T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GRAFEN OKSİT VE İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT KATKILI BİYOPOLİMER NANOKOMPOZİTLERİN EKSTRÜZYON YÖNTEMİ İLE HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Ahmet ÖZKAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Danışman

Prof. Dr. Hale BERBER

Eş Danışman

Doç. Dr. Sennur DENİZ

Aralık, 2024

Danışmanım Prof. Dr. Hale BERBER ve eş danışmanım Doç. Dr. Sennur DENİZ sorumluluğunda tarafımca hazırlanan “Grafen Oksit Ve İndirgenmiş Grafen Oksit Katkılı Biyopolimer Nanokompozitlerin Ekstrüzyon Yöntemi İle Hazırlanması Ve Karakterizasyonu “ başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Ahmet ÖZKAN

İmza

Babama.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada, bilgi ve tecrübeleriyle bana rehberlik eden, her aşamada desteğini esirgemeyen ve tez sürecinde bana rehberlik eden değerli danışman hocam Prof. Dr. Hale BERBER'e ve eş danışman hocam Doç. Dr. Sennur DENİZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar imkanları ve hammadde destekleri, ekstrüder kullanımı ve analizler konusunda sundukları katkılar için çalıştığım Aerofen firma yönetimine ve değerli çalışma arkadaşlarıma minnettarım. Özellikle bilgi ve tecrübeleriyle bana her zaman destek olan Müge Araz ve Esra Çimen'e ayrı bir teşekkür etmek isterim.

Tez sürecinde moral ve motivasyon anlamında yanımda olan sevgili eşime ve aileme, bu süreçteki destekleri ve özverileri için en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ahmet ÖZKAN

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ **ix**

KISALTMA LİSTESİ **x**

ŞEKİL LİSTESİ **xii**

TABLO LİSTESİ **xiii**

ÖZET **xiv**

ABSTRACT **xvi**

1 GİRİŞ **1**

1.1 Literatür Özeti 1

1.2 Tezin Amacı 3

1.3 Hipotez 3

2 BİYOPOLİMERLER **4**

2.1 Biyopolimerlerin Tanımı ve İçeriği 4

2.2 Biyopolimerlerin Sınıflandırılması 6

2.3 Biyopolimerlerin Kullanım Alanları 8

2.3.1 Tıbbi Uygulamalar 8

2.3.2 Gıda Ambalajları 8

2.3.3 Tarım 10

2.3.4 Tekstil 10

2.3.5 Otomotiv 10

2.4 PLA Biyopolimeri 10

2.4.1 PLA Biyopolimerlerinin Özellikleri 12

2.4.2 PLA'nın Fiziksel ve Termal Özellikleri 12

2.4.3 PLA'nın Kullanım Alanları 12

3 POLİMER BİYONANOKOMPOZİTLER 15

3.1 Polimer Biyonanokompozitlerin Tanımı ve Sınıflandırılması 16

3.2 Polimer Biyonanokompozitlerin Özellikleri 17

3.3 Polimer Biyonanokompozitlerin Kullanım Alanları 18

3.3.1 Otomotiv Endüstrisi 18

3.3.2 Biyomedikal Uygulamalar 18

3.3.3 Enerji Depolama ve Üretimi 18

3.3.4 Ambalaj Endüstrisi 19

3.3.5 Çevresel Uygulamalar 19

3.4 Polimer Biyonanokompozitlere Eklenen Takviye Bileşenleri 19

3.5 Polimer Biyonanokompozitlerin Hazırlama Yöntemleri 20

3.5.1 Eriyik Harmanlama Yöntemi 21

3.5.2 İn Situ Polimerizasyon 22

3.5.3 Çözeltide Karıştırma Yöntemi 22

3.5.4 Sol-Gel Yöntemi 22

3.5.5 Elektrospinning Yöntemi 23

4 POLİMER BİYONANOKOMPOZİTLERDE GRAFEN VE GRAFEN TÜREVLERİ 24

4.1 Grafen 24

4.1.1 Grafenin Elektriksel, Mekanik ve Termal Özellikleri 25

4.2 Grafen Oksit 25

4.2.1 Grafen Oksit Sentez Yöntemleri 26

4.2.2 Grafen Oksitin Özellikleri ve Kullanım Alanları 26

4.3 İndirgenmiş Grafen Oksit 27

4.3.1 İndirgenmiş Grafen Oksitin Özellikleri 27

4.4 Grafen Takviyeli PLA Esaslı Polimer Biyonanokompozitler 28

4.4.1 Grafen Takviyesinin PLA'ya Etkisi 28

4.4.2 Grafen Takviyeli PLA Polimer Biyonanokompozitlerin Uygulama Alanları 28

5 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 30

5.1 Kullanılan Malzemeler 30

5.2 İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO) Üretimi 30

5.3 Ekstrüder ile Polimer Biyonanokompozitlerin Üretimi 31

5.3.1 Üretilen Biyonanokompozitler 33

5.4 Karakterizayon Yöntemleri 35

5.4.1 RAMAN Analizi 35

5.4.2 XRD (X-Ray Difraksiyon) Analizi 35

5.4.3 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi 35

5.4.4 FESEM (Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi 35

5.4.5 FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi) Analizi 35

5.4.6 TGA (Termogravimetrik Analiz) 36

5.4.7 DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) Analizi 36

5.4.8 Çekme Testi 36

6 SONUÇLAR VE TARTIŞMA 38

6.1 GO ve rGO'nun Oksit Karakterizasyonu 38

6.1.1 FTIR Analizi 38

6.1.2 RAMAN Analizi 38

6.1.3 XRD Analizi 40

6.1.4 GO ve rGO'nun SEM ve EDS Analizi 40

6.2 Biyonanokompozitlerin Karakterizasyonu 42

6.2.1 TGA Analizi 42

6.2.2 DSC Analizi 47

6.2.3 SEM ve FESEM Analizi 51

6.2.4 Çekme Testi 53

7 SONUÇ **58**

KAYNAKÇA **60**

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **67**

SİMGE LİSTESİ

T_i	Başlangıç Sıcaklığı
T_g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
T_m	Ergime Sıcaklığı
ΔH_m	Erime Entalpisi
X_c	Kristalinite
T_{max}	Maksimum Bozunma Sıcaklığı
T_f	Son Sıcaklık

KISALTMA LİSTESİ

DTG	Diferansiyel Termogravimetrik Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FESEM	Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskop
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi
GO	Grafen Oksit
HDPE	Yüksek Yoğunluklu Polietilen
HPMC	Hidroksipropilmetilselüloz
PAN	Poli(Akrilonitril)
PAA	Poli(Akrilik Asit)
PANI	Polianilin
PBAT	Poli(butil adipat-co-terephthalat)
PBS	Poli(butilen süksinat)
PCL	Poli(ε-kaprolakton)
PDDA	Polidiallydimetilamonyum Klorür
PE	Polietilen
PEEK	Poliarileterketon
PEO	Polietilen Oksit
PET	Polietilen Tereftalat
PHA	Polihidroksialkanoat
PHB	Poli(hidroksibutirat)
PHBV	Poli(hidroksibutirat-valerat)
PLA	Polilaktik Asit
PMMA	Polimetilmetakrilat
PP	Polipropilen

PS	Polistiren
PU	Poliüretan
PVPH	Polivinilpirolidon Hidroksit
PVPR	Polivinilpirolidon Renkli
PVA	Polivinil Alkol
PVP	Polivinilpirolidon
rGO	İndirgenmiş Grafen Oksit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskop
TGA	Termogravimetrik Analiz
XRD	X-Işını Kırınımı

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Biyopolimerler 5
Şekil 2.2 Biyopolimer Kaynakları 6
Şekil 2.3 PLA sentez şeması 11
Şekil 2.4 PLA yapısı 11
Şekil 4.1 Grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin gösterimi 25
Şekil 4.2 Grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit dönüşümleri 26
Şekil 4.3 GO'dan RGO sentezi 27
Şekil 5.1 Grafen Oksitin termal indirgenme süreci 31
Şekil 5.2 Çift vidalı esktrüder 32
Şekil 5.3 Soğutma Havuzu 33
Şekil 5.4 Kesici Ünite 33
Şekil 5.5 Katkısız PLA, PLA/GO ve PLA/rGO Biyonanokompozitleri 34
Şekil 6.1 GO ve rGO'nun Karışılatırmalı FITIR analizleri 38
Şekil 6.2 GO ve rGO'nun karşılaştırmalı Raman analizleri 40
Şekil 6.3 GO ve rGO'nun karşılaştırmalı XRD spektrumu 40
Şekil 6.4 GO ve rGO'nun x5000 büyütmedeki SEM görüntüleri 40
Şekil 6.5 GO'nun EDS analizi sonuç grafiği 41
Şekil 6.6 rGO'nun EDS analizi sonuç grafiği 41
Şekil 6.7 PLA/GO biyonanokompozitlerin TGA ve DTG grafikleri 43
Şekil 6.8 PLA/rGO biyonanokompozitlerin TGA ve DTG grafikleri 45
Şekil 6.9 PLA/GO biyonanokompozitlerin DSC termogramları 48
Şekil 6.10 PLA/rGO biyonanokompozitlerin DSC termogramları 50
Şekil 6.11 Saf PLA'nın SEM ve FESEM Görüntüleri 51
Şekil 6.12 PLA Biyonanokompozitlerinin SEM Görüntüleri (x200) 52
Şekil 6.13 PLA/GO5 ve PLA/rGO5 Numunelerinin FESEM Görüntüleri 53
Şekil 6.14 PLA/GO Numunelerinin Gerilme-Gerinim Eğrileri 55
Şekil 6.15 PLA /rGO Numunelerinin Gerilme-Gerinim Eğrileri 56

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Biyopolimerlerin sınıflandırılması 6
Tablo 2.1 Biyopolimerlerin sınıflandırılması (devamı) 7
Tablo 2.2 Biyopolimerlerin ambalaj uygulamaları 8
Tablo 2.2 Biyopolimerlerin ambalaj uygulamaları (devamı) 9
Tablo 2.3 PLA'nın biyomedikal uygulama alanları 13
Tablo 2.3 PLA'nın biyomedikal uygulama alanları (devamı) 13
Tablo 2.4 Taşıtlarda Kullanılan PLA Biyopolimer Bileşimleri 14
Tablo 3.1 Polimer Bazlı Nanokompozit Sistemler ve Proses Metotları 21
Tablo 5.1 PLA matrisli kompozitlerin numune listesi 34
Tablo 6.1 GO ve rGO'nun elementel kompozisyon değerleri 42
Tablo 6.2 PLA biyonanokompozitlerin TGA-DTG analizi verileri 46
Tablo 6.2 PLA biyonanokompozitlerin TGA-DTG analizi verileri (devamı) 47
Tablo 6.3 PLA matrisli biyonanokompozitlerin DSC analizi verileri 50
Tablo 6.4 PLA ve GO/rGO Katkılı Numunelerin Çekme Testi Sonuçları 54

ÖZET

Grafen Oksit Ve İndirgenmiş Grafen Oksit Katkılı Biyopolimer Nanokompozitlerin Ekstrüzyon Yöntemi İle Hazırlanması Ve Karakterizasyonu

Ahmet ÖZKAN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Hale BERBER

Eş-Danışman: Doç. Dr. Sennur DENİZ

Son yıllarda biyolojik olarak çözünebilen polimerler, ekolojik sürdürülebilirlik bakımından giderek daha fazla önem kazanmış ve mühendislik uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Polilaktik asit (PLA), biyobozunurluğu ve geri dönüştürülebilirliği nedeniyle öne çıkan bir polimerdir. Ancak, düşük mekanik dayanımı, kırılgan yapısı ve sınırlı termal kararlılığı gibi dezavantajları nedeniyle mühendislik uygulamalarında kullanımını artırmak için modifikasyon gerekmektedir. Bu bağlamda, grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) gibi karbon bazlı nanomalzemeler, PLA'nın özelliklerini iyileştirmek amacıyla potansiyel takviye malzemeleri olarak değerlendirilmektedir.

Bu çalışmada, GO ve rGO katkılı PLA bazlı biyonanokompozitler üretilmiş ve bu katkıların termal, mekanik ve morfolojik özellikler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında, GO'dan rGO sentezlenmiş ve elde edilen

nanopartiküller eriyik harmanlama yöntemiyle PLA matrisiyle birleştirilmiştir. Üretilen biyonanokompozitler çeşitli karakterizasyon teknikleri ile analiz edilmiştir.

Termal analizler, GO ve rGO'nun PLA'nın termal kararlılığını artırarak kristallenme oranını artırdığını göstermiştir. Ancak, yüksek katkı oranlarında homojen dağılımın sağlanamaması nedeniyle kristallenme davranışında düzensizlikler gözlenmiştir. GO ve rGO'nun mekanik özellikler üzerindeki etkisi, katkı oranına bağlı olarak değişmiş ve belirlenen katkı oranlarında çekme mukavemeti en yüksek seviyeye ulaşmıştır. Bununla birlikte, yüksek oranlarda GO ve rGO aglomerasyon oluşturduğundan mekanik dayanımda düşüş gözlenmiştir.

Morfolojik incelemeler, GO ve rGO'nun PLA matrisi içinde homojen dağıldığını ve bu durumun mekanik ve termal özellikleri iyileştirdiğini göstermiştir. GO ve rGO'nun PLA matrisine ilavesi, düşük ve orta katkı oranlarında kristallenmeyi teşvik ederken, yüksek oranlarda düzensiz polimer-nanotanecik etkileşimlerine neden olmuştur.

Sonuç olarak, GO ve rGO katkılı PLA bazlı biyonanokompozitlerin biyomedikal cihazlar, esnek elektronikler, gıda ambalajları ve mühendislik uygulamalarında geniş bir kullanım potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir. Belirlenen katkı oranlarında PLA'nın mekanik ve termal dayanımı önemli ölçüde iyileşmiş, ancak yüksek yükleme oranlarında dispersiyon problemleri nedeniyle sınırlamalar ortaya çıkmıştır. Sonuçlar, GO ve rGO varlığında ve farklı oranlarında üretilen PLA bazlı biyonanokompozitlerin endüstriyel kullanımı için potansiyel taşıdığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Polilaktik asit, grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit, eriyik harmanlama, biyonanokompozit.

ABSTRACT

Preparation and Characterization of Containing Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Incorporated Biopolymer Nanocomposites by Extrusion Method

Ahmet ÖZKAN

Department of Metallurgy and Materials Engineering

Master of Science

Supervisor: Prof. Dr. Hale BERBER

Co-supervisor: Assoc. Prof. Sennur DENİZ

In recent years, biodegradable polymers have gained increasing importance in terms of environmental sustainability and have been widely used in engineering applications. Polylactic acid (PLA) is a prominent polymer due to its biodegradability and recyclability. However, its low mechanical strength, brittle nature, and limited thermal stability pose significant disadvantages, necessitating modifications to enhance its applicability in engineering applications. In this context, carbon-based nanomaterials such as graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) are considered potential reinforcement materials to improve the properties of PLA.

In this study, PLA-based bionanocomposites containing GO and rGO were produced, and the effects of these additives on the thermal, mechanical, and morphological properties of the material were investigated. In the initial phase of the study, rGO was synthesized from GO, and the obtained nanoparticles were

incorporated into the PLA matrix using the melt blending method. The produced bionanocomposites were analyzed using various characterization techniques.

Thermal analysis results showed that GO and rGO enhanced the thermal stability of PLA by increasing its crystallization rate. However, at high additive concentrations, the inability to achieve homogeneous dispersion led to irregular crystallization behavior. The effect of GO and rGO on mechanical properties varied depending on the additive concentration, with tensile strength reaching its highest level at specific loading ratios. However, at higher concentrations, GO and rGO formed agglomerates, leading to a decrease in mechanical strength.

Morphological investigations revealed that GO and rGO were homogeneously distributed within the PLA matrix, which contributed to the improvement of mechanical and thermal properties. The incorporation of GO and rGO into the PLA matrix promoted crystallization at low and moderate additive levels, whereas at higher concentrations, irregular polymer-nanoparticle interactions were observed.

In conclusion, PLA-based bionanocomposites containing GO and rGO have demonstrated a broad potential for applications in biomedical devices, flexible electronics, food packaging, and engineering applications. At the determined additive concentrations, the mechanical and thermal strength of PLA was significantly improved, whereas at high loading levels, dispersion problems introduced certain limitations. The results indicate that PLA-based bionanocomposites produced with different concentrations of GO and rGO have potential for industrial applications.

Keywords: Polylactic acid, graphene oxide, reduced graphene oxide, melt blending, bionanocomposite.

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Plastik malzemeler, modern endüstride geniş kullanım alanına sahip olmasına rağmen, çevresel sürdürülebilirlik açısından önemli endişeler doğurmaktadır. Özellikle, sentetik polimerlerin biyobozunmaz yapısı ve doğada uzun süre parçalanmadan kalabilmesi, geri dönüşüm süreçlerini zorlaştırmakta ve çevresel atık birikimine neden olmaktadır. Bu nedenle, biyobozunur polimerler son yıllarda büyük ilgi görmekte olup, sürdürülebilir alternatifler arasında ön plana çıkmaktadır.

Polilaktik asit (PLA), yenilenebilir kaynaklardan sağlanan, biyolojik şekilde parçalanabilen bir termoplastik olup, ambalaj endüstrisinden biyomedikal uygulamalara kadar geniş bir kullanım alanına sahiptir [1].

PLA'nın doğa dostu özelliklerine rağmen, düşük mekanik dayanımı ve termal kararlılığı, çeşitli mühendislik uygulamalarında kullanımını sınırlamaktadır. Bu eksiklikleri gidermek amacıyla, PLA'nın mekanik ve termal özelliklerini iyileştirmeye ilişkin araştırmalar yapılmış ve grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit ve benzeri karbon bazlı nanomalzemelerin takviye edici olarak kullanılması dikkat çekmiştir [2].

Grafen oksit, oksijen içeren fonksiyonel grupları sayesinde polimer matrisleriyle iyi etkileşim gösterirken, indirgenmiş grafen oksit daha yüksek elektriksel ve termal iletkenlik sunmaktadır [3].

Bu özellikler, PLA matrisine eklendiğinde biyonanokompozitlerin gelişmiş mekanik ve termal özellikler sergilemesine olanak tanımaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalar, PLA-GO ve PLA-rGO biyonanokompozitlerinin geliştirilmesi ve işlenmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Biyobozunur polimerler üzerine yapılan

çalışmalar, bu malzemelerin mekanik ve termal özelliklerini geliştirmeye yönelik çeşitli stratejileri ele almaktadır. Polilaktik asit (PLA), sürdürülebilir ve biyobozunur bir polimer olarak ön plana çıksa da, saf halde kullanımında belirli sınırlamalar göstermektedir. Bu nedenle, PLA'nın farklı katkı malzemeleri ile modifikasyonu önemli bir araştırma alanı haline gelmiştir. Grafen türevleri, özellikle GO ve rGO, PLA matrisinin mekanik dayanımını ve termal kararlılığını artırma potansiyeline sahiptir. Sánchez-Rodríguez ve arkadaşları, ekstrüzyon yöntemi kullanarak PLA-GO biyonanokompozitlerinin mekanik ve termal özelliklerini inceledi. Çalışmalarında, GO'nun belirli oranlarda ilavesinin PLA'nın çekme mukavemetini artırdığını ancak yüksek oranlarda faz ayrışmasına neden olduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca, GO katkısının PLA matrisi içinde homojen dağılabildiği ve kristalizasyon sürecini etkileyerek termal kararlılığı artırdığı gözlemlenmiştir [4].

Kim, Jeong ve arkadaşları, PLA matrisine eklenen grafen katkılarının termal kararlılığını, mekanik elastiklik modülünü ve elektriksel iletkenliğini incelemiştir. Çalışmalarında, düşük oranlarda GO katkısının PLA kompozitlerinin termal ve mekanik dayanıklılığını artırdığı, ancak yüksek oranların malzemenin gevrekleşmesine neden olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, grafen katkılı PLA kompozitlerinin erime sıcaklığını değiştirdiği ve viskoziteyi artırdığı belirtilmiştir [1].

Chen ve arkadaşları, 3D baskı ile üretilmiş PLA-GO kompozitlerinin mekanik ve elektriksel özelliklerini incelemiştir. Çalışmalarında, GO katkısının PLA'nın çekme dayanımını artırdığı ve biyonanokompozitin yönlü mekanik özellikler sergilediği bulunmuştur. Ayrıca, GO'nun PLA'ya eklenmesi ile biyouyumluluk açısından önemli avantajlar sağladığı ifade edilmiştir [5].

Valapa ve arkadaşları, PLA matrisine eklenen grafen katkılarının mekanik dayanımını değerlendirmiştir. Çalışmalarında, düşük grafen oranlarının PLA'nın sertliğini artırdığı, ancak yüksek oranlarda faz ayrışmasının olumsuz etkiler yarattığı belirtilmiştir. Ayrıca, grafen katkılı PLA biyonanokompozitlerinin kristalin yapı üzerindeki etkileri detaylandırılmıştır [6].

Chakraborty ve arkadaşları, PLA ve genişletilmiş grafen bazlı biyonanokompozitlerin özelliklerini inceleyerek kaplama yöntemleriyle nasıl

geliştirilebileceğini araştırmıştır. Çalışmalarında, PLA'nın yüzey özelliklerini iyileştirmek ve mekanik dayanımını artırmak için farklı kaplama tekniklerinin uygulanabileceğini göstermiştir [7].

Ahmad ve arkadaşları, rGO ile güçlendirilmiş PLA bazlı biyonanokompozitlerin elektromanyetik girişim kalkanlama uygulamaları açısından potansiyelini değerlendirmiştir. rGO katkısının, PLA'nın elektriksel iletkenliğini ve mekanik özelliklerini iyileştirdiği belirlenmiştir. Ayrıca PLA-rGo biyonanokompozitlerin termal kararlılıklarının da arttığı raporlanmıştır [8].

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, PLA bazlı biyonanokompozitlere farklı oranlarda GO ve rGO eklenerek, bu katkıların kompozitin mekanik ve termal özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Tezin ana amacı, PLA'nın düşük termal dayanım ve mekanik özelliklerini iyileştirecek GO ve rGO oranlarını belirlemek ve nanomalzemelerin matris içinde homojen dağılımının etkilerini ortaya koymaktır. Bu doğrultuda, ekstrüzyon yöntemi kullanılarak farklı GO ve rGO konsantrasyonları ile PLA bazlı biyonanokompozitler üretilmiş ve bunların termal ve mekanik karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

1.3 Hipotez

Yüksek lisans tezi kapsamında yapılan bu çalışmada, PLA bazlı biyonanokompozitlerin GO ve rGO ile modifikasyonu sayesinde termal kararlılık, kristallenme davranışı ve mekanik özellikler açısından nasıl bir gelişim sağlanabileceği araştırılmıştır. Çalışmanın temel hipotezleri aşağıda özetlenmiştir:

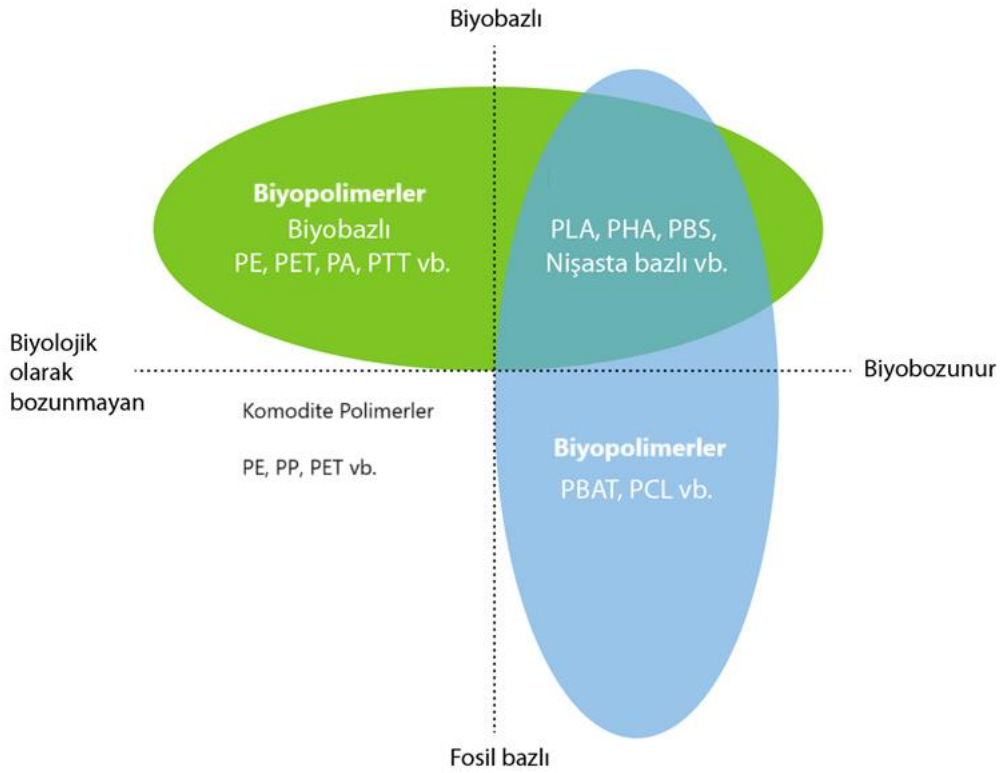
Bu tez çalışması kapsamında aşağıdaki hipotezler test edilmiştir:

- GO ve rGO katkıları, PLA'nın termal kararlılığını artırarak kristallenme oranını arttırabilir.
- GO ve rGO katkıları oranına bağlı olarak PLA'nın mekanik dayanımını arttırabilir.
- PLA bazlı biyonanokompozitlerin morfolojik özellikleri grafenik yapıların türünden etkilenebilir.

2
BİYOPOLİMERLER

2.1 Biyopolimerlerin Tanımı ve İçeriği

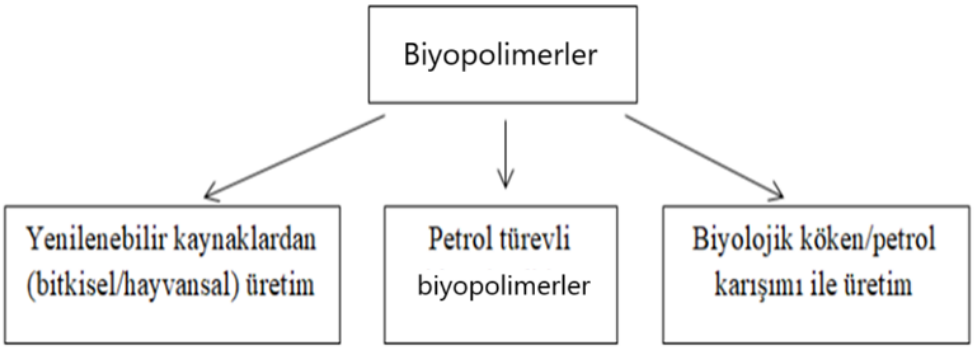
Biyopolimerler, doğal kaynaklarda bulunan organik maddelerdir. Biyolojik kökene sahip monomerlerden polimerizasyon aracılığıyla saplanan polimerlerdir. Biyopolimer terimi, doğayı ve canlı organizmaları temsil eden Yunanca biyo ve polimer kelimelerinden türemiştir. Biyopolimerlerin biyouyumlu ve biyolojik olarak parçalanabilir olması, onları yenilebilir emülsiyonlar, gıda paketleme malzemeleri, ilaç taşıma sistemleri, tıbbi implantlar, yara iyileşmesi, doku iskeleleri ve pansuman malzemeleri gibi çeşitli alanlarda kullanışlı hale getirmektedir. Biyopolimerler aynı zamanda biyobozunur özellikleri sayesinde çevresel sürdürülebilirlik bakımından özellikle de plastik atıkların azaltılmasında ciddi yararlar sağlamaktadır[9], [10]. Söz konusu olan polimerler, doğada doğal olarak bulunabilmekle beraber biyoteknolojik teknikler aracılığıyla da üretilebilirler (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Biyopolimerler

Biyopolimerler, nükleik asitler, amino asitler, şeker zinciti gibi doğal yapı taşlarının tekrarlayan dizilimlerinden meydana gelmektedir. Söz konusu yapısal çeşitlilik, biyopolimerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirleyerek farklı alanlarda kullanımına olanak tanır. Esneklik, çekme mukavemeti, tekrar kullanılabilirlik gibi avantajları sayesinde biyopolimerler geniş bir uygulama yelpazesinde tercih edilmektedir [11].

Doğal biyopolimerler arasında selüloz, nişasta, alginat gibi maddeler bulunmaktadır. Bitkiler, hayvanlar, mikroorganizmalar ve tarımsal atıklar biyopolimerlerin doğal biyolojik kaynaklarına örnektir. Polilaktik asit (PLA) vb. biyopolimerler biyoteknolojik tekniklerle yenilenebilir kaynaklardan sağlanmaktadır. Ayrıca biyobozunur özellikleriyle çevreci malzemeler olarak ciddi ilgi toplamaktadır (Şekil 2.2) [9], [13].



Şekil 2.2 Biyopolimer Kaynakları

Biyopolimerlerin biyobozunurluk özelliği oldukça çevrecidir. Söz konusu olimerlerin çevrede hasar oluşturmadan doğal süreçlerle parçalanabilmesini sağlamaktadır. Bu yararı nedeniyle tek kullanımlık ürün ve ambalaj malzemelerine göre son derece idealdir. PLA biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerdendir ve gıda ambalajlarından tıbbi cihazlara kadar oldukça büyük bir uygulama alanında tercih edilmektedir [11].

2.2 Biyopolimerlerin Sınıflandırılması

Biyopolimerler, doğal ve sentetik biyopolimerler şeklinde iki kategoride incelenmektedir. Tablo 2.1'de biyopolimerlerin sınıflandırması detaylandırılmıştır [14]. Bu polimerler, bitkilerin hücre duvarlarında, hayvanların kitin iskeletlerinde ve deniz alglerinde doğal olarak bulunmaktadır. Selüloz, bitkilerde yaygın olarak görülen bir biyopolimer olup, yapısal bileşen olarak son derece önemlidir [15].

Tablo 2.1 Biyopolimerlerin sınıflandırılması

Kaynak	**Adı**
Biyo-kökenli	Poly (laktik asit)
	Polyhydroxyalkanoate

Tablo 2.1 Biyopolimerlerin sınıflandırılması (devamı)

Biyo-kökenli	Starchplastics
	Celluloseesters
	Bio-polyethylene
	Bio-polyethyleneterephtalate
	Bio-polyamide
Petrol kökenli	Polybütilensüksinat
	Polycaprolactone
	Polyethylenesuccinate
	Polybutyrateadipateterephthalate
	Polyamide
	Polyethylere
	Poly(ethyleneterephtalate)
	Polypropylene

Sentetik biyopolimerler, laboratuvarda biyoteknolojik tekniklerde elde edilmektedir. Polilaktik asit (PLA) bu kategoride bulunan bir biyopolimerdir. PLA, mısır nişastası gibi yenilenebilir kaynaklardan sağlanan laktik asidin polimerizasyonuyla üretilmektedir. [9].

2.3 Biyopolimerlerin Kullanım Alanları

Biyopolimerler, çevreye zararı olmaması ve biyouyumluluğuyla pek çok endüstride tercih edilmektedir. Önemli uygulama alanlarından birkaçı bu başlık altında verilmiştir.

2.3.1 Tıbbi Uygulamalar

Biyoaktif moleküllerin etkinliğini artırmak için ilaç verme yöntemlerinin kullanımı hastalıkları tedavi etmek için önemli bir tekniktir ve bu alandaki gelişmeler önemli olmuştur. Sentetik, yarı sentetik ve doğal polimerler bu bağlamda ilaç verme sistemlerinin geliştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Dikiş atma, sabitleme, yapıştırma, örtme, oklüzyon, izolasyon, temas inhibisyonu, hücre çoğalması, doku yönlendirme ve kontrollü ilaç uygulaması biyopolimerlerin kullanılabildiği tıbbi uygulamalardandır [13].

2.3.2 Gıda Ambalajları

Biyopolimerler, çevre dostu yapısıyla gıda ambalajı alanında da dikkat çekmektedir Gıdaların muhafaza edilmesi, raf süresinin artırılması maksadıyla biyobozunur ambalaj malzemeleri şeklinde tercih edilmektedir. PLA gibi biyopolimerlerden elde edilen ambalajlar, plastik atıkların azaltılmasını da desteklemektedir [15].

Tablo 2.2'de biyopolimerlerin ambalaj uygulamalarına yönelik firma ve kullanılan malzeme bilgileri yer almaktadır [16].

Tablo 2.2 Biyopolimerlerin ambalaj uygulamaları

Kaynak	**Ambalaj Uygulaması**	**Biyopolimer**	**Şirket**
PLA	Kahve, Çay	PLA ile Kaplanmış Karton Kaplar	KLM (Hollanda)
	Meşrubat	Kaplar	Mosburger (Japonya)
	Taze Sebze	Kaseler	Mc. Donald's (A.B.D.)

Tablo 2.2 Biyopolimerlerin ambalaj uygulamaları (devamı)

PLA	Dondurulmuş Ürün	Filmler	McCain (Kanada)
	Cips, Kraker	Torbalar	Synder's of Hanover (A.B.D.), Pepsico's Fritolay (A.B.D.)
Nişasta	Çikolata	Nişasta Esaslı Kaplar	Cedbury Schweppes Food Group (İngiltere), Marks&Spencer (İngiltere)
	Organik Sebze	Nişasta Esaslı Ambalaj	Coop Italia (İtalya)
Selüloz	Kivi	Selüloz Film ile Kaplanmış Kaplar	Wal-Mart (A.B.D.)
	Cips	Metal Kaplanmalı Selüloz Film	Boulder Canyon (A.B.D.)
	Şekerleme	Metal Kaplamalı Selüloz Film	Qualitystreet (İngiltere)

2.3.3 Tarım

Tarım uygulamalarında da biyopolimerlerin öneminden bahsetmek mümkündür. Biyobozunur kaplamalar ve malçlar, toprak sağlığını koruma ve bitki büyümesi teşvikinde kullanılır. Bunun dışında, biyopolimerlerden yapılan biyobozunur kaplar, fide yetiştirmede tercih edilerek çevreye herhangi bir hasar oluşturmadan toprağa karışabilir [9].

2.3.4 Tekstil

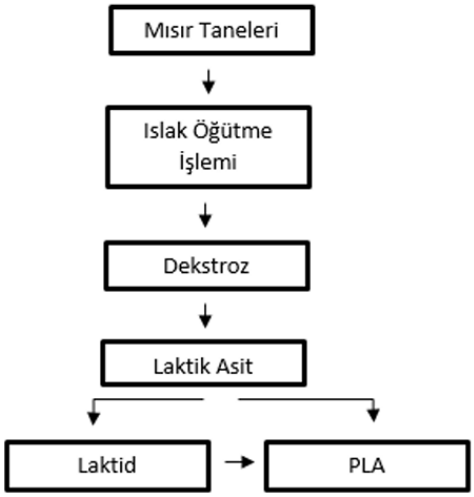
Bu endüstrisinin önemli malzemelerinden biri de biyopolimerlerdir. Biyopolimerler, elyaf üretiminden boyama ve terbiye süreçlerine kadar tekstil endüstrisinin çeşitli aşamalarına katkı sağlamaktadır. Kullanımları, yalnızca çevre dostu ürünlerin üretilmesini sağlamakla kalmaz, aynı zamanda düşük üretim maliyeti ve hafif kumaş gibi avantajlar da sunmaktadır [13].

2.3.5 Otomotiv

Otomotiv sektöründe ise biyopolimerler, hafif ve dayanıklı yapılarıyla yakıt tüketimini azaltarak çevreye zararlı emisyonları düşürmeye katkı sağlamsktadır. Bu doğrultuda, tatmin edici kullanım ömrüne sahip hafif otomobil parçalarının geliştirilmesi, biyopolimerlerin ve kompozitlerin pratikliğini araştıran çalışmaları teşvik etmeye devam etmektedir. Özetle, biyopolimerler otomotiv endüstrisinde hafif, dayanıklı, yakıt verimliliği artıran ve çevre dostu malzemeler olarak kullanılmaktadır [13].

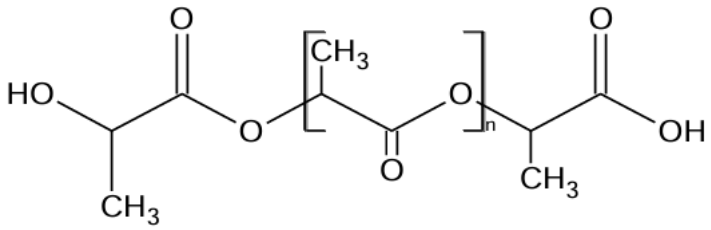
2.4 PLA Biyopolimeri

PLA, biyolojik olarak parçalanabilen bir termoplastik polimerdir (şekil 2.3) [17]. PLA, yenilenebilir kaynaklardan sağlanan laktik asidin polimerizasyonuyla üretilmektedir. Bu biyopolimer, yenilenebilir kaynaklardan sağlanması, biyobozunur özellikleriyle çevresel sürdürülebilirlik bakımından ciddi yarar sunmaktadır. PLA'nın doğada kolay şekilde parçalanabilmesi, plastik atık problemini azaltmada kritik role sahiptir [9], [11].



Şekil 2.3 PLA sentez şeması

PLA'nın termal ve mekanik özelliklerinde tekniklere göre farklılık görülür. Genellikle yoğun şeffaflık, ısı dayanıklılık gibi özellikler bulunmaktadır. PLA, kısmen kristalin bir yapı gösterebilir, söz konusu olan yapı ise polimerin fiziksel ve mekanik özelliklerini doğrudan etkilemektedir (Şekil 2.4) [20]. Örnek vermek gerekirse yarı kristalin PLA, daha yüksek termal dayanım ve mekanik mukavemet sunarak çeşitli uygulamalarda daha dayanıklı bir seçenek haline gelmektedir [18].



Şekil 2.4 PLA yapısı

Biyouyumluluk, PLA'nın temel özelliklerindendir. Bu, PLA'yı biyomedikal kullanım alanları için son derece uygun yapar. PLA'nın, tıbbi alanda da geniş kullanımı mevcuttur. Bu kullanım alanlarının başında ise dikiş iplikleri, biyobozunur implantlar, ilaç salınım sistemleri, yara örtüleri gelmektedir. Bunun dışında PLA'nın biyobozunur yapısı, bu gibi tıbbi ürünlerin vücutta zamanla parçalanmasını sağlayarak yan etki ihtimalini düşürür [20].

PLA'yı Gıda ambalajı alanıyla da ele almak mümkündür. PLA'dan sağlanan ambalaj malzemeleri, gıdaların muhafaza edilmesi ve raf süresinin artırılması hedefiyle kullanılır. Biyobozunur ve çevreci özellikleriyle, PLA ambalajları plastik atıkların hafifletilmesini desteklemekredir. Bunun dışında PLA, 3D baskı teknolojilerinde de oldukça fazla tercih edilmektedir. 3D baskı malzemesi olarak PLA, kolay işlenebilirliği ve çevreciliği ile sıklıkla kullanılmaktadır [21].

otomotiv sanayi de PLA'nın farklı bir kullanım alanıdır. Otomotiv parçalarında kullanılan PLA kompozitleri, geri dönüşüm ve ağırlık azaltma özellikleriyle ön plana çıkmaktadır [22]. Bunun dışında, PLA'nın antimikrobiyal kaplamalar ve giyilebilir elektronikler şeklinde uygulamalarda da kullanım durumu incelenmektedir [23].

2.4.1 PLA Biyopolimerlerinin Özellikleri

Şeffaflığıyla ön planda olan PLA, mekanik özellikleri bakımından çeşitli geleneksel petrokimyasal plastiklere yakın özellikler gösterir. Fakat PLA'nın sertliği fazla olsa da, darbe dayanıklılığı daha azdır; bu sebeple PLA ürünlerinin esneklik isteyen uygulamalarda tercihi kısıtlıdır. Üretim aşamalarında PLA'nın kimyasal yapısı farklılaştırılarak esnekliğini çoğaltmak için diğer biyopolimerlerle karıştırılabilir. Bu sayede, PLA'nın mekanik özellikleri daha dayanıklı hale getirilir ve PLA esnekliği ve dirençliliği artırılmış olur.

2.4.2 PLA'nın Fiziksel ve Termal Özellikleri

PLA'nın erime sıcaklığı 160-180°C arasında değişiklik göstermektedir. Dolayısıyla düşük enerji isteyen üretim aşamalarında kullanıma uygun hale dönüşmektedir. Ayrıca, PLA'nın termal kararlılığı kısıtlıdır; ortalama olarak 60°C'nin daha üstünde sıcaklıklarda fiziksel direnci azalabilmektedir. Bu durum, PLA tabanlı malzemelerin yüksek sıcaklıklarda tercih edilen uygulamalarda kısıtlı direnç sergilemesine sebebiyet verir. Fakat termal kararlılığı daha fazla olan modifiye PLA türleri bulunabilir ve bu sayede farklı endüstriyel alanlardaki kullanım olanaklarını da genişletebilir.

2.4.3 PLA'nın Kullanım Alanları

Biyomedikal

PLA'nın biyomedikal alanda kullanımı, biyobozunur ve toksik olmaması sebebiyle geniş bir yelpazeye yayılım göstermektedir. Tablo 2.3'te PLA'nın biyomedikal alanlarda kullanımı, işleme teknikleri ve buna bağlı çıktılara yer verilmiştir. PLA' nın oluşturduğu farklı kompozit yapılar ile de bu etkinin devam ettiği ve geniş kullanım alanına yönelik çıktılara da yer verilmiştir. PLA, ilaç salınımı, doku mühendisliği ve biyomedikal cihazlar gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyobozunur yapısı sayesinde, su ile temas ettiğinde erozyon, difüzyon ve şişme mekanizmalarıyla kademeli olarak parçalanır. Bu özellik, özellikle kontrollü ilaç salınımı açısından büyük bir avantaj sunar. İlaç salınım profilini belirleyen faktörler arasında kopolimer kompozisyonu, moleküler ağırlık ve stereodüzenlilik yer alır. Daha uzun müddetli salınım için ise yüksek moleküler ağırlığa ve kristallik oranına sahip yapılar tercih edilmektedir [24].

Tablo 2.3 PLA'nın biyomedikal uygulama alanları

Tercih Edilen Malzemeler	**İşleme Teknikleri**	**Çıktı**
PVA–PLA nanofiberleri	Tek nozullu çekirdek-kabuk yapılı elektrospinning	PVA'nın h idrofilik özelliğini içeren çekirdek-kabuk yapısına sahip nanofiberlerin üretimi
Poli(L-laktik asit) ve poli(D,L-laktik asit)	MDM tekniği	Kemik doku mühendisliğinde çeşitli özelliklere sahip iskele yapıları.
PLA, PLGA, CS	Hücre baskısı	Rodhamine-NP'lerin OEC'ler ile emilimi, taşıyıcı yükün etkisine bağlıdır.
PLA nanopartikülleri	Çözücü buharlaştırma tekniği	TMZ'nin C6 glioma üzerindeki etkisi, nanopartiküllere yüklendiğinde devam eder.
PLA	Enjeksiyon kalıplama	Nişasta, toprakta bulunan mikroorganizmaların gelişiminde bir biyolojik enerji kaynağı sağlayarak PLA'nın bozunma hızını çoğaltır.
Poli(d , l -laktik asit) (PLA), PVA	Değiştirilmiş kendiliğinden nanoçöktürme	Tamoksifen NP'leri ile yapılan tedavi, saf Tamoksifen'e kıyasla tümör boyutunda belirgin bir azalma sağlamıştır.

Otomotiv Endüstrisi: PLA, çevreciliği ve düşük ağırlığı sayesinde otomotiv parçalarında potansiyel malzemelerdendir. Tablo 2.4'te taşıt parçalarında kullanılan PLA biyopolimer bileşimleri verilmiştir. İç mekan parçaları ve gösterge panelleri gibi az direnç isteyen noktalarda, PLA'nın kompozit versiyonları kullanılabilir [25].

Tablo 2.4 Taşıtlarda Kullanılan PLA Biyopolimer Bileşimleri

Kullanım Noktaları	**Biyopolimer Bileşimi**	**Yararları**
İç Trim Parçaları	PLA	Yüksek biyobozunabilirlik, hafiflik
Dış Panel Kaplama	PLA/ABS	Direnç ve UV dayanımı
Gösterge Paneli	PLA/PC	Yüksek darbe direnci
Koltuk Bileşenleri	PLA	Çevreci, geri dönüştürülebilir
Motor Bölgesi	PLA/PBAT	Isı direnci ve esneklik

Tekstil Sektörü: PLA lifleri, doğada parçalanabilir olması, düşük nem emilimi özellikleriyle tekstilde giderek yaygınlaşmaktadır. Hızlı kuruma ve bakteri üretmesini kısıtlamaavantajıyla, PLA'yı tekstil için ideal yapar. Üretim esnasında az enerji gereksinimi PLA'nın tekstil alanında önemli biyopolimer olmasını destekler [22].

Ambalajlama ve Tarım: PLA'nın biyobozunabilir avantajları, gıda ambalajlama ve tarımda ciddi role sahiptir. Gıda ambalajında PLA'nın saydan özelliği ürünün görünürlüğünü çoğaltırken, kısıtlı oksijen geçişi de raf süresini artırmayı destekler. Tarımda da PLA malç filmleri, geleneksel plastiklerin yerine geçerek çevre kirliliğini önler, toprağı hasara uğratmadan çözünür [22].

3
POLİMER BİYONANOKOMPOZİTLER

Biyonanokompozitler, biyopolimer matrisine nanoskaladaki bileşenlerin entegresiyle öncü materyallerdir. Polimer nano katkılı bileşikler sahasında ciddi ilgi toplayan söz konusu malzemeler, nanomalzemelerin yüksek özelliği sayesinde polimer matrisin mekanik, termal ve bariyer özelliklerini ciddi derecede geliştirebilir. Biyonanokompozitlerin üretimi, çevreci ürünler talep eden tüketicilerin beklentileri doğrultusunda şekillenmektedir. Bu malzemelerin en sık kullanım alanlarından biri de gıda işleme ve ambalaj sektörüdür. Nanoteknoloji, alanda hızla büyümekte olup, nanoparçacıklarla güçlendirilmiş ileri seviye ambalaj malzemelerinin tasarlanmasına odaklanmaktadır. Ayrıca, aktif bileşenlerin kontrollü salınımını sağlayan kapsülleme sistemlerinin geliştirilmesinde de rol oynamaktadır. Söz konusu yenilikler, gıda ürünlerinin raf süresini ve güvenliği artırma, kaliteyi koruma açısından ciddi önem taşımaktadır [12].

Biyonanokompozitler tıbbi cihazlar ve ilaç taşıma sistemlerinde de tercih edilmektedir. Biyopolimer matrisine entegre edilen nanomalzemeler, söz konusu cihazların mekanik dayanımını ve biyouyumluluğunu yükselterek daha güvenli ve verimli tıbbi ürünlerin geliştirilmesini desteklemektedir [22].

Nanomalzemeler, biyopolimer matrislerin mekanik özelliklerini iyileştirme amacıyla sıklıkla kullanılır. Örnek vermek gerekirse grafen, karbon nanotüpler (CNT) ve nanokiller gibi nanomalzemeler, biyonanokompozitlerin mekanik özelliğini önemli ölçüde artırabilir. Bu nanomalzemeler, çekme dayanımı, elastisite katsayısı ve darbe direnci gibi temel mekanik özelliklerin iyileştirilmesine katkı sağlayarak kompozit malzemelerin daha sağlam ve dayanıklı hale gelmesini sağlar. Söz konusu olan gelişmeler, biyonanokompozitiflerin endüstriyel uygulamalardaki kullanım alanlarını genişletmektedir. Bunun dışında biyonanokompozitler çevresel sürdürülebilirlik bakımından da önemli avantajlar sağlamaktadır. Tüm bu özellikleriyle, plastik atık problemini hafifletme olasılığı bulunan çevreci alternatifler arasında bulunmaktadır [27].

Biyonanokompozitlerin geliştirilmesinde meydana gelen problemlerden biri de nanomalzemelerin biyopolimer matrise homojen olarak dağıtılması ve bu malzemelerin uzun süreli kararlılığıdır. Söz konusu problemlerin giderilmesi, biyonanokompozitlerin etkinliğini ve uygulama sahasını da daha çok genişletecektir. Bunun dışında, üretim maliyetlerinin düşürülmes, büyük ölçekli üretim kapasitelerinin yükseltilmesi, yenilikçi malzemelerin piyasada geniş çapta benimsenmesini destekleyecektir. Biyonanokompozitler, biyomedikal, gıda, ambalaj, çevre ve enerji vb. çok çeşitli alanda potansiyel uygulamalara sahiptir. Söz konusu malzemelerin çok boyutluluğu, onları ilerideki yeşil teknolojiler için ümit vaat eden bir seçeneğe dönüştürmektedir. Dolayısıyla, biyonanokompozitlerin ilerletilmesi ve uygulanması, bilimsel bakımdan ciddi rol oynamaktadır [22].

3.1 Polimer Biyonanokompozitlerin Tanımı ve Sınıflandırılması

Polimer biyonanokompozitler, biyolojik şekilde sağlanan polimerlerle inorganik nanomalzemelerin birleşimiyle meydana gelen hibrit malzemelerdir. Söz konusu kompozitlerin minimum bir bileşeni nano boyutta bulunmakta olup, böylece malzemelerin mekanik ve engelleyici özellikleri kayda değer derecede geliştirebilir [28].

Polimer biyonanokompozitlerin sınıflandırılması, tercih edilen nanomalzemelerin şekil ve yapısından hareketle gerçekleştirilebilir. Ayrıca mekanik dayanımı artırma amacıyla sıklıkla tercih edilmektedir. Bir diğer sınıflandırma ise, nanoteller veya nano tabakalar gibi geniş yüzey alanına sahip nanomalzemelerin yer aldığı yapısal biyonanokompozitlerdir. Nanomalzemeler, kompozitlerin mekanik mukavemetini ve bariyer özelliğini ciddi derecede geliştirir [28].

Polimer biyonanokompozitler ifadesinde, biyo-bazlı polimerlerin ve nanomalzemelerin kombinasyonu ön plandadır. Söz konusu olan kombinasyon, nanomalzemelerin üstün yüzey alanı ve eşsiz fiziksel özellikleriyle polimer matrisin etkinliğini yükseltmektedir [28].

Doğal biyopolimerler, bitkiler, hayvanlar veya mikroorganizmalar gibi biyolojik kaynaklardan sağlanırken sentetik biyopolimerler kimyasal yollarla üretilir ve biyobozunur özellikler gösterebilmektedir. Söz konusu sınıflandırma, çevresel sürdürülebilirlik bakımından ele alınması gereken önemli bir faktördür. Bununla

birlikte, polimer biyonanokompozitlerin üretim teknikleri de sınıflandırmada önemlidir. Eriyik harmanlama, sol-gel yöntemi ve in situ polimerizasyon gibi teknikler, nanomalzemelerin biyopolimer matrisinde homojen dağılımını gerçekleştirir. Söz konusu teknikler, kompozitlerin nihai özelliklerini sağlayan ciddi aşamalardır. Dolayısıyla iyonanokompozitlerin fonksiyonel özelliklerini direkt etkileyen faktörler arasında bulunmaktadır [28].

3.2 Polimer Biyonanokompozitlerin Özellikleri

Polimer biyonanokompozitler, polimer yapılarının nano ölçekli malzemelerle güçlendirilmesi neticesinde ulaşılan malzemelerdir. Polimer biyonanokompozitler, bileşen malzemelerinin hiçbirinin tek başına sahip olmadığı özellikler sergilediğinden çeşitli uygulamalar için olağanüstü bir potansiyele sahiptir. Ayrıca üstün mekanik, termal özellikler sağlamaktadır. Polimer biyonanokompozitlerin avantajları, ciddi bir uygulama alanı sağlar ve biyomedikal, otomotiv, elektronik ve ambalaj gibi pek çok endüstride tercih edilir [29], [30].

Mekanik özellikler bakımından, nano malzemeler polimer matrislere dahil edilerek kompozitin çekme dayanımı, elastik modülü ve darbe direnci çoğaltılabilir. Grafen, karbon nanotüpler ve nano kil gibi nano boyutlu malzemeler, polimer matrisi içinde kuvvetli etkileşimler oluşturarak iyileştirmeler gerçekleştirir. Nanomalzemelerin eklenmesi, kompozitlerin termal özelliklerini de iyileştirmektedir; örnek vermek gerekirse, grafen ve karbon nanotüpler, kompozitin ısı iletim kapasitesini yükselterek daha yüksek sıcaklık toleransına sahip olmasını sağlar bu durum ise verimli bir biçimde kullanılmasını destekler [31].

Elektriksel özellikler, polimer biyonanokompozitlerde nanomalzemelerin ilave edilmesiyle ciddi derecede iyileştirilir. Grafen ve karbon nanotüpler ve benzeri iletken nanomalzemeler, kompozitin elektriksel iletkenliğini çoğaltarak, elektronik alanlarda kullanıma imkan tanır. Bununla beraber, üstün bariyer imkanları da sağlar. Söz konusu özellikler, gıda ambalajı ve koruyucu kaplamalar gibi uygulamalarda önemli avantajlar sağlar [33].

3.3 Polimer Biyonanokompozitlerin Kullanım Alanları

Polimer biyonanokompozitler, gelişmiş mekanik, elektriksel ve optik özellikleriyle pek çok alanda yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu malzemelerin benzersiz nitelikleri, nanomalzemelerin polimer matrisle bütünleşmesiyle sağlanmakta olup, onları yüksek özellik isteyen uygulamalar için uygun hale dönüştürmektedir [34].

3.3.1 Otomotiv Endüstrisi

Polimer biyonanokompozitler, yakıt ekonomisi, kirlilik kontrolü, enerji depolama, ulaşım ve güvenlik, algılama ve çalıştırma, elektromanyetik emilim vb. gibi çeşitli uygulamalar için beklentileri nedeniyle büyük bir araştırma ilgisi toplamıştır. Otomotiv endüstrisinde özellikle hafiflik ve dayanıklılık ile dikkat çekmektedir [35].

3.3.2 Biyomedikal Uygulamalar

Biyonanokompozitler, biyomedikal alanda geniş bir kullanım alanına sahiptir ve dikiş iplikleri, implantlar, ilaç taşıma sistemleri ve yara iyileştirme uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu malzemelerin biyouyumluluk ve biyobozunurluk özellikleri, tıbbi cihazların vücutta güvenli bir şekilde kullanılmasına olanak tanımaktadır. Özellikle, grafen oksit ve titanyum dioksit gibi nano boyutlu malzemelerle desteklenmiş polimerler, üstün biyouyumluluk ve mikrop karşıtı özellikler sergileyerek tıbbi uygulamalarda daha etkili ve güvenli çözümler sunmaktadır [33].

3.3.3 Enerji Depolama ve Üretimi

Polimer biyonanokompozitler enerji depolama ve üretiminde ciddi işleve sahiptir. Lityum-iyon bataryalar, enerji depolama teknolojilerinde, bu kompozit malzemeler üstün elektriksel iletkenlik sağlayarak performansı artırmaktadır. Örnek vermek gerekirse, grafen ve karbon nanotüplerle eklenmiş polimerler, enerji depolama cihazlarının verimliliğini çoğaltarak uzun kullanım ömrü sunar [35].

3.3.4 Ambalaj Endüstrisi

Polimer biyonanokompozitler, gıda ambalajı gibi alanlarda yaygın şekilde tercih edilmektedir. Söz konusu malzemeler, yüksek bariyer özellikleriyle beraber gıdaların tazeliğini koruyarak raf süresini artırmada etkili bir rol oynar. Bunun dışında biyobozunur yapılarıyla çevre dostu bir alternatif sunarlar. Örnek vermek

gerekirse nanokil ile güçlendirilmiş polilaktik asit (PLA) kompozitleri, sürdürülebilir gıda ambalaj çözümleri arasında önemli bir yere sahiptir [32].

3.3.5 Çevresel Uygulamalar

Polimer biyonanokompozitlerin su arıtma çevrecilik bakımından da önemi büyüktür. Söz konusu bileşik malzemeler, toksik metallerin ve organik kirleticilerin giderilmesi gibi çevresel arıtma sahalarında ve su arıtma sistemlerinde tercih edilmektedir [35].

3.4 Polimer Biyonanokompozitlere Eklenen Takviye Bileşenleri

Polimer biyonanokompozitlerde kullanılan güçlendirme bileşenleri, nano malzemelerin polimer yapılarla etkileşime girerek kompozitlerin mekanik, termal, elektriksel fiziksel niteliklerini geliştirmesine olanak tanır. Çalışmanın bu kısmında polimer biyonanokompozitlere eklenen yaygın takviye bileşenleri ve sunduğu yararlar incelenecektir.

Karbon bazlı nanomalzemeler, polimer biyonanokompozitlerde sık tercih edilen takviye bileşenleri arasındadır. Karbon nanotüpler, grafen ve karbon siyahı gibi nanomalzemeler, polimer matrislere entegre edilerek kompozitlerin elektriksel ve termal iletkenliğini, mekanik dayanıklılığını çoğaltır. [30], [36].

Nanokil, polimer biyonanokompozitlerde yaygın şekilde tercih edilen bir takviye bileşenidir. Polimer matris içerisinde homojen şekilde dağıldığında, kompozitlerin gaz ve su buharına karşı bariyer özelliklerini ve mekanik dayanıklılığını ciddi derecede artırır. Nanokil ile güçlendirilmiş polimerler, özellikle gıda ambalajı ve otomotiv endüstrisinde geniş kullanım alanı bulmaktadır. Söz konusu olan nanoparçacıklar, polimer matrisin kristal yapısını farklılaştırıp biyonanokompozitin mekanik özelliklerini güçlendirir ve etkinliğini artırır [30], [38].

Metal ve metal oksit nanoparçacıkları, polimer biyonanokompozitlerin termal ve elektriksel iletkenliğiniçoğaltmada tercih edilir. Altın, gümüş, titanyum dioksit (TiO_2) ve çinko oksit (ZnO) gibi nanoparçacıklar, polimer matrislere ilave edilip biyonanokompozitlerin antibakteriyel özelliklerini geliştirir. Metal ve metal oksit nanoparçacıklarının polimer matrislerle etkileşimi, biyonanokompozitin dirençliliği çoğaltıp biyomedikal kullanım alanlarında uzun ömürlülük sunar [36], [37].

Polimer nanofiberler de çeşitli avantajlar varındırmaktadır. Elektrospinning tekniğiyle sağlanan polimer nanofiberler, yüksek yüzey alanı ve mükemmel mekanik özellikler sunar. Ayrıca, polimer nanofiberler, biyobozunur yapısıyla çevresel sürdürülebilirliğe yarar sağlayıp, tıbbi cihazların biyouyumlu olmasını da destekler [30], [34].

Seramik nanomalzemeler, polimer matrislere üstün sertlik ve termal direnç kazandırmak amacıyla kullanılan önemli bir takviye bileşenleridir. Alümina (Al_2O_3), silika oksit (SiO_2) ve zirkonya (ZrO_2) gibi seramik nanoparçacıklar, polimer kompozitlerin aşınma dayanımını ve mekanik mukavemetini artırarak daha sağlam ve uzun ömürlü malzemeler elde edilmesini sağlar. Bu özellikler, seramik nanomalzemelerle güçlendirilmiş polimer biyonanokompozitleri, üstün malzeme özelliği isteyen mühendislik uygulamaları için uygun hale dönüştürür. Bunun dışında seramik nanomalzemeler polimer matrisin termal kararlılığını çoğaltarak kompozitin daha yüksek sıcaklık toleransına sahip olmasını ve bununla birlikte güvenle kullanılmasını mümkün kılar

[36], [37].

3.5 Polimer Biyonanokompozitlerin Hazırlama Yöntemleri

Polimer biyonanokompozitlerin üretimindeki teknikler, nanomalzemelerin polimer matrislere etkili biçimde entegre edilmesini sağlayarak homojen dağılım ve güçlü etkileşimler oluşturmayı hedefler (Tablo 3.1). Bu teknikler, biyonanokompozitlerin mekanik, termal, elektriksel ve optik özelliklerini iyileştirmek üzere geliştirilmiştir [33]. Yaygın şekilde tercih edilen başlıca tercihler arasında eriyik harmanlama, in situ polimerizasyon, çözeltide karıştırma, sol-gel yöntemi, ekstrüzyon ve elektrospinning yer almaktadır [38], [39].

Polimer biyonanokompozitlerin hazırlanmasındatercih edilen söz konusu teknikler, kompozit malzemelerin özelliklerini, çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılabilirliğini çoğaltması bakımından ciddi bir role sahiptir. Her tekniğin faydaları ve kısıtlamaları vardır, bu nedenle uygulamaya en makul olan tekniğin seçilmesi gerekmektedir [38].

Tablo 3.1 Polimer Bazlı Nanokompozit Sistemler ve Proses Metotları

Proses	Sistem
İnterkalasyon: Çözeltiden polimer veya ön-polimerin interkalasyonu	PCL, PLA, HDPE, PEO, PVA, PVP, PVA, v.s. ile kil (klay) veya tabakalı silikatlar
In-situ interkalativ polimerizasyon	N6/PCL/PMMA /PU/Epoksi ile Montmorillonat
Ergiyik (melt) interkalasyon	PS/PEO/PP/ PVP, Clay-PVPH ile Montmorillonat
Template (kalıp, şablon) sentez	PVPR, HPMC, PAN, PDDA, PANI ile Hectorite
Sol-jel prosesi	Poliimid/SiO_2; 2-hidroksietil akrilat (HEA)/SiO_2, poliimid/silika. PMMA/ SiO_2, polietilakrilat / SiO_2, polikarbonat / SiO_2 ve poli(amid-imid)/TiO_2

3.5.1 Eriyik Harmanlama Yöntemi

Eriyik karıştırma, PCM'lerle karışım polimerleri için basit bir yöntemdir. Bu işlem, polimerleri ve PCM'leri sıvı faza ulaşana kadar ayrı ayrı ısıtmayı ve eritmeyi içerir. Eridikten sonra, polimer matrisi içinde PCM'lerin düzgün bir şekilde dağılmasını sağlamak için mekanik çalkalama kullanılarak birlikte karıştırılırlar. Karıştırma işleminden sonra, karışımın soğumasına izin verilir ve bu da katılaşma ve polimer matrisi içinde PCM kapsüllenmesiyle sonuçlanır. Yöntem çevreci olması açısından son derece yararlıdır [38].

Eriyik harmanlamada tercih edilen temel ekipmanlardan biri ekstrüderdir. Ekstrüder, polimerlerin ve katkı maddelerinin kontrollü sıcaklık ve basınç altında karıştırılarak homojen bir eriyik sağlanmasını gerçekleştirir. Bu makine, polimer matrisine indirgenmiş grafen oksit gibi nanomalzemelerin verimli bir biçimde

dağılmasına imkan sağlar. Ekstrüder, polimer ve katkı maddelerini besleme ünitesinden alıp yüksek sıcaklıklarda eriterek, vidalar aracılığıyla karıştırıp homojen hale getirerek nihai ürünün kalıptan şekillendirilmesini sağlar. Bu teknikte tek vidalı ekstrüderler ve çift vidalı ekstrüderler tercih edilir. Tek vidalı ekstrüderler ekonomik ve basit yapıya sahipken, çift vidalı ekstrüderler daha yüksek karıştırma ve homojen dağılım kapasitesine sahiptir

Çift vidalı ekstrüderler, vidaların birbiriyle birleşmesi sonucu daha verimli bir karıştırma sağlayarak nanomalzemelerin polimer matrisi içinde eşit şekilde dağılmasını destekler. Bununla beraber, modüler yapıları sayesinde işlem parametrelerinin kolay şekilde ayarlanmasına, farklı malzeme kombinasyonlarının test edilmesine olanak tanır [38].

3.5.2 İn Situ Polimerizasyon

İn situ polimerizasyon, polimer matrisin oluşumunda nanomalzemelerin doğrudan polimerizasyon sürecine entegresini sağlayan bir tekniktir. Söz konusu teknik, nanomalzemelerin polimer zincirleriyle kimyasal bağlar oluşturmasına imkan tanıyarak biyonanokompozitlerin mekanik ve termal durumunu önemli ölçüde artırır. İn situ polimerizasyon, üstün özelliklere sahip kompozit malzemelerin geliştirilmesinde yaygın olarak tercih edilmektedir [38].

3.5.3 Çözeltide Karıştırma Yöntemi

Çözeltide karıştırma, polimer ve nanomalzemelerin uygun bir çözücü içinde homojen olarak dağıtılmasını sağlayan bir tekniktir. Söz konusu teknik, polimerin düşük sıcaklıklarda işlenmesineimkan verirken, nanomalzemelerin polimer matris içinde etkili bir şekilde dağılmasını da gerçekleştir. Fakat, çözücünün uzaklaştırılması süreci hem maliyetli hem de uzun zaman gerektirebilir. Çözeltide homojen karıştırma, üstün kaliteli film ve kaplama üretiminde tercih edilen bir tekniktir [38].

3.5.4 Sol-Gel Yöntemi

Sol-gel yöntemi, nanomalzemelerin bir çözelti içinde homojen şekilde dağıtılıp ardından jel fazı sağlayıp polimer matrise entegre edilmesi esasına dayanır. Söz konusu teknik, nanomalzemelerin yüksek yüzey alanına sahip olmasını ve polimer matriste eşit şekilde dağılmasını sağlar. Bu sayede, elde edilen biyonanokompozitlerin mekanik, termal ve bariyer özellikleri ciddi derecede

iyileştirilir. Yöntem, elektriksel ve termal özellikleri çoğaltma amacıyla sıklıkla tercih edilir [38].

3.5.5 Elektrospinning Yöntemi

Elektrospinning, küçük liflerin bir polimer çözeltisinden elde edildiği belirli bir elektrohidrodinamik fenomen tarafından yönetilen voltajla çalışan bir üretim sürecidir. Bu teknik için en temel kurulum, bir rezervuarda bulunan bir çözeltiyi içerir ve ucu körelmiş bir iğne, bir pompayı, yüksek voltajlı bir güç kaynağını ve bir toplayıcıyı içerir. Elektrospinning biyomedikal, filtreleme ve doku mühendisliği gibi alanlarda yaygın şekilde tercih edilmektedir [38].

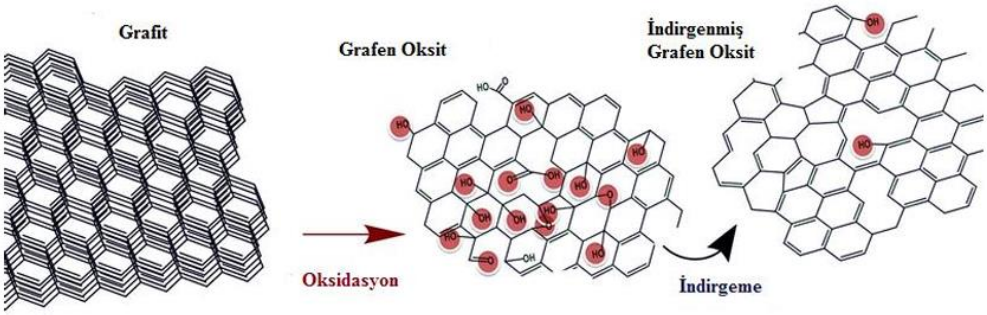
4
POLİMER BİYONANOKOMPOZİTLERDE GRAFEN VE GRAFEN TÜREVLERİ

4.1 Grafen

Grafen, karbon atomlarının iki boyutlu petek benzeri bir düzende dizildiği tek katmanlı bir yapıya sahip malzemedir. Bu özel örgü yapısıyla grafen, üstün mekanik, termal, optik özellikler sergiler. 2004 yılında izole edilmesinden itibaren, grafen, malzeme bilimi ve nanoteknoloji alanında çığır açan gelişmelere öncülük etmiştir. Bu yenilikçi malzeme, geniş yüzey alanı, olağanüstü elektronik iletkenlik ve yüksek mekanik mukavemet gibi özellikleri sayesinde öne çıkar. Grafen, karbon atomlarının sp^2 hibritleşmesiyle meydana gelir ve her bir karbon atomu, üç komşu atomuyla σ bağları oluşturarak dayanıklı bir yapı kazanır. Bu güçlü atomik düzen, grafene yüksek esneklik ve mekanik sağlamlık kazandırarak pek çok gelişmiş teknoloji uygulamalarında kullanılmasını destekler [30], [41].

Grafen, iki boyutlu bir karbon atomu tabakasıdır. Sp^2 hibritleşmiş atomik düzeni, grafene yüksek mukavemet ve esneklik kazandırır. Bu yapısal avantajlar, grafenin çeşitli endüstriyel ve teknolojik alanlarda kullanımını sağlar. Bununla beraber, grafen geniş yüzey alanına sahip olup, bu özelliğiyle çeşitli kompozit malzemelerde etkili bir bileşen olarak değerlendirilmesine imkan verir. Benzersiz iki boyutlu yapısı, elektron hareketliliğini ve ısı iletim kapasitesini artırarak, onu elektronik ve ısı yönetim sistemleri için uygun bir malzemeye dönüştürür [36], [40].

Grafenin üretimi için hammadde olarak grafit kullanılmaktadır. Grafenin, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit olarak oksijen içeriğine göre farklı türevleridir. Şekil 4.1'de grafitten indirgenmiş grafen oksite dönüşümü üzerine akış şeması verilmiştir [42].



Şekil 4.1 Grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin gösterimi

4.1.1 Grafenin Elektriksel, Mekanik ve Termal Özellikleri

Grafenin elektriksel iletkenliği, karbon atomlarının düzenli örgü yapısıyla son derece yüksektir. Oda sıcaklığında elektron mobilitesi, 200.000 $cm^2/V \cdot s$ seviyesine ulaşarak yüksek hızlı elektronik cihazlar için ideal bir malzeme haline gelmesini sağlar. Bunun yanı sıra, grafen olağanüstü mekanik direnç gösterir; tek katmanlı grafenin çekme direnci ortalama 130 GPa, elastik modülü de ortalama 1 TPa değerindedir. Termal iletkenliği bakımından da oldukça etkileyici özelliklere sahiptir; oda sıcaklığında 5000 W/mK'ye kadar ulaşan bir termal iletkenlik sunar.Bu üstün özellikler, grafeni elektronik, enerji depolama, termal yönetim ve kompozit malzeme uygulamaları için ideal bir malzemeye dönüştürmektedir [30], [4].

Grafenin eşsiz optik özelliklerinden de bahsetmek mümkündür. Tek katmanlı grafen, kırmızı ışığın %2.3'ünü, yeşil ışığın ise %2.6'sını soğurur, bu ise grafeni optik uygulamalarda ideal yapar. Bununla birlikte grafen geniş bir dalga boyu aralığında ışığı emebilir, dolayısıyla optoelektronik alanlarda tercih edilmesini destekler [40].

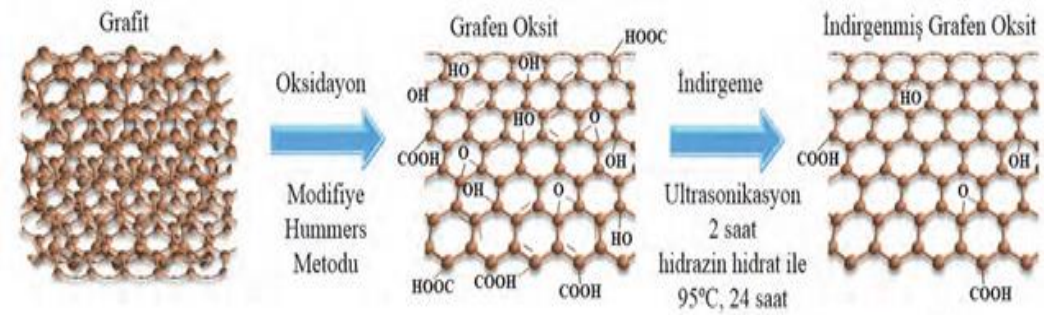
4.2 Grafen Oksit

Grafen oksit (GO), grafenin hidroksil, karboksil ve epoksi gibi oksijen içeren fonksiyonel gruplarla modifiye edilmiş bir türevidir. Bu fonksiyonel gruplar, GO'nun suda çözünürlüğünü ve kimyasal işlenebilirliğini artırarak geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılmasını mümkün kılar. GO'nun yapısal özellikleri, oksidasyon derecesine bağlı şekilde farklılık göstermektedir. Oksidasyon süreci, grafenin yüksek iletkenlik kapasitesini değiştirerek GO'yu yarı iletken özellik kazanan bir malzeme haline getirir. Bu özelliği sayesinde, GO sensörler, enerji

depolama cihazları ve çevreci uygulamaları gibi pek çok alanda önemli bir malzeme olarak öne çıkmaktadır [42], [43].

4.2.1 Grafen Oksit Sentez Yöntemleri

Grafen oksit (GO), genellikle Hummers yöntemi veya modifiye Hummers yöntemi ile sentezlenmektedir. Oksidasyon işlemi, grafit katmanları arasındaki bağları zayıflatarak grafen oksit tabakalarının oluşumunu sağlar. (Şekil 4.2) Elde edilen grafen oksit, suyla yıkama ve ultrasonik banyo işlemi uygulanarak tek katmanlı grafen oksit yapraklarına ayrıştırılır. Üstün etkinlik ve ölçeklenebilirlik sunan bu yöntem, endüstriyel ve akademik araştırmalarda yaygın olarak tercih edilmektedir [43], [44], [45].



Şekil 4.2 Grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit dönüşümleri

4.2.2 Grafen Oksitin Özellikleri ve Kullanım Alanları

Grafen oksit, üstün oksijen içeriğiyle kendine özgü pek çok avantajı bulunmaktadır. Hidrofilik yapısı, suda kolayca dağılmasını sağlayarak çevresel uygulamalar açısından büyük bir avantaj sunar. Geniş yüzey alanı ve yüksek kimyasal reaktivitesi, GO'yu adsorban ve katalizör taşıyıcısı olarak etkili bir malzeme haline getirir. Elektriksel iletkenliği, içeriğindeki oksijen miktarına bağlı şekilde değişiklik gösterirken, termal iletkenliği ise grafene kıyasla daha azdır. Optik özellikleri, yüksek ışık soğurma kapasitesiyle dikkat çeker ve bu sayeside fotonik ve optoelektronik kullanım alanlarında yaygın olarak kullanılır. GO'nun bu üstün özellikleri, farklı sanayi ve teknoloji alanlarında çeşitli yenilikçi çözümler sunmasına olanak tanımaktadır [42].

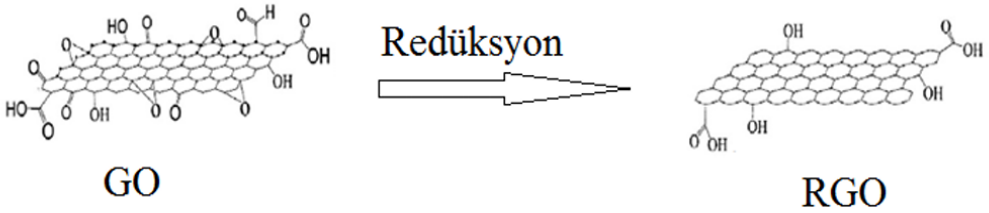
Grafen oksit, çevresel uygulamalar, enerji depolama ve biyomedikal alanlarında geniş kullanım potansiyeline sahiptir. Su arıtma, hava filtreleme ve toksik maddelerin giderilmesi, GO'nun çevresel sürdürülebilirlik açısından sunduğu

önemli katkılar arasındadır. Bunun yanı sıra, süperkapasitörler ve lityum-iyon piller gibi enerji depolama cihazlarında da kullanılarak yüksek özellikli malzemeler geliştirilmesine olanak tanır. Biyomedikal uygulamalar kapsamında ise ilaç taşıma sistemleri ve biyosensörler gibi alanlarda değerlendirilmektedir. GO'nun yüzeyindeki oksijen bazlı fonksiyonel gruplar, biyomoleküllerin bağlanmasını kolaylaştırarak biyoteknoloji ve tıp alanlarında geniş kullanım imkanı sunmaktadır [43], [37].

4.3 İndirgenmiş Grafen Oksit

İndirgenmiş grafen oksit (rGO), GO'nun kimyasal indirgenmesiyle ulaşılan nanomalzemedir. (Şekil 4.3) rGO, büyük yüzey alanı, güçlü elektriksel iletkenlik ve mükemmel mekanik sağlamlık gibi özellikler barındırır. Söz konusu avantajlarla, rGO, polimer matrislerde güçlendirici öğe olarak tercih edilir. rGO, polimer matrisin mekanik ve termal özelliklerini ciddi derecede geliştirir [45], [46]
.

rGO'nun biyobozunur polimerlerle kombinasyonu, çevresel sürdürülebilirliği çoğaltma, üstün özellikli malzemeler sağlamak adına uygun bir tekniktir. rGO ile güçlendirilmiş PLA kompozitleri, üstün çekme dayanımı, elastik modülü ve termal direnç göstermektedir. Bu kompozit malzemeler, ambalaj sektörü, otomotiv bileşenleri ve benzeri uygulama alanlarında tercih edilmektedir [45], [47].



Şekil 4.3 GO'dan RGO sentezi

4.3.1 İndirgenmiş Grafen Oksitin Özellikleri

İndirgenmiş grafen oksit, grafen okside ile mukayese edildiğinde daha elektriksel iletkenliğe sahiptir. Bu, oksijen içeren fonksiyonel grupların uzaklaştırılması ve sp^2 hibritleşmiş karbon atomlarının oranının artmasıyla elde edilir [48]. rGO'nun termal kararlılığı, GO'ya kıyasla daha yüksektir ve bu da onu yüksek sıcaklık isteyen uygulamalar için ideal hale dönüştürür. Mekanik açıdan

değerlendirildiğinde, rGO, GO'ya kıyasla daha büyük esneklik modülüne sahiptir, bu onu polimer biyonanokompozitlerde takviye edici unsur olarak kullanıma elverişli hale getirir [49], [50].

rGO, polimer matrislerde homojen dağılım gerçekleştirerek, kompozitlerin mekanik ve elektriksel özelliklerini ciddi derecede geliştirir. rGO'nun polimer matrise entegre edilmesi, polimerin çekme dayanımını ve esneklik kapasitesini çoğaltır. Bununla birlikte, rGO'nun yüzey alanı ve fonksiyonel grupları, polimer matrisle güçlü ara yüzey etkileşimleri kurmasını sağlar. Söz konusu etkileşimler, kompozitin dayanıklılığını, etkinliğini çoğaltır. Bu durum ise rGO'nun farklı uygulamalarda tercih edilmesini mümkün kılar [43], [51].

4.4 Grafen Takviyeli PLA Esaslı Polimer Biyonanokompozitler

Grafen ile güçlendirilmiş PLA bazlı polimer biyonanokompozitler, grafenin olağanüstü özellikleri ile PLA'nın biyobozunur yapısını bir araya getirerek, hem çok yönlü hem de çevreci malzemeler meydana getirir. Bu biyonanokompozitler, biyomedikal, elektronik ve çevresel kullanım alanlarında ciddi bir potansiyel sağlar [52].

4.4.1 Grafen Takviyesinin PLA'ya Etkisi

Grafenin polilaktik asit (PLA) matrisine eklenmesi, biyonanokompozitin mekanik ve termal özelliklerini ciddi derecede geliştirir. Grafen tabakalarının geniş yüzey alanı ve üstün iletkenlik kapasitesi, PLA'nın çekme mukavemetini, esnek modülünü artırır. Bunun dışında grafenin PLA'ya entegre edilmesi, biyonanokompozitin kristallenme özelliklerini iyileştirerek daha hızlı kristal oluşumu ve daha yüksek kristallik derecesi elde edilmesini sağlar. Bu durum ise PLA bazlı malzemelerin mekanik dayanıklılığını ve işlenebilirliğini artıran önemli bir avantaj sağlar [49], [50].

4.4.2 Grafen Takviyeli PLA Polimer Biyonanokompozitlerin Uygulama Alanları

Grafen takviyeli PLA biyonanokompozitler, farklı endüstriyel ve biyomedikal uygulamalarda tercih edilir. Biyomedikal alanda, kompozitler dikiş iplikleri, implantlar ve ilaç taşıyıcı sistemler vb ürünlerde tercih edilir. Grafen, bu uygulamalarda antibakteriyel özellikler geliştirir ve biyouyumluluğu çoğaltır.

Elektronik uygulamalarda, grafen ile güçlendirilmiş PLA, esnek devreler ve sensörler için ideal bir malzeme sağlar [31], [51].

Çevresel uygulamalarda, grafen ile güçlendirilmiş PLA biyonanokompozitler, su arıtma ve hava filtreleme sistemlerinde verimli olarak kullanılabilir. Grafenin yüksek adsorpsiyon yeteneği ve kimyasal aktifliği, bu kompozitlerin kirleticileri verimli bir biçimde gidermesine imkan tanır. Bunun yanı sıra, biyobozunur yapıları sayesinde bu biyonanokompozitler çevrede hasar oluşturmadan kullanılabilir ve doğada sürdürülebilir şekilde parçalanabilir. Tüm özellikler, grafen takviyeli PLA biyonanokompozitleri, çevresel sürdürülebilirlik açısından uygun bir malzeme haline dönüştürür [29].

5
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

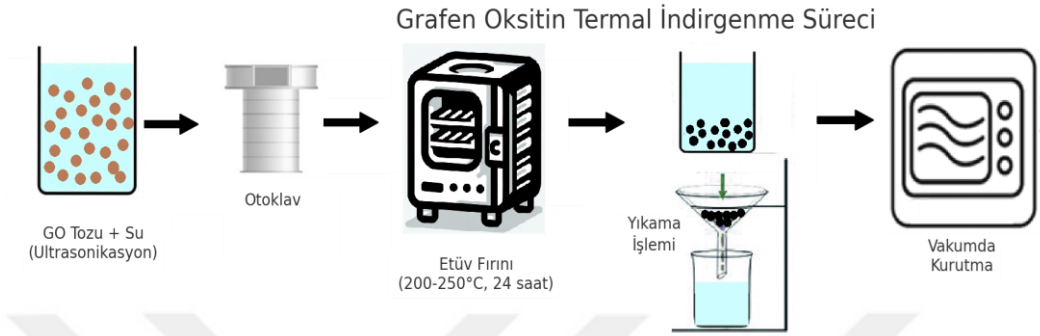
5.1 Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada, polilaktik asit (PLA), grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) kullanılmıştır. Polilaktik asit (PLA), Ravago A.Ş. tarafından tedarik edilmiş olup, Luminy® L105 ticari ismiyle tanınmaktadır. İnce duvarlı enjeksiyon kalıplama ve lif üretimi gibi işlemler için ideal olan bu PLA homopolimeri, yüksek ısıl dayanımı ve üstün akış kabiliyetiyle dikkat çekmektedir. Standart PLA'ya karşılaştırıldığında daha yüksek erime noktasına ve hızlı kristallenme yeteneğine sahip olması, onu deneysel çalışmalarda ciddi bir bileşen haline getirmektedir. Grafen oksit (GO) ise Aerofen A.Ş. firmasından tedarik edilmiştir. Polimer matrisiyle güçlü uyumluluk gösteren ve homojen dağılım sağlayan bu GO'nun ana özellikleri arasında 2-5 arasında katmanlı bir yapı ve yaklaşık 500 nm tanecik boyutu bulunmaktadır. Kimyasal bileşimi açısından, karbon oranı %60-75, oksijen oranı %25-35 ve kükürt oranı %2'nin altında olup, koyu kahverengi bir görünüme sahiptir. Bu özellikleri sebebiyle, polimer bazlı nanokompozitlerde sıklıkla tercih edilmektedir.

5.2 İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO) Üretimi

Bu araştırmada, indirgenmiş grafen oksit üretimi amacıyla termal indirgeme yöntemi kullanılmıştır. Şekil 5.1'de GO'nun indirgeme süreci detaylandırılmıştır. İşlem, ultrasonikasyon, termal indirgeme, yıkama ve kurutma süreçlerinden oluşmaktadır. Öncelikle 1.25 g grafen oksit tozu, otoklav sistemine ilave edilmeden evvel, 175 mL saf su ile karıştırılmıştır. Söz konusu karışım, Bandelin marka ultrasonik prob sistemi kullanılarak ultrasonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Ultrasonikasyonun ardından, karışım otoklav içerisine alınarak termal indirgeme işlemi uygulanmıştır. Bu esnada, Witeg marka etüv fırında, 200-250°C sıcaklık aralığında, 24 saat boyunca termal indirgeme gerçekleştirilmiştir. Bu süreçte, GO, oksijen içeriğini kaybederek hidrofobik özellik kazanan rGO'ya dönüşmüştür.

İndirgeme tamamlandıktan sonra, otoklavdan alınan rGO, yıkama işlemi görmüştür. Yıkama aşamasında, huni ve filtre kağıdıyla rGO süzülmüş, üzerine birkaç defa saf su eklenerek safsızlıklarından arındırılmıştır. Yıkama işlemi, rGO'nun saflığını artırmak amacıyla özenle uygulanmıştır. En son ise üretilen rGO, Witeg marka vakum fırınında kurutularak 0.60 gram rGO sağlanmıştır



Şekil 5.1 Grafen Oksitin termal indirgenme süreci

5.3 Ekstrüder ile Polimer Biyonanokompozitlerin Üretimi

Bu araştırmada, saf PLA masterbatch matrisine GO ve rGO, homojen bir dağılım sağlamak amacıyla çift vidalı ekstrüzyon yöntemi ile eklenmiştir. Bu yöntemde, şekil 5.2'de görülen vida çapı 16 mm ve uzunluk/çap (L/D) oranı 24/1 olan, aynı yöne dönen çift vidalı Gülnar marka bir ekstrüder cihazı kullanılmıştır. Bu cihazın eklentisi olan soğutma havuzu şekil 5.3'te, kesici ünite de şekil 5.4'te verilmiştir. Çift vidalı ekstrüder, malzemelerin homojen bir biçimde karışması, üstün kaliteli biyonanokompozitler sağlanması ve katkı maddelerinin polimer matris içinde verimli bir biçimde dağılması amacıyla kullanılmıştır. Ekstrüzyon süreci, polimer ve katkı maddelerinin besleme ünitesinden makinenin vida sistemine aktarılmasıyla başlamaktadır. Kullanılan polimer matris, GO ve rGO dikkatli bir biçimde tartılmış ve besleme hunisi aracılığıyla ekstrüder cihazına beslenmiştir. Vida hızının 100 rpm olarak ayarlandığı süreçte, polimer ve katkı maddelerinin devamlı olarak vidalara ulaştırması gerçekleştirilmiştir. Ekstrüzyon aşamasında malzemeler, cihazın yedi farklı noktasındaki sıcaklık profiline uygun olarak işlenmiştir. Bu bölgelerde sıcaklıklar, polimerlerin ve katkı maddelerinin uygun işleme şartlarınca dikkatli bir şekilde belirlenmiştir.

İlk bölge, polimerin yavaşça ısınmasını gerçekleştirmek amacıyla 50°C şeklinde ayarlanmıştır. Söz konusu derece, polimerin termal bozulmasını sınırlayarak

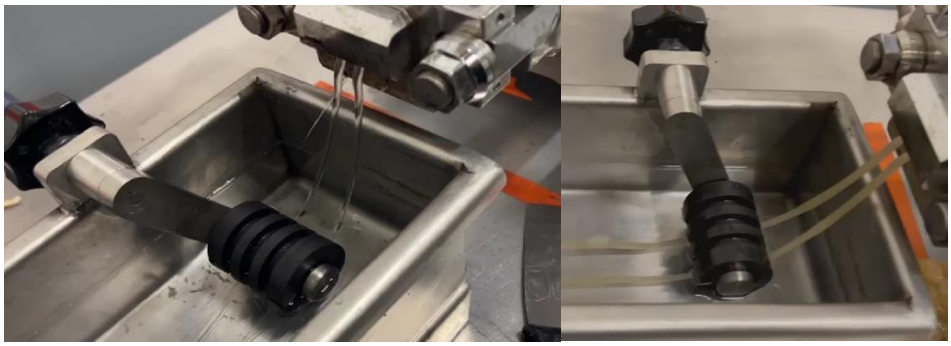
ısınması amacıyla uygun bir sıcaklık sağlamaktadır. İkinci ve üçüncü bölgelerde sıcaklık aşamalı şekilde 160°C ve 175°C'ye çıkarılarak polimerin akışkan hale gelmesi ve katkı maddelerinin karışıma entegre olması desteklenmiştir. Bu süreçte, vidaların dönme hareketi malzemeleri verimli bir şekilde harmanlamış ve homojen bir eriyik elde edilmesini sağlamıştır.



Şekil 5.2 Çift vidalı esktrüder

Dördüncü, beşinci ve altıncı bölgelerde sıcaklık 175°C'de tutulmuştur. Bu sıcaklık, PLA'nın reolojik özelliklerine uygun olarak tercih edilmiş, polimer eriyiklerinin akışkan hale geldiği ve katkı maddelerinin eşit şekilde dağıldığı uygun şartları oluşturmaktadır. Yedinci bölgede ise sıcaklık 175°C'de tutulup karışımın son işleme aşamasına hazırlanması gerçekleştirilmiştir. Bu noktada polimer matris, GO ve rGO katkısı eklenmiş biyonanokompozit sağlanmıştır.

Eriyik formdaki polimer biyonanokompozitler, cihazın kalıp çıkışından alınarak bir soğutma havuzuna aktarılmıştır. Soğuk su havuzunda hızla soğutulan filamentler, katılaşarak istenen fiziksel forma ulaşmıştır. Soğutma işleminin ardından, filamentler kesme ünitesine aktarılmış ve burada granül formuna dönüştürülerek küçük parçalar haline getirilmiştir. Granüller, malzeme özelliklerinin geliştirilmesi ve homojen dağılımın artırılması amacıyla aynı koşullarda ikinci kez ekstrüzyon işleminden geçirilmiştir.



Şekil 5.3 Soğutma Havuzu



Şekil 5.4 Kesici Ünite

Ekstrüzyon süreci boyunca, çift vidalı ekstrüderin sunduğu homojen karıştırma ve hassas işlem parametreleri, biyonanokompozitlerin üretiminde üstün kaliteye erişilmesini sağlamıştır. Söz konusu teknik, katkı maddelerinin polimer matrisi içinde etkili biçimde dağılmasını gerçekleştirerek, mekanik ve termal özelliklerin maksimum düzeyde geliştirilmesine yarar sağlamıştır.

5.3.1 Üretilen Biyonanokompozitler

GO ve rGO için üç farklı oran belirlenmiş olup, ağırlıkça %0.1, %0.5 ve %0.9 oranlarında katkılama yapılmıştır. Şekil 5.5'te üretilen numuneler görsellenmiş, Tablo 5.1'de ise PLA bazlı kompozitlerin numune kodları ve bileşimleri detaylandırılmıştır. Bu farklı oranlar, biyonanokompozitlerin mekanik ve termal özelliklerindeki değişimleri analiz etmek amacıyla seçilmiştir.

Tablo 5.1 PLA matrisli kompozitlerin numune listesi

PLA Numuneleri	Katkı Malzemesi	Katkı Oranı (%)[1]
PLA	-	0
PLA/GO1	GO	0.1
PLA/GO5	GO	0.5
PLA/GO9	GO	0.9
PLA/rGO1	rGO	0.1
PLA/rGO5	rGO	0.5
PLA/rGO9	rGO	0.9

[1] Katkı oranı PLA matrisinin ağırlıkça %'si olarak alınmıştır.



Şekil 5.5 Katkısız PLA, PLA/GO ve PLA/rGO Biyonanokompozitleri

5.4 Karakterizayon Yöntemleri

5.4.1 RAMAN Analizi

Bu araştırmada, RAMAN analizi yalnızca GO ve rGO örneklerine uygulanmıştır. Analizler, Renishaw inVia Reflex Raman Mikroskobu ve Spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. RAMAN spektrumunda, D-bandı ve G-bandı kapsamlı şekilde incelenmiştir. D-bandı, yapısal kusurları ve amorf bölgeleri temsil ederken, G-bandı grafit yapının düzenliliğiyle ilişkilidir. Bu analiz sayesinde, GO'nun indirgenmesi sonucu oluşan yapısal değişimler ve oksijen gruplarındaki düşüş ayrıntılı olarak belirlenmiştir.

5.4.2 XRD (X-Ray Difraksiyon) Analizi

Bu çalışmada, XRD analizi GO ve rGO numunelerine uygulanmıştır. Analizler, PANalytical Empyrean X-ray Diffractometer cihazıyla sağlanmıştır.

5.4.3 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi

Analizler, Jeol JCM-7000/EDS cihazıyla sağlanmıştır. SEM görüntüleri, katkı maddelerinin eşit şekilde dağılıp dağılmadığını, olası aglomerasyonların oluşumunu ve yüzey topografyasını kapsamlı şekilde incelenmiştir.

5.4.4 FESEM (Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi

FESEM analizi, GO ve rGO katkılarının polimer matrise entegrasyonunu ve yüzey özelliklerini detaylı bir şekilde incelemek amacıyla uygulanmıştır. Analizler, Thermo Scientific Apreo 2 S LoVac cihazı kullanılarak sağlanmıştır. Bu yöntemle üstün çözünürlüklü görüntülere ulaşılmıştır, bununla beraber katkı maddelerinin mikro yapı üstündeki tesirleri net olarak tespit edilmiştir.

5.4.5 FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi) Analizi

FTIR analizi, GO, rGO ve bu katkıları kapsayan kompozitlerdeki fonksiyonel grupları belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, Shimadzu IRAffinity-1S cihazı kullanılmıştır. FTIR spektrumları, oksijenli grupların (C=O, -OH, C=C) varlığı ve yoğunluğunu tespit etmek için değerlendirilmiştir. Bu analizlerle, GO ve rGO'nun oluşturduğu kimyasal bağlar kapsamlı olarak ele alınmıştır.

5.4.6 TGA (Termogravimetrik Analiz)

Termogravimetrik Analiz bu çalışmada GO ve rGO katkılı PLA kompozitlerinin termal dürencini değerlendirmek üzere sadece kompozit numunelerine uygulanmıştır. TGA ile, numunelerin başlangıç ve son bozunma sıcaklıkları ile kalan kalıntı oranları tespit edilmiştir. Analiz, kompozitlerin yüksek sıcaklıklara karşı direnç seviyesini ve katkı maddelerinin termal kararlılık üstündeki tesirini incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir.

5.4.7 DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) Analizi

DSC analizi, GO ve rGO katkılı PLA kompozitlerinin termal özelliklerini belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Analizler, Netzsch DSC 3500 Sirius cihazı kullanılarak nitrojen atmosferi altında yapılmıştır. Örnekler 30 – 300°C sıcaklık aralığında, 10°C/dk ısıtma hızıyla ısıtılmıştır.

Bu analiz kapsamında camsı geçiş sıcaklığı (T_g), kristalizasyon sıcaklığı (T_c) ve erime sıcaklığı (T_m) belirlenmiştir. GO ve rGO katkılarının PLA matrisindeki kristallenme ve termal kararlılığı üzerindeki etkileri detaylı olarak incelenmiş ve termal geçişlerin katkı oranına bağlı olarak nasıl değiştiği analiz edilmiştir.

5.4.8 Çekme Testi

Çekme testi, GO ve rGO güçlendirilmiş PLA kompozitlerinin mekanik özelliklerini tespit etmek için uygulanmıştır. Testler, AHP marka, 20 kN çekme kapasitesili sahip üniversal test cihazında gerçekleştirilmiştir. Deneyler, ASTM D638 standardına uygun, 10 mm/dk çekme hızıyla yapılmıştır. Ulaşılan veriler, numunelerin maksimum çekme gerilimi, kopma uzaması ve elastiklik modülü gibi mekanik özelliklerini belirleyerek, katkı oranlarının mekanik özellikleri üstündeki tesirini analiz etmiştir.

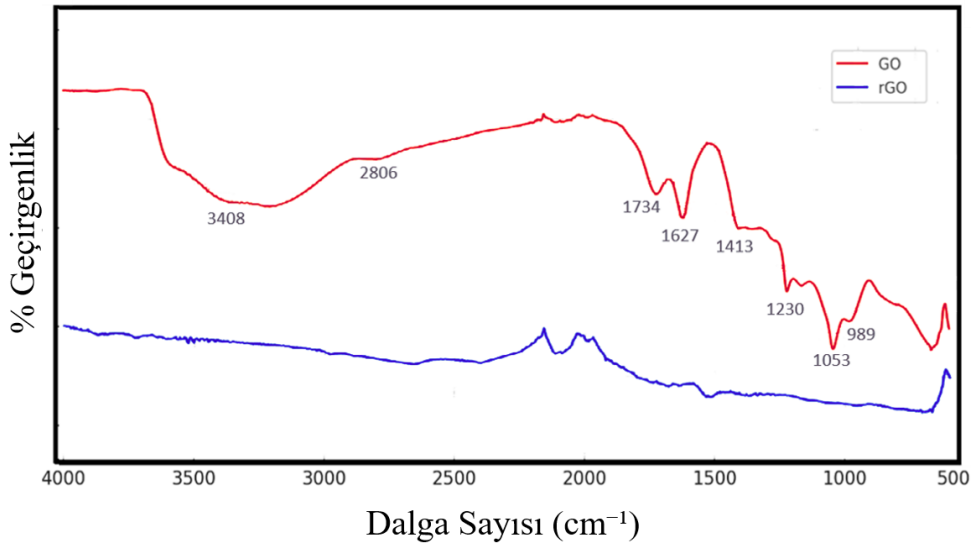
6
SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1 GO ve rGO'nun Oksit Karakterizasyonu

Bu çalışmada kullanılan rGO, tabaka sayısı iki ila beş arasında olan, 500 nm ortalama tanecik boyutunda ve %60-75 oranında karbon elementi ve %25-35 oranında oksijen elementine sahip GO'nun termal indirgenmesi ile elde edilmiştir. İndirgenme reaksiyonunda kullanılan kahverengi renkli GO'nun ve reaksiyon sonucu elde edilen siyah renkli rGO'nun yapısal karakterizasyonu FTIR, Raman ve XRD spektroskopik ve SEM-EDS analizleri ile incelenmiştir.

6.1.1 FTIR Analizi

Şekil 6.1, GO ve rGO'nun FTIR spektrumlarını göstermektedir. GO spektrumunda görülen 1053, 1230, 1413 ve 1734 cm-1 bantları sırasıyla epoksi grubuna ait C-O deformasyonu, C-O-C (epoksi) gerilme, C-OH gerilme ve karboksilik asit grubuna ait C=O gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 3600-2900 cm-1 bölgesinde görülen geniş bantın ise hidroksil ve karboksil gruplarında bulunan O-H bağına ait gerilme titreşimine ve GO nanotabakalarına adsorbe olmuş su moleküllerine aittir. rGO'nun FTIR spektrumunda ise indirgeme işlemi sonrası oksijen içeren gruplara ait bantların yoğunluğunun azaldığı veya kaybolduğu gözlemlenmiştir. Örneğin, 3408 cm^{-1}'deki O-H gerilme bandı belirgin şekilde azalırken, 1734 cm^{-1}'deki C=O bandı kaybolmuştur. Buna karşın, 1550 cm^{-1}'de yeni ortaya çıkan pik rGO'daki aromatik C=C bağlarının yeniden oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca, 2100 cm^{-1} bölgesindeki pikin şiddeti artmıştır, bu durum indirgeme sonrası sp^2 karbon yapılarının arttığına işaret etmektedir. Bu sonuçlar, indirgeme işlemiyle grafen oksitin oksijen içeriğinin azaldığını ve grafen yapısının kısmen geri kazanıldığını göstermektedir. Elde edilen sonuçlar literatürle uyumlu olup indirgeme işleminin başarılı olduğunu rGO elde edildiğini ortaya koymaktadır [54], [55].

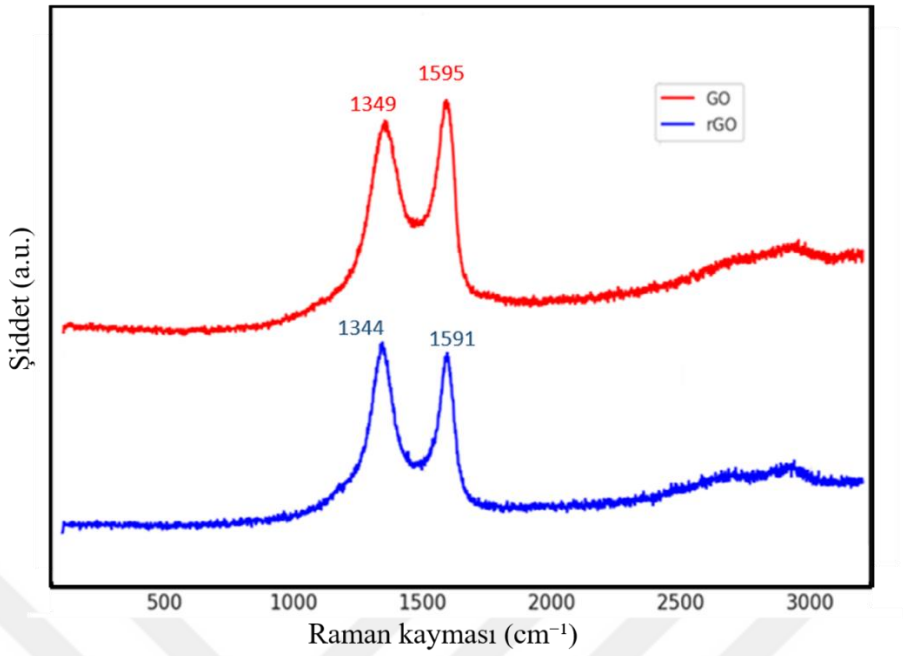


Şekil 6.1 GO ve rGO'nun Karışılatırmalı FITIR analizleri

6.1.2 RAMAN Analizi

Şekil 6.2'de GO ve rGO'nun Raman spektrumları verilmiştir. GO'nun D ve G bantları sırasıyla 1349 cm^{-1} ve 1595 cm^{-1} dalga boylarında; rGO'nun D ve G bantları ise sırasıyla 1344 cm^{-1} ve 1591 cm^{-1} dalga boylarında ortaya çıkmıştır. D bandının varlığı, grafen tabakalarında meydana gelen yapısal kusurlar ile ilişkilendirilirken, G bandı sp^2 bağlı karbon atomlarına atfedilir [56].

D/G yoğunluk oranı (ID/IG), analizi yapılan karbon içerikli malzemelerin düzensizlik derecesini ifade eder. GO için bu değer 0.92 iken rGO için 1.08 olarak hesaplanmıştır. rGO'nın ID/IG oranı, GO'ya kıyasla artmıştır. Grafen oksitin kusurları fonksiyonel gruplar ve parçalanmalardan kaynaklanır, indirgenmiş grafen oksit kusurları ise düzlem içi sp^2 alanlarının boyutu ve kısmen grafen tabakasının bozukluğundan kaynaklanır, çünkü termal işlem sırasında fonksiyonel gruplar kısmen uzaklaştırılır. Raman analizi sonuçları, literatürle uyumlu olup indirgeme işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini desteklemektedir [56], [57].



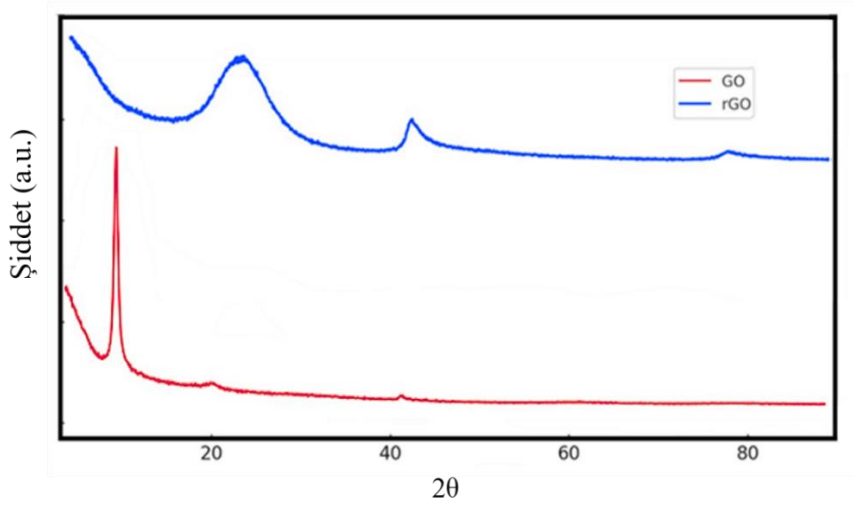
Şekil 6.2 GO ve rGO'nun karşılaştırmalı Raman analizleri

6.1.3 XRD Analizi

GO ve rGO'nun karşılaştırmalı XRD spektrumlarını Şekil 6.3'te verilmiştir. Grafen oksitin XRD spektrumunda 2**θ** ~ 10° civarında görülen [002] bazal tabakaya ait keskin pik ve 2**θ**~ 42° civarında görülen [100] bazal tabakaya ait daha zayıf pik GO'nun kristalin yapısını ortaya koymaktadır. GO nanotabakalarının ara mesafesi Bragg yasası kullanılarak 0.8 nm olarak hesaplanmıştır. Grafitin oksidasyonu sonucu yüzeye bağlanan oksijen içeren fonksiyonel gruplar grafen oksit nanotabakalarının katman aralığını artırmaktadır [58].

GO'nun indirgemesinden sonra, 2θ ~ 10° civarındaki pik kaybolmuş ve 2θ ~ 26° civarında belirgin bir pik ortaya çıkmıştır. Bu durumun, oksijen içeren fonksiyonel grupların uzaklaştırılmasından kaynaklandığı ve bunun tabakalar arası mesafenin azalmasına neden olduğuna söylenebilir. Bragg kanununa göre rGO tabakaları arasındaki mesafe yaklaşık 0.34 nm olarak hesaplanmıştır [54], [59].

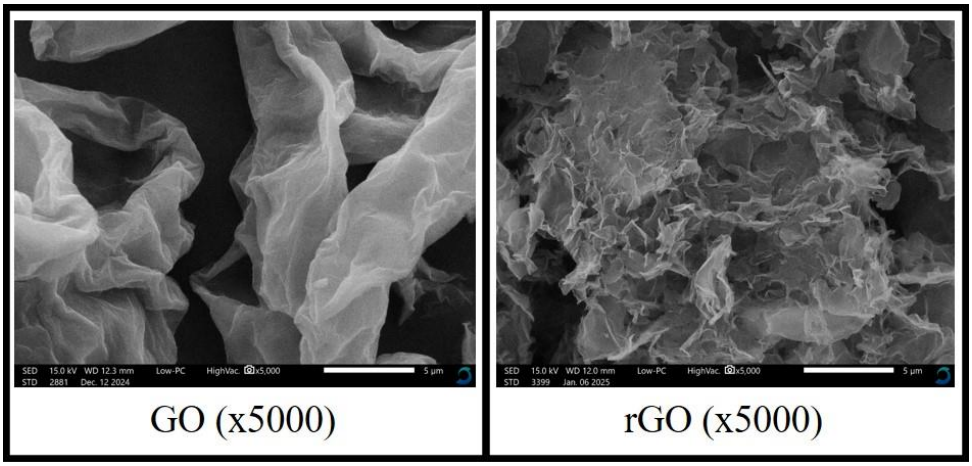
Bu sonuçlar, GO'nun oksidasyonu ile tabakalar arası mesafenin arttığını ve indirgeme işlemi ile bu mesafenin tekrar azaldığını göstermektedir. Ayrıca, GO ve rGO spektrumlarından elde edilen değerlerin literatürdeki verilerle uyumlu olduğu görülmüştür. Bu bulgular, indirgeme işleminin etkin bir şekilde gerçekleştiğini doğrulamaktadır [54], [60].



Şekil 6.3 GO ve rGO'nun karşılaştırmalı XRD spektrumu

6.1.4 GO ve rGO'nun SEM ve EDS Analizi

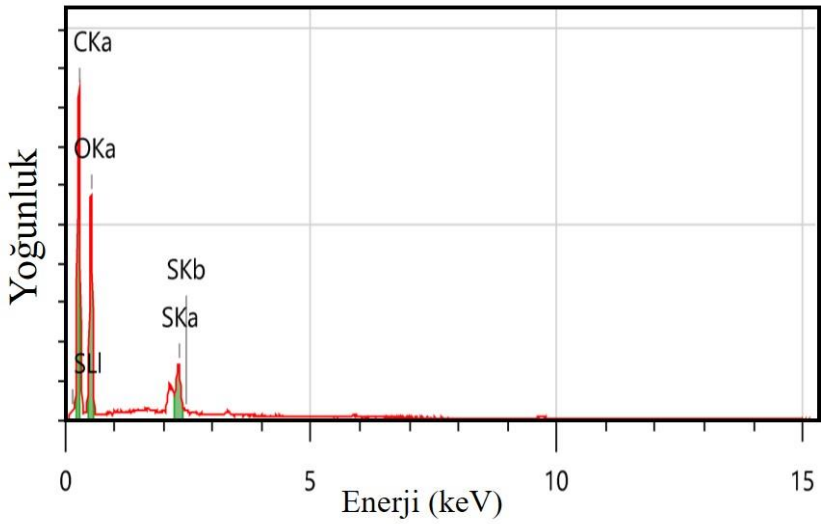
Şekil 6.4'de sırasıyla GO ve rGO'nun x5000 büyütmede alınmış SEM görüntüleri verilmiştir. GO'nun yapısında, geniş, tabakalı, bulutumsu ve kıvrımlı morfoloji dikkat çekmektedir. Bu yapı, oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığı nedeniyle tabakalar arasında belirli bir açıklık olduğunu göstermektedir. Buna karşılık, rGO'nun SEM görüntüsünde, daha düzensiz, yapraksı ve yoğun bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu değişim, indirgenme işlemi sırasında oksijen gruplarının uzaklaştırılmasıyla tabakaların birbirine daha sıkı hale gelmesinden kaynaklanmaktadır [56].



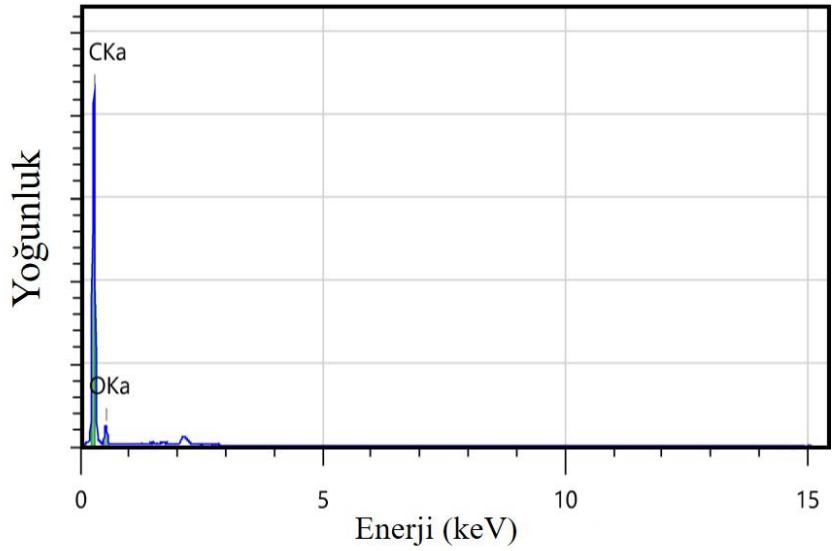
Şekil 6.4 GO ve rGO'nun x5000 büyütmedeki SEM görüntüleri

Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin kimyasal bileşimleri, enerji dağılım spektroskopisi (EDS) ile analiz edilmiştir. GO'nun EDS spektrumu (Şekil 6.5),

yüksek oksijen içeriğini göstermekte olup, oksijenin karbon atomlarına kıyasla önemli bir miktarda bulunduğunu ortaya koymaktadır. Bu sonuçlar, GO'nun yüzeyinde hidroksil, epoksi ve karboksil gruplarının bulunduğunu desteklemektedir. Buna karşılık, rGO'nun EDS spektrumu (Şekil 6.6) incelendiğinde, oksijen miktarının belirgin şekilde azaldığı, karbon içeriğinin ise arttığı görülmektedir [57].



Şekil 6.5 GO'nun EDS analizi sonuç grafiği



Şekil 6.6 rGO'nun EDS analizi sonuç grafiği

Tablo 6.1'de, GO ve rGO'nun EDS analizleri sonucunda elde edilen elementel kompozisyon değerleri verilmiştir. GO için karbon ağırlık yüzdesi %60.49 iken, oksijen oranı %32.81'dir. Buna karşılık, rGO'da karbon yüzdesi %87.85'e

yükselirken, oksijen oranı %9.15'e düşmüştür. Bu sonuçlar, GO'nun indirgenmesiyle oksijen içeriğinin büyük ölçüde azaldığını ve yapının daha grafitik hale geldiğini doğrulamaktadır. Oksijen içeriğindeki bu azalma, rGO'nun elektriksel ve mekanik özelliklerinin GO'ya kıyasla önemli ölçüde değiştiğini göstermektedir [59].

Tablo 6.1 GO ve rGO'nun elementel kompozisyon değerleri

Malzeme	Element	% Ağırlık	% Atomik
GO	C	60.49	70.54
	O	32.81	25.18
	S	1.88	1.12
rGO	C	87.85	90.59
	O	9.15	7.41

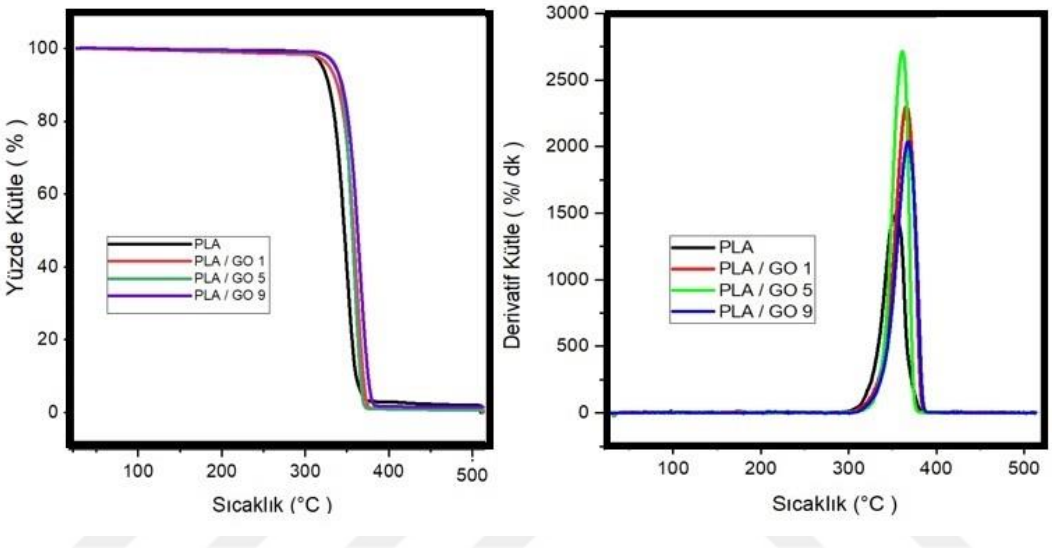
6.2 Biyonanokompozitlerin Karakterizasyonu

Bu çalışmada, GO ve rGO nanotabakaları ağırlıkça %0.1, %0.5 ve %0.9 oranında PLA matrisine ekstrüzyon yöntemi ile katkılandırılarak 6 farklı bileşimde biyonanokompozitler hazırlanmıştır. Bu biyonanokompozitlerin termal kararlılıkları TGA, erime ve kristalizasyon davranışları DSC, morfolojik özellikleri SEM/FE-SEM ve mekanik dayanımları çekme analizleri ile incelenmiştir. GO ve rGO varlığının ve miktarlarının değişiminin PLA matrisinin özellikleri üzerine etkileri karşılaştırılmıştır.

6.2.1 TGA Analizi

GO ve rGO nanotabakalarının, PLA polimer matrisinin termal kararlılığı üzerindeki etkisi, TGA analiziyle değerlendirilmiştir. Biyonanokompozit malzemelerin TGA analizinden elde edilen sıcaklığa karşı kütle kaybı eğrileri ve bu eğrilerden türetilen DTG eğrileri, Şekil 6.7 ve 6.8'de gösterilmektedir.

TGA ve DTG eğrilerinden elde edilen verilere göre, kütle kaybı sıcaklıkları (T%5, T%10, T%50), kütle kaybı başlangıcı (Ti), maksimum kayıp sıcaklığı (Tmax), kaybın tamamlandığı sıcaklık (Tf) ve 500°C'de kalan kül miktarları Tablo 6.2'de özetlenmiştir. TGA ve DTG eğrilerinden de görüldüğü üzere hem saf PLA matrisin hem de GO ve rGO katkılı tüm biyonanokompozit numunelerinin sıcaklık artışına bağlı kütle kayıpları tek aşamada gerçekleşmiştir.

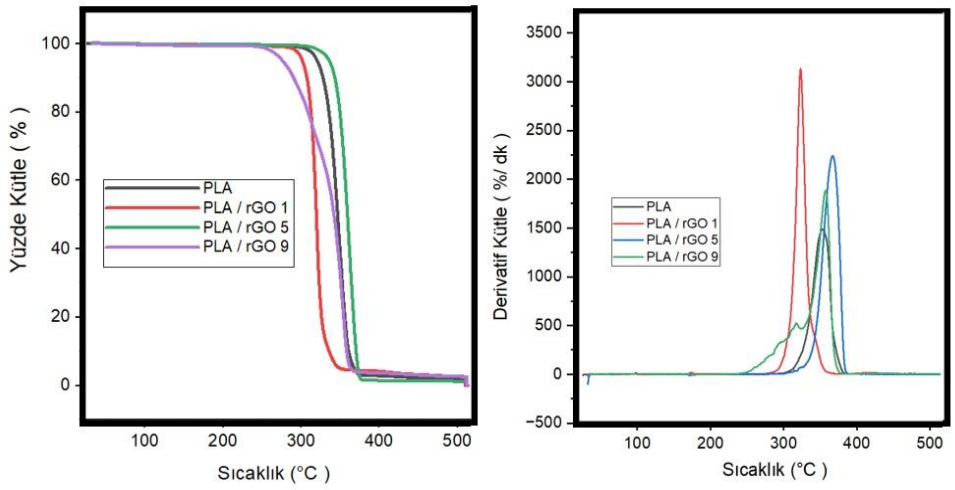


Şekil 6.7 PLA/GO biyonanokompozitlerin TGA ve DTG grafikleri

Saf PLA numunesinin temel kütle kaybının, DTG eğrisinin maksimum noktası değerinin 355.81 °C'ye karşılık geldiği 290–390 °C sıcaklık aralığında gerçekleştiği bulunmuştur. Bu temel kütle kaybı, PLA'nın termal bozunmasından kaynaklanmaktadır. PLA'nın termal bozunması, ana zincir yapısındaki tekrarlanan alifatik ester yapının hidrolize olması ve parçalanmasının nispeten kolay olması nedeniyle, rastgele zincir kesilmesi veya belirli zincir ucu kesilmesi yoluyla meydana gelmektedir [61]. Bu temel kütle kaybının dışında PLA'nın hidrofobik olması sebebiyle nem içeriğinden dolayı ön bir kütle kaybı gözlenmemiştir [62].

Saf PLA'nın 500 °C'deki kül miktarı %1.96 bulunmuştur. PLA matrisine GO katkılandırılmasının PLA'nın termal bozunma davranışını değiştirmediği ve GO katkılı PLA biyonanokompozitlerin de tek aşamalı bir termal kütle kaybı davranışı gösterdikleri saptanmıştır (Şekil 6.6). GO varlığı PLA matrisinin termal bozunma hızını önemli derecede düşürürken kütle kaybının başladığı (T_i) ve maksimum kütle

kaybının gerçekleştiği (T_{max}) sıcaklıklar da belirgin derecede artmıştır. Tablo 6.1'deki verilerden de görüldüğü üzere, matris içerisindeki GO oranı arttıkça biyonanokompozitlerin termal kararlılığının arttığı gözlenmiştir. GO oranı sırasıyla ağırlıkça %0.1, 0.5 ve 0.9'a çıkarıldığında artan oranla birlikte genel olarak termal bozunma hızınının düştüğü, T_i ve T_{max} değerlerinin arttığı görülmüştür. Ağırlıkça %0.5 GO katkısı ile T_i değeri yaklaşık 23 derece arttarak 313.35 ^oC'ye ulaşmıştır. Ağırlıkça %0.9 GO katkısı ile ise T_{max} değeri 14 derece artarak yaklaşık 370 ^oC olarak kaydedilmiştir. GO'nun termal kararlılık üzerindeki bu iyileştirmesi, GO'nun oksijen içeren fonksiyonel gruplara sahip olması nedeniyle polimer matris ile GO arasındaki hidrojen bağları ve Van der Waals kuvvetleri gibi güçlü arayüz etkileşimlerine atfedilir. Bu etkileşimler polimer zincirlerinin hareketliliğini sınırlayarak zincirlerin bozunmasını daha zor hale getirir ve T_i ile T_{max} değerlerini yükseltir. Ayrıca, yüksek en boy oranının sağladığı geniş yüzey alanı ile GO nanotabakaları polimer matris içerisinde ısı transferini ve gaz difüzyonunu sınırlayan bariyer etkisi yaratırlar. Bununla birlikte GO, yüksek termal kararlılığa sahip karbon bazlı bir nanomalzemedir ve yüksek sıcaklıklarda bozulmaya karşı direnç gösterir ve bu da kompozitin genel termal kararlılığına katkıda bulunur. Bozunma sıcaklıklarını artırabilir ve bozunmayı geciktirebilir. Kompozit malzeme ısıtıldıkça, matrisin bozunmasına yol açan radikaller üretilir. Kompozit yapıdaki GO bir radikal temizleyici olarak davranabilmektedir ve üretilen bu radikaller GO'nun konjuge yapısıyla kovalent olarak bağlanarak etkileri hafifletilir. GO'nun bu davranışı polimerin bozunma sürecini geri çekmektedir. Sonuç olarak; hem bu güçlü arayüz etkileşimleri hem de GO'nun yüksek termal kararlılığı, fiziksel bariyer ve serbest radikal yakalama etkisi GO katkılı PLA biyonanokompozitlerinde termal kararlılığı arttırmaktadır. GO oranı arttıkça da iyi bir GO dispersiyonunda bu etkiler güçlenir, bu da termal bozunma hızını düşürür ve T_i ile T_{max} değerlerini yükseltir [5], [63-65].



Şekil 6.8 PLA/rGO biyonanokompozitlerin TGA ve DTG grafikleri

Şekil 6.8 rGO katkılı PLA matrisli biyonanokompozitlerin TGA ve DTG grafiklerini göstermektedir. GO'nun termal indirgenmesi ile elde edilen rGO nanotabakalarının ağırlıkça %0.1, ve 0.5 oranında katkılandırılması ile elde edilen biyonanokompozitlerin termal bozunma davranışının PLA'nınki ile benzer olduğu ve tek aşamalı bir termal kütle kaybı davranışı gösterdikleri görülmüştür. Ancak, rGO oranı ağırlıkça %0.9'a çıkarıldığında iki aşamalı bir kütle kaybının meydana geldiği belirlenmiştir. Tablo 6.2'deki veriler incelendiğinde, rGO'nun varlığının ve matris içerisinde oranının değişmesinin PLA'nın termal kararlılığı üzerinde önemli rol oynadığı görülmüştür. PLA ile kıyaslandığında; ağırlıkça %0.5 rGO katkısının polimer matrisin termal bozunmasını belirgin bir şekilde yavaşlattığı ve temel kütle kaybının 298-392 °C aralığında gerçekleşerek kütle kaybının başlangıç ve tamamlandığı sıcaklıkların daha yüksek değerlere kaydığı kaydığı tespit edilmiştir. T_{max} değeri yaklaşık 14 derece artarak 369 ^{o}C'ye kadar çıkmıştır. rGO'nun PLA'nın termal kararlılığını arttırması, malzemenin termal bozunmasını yöneten parametreler olan gaz emisyonuna ve ısı iletimine karşı grafenin katmanlı morfolojisinin bariyer etkisi ile ilişkilendirilmektedir. rGO'nun yüksek termal iletkenliğe sahip tabaka benzeri yapısı ısı transferini yavaşlatabilir ve bu tabakalar PLA'nın termal bozunması sırasında oluşan uçucu bozunma ürünlerin emisyonunu engellerler. Bu etkiler, biyonanokompozitin termal bozunmasını geciktirerek kararlılığı artırmaktadır [66-68].

Diğer taraftan, ağırlıkça %0.1 rGO katkısının polimer matrisin termal bozunmasını belirgin bir şekilde hızlandırdığı ve temel kütle kaybının 281-368 °C aralığında

gerçekleşerek kütle kaybının başlangıç ve tamamlandığı sıcaklıkların çok daha düşük değerlere kaydığı kaydığı tespit edilmiştir. T_{max} değeri yaklaşık 32 derece azalarak yaklaşık 324 ^{o}C'ye düşmüştür. Benzer davranış, PLA/rGO9 biyonanokompoziti için de tespit edilmiştir. PLA matrisine ağırlıkça %0.9 oranında rGO katkılandırıldığında matrisin termal bozunma hızının daha da arttığı ve ilk kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklığın 239 °C'ye kadar düştüğü gözlenmiştir. Bu biyonanokompozit için T_{max} değeri ise 358,68 ^{o}C olarak ölçülmüştür. rGO katkısının PLA'nın termal kararlılığını düşürmesi genellikle rGO'nun matris içerisinde homojen dağılamaması ve rGO ile polimer arasındaki ara yüzey etkileşimlerinin zayıflığı ile ilişkilendirilmektedir. GO'nun indirgenmesiyle tabaka yüzeyindeki oksijen içeren fonksiyonel gruplar büyük ölçüde kaybolur. Bu çalışmada kullanılan GO'nun oksijen elementi içeriği %25-35 iken rGO'nun ki %4-8'dir. Bu durum, rGO'yu daha hidrofobik hale getirip matris içerisinde aglomerasyon oluşturarak zayıf ve düzensiz dağılımına, polimer ile arayüzey etkileşimlerinin azalmasına ve yerel faz ayrılmasına yol açar. Bunun sonucu olarak da; yerel termal baskı oluşur ve böylece polimer zincirleri termal bozunmaya daha yatkın hale gelirler [1, 7, 8, 69].

Tablo 6.2 PLA biyonanokompozitlerin TGA-DTG analizi verileri

Numune	$T_{\%5}$ (^{o}C)	$T_{\%10}$ (^{o}C)	$T_{\%50}$ (^{o}C)	T_i (^{o}C)	T_{max} (^{o}C)	T_f (^{o}C)	Kül Miktarı (%)
PLA	320.51	328.01	346.65	290.32	355.81	390.45	1.96
PLA/GO1	331.76	341.38	360.51	297.70	367.75	392.20	0.58
PLA/GO5	336.75	342.79	356.20	313.35	363.95	384.95	0.57
PLA/GO9	336.07	343.98	362.53	305.08	369.84	392.39	1.45
PLA/rGO1	301.57	307.40	319.48	281.11	324.01	368.16	2.70

Tablo 6.2 PLA biyonanokompozitlerin TGA-DTG analizi verileri (devamı)

PLA/rGO5	335.96	343.15	359.26	297.63	369.13	392.23	1.24
PLA/rGO9	276.13	290.36	342.05	239.43	358.68	384.90	2.67

PLA/GO ve PLA/rGO biyonanokompozitlerinin 500 °C'de elde edilen kül miktarları saf PLA için kaydedilen değer ile kıyaslandığında ise; daha iyi termal kararlılık göstererek daha yüksek sıcaklıklarda termal bozunmanın meydana geldiği nanokompozit numuneler için daha düşük kül miktarları elde edilmiştir. Bu sonuç; bu biyonanokompozitlerin daha kontrollü ve verimli bir yanma davranışı göstererek yanma ürünlerinin katı kalıntı bırakmak yerine yanma sırasında gaz fazına daha fazla geçmesiyle ilişkilendirilebilir.

6.2.2 DSC Analizi

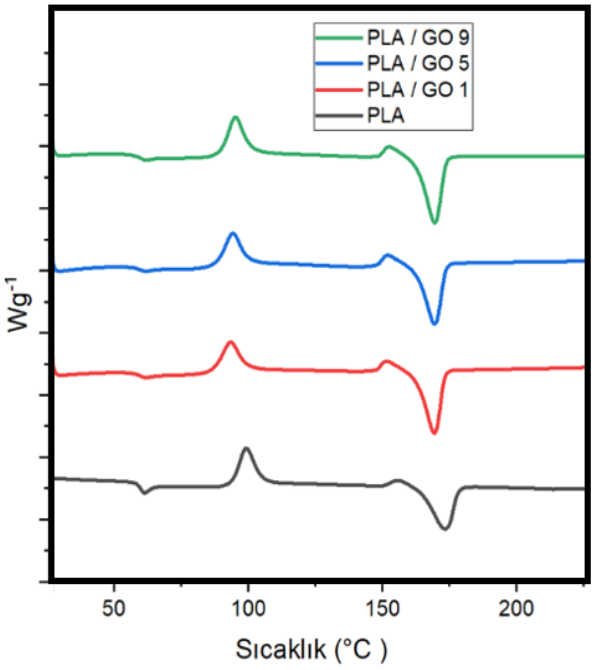
Şekil 6.9 ve Şekil 6.10 PLA matrisi ve bu matrise farklı oranlarda GO ve rGO katkılandırılmış biyonanokompozitlerin DSC termogramlarını göstermektedir. Bu termogramların analizinden elde edilen PLA, PLA/GO ve PLA/rGO numunelerinin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m), kristalizasyon sıcaklığı (T_c), erime entalpisi (ΔH_m) ve kristallilik derecesi (X_c) değerleri Tablo 6.3'te verilmiştir. X_c değerleri Tsuji ve Ikada tarafından önerilen aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır [71].

$$X_c\ (\%) = 100 \times (\Delta H_m / \Delta H^o_m)$$

Burada ΔH^o_m değeri, %100 kristalin PLA'nın teorik erime entalpisi olup değeri 93 J/g olarak alınmıştır (Tablo 6.1). Şekil 6.9 ve Şekil 6.10'de verilmiş olan saf PLA'nın 30 – 300 °C arasında elde edilen DSC termogramı incelendiğinde; T_g 59,44 °C, T_m 172,98 °C ve T_c 99.2 °C bulunmuş olup kristalilik derecesi %28.71 olarak hesaplanmıştır. DSC analizinde elde edilen bu veriler, PLA'nın yarı kristalin polimer yapısını desteklemektedir [65].

Farklı oranlarda GO'nun katkılandırılması ile elde edilen PLA matrisli biyonanokompozitlerin DSC termogramlarında saf PLA ile aynı termal davranışı sergiledikleri görülmüştür (Şekil 6.7). Matris içerisinde GO varlığı ve oranının değişimi PLA'nın T_g değeri üzerinde berlirgin bir etki yaratmamıştır. Diğer taraftan; PLA'nın erime ve kristalizasyon karakteristikleri GO'nun oranına bağlı

olarak fark edilir değişimler göstermiştir. T_m değerinde 3-4 ^oC'lik düşüşler meydana gelirken T_c değerindeki düşüş 5-6 ^oC civarında olmuştur. T_m ve T_c değerlerindeki en fazla düşüş ağırlıkça %0.1 GO oranına sahip biyonanokompozitte meydana gelmiştir. Ayrıca, bu orandaki GO ΔH_m değerini de düşürmüş ve PLA/GO1 biyonanokompozitinin saf PLA'ya kıyasla kristallilik derecesi yaklaşık %1 oranında daha düşük bulunmuştur. Ancak, GO oranı ağırlıkça %0.5 ve %0.9 oranlarına çıkarıldığında ΔH_m ve X_c değerleri oranın artmasıyla yükselmiştir. PLA/GO9 biyonanokompoziti için X_c değeri %2.41 artarak %31.12'ye kadar çıkmıştır.

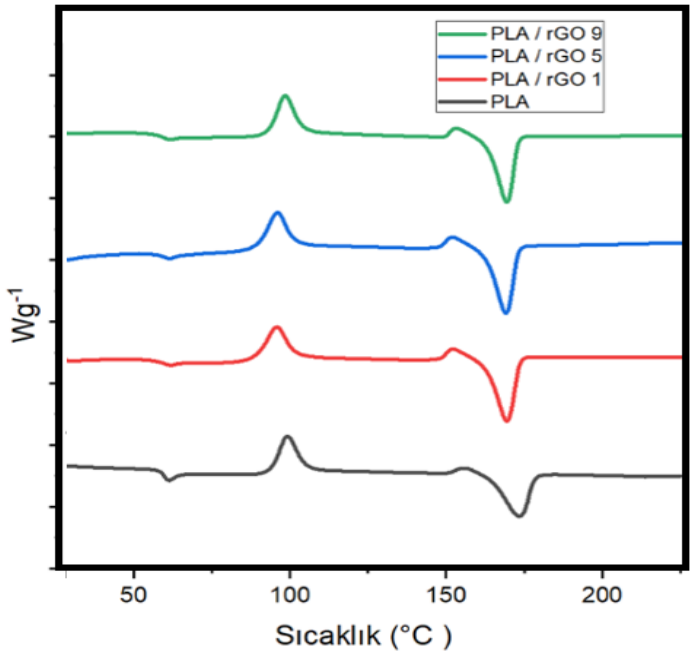


Şekil 6.9 PLA/GO biyonanokompozitlerin DSC termogramları

PLA, yarı kristalin bir polimer olup kristalizasyon süreci katkı malzemelerinin varlığına bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir [65].

Düşük GO oranında gözlenen daha düşük erime ve kristalizasyon özellikleri, polimer matriste yeterli GO yüklemesi olmadığında polimerin kristalizasyonunu teşvik edecek yeterli çekirdeklenme noktalarının bulunmayışı ile ilişkilendirilir. Bu durumda, kristal yapı gelişimi zayıf olur ve kristallilik derecesi düşer. Daha düşük kristallilik de kristallerin eritilmesinde daha az enerji tüketimiyle sonuçlanarak ΔH_m'de de bir azalma olur ve kompozitin polimerik kısmındaki faz değişimini kolaylaştırır [69], [72].

GO'nun belirli bir oranın üzerinde kullanıldığı PLA/GO5 ve PLA/GO9 biyonanokompozitlerinde PLA'ya kıyasla daha yüksek X_c değerleri göstermesi ise GO'nun polimer matrisi içinde çekirdeklenme ajanı olarak davrandığı ve PLA kristalizasyon sürecini kolaylaştırabilen daha fazla sayıda GO tabakalarının var olduğuna atfedilir. Diğer bir deyişle; GO, PLA kristalizasyonunun çekirdeklenmesini kolaylaştırır, kristalizasyon daha hızlı ve daha verimli gerçekleşir. Daha düzenli bir kristal yapıya sahip olan PLA'nın erimesi sırasında daha yüksek entalpi değeri gözlenir [6], [63], [72].



Şekil 6.10 PLA/rGO biyonanokompozitlerin DSC termogramları

Şekil 6.10'da ki DSC termogramlarından da görüldüğü üzere, rGO katkılandırılarak elde edilen biyonanokompozitler saf PLA ile benzer termal davranış göstermişlerdir. Farklı oranlardaki rGO katkısı, PLA'nın T_g değeri üzerinde bir etki yaratmamıştır. Bununla birlikte, rGO PLA'nın kristalizasyonu ve erime davranışı üzerinde çok az bir etki göstermiştir. T_m değeri rGO katkısı ile 4 ^oC kadar düşüp katkı oranından etkilenmezken T_c değerleri, rGO oranına bağlı olarak 0.5 ila 3 ^oC düşmüştür. PLA/rGO1 için T_c 95,97 °C olarak ölçülürken PLA/rGO9 için bu değer 98,66 °C bulunmuştur. PLA/rGO kompozitleri için T_c'nin düşmesi rGO nanotabakalarının daha düşük sıcaklıklarda kristalizasyonu desteklediğinin bir göstergesidir [74].

Diğer taraftan, rGO varlığının PLA'nın ΔH_m ve X_c değerlerini yükselttiği belirlenmiştir. PLA'ya kıyasla, bu biyonanokompozitlerin X_c değerlerinde ortalama %1-1,5 oranında bir artış kaydedilmiş olup artış miktarı rGO oranına göre değişiklik göstermiştir. PLA'nın ΔH_m ve X_c değerlerinde rGO varlığı ile ortaya çıkan bu artış rGO'nun PLA kristallerinin çekirdeklenmesi üzerindeki etkisinden kaynaklanmaktadır. Bu takviye edici nanotabakalar, polimerin heterojen kristalizasyonu için yüzey sağlayan çekirdekleştirici madde olarak hareket edebilmekte ve bu çekirdeklenme etkisi nedeniyle de polimerlerin kristalliğini arttırabilmektedirler [66].

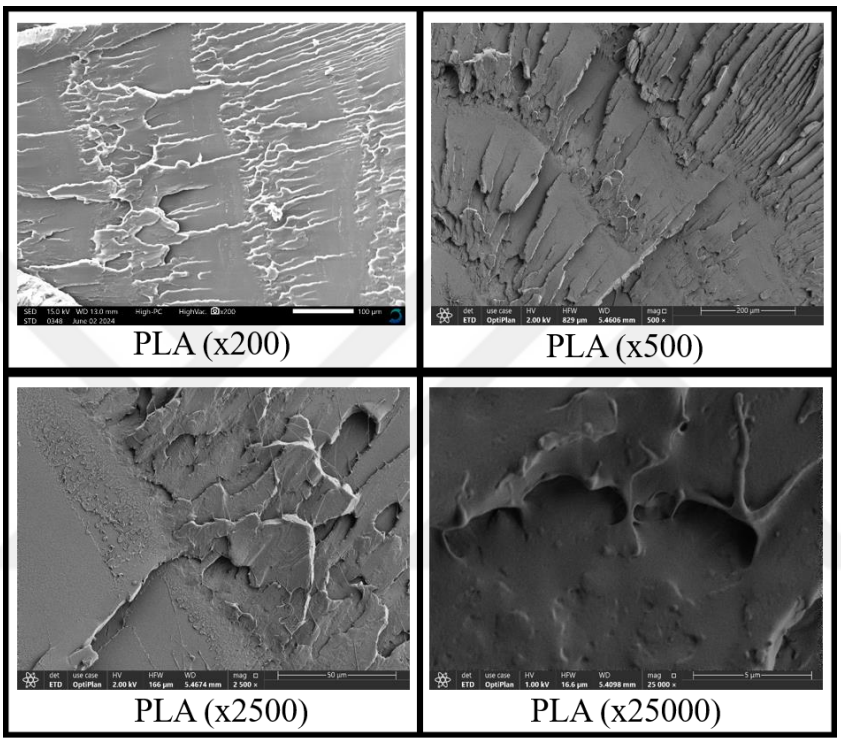
Tablo 6.3 PLA matrisli biyonanokompozitlerin DSC analizi verileri

Numune	**T_g (°C)**	**T_m (°C)**	**T_c (°C)**	**ΔH_m (J/g)**	**X_c (%)**
PLA	59.44	172.98	99.2	26.7	28.71
PLA/GO1	59.82	168.92	93.65	25.75	27.69
PLA/GO5	59.35	169.11	94.37	27.48	29.55
PLA/GO9	58.73	168.83	95.33	28.94	31.12
PLA/rGO1	59.51	168.97	95.97	27.52	29.59
PLA/rGO5	59.41	168.78	96.17	28.17	30.29
PLA/rGO9	58.84	168.76	98.66	27.89	29.99

PLA/GO ve PLA/rGO biyonanokmpozitlerinin DSC verileri kıyaslandığında; rGO'nun GO'ya göre PLA'nın erime ve kristalizasyon davranışı üzerindeki etkisinin nispeten daha düşük olduğu görülmüştür. GO'ya kıyasla rGO'nun yüzeyindeki oksijen içeren fonksiyonel grupların büyük ölçüde kaybolması, PLA ile arayüzey etkileşimlerini zayıflatır ve daha az çekirdeklenme noktasıyla sonuçlanarak PLA kristalizasyonunu sınırlar [67], [69], [72].

6.2.3 SEM ve FESEM Analizi

Şekil 6.11'de saf PLA'nın x200 büyütme ile elde edilen SEM görüntüsü ile x500, x2500 ve x25000 büyütme seviyelerinde elde edilen FESEM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler, ekstrüzyon sonrası pelet kırıcı ile granül haline getirilmiş numunelerin kesme yüzeylerinden alınmıştır. SEM analizi, malzemenin yüzey morfolojisini, kesme sonrası yapı özelliklerini ve içyapısal homojenliğini değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilmiştir.



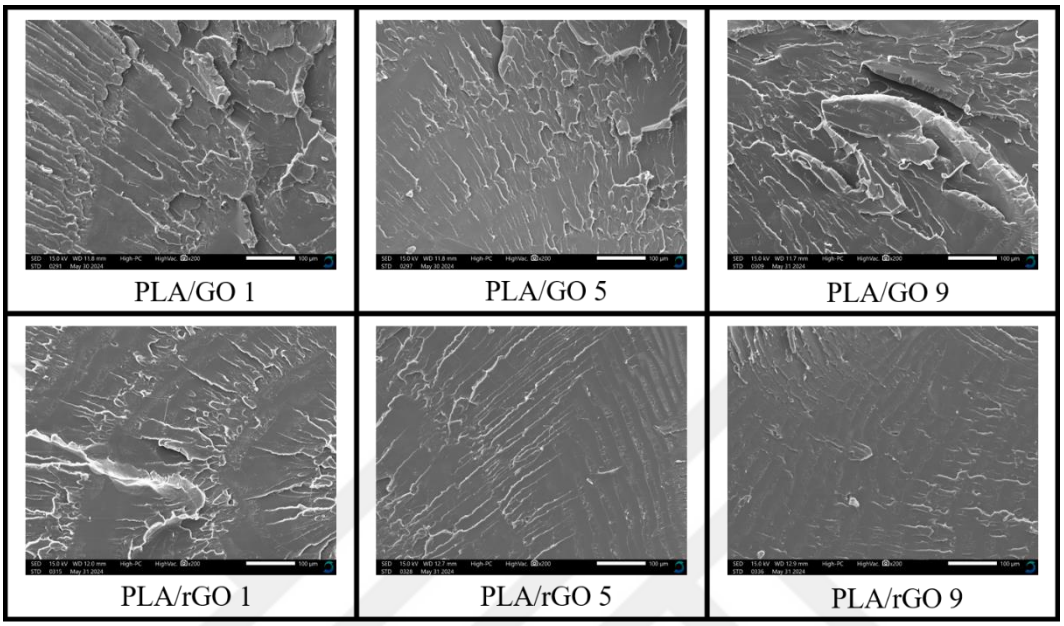
Şekil 6.11 Saf PLA'nın SEM ve FESEM Görüntüleri

Elde edilen görüntüler, saf PLA'nın karakteristik morfolojisini ve kesme yüzeyindeki tipik hatları göstermektedir. SEM görüntülerinde, ekstrüzyon sonrası meydana gelen yüzey katmanları ve kesme işlemiyle oluşan karakteristik yapı gözlemlenmektedir. FESEM analizlerinde ise, büyütme seviyesine bağlı olarak malzeme yüzeyinde mikro düzeydeki yapısal düzen ve kesilme mekanizmasının etkileri daha belirgin hale gelmiştir.

Düşük büyütme seviyelerinde (x200, x500), PLA'nın düzenli, ancak katmanlı bir morfoloji sergilediği gözlenmiştir. Orta büyütme seviyesinde (x2500), malzemenin yüzey kesitinde oluşan düzenli yapılar belirginleşmiş ve lifsi yapı net bir şekilde

görülmüştür. En yüksek büyütmede (x25000), olası deformasyonlar daha net şekilde seçilebilmektedir.

Bu analizler, saf PLA'nın kesilme mekanizmasının etkilerini detaylı bir şekilde ortaya koymaktadır [74].

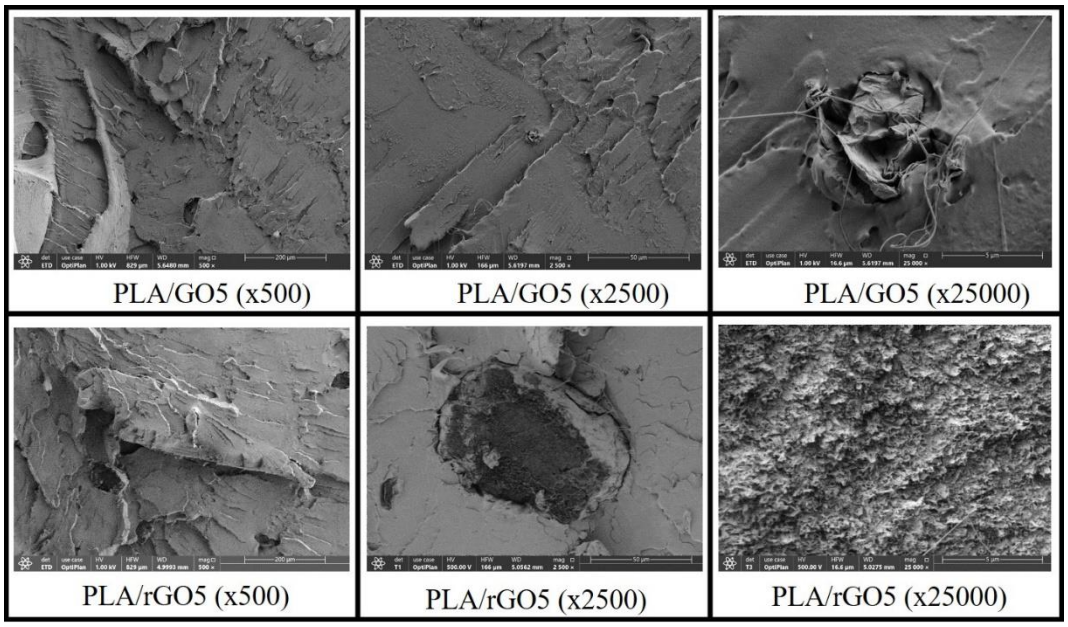


Şekil 6.12 PLA Biyonanokompozitlerinin SEM Görüntüleri (x200)

Şekil 6.12'de, PLA bazlı biyonanokompozitlerin x200 büyütme seviyesinde elde edilen SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler, ekstrüzyon sonrası pelet kırıcı ile kesilmiş granül numunelerin yüzeylerinden alınmıştır. Yapılan analizler, numunelerde belirgin bir heterojenlik gözlenmediğini ve ekstrüzyon işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

Elde edilen SEM görüntülerinde, kesme yüzeylerinin genel olarak saf PLA ile benzer bir morfoloji sergilediği görülmektedir. Biyonanokompozit numunelerin kesme yüzeyleri, tipik düzlemsel hatlar içermektedir. GO ve rGO katkıları, kesme yüzeyinin genel homojenliğinde önemli bir değişikliğe neden olmamış, ancak katkıların polimer matrisiyle etkileşimi açısından daha yüksek büyütmelerde ek analizlerin yapılmasını gerektirmiştir.

PLA/GO5 ve PLA/rGO5 numuneleri, partikül dağılımı ve malzeme etkileşimlerini daha iyi anlamak amacıyla FESEM analizine tabi tutulmuştur. Daha yüksek büyütme seviyelerinde (x500, x2500 ve x25000), katkı maddelerinin polimer matrisi içindeki dağılımı ve ara yüzey etkileşimleri detaylı olarak incelenmiştir.



Şekil 6.13 PLA/GO5 ve PLA/rGO5 Numunelerinin FESEM Görüntüleri

Şekil 6.13'de, PLA/GO5 ve PLA/rGO5 numunelerinin farklı büyütmelerde (x500, x2500 ve x25000) elde edilen FESEM görüntüleri sunulmuştur. Bunlar, GO'nun PLA matrisinde homojen olarak dağıldığını, yüzeyde belirgin yığılma oluşmadığını ortaya koymaktadır. GO partiküllerinin bulutumsu yapılar meydana getirdiği ancak matrisle güçlü bir bağlanma gösterdiği tespit edilmiştir. Bu durum, GO'nun PLA matrisinde kıyasla iyi dağılım gerçekleştirdiğini, mekanik özellikler üzerinde olumlu etki yaratabileceğini işaret etmektedir. Bununla birlikte, bazı bölgelerde meydana gelen aglomerasyonların matrisin homojenliğini negatif şekilde etkileyebileceği dikkate alınmalıdır.

Literatürde, polimer-grafen kompozitlerinin özelliklerinin, dolgu maddesinin dağılımı, dolgu ve matris arasındaki bağlanma, dolgu maddesinin matrise oranı ve grafen dolgu maddesi ile polimer matrisinin kalitesine bağlı olduğu belirtilmektedir [75], [76], [77].

6.2.4 Çekme Testi

Bu bölümde, PLA matrisine farklı oranlarda eklenen GO ve rGO katkılarının mekanik özellikleri üzerindeki etkileri, çekme gerilmesi, elastik modül, kopma uzaması, akma uzaması ve tokluk gibi temel parametreler açısından değerlendirilmiştir. Mekanik testlerin amacı, GO ve rGO'nun polimer matrisi ile

ara yüzey etkileşimlerini anlamak ve malzeme dayanımı üzerindeki etkilerini belirlemektir.

Tablo 6.4'te, saf PLA ve farklı oranlarda GO ve rGO içeren PLA bazlı biyonanokompozitlerin çekme testlerinden elde edilen mekanik özellikleri sunulmaktadır.

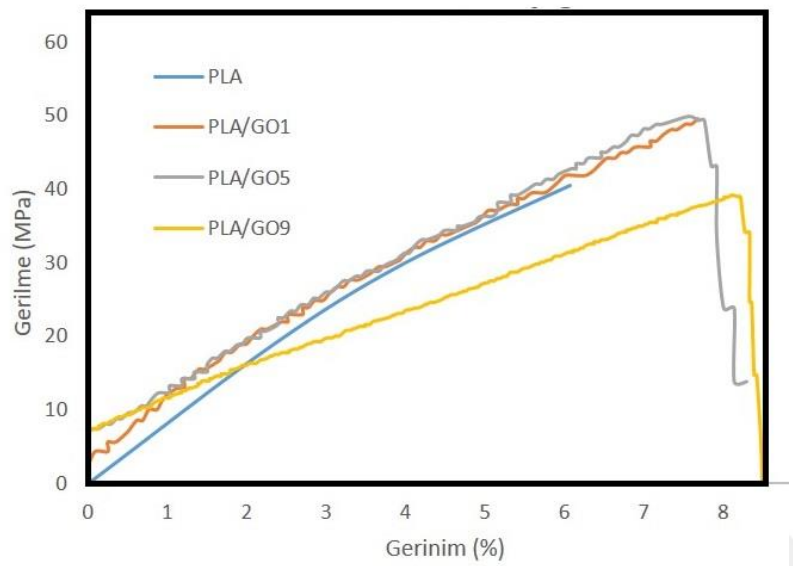
Tablo 6.4 PLA ve GO/rGO Katkılı Numunelerin Çekme Testi Sonuçları

Numuneler	F_{max} (N)	Maks. Çekme Gerilimi (MPa)	Tokluk (J/m^3)	Kopma Uzaması (%)	E-Modül (MPa)	Akma Gerilimi (MPa)
PLA	320.10	40.27	1.12	6.07	641.14	18.93
PLA/GO1	358.50	44.81	1.39	7.60	648.34	20.08
PLA/GO5	398.80	49.85	1.82	8.30	670.65	32.72
PLA/GO9	313.82	39.23	2.50	9.56	456.16	22.39
PLA/rGO1	327.19	40.90	1.44	7.57	665.36	22.66
PLA/rGO5	317.61	39,70	0,76	6,45	695,10	18,59
PLA/rGO9	340,48	42,56	0,66	8,30	631,84	21,95

Saf PLA numunesinin çekme testi sonuçları incelendiğinde, maksimum çekme gerilimi (σ_{max}) 40.27 MPa, elastik modülü 641.14 MPa, kopma uzaması %6.07, akma gerilmesi 18.93 MPa olarak ölçülmüştür. PLA, düşük tokluk değeri nedeniyle gevrek kırılma davranışı sergilemiştir [78].

GO katkılı numuneler incelendiğinde, GO miktarının artışı ile mekanik özelliklerde belirgin değişimler olduğu gözlemlenmiştir. PLA/GO1 numunesinde maksimum çekme gerilimi %11.3 artarak 44.81 MPa'ya yükselmiş, elastik modül 648.34 MPa olarak ölçülmüştür. PLA/GO5 numunesinde, bu artış daha belirgin hale gelmiş,

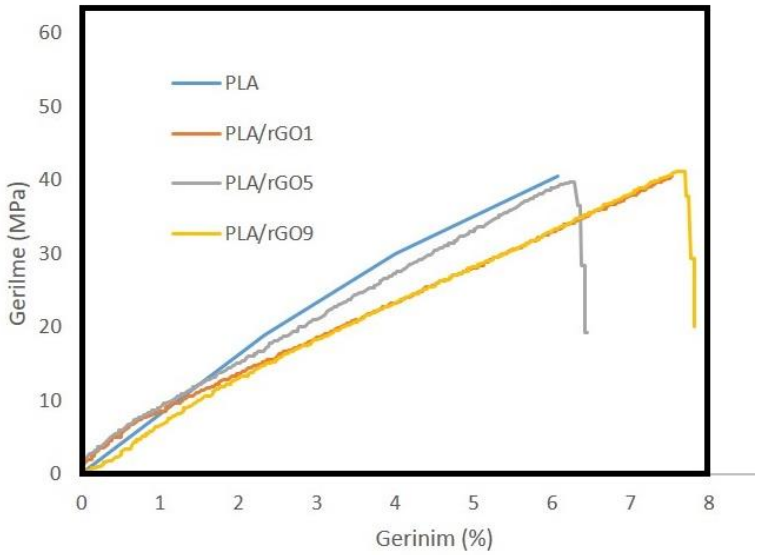
maksimum çekme gerilimi %23.8 artarak 49.85 MPa'ya ulaşmış ve elastik modül 670.65 MPa olarak ölçülmüştür. GO'nun polimer matrisi içinde etkili bir yük transferi sağlayarak mukavemeti artırdığı ve matrisin sertliğini yükselttiği belirlenmiştir. Ancak, PLA/GO9 numunesinde mekanik özelliklerde düşüş gözlemlenmiş, maksimum çekme gerilimi 39.23 MPa'ya gerilemiş, elastik modül ise 456.16 MPa olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.14 PLA/GO Numunelerinin Gerilme-Gerinim Eğrileri

Şekil 6.14'de, GO katkılı numunelerin gerilme-gerinim eğrileri gösterilmektedir. PLA/GO1 ve PLA/GO5 numuneleri, elastik bölgede saf PLA'ya benzer bir eğim göstermekte, ancak akma dayanımı ve kopma uzamaları daha yüksek değerlere ulaşmaktadır. Bu durum, GO'nun belirli oranlarda matris içinde homojen dağıldığını ve yük transferini artırarak malzemenin sünekliğini iyileştirdiğini göstermektedir. PLA/GO9 numunesinde ise, mekanik dayanımın düştüğü ve kırılmanın daha düşük gerilim seviyelerinde meydana geldiği gözlemlenmiştir.

rGO katkılı numunelerde, GO katkılı numunelerle kıyaslandığında farklı bir mekanik davranış gözlemlenmiştir. PLA/rGO1 numunesinde maksimum çekme gerilimi 40.90 MPa, elastik modül 665.36 MPa, kopma uzaması %7.57 olarak belirlenmiştir. PLA/rGO5 numunesinde elastik modül 695.10 MPa'a yükselmiş, ancak maksimum çekme gerilimi 39.70 MPa olarak belirlenmiştir. PLA/rGO9 numunesinde ise maksimum çekme gerilimi 42.56 MPa, elastik modül 631.84 MPa olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.15 PLA /rGO Numunelerinin Gerilme-Gerinim Eğrileri

Şekil 6.15'de, rGO katkılı numunelerin gerilme-gerinim eğrileri gösterilmektedir. PLA/rGO1 ve PLA/rGO5 numunelerinde, elastik bölge sonrası malzemenin yük taşıma kapasitesinin arttığı, ancak GO katkılı numunelere kıyasla daha düşük akma ve kopma değerlerine ulaşıldığı belirlenmiştir. Bu durum, rGO'nun yüzeyinde daha az oksijen içeren fonksiyonel grup bulundurması nedeniyle polimer matrisi ile daha zayıf bir etkileşim göstermesi ile açıklanmaktadır. PLA/rGO9 numunesinde, mekanik dayanımın düştüğü ve kopmanın daha erken meydana geldiği gözlemlenmiştir. Bu sonuç, GO katkılı numunelerde olduğu gibi yüksek rGO içeriğinin matrisin homojenliğini olumsuz etkilediğini ve mekanik özellikleri düşürdüğünü göstermektedir [80].

GO ve rGO katkılarının mekanik özelliklere etkileri karşılaştırıldığında, GO katkılı numunelerin, rGO katkılı numunelere kıyasla daha yüksek mukavemet değerlerine ulaştığı gözlemlenmiştir. GO'nun PLA matrisi ile daha iyi ara yüzey etkileşimi sağladığı ve yük transfer mekanizmasında daha etkili olduğu görülmüştür. Ancak, yüksek GO ve rGO içeriğinde, katkıların matris içindeki homojen dağılımı bozulmuş mekanik özelliklerde düşüş gözlenmiştir [48], [79].

Bu bulgular, literatürde yer alan grafen türevleri ile güçlendirilmiş PLA kompozitleri üzerine yapılan çalışmalarda bildirilen sonuçlarla tutarlılık göstermektedir. GO'nun yüksek yüzey enerjisi ve oksijen içeriği sayesinde PLA matrisi ile daha güçlü etkileşim sağladığı, buna karşılık rGO'nun daha düşük yüzey

enerjisi nedeniyle dispersiyonunun daha sınırlı kaldığı ve yük transfer mekanizmasının GO kadar etkili olmadığı belirtilmektedir [80].

7
SONUÇ

Bu çalışmada, grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) katkılarının, polilaktik asit (PLA) matrisinde termal kararlılık, kristalizasyon davranışı ve mekanik özellikler üzerindeki etkileri detaylı olarak incelenmiştir. Termal analizler (TGA, DTG, DSC), morfolojik incelemeler (SEM, FESEM) ve mekanik testler kullanılarak katkı maddelerinin polimer matrisine etkileri değerlendirilmiştir.

Termal analiz sonuçları, GO ve rGO katkılarının PLA'nın bozunma sıcaklığını artırarak termal kararlılığı iyileştirdiğini göstermiştir. Özellikle GO katkılı numunelerde T_i ve T_{max} sıcaklıklarında artış gözlemlenmiş, bozunma hızının düştüğü belirlenmiştir. Ancak, yüksek katkı oranlarında dispersiyon problemleri nedeniyle homojen yapı sağlanamamış ve termal kararlılık belirli bir seviyenin üzerine çıkmamıştır.

DSC analizleri, GO ve rGO katkılarının PLA'nın kristalizasyon davranışını değiştirdiğini göstermiştir. GO katkılı numunelerde kristalinite oranı artmıştır. Bu durum, GO'nun yüzeyindeki oksijen içeren fonksiyonel grupların polimer matrisi ile etkileşime girerek kristal çekirdeklenmesini teşvik etmesiyle ilişkilendirilmiştir. rGO katkılı numunelerde ise benzer bir eğilim gözlemlenmiş, ancak GO'ya kıyasla daha sınırlı bir kristallenme artışı tespit edilmiştir. rGO'nun indirgenme sürecinde oksijen içeren fonksiyonel gruplarını kaybetmesi nedeniyle polimer matrisi ile etkileşimi zayıflamış ve kristallenme süreci sınırlandırılmıştır.

SEM ve FESEM analizleri, katkı maddelerinin matris içerisindeki dağılımını ve morfolojik yapıya etkilerini incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça %0.5 oranında GO katkılı numunelerde, GO partiküllerinin bulutumsu yapısını koruduğu ve polimer matrisi ile uyumlu bir dağılım sergilediği belirlenmiştir. Benzer şekilde, ağırlıkça %0.5 oranında rGO içeren numunelerde, rGO'nun yapraksı morfolojisini koruduğu ve biyonanokompozit yapılarında aynı formda gözlemlendiği tespit edilmiştir.

Mekanik analiz sonuçları, GO ve rGO katkılarının PLA matrisine eklenmesiyle çekme dayanımı, elastik modül ve tokluk özelliklerinde değişimler meydana geldiğini ortaya koymuştur. Düşük katkı oranlarında (%0.1 ve %0.5), GO ve rGO katkılarının malzeme mukavemetini artırdığı ve kopma uzamasını iyileştirdiği belirlenmiştir. GO katkılı numuneler, rGO'ya kıyasla daha yüksek dayanım ve elastik modül değerleri sergilemiştir. Ancak, %0.9 katkı oranında mekanik özelliklerde belirgin düşüşler gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak, GO ve rGO katkılarının PLA matrisinde hem termal hem de mekanik özelliklerde artış sağladığı belirlenmiştir. GO'nun polimer matrisi ile daha güçlü bir ara yüzey etkileşimi oluşturduğu ve termal-mekanik özellikleri rGO'ya kıyasla daha belirgin şekilde artırdığı tespit edilmiştir. Ancak, yüksek katkı oranlarında dispersiyon problemleri nedeniyle beklenen özellik artışları sınırlı kalmıştır. Aglomerasyonun yalnızca mekanik dayanımı değil, aynı zamanda termal kararlılığı ve kristalizasyon davranışını da etkilediği belirlenmiştir. Katkı miktarının malzeme özelliklerini arttırmak için kritik bir parametre olarak değerlendirilmesi gerektiği ortaya çıkmıştır.

Elde edilen bulgular, grafen türevleri ile güçlendirilmiş biyopolimer nanokompozitlerin, mekanik ve termal özelliklerin iyileştirilmesine yönelik mühendislik uygulamaları için önemli bir potansiyel sunduğunu göstermektedir. Gelecekteki çalışmalarda, katkı maddelerinin dispersiyonunu daha da iyileştirmek ve ara yüzey etkileşimlerini güçlendirmek için fonksiyonelleştirilmiş grafen türevleri kullanarak malzeme özelliklerini arttırmak hedeflenmektedir.

KAYNAKÇA

[1] I.-H. Kim and Y. G. Jeong, "Polylactide/exfoliated graphite nanocomposites with enhanced thermal stability, mechanical modulus, and electrical conductivity," Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, vol. 48, no. 8, pp. 850–858, Mar. 2010, doi: 10.1002/polb.21956.

[2] N. Çanga Oymak, "Grafen Oksit, Silan Modifiyeli Grafen Oksit ve TiO_2 Katkılı Polikaprolakton ve Kitosan Nanokompozitlerinin Yiyecek Ambalajında Kullanımı," Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye, Eylül 2022.

[3] Lee, H.J., Kim, S.H., Fabrication of silane-grafted graphene oxide and its effect on the structural, thermal, mechanical, and hysteretic behavior of polyurethane. Nature Research, 10, 19152, 2020.

[4] C. Sánchez-Rodríguez et al., "Extruded PLA nanocomposites modified by graphene oxide and ionic liquid," Polymers (Basel), vol. 13, no. 4, Feb. 2021, doi: 10.3390/polym13040655.

[5] Q. Chen, J. D. Mangadlao, J. Wallat, A. De Leon, J. K. Pokorski, ve R. C. Advincula, "3D Printing Biocompatible Polyurethane/Poly(lactic acid)/Graphene Oxide Nanocomposites: Anisotropic Properties," ACS Applied Materials & Interfaces, cilt 9, sayı 4, ss. 4015-4023, Şubat 2017, doi: 10.1021/acsami.6b11793.

[6] R. B. Valapa, G. Pugazhenthi ve V. Katiyar, "Effect of graphene content on the properties of poly(lactic acid) nanocomposites," RSC Advances, cilt 5, sayı 36, ss. 28410-28423, Mart 2015, doi: 10.1039/C4RA15669B.

[7] G. Chakraborty, R. B. Valapa, G. Pugazhenthi, and V. Katiyar, "Investigating the properties of poly (lactic acid)/exfoliated graphene-based nanocomposites fabricated by versatile coating approach," International Journal of Biological Macromolecules, vol. 115, pp. 132–141, 2018, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.03.037.

[8] A. F. Ahmad, S. A. Aziz, Z. Abbas, S. J. Obaiys, K. A. Matori, M. H. M. Zaid, H. K. Raad, and U. S. Aliyu, "Chemically Reduced Graphene Oxide-Reinforced Poly(Lactic Acid)/Poly(Ethylene Glycol) Nanocomposites: Preparation, Characterization, and Applications in Electromagnetic Interference Shielding," Polymers, vol. 11, no. 4, p. 661, Apr. 2019, doi: 10.3390/polym11040661.

[9] L. O. Ekebafe, D. E. Ogbeifun, and F. E. Okieimen, "Polymer Applications in Agriculture, "2011.

[10] European Bioplastic,http://en.europeanbioplastics.org/bioplastics/

[11] J. Baranwal, B. Barse, A. Fais, G. L. Delogu, and A. Kumar, “Biopolymer: A Sustainable Material for Food and Medical Applications,” Polymers, vol. 14, no. 5, Mar. 2022, doi: 10.3390/polym14050983.

[12] M. M. Reddy, S. Vivekanandhan, M. Misra, S. K. Bhatia, and A. K. Mohanty, "Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities," Progress in Polymer Science, vol. 38, no. 10–11, pp. 1653–1689, 2013, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.05.002.

[13] M. E. Hassan, J. Bai, and D. Q. Dou, “Biopolymers; Definition, classification and applications,” Egyptian Journal of Chemistry, vol. 62, no. 9, pp. 1725–1737, 2019, doi: 10.21608/EJCHEM.2019.6967.1580.

[14] M. S. Emadian, T. Onay, and B. Demirel, "Biodegradation of bioplastics in natural environments," Waste Management, vol. 59, pp. 526–536, 2017, doi: 10.1016/j.wasman.2016.10.006.

[15] R. G. Puscaselu, I. Besliu, and G. Gutt, “Edible biopolymers-based materials for food applications—the eco alternative to conventional synthetic packaging,” Polymers (Basel), vol. 13, no. 21, Nov. 2021, doi: 10.3390/polym13213779.

[16] M. Niaounakis, Biopolymers: Applications and Trends, Elsevier Science Publishing Company Incorporated, Oxford, UK, 2015.

[17] E. T. H. Vink, K. R. Rabago, D. A. Glassner, and P. R. Gruber, "Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production," Polymer Degradation and Stability, vol. 80, pp. 403–419, 2003, doi: 10.1016/S0141-3910(02)00372-5.

[18] A. P. Gupta and V. Kumar, “New emerging trends in synthetic biodegradable polymers - Polylactide: A critique,” European Polymer Journal, vol. 43, no. 10, pp. 4053–4074, Oct. 2007, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2007.06.045.

[19] L. Xiao, B. Wang, G. Yang, and M. Gauthier, "Poly(lactic acid)-based biomaterials: Synthesis, modification and applications," INTECH Open Access Publisher, 2012.

[20] M. S. Singhvi, S. S. Zinjarde, and D. V. Gokhale, “Polylactic acid: synthesis and biomedical applications,” Journal of Applied Microbiology, vol. 127, no. 6, pp. 1612–1626, Dec. 2019, doi: 10.1111/jam.14290.

[21] E. Castro-Aguirre, F. Iñiguez-Franco, H. Samsudin, X. Fang, and R. Auras, “Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life,” Advanced Drug Delivery Reviews, vol. 107, pp. 333–366, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.addr.2016.03.010.

[22] A. B. H. Yoruç and V. Uğraşkan, "Yeşil Polimerler ve Uygulamaları," AKÜ Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, vol. 17, no. 017102, pp. 318-337, 2017, doi: 10.5578/fmbd.53940

[23] S. Farah, D. G. Anderson, and R. Langer, “Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review,” Advanced Drug Delivery Reviews, vol. 107, pp. 367–392, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.addr.2016.06.01

[24] Rasal, R. M., Janorkar, A. V., & Hirt, D. E. (2010). Poly(lactic acid) modifications. Progress in Polymer Science, 35(3), 338–356. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003.

[25] M. Niaounakis, Biopolymers: Applications and Trends, Elsevier Science Publishing Company Incorporated, Oxford, UK, 2015.

[26] J. R. A. Pires, C. Rodrigues, I. Coelhoso, A. L. Fernando, and V. G. L. Souza, "Current Applications of Bionanocomposites in Food Processing and Packaging," Polymers, vol. 15, no. 10, May 2023, doi: 10.3390/polym15102336.

[27] G. Siqueira, J. Bras, and A. Dufresne, "Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications," Polymers, vol. 2, no. 4, pp. 728–765, Dec. 2010, doi: 10.3390/polym2040728.

[28] B. Besergil, "Biyoplastikler ve Kullanım Alanları," Bilsen Besergil Blog, 2025. [Online]. Available: https://bilsenbesergil.blogspot.com/p/blog-page_40.html

[29] C. E. Hamilton, J. R. Lomeda, Z. Sun, J. M. Tour, and A. R. Barron, "High-yield organic dispersions of unfunctionalized graphene," Nano Lett., vol. 9, no. 10, pp. 3460–3462, Oct. 2009, doi: 10.1021/nl9016623.

[30] F. Guo, S. Aryana, Y. Han, and Y. Jiao, "A review of the synthesis and applications of polymer-nanoclay composites," Applied Sciences (Switzerland), vol. 8, no. 9, Sep. 2018, doi: 10.3390/app8091696.

[31] S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, "Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate)," J. Mater. Chem., vol. 16, no. 2, pp. 155–158, 2006, doi: 10.1039/b512799h.

[32] E. Çağdaş ve A. C. Seydim, "Biyobazlı Nanokompozitler ve Gıda Ambalajlamadaki Uygulamaları," GIDA / The Journal of Food, cilt 42, sayı 6, ss. 821-833, 2017, doi: 10.15237/gida.GD17084.

[33] F. Şen, H. Palancıoğlu, and K. Aldaş, "Polimerik Nanokompozitler ve Kullanım Alanları," Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, vol. 7, no. 1, pp. 111-118, 2010. [Online]. Available: www.teknolojikarastirmalar.com.

[34] M. S. A. Darwish, M. H. Mostafa, and L. M. Al-Harbi, "Polymeric Nanocomposites for Environmental and Industrial Applications," International Journal of Molecular Sciences, vol. 23, no. 3, Feb. 2022, doi: 10.3390/ijms23031023.

[35] T. Hassan et al., "Functional nanocomposites and their potential applications: A review," Journal of Polymer Research, vol. 28, no. 2, Feb. 2021, doi: 10.1007/s10965-021-02408-1.

[36] S. Wu, S. Peng, and C. H. Wang, "Multifunctional polymer nanocomposites reinforced by aligned carbon nanomaterials," Polymers, vol. 10, no. 5, May 2018, doi: 10.3390/polym10050542.

[37] N. Molinari, A. P. Sutton, and A. A. Mostofi, "Mechanisms of reinforcement in polymer nanocomposites," Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 20, no. 35, pp. 23085–23094, 2018, doi: 10.1039/C8CP03281E.

[38] M. Okamoto, “Polymer Nanocomposites,” Eng., vol. 4, no. 1, pp. 457–479, Mar. 2023, doi: 10.3390/eng4010028.

[39] A. Santhiran, P. Iyngaran, P. Abiman, and N. Kuganathan, “Graphene Synthesis and Its Recent Advances in Applications—A Review,” C (Basel), vol. 7, no. 4, p. 76, Nov. 2021, doi: 10.3390/c7040076.

[40] X. Li et al., “Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils,” Science (1979), vol. 324, no. 5932, pp. 1312–1314, 2009, doi: 10.1126/science.1171245.

[41] İ. Tiyek, U. Dönmez, B. Yıldırım, M. H. Alma, M. S. Ersoy, Ş. Karataş, and M. Yazıcı, "Kimyasal yöntem ile indirgenmiş grafen oksit sentezi ve karakterizasyonu," SAÜ Fen Bilimleri Dergisi, vol. 20, no. 2, pp. 349-357, 2016.

[42] A. Z. Naser, I. Deiab, and B. M. Darras, “Poly(lactic acid) (PLA) and polyhydroxyalkanoates (PHAs), green alternatives to petroleum-based plastics: a review,” RSC Advances, vol. 11, no. 28, pp. 17151–17196, May 2021, doi: 10.1039/d1ra02390j.

[43] M. Râpă et al., “Development of bionanocomposites based on PLA, collagen and AgNPs and characterization of their stability and in vitro biocompatibility,” Applied Sciences (Switzerland), vol. 10, no. 7, Apr. 2020, doi: 10.3390/app10072265.

[44] M. H. Alma, M. Yazıcı, B. Yıldırım, T. Salan, and İ. Tiyek, “Spunbond Dokusuz Tekstil Yüzeyi Üzerine Elektro Çekim Yöntemi ile Nano Boyutta Grafen Kaplanması ve Karakterizasyonu,” Tekstil ve Mühendis, vol. 24, no. 108, pp. 243–253, Dec. 2017. doi: 10.7216/1300759920172410803.

[45] A. T. Smith et al., “Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites,” Nano Materials Science, vol. 1, no. 1, pp. 31–47, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.nanoms.2019.02.004.

[46] M. T. U. Malik et al., “Performance enhancement of graphene/GO/rGO based supercapacitors: A comparative review,” Materials Today Communications, vol. 28, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.mtcomm.2021.102685.

[47] D. Chen, L. Li, and L. Guo, “An environment-friendly preparation of reduced graphene oxide nanosheets via amino acid,” Nanotechnology, vol. 22, no. 32, Aug. 2011, doi: 10.1088/0957-4484/22/32/325601.

[48] F. Mindivan, "Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (RGO) dolgulu PVC kompozitlerin mekanik özelliklerinin karşılaştırılması," Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, vol. 25, no. 1, pp. 43-48, 2019, doi: 10.5505/pajes.2018.39114

[49] V. Georgakilas et al., “Functionalization of graphene: Covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications,” Chemical Reviews, vol. 112, no. 11, pp. 6156–6214, Nov. 2012, doi: 10.1021/cr3000412.

[50] D. R. Dreyer et al., “The chemistry of graphene oxide,” Chemical Society Reviews, vol. 39, no. 1, pp. 228–240, Jan. 2010, doi: 10.1039/b917103g.

[51] A. B. Bourlinos et al., “Graphite oxide: Chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids,” Langmuir, vol. 19, no. 15, pp. 6050–6055, Jul. 2003, doi: 10.1021/la026525h.

[52] F. Çakmak, "Grafen Tabanlı Nanokompozitlerin Üretimi ve Uygulamaları," Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2021.

[53] B. Donmez, "Modifiye Hummers Yöntemi ile Elde Edilen Grafen Oksit Sentezleri İçin: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi Analizi," European Journal of Science and Technology, vol. 21, pp. 102–108, 2021. DOI: 10.31590/ejosat.1012387.

[54] M. Okutan, "Electrochemical determination of ascorbic acid with thermally reduced graphene oxide," Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, vol. 35, no. 3, pp. 1589–1601, 2020. DOI: 10.17341/gazimmfd.645284.

[55] Xu, S., Liu, J., Xue, Y., Wu, T., & Zhang, Z. (2016). Appropriate conditions for preparing few-layered graphene oxide and reduced graphene oxide. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 25(1), 40–46.

[56] B. Lesiak, G. Trykowski, J. Tóth, S. Biniak, L. Kövér, N. Rangam, L. Stobinski, and A. Malolepszy, “Chemical and structural properties of reduced graphene oxide—dependence on the reducing agent,” J. Mater. Sci., vol. 56, pp. 3738–3754, Nov. 2020, doi: 10.1007/s10853-020-05461-1.

[57] Q. A. Khan, A. Shaur, T. A. Khan, Y. F. Joya, and M. S. Awan, “Characterization of reduced graphene oxide produced through a modified Hoffman method,” Cogent Chem., vol. 3, no. 1, p. 1298980, Mar. 2017, doi: 10.1080/23312009.2017.1298980.

[58] L. C. Fonseca et al., "Nanocomposites based on graphene oxide and mesoporous silica nanoparticles: Preparation, characterization and nanobiointeractions with red blood cells and human plasma proteins," Applied Surface Science, vol. 437, pp. 110-121, 2018

[59] Wojtoniszak, M., Chen, X., Kalenczuk, R. J., Wajda, A., Łapczuk, J., Kurzewski, M., ... & Borowiak-Palen, E. (2012). Synthesis, dispersion, and cytocompatibility of graphene oxide and reduced graphene oxide. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 89, 79-85

[60] P. W. Albers, V. Leich, A. J. Ramirez-Cuesta, Y. Cheng, J. Hönig, and S. F. Parker, “The characterisation of commercial 2D carbons: graphene, graphene oxide and reduced graphene oxide,” Mater. Adv., vol. 3, no. 2810–2826, 2022. DOI: 10.1039/d1ma01023a.

[61] Y. Li, Z. Qiang, X. Chen, and J. Ren, "Understanding thermal decomposition kinetics of flame-retardant thermoset polylactic acid," RSC Advances, vol. 9, no. 6, pp. 3128–3139, 2019. doi: 10.1039/c8ra08770a

[62] A. Satsum, W. Busayaporn, W. Rungswang, S. Soontaranon, K. Thumanu, and C. Wanapu, "Structural and mechanical properties of biodegradable poly(lactic acid) and pectin composites: Using bionucleating agent to improve crystallization behavior," Polymer Journal, vol. 54, no. 6, pp. 921–930, Apr. 2022, doi: 10.1038/s41428-022-00637-9.

[63] S. R. Laraba et al., "Enhancing Structural and Thermal Properties of Poly(lactic acid) Using Graphene Oxide Filler and Anionic Surfactant Treatment," Molecules, vol. 28, no. 18, p. 6442, Sept. 2023, doi: 10.3390/molecules28186442.

[64] R. B. Valapa, G. Pugazhenthi ve V. Katiyar, "Effect of graphene content on the properties of poly(lactic acid) nanocomposites," RSC Advances, cilt 5, sayı 36, ss. 28410-28423, Mart 2015, doi: 10.1039/C4RA15669B.

[65] A. Basu, M. Nazarkovsky, R. Ghadi, W. Khan, and A. J. Domb, "Poly(lactic acid)-based nanocomposites," Polymers for Advanced Technologies, vol. 28, no. 9, pp. 1355-1367, Aug. 2017, doi: 10.1002/pat.3985.

[66] G. Chakraborty, R. B. Valapa, G. Pugazhenthi, and V. Katiyar, "Investigating the properties of poly (lactic acid)/exfoliated graphene-based nanocomposites fabricated by versatile coating approach," International Journal of Biological Macromolecules, vol. 115, pp. 132–141, 2018, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.03.037.

[67] Y. Chen, X. Yao, X. Zhou, Z. Pan, and Q. Gu, "Poly(lactic acid)/Graphene Nanocomposites Prepared via Solution Blending Using Chloroform as a Mutual Solvent," Journal of Nanoscience and Nanotechnology, vol. 11, no. 9, pp. 7813–7819, 2011, doi: 10.1166/jnn.2011.4732.

[68] S. Zhang, Z. Xiong, J. Zhang, X. Zhang, Y. Chen, and Y. Chen, "Mechanical properties and thermal analysis of graphene nanoplatelets reinforced polyimine composites," e-Polymers, vol. 22, no. 1, pp. 696–704, 2022, doi: 10.1515/epoly-2022-0060.

[69] F. T. Omigbodun and B. I. Oladapo, "Enhanced Mechanical Properties and Degradation Control of Poly(Lactic) Acid/Hydroxyapatite/Reduced Graphene Oxide Composites for Advanced Bone Tissue Engineering Application," Biomimetics, vol. 9, no. 11, p. 651, Oct. 2024, doi: 10.3390/biomimetics9110651.

[70] H. Tsuji and Y. Ikada, "Blends of crystalline and amorphous poly(lactide). III. Hydrolysis of solution-cast blend films," Journal of Applied Polymer Science, vol. 63, no. 7, pp. 855–863, 1997, doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(19970214)63:7<855::AID-APP9>3.0.CO;2-K.

[71] Q. He, X. Yan, J. Guo, X. Zhang, H. Wei, D. Jiang, X. Wei, D. Ding, S. Wei, and E. K. Wujcik, “Applications of Calorimetry on Polymer Nanocomposites,” in Polymer Nanocomposites: Electrical and Thermal Properties, X. Huang and C. Zhi, Eds. Cham, Switzerland: Springer, 2016, ch. 9, p. 248.

[72] C. Aksu Canbay ve N. Ünlü, "PVA/GO ve PVA/rGO Polimerik Nanokompozit Malzemelerin Üretimi ve Karakterizasyonu," Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, cilt 32, sayı 2, ss. 53-60, 2020.

[73] W. H. Ferreira and C. T. Andrade, "The role of graphene on thermally induced shape memory properties of poly(lactic acid) extruded composites," J. Therm. Anal. Calorim., vol. 143, pp. 3107–3115, 2021, doi: 10.1007/s10973-020-09402-7.

[74] F. Feng and L. Ye, "Morphologies and mechanical properties of polylactide/thermoplastic polyurethane elastomer blends," Journal of Applied

Polymer Science, vol. 119, no. 5, pp. 2778–2783, 2011, doi: 10.1002/app.32863.

[75] A. Subaşı, M. Zurnacı, A. Kahyaoğlu, and E. Demir, “Polyester/Grafen Kompozitlerin Mekanik ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi,” El-Cezerî Fen ve Mühendislik Dergisi, vol. 4, no. 3, pp. 472-481, 2017. [Online]. Available: https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/346459

[76] D. G. Özdemir, “Polivinil Alkol (PVA)/Grafen Oksit(GO) Tabanlı Biyosensör Uygulaması İçin Kullanılabilir Membran Tasarımı ve Üretimi,” M.S. thesis, Fatih Sultan Mehmet Vakıf Üniversitesi, İstanbul, Turkey, 2023.

[77] S. D. Varsavaş, “PLA / Cam Elyaf Kompozit Filamentlerin 3D Yazıcı / Eklemeli Üretim Tekniğinde Kullanılabilirliği,” TÜBİTAK Proje No: 315M556, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, Turkey, 2017.]

[78] H. Yılmaz Doğan, Y. Altın ve A. Çelik Bedeloğlu, "Grafen Takviyeli Epoksi Nanokompozitlerin Özelliklerinin İncelenmesi," Politeknik Dergisi, cilt 24, no. 4, ss. 1719–1727, 2021, doi: 10.2339/politeknik.689424.

[79] B. Van der Schueren ve ark., "Polyvinyl alcohol-few layer graphene composite films prepared from aqueous colloids: Investigations of mechanical, conductive and gas barrier properties," arXiv preprint arXiv:2012.06239, 2020.

[80] H. El Marouazi ve ark., "Great enhancement of mechanical features in PLA based composites containing aligned few layer graphene (FLG): The effect of FLG loading, size and dispersion on mechanical and thermal properties," arXiv preprint arXiv:2210.07624, 2022.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. A. Özkan, S. Deniz, and H. Berber, "İndirgenmiş Grafen Oksit İçeren Polilaktik Asit/Polihidroksialkanoat Biyonanokompozitlerin Eriyik Harmanlama Yöntemiyle Hazırlanması ve Karakterizasyonu," in Proceedings of the 4th International Graduate Studies Congress (IGSCONG'24), Istanbul, Türkiye, Jun. 5, 2024. https://www.igscong.net/