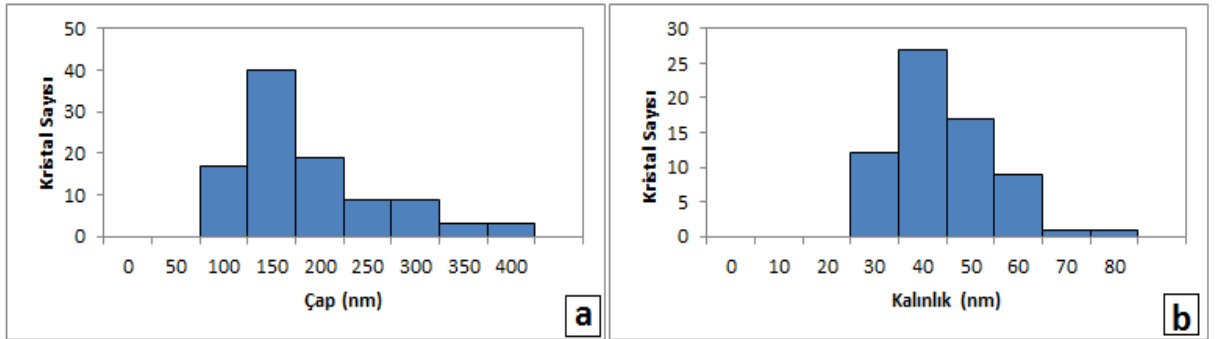


Şekil 10. 2 BORTEK'ten alınan BN'nin histogram grafiği

Şekil 10.3 ve 10.4'de 60 dakika ultrasonik ile muamele edilmiş bor nitrür tozlarının SEM görüntüleri ve histogram grafikleri verilmiştir.



Şekil 10. 3 60 dakika ultrasonik uygulanmış silanlı BN SEM görüntüleri



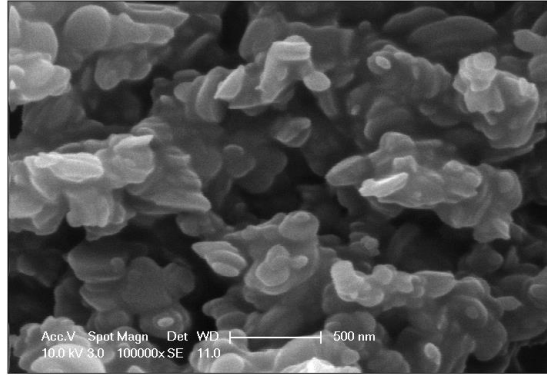
Şekil 10. 4 60-OSBN için (a) çap (b) kalınlık histogram grafiği

Toz numunelerin SEM görüntülerinden Image J programı kullanılarak çap ve kalınlık değerleri ölçülmüştür. Çizelge 10.1’de verilen bu sonuçlar işlemsiz BN’nin 60 dakika ultrasonik muamele ile birlikte boyutlarının bir miktar küçültüldüğünü, silanlı ve silansız numuneler arasında büyük bir boyut farkı bulunmadığını göstermektedir. Silanlı numuneler içerisindeki en düşük boyut OTES silanıyla modifiye edilmiş BN’de bulunmuştur. İşlemsiz BN’nin çapı 60 dakika ultrasonikasyon işlemi sonucunda 225 nm’den 165,7 nanometreye düşmüştür. 90 dakika ultrasonikasyon süresine çıktığında boyut büyümüştür. Santrifüjün üst kısmından alınan BN ile hazırlanan 60-KPBN’nin boyutu en küçüktür. TPM silanı ile hazırlanan 60-TSBN boyutu 60-OSBN’den çok farklı değilken, APTES silanı ile hazırlanan 60-ASBN’de boyut diğer silanlarla hazırlanan BN’lere göre daha büyüktür.

Çizelge 10. 1 BN numunelerine ilişkin çap ve kalınlık sonuçları

Numune	ÇAP(nm)		KALINLIK(nm)	
	Ortalama	Std. Sapma	Ortalama	Std. Sapma
<b>BN</b>	225,0	108,9	61,6	25,8
<b>60-BN</b>	165,7	68,8	44,6	8,8
<b>60-OSBN</b>	163,3	72,9	39,7	10,7
<b>90-OSBN</b>	226,6	98,4	-	-
<b>60-KPBN</b>	125,1	41,8	49,1	14,1
<b>60-KPOSBN</b>	121,2	30,5	42,6	10,0
<b>60-TSBN</b>	167,5	70,9	37,4	8,5
<b>60-ASBN</b>	223,5	63,6	37,6	9,3

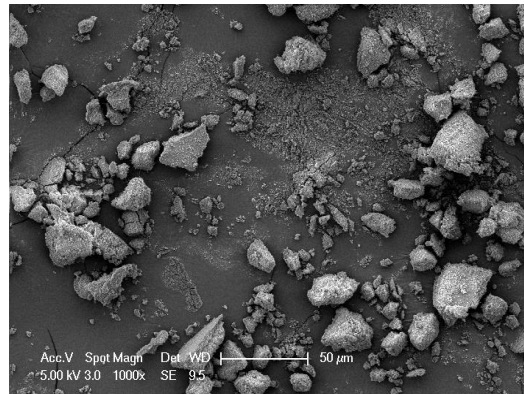
Ultrasoniğin BN’nin boyutunu küçültmede başarılı olduğu söylenebilir ancak belli bir sürenin üzerine çıktığında ultrasonik probun ısınması sonucu artan sıcaklık ile birlikte BN aglomere olmuş ve boyutu artmaya başlamıştır. Bu durum 90 dk. ultrasoniğe maruz kalmış OTES silanlı BN’nin sonuçlarında açıkça görülmektedir (90-OSBN). Şekil 10.5’de 90 dakika ultrasonik uygulanmış BN partiküllerine ait aglomerasyon görülmektedir.



Şekil 10. 5 90 dakika ultrasonik uygulanmış silanlı BN partiküllerinin aglomerasyonu

Bu çalışmada optimum noktanın bulunması prosesin başarısı açısından önemli bir parametre olup, bu süre 60 dakika olarak belirlenmiştir. Her üç silan da boyut küçültmede önemli bir etkiye sahip olmazken APTES silanı aglomerasyonu artırarak boyutların büyümesine neden olmuştur. Bu silanın uygulanan silanizasyon prosesi için uygun bir silan olmadığı tespit edilmiştir. OTES ve TMPM içeren numunelerde boyutlara bakıldığında silanın önemli bir etkisi olmadığı saptanmıştır.

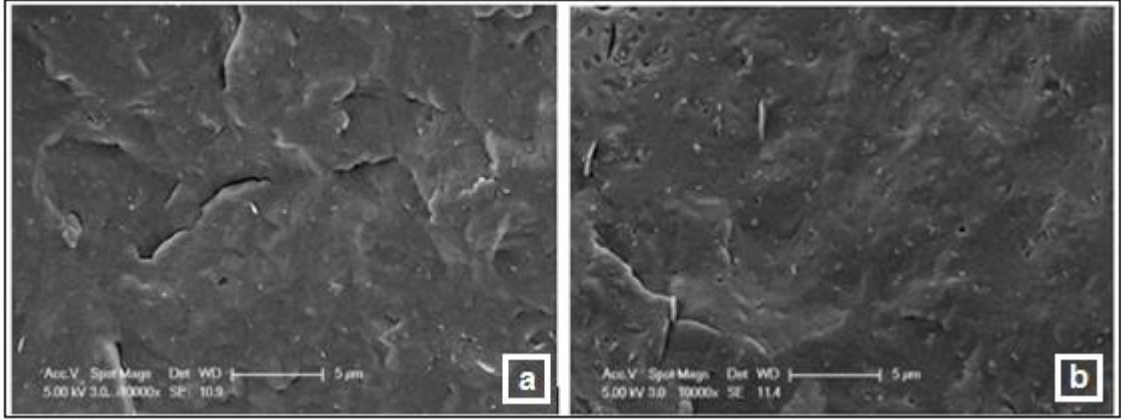
Boyut olarak en küçük numuneler, santrifüjün üst kısmına uygulanan prosedürle elde edilmiş olan numunelerdir (60-KPBN). Bu numunelerin boyutu oldukça küçük olmasına karşın, daha aglomere yapıya sahiplerdir. Dolayısıyla yapılan analizlerde (OTR) olumlu sonuç alınamamıştır. Şekil 10.6'da santrifüjün üst kısmından alınan BN ile hazırlanmış numunelere ait SEM fotoğrafı verilmiştir.



Şekil 10. 6 60-KPBN aglomerasyonu

Şekil 10.7'da %1 ve %3 silanlı numunelere ait SEM görüntüleri verilmiştir. %1 BN içerikli kompozit ve %3 BN içerikli kompozitte dağılım açısından çok büyük fark görünmemesine rağmen, mekanik analiz sonuçları BN içeriği % 3'e çıktığında olumsuz

etkilenmiştir. Kompozit numunelere ait mekanik analiz sonuçları Bölüm 10.6'da verilmiştir.



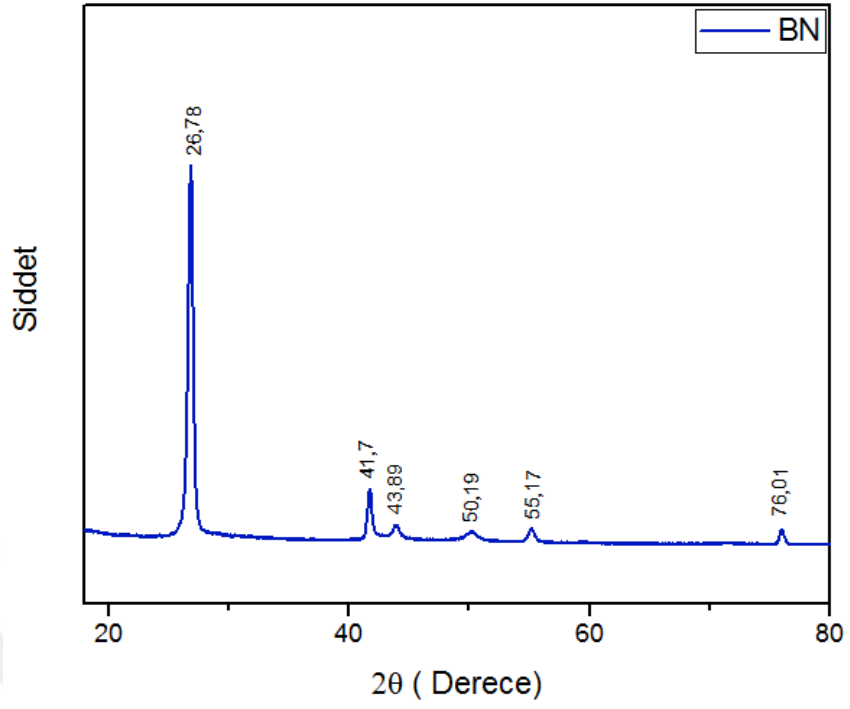
Şekil 10. 7 (a) 60-1-OSBN (b) 60-3-OSBN SEM görüntüleri

## 10.2 XRD sonuçları

Daha önce yapılan XRD analizlerine göre PHBV'nin temel pikleri  $13,6^{\circ}(020)$ ,  $17,1^{\circ}(110)$ ,  $19,9(021)$   $21,7^{\circ}(101)$ ,  $22,3^{\circ}(111)$ ,  $25,5^{\circ}(121)$ ,  $27,102(040)$ ,  $30,3^{\circ}(002)$  pikleri olarak bulunmuştur [81-82]. Bor nitrürün XRD pikleri ise  $26,801(002)$ ,  $41,691(100)$ ,  $43,911(101)$ ,  $50^{\circ}(102)$  ve  $55,121^{\circ}(004)$ 'dir [83]. Kullanılan BN'ye ve PHBV'ye ait XRD sonuçları ve grafikleri bu bölümde verilmiştir.

Çizelge 10. 2 BORTEK'den temin edilen BN'ye ait XRD sonuçları

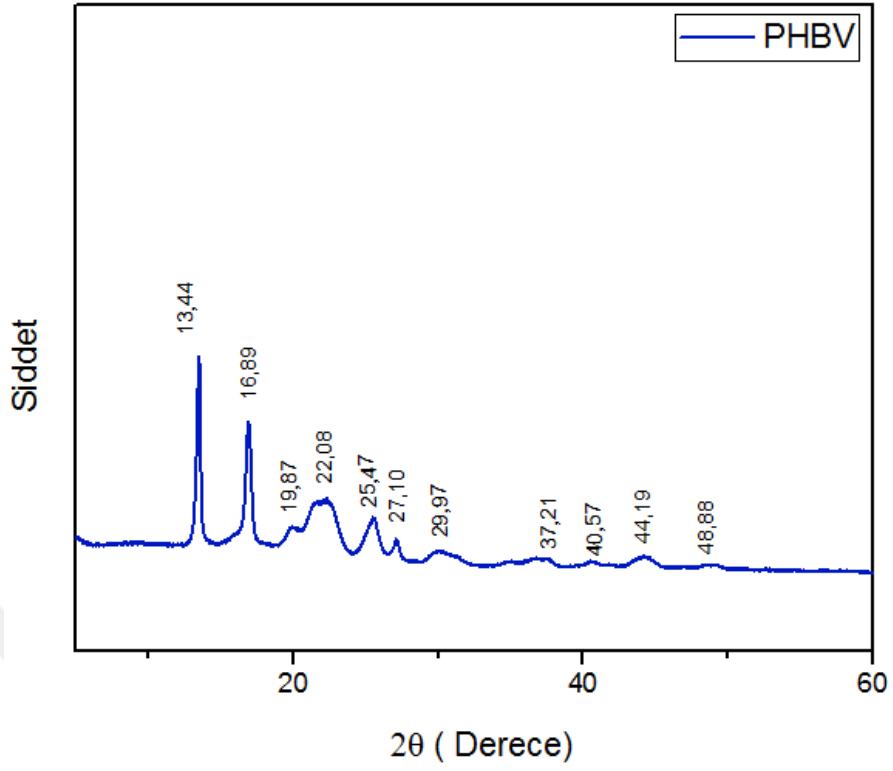
<b>BN</b>						
<b>2 <math>\theta</math> (Derece)</b>	<b>Şiddet</b>	<b>FWHM</b>	<b>d (<math>^{\circ}</math>A)</b>	<b>Relatif Şiddet (%)</b>	<b>D (nm)</b>	<b>Alan</b>
26,78	35278,3	0,38	3,33	100	21.49	22289
41,7	5549,1	0,36	2,16	15,73	23.62	2837
43,89	2239,9	0,62	2,06	6,35	13.81	1194
50,19	1652,5	1,05	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 10. 8 BORTEK Bor Nitrür XRD Grafiği

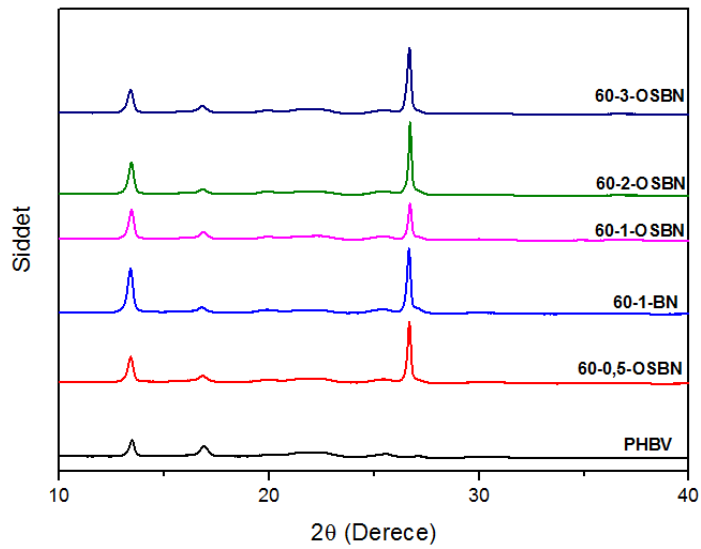
Çizelge 10. 3 PHBV'ye ait XRD sonuçları

<b>PHBV</b>						
<b>2 θ (Derece)</b>	<b>Şiddet</b>	<b>FWHM</b>	<b>d (°A)</b>	<b>Relatif Şiddet (%)</b>	<b>D (nm)</b>	<b>Alan</b>
13,44	15530	0,26	6,58	100	30.77	5700
16,89	10958	0,38	5,24	70,56	21.14	5397
19,87	3611,4	0,81	4,46	23,25	9.96	1033
22,08	5371,9	3,19	4,02	34,59	2.54	29077
25,47	4173,5	1,19	3,49	26,87	6.84	6025
27,10	2736,9	0,42	3,29	17,62	19.46	905
29,97	1873,8	4,65	2,98	12,07	1.77	19322



Şekil 10. 9 PHBV'nin XRD grafiği

Yüzey modifikasyon prosesine göre hazırlanan kompozitlere ait XRD grafikleri Şekil 10.10'da verilmiştir. Görüldüğü gibi XRD sonuçlarında elde edilen en yüksek pik BN'ye ait olan (002) pikidir. Bu durum BN'nin kristalizasyonunun uygulanan prosedürle oldukça artırdığını kanıtlar niteliktedir.



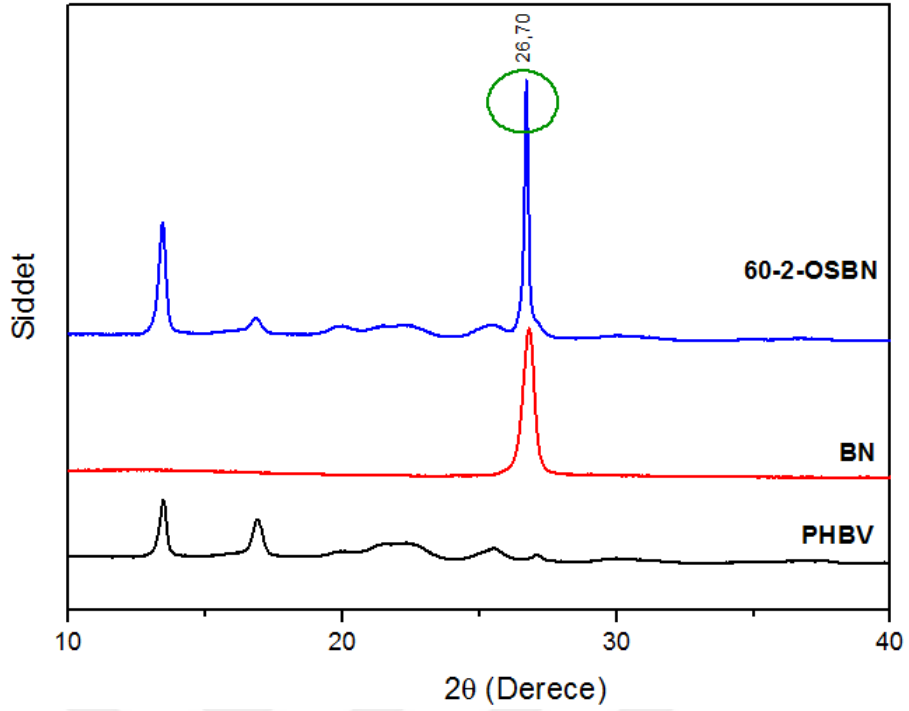
Şekil 10. 10 XRD grafikleri



Çizelge 10. 4 60-1-OSBN kompozitine ait XRD sonuçları

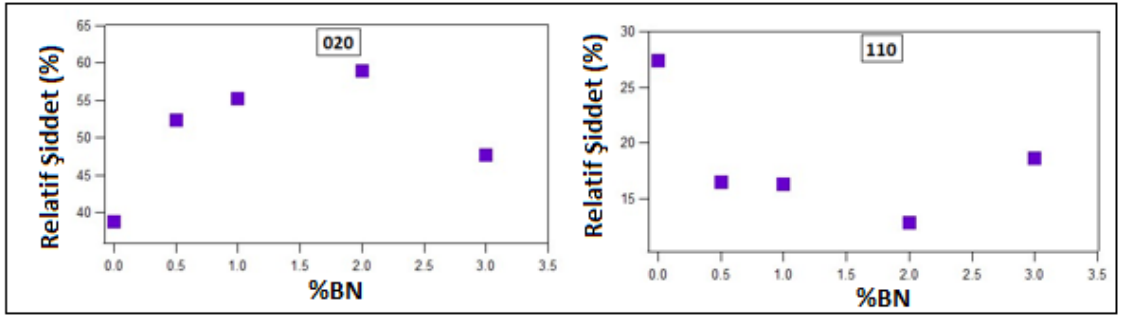
<b>60-1-OSBN</b>						
<b>2 <math>\theta</math> (Derece)</b>	<b>Şiddet</b>	<b>FWHM</b>	<b>d (°A)</b>	<b>Relatif Şiddet (%)</b>	<b>D (nm)</b>	<b>Alan</b>
<b>PHBV</b>						
13,43	26367,3	0,255	6,5891	100	31,37	10311
16,85	7755,7	0,439	5,2578	29,41	18,30	3809
19,87	4024,4	1,071	4,4604	15,26	7,53	2919
22,32	4816,6	3,418	4,0487	18,27	2,37	97537
25,48	4494,4	1,555	3,4931	17,04	5,24	10666
30,00	2066	1,216	2,9800	7,83	6,76	1187
34,90	1232,1	0,893	2,5730	4,67	9,33	404
36,87	1415,6	1,461	2,4509	5,37	5,73	906
<b>BN</b>						
26,71	31296,6	0,178	3,3346	118,69	45,88	8431
40,71	1212,8	1,026	2,2191	4,60	8,26	549
44,06	1679,5	1,983	2,0506	6,37	4,32	3782
55,06	1619	0,313	1,6654	6,14	28,62	525

Hazırlanan kompozitlerde yapıya eklenen BN, XRD grafiğinde net bir şekilde görülmektedir. Buna ek olarak BN eklenmesiyle birlikte PHBV'ye ait olan (020) pikinin şiddeti artmıştır. Bu durum bor nitrürün PHBV'nin kristalinitesini artırdığını göstermektedir.



Şekil 10. 11 Kompozitteki (002) BN piki

Şekil 10.12'den görüldüğü gibi (020) piki için en fazla relatif şiddet artış değeri %2 silanlı kompozitte gözlenmektedir.



Şekil 10. 12 PHBV'ye ait olan (a) (020) ve (b) (110) piki için relatif şiddet-%BN grafiği

(020) ve (110) piklerine ait relatif şiddet değerleri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

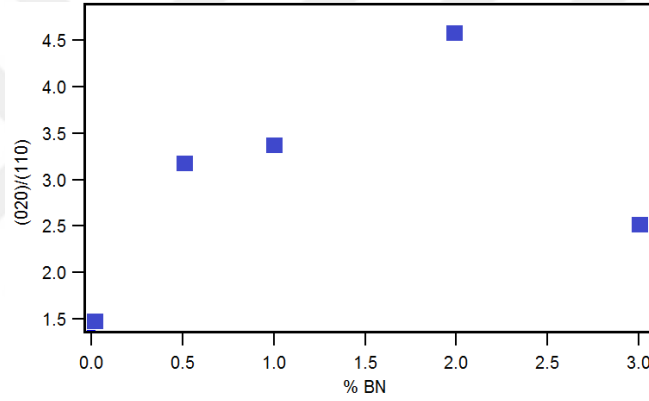
$$\text{Relatif Şiddet} = \frac{\text{Pikin şiddeti}}{\text{PHBV piklerine ait toplam şiddet}}$$

Çizelge 10.5'de ve Şekil 10.13'de ise (020) ve (110) piklerinin oranı görülmektedir. Çizelgede görüldüğü gibi PHBV ye ait olan 13,44 (020) ve 16,88(110) piklerinin oranlarında %0'dan %2 BN yüklemesine kadar olan bütün numunelerde artış

görülmekte ve %2'lik silanlı kompozitte maksimum değer elde edilmektedir. %3'lük kompozitte ise düşüş görülmektedir.

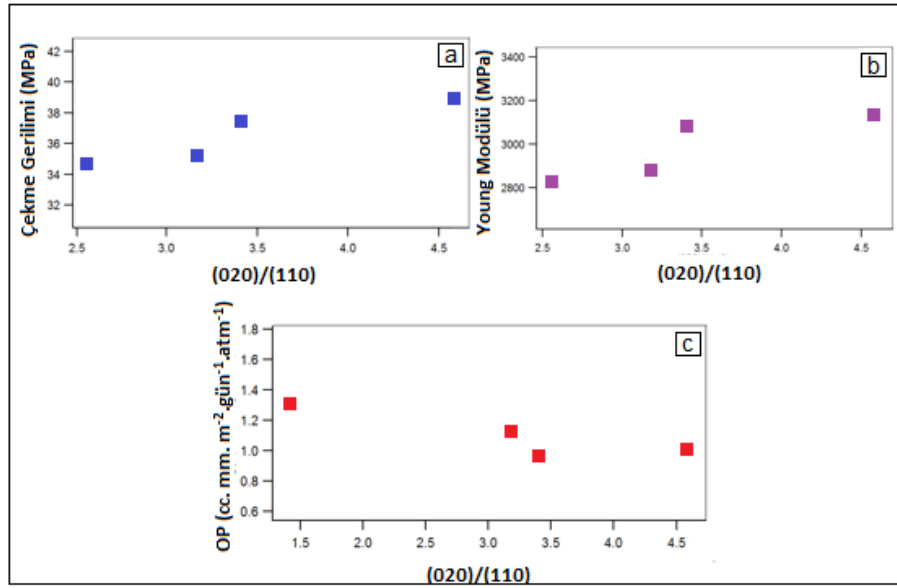
Çizelge 10. 5 XRD grafiğinden ele geçen (020)/(110) relatif şiddet pik oranlarının değişimi

Numune	(020)/(110)
PHBV	1,42
60-0,5-OSBN	3,17
60-1-OSBN	3,40
60-2-OSBN	4,58
60-3-OSBN	2,56



Şekil 10. 13 (020)/(110) relatif şiddet pik oranı- %BN grafiği

Şekil 10.14'de (020)/(110) pik oranına karşı mekanik özelliklerin ve OP'nin değişim grafiği verilmiştir. Görüldüğü gibi bu oranlar hem mekanik analiz sonuçları hem de oksijen geçirgenlik değeri ile orantılı olarak değişmektedir. (020)/(110) pik oranı arttıkça çekme gerilimi ve Young modülü değerleri artmakta, oksijen geçirgenlik değerleri düşmektedir. Bu sonuç polimerin kristalinite değeri arttıkça mekanik özellik ve oksijen geçirgenlik değerlerinin olumlu yönde etkilendiğini göstermektedir. Oksijen geçirgenlik sonuçları Bölüm 10.8'de, mekanik analiz sonuçları Bölüm 10.6'da verilmiştir.



Şekil 10. 14 (020)/(110) PHBV pikleri oranlarına karşı (a) çekme Gerilimi, (b) Young modülü, (c) OP grafikleri

Çizelge 10.6'da PHBV'ye ait kristal boyutları verilmiştir. (020) piki için BN kompozitlerinde PHBV'nin kristal boyutu 30,52 nm ; %1 silanlı PHBV/BN kompoziti için 31,37 nm bulunmuştur. Gonçalves vd. tarafından yapılan çalışmada PHBV ve Polietilen karışımları hazırlanmış ve PHBV'nin başlangıçtaki kristal boyutu 4,28 iken 90/10 PE/PHBV karışımı için 6,29'a yükseldiği görülmüştür ve yine uygulanan işlem sonucu 70/30 PE/PHBV kompoziti için kristal boyutu %15 oranında artmıştır [84].

Çizelge 10. 6 PHBV'ye ait olan (020), (110), (021) ve (111) pikleri için Scherrer eşitliğinden hesaplanan ortalama kristal boyutları (nm).

Numuneler	(020)	(110)	(021)	(111)
<b>PHBV</b>	30,52	21,18	9,90	2,53
<b>60-0.5-OSBN</b>	30,53	19,31	6,46	7,49
<b>60-1-BN</b>	29,89	16,42	6,72	11,06
<b>60-1-OSBN</b>	31,37	18,29	7,53	2,37
<b>60-2-OSBN</b>	30,89	19,08	7,75	6,76
<b>60-3-OSBN</b>	28,07	16,66	8,68	5,80

Çizelge 10.7’de kompozit numunelerinde, BN’ye ait (002) pikinin kristal boyutu verilmiştir. Çizelgede de görüldüğü gibi Bor Nitrür kristal boyutları özellikle silanlı kompozitlerde oldukça büyüktür. Bu durum BN’nin uygulanan prosedürle kristalizasyonunun arttığını göstermektedir.

Çizelge 10. 7 BN’ye ait olan (002) piki için Scherrer eşitliğinden hesaplanan ortalama kristal boyutları

Numuneler	(002)
<u>BN</u>	21,49
<u>60-0,5-OSBN</u>	48,32
<u>60-1-BN</u>	30,58
<u>60-1-OSBN</u>	45,88
<u>60-2-OSBN</u>	52,01
<u>60-3-OSBN</u>	42,09

Çizelge 10.8’de, BN’in (002) ve (100) pikleri alanları oranı verilmiştir. Bu oranın en yüksek değeri %2 BN ile hazırlanan kompozitte gözlenmiştir.

Çizelge 10. 8 Kompozitlerin BN’ye ait (002) ve (100) pikleri alanları oranı

(002) / (100)	
<u>60-0,5-OSBN</u>	7,132
<u>60-1-OSBN</u>	4,035
<u>60-1-BN</u>	8,62
<u>60-2-OSBN</u>	9,987
<u>60-3-OSBN</u>	6,818

Luo vd. tarafından yapılan çalışmada XRD sonuçlarından kristalinite indeksi hesaplanmıştır. Buna göre şiddeti en yüksek olan PHBV pikinin şiddeti PHBV piklerinin toplam şiddetine bölünmüştür [80]. Bu çalışmada 13,44° deki pik en yüksek PHBV pikidir. Bu nedenle kristalinite indeksi aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

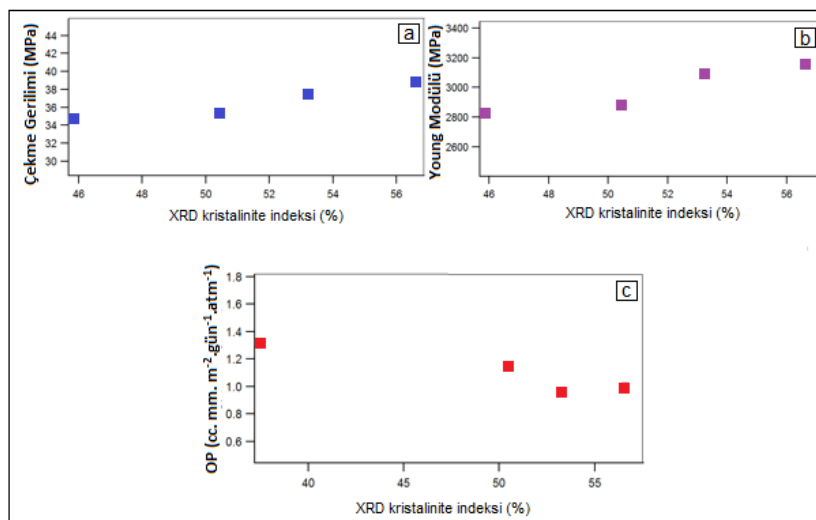
$$CI = I_{13.44} / I_T \times 100$$

Çizelge 10.9’da görüldüğü gibi polimerin kristalinite indeksi değeri 37,4 iken, en iyi mekanik analiz değerleri elde edilen %2 lik BN kompozitinde bu değer %56,6’ya yükselmiştir.

Çizelge 10. 9 Kompozit numuneler için XRD sonuçlarından hesaplanan kristalinite indeksi

Numuneler	$I_{13}$	$I_T$	Kristalinite indeksi (%)
PHBV	15530	41518,6	37,4
60-0,5-OSBN	22916,4	45438,1	50,4
60-1-BN	38187,1	59719,8	63,9
60-1-OSBN	26367,3	49524,4	53,2
60-2-OSBN	28058,5	49562,3	56,6
60-3-OSBN	20896	45620,7	45,8

Şekil 10.15’de görüldüğü gibi XRD sonuçlarından elde edilen kristalinite indeksi değerlerinde en yüksek %2 silanlı numunelerde elde edilmiştir. Mekanik analiz sonuçlarında da en yüksek Young modülü, maksimum kuvvet ve çekme gerilimi değerleri %2 silanlı numunede elde edilmiştir. Mekanik analiz sonuçları Bölüm 10.6’da verilmiştir.



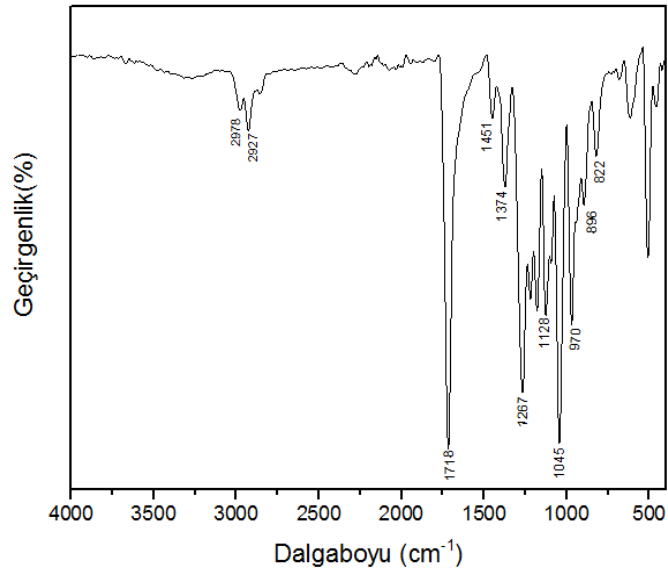
Şekil 10. 15 XRD sonuçlarından hesaplanan kristalinite indeksine karşılık (a) çekme gerilimi, (b) Young modülü, (c) OP grafikleri

### 10.3 FTIR sonuçları

Literatürde görülen PHBV pikleri Çizelge 10.10’da, bu çalışmada kullanılan PHBV’ye ait pikler Şekil 10.16’da görülmüştür.

Çizelge 10. 10 Literatürde görülen PHBV pikleri

PİK	BELİRTTİĞİ GRUP	Kaynak
3015-2960	CH <sub>3</sub> asimetric stretching	[85]
2945-2925	CH <sub>2</sub> antisimetric stretching	
2885-2865	CH <sub>3</sub> simetric stretching	
1723-1740	C=O stretching	
1320-1159	CH <sub>2</sub> wagging	
1060-1150	Asimetric –C–O–C– stretching	[86]
800 -975	Simetric –C–O–C– stretching	[87]
1453-1459	CH <sub>2</sub> scissoring	
1065-1030	C-O stretching	
979-980	C-C stretching	

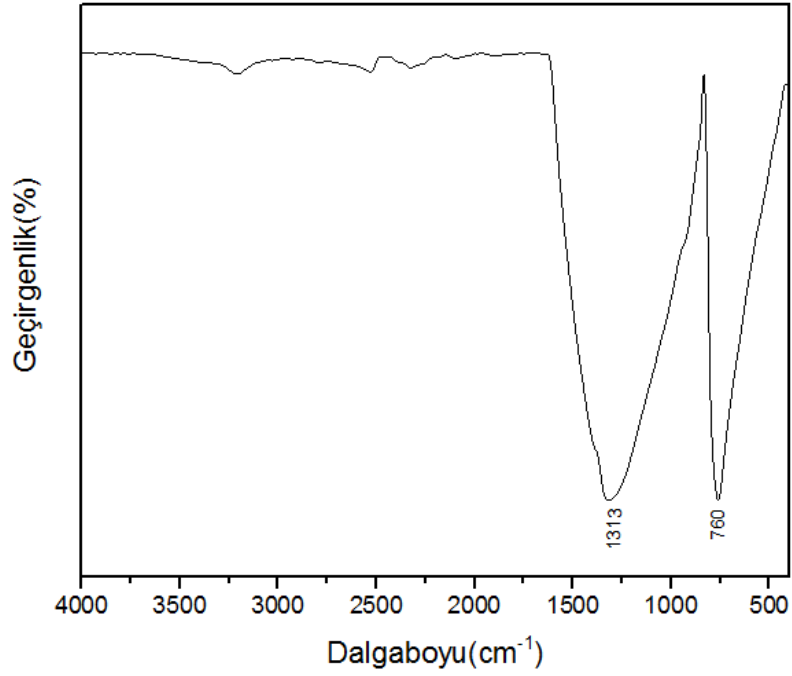


Şekil 10. 16 Çalışmadaki PHBV pikleri

Literatürde görülen BN pikleri Çizelge 10.11’de, bu çalışmada kullanılan BORTEK firmasından temin edilen BN pikleri Şekil 10.17’de verilmiştir. Şekil 10.18’de ise kompozitte 820  $\text{cm}^{-1}$  deki BN pikinin görünümü verilmiştir.

Çizelge 10. 11 Literatürde görülen BN pikleri

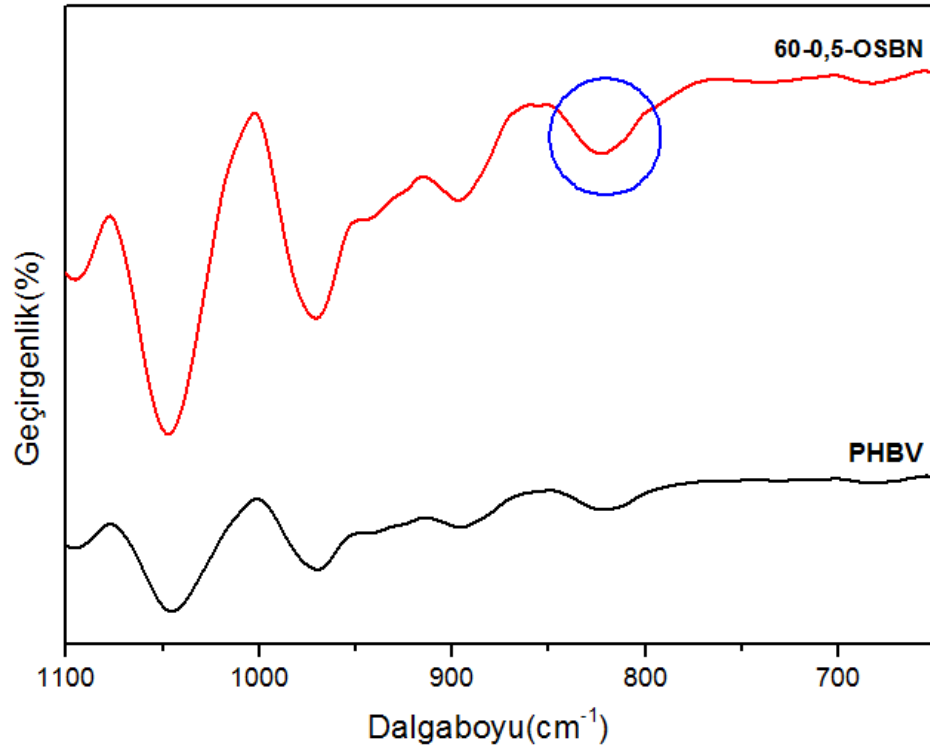
Pik( $\text{cm}^{-1}$ )	Belirttiği Grup	Referans
1300-1400	B-N	[88-89]
775-820	B-N-B	



Şekil 10. 17 Çalışmadaki BORTEK Bor Nitrür pikleri

Şekil 10.18’de görüldüğü gibi boş polimer ile kompozitin pikleri çakışmaktadır. Ancak %0,5 BN konsantrasyonunda dahi 775-820  $\text{cm}^{-1}$  dalgaboyu aralığındaki BN’e ait olan pik şiddeti artmıştır.





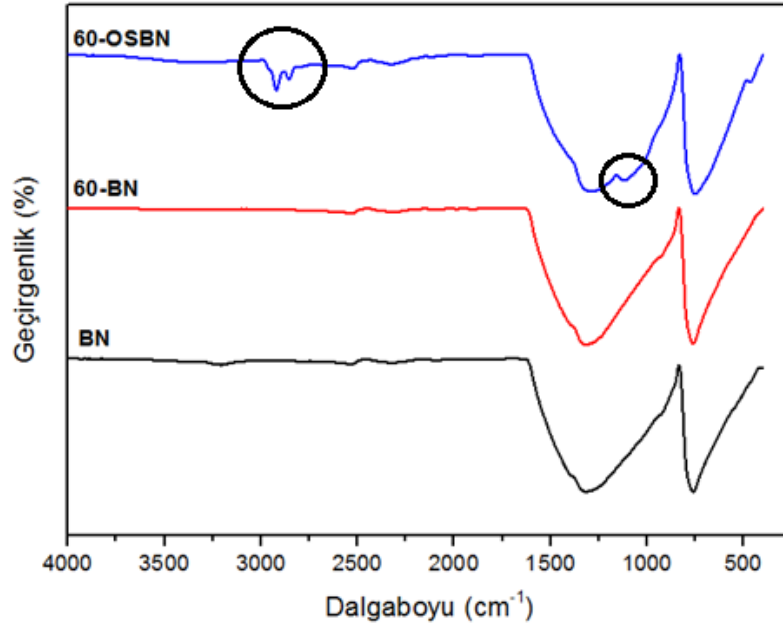
Şekil 10. 18 Kompozitteki bor nitrür piki

Kullanılan silana ait literatürde verilen karakteristik pikler ektedir.

Çizelge 10. 12 Literatürde görülen silan pikleri

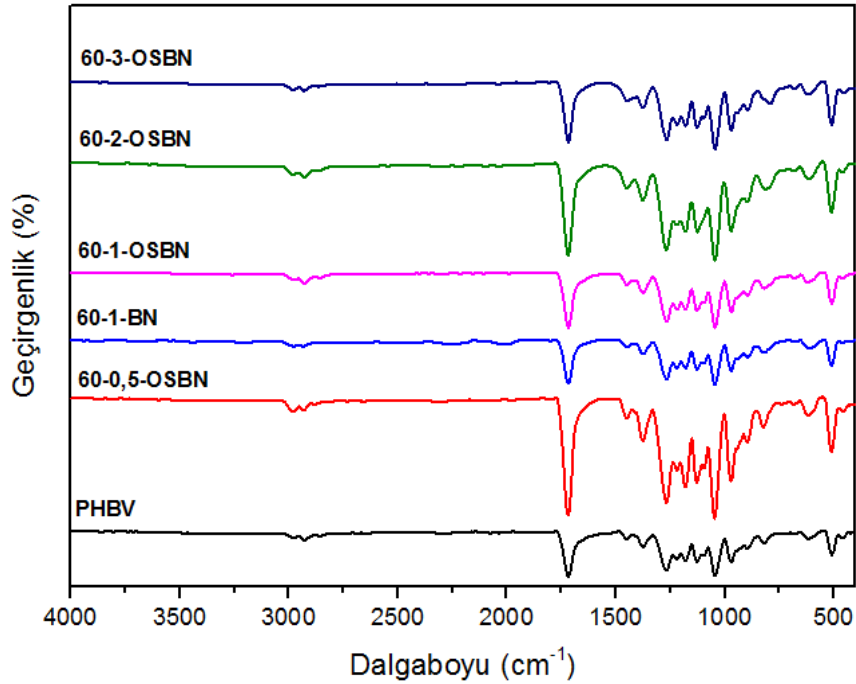
Silan çeşidi	Pik( $\text{cm}^{-1}$ )	Belirttiği Grup	Referans
OTES	1053-1114	Si-O	[90-92]
	3000-2850	-CH <sub>n</sub> -	

Ultrasoniksiz (BN), 60 dakika ultrasonikli (60-BN) ve 60 dakika ultrasonikli ve silanlı (60-OSBN) bor nitrür tozlarına ait FTIR grafiklerinde de görüldüğü gibi, silanlı numunede literatürde de belirtildiği gibi 3000-2850  $\text{cm}^{-1}$  ve 1053-1114  $\text{cm}^{-1}$  dalgaboyu aralığında piklere rastlanmıştır [90-92]. Bu pikler OTES silanına ait piklerdir.



Şekil 10. 19 Bor Nitrür örnekleri için FTIR grafikleri

PHBV kompozitlerine ait FTIR pikleri Şekil 10.20’de verilmiştir. BN örneklerine ait grafikte de görüldüğü gibi Çizelge 10.12’de verilen temel silan pikleri PHBV’nin aynı bölgedeki pikleri ile çakışmaktadır. Bu nedenle kompozitlerde silan piki görülmemekte toz numunelerde görülebilmektedir.



Şekil 10. 20 Kompozitlere ait FTIR pikleri

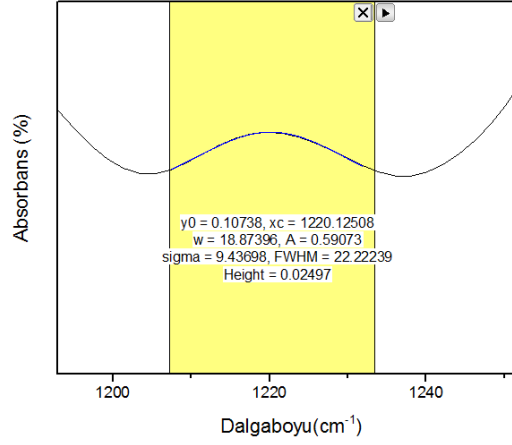
Çizelge 10. 13 Kompozitlere ait FTIR pikleri

Literatür	PHBV	60-0,5-OSBN	60-1-BN	60-1-OSBN	60-2-OSBN	60-3-OSBN	BN
<b>775-820 (BN)</b>	-	823	822	821	821	792	761
<b>800-975</b>	896	897	895	895	896	895	-
<b>979-980</b>	970	971	970	970	970	970	-
<b>1030-1065</b>	1045	1047	1046	1045	1046	1045	-
<b>1060-1150</b>	1128	1129	1128	1128	1129	1128	-
<b>1159-1320</b>	1220 1267	1220 1268	1220 1267	1219 1266	1220 1266	1219 1266	-
<b>1300-1400 (BN)</b>	-	1375	1374	1374	1375	1375	1313
<b>1453-1459</b>	1451	1451	1450	1449	1450	1447	-
<b>1723-1740</b>	1718	1719	1718	1717	1718	1718	-
<b>2865-2885</b>	2859	2881	2875	2861	2865	2862	-
<b>2925-2945</b>	2927	2933	2933	2927	2928	2930	-
<b>2960-3015</b>	2978	2981	2977	2977	2979	2980	-

DSC ve XRD 'den elde edilen sonuçlarla karşılaştırmak için FTIR'dan kristalinite indeksi hesaplanmıştır. 1230  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu civarındaki pik PHBV'nin C-O bağına ait olan kristalin bölgeyi temsil etmekle; 1455  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu civarındaki pik aynı bağı amorf bölgesini göstermektedir. Dolayısıyla bu iki pikin alanları oranı kristalinite indeksini vermektedir [80], [93].

Kristalinite indeksi=  $A_{1230} / A_{1455}$

Piklere ait alan değerleri Origin Pro. programı kullanılarak Şekil 10.21'deki gibi hesaplanmıştır.



Şekil 10. 21 Origin programından bulunan FTIR pikine ait alan

Çizelge 10.14'de hesaplanan kristalinite indeksi değerleri verilmiştir. Buna göre silanlı kompozitler arasında en yüksek kristalinite %2 BN içerikli silanlı kompozitte elde edilmiştir. Bölüm 10.6'da verilen mekanik analiz sonuçlarında da en yüksek Young modülü, çekme gerilimi ve maksimum kuvvet değerleri %2 BN içerikli silanlı kompozitte elde edilmiştir.

Çizelge 10. 14 FTIR sonuçlarından hesaplanan kristalinite indeksi değerleri

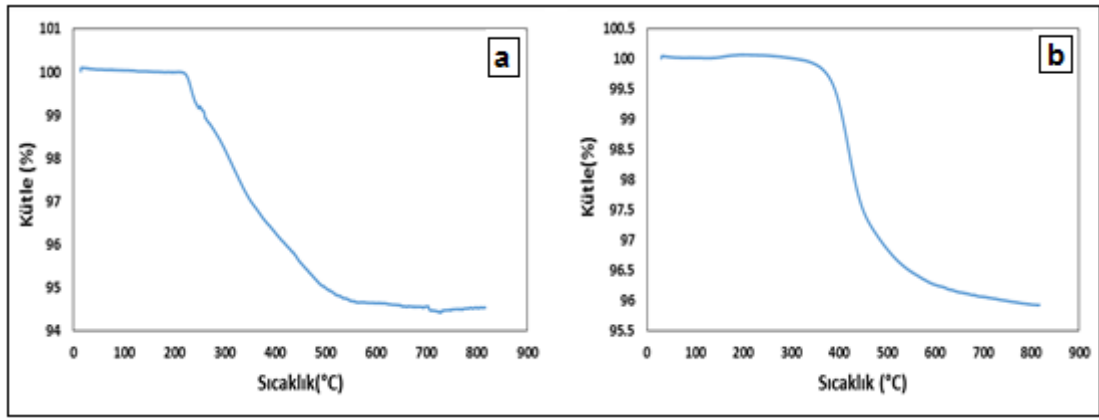
Numuneler	A(1230)	A(1455)	Kristalinite indeksi (%)
PHBV	0,36	1,09	32,79
60-0,5-OSBN	0,59	1,45	40,58
60-1-BN	1,12	1,73	64,88
60-1-OSBN	0,62	1,26	49,56
60-2-OSBN	1,19	2,11	56,49
60-3-OSBN	0,53	1,20	44,08

#### 10.4 TGA sonuçları

Çizelge 10.15’de silanlı BN tozlarının TG analizine ait  $T_i$ ,  $T_{%50}$ ,  $T_{maks}$  ve katı kalıntı değerleri verilmiştir. Şekil 10.22’de silanlı BN tozlarına ait TG grafikleri verilmiştir.

Çizelge 10. 15 TMPM VE OTES silanlı numunelere ait TGA sonuçları

Numune	$T_i$ (°C)	$T_{%50}$ (°C)	$T_{maks}$ . (°C)	Katı kalıntı(%)
60-OSBN	220	338,8	537,5	94,5
60-TSBN	375	433,5	475	95,92



Şekil 10. 22 (a) 60-OSBN (b) 60-TSBN numunelerine ait TG grafikleri

60-OSBN ve 60-TSBN tozlarına ait  $T_i$ ,  $T_{%50}$ ,  $T_{maks}$  sıcaklıklarına bakıldığında gözlenen farklılıkların kullanılan silanların tutunma oranlarına ve kaynama noktalarına bağlı olarak değiştiği düşünülmektedir. OTES’in kaynama noktası 84-85°C iken TMPM’nin kaynama noktası 190 °C’dir. OTES silanı ile hazırlanmış 60 dakika ultrasonikli 60-OSBN numunesinde kütle azalışı % 5,5 iken, TMPM silanı ile hazırlanmış 60 dakika ultrasonikli 60-TSBN numunesinde kütle azalışı % 4,08’dir. Bu oranlardan 60-OSBN numunesinde silan miktarının daha fazla olduğu, bu silanın BN ile daha iyi bağlantı kurduğu söylenebilir.

Çizelge 10.16’da OTES silan ile hazırlanan kompozitlere ait sonuçlar verilmiştir. Artan silanlı BN içeriği ile  $T_i$ ,  $T_{%10}$ ,  $T_{%50}$ ,  $T_{maks}$  sıcaklıkları genel olarak artış göstermiştir. BN arttıkça yapıdaki inorganik madde miktarı arttığından kalan katı kalıntı yüzdesi de artmıştır.

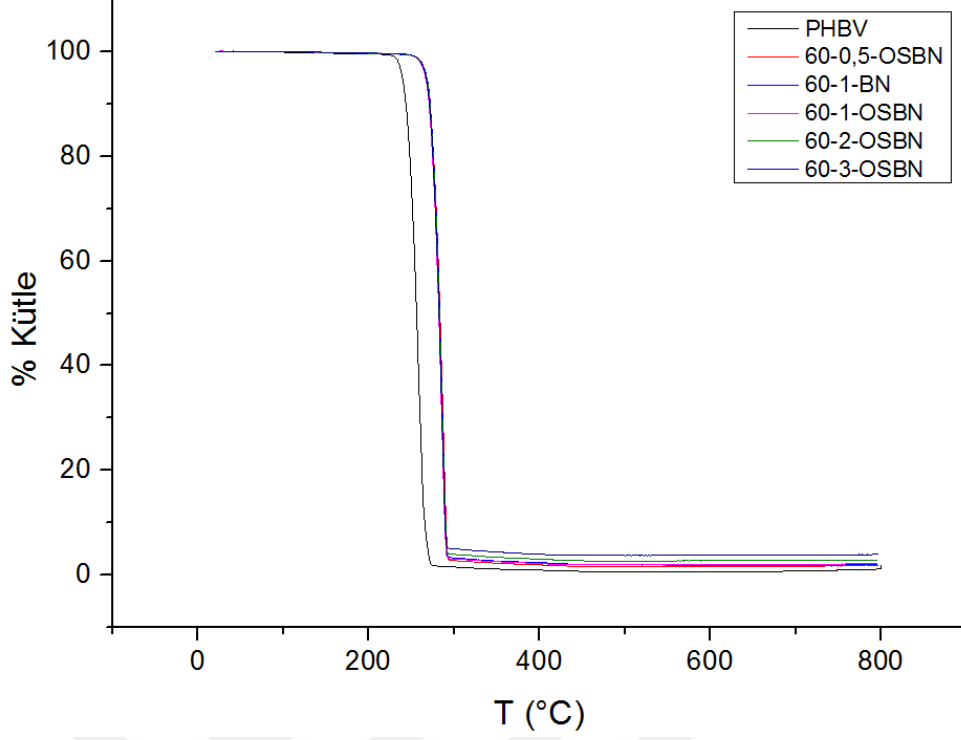
Çizelge 10. 16 TGA sonuçları

Örnek	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>%10</sub> (°C)	T <sub>%50</sub> (°C)	T <sub>maks</sub> (°C)	Katı kalıntı (%)
PHBV	234,45	243,50	256,04	275,08	1,81
60-0,5-OSBN	251,90	271,35	283,39	293,90	1,80
60-1-BN	250,30	271,97	282,97	292,30	2,03
60-1-OSBN	252,70	270,67	282,10	294,70	2,23
60-2-OSBN	253,50	271,53	282,73	295,50	2,88
60-3-OSBN	254,30	271,06	282,30	295,50	3,97

Camargo vd. tarafından yapılan bir çalışmada PHBV/Lignin kompozitleri hazırlanmış ve termogravimetrik analizi gerçekleştirilmiştir [94]. Saf PHBV'nin termal dekompozisyonu 280-300°C arasında tek bir adımda gerçekleşmiş. Kompozitlerde eklenen dolgu arttıkça kalan katının arttığı gözlenmiştir [94]. Bu çalışmada da aynı şekilde tek aşamalı PHBV dekompozisyonu görülmüştür.

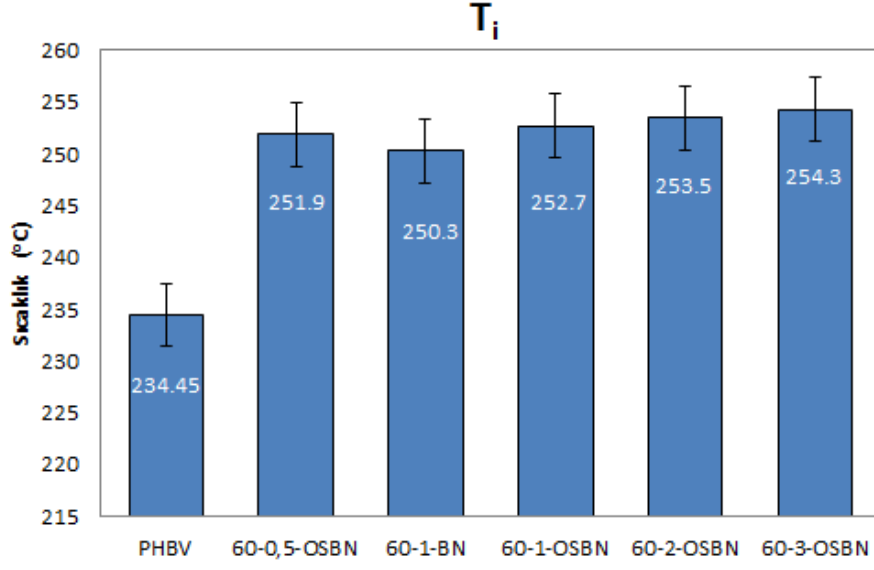
Bhardwaj vd. tarafından yapılan başka bir çalışmada PHBV/Selüloz liflerinin termogravimetrik analizi gerçekleştirilmiştir [95]. PHBV bazlı kompozitlerinin 250°C'nin üzerinde büyük bir degradasyonu görülmüştür. PHBV kompozitlerinin termal bozunma mekanizması saf PHBV ile çok benzerdir. Bu durum PHBV'nin termal olarak stabil olmaması ve 250°C'nin üzerinde zincir kesme reaksiyonu sonucu molekül ağırlığının düşmesi ve yapısındaki krotonik asit gibi uçucuları vermesi sonucu oluşur. Yapılan bu çalışmada da selüloz lifleri PHBV'nin varolan bozunma adımında herhangi bir ek veya değişime neden olmamıştır [95]. Bu çalışma da BN, PHBV'nin tek aşamalı bozunma reaksiyonunu etkilememiştir.

Bu çalışmada %1 silanlı BN içerikli (60-1-OSBN) ve %1 silansız BN içerikli kompozit (60-1-BN) karşılaştırıldığında, T<sub>i</sub> ve T<sub>maks</sub> değerlerinin silanlı kompozit için daha yüksek olduğu bulunmuştur. Katı kalıntı değeri 60-1-BN için %2,03; 60-1-OSBN %2,23 bulunmuştur.

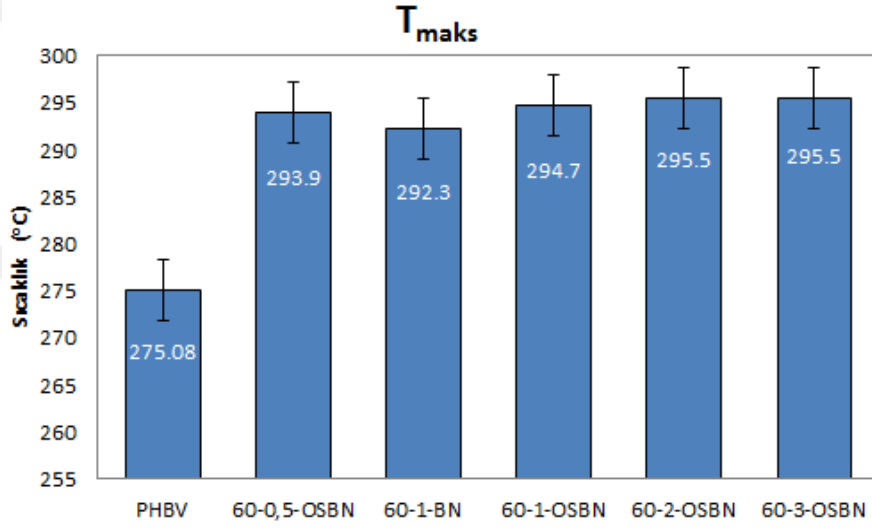


Şekil 10. 23 Üretilen tüm kompozitlerin termogramı

Qin vd. tarafından yapılan çalışmada Poli(metil metakrilat) (PMMA)/Bor Nitrür(BN) kompozitleri hazırlanmış ve TGA analizi gerçekleştirilmiştir [96]. Yapılan çalışmada ilk bozunma sıcaklığının BN eklendiğinde saf polimere göre arttığı gözlenmiştir. Termal bozunma prosesi BN eklendiğinde gecikmiştir, bu durum BN eklenmesiyle termal stabilitenin arttığı olarak yorumlanmıştır. Doldurulmuş polimerin termal stabilitesindeki gelişme BN partiküllerinin termal iletkenliği ve ısıl direnci ile ilişkilendirilmiştir [96]. Yapılan çalışmada da aynı şekilde PHBV ile kıyaslandığında kompozitlerin bozunma sıcaklığı daha yüksektir, bor nitrür PHBV'nin termal stabilitesini artırmıştır.



Şekil 10. 24 Nanokompozitlerinin T<sub>i</sub> değerleri

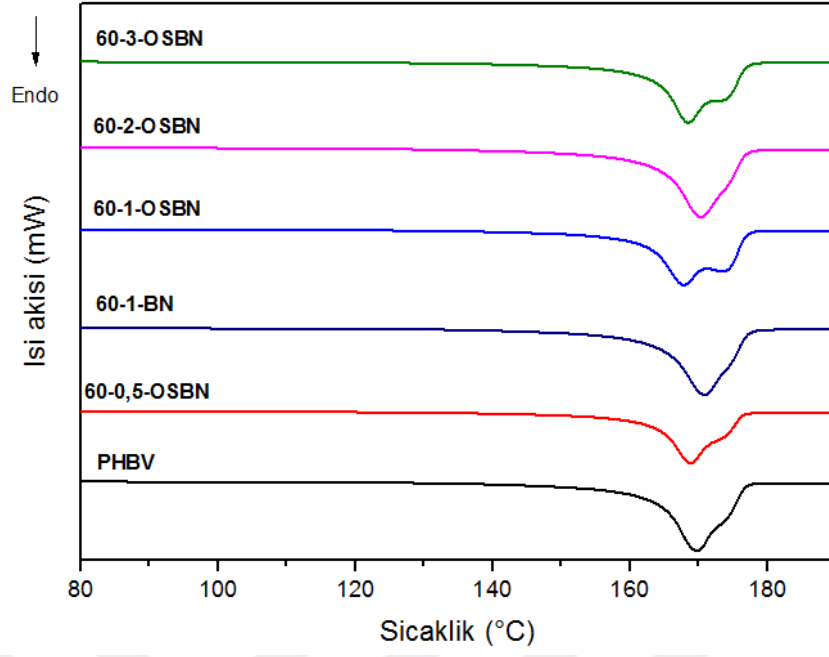


Şekil 10. 25 Nanokompozitlerinin T<sub>maks</sub> değerleri

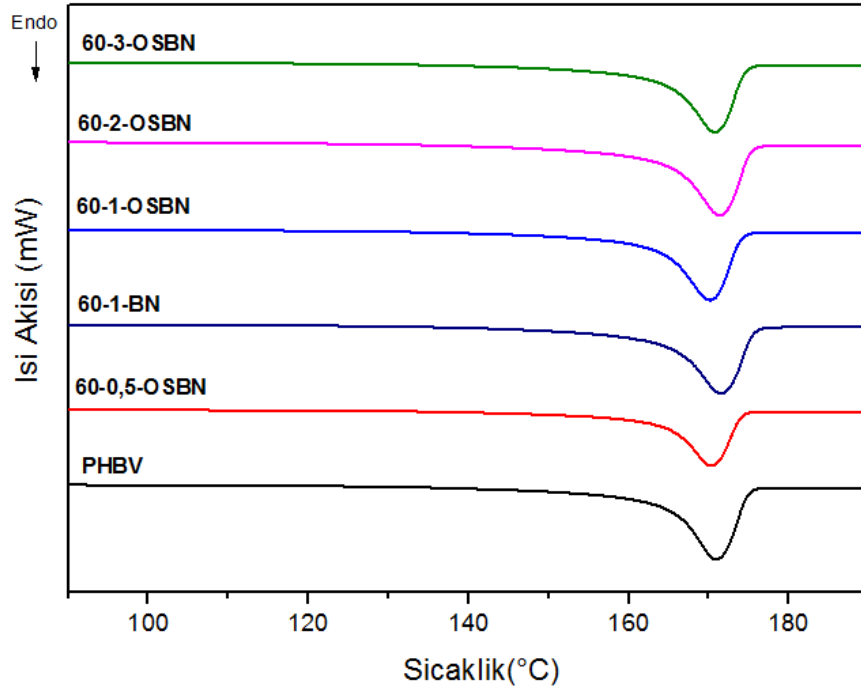
### 10.5 DSC sonuçları

Silanlama prosedürüne göre hazırlanmış kompozitlere ait 1. ısıtma, 2.ısıtma ve 1.soğutma DSC grafikleri sırasıyla Şekil 10.26,10.27 ve 10.28’de verilmiştir.

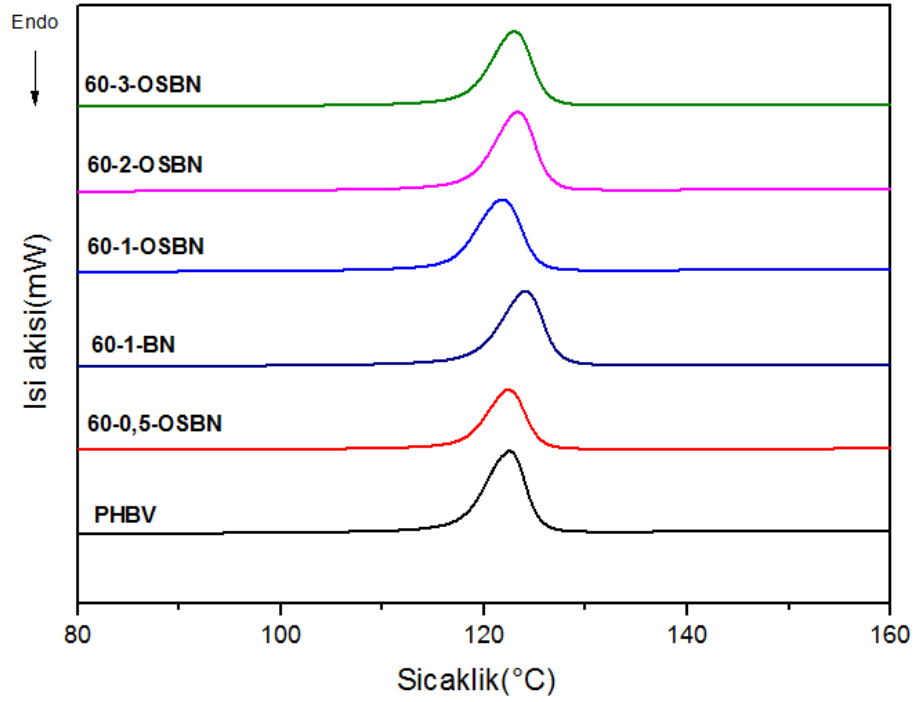




Şekil 10. 26 1.ısıtma grafikleri



Şekil 10. 27 2.ısıtma grafikleri



Şekil 10. 28 1.soğutma grafikleri

Çizelge 10. 17 Kompozitlere ait DSC sonuçları

Numune Kodu	Birinci ısıtma			Birinci soğutma			İkinci ısıtma		
	T <sub>m1</sub> (°C)	T <sub>m2</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J.g <sup>-1</sup> )	1.ısıtmadan hesaplanan Kristalinite (%)	T <sub>c1</sub> (°C)	ΔH <sub>c1</sub> (J.g <sup>-1</sup> )	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J.g <sup>-1</sup> )	2.ısıtmadan hesaplanan Kristalinite (%)
PHBV	170	173	88,0	60	122	86,4	171	99,5	68
60-0,5-OSBN	169	174	87,0	60	122	88	170	98	67
60-1-BN	171	-	81,3	57	124	83,5	171,5	94,5	65
60-1-OSBN	165,92	172,58	86,25	60	121,4	90,49	167,53	100,2	69
60-2-OSBN	170,47	-	85,79	60	122	87,15	170,19	99,46	70
60-3-OSBN	168	174,5	82,7	56	123	81	164	90	64

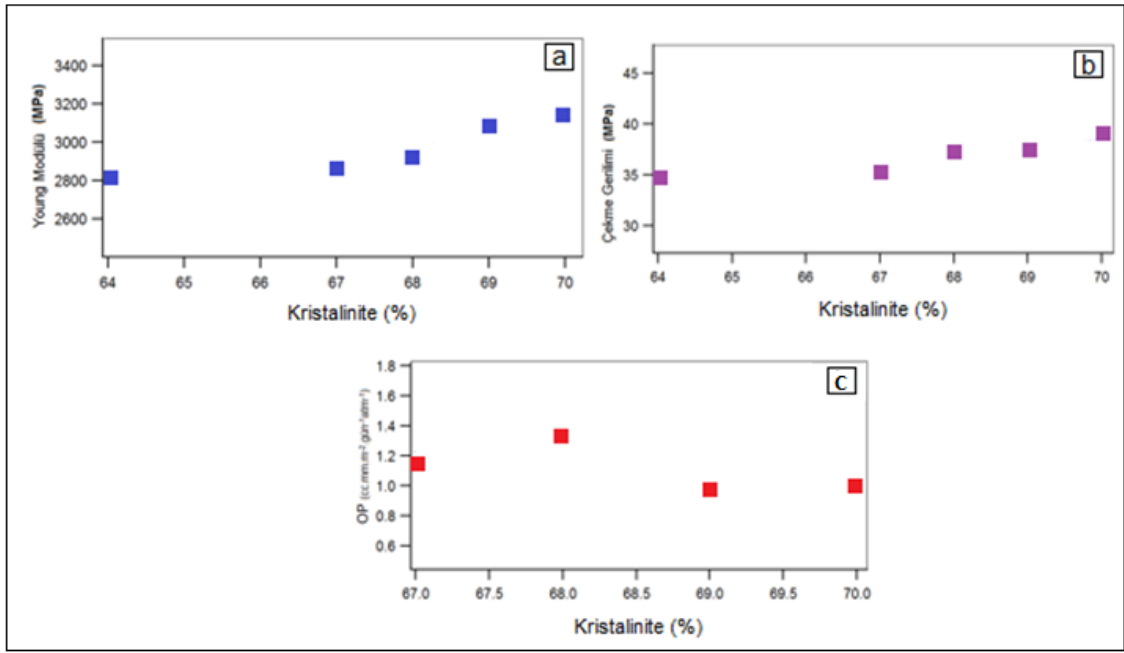
Çalışmada görüldüğü gibi PHBV'nin temel erime pikine göre alınan erime sıcaklıklarında birinci ve ikinci ısıtma için büyük bir farklılık yoktur. Sanchez Garcia tarafından yapılan çalışmada PHBV nanokompozitleri için T<sub>m</sub>'nin değişmediğini ya da biraz düştüğünü

saptamışlardır [97].  $T_m$  erime sıcaklığını etkileyen moleküler dizilim, kristal kalınlığı ve kristal kusursuzluğu gibi birçok faktörden söz edilebilir. Eriyik prosesler nedeniyle meydana gelen polimer degradasyonu ve zincir ayrılması gibi nedenler bu küçük düşüşün sebebi olabilmekle birlikte başka faktörler de etkilidir. Aynı şekilde bu çalışmada da özellikle ikinci erime sıcaklıkları çok değişmemiş bazı numunelerde biraz düşmüştür [97].

DSC sonuçlarından hesaplanan kristalinite değerlerine göre en yüksek değer %2 silanlı kompozitte elde edilmiştir, aynı şekilde XRD ve FTIR'dan hesaplanan kristalinitelerde de %2 silanlı kompozit en yüksek olarak bulunmuştur. Hesaplanan kristalinite değerleri ile mekanik analiz sonuçları arasında doğrusal bir bağıntı vardır. En yüksek kristaliniteye sahip %2 BN içerikli silanlı kompozitin Young modülü ve çekme gerilimi değerleri en yüksektir. Mekanik analiz sonuçları Bölüm 10.6'de verilmiştir.

Sanchez Garcia tarafından yapılan çalışmada PHBV nanokompozitleri için kilin heterojen nükleasyon ajanı olarak davrandığını ve böylece matrisin kristalinitesini artırdığını bulmuşlardır [97]. Polimer ve kompozit malzemelerin kristalinite derecesi işlenebilirliğine ve özellikle mekanik özelliklerine önemli ölçüde etki eder. Dolayısıyla malzemelerin kristalin doğası oldukça önemlidir [97].

Şekil 10.29'da verilen kristalinite değerlerine karşılık gelen mekanik özellik ve oksijen geçirgenlik grafiklerine bakıldığında, mekanik analiz sonuçlarında Young modülü, çekme gerilimi ve maksimum kuvvet değerlerinde benzer bir artış, oksijen geçirgenlik değerinde düşüş görülmektedir. Mekanik analiz değerleri %2 BN içerikli kompozitte maksimuma ulaşmış, %3 BN içerikli kompozitte düşmüştür. Kristalinite değerlerinde de benzer bir durum söz konusudur. Oksijen geçirgenlik sonuçları Bölüm 10.8'de, mekanik analiz sonuçları Bölüm 10.6'de verilmiştir.



Şekil 10. 29 DSC analizi sonucu hesaplanan kristaliniteye karşılık (a) Young Modülü, (b) Çekme gerilimi ve (c) OP grafikleri

Çizelge 10.18’de DSC, FTIR ve XRD’den hesaplanan kristalinite değerlerinin karşılaştırması verilmiştir. FTIR, XRD ve DSC sonuçlarında elde edilen kristalinite değerlerinde %2 BN içerikli kompozitte en yüksek kristalinite olduğu ve %3 BN içerikli kompozitte düşüş meydana geldiği görülmüştür.

Çizelge 10. 18 DSC, XRD ve FTIR’dan hesaplanan kristalinite değerleri

Numune	DSC kristalinite (%)	XRD kristalinite indeksi (%)	FTIR kristalinite indeksi (%)
PHBV	68	37,4	32,79
60-0,5-OSBN	67	50,4	40,58
60-1-BN	65	63,9	64,88
60-1-OSBN	69	53,2	49,56
60-2-OSBN	70	56,6	56,49
60-3-OSBN	64	45,8	44,08

## 10.6 Mekanik Analiz Sonuçları

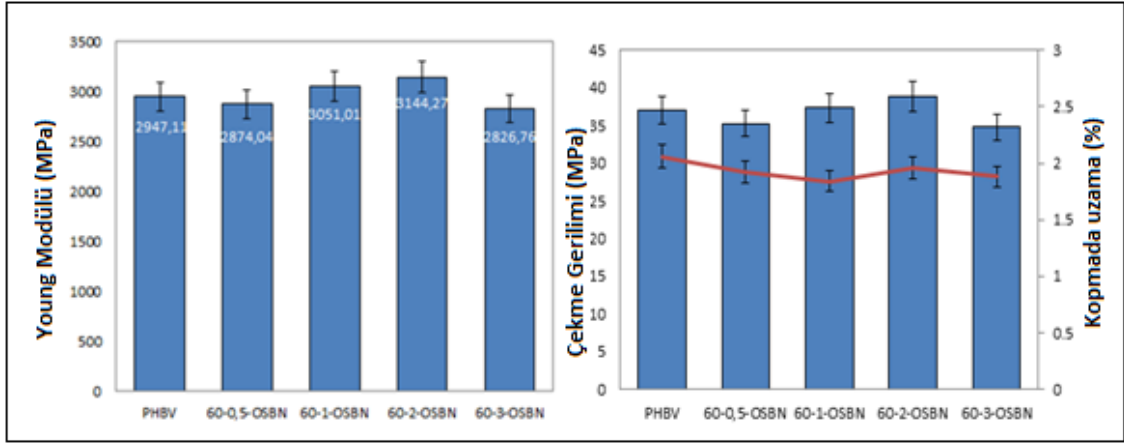
PHBV'ye farklı oranlarda BN katkısının ve silanizasyon işleminin mekanik özellikler üzerine etkisini araştırmak amacıyla çekme testi yapılmıştır. Test öncesinde numuneler 48 saat 50°C'lik havalandırılmalı fırında, ardından 5 saat desikatörde bekletilerek şartlandırıldıktan sonra analiz edilmiştir.

Çizelge 10.19'da mekanik analiz sonuçları verilmiştir. %1 silansız BN içerikli kompozit (60-1-BN) ve %1 OTES silanlı BN içerikli (60-1-OSBN) kompozit numuneye ait sonuçlar karşılaştırıldığında silanlama işlemi sonucunu Young modülünün 2929,20'den 3080,54'e çıktığı görülmüştür. Buna karşın maksimum kopma uzaması değeri (%) 2,11'den 1,84'e düşmüştür. Yüzey modifikasyonu işlemi sonucunda malzemenin elastikliği azalmış ancak dayanıklılığı artmıştır.

Çizelge 10. 19 Mekanik analiz sonuçları

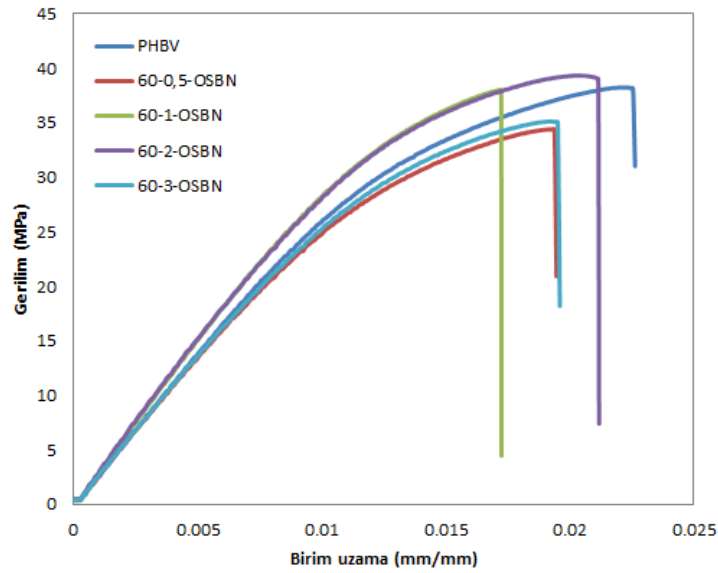
Numune	Maksimum Kuvvet (N)	Maks Kopma Uzaması (mm)	Kopma uzaması (mm/mm)(%)	Maks Çekme Gerilimi (MPa)	Young Modülü (MPa)
PHBV	406,03±25,15	1,26±0,16	2,10±0,26	37,16±2,99	2917,13±127,68
60-0,5-OSBN	386,63±5,44	1,15±0,06	1,92±0,09	35,29±0,44	2874,04±92,83
60-1-BN	409,46±9,42	1,27±0,10	2,11±0,17	37,30±0,82	2929,20±45,01
60-1-OSBN	408,31±6,76	1,10±0,07	1,84±0,12	37,47±0,65	3080,54±160,53
60-2-OSBN	421,67±4,64	1,18±0,08	1,96±0,14	38,87±0,58	3144,27±135,60
60-3-OSBN	378,82±11,56	1,13±0,05	1,88±0,09	34,80±0,81	2826,76±147,50

Bu çalışmada OTES silanlı BORTEK BN içeren kompozitlerin mekanik analiz sonuçları incelendiğinde en yüksek maksimum kuvvet, çekme gerilimi ve Young modülüne sahip kompozitin 60-2-OSBN olduğu görülmektedir. 60-2-OSBN numunesinin Young modülü artarken yüzde kopma uzaması değeri düşmektedir. Malzeme BN katkısı ile daha az esnek ve daha rijit hale gelmiştir.



Şekil 10. 30 PHBV ve silanlı kompozitlerin mekanik özelliklerine ait grafikler

Şekil 10.31’de silanlı BORTEK BN/PHBV nanokompozitlerinin gerilim-birim uzama grafiği verilmiştir.



Şekil 10. 31 Silanlı BORTEK BN/PHBV birim uzamaya karşı gerilim grafiği

Pradhan vd. tarafından yapılan çalışmada nişasta/BN nanokompozitlerinin mekanik özelliklerinin BN derişimiyle birlikte değişimi incelenmiştir [61]. BN ile çekme geriliminin arttığı ve %10’luk kompozitte maksimuma ulaştığı görülmüştür. Mekanik analiz sonuçları, bor nitrür partiküllerinin nişasta matrisine nano dolgu maddesi olarak katkıda bulunduğu kanıtlanmıştır [61].

Xiang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada PHBV ve tannen asidi (TA) kompozitleri hazırlanmış ve yapıya eklenen TA’nın PHBV’nin mekanik özellikleri

üzerinde yaptığı etki incelenmiştir [98]. Çekme gerilimi, kırılma tokluğu gibi mekanik özelliklerin saf PHBV'ye göre geliştiği gözlemlenmiştir. %10 ağırlıkça TA bileşiminde, çekme geriliminde %139'luk bir artış gözlenmiştir. Ancak belli bir seviyenin üstündeki yüklemelerde düşme gözlenmiştir [98].

Kwon vd. tarafından yapılan başka bir çalışmada ise BNNP (hekzagonal bor nitrür nanolevhaları) elastomer nanokompozitlerde kullanılmış, BNNP/ Stiren Bütadien kompozitleri incelenmiştir [64]. BN veya bor nitrür nanopartikülü (BNNP) katkısı arttıkça kompozitlerin mekanik özelliklerindeki değişim tartışılmıştır. Sonuçlar 2D dolgu maddelerinin modülüs ve kompozitlerin mekanik özelliklerini büyük ölçüde geliştirdiğini göstermektedir. Çekme gerilimi değerleri karşılaştırıldığında BNNP(%1,5 ağ) yüklemesi için 48.7 MPa'a çıktığı saptanmıştır. BN ve BNNP kompozitlerinin elastik modülü ise (%1,5 ağ.) yüklemesi için sırasıyla 0.26 ve 0,32 MPa olarak bulunmuş ve aynı yüklemeye Grafit/SBR, Karbon siyahı/SBR gibi kompozitlerle karşılaştırıldığında BNNP'nin en fazla geliştirdiği bulunmuştur. Bu durum mekanik yükleme sırasında BNNP'nin polimerin yüzeyler arası etkileşimlerine neden olduğu ve bu nedenle mekanik direnci artırması olarak yorumlanmıştır [64].

Wattanakul ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise epoksi matrisine çeşitli oranlarda BN ve sonike edilmiş BN eklenmiş ve sonikasyonun ve aglomerasyonun kırılmasının mekanik özelliklere etkisi incelenmiştir [99]. Çarpma dayanımının %33 hacimce BN bileşimine kadar arttığı ve %37 de düştüğü gözlenmiştir. Bu durum şu şekilde yorumlanmıştır: dolgu maddeleri polimer içinde çarpma dayanımı gibi mekanik özellikleri yükseltir ancak yüksek dolgu bileşimleri ve yüklemelerinde partiküller birbirine yaklaştığı için daha çok aglomere olma eğilimindedirler. Bu nedenle mekanik özelliklerde düşüş gözlenebilir [99]. Nitekim yapılan bu çalışmada da %3 ağ. BN konsantrasyonunda mekanik özelliklerde genel bir düşüş mevcuttur.

60-3-OSBN kompozitinde ise yüzde kopma uzaması, çekme gerilimi ve Young modülü değerleri düşüş göstermiştir. Bu durum kompozit içerisinde artan BN'nin matris içerisinde iyi dağılamaması ve aglomerasyonu ile açıklanabilir.

## 10.7 Mekanik Analiz Sonuçlarının Modellemesi

Bor nitrür partiküllerine ait hacim fraksiyonu( $\phi$ ) aşağıdaki formülle hesaplanmıştır [100]:

$$\phi = \frac{(M_p/\rho_p)}{(M_m/\rho_m)/(M_p/\rho_p)} \quad (10.1)$$

$M_p$ = Partiküllerin kütlesi (g)

$\rho_p$ = Partiküllerin yoğunluğu (g/cm<sup>3</sup>)

$M_m$ = Polimer matrisinin kütlesi

$\rho_m$  = Polimer matrisinin yoğunluğu (g/cm<sup>3</sup>)

PHBV'nin yoğunluğu 1,25 g/cm<sup>3</sup>, BN'nin yoğunluğu 2,27 g/cm<sup>3</sup> alınarak yapılan hesaplamalar sonucu bulunan BN hacim fraksiyonu Çizelge 10.20'de verilmiştir.

Çizelge 10. 20 BN hacim fraksiyonu hesaplaması

Ağırlık fraksiyonu	PHBV Miktarı (g)	BN miktarı (g)	$(M_p/\rho_p)$ (cm <sup>3</sup> )	$(M_m/\rho_m)$ (cm <sup>3</sup> )	BN hacim fraksiyonu, $\phi$
0,5	29,85	0,15	0,0661	23,88	0,00276
1	29,7	0,3	0,132	23,76	0,00553
1	29,7	0,3	0,132	23,76	0,00553
2	29,4	0,6	0,264	23,52	0,0111

Sonuçların modellenmesinde uzunluk oranı(aspect ratio) ve şekil faktörü terimleri de oldukça önemlidir. Bu faktörler Bölüm 10.1'de verilen SEM okumaları sonucu elde edilen değerlerden hesaplanmıştır.

Çizelge 10. 21 60-OSBN için uzunluk oranı ve şekil faktörü

Numune	Çap (nm), D	Kalınlık (nm), t	Uzunluk oranı, $\alpha= d/t$	Şekil faktörü, $\xi=2d/t$
60-OSBN	163,3	39,7	4,11	8,22



### 10.7.1 Halpin-Tsai Modeli

Modele ait denklemler aşağıdaki gibidir:

$$\frac{E_C}{E_m} = \frac{3}{8} \left[ \frac{1+\xi\eta_L\phi_f}{1-\eta_L\phi_f} \right] + \frac{5}{8} \left[ \frac{1+2\eta_T\phi_f}{1-\eta_T\phi_f} \right] \quad (10.2)$$

$$\eta_L = \frac{(E_f/E_m - 1)}{(E_f/E_m + \xi)} \quad (10.3)$$

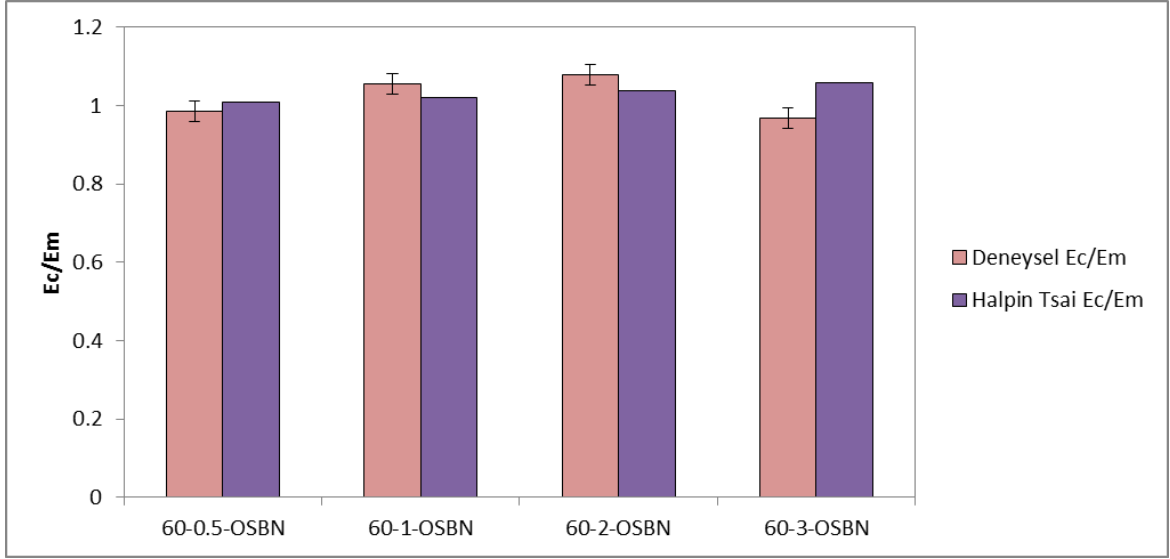
$$\eta_T = \frac{(E_f/E_m - 1)}{(E_f/E_m + 2)} \quad (10.4)$$

$$\xi = 2d/t \quad (10.5)$$

$E_C$  ,kompozite ait Young modülü değerini;  $E_M$  ; matris malzemesinin Young modülü değerini ; $\phi_f$  partiküle ait hacim fraksiyonunu;  $E_f$  ,partiküle ait Young modülü değerini temsil eder,  $\xi$  ise şekil faktörüdür [73].  $E_f$  değeri literatürden 40 GPa olarak bulunmuştur [101]. Çizelge 9.1’de verildiği gibi polimer matrisinin Young modülü,  $E_M$  ADmajoris firmasından alınan bilgilere göre 2950 MPa olarak alınmıştır.

Çizelge 10. 22 Halpin Tsai modeli sonuçları

Numune	$E_C/E_M$ <i>DeneySEL</i>	$E_C/E_M$ <i>Model</i>	<i>Hata Oranı</i> (%)
60-0,5-OSBN	0,985	1,010	2,480
60-1-OSBN	1,056	1,019	3,447
60-2-OSBN	1,078	1,039	3,575
60-3-OSBN	0,969	1,059	9,353



Şekil 10. 32 Halpin Tsai modeli ve deneysel sonuçların karşılaştırması

### 10.7.2 Hui-Shia Modeli

Modele ait denklemler aşağıdaki gibidir [74]:

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1}{1 - \frac{\phi_f}{4} \left[ \frac{1}{\xi} + \frac{3}{(\xi + \Lambda)} \right]} \quad (10.6)$$

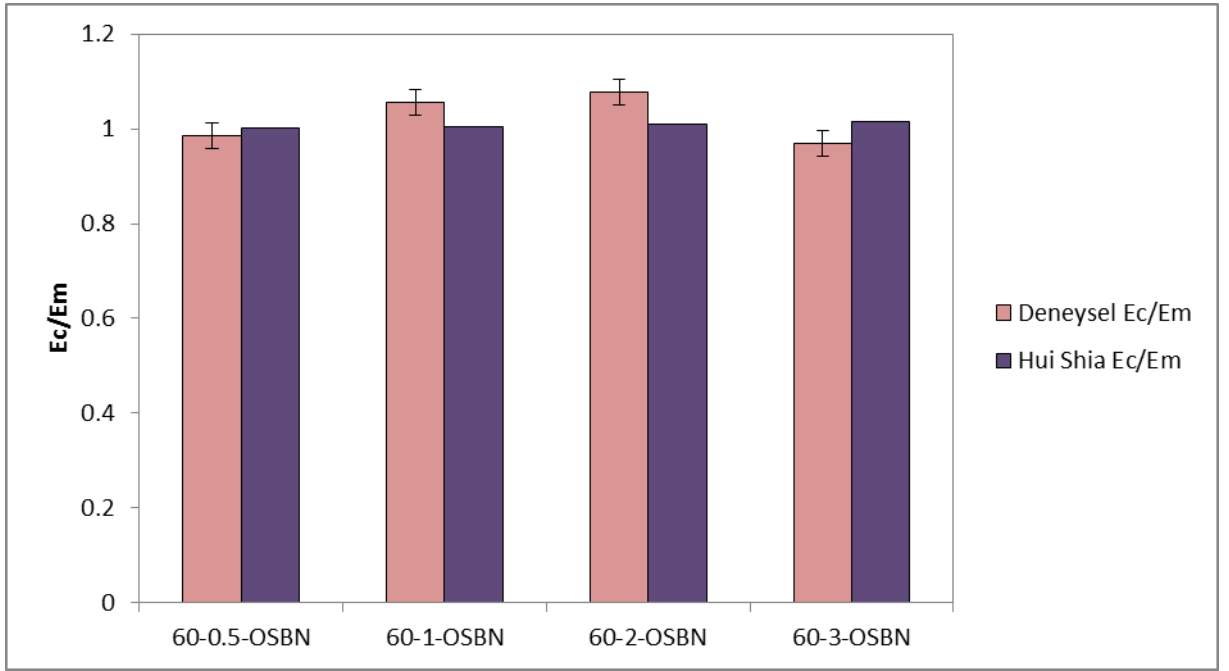
$$\xi = \phi_f + \frac{E_m}{E_f - E_m} + 3(1 - \phi_f) \left[ \frac{(1 - g)\alpha^2 - \frac{g}{2}}{\alpha^2 - 1} \right] \quad (10.7)$$

$$g = \frac{\pi}{2} \alpha \quad (10.8)$$

$$\Lambda = (1 - \phi_f) \left[ \frac{3(\alpha^2 + 0,25)g - 2\alpha^2}{\alpha^2 - 1} \right] \quad (10.9)$$

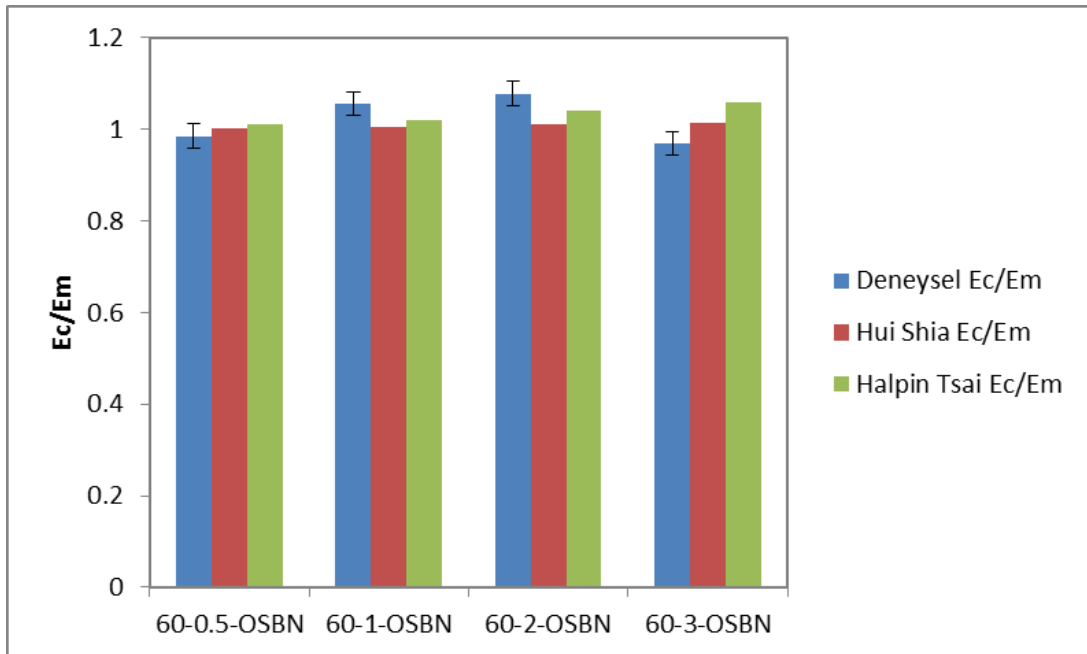
Çizelge 10. 23 Hui- Shia modeli sonuçları

Numune	<i>E<sub>c</sub>/E<sub>m</sub></i> <i>Deneysel</i>	<i>E<sub>c</sub>/E<sub>m</sub></i> <i>Model</i>	<i>Hata Oranı</i> <i>(%)</i>
60-0.5-OSBN	0,985	1,002	1,743
60-1-OSBN	1,056	1,005	4,829
60-2-OSBN	1,078	1,010	6,306
60-3-OSBN	0,969	1,015	4,757



Şekil 10. 33 Hui-Shia modeli ve deneysel sonuçların karşılaştırması

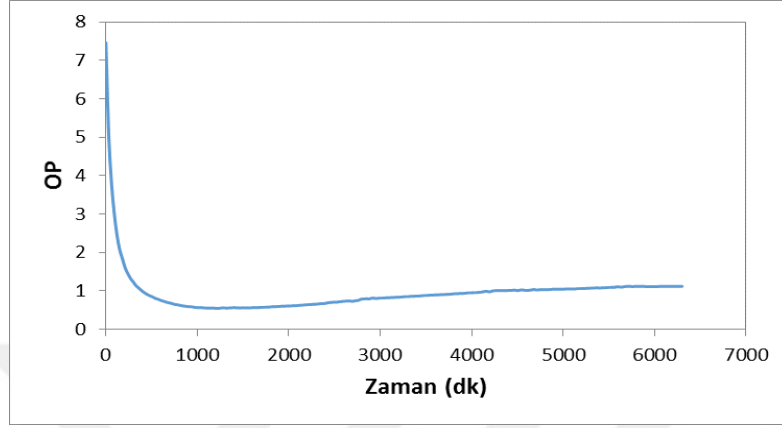
Şekil 10.34'de görüldüğü üzere mekanik sonuçları için en iyi model Hui-Shia modeli olarak bulunmuştur. Deneysel veriler ile model denklemleri ile hesaplanan değerleri birbirine oldukça yakındır.



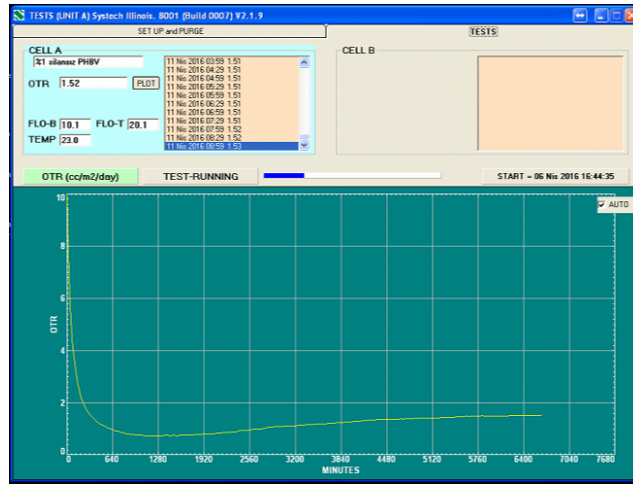
Şekil 10. 34 Deneysel veriler ve model sonuçlarının karşılaştırması

## 10.8 Oksijen Geçirgenlik Analizi Sonuçları

Hazırlanan numunelere ait oksijen geçirgenlik analizlerinin sonuçları bu bölümde verilmiştir. %1 silansız BN içerikli kompozite ait zamana karşı OP değerlerinin grafiği Şekil 10.35'de verilmiştir.



Şekil 10. 35 %1 Silansız PHBV-BN numunesine ait zamana karşı OP değişimi grafiği  
%1 Silansız PHBV-BN numunesine ait oksijen geçirgenlik cihazından alınan analize ait grafik Şekil 10.36'de verilmiştir. Diğer numunelere ait grafikler ise Ek B ve Ek C'de verilmiştir.

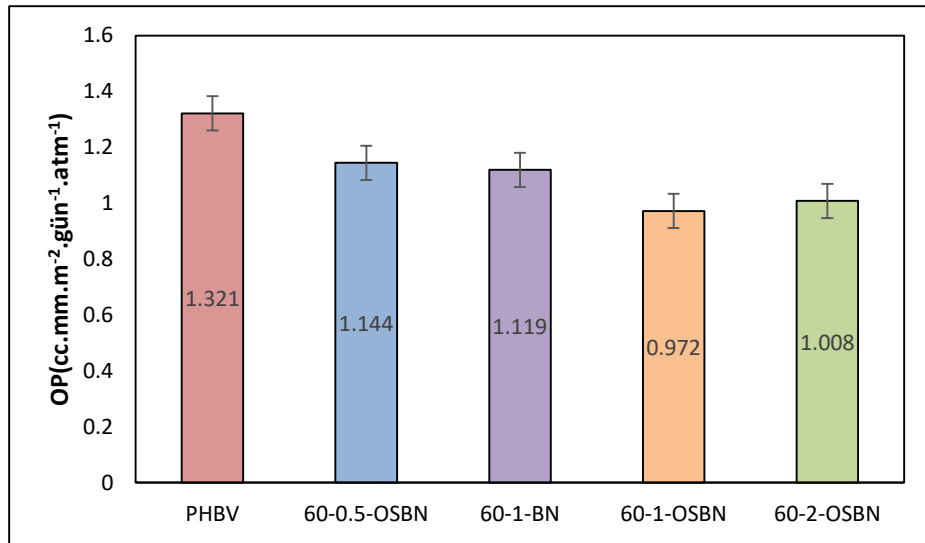


Şekil 10. 36 60-1-BN nanokompozitine ait oksijen geçirgenlik cihazı grafiği  
Oksijen geçirgenlik analizi sonucu elde edilen OTR değerleri ve bu değerlerin kalınlık değerleri ile çarpılması sonucu elde edilen OP değerleri Çizelge 10.24'de verilmiştir.

Çizelge 10. 24 Nanokompozitlerin OP değerleri

Numune	Kalınlık (mm)	OTR (cc. m <sup>-2</sup> .gün <sup>-1</sup> )	OP (cc. mm. m <sup>-2</sup> .gün <sup>-1</sup> .atm <sup>-1</sup> )	OP % Düşüş
PHBV	0,75	1,75	1,32	-
60-0,5-OSBN	0,75	1,53	1,14	13,38
60-1-BN	0,75	1,50	1,11	15,84
60-1-OSBN	0,78	1,24	0,97	26,42
60-2-OSBN	0,80	1,26	1,00	23,7
60-1-KPBN	0,74	1,59	1,18	10,58
60-1-TSBN	0,73	1,62	1,18	10,37
60-1-ASBN	0,71	1,64	1,17	11,62
DMF-1-TSBN	0,80	1,71	1,38	Etki Yok

Hazırlanan kompozitlerin oksijen geçirgenlik (OP) değerlerine ait grafik Şekil 10.37'de verilmiştir. Sonuçlara göre maksimum düşüş %1'lik silanlı kompozitte (60-1-OSBN), %26,42 olarak elde edilmiştir. %1 silansız numunede (60-1-BN) 15,84'lük bir düşüş elde edilirken %1 silanlı numunede (60-1-OSBN) bu düşüşün %26,42'ye çıkması, silanla yapılan yüzey modifikasyonunun oksijen geçirgenliği üzerinde olumlu bir etki yaptığını göstermektedir.



Şekil 10. 37 OP grafikleri

Bu çalışmada incelenen başka bir parametre de silan çeşitlerinin etkisidir. Yine 120 nm bor nitrür tozu ve Trietoksi(oktil)silan (OTES), 3-(trimetoksisilil)propil metakrilat (TMPM) ve (3-Aminopropil)trietoksi silan (APTES) olmak üzere üç farklı silan çeşidi ile kompozit numuneleri hazırlanmış ve OTR analizleri gerçekleştirilmiştir. En iyi sonuç OTES silanı ile yapılan kompozit numunelerden alınmış ve diğer silanlarla gerçekleştirilen analizlerin oksijen geçirgenliklerinde istenilen düşme sağlanamamıştır. OTES ile elde edilen sonuçların iyi çıkması bu silanın, PHBV polimer yapısı için en iyi uyumu gösterdiğini kanıtlamaktadır.

Yapılan çalışmalarda en iyi sonuçlar 60 dakika ultrasonikasyona maruz bırakılmış OTES silanlı numunelerden alınmış ve SEM sonuçlarında görülen 60 dakika ultrasonikle düşen boyutun oksijen geçirgenlik sonuçlarında olumlu etkiye sahip olduğu görülmüştür.

Santrifüjün üst kısmından elde edilen BN için uygulanan prosedürle hazırlanan numunenin (60-1-KPBN), OTR sonuçlarının olumsuz olmasının sebebi bu partiküllerin aglomerasyonudur. Boyut küçüldükçe partiküllerin birbirine yapışma derecesi artmış ve aglomerasyon kırılmamıştır.

Bölüm 9.2.3'de verilen DMF prosedürü 120 nm BN'ye aglomerasyonu kırmak amacıyla uygulanmış ve bu prosedürün etkisi Yurdakul vd. tarafından yapılan ve Bölüm 8.2.3'de verilen ultrasonik etkisiyle yüzey geliştirme prosedürüyle karşılaştırılmıştır [76]. Buna göre elde edilen sonuçlar diğer prosedürle karşılaştırıldığında oksijen geçirgenliğinde istenilen düşüş elde edilmemiştir. Bu sonuçların ilk aşamada gerçekleştirilen manyetik karıştırmanın diğer prosedürlerde kullanılan 30 dk. ultrasonik kadar yeterli olmaması ve az miktarda kullanılan silan gibi nedenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yurdakul vd.'nin çalışmasında aglomerasyonu kırmak amacıyla mikroişlemci kullanılmıştır. Ancak bu çalışmada yapılan prosedürde kullanılan ultrasonik prob aglomerasyonun kırılması için yeterli olmamıştır [102].

## 10.9 Oksijen Geçirgenlik Sonuçlarının Modellenmesi

Gaz geçirgenlik sonuçlarının modellenmesinde hacim fraksiyonu ve uzunluk oranı (aspect ratio,  $\alpha$ ) kullanılan değişkenlerdir. Hazırlanan kompozit numuneler için bulunan bu değerler Bölüm 10.7'de verilmiştir.

### 10.9.1 Nielsen Modeli

Modele ait denklem (10.10) numaralı denklemdir [70]:

$$R_p = \frac{1 - \phi}{1 + \left(\frac{\alpha}{2}\right)\phi} \quad (10.10)$$

$R_p$ = Relatif geçirgenlik=  $P/P_0$

$P_0$ = Saf PHBV'ye ait oksijen geçirgenlik değerleri (cc. mm/m<sup>2</sup> gün atm)

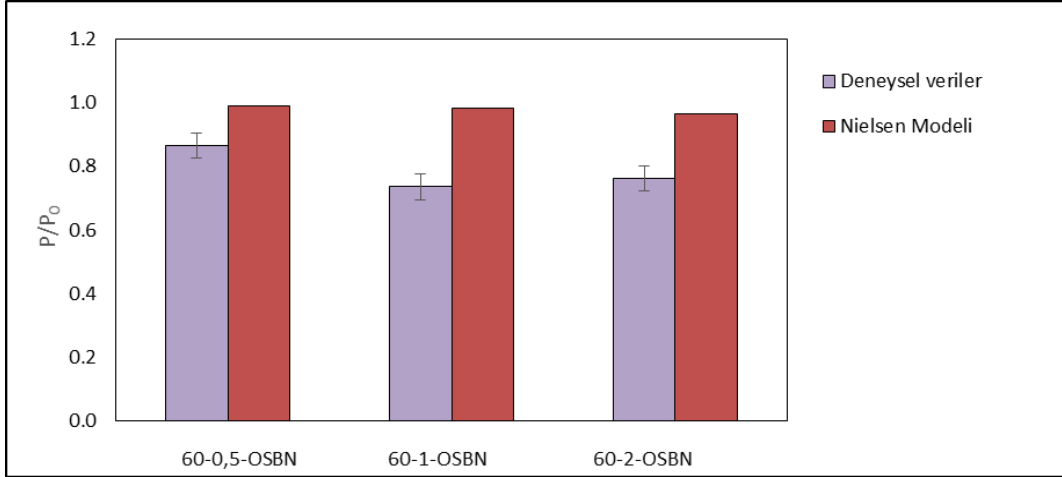
$P$ = Kompozit numunenin oksijen geçirgenlik değeri (cc. mm/m<sup>2</sup> gün atm)

$\phi$ = Hacim fraksiyonu

$\alpha$ = Uzunluk oranı( aspect ratio,  $\alpha$ ) [70]

Çizelge 10. 25 Nielsen modeli sonuçları

Numune adı	$R_p=P/P_0$ DENEYSEL	$R_p=P/P_0$ MODEL	Hata oranı (%)
60-0,5-OSBN	0,8661	0,9916	14,4816
60-1-OSBN	0,7358	0,9832	33,6378
60-2-OSBN	0,7629	0,9668	26,7256



Şekil 10. 38 Deneysel veriler ve Nielsen modeli ile elde edilen  $R_p$  değerlerinin karşılaştırması

Nielsen modeli düzenli dizilime sahip şerit şeklindeki dolgu maddeleri için kullanılan bir modeldir. Bu çalışmada disk benzeri şekle sahip olan BN'nin rastgele dizilimi olduğu için model sonuçları deneysel sonuçlara uymamıştır.

### 10.9.2 Bharadwaj Modeli

Modele ait denklemler aşağıdaki gibidir:

$$R_p = \frac{1 - \phi}{1 + \frac{\alpha\phi}{3} \left(S + \frac{1}{2}\right)} \quad (10.11)$$

$$S = (3\cos^2\theta - 1)/2 \quad (10.12)$$

$R_p$ = Relatif geçirgenlik=  $P/P_0$

$P_0$ = Saf PHBV'ye ait oksijen geçirgenlik değerleri (cc. mm/m<sup>2</sup> gün atm)

$P$ = Kompozit numunenin oksijen geçirgenlik değeri (cc. mm/m<sup>2</sup> gün atm)

$\phi$ = Hacim fraksiyonu

$\alpha$ = Uzunluk oranı ( Çap/Kalınlık)

$\theta$ = Geçen maddenin akışı ile yüzey normali arasındaki açı [70]

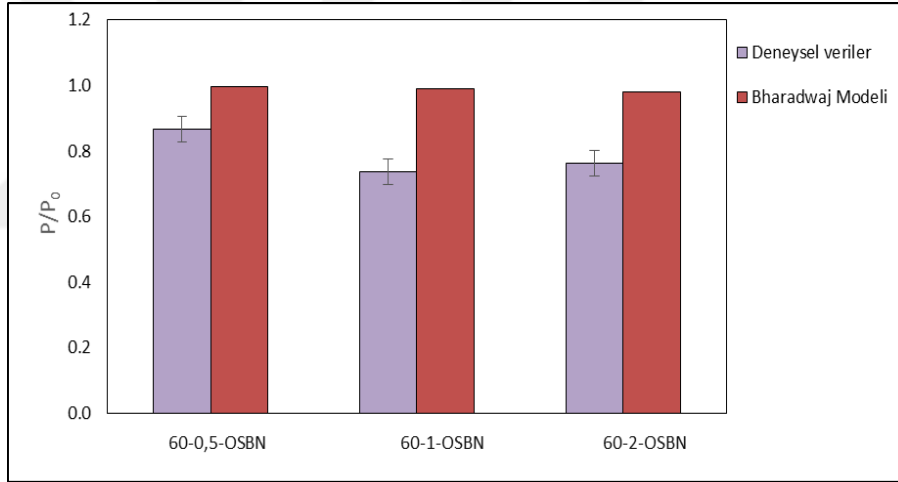


Partiküller matrisin içerisinde dağınık olarak dizilmişse  $S=0$  alınır. Bu durumda formül aşağıdaki şekilde ifade edilir[69]:

$$R_p = \frac{1 - \phi}{1 + \frac{\alpha\phi}{6}} \quad (10.13)$$

Çizelge 10. 26 Bharadwaj modeli sonuçları

Numune adı	$R_p=P/P_0$ DENEYSEL	$R_p=P/P_0$ MODEL	Hata oranı (%)
60-0,5-OSBN	0,8661	0,9954	14,9137
60-1-OSBN	0,7358	0,9907	34,6467
60-2-OSBN	0,7629	0,9814	28,6404



Şekil 10. 39 Deneysel veriler ve Bharadwaj modeli ile elde edilen  $R_p$  değerlerinin karşılaştırması

### 10.9.3 Cussler Modeli

Cussler modeline ait formüller partiküllerin polimer matrisinin için dizilimine göre farklı şekillerde ifade edilmiştir. Buna göre partiküller düzenli olarak dizilmişse;

$$R_p = \frac{1 - \phi}{1 + \left(\frac{\alpha\phi}{2}\right)^2} \quad (10.14)$$

Partiküller rastgele olarak dizilmişse;

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

(10.15)

Formülleri ile hesaplama yapılır.

$R_p$ = Relatif geçirgenlik=  $P/P_0$

$P_0$ = Saf PHBV'ye ait oksijen geçirgenlik değerleri (cc. mm/m<sup>2</sup> gün atm)

$P$ = Kompozit numunenin oksijen geçirgenlik değeri (cc. mm/m<sup>2</sup> gün atm)

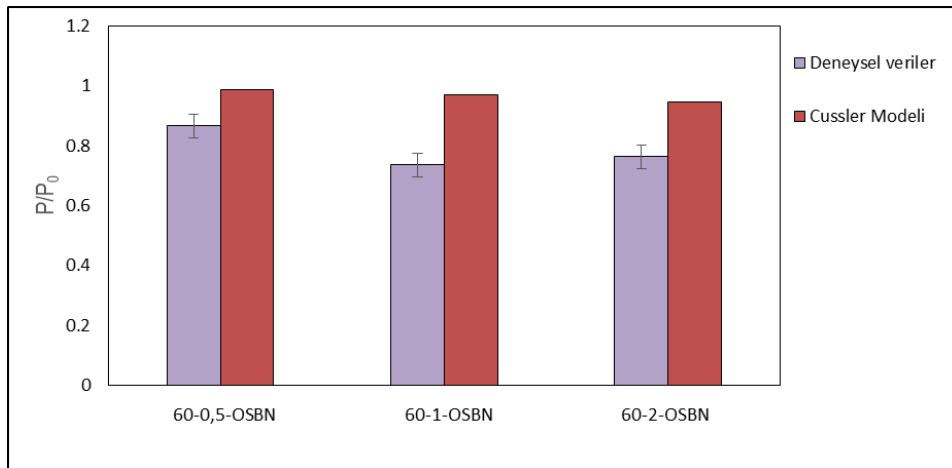
$\phi$ = Hacim fraksiyonu

$\alpha$ = Uzunluk oranı ( Çap/Kalınlık)[70]

Yapılan çalışmada BN partikülleri matris içinde rastgele olarak sıralanmış olduğundan model hesaplamalarında rastgele dizilime ait ikinci formül kullanılmıştır.

Çizelge 10. 27 Cussler modeli sonuçları

Numune adı	$R_p=P/P_0$ DENEYSEL	$R_p=P/P_0$ MODEL	Hata oranı (%)
60-0,5-OSBN	0,8661	0,9860	13,8349
60-1-OSBN	0,7358	0,9722	32,1302
60-2-OSBN	0,7629	0,9451	23,8752



Şekil 10. 40 Deneysel veriler ve Cussler modeli ile elde edilen  $R_p$  değerlerinin karşılaştırması

#### 10.9.4 Lape Modeli

Lape vd. tarafından bulunan model denkleminin aşağıdaki gibidir [71]:

$$R_p = \frac{1 - \phi}{\left(1 + \frac{2\alpha\phi}{3}\right)^2} \quad (10.16)$$

$R_p$  = Relatif geçirgenlik =  $P/P_0$

$P_0$  = Saf PHBV'ye ait oksijen geçirgenlik değeri (cc. mm/m<sup>2</sup> gün atm)

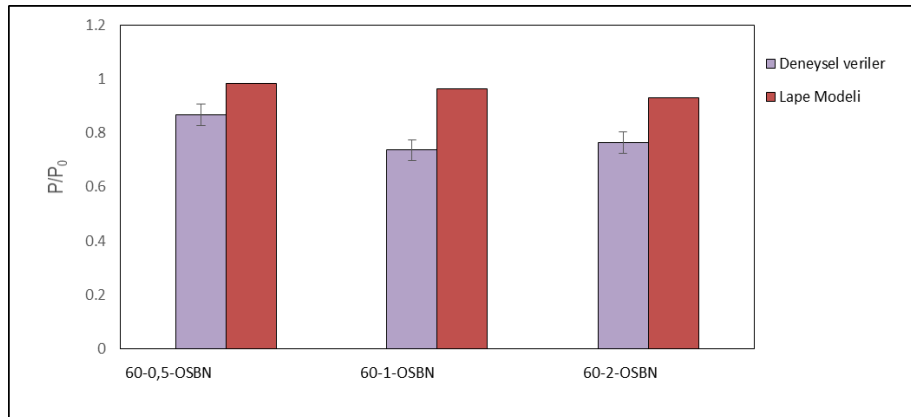
$P$  = Kompozit numunenin oksijen geçirgenlik değeri (cc. mm/m<sup>2</sup> gün atm)

$\phi$  = Hacim fraksiyonu

$\alpha$  = Uzunluk oranı (Çap/Kalınlık) [71]

Çizelge 10. 28 Lape modeli sonuçları

Numune adı	$R_p=P/P_0$ DENEYSEL	$R_p=P/P_0$ MODEL	Hata oranı (%)
60-0,5-OSBN	0,8661	0,9823	13,4094
60-1-OSBN	0,7358	0,9650	31,1513
60-2-OSBN	0,7629	0,9313	22,0724



Şekil 10. 41 DeneySEL veriler ve Lape modeli ile elde edilen  $R_p$  değerlerinin karşılaştırması

### 10.9.5 Gusev-Lusti Modeli

Gusev-Lusti vd. tarafından oluşturulan modele ait denklik aşağıdaki şekilde verilmiştir [69]:

$$R_p = (1 - \phi) / \exp\left[\left(\frac{\alpha\phi}{3,47}\right)^{0,71}\right] \quad (10.17)$$

$R_p$ = Relatif geçirgenlik=  $P/P_0$

$P_0$ = Saf PHBV'ye ait oksijen geçirgenlik değerleri (cc. mm/m<sup>2</sup> gün atm)

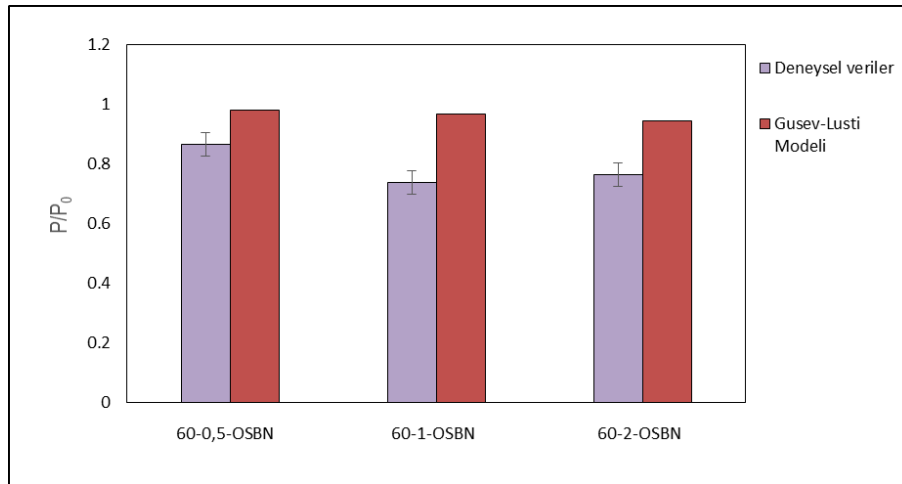
$P$ = Kompozit numunenin oksijen geçirgenlik değeri (cc. mm/m<sup>2</sup> gün atm)

$\phi$ = Hacim fraksiyonu

$\alpha$ = Uzunluk oranı ( Çap/Kalınlık) [70]

Çizelge 10. 29 Gusev-Lusti modeli sonuçları

Numune adı	$R_p=P/P_0$ DENEYSEL	$R_p=P/P_0$ MODEL	Hata oranı (%)
60-0,5-OSBN	0,8661	0,9802	13,1691
60-1-OSBN	0,7358	0,9669	31,4042
60-2-OSBN	0,7629	0,9442	23,7663



Şekil 10. 42 Deneysel veriler ve Gusev-Lusti modeli ile elde edilen  $R_p$  değerlerinin karşılaştırması

### 10.9.6 Fredrickson-Bicerano Modeli

Modele ait denklem aşağıdaki şekilde verilmiştir [70]:

$$R_p = \frac{1 - \phi}{4 \times \left[ \frac{1 + x + 0,1245x^2}{2 + x} \right]^2} \quad (10.18)$$

$$x = \frac{\pi \alpha \phi}{2 \ln\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \quad (10.19)$$

$R_p$ = Relatif geçirgenlik=  $P/P_0$

$P_0$ = Saf PHBV'ye ait oksijen geçirgenlik değerleri (cc. mm/m<sup>2</sup> gün atm)

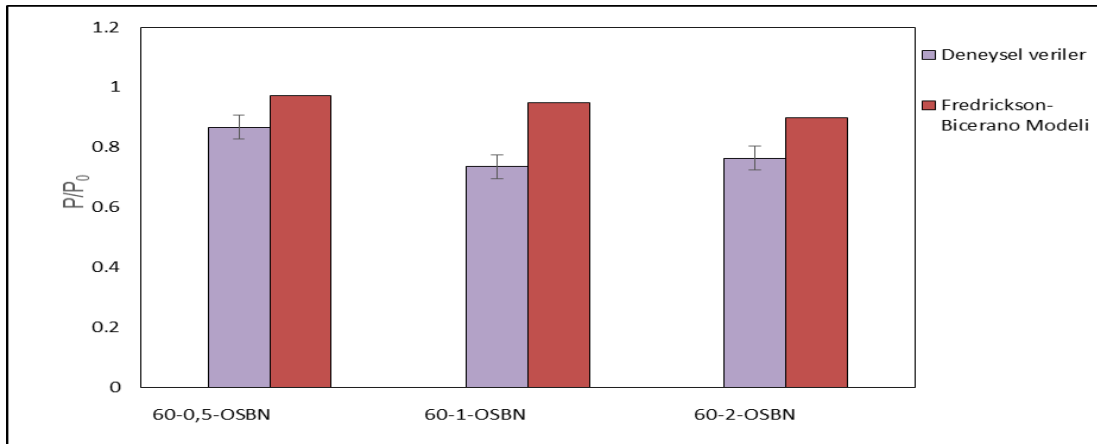
$P$ = Kompozit numunenin oksijen geçirgenlik değeri (cc. mm/m<sup>2</sup> gün atm)

$\phi$ = Hacim fraksiyonu

$\alpha$ = Uzunluk oranı (Çap/Kalınlık) [70]

Çizelge 10. 30 Fredrickson-Bicerano modeli sonuçları

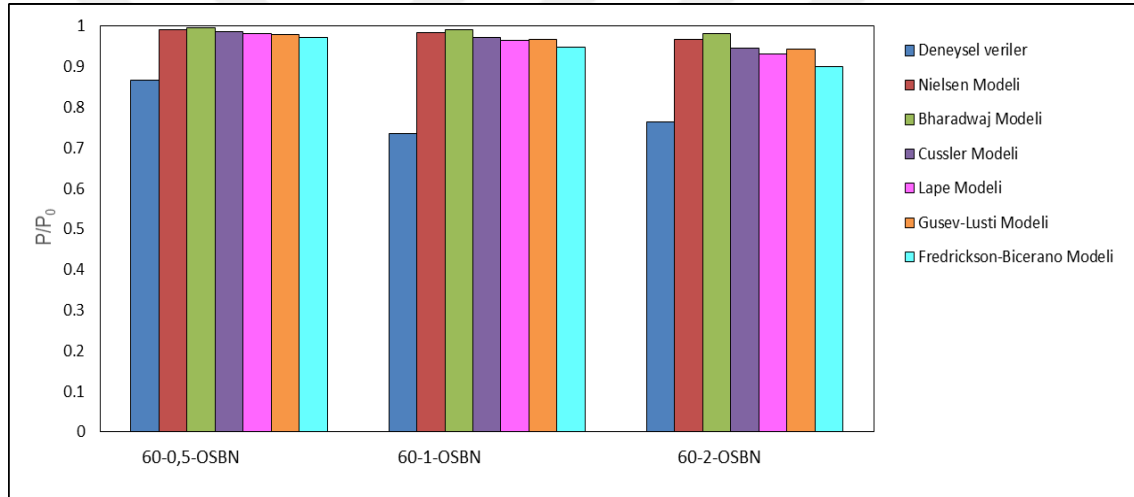
Numune adı	$R_p=P/P_0$ DENEYSEL	$R_p=P/P_0$ MODEL	Hata oranı(%)
60-0,5-OSBN	0,8661	0,9732	12,3534
60-1-OSBN	0,7358	0,9475	28,7758
60-2-OSBN	0,7629	0,8993	17,8844



Şekil 10. 43 Deneysel veriler ve Fredrickson-Bicerano modeli ile elde edilen  $R_p$  değerlerinin karşılaştırması

Model denklemleri kullanılarak elde edilen geçirgenlik sonuçlarına bakıldığında, deneysel olarak bulunan oksijen geçirgenlik değerleri tüm modellere göre düşüktür. Bunun anlamı, oksijen geçirgenlikte modellere göre daha iyi sonuç alınmıştır.

Şekil 10.43’de uygulanan tüm modellerin deneysel veriler ile karşılaştırması verilmiştir. Buna göre deneysel verilere en yakın sonuçların elde edildiği model Fredrickson-Bicerano modelidir. Bu modelin Cussler, Nielsen, Bharadwaj gibi modellere göre daha yakın sonuç vermesinde, Fredrickson-Bicerano modelinin disk şeklindeki partiküllerin kullanıldığı numunelere göre tasarlanmış olması, diğer modellerin ise şerit şeklindeki partiküllerin kullanıldığı numuneler için tasarlanmış olmasının etkili olduğu düşünülmektedir. Yapılan bu çalışmada kullanılan partiküllerin şekli disk benzeridir. Bu nedenle sonuçlar bu modele daha yakın bulunmuştur.



Şekil 10. 44 Deneysel veriler ve tüm modeller ile elde edilen  $R_p$  değerlerinin karşılaştırması

### TARTIŞMA ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında çevre dostu biyolojik olarak bozunabilen bir biyopolimer türü olan Poli(3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat) (PHBV) ve nano boyutta hegzagonal bor nitrür (BN) ekstrüzyon yöntemi ile kompozit haline getirilmiştir. Ekstrüzyon aşamasından önce BN'ye ultrasonikasyon ve silan bağlama ajanı ile yüzey modifikasyonu işlemleri uygulanmıştır. Bu işlemler sonucunda elde edilen silanlı BN, ekstrüderde PHBV ile birleştirilerek ağırlıkça %0,5, %1 , %2 ve %3 bileşiminde BN içeren kompozitler haline getirilmiştir ve granül halindeki kompozit numuneler preslenerek film haline getirilmiştir. Aynı zamanda %1 silansız BN içerikli kompozit numune de hazırlanmış ve hem BN miktarının hem de yüzey modifikasyonun kompozit özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir.

SEM sonuçlarında ultrasonikasyona maruz bırakılmış BN'nin boyutunda bir miktar küçülme görülmüştür. Hazırlanan prosedür santrifüj tüpünün altında kalan BN ile yapılmıştır. Santrifüjün üst kısmı alınıp kurutulduğunda ise daha küçük boyutta partiküller elde edilmiştir. Ancak SEM görüntüleri boyut küçük olmasına karşın bu toz numunede yüksek aglomerasyon oluştuğunu göstermektedir.

Oksijen geçirgenlik analizi sonuçlarında 60-1-OSBN numunesinde %26,42'lik maksimum düşüş elde edildiği görülmektedir. Oksijen geçirgenlik hızı değerleri %1 silanlı BN içeriğine kadar düşmüş ancak %2 silanlı BN içeriğinde yükselmiştir. 60-2-OSBN numunesinde %23,7 düşüş elde edilmiştir. %1 silansız BN içerikli kompozitin OP düşüş değerinin ise %15,84 olduğu bulunmuştur. Bu durum yapıya silanla yapılan yüzey

modifikasyonunun oksijen geçirgenliğini düşürmede olumlu bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Oksijen geçirgenlik analizi sonuçları, ultrasonikasyon ve yüzey modifikasyonu işlemlerinin uygulanan BN'nin kompozitin oksijen geçirgenliğini düşürmekte başarılı olduğunu göstermektedir.

Oksijen geçirgenliğindeki düşüş %1 bileşimden sonra artmıştır. Bu durum fazla miktarda konulan dolgu maddesinin belli bir seviyeden sonra olumsuz etki yarattığını göstermektedir. Bunun nedeninin partikül sayısı arttıkça birbirlerine yakınlaşmaları ve bunun sonucunda meydana gelen aglomerasyon olabileceği düşünülmektedir. Bunun çözümü var olan prosedüre farklı uygulamalar eklenerek tozun matris içerisindeki dispersitesinin artırılması olabilir.

Mekanik analiz sonuçlarına bakıldığında en yüksek Young modülü değeri 3144,27; çekme gerilimi değeri 38,87; maksimum kuvvet değeri 421,67 %2 silanlı BN içerikli kompozitte elde edilmiştir. PHBV'nin ise bu değerler sırasıyla 2917,13; 37,16 ve 406,03'tür. XRD, DSC ve XRD sonuçlarında en yüksek kristalinite 60-2-OSBN kompozitinde bulunmuştur. Dolayısıyla mekanik analiz sonuçları kristalinite ile uyum içerisindedir. Kompozitlerin mekanik özelliği PHBV'ye göre bir miktar artmıştır. Yapıya eklenen BN ile birlikte kompozitler daha dayanıklı, sağlam hale gelmiştir. Ancak kopma uzaması değerleri bütün kompozitlerde saf PHBV'den daha düşüktür. Bu elastikliğin düşmesi yani yapının daha rijit hale gelmesi anlamına gelir. Literatürde daha esnek kompozitler üretmek amacıyla plastikleştirici kullanılmıştır. Ancak bu tez çalışmasının hedefi gaz bariyer özelliklerini geliştirmektir. Plastikleştiricinin eklenmesinin oksijen geçirgenliğini yükselttiği yine literatürde yapılan çalışmalarda görülmüştür. Bu nedenle temel amaç olan oksijen geçirgenliği üzerine çalışılmıştır.

XRD sonuçlarında literatürde verilen PHBV'nin temel pikleri  $13,6^{\circ}(020)$ ,  $17,1^{\circ}(110)$ ,  $19,9^{\circ}(021)$ ,  $21,7^{\circ}(101)$ ,  $22,3^{\circ}(111)$ ,  $25,5^{\circ}(121)$ ,  $27,102^{\circ}(040)$ ,  $30,3^{\circ}(002)$  ve BN'nin temel pikleri  $26,801^{\circ}(002)$ ,  $41,691^{\circ}(100)$ ,  $43,911^{\circ}(101)$ ,  $50^{\circ}(102)$  ve  $55,121^{\circ}(004)$  kompozit numunelerde görülmüştür. PHBV yapısının içindeki BN varlığı böylece kanıtlanmıştır. PHBV'ye ait olan (020) pikinin relatif şiddeti 60-2-OSBN numunesine kadar artmıştır. Bu durum BN'nin PHBV'nin kristal özelliklerini etkilediğini göstermektedir. Yine PHBV'ye ait olan (020) ve (110) pik oranları 60-2-OSBN'de maksimum olarak



bulunmuştur. Bu durum önceden de belirtildiği şekilde mekanik analiz sonuçları ile örtüşmektedir. Bor nitrürün yapılan işlem sonucu kristalinitesinin arttığı XRD grafiklerinde görülmektedir. BN'nin en yüksek piki (002)'ye ait kristal boyutu işlem görmemiş BN'de 21,49 nm iken 60-2-OSBN'de 52,01 bulunmuştur. Yaklaşık olarak 2,5 katına çıktığı görülmüştür.

TGA sonuçlarında artan silanlı BN içeriği ile  $T_i$ ,  $T_{%10}$ ,  $T_{%50}$ ,  $T_{maks}$  sıcaklıkları genel olarak artış göstermiştir. BN arttıkça yapıdaki inorganik madde miktarı arttığından kalan katı kalıntı yüzdesi de artmıştır.

FTIR sonuçlarında kullanılan OTES silana ait literatürde verilen  $1053-1114\text{ cm}^{-1}$  ve  $3000-2850\text{ cm}^{-1}$  bölgelerinde pikler görülmüştür. Bu durum kompozitlerdeki silan varlığını göstermektedir. FTIR grafiklerinden kristalinite hesaplanmıştır. Kristalinite %2 silanlı kompozitte maksimum bulunmuştur. %3'de ise düşme gözlenmiştir. Mekanik analiz sonuçlarında da benzer bir durum söz konusudur.

DSC sonuçlarında  $T_m$ 'nin bazı numunelerde değişmediğini bazılarında ise biraz düştüğü saptanmıştır. İlk ısıtmada tekli ve ikili, ikinci ısıtmada ise sadece tekli erime piki vermiştir. DSC'den hesaplanan kristalinite de yine %2'lik kompozitte maksimum çıkmıştır.

Elde edilen sonuçlara bakıldığında en iyi gaz bariyer özelliğine sahip olan kompozit %1 silanlı BN içerikli kompozit olarak bulunmuştur.  $0,97216\text{ cc.mm.m}^{-2}.\text{gün}^{-1}.\text{atm}^{-1}$  gibi oldukça düşük oksijen geçirgenliğine sahip olan bu kompozit paketleme endüstrisinde kullanılabilmek için iyi bir adaydır.

## KAYNAKLAR

---

- [1] Kumar, A. A., Karthick, K., ve Arumugam, K. P., (2011). "Biodegradable polymers and its applications.", *International Journal of Bioscience, Biochemistry and Bioinformatics*, 1(3):173.
- [2] Chakraborty, P., Muthukumarappan, K., ve Gibbons, W. R., (2012). "PHA productivity and yield of *Ralstonia eutropha* when intermittently or continuously fed a mixture of short chain fatty acids.", *BioMed Research International*, 2012:1-8
- [3] Osswald, T. A., Sharma, S. K., Mudhoo A., ve Clark, J. H., (2011). *A handbook of applied biopolymer technology: synthesis, degradation and applications*, 12, Royal Society of Chemistry, Londra
- [4] Hua, L., Zadorecki, P., ve Flodin, P., (1987). "Cellulose fiber-polyester composites with reduced water sensitivity (1)—chemical treatment and mechanical properties.", *Polymer composites*, 8(3): 199-202.
- [5] Gross, R. A., ve Kalra, B., (2002). "Biodegradable polymers for the environment.", *Science*, 297(5582): 803-807.
- [6] Jamshidian, M., Tehrany, E. A., Imran, M., Jacquot, M., ve Desobry, S., (2010). "Poly-Lactic Acid: production, applications, nanocomposites, and release studies.", *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 9(5): 552-571
- [7] Woodruff, M. A., ve Hutmacher, D. W., (2010). "The return of a forgotten polymer—polycaprolactone in the 21st century.", *Progress in Polymer Science*, 35(10): 1217-1256.
- [8] Calabia, B. P., Ninomiya, F., Yagi, H., Oishi, A., Taguchi, K., Kunioka, M., ve Funabashi, M., (2013). "Biodegradable poly (butylene succinate) composites reinforced by cotton fiber with silane coupling agent.", *Polymers*, 5(1): 128-141
- [9] Chamy R., ve Rosenkranz F., (2013). *Biodegradation-life of science*, InTech, Rijeka

- [10] Avérous, L., ve Pollet, E., (2012). Environmental Silicate Nano-Biocomposites, Springer, Londra.
- [11] Onar N., (2005). "Usage of biopolymers in medical applications", <http://www.ft.vslib.cz/indoczech-conference/conference-proceedings/10> Šubat 2017
- [12] Pacheco-Torgal, F., Ivanov, V., Karak, N., ve Jonkers, H., (2016). Biopolymers and Biotech Admixtures for Eco-Efficient Construction Materials ,1<sup>st</sup> Edition, Woodhead Publishing, Cambridge
- [13] Kalia, S., ve Avérous, L., (2011). Biopolymers: biomedical and environmental applications, John Wiley & Sons, New York
- [14] Van de Velde, K., ve Kiekens, P., (2002). "Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications.", Polymer testing, 21(4): 433-442.
- [15] Mohanty, A. K., Misra, M., ve Hinrichsen, G., (2000). "Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview.", Macromolecular materials and Engineering, 276(1): 1-24.
- [16] Lörcks, J., (1998). "Properties and applications of compostable starch-based plastic material.", Polymer Degradation and Stability, 59(1): 245-249.
- [17] Bugnicourt, E., Cinelli, P., Lazzeri, A., ve Alvarez, V. A. (2014). "Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging.", Express Polymer Letters, 8(11): 791-808
- [18] Chen, G. G. Q., (2009). Plastics from bacteria: natural functions and applications, Springer Science & Business Media.,Berlin
- [19] Plackett, D. (Ed.), (2011). Biopolymers: new materials for sustainable films and coatings, John Wiley & Sons, New York.
- [20] Steinbüchel A., (2002). Biopolymers Online, John Wiley & Sons, Canada
- [21] Tan, G. Y. A., Chen, C. L., Li, L., Ge, L., Wang, L., Razaad, I. M. N., ve Wang, J. Y., (2014). "Start a research on biopolymer polyhydroxyalkanoate (PHA): a review." Polymers, 6(3): 706-754.
- [22] Sudesh, K., Abe, H., ve Doi, Y., (2000). "Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters.", Progress in polymer science, 25(10): 1503-1555.
- [23] Laycock B., Halley P., Pratt S., Werker A., ve Lant P., (2013). "The chemomechanical properties of microbial polyhydroxyalkanoates.", Progress in Polymer Science, 38: 536–583
- [24] Steinbüchel, A., ve Lütke-Eversloh, T., (2003). "Metabolic engineering and pathway construction for biotechnological production of relevant polyhydroxyalkanoates in microorganisms.", Biochemical Engineering Journal, 16(2): 81-96.

- [25] Khanna, S., ve Srivastava, A. K., (2005). "Recent advances in microbial polyhydroxyalkanoates.", *Process Biochemistry*, 40(2): 607-619.
- [26] Bonartsev, A. P., Myshkina, V. L., Nikolaeva, D. A., Furina, E. K., Makhina, T. A., Livshits, V. A., ve Bonartseva, G. A., (2007). "Biosynthesis, biodegradation, and application of poly (3-hydroxybutyrate) and its copolymers-natural polyesters produced by diazotrophic bacteria.", *Communicating Current Research and Educational Topics and Trends in Applied Microbiology*, 1: 295-307.
- [27] Bucci, D. Z., Tavares, L. B. B., ve Sell, I., (2005). "PHB packaging for the storage of food products.", *Polymer testing*, 24(5): 564-571.
- [28] Hankermeyer, C. R., ve Tjeerdema, R. S. (1999). "Polyhydroxybutyrate: plastic made and degraded by microorganisms.", In *Reviews of environmental contamination and toxicology*, Springer New York, 159:1-24
- [29] Erceg, M., Kovačić, T. ve Klarić, I., (2009). "Poly (3-hydroxybutyrate) nanocomposites: Isothermal degradation and kinetic analysis.", *Thermochimica Acta*, 485(1): 26-32.
- [30] Abe, A., Dusek, K., ve Kobayashi, S., (2010). *Biopolymers: lignin, proteins, bioactive nanocomposites*, Springer Science & Business Media, New York
- [31] Pich, A., Schiemenz, N., Corten, C., ve Adler, H. J. P. (2006). "Preparation of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)(PHBV) particles in O/W emulsion.", *Polymer*, 47(6): 1912-1920.
- [32] Choi, H. J., Kim, J., ve Jhon, M. S., (1999). "Viscoelastic characterization of biodegradable poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate).", *Polymer*, 40(14): 4135-4138.
- [33] Avella, M., Martuscelli, E., ve Raimo, M., (2000). "Review Properties of blends and composites based on poly (3-hydroxy) butyrate (PHB) and poly (3-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate)(PHBV) copolymers.", *Journal of Materials Science*, 35(3): 523-545.
- [34] Modi S. J., (2010). *Assessing the feasibility of poly-(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) and poly-(lactic acid) for potential food packaging applications*, Doktora Tezi, Ohio State University, Columbus.
- [35] Winey, K. I., ve Vaia, R. A., (2007). "Polymer nanocomposites.", *MRS bulletin*, 32(04): 314-322.
- [36] Potts, J. R., Dreyer, D. R., Bielawski, C. W., ve Ruoff, R. S. (2011). "Graphene-based polymer nanocomposites.", *Polymer*, 52(1): 5-25.
- [37] Thostenson, E. T., Li, C., ve Chou, T. W., (2005). "Nanocomposites in context.", *Composites Science and Technology*, 65(3): 491-516.
- [38] John, M. J., ve Thomas, S., (2008). "Biofibres and biocomposites.", *Carbohydrate polymers*, 71(3): 343-364.
- [39] Mohanty, A. K., Misra, M., ve Drzal, L. T., (2002). "Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world.", *Journal of Polymers and the Environment*, 10(1-2): 19-26.

- [40] Thomas S., Joseph K., Malhotra S.K., Goda K. ve Sreekala M.S., (2013). *Polymer Composites*, John Wiley & Sons, Incorporated
- [41] Park, S. B., Lih, E., Park, K. S., Joung, Y. K., ve Han, D. K., (2016). "Biopolymer-based functional composites for medical applications.", *Progress in Polymer Science*.
- [42] Sadasivuni K.K., Cabibihan J.J, Ponnamma D., Al-Maadeed M.A., ve Kim J., (2016). *Biopolymer Composites in Electronics*, 1<sup>st</sup> edition, Qatar
- [43] Tang, X. Z., Kumar, P., Alavi, S., ve Sandeep, K. P., (2012). "Recent advances in biopolymers and biopolymer-based nanocomposites for food packaging materials.", *Critical reviews in food science and nutrition*, 52(5): 426-442
- [44] Silvestre, C., Duraccio, D., ve Cimmino, S., (2011). "Food packaging based on polymer nanomaterials.", *Progress in Polymer Science*, 36(12): 1766-1782
- [45] Zhigadlo, N. D., (2014)., "Crystal growth of hexagonal boron nitride (hBN) from Mg–B–N solvent system under high pressure.", *Journal of Crystal Growth*, 402: 308-311.
- [46] Li, G., & O'Brien, W. Boron Nitride. [http://www3.nd.edu/~diena/ee87024/report1st\\_guowang\\_bill.pdf](http://www3.nd.edu/~diena/ee87024/report1st_guowang_bill.pdf), 9 Ocak 2017
- [47] Shen, H., Guo, J., Wang, H., Zhao, N., ve Xu, J., (2015). "Bioinspired modification of h-BN for high thermal conductive composite films with aligned structure.", *ACS applied materials & interfaces*, 7(10): 5701-5708.
- [48] Han, W. Q., (2008). "Anisotropic Hexagonal Boron Nitride Nanomaterials-Synthesis and Applications."
- [49] Zedlitz, R., Heintze, M., ve Schubert, M. B., (1996). "Properties of amorphous boron nitride thin films.", *Journal of non-crystalline solids*, 198: 403-406.
- [50] Wikipedia. "Boron Nitride." : [http://en.wikipedia.org/wiki/Boron\\_nitride](http://en.wikipedia.org/wiki/Boron_nitride), 5 Şubat 2017
- [51] Solozhenko, V. L. Y., Petrusha, I. A., ve Svirid, A. A., (1996). "Thermal phase stability of rhombohedral boron nitride.", *High Pressure Research*, 15(2): 95-103.
- [52] Oku, T., (2010). "Atomic structures and properties of boron nitride nanomaterials.", *Microscopy: science, technology, applications and education*, 3:1630-1641.
- [53] Chen, L., Xu, H. F., He, S. J., Du, Y. H., Yu, N. J., Du, X. Z., ve Nazarenko, S. (2017). "Thermal Conductivity Performance of Polypropylene Composites Filled with Polydopamine-Functionalized Hexagonal Boron Nitride.", *PloS one*, 12(1): e0170523.
- [54] Fiume, M. M., Bergfeld, W. F., Belsito, D. V., Hill, R. A., Klaassen, C. D., Liebler, D. C., ve Andersen, F. A., (2015). "Safety Assessment of Boron Nitride as Used in Cosmetics.", *International journal of toxicology*, 34(3): 53S-60S.

- [55] Kutz, M., (2011). Applied plastics engineering handbook: processing and materials, William Andrew, 1st edition, New York
- [56] Harper, C. A., (2006). Handbook of plastic processes, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ
- [57] Siracusa, V., (2012). "Food packaging permeability behaviour: a report.", International Journal of Polymer Science, 2012: 1-11
- [58] Kofinas, P., Cohen, R. E., ve Halasa, A. F., (1994). "Gas permeability of polyethylene/poly (ethylene-propylene) semicrystalline diblock copolymers.", Polymer, 35(6): 1229-1235.
- [59] Huglin, M. B., ve Zakaria, M. B., (1983). "Comments on expressing the permeability of polymers to gases.", Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 117(1): 1-13.
- [60] Osman, M. A., Mittal, V., Morbidelli, M., ve Suter, U. W., (2003). "Polyurethane adhesive nanocomposites as gas permeation barrier.", Macromolecules, 36(26): 9851-9858.
- [61] Pradhan, G. C., Behera, L., ve Swain, S. K., (2014). "Effects of boron nitride nanopowder on thermal, chemical and gas barrier properties of starch." Chinese Journal of Polymer Science, 32(10): 1311-1318.
- [62] Kisku, S. K., ve Swain, S. K., (2012). "Synthesis and characterization of chitosan/boron nitride composites.", Journal of the American Ceramic Society, 95(9): 2753-2757.
- [63] 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.
- [64] Kwon, O. S., Lee, D., Lee, S. P., Kang, Y. G., Kim, N. C., ve Song, S. H., (2016). "Enhancing the mechanical and thermal properties of boron nitride nanoplatelets/elastomer nanocomposites by latex mixing.", RSC Advances, 6(65): 59970-59975.
- [65] Crétois, R., Follain, N., Dargent, E., Soulestin, J., Bourbigot, S., Marais, S., ve Lebrun, L., (2014). "Microstructure and barrier properties of PHBV/organoclays bionanocomposites.", Journal of Membrane Science, 467: 56-66.
- [66] Corrêa, M. C. S., Branciforti, M. C., Pollet, E., Agnelli, J. A. M., Nascente, P. A. P., ve Avérous, L., (2012). "Elaboration and characterization of nano-biocomposites based on plasticized poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) with organo-modified montmorillonite.", Journal of Polymers and the Environment, 20(2): 283-290.
- [67] Meriçer, Ç., Minelli, M., De Angelis, M. G., Baschetti, M. G., Stancampiano, A., Laurita, R., ve Lindström, T., (2016). "Atmospheric plasma assisted PLA/microfibrillated cellulose (MFC) multilayer biocomposite for sustainable barrier application.", Industrial Crops and Products, 93: 235-243.

- [68] Ren, P. G., Liu, X. H., Ren, F., Zhong, G. J., Ji, X., ve Xu, L., (2017). "Biodegradable graphene oxide nanosheets/poly-(butylene adipate-co-terephthalate) nanocomposite film with enhanced gas and water vapor barrier properties.", *Polymer Testing*, 58: 173-180.
- [69] Valavala, P. K., ve Odegard, G. M., (2005). "Modeling techniques for determination of mechanical properties of polymer nanocomposites.", *Rev. Adv. Mater. Sci*, 9: 34-44.
- [70] Sun, L., Boo, W. J., Clearfield, A., Sue, H. J., ve Pham, H. Q., (2008). "Barrier properties of model epoxy nanocomposites.", *Journal of Membrane Science*, 318(1): 129-136.
- [71] Martinez-Hermosilla, G. A., Mesic, B. B., ve Bronlund, J. E. (2015). "A review of thermoplastic composites vapour permeability models: applicability for barrier dispersion coatings.", *Packaging Technology and Science*, 28(7): 565-578.
- [72] Hu, H., Onyebueke, L., ve Abatan, A., (2010). "Characterizing and modeling mechanical properties of nanocomposites-review and evaluation.", *Journal of minerals and materials characterization and engineering*, 9(04): 275.
- [73] Coleman, J. N., Khan, U., Blau, W. J., ve Gun'ko, Y. K., (2006). "Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites", *Carbon*, 44(9): 1624-1652.
- [74] Dong, Y., ve Bhattacharyya, D., (2010). "A simple micromechanical approach to predict mechanical behaviour of polypropylene/organoclay nanocomposites based on representative volume element (RVE).", *Computational Materials Science*, 49(1): 1-8.
- [75] Akovali, G., (2012). *The Interfacial Interactions in Polymeric Composites*, 1<sup>st</sup> edition, Springer Science & Business Media, Netherlands
- [76] Kizilkaya, C., Mülazim, Y., Vezir Kahraman, M., Kayaman Apohan, N., ve Güngör, A., (2012). "Synthesis and characterization of polyimide/hexagonal boron nitride composite.", *Journal of Applied Polymer Science*, 124(1): 706-712.
- [77] Zhao, C. B., Xu, S. C., Qin, Y. F., Su, L., ve Yang, X. J., (2014). "Thermal conductivity cyanate ester resin composites filled with boron nitride.", In *Advanced Materials Research*, 893: 259-662
- [78] Gu, J., Zhang, Q., Dang, J., ve Xie, C. (2012). "Thermal conductivity epoxy resin composites filled with boron nitride.", *Polymers for Advanced Technologies*, 23(6): 1025-1028.
- [79] Andonovic, B., Temkov, M., Ademi, A., Petrovski, A., Grozdanov, A., Paunović, P., ve Dimitrov, A., (2014). "Laue functions model vs Scherrer equation in determination of graphene layers number on the ground of XRD data.", *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 49(6): 545-550.
- [80] Luo, S., Cao, J., ve McDonald, A. G., (2016). "Interfacial Improvements in a Green Biopolymer Alloy of Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and

- Lignin via in Situ Reactive Extrusion.”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(6): 3465-3476.
- [81] Yu, H., Sun, B., Zhang, D., Chen, G., Yang, X., ve Yao, J., (2014). “Reinforcement of biodegradable poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) with cellulose nanocrystal/silver nanohybrids as bifunctional nanofillers.”, *Journal of Materials Chemistry B*, 2(48): 8479-8489.
- [82] Huang, W., Wang, Y., Ren, L., Du, C., ve Shi, X., (2009). “A novel PHBV/HA microsphere releasing system loaded with alendronate.”, *Materials Science and Engineering: C*, 29(7): 2221-2225.
- [83] 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.
- [84] Gonçalves, S. P. C., ve Martins-Franchetti, S. M. (2013). “Respirometric evaluation of the biodegradability of films of PE/PHBV blends.”, *International Journal of Material Science*, 3(2):54-60
- [85] Sato, H., Murakami, R., Padermshoke, A., Hirose, F., Senda, K., Noda, I., ve Ozaki, Y., (2004). “Infrared Spectroscopy Studies of CH-- O Hydrogen Bondings and Thermal Behavior of Biodegradable Poly (hydroxyalkanoate).”, *Macromolecules*, 37(19): 7203-7213.
- [86] Suthar, V., Pratap, A., ve Raval, H., (2000). “Studies on poly (hydroxy alkanoates)/(ethylcellulose) blends.”, *Bulletin of Materials Science*, 23(3): 215-219.
- [87] Haris, P. I., ve Chapman, D., (1998). *New biomedical materials: basic and applied studies*, IOS Press, California
- [88] Ansaloni, L. M. S., ve de Sousa, E. M. B., (2013). “Boron Nitride Nanostructured: Synthesis, Characterization and Potential Use in Cosmetics. *Materials Sciences and Applications*”, 4(1): 22.
- [89] Gocman, K., Kałdoński, T., Mróz, W., Burdyńska, S., ve Prokopiuk, A., (2011). “Structural and mechanical properties of boron nitride thin films deposited on steel substrates by pulsed laser deposition.” *Journal of KONES*, 18: 149-156.
- [90] Soliveri, G., Pifferi, V., Annunziata, R., Rimoldi, L., Aina, V., Cerrato, G., ve Meroni, D., (2015). “Alkylsilane–SiO<sub>2</sub> Hybrids. A Concerted Picture of Temperature Effects in Vapor Phase Functionalization.”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(27): 15390-15400.
- [91] Paul, B., Martens, W. N., ve Frost, R. L. (2011). “Organosilane grafted acid-activated beidellite clay for the removal of non-ionicalachlor and anionic imazaquin.”, *Applied Surface Science*, 257(13): 5552-5558.
- [92] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/440213?lang=en&region=TR> 10 Mart 2017



- [93] Wei, L., McDonald, A. G., ve Stark, N. M., (2015). "Grafting of bacterial polyhydroxybutyrate (PHB) onto cellulose via in situ reactive extrusion with dicumyl peroxide.," *Biomacromolecules*, 16(3): 1040-1049.
- [94] Camargo, F. A., Innocentini-Mei, L. H., Lemes, A. P., Moraes, S. G., ve Durán, N., (2012). "Processing and characterization of composites of poly (3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and lignin from sugar cane bagasse. *Journal of Composite Materials*", 46(4): 417-425.
- [95] Bhardwaj, R., Mohanty, A. K., Drzal, L. T., Pourboghrat, F., ve Misra, M., (2006). "Renewable resource-based green composites from recycled cellulose fiber and poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) bioplastic.," *Biomacromolecules*, 7(6): 2044-2051.
- [96] Qin, L., Li, G., Hou, J., Yu, X., Ding, H., Zhang, Q., ve Qu, X., (2015). "Preparation, characterization, and thermal properties of poly (methyl methacrylate)/boron nitride composites by bulk polymerization.," *Polymer Composites*, 36(9): 1675-1684.
- [97] Sanchez-Garcia, M. D., Gimenez, E., ve 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
- [98] Xiang, H., Li, L., Wang, S., Wang, R., Cheng, Y., Zhou, Z., ve Zhu, M., (2015). "Natural polyphenol tannic acid reinforced poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) composite films with enhanced tensile strength and fracture toughness.," *Polymer Composites*, 36(12): 2303-2308.
- [99] Wattanakul, K., Manuspiya, H., ve Yanumet, N., (2011). "Thermal conductivity and mechanical properties of BN-filled epoxy composite: effects of filler content, mixing conditions and BN agglomerate size.," *Journal of Composite Materials*, 45(19):1967-1980
- [100] Seo, Y. H., ve Kang, C. G., (1995). "The effect of applied pressure on particle-dispersion characteristics and mechanical properties in melt-stirring squeeze-cast SiCp/Al composites.," *Journal of materials processing Technology*, 55(3-4): 370-379.
- [101] Raman, C., ve Meneghetti, P. (2008). "Boron nitride finds new applications in thermoplastic compounds.," *Plastics, Additives and Compounding*, 10(3): 26-31.
- [102] Yurdakul, H., Göncü, Y., Durukan, O., Akay, A., Seyhan, A. T., Ay, N., ve Turan, S., (2012). "Nanoscale characterization of two-dimensional (2D) boron nitride nanosheets (BNNs) produced by microfluidization.," *Ceramics International*, 38(3): 2187-2193.

## ÖZGEÇMİŞ

---

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** :Gülşah KESKİN  
**Doğum Tarihi ve Yeri** :26.10.1993/İstanbul  
**Yabancı Dili** :İngilizce  
**E-posta** :gulsahkeskin9@gmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2015
Lise	Sayısal	Şehremini Anadolu Lisesi	2011

### YAYINLARI

#### Bildiri

1. Fabrication of Renewable Bionanocomposites from Bioplastics and Boron Nitride, International Conference on Engineering Technologies & Applied Sciences ICETAS, 2016
2. The use of boron nitride reinforcements in PHBV:Investigation of oxygen barrier,

thermal and mechanical properties, Symposium K, Bioinspired and biointegrated materials as new frontiers nanomaterials VII, E-MRS Spring meeting 2017, Strasbourg, France.

3. Processing and Characterization of PHBV/BN Composites, Symposium K, Bioinspired and biointegrated materials as new frontiers nanomaterials VII, E-MRS Spring meeting 2017, Strasbourg, France.

### **Proje**

1. TÜBİTAK Uluslararası Araştırma Projesi 215M355 Gaz Bariyer Uygulamaları İçin Grafen Benzeri Bor Nitrür(BN)/ Biyopolimer Nanobiyokompozitleri, 2016-2017
2. Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü, 2016-07-01-YL03 Bariyer Özellikleri İyileştirilmiş Biyonanokompozitlerin Geliştirilmesi