T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYONANOKOMPOZİTİN ÖZELLİKLERİNE HİDROKSİAPATİTİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Selen ATEŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Prof. Dr. Mualla ÖNER

Şubat, 2024

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYONANOKOMPOZİTİN ÖZELLİKLERİNE HİDROKSİAPATİTİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Selen ATEŞ tarafından hazırlanan tez çalışması 21.02.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mualla ÖNER
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mualla ÖNER, Danışman

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Emek DERUN, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Süheyla ÇEHRELİ, Üye

İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa _____

Danışmanım Prof. Dr. Mualla ÖNER sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Biyonanokompozitin Özelliklerine Hidroksiapatitin Etkisinin İncelenmesi" 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 halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Selen ATEŞ

İmza

Bu çalışma, “Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü’nün FYL–2022–4830” numaralı projesi ile desteklenmiştir.



Aileme

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca ne zaman ihtiyacım olsa desteğini hep hissettiğim, beni sabırla yönlendiren, pes etmeme asla izin vermeyen, bilgi birikimi ve tecrübeleriyle yolumu aydınlatan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mualla ÖNER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvarda teknik anlamda ne zaman desteğe ihtiyacım olsa yardım ve desteklerini esirgemeyen, güler yüzüyle her zaman imdadıma yetişen, kıymetli vaktini bana ayıran Dr. Öğr. Üyesi Semra KIRBOĞA OKUMUŞ 'a ve bütün eğitim hayatım boyunca bugünlere gelmemde emeği geçen, bilgi ve tecrübelerini aktararak bana yol gösteren tüm hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca aldığım tüm kararlarda arkamda durdukları gibi yüksek lisans maceramda da maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, varlıklarıyla bana güç veren sevgili ailem, annem Selma ATEŞ, babam İhsan ATEŞ ve kardeşim Oğulcan ATEŞ'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tez çalışmamı Bilimsel Araştırma Projesi olarak kabul eden Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'ne (FLY–2022–4830) sağladıkları maddi destekten dolayı teşekkür ederim.

Selen ATEŞ

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR v
SİMGE LİSTESİ viii
KISALTMA LİSTESİ ix
ŞEKİL LİSTESİ x
TABLO LİSTESİ xii
ÖZET xiii
ABSTRACT xv
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 3
1.3 Hipotez 4
2 BİYOBOZUNUR POLİMERLER 5
2.1 Biyobozunur Polimerlerin Sınıflandırılması 5
2.2 Biyobazlı Polimerler 7
2.3 Polihidroksialkonoatlar 9
3 POLİMER NANOKOMPOZİTLER 12
3.1 Biyonanokompozitler 14
3.2 Nano Dolgu Malzemeleri 15
3.2.1 Nanokil 16
3.2.2 Metal nanopartiküller 18
3.2.3 Karbon nanotüpler 19
3.2.4 Nanoselüloz 20
3.2.5 Hidroksiapatit 22
3.3 Bağlayıcı Ajanlar 24
3.3.1 Silan bağlayıcı ajan 24
3.4 Biyonanokompozit Hazırlama Yöntemleri 25
3.4.1 Eş–anlı polimerizasyon yöntemi 25
3.4.2 Çözelti harmanlama yöntemi 26
3.4.3 Eriyik harmanlama yöntemi 26
3.5 Hidroksiapatit İçeren Biyonanokompozitler 28
4 DENEYSEL YÖNTEMLER 29
4.1 Kullanılan Kimyasallar 29

4.2 HAP Kristallerinin Sentezlenmesi 30
4.3 HAP Kristallerinin Silan Yüzey Modifikasyonu 31
4.4 Biyonanokompozit Hazırlama 32
4.5 Karakterizasyon 38
4.5.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)..... 38
4.5.2 X – ışınları difraktometresi (XRD)..... 39
4.5.3 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT–IR)..... 39
4.5.4 Termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz (TGA–DTA)..... 40
4.5.5 Dinamik mekanik analiz (DMA)..... 40
5 SONUÇLAR VE ÖNERİLER 41
5.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Karakterizasyonu 41
5.1.1 HAP ve sHAP kristallerinin SEM karakterizasyonu..... 42
5.1.2 Nanokompozit numunelerin SEM karakterizasyonu..... 44
5.2 X – Işınları Difraktometresi (XRD) Karakterizasyonu 47
5.2.1 HAP kristallerinin XRD karakterizasyonu..... 47
5.2.2 Nanokompozit Numunelerin XRD karakterizasyonu..... 49
5.3 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FT–IR) Karakterizasyonu .. 57
5.3.1 HAP ve sHAP kristallerinin FT–IR karakterizasyonu..... 57
5.3.2 Nanokompozitlerin FI–IR karakterizasyonu..... 60
5.4 Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TGA-DTA) Sonuçları 66
5.4.1 TGA sonuçları..... 66
5.4.2 DTA sonuçları..... 69
5.5 Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Sonuçları 72
6 SONUÇ 87
KAYNAKÇA 91
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 95

SİMGE LİSTESİ

θ	Bragg Açısı
T_g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
λ	Dalga Boyu
E'	Depolama Modülü
T_m	Erime Sıcaklığı
GPa	Gigapascal
E''	Kayıp Modülü
Tanδ	Kayıp Modülünün Depolama Modülüne Oranı (E''/ E')
D	Kristal Çapı
T_c	Kristalizasyon Sıcaklığı
M_w	Molekül Ağırlığı
nm	Nanometre
Pa	Pascal
B	Pikin Yarı Yükseklikteki Genişliği (Full Width at Half Max.)
k	Şekil Faktörü

KISALTMA LİSTESİ

DMA	Dinamik Mekanik Analiz
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
FT–IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HAP	Hidroksiapatit
PHBV	Polihidroksibütirat-ko-hidroksivalerat
PHA	Poli(hidroksialkanoat)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
sHAP	Silan Yüzey Modifikasyonu Yapılan Hidroksiapatit
TGA	Termogravimetrik Analiz
XRD	X–Işını Difraksiyon Spektroskopisi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Biyobozunur polimerlerin yaşam döngüsü **6**
Şekil 2.2 PLA'nın kimyasal yapısı **8**
Şekil 2.3 Polikaprolaktonun kimyasal yapısı **9**
Şekil 2.4 Biyobozunur polimerler **11**
Şekil 3.1 Polimer – kil nanokompozitlerin morfolojik sınıflandırılması **18**
Şekil 4.1 Silan bağlayıcı ajanın kimyasal yapısı **30**
Şekil 4.2 Vakumlu etüv **33**
Şekil 4.3 (a) Çift vidalı ekstrüder, (b) ekstrüderde üretilen filament **34**
Şekil 4.4 (a) Filament kesici, (b) kesicide kesilen pelet **35**
Şekil 4.5 Kare teflon pres kalıbı **36**
Şekil 4.6 (a) Pres cihazı, (b) set edilen çalışma parametreleri **36**
Şekil 4.7 Yuvarlak teflon pres kalıbı **37**
Şekil 4.8 Hazırlanan nanokompozit örneği **37**
Şekil 5.1 HAP kristallerinin SEM görüntüsü **42**
Şekil 5.2 sHAP kristallerinin SEM görüntüsü **43**
Şekil 5.3 PHBV–HAP–%0.5 nanokompozit numunenin SEM görüntüsü **44**
Şekil 5.4 PHBV–S–HAP–% 0.5 nanokompozit numunenin SEM görüntüsü **45**
Şekil 5.5 %3 (ağ) sHAP numunenin SEM görüntüsü a)500x b)10000x c)20000x **46**
Şekil 5.6 HAP kristallerinin XRD diyagramı (İlhan, 2015) **49**
Şekil 5.7 PHBV ve %2 (ağ) nanokompozit numunelerin XRD diyagramı **50**
Şekil 5.8 HAP ve sHAP kristallerinin FT–IR diyagramı (400–2500 cm^{-1}) **58**
Şekil 5.9 HAP ve sHAP kristallerinin FT–IR diyagramı (1500–3500 cm^{-1}) **58**
Şekil 5.10 PHBV ve %0.5 (ağ) numunelerin FT–IR spektrumu (400–2500 cm^{-1}) **61**
Şekil 5.11 PHBV ve %0.5 (ağ) numunelerin FT–IR spektrumu (2500–4000 cm^{-1}) **61**
Şekil 5.12 PHBV ve %2 (ağ) numunelerin FT–IR spektrumu (400–2500 cm^{-1}) . **62**
Şekil 5.13 PHBV ve %2 (ağ) numunelerin FT–IR spektrumu (2500–4000 cm^{-1}) **62**
Şekil 5.14 PHBV ve %3 (ağ) numunelerin FT–IR spektrumu (400–2500 cm^{-1}) . **63**
Şekil 5.15 PHBV ve %3 (ağ) numunelerin FT–IR spektrumu (2500–4000 cm^{-1}) **63**
Şekil 5.16 PHBV ve %0.5 (ağ) numunelerin TGA diyagramı **68**
Şekil 5.17 PHBV ve %2 (ağ) numunelerin TGA diyagramı **68**

Şekil 5.18 PHBV ve %3 (ağ) numunelerin TGA diyagramı **69**
Şekil 5.19 PHBV ve %0.5 (ağ) numunelerin DTA diyagramı **70**
Şekil 5.20 PHBV ve %2 (ağ) numunelerin DTA diyagramı **70**
Şekil 5.21 PHBV ve %3 (ağ) numunelerin DTA diyagramı **71**
Şekil 5.22 PHBV ve %0.5 (ağ) numunelerin depolama modülü diyagramı..... **73**
Şekil 5.23 PHBV ve %2 (ağ) numunelerin depolama modülü diyagramı..... **73**
Şekil 5.24 PHBV ve %3 (ağ) numunelerin depolama modülü diyagramı..... **74**
Şekil 5.25 Numunelerin 20 °C sıcaklıktaki depolama modülü değerleri **75**
Şekil 5.26 Numunelerin 37 °C sıcaklıktaki depolama modülü değerleri **76**
Şekil 5.27 Numunelerin 60 °C sıcaklıktaki depolama modülü değerleri **76**
Şekil 5.28 PHBV ve %0.5 (ağ) numunelerin depolama kayıp modülü diyagramı **79**
Şekil 5.29 PHBV ve %2 (ağ) numunelerin depolama kayıp modülü diyagramı.. **79**
Şekil 5.30 PHBV ve %3 (ağ) numunelerin depolama kayıp modülü diyagramı.. **80**
Şekil 5.31 Numunelerin 20 °C sıcaklıktaki kayıp modül değerleri..... **82**
Şekil 5.32 Numunelerin 37 °C sıcaklıktaki kayıp modül değerleri..... **82**
Şekil 5.33 Numunelerin 60 °C sıcaklıktaki kayıp modül değerleri..... **83**
Şekil 5.34 PHBV ve %0.5 (ağ) numunelerin Tan Delta diyagramı **84**
Şekil 5.35 PHBV ve %2 (ağ) numunelerin Tan Deltadiyagramı **84**
Şekil 5.36 PHBV ve %3 (ağ) numunelerin Tan Delta (δ = E''/E') diyagramı **85**

TABLO LİSTESİ

Tablo 4.1 PHBV polimerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri **29**
Tablo 4.2 Nanokompozit numunelerin içerikleri **33**
Tablo 4.3 Çift vidalı ekstrüderin çalışma parametreleri **34**
Tablo 4.4 Pres cihazının set edilen çalışma parametreleri **38**
Tablo 5.1 HAP kristallerinin XRD analiz sonuçları (İlhan, 2015) **48**
Tablo 5.2 PHBV polimerinin XRD analiz sonuçları **51**
Tablo 5.3 PHBV–HAP–%2 nanokompozit numunenin XRD sonuçları **52**
Tablo 5.4 PHBV–S–HAP–%2 nanokompozit numunenin XRD sonuçları **53**
Tablo 5.5 Nanokompozitlerin relatif şiddet (%) değerleri **54**
Tablo 5.6 PHBV polimeri ve nanokompozit numunelerin kristal boyutları **56**
Tablo 5.7 HAP kristallerinin FT–IR diyagramında elde edilen pikler **59**
Tablo 5.8 sHAP kristallerinin FT–IR diyagramında elde edilen pikler **60**
Tablo 5.9 PHBV polimeri FT–IR pikleri ve kimyasal gruplar **65**
Tablo 5.10 Nanokompozitlerin ağırlık kayıplarına karşılık gelen sıcaklıklar **67**
Tablo 5.11 DTA pik değerler **71**
Tablo 5.12 Depolama modülü (GPa) değerleri **75**
Tablo 5.13 Nanokompozitlerin depolama modülü değerlerindeki değişim **78**
Tablo 5.14 Numunelerin kayıp modül tepe noktaları **80**
Tablo 5.15 Kayıp modül (GPa) değerleri **81**
Tablo 5.16 Nanokompozit numunelerin camsı geçiş sıcaklıkları (°C) **86**

ÖZET

Biyonanokompozitin Özelliklerine Hidroksiapatitin Etkisinin İncelenmesi

Selen ATEŞ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Mualla ÖNER

Kolay ulaşılabilir olduğu için yaygın kullanım alanına sahip olan plastik malzemeler petrol kökenli sentetik polimerlerden üretilmektedir. Sentetik polimerler petrol bazlı olması nedeniyle doğada bozunmaları uzun yıllar sürmekte ve bu durum ciddi çevre kirliliğine neden olmaktadır.

Artan çevre kirliliğini önlemek ve gelecek nesillere daha sürdürülebilir bir dünya bırakabilmek için yeşil polimerlere olan ilgi artmaktadır ve bilimsel çalışmaların odak noktası biyopolimerlere doğru yönelmektedir. Poli(hidroksialkanoat) (PHA) polimerleri sahip oldukları biyobozunur özelliklerinden dolayı tercih edilen polimer sınıfında yer almaktadır. Petrol bazlı polimerler kolay ulaşılabilir, düşük maliyetli ve yüksek performansa sahiptir. Biyobozunur polimerlerin petrol kökenli polimerlerle rekabet edebilmesi için biyopolimerlerin özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir. Biyopolimerlerin özelliklerini iyileştirmek için genellikle nano dolgu malzemeleri kullanılmaktadır.

Bu çalışmada biyouyumlu ve biyobozunur özelliklere sahip nanokompozitler üretilmesi hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda biyopolimer olarak Poli(3–hidroksibütirat–ko–3–hidroksivalerat) (PHBV) polimeri tercih edilmiştir.

Biyouyumlu ve biyobozunur PHBV polimerinin mekanik ve termal özelliklerini iyileştirmek için nano dolgu malzemesi olarak biyouyumlu ve biyoaktif özelliklere sahip hidroksiapatit (HAP) kristalleri kullanılmıştır. Nanokompozit üretirken nano dolgu maddesi olarak kullanılan HAP kristalleri YTÜ – Kimya Mühendisliği Laboratuvarı'nda sentezlenmiştir. Sentezlenen HAP kristallerinin polimer matriste daha homojen bir dağılım sağlaması ve topaklanmayı önlemek amacıyla silan bağlayıcı ajan kullanılarak yüzey modifikasyonu yapılmıştır. Farklı miktarlarda HAP kristalleri ve silan yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristallerinin ilave edilmesiyle nanokompozitleri üretilmiştir. Nanokompozit numunelerin üretimi için eriyik harmanlama (ekstrüzyon prosesi) yöntemini kullanılmıştır.

Nanokompozit numunelerin karakterizasyonu için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), X–Işını Difraksiyon Spektroskopisi (XRD), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT–IR), Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Dinamik Mekanik Analiz (DMA) yapılmıştır.

Nanokompozit üretirken nano dolgu malzemesi kullanımının PHBV polimerinin özelliklerini iyileştirdiği gözlenmiştir. Nano dolgu malzemesinin yüzeyinde silan bağlayıcı ajan kullanarak yüzey modifikasyonu yapılmasının daha iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Üretilen nanokompozit numunelerin tıp, biyomedikal uygulamalar ve ambalaj uygulamaları gibi potansiyel uygulama alanlarında kullanımı önerilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Polihidroksibütirat–ko–hidroksivalerat, hidroksiapatit, kristalizasyon, silan yüzey modifikasyonu, eriyik harmanlama.

ABSTRACT

Investigation of the Effect of Hydroxyapatite on The Properties of Bionanocomposite

Selen ATEŞ

Department of Chemical Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Mualla ÖNER

Plastic materials, which are widely used due to their accessibility, are primarily made from petroleum–based synthetic polymers. However, these synthetic polymers take many years to decompose in nature, leading to significant environmental pollution.

To address the growing concern of environmental pollution and create a more sustainable world for future generations, there is increasing interest in green polymers. Scientific studies now focus on biopolymers, with Poly(hydroxyalkanoate) (PHA) polymers being a preferred class due to their biodegradable properties. Although petroleum-based polymers are easily accessible, low-cost, and high-performing, the properties of biopolymers need improvement to compete with them. One common approach to enhancing biopolymers is through the use of nanofillers.

This study aims to produce nanocomposites with biocompatible and biodegradable properties. Poly(3–hydroxybutyrate–co–3–hydroxyvalerate) (PHBV) polymer was chosen as the biopolymer. Hydroxyapatite (HAP) crystals, known for their biocompatible and bioactive properties, were used as nanofillers to enhance the mechanical and thermal properties of PHBV. The HAP crystals used as nanofillers

were synthesized in the YTU – Chemical Engineering Laboratory. Silane surface modification was performed to ensure a more homogeneous distribution of the synthesized HAP crystals within the polymer matrix and to prevent agglomeration. nanocomposites samples were produced by adding HAP crystals with different weight ratios and applying silane surface modification. The melt blending (extrusion process) method was used to produce the nanocomposite samples.

Characterization of the nanocomposite samples involved various analyses, including Scanning Electron Microscopy (SEM), X – Ray Diffraction Spectroscopy (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT–IR), Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Thermal Analysis (DTA) and Dynamic Mechanical Analysis (DMA).

The results indicate that the use of nanofiller materials improves the properties of the PHBV polymer, particularly when a silane coupling agent is used.

The synthesized nanocomposite samples are recommended for use in potential application areas such as medicine, biomedical applications and packaging applications.

Keywords: Polyhydroxybutyrate–co–hydroxyvalerate, hydroxyapatite, crystallization, silane surface modification, melt blending.

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Plastik malzemeler, günümüzde birbirinden farklı endüstriyel alanlarda yaygın kullanım alanına sahip olduğu için hayatımızın önemli bir parçası haline gelmiş olan sentetik malzemelerdir. Kimyasal bileşenlerin sentezlenmesiyle birlikte kolay şekil verilebilen, dayanıklı ve aynı zamanda esneklik özelliklere sahip plastik malzemeler elde edilmektedir. Plastik malzemeler, doğal ve sentetik olmak üzere iki ana kategoriye ayrılmaktadır. Üretim endüstrisinde sıklıkla kullanılan plastik malzemeler çevre kirliliği ve sürdürülebilirlik riskini de beraberinde getirmektedir. Petrol kökenli sentetik plastiklerin geri kazanımı da oldukça zordur.

Plastik malzemelerin üretiminde sentetik polimerlerin kullanımı oldukça yaygındır. Kimyasal olarak yapısal değişiklik sağlayabilen sentetik polimerler bu özelliklerinden dolayı kullanım avantajı sağlamaktadır. Polistiren, polivinil klorür ve polietilen plastik üretiminde kullanılan sentetik polimerlere örnek olarak verilebilir.

Artan petrol fiyatları, rezervlerin azalması ve çevre bilincinin artmasıyla birlikte alternatif hammadde kaynakları arayışı başlamıştır. Doğal yollarla elde edilen nişasta ve selüloz gibi biyobozunur hammaddelerin doğal ve/veya sentetik polimerlerle bir araya getirilmesiyle alternatif kaynaklar kullanılmaya başlanmıştır.

Disiplinler arası bağlayıcı ajan görevi gören nanokompozitler araştırmacıların dikkatini çeken konular arasında yer almaktadır. Nanoteknoloji, biyoloji ve malzeme bilimi biyonanokompozitlerin yaygın olarak kullanıldığı ve araştırmalara konu olan bilim dalları arasında yer almaktadır. Biyobozunurluk, biyouyumluluk, çözünürlük ve termal denge gibi özelliklere sahip olan biyolojik kökenli nanokompozitler kullanıldıkları malzemelerin uygulama alanlarından hazırlama yöntemlerine kadar pek çok konuda özelliklerini iyileştirmektedir. Organik kökenli nanokompozitler biyobazlı plastikler, biyoplastikler ve yeşil kompozitler gibi farklı şekillerde tanımlanmaktadırlar (Arora, Bhatia, & Attiri, 2018).

Biyonanokompozitlerin kullanım alanlarının çeşitliliği ve işlevselliği gibi sahip oldukları üstün özellikleri sayesinde nano malzeme alanında çalışan

araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Elektrokimyasal ve manyetik cihazların bileşenleri, optik alanı ve katalizör bileşenleri olmak üzere birbirinden farklı uygulama alanında kendine yer bulmaktadır. Bileşen matrisinin sentetik veya doğal yollarla elde edilen polimerlerin oluşturduğu kompozitler polimer nanokompozit olarak adlandırılmaktadır. Nano dolgu malzemesi içeren nanokompozitlerin polimer matrisinde inorganik olabileceği gibi organik dolgu malzemeleri de kullanılmaktadır. Nanokompozit üretmek için kullanılan nano dolgu malzemelerine selüloz, kil ve silika malzemeleri örnek verilebilir. Nanokompozit sentezlerken kullanılan nano dolgu malzemeleri polimerin özelliklerini iyileştirmek ve kullanım alanlarını çeşitlendirmek için kullanılmaktadır. Biyobozunur özelliklere sahip olmayan polimerlerin kullanılması sürdürülebilir dünya için zararlıdır ve bu durum alternatif polimerlere yönelimi arttırmaktadır. Doğada parçalanabilen ve çevre dostu polimerlerin özelliklerini, üretilen nanokompozitlere aktararak özellikleri gelişmiş yeni materyaller geliştirilmesi için çalışmalar devam etmektedir (Puiggali & Katsarava, 2017).

Biyonanokompozitlerin önemli avantajlarından bazılar nano dolgu malzemelerinin sahip olduğu özellikleri gösterebilmelerinin yanı sıra biyobozunur ve biyouyumlu özelliklere sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Petrol kaynaklı polimerlerin doğaya verdiği zararları azaltmak için yöneldiğimiz doğa dostu polimerler biyonanokompozit üretmek için kullanılmaktadır. Biyobozunur polimerlerin üretiminde sıklıkla kullanılan poli (bütilen süksinat), poli (laktik-ko-glikolik asitler) (PLGA), poli (hidroksialkanoatlar), selüloz ve nişasta gibi hem doğal yollarla elde edilen hem de sentetik olarak üretilebilen polimerler eski nesil polimerlerin yerini almaya başlamıştır. Doğal yollarla bozunan nanokompozitler geliştirmek için polyester üre, polyester üretan ve polyester amitler ve bu yapıların kopolimerleri özel olarak biyobozunur nanokompozit üretmek için sentezlenen polimer matrislerdir. Sentetik olarak sentezlenen bu polimerler doğal yollarla elde edilen polimerlere kıyasla termal, bariyer ve mekanik özellikleri daha üstündür. Özellikleri geliştirmiş polimerler ve nano dolgu malzemelerinin bir araya gelmesiyle üretilen nanokompozitlerde ise bu özelliklerin daha fazla iyileştirildiği görülmektedir. Nano dolgu malzemeleri polimerlerin bozunma hızlarını değiştirirken biyobozunma özelliklerini korumaktadır. Nano dolgu malzemesi içeren nanokompozit malzemeler tıp, antibakteriyel kaplama, eczacılık, yapısal

malzemeler gibi birbirinden farklı ve gelişime açık alan için yeni bakış açıları yaratmaktadır (Arora, Bhatia, & Attiri, 2018).

Biyouyumlu ve biyobozunur bir polimer olan poli(hidroksibütirat–ko–hidroksivalerat) (PHBV) polimeri polihidroksialkanoat sınıfı bir polimerdir. PHBV polimerinin bozunması sırasında açığa çıkan bileşenlerin arasında kanda yaygın olarak bulunan bileşenlerden birisi de yer almaktadır. Sahip olduğu bozunma bileşenleri medikal uygulamalar ve ilaç endüstrisinde yapılan çalışmalarda kullanılmasına olanak sağlamıştır (De Almeida, Barcelos, Ribeiro, Folly, & Rodriguez, 2019).

PHBV polimeri üzerinde Gogolewski De Almeida Neto ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalar sonucu doku mühendisliği alanında yapılan çalışmalarda kullanımının uygun olup olmadığı araştırılmıştır (De Almeida, Barcelos, Ribeiro, Folly, & Rodriguez, 2019). Yapılan araştırmalar sonucu bu alanda kullanım için uygun bir malzeme olduğu kanıtlanmıştır. Yavaş bozunmaya sahip, mekanik özellikleri güçlü PHBV polimeri kemik dokunun iyileşmesi ve büyümesi için geçen sürede doku bütünlüğünü koruyarak süreci hızlandırıcı bir etkiye sahip olmuştur.

1.2 Tezin Amacı

Petrol kökenli kaynakların doğada yarattığı tahribat ve artan fiyatlarla rekabet edebilmek için alternatif malzeme arayışları son yıllarda hız kesmeden devam etmektedir. Bu alana yönelik ilgi, yapılan çalışmalar ve yatırımlar biyolojik kökenli, biyobozunur ve biyouyumlu polimerlerin gelişiminin önünü açmaktadır. Yeşil polimerlere ve üstün özelliklere sahip polimerlere artan ilgiyle birlikte sera gazı emisyonunda da azalma sağlamaktadır. Biyobozunur özelliklere sahip oldukları için petrol kaynaklı plastiklere kıyasla doğada yarattığı tahribatı yaratmazlar. Biyobozunur polimerler sahip oldukları biyouyumluluk özelliği sayesinde ambalaj, tarım, ilaç ve tıp gibi pek çok farklı endüstriyel alanda kullanım alanına sahiptir.

Bu tez çalışmasında nano dolgu malzemesi olarak YTÜ – Kimya Mühendisliği Laboratuvarı'nda HAP kristalleri sentezlenmiştir. Sentezlenen HAP kristallerinde silan bağlayıcı ajan kullanılarak yüzey modifikasyonu yapılmıştır. Sentezlenen HAP kristalleri ve silan yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristalleri kullanılarak nanokompozit numuneler üretilmiştir. Sentezlenen nano dolgu malzemeleri ve

nanokompozitlerin SEM, XRD ve FT–IR analizleri yapılarak karakterizasyonu yapılmış ardından TGA–DTA ve DMA analizleri yapılarak sonuçlar incelenmiştir.

1.3 Hipotez

Bu tez çalışmasında laboratuvarda sentezlenen HAP kristalleri ve silan yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristalleri içeren biyonanokompozitler üretilmiştir. Üretilen nanokompozitler biyouyumlu ve biyobozunur özelliklere sahiptir.

Sentezlenen HAP kristallerinin karakterizasyon sonuçları standart referans ile karşılaştırılarak sentezlenen kristallerin HAP kristalleri olduğu doğrulanmıştır. HAP kristallerinde silan bağlayıcı ajan kullanılarak yüzey modifikasyonu yapılması kristal özelliklerini iyileştirerek daha kullanışlı bir forma dönüştürmüştür.

Nanokompozitler eriyik harmanlama yöntemi kullanılarak çift vidalı ekstrüderde üretilmiştir. Ekstrüderde sentezlenen peletler presten geçirilerek nanokompozit haline getirilmiştir.

Biyobozunur ve biyouyumlu PHBV polimeri, sentezlenen HAP kristalleri, silan yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristalleri ve farklı miktarlarda bu kristallerin ilave edilmesiyle üretilen nanokompozit numunelerin SEM, XRD ve FT–IR karakterizasyonu ve TGA–DTA ve DMA analizleri yapılarak sonuçları incelenmiştir.

2
BİYOBOZUNUR POLİMERLER

2.1 Biyobozunur Polimerlerin Sınıflandırılması

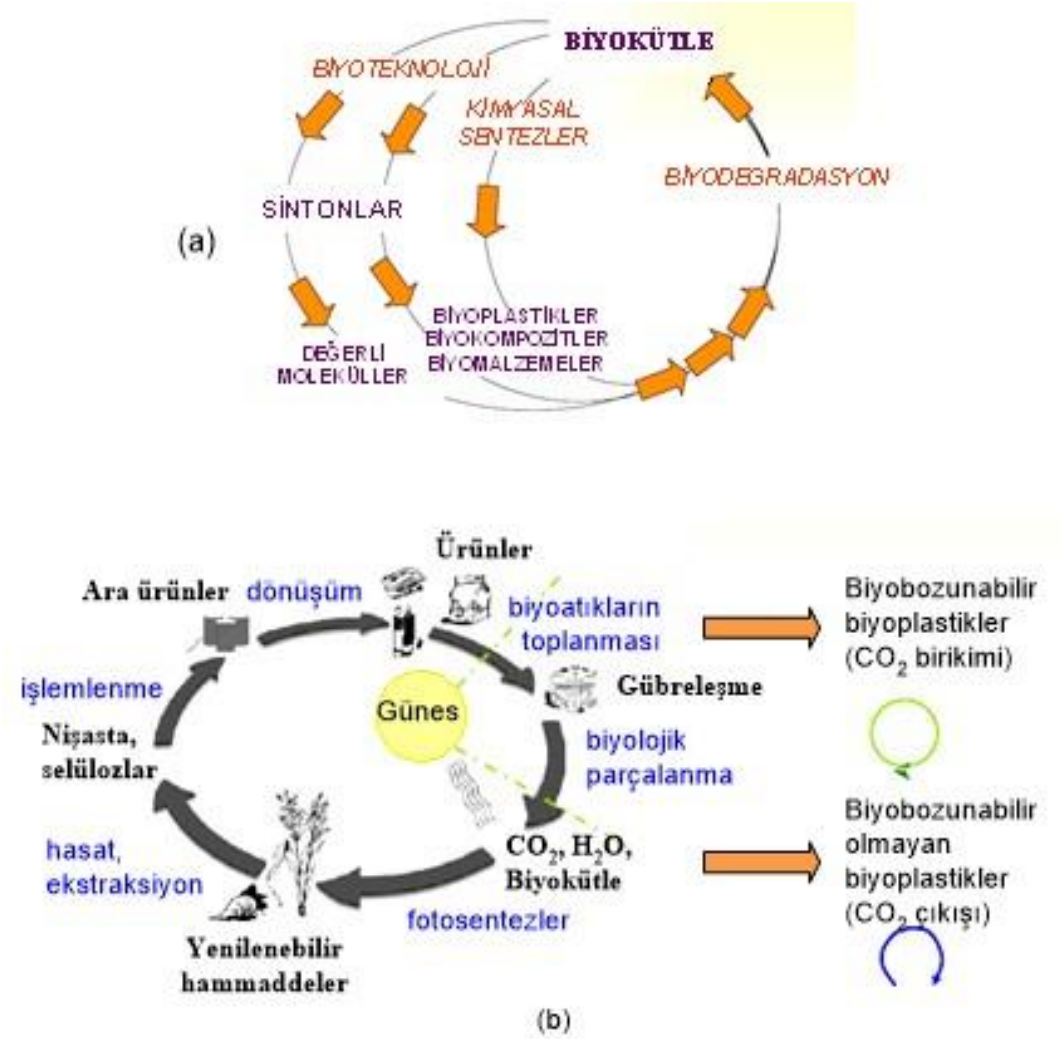
Petrol kökenli polimerlerin ucuz ve kolay ulaşılabilir olması yenilenebilir polimerlere olan ilgiyi azaltmaktaydı. Ancak petrol fiyatlarında başlayan değişkenliklerle beraber 70'li yılların başlarında petrol kökenli hammadde kaynaklarından; doğal, yenilenebilir ve biyobozunur hammadde kaynaklarına yönelim başlamıştır. Yenilenebilir polimer alanındaki gelişmeler 90'lı yıllara gelindiğinde artan çevre kirliliği ile tetiklenerek doğa dostu biyobozunur polimerlere olan ilgi artmaya başlamıştır (Shen, Haufe, & Patel, 2019).

Mayalar, algler, mantarlar, bakteriler gibi mikroorganizmalar tarafından bozunabilen polimerler, biyobozunur polimerler olarak tanımlanmaktadır. Biyobozunur polimerler yalnızca canlı mikroorganizmalar tarafından sentezlenen PHA sınıfı bakteriyel polyester sınıfıyla sınırlı değildir. Polilaktik asit, polikaprolakton ve poliglikolik asit gibi sentetik olarak sentezlenebilen biyobozunur sınıfı polimerlerde bulunmaktadır (Hazer, 2011) .

Biyobozunur polimerler yosunlar, bakteriler ve mantarlar gibi mikroorganizmalar varlığında, biyolojik reaksiyon meydana gelmesiyle degradasyona uğrarlar. Biyolojik reaksiyon sırasında su ve karbondioksit açığa çıkmaktadır (Leja & Lewandowicz, 2010). Biyolojik reaksiyonun gerçekleşmesi için üç temel bileşene ihtiyacımız vardır. Bu temel bileşenler; substrat yüzeyi, degradasyonun gerçekleşeceği çevre ve degradasyonu gerçekleştirecek mikroorganizmadır. Biyolojik reaksiyonun gerçekleşmesi için bu temel bileşenlerin bir arada bulunması gerekmektedir. Aksi taktirde reaksiyon gerçekleşmez (Hazer, 2011).

Selüloz ve nişasta bitkisel kökenli polimerler sınıfında yer alan, doğal yollarla üretilebilen polimer çeşitleri arasında yer almaktadır. Selüloz ve nişasta gibi bitkisel kökenli doğal polimerler bitkilerden ekstrakt yöntemiyle elde edilmektedir. Bitkilerden ekstrakt yöntemiyle elde edilen doğal polimerler, sentetik olarak üretilen polimerlerle bir araya getirilerek biyobozunur polimer üretiminde kullanılmaktadır. Sentetik polimer ve doğal polimerlerin farklı oranlarda bir araya getirilmesiyle farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip biyopolimerler elde

edilmektedir. Doğal ve sentetik polimerlerin bir araya getirilmesiyle sentezlenen polimerler ucuz ve yenilebilir olması nedeniyle gıda, tekstil, ilaç, ambalaj ve kâğıt gibi birbirinden farklı endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır. Biyobozunur olan bu polimerler kullanım ihtiyacını karşıladıktan sonra mikroorganizmalar tarafından degradasyona uğrayarak biyokütle ürünlerine dönüştürülmektedir. Biyopolimerlerin bozunmasıyla açığa çıkan biyokütle ürünleri güneş enerjisiyle bir araya gelerek doğal döngünün sürekliliğini sağlamaktadır. Biyobozunur polimerlerin yaşam döngüsü Şekil 2.1'de şematize edilmiştir.



Şekil 2.1 Biyobozunur polimerlerin yaşam döngüsü

Biyobozunur olmayan ve kullanım ömrü sona erdikten sonra doğada bozunmaları uzun yıllar alan ve çevreye zararlı bileşenler içeren petrol kökenli plastiklerin yerine alternatif hammadde kaynağı haline gelen biyobozunur polimer tercih edilmektedir.

Gelişmekte olan bir endüstri alanı biyobozunur polimerlerin sentez yöntemleri; selüloz ve nişasta gibi biyokütle ürünlerinden elde edilen biyopolimerler, PHA sınıfı polimerler gibi mikrobiyal reaksiyon yöntemiyle elde edilen biyopolimerler, PLA sınıfı polimerler gibi geleneksel biyomonomerlerin kimyasal reaksiyonu sonucu elde edilen biyopolimerler ve PCL sınıfı polimerler gibi fosil kaynaklardan elde edilen biyopolimerler olmak üzere dört temel üretim yöntemi bulunmaktadır. Fosil kaynaklardan elde edilen biyopolimerler hariç diğer yöntemlerle üretilen biyopolimerler yenilenebilir kaynaklı polimerlerdir.

2.2 Biyobazlı Polimerler

Biyobozunur polimerler doğal döngü içerisinde oluşabilen selüloz, polihidroksialkanoatlar, kitin, polikaprolakton ve nişasta gibi doğal kökenli olmanın yanı sıra sentetik olarak da üretilebilmektedir. Günümüz endüstrisinde hızla gelişmekte olan biyobozunur polimerlerin dört farklı yöntemle sentezlenebilmektedir. Biyobozunur polimerler başlıca aşağıdaki dört ana yöntem yoluyla üretilebilmektedirler.

i. PCL ve Polikaprolakton gibi fosil kaynaklardan elde edilebilirler,
ii. PLA ve polilaktik asit gibi biyomonomerlerin geleneksel kimyasal sentezi ile üretilebilirler,
iii. PHA ve polihiroksialkanoatlar gibi mikrobiyal yöntemlerle üretilebilirler,
iv. Selüloz ve nişasta gibi biyokütleden elde edilebilirler.

Fosil kaynaklardan elde edilen PCL ve polikaprolaktonlar hariç diğer yöntemlerle üretilen biyobozunur polimerler yenilenebilir kaynaklara dayanmaktadır (Averous & Pollet, 2012).

Biyokütle ürünlerinden elde edilen polimerler tarımsal kaynaklı polimerler grubunda yer almaktadır. Tarımsal kaynaklı polimerlere örnek olarak; polisakkarit, lignin ve proteinler verilebilir. Doğada en çok bulunan makromoleküller polisakkaritlerdir. Bu kompleks karbohidratlar, genellikle bitki ve hayvan iskeletlerinin ana bileşenini oluşturmaktadır (Arora, Bhatia, & Attiri, 2018).

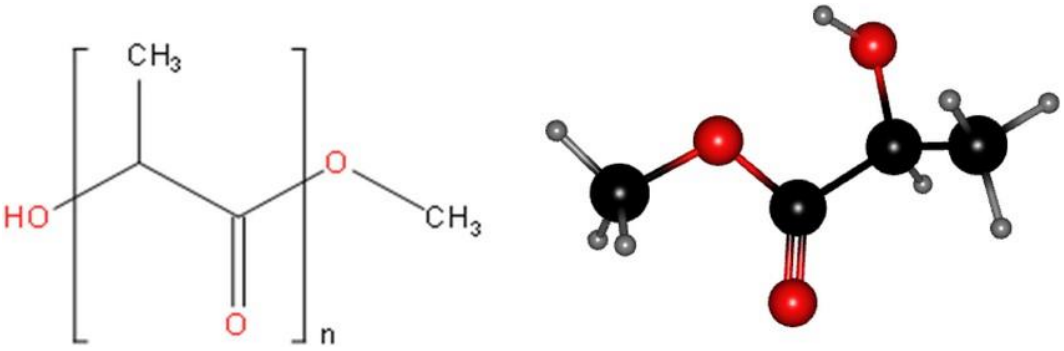
Nişasta, ahşap ve saman gibi ligno-selüloz ürünler, kitosan ve kitin polisakkaritlere örnek olarak verilebilir. Hayvansal proteinler olan kazein, kolajen ve jelatin;

bitkisel proteinler olan soya ve gluten ise protein, lignin sınıfına örnek olarak verilebilir (Byun & Kim, 2014).

Protein bazlı malzemeler yüksek gaz bariyer özelliğine sahip olması nedeniyle paketleme malzemesi olarak kullanımı oldukça yaygındır. Protein bazlı plastiklerin bağıl neme olan hassasiyetleri en büyük dezavantajı olarak sayılmaktadır. Diğer biyo-bazlı malzemeler ile kullanılması bu dezavantajın olumsuz etkisini ortadan kaldırmayı sağlamaktadır (Weber, 2000).

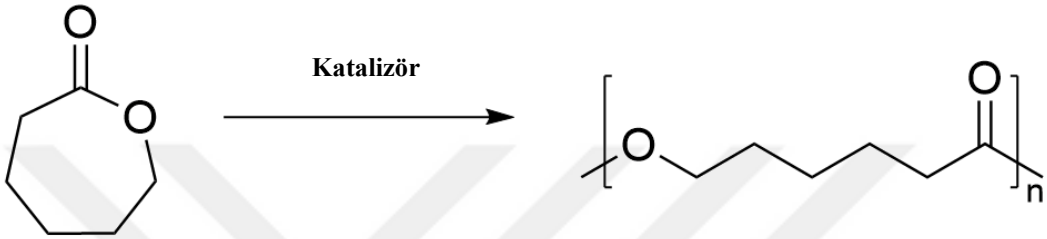
Mikroorganizmalardan ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen polimerlere örnek olarak polihidroksialkanoatlar (PHA) ve polihidroksibütirat kovalerat (PHBV) örnek olarak verilebilir. Tarımsal kaynaklı biyobozunur polyesterler içinde en sık kullanılan polimerler PHA ailesidir.

Biyomonomerlerin geleneksel sentezi ile üretilen polimerlere örnek olarak poliaktidler ve polilaktik asit (PLA) verilebilir. PLA yenilenebilir kaynaklardan (mısır, şeker pancarı ve patates nişastası) elde edilen termoplastik, kompostlanabilen ve biyouyumlu bir polimerdir. Poli (laktik asit) monomeri olan laktik asit, karbonhidrat besin stoğunun fermantasyonu ile kolayca üretilebilmektedir. PLA'nın kullanım alanlarına bakacak olursak; ambalaj uygulamalarında, biyomedikal alanda, yara kapakları, protez implantlar, kemik cerrahisi ve kontrollü salım sistemlerinde oldukça sık olarak kullanıldığı görülmektedir (Weber, 2000). PLA, yapısındaki ester gruplarının hidrolizi ile bozunmaya uğrar ve bu bozunma PLA'nın molekül ağırlığına, kristalinitesine, morfolojisine, polimer içerisine su difüzyon hızına bağlıdır. Şekil 2.2'de poli(laktik asitin) yapısı görülmektedir (Byun & Kim, 2014).



Şekil 2.2 PLA'nın kimyasal yapısı

Petrokimyasal ürünlerden elde edilen polimerlere örnek olarak polikaprolakton (PCL), homo-polyesterler, alifatik ko-polyesterle ve aromatik ko-polyesterler verilebilir. Polikaprolaktonlar, petrokimyasal ürünlerden elde edilen polimer grubunun en önemli üyesidir. Şekil 2.3'teki polikaprolaktonun kimyasal yapısı görülmektedir. Polikaprolakton, metal alko(oksitlerin) varlığında, ε-kaprolaktonun halka açılması polimerizasyon yöntemiyle elde edilmektedir. Biyobozunur özelliğe sahip polikaprolakton ambalaj ve ilaç salınımı gibi çeşitli endüstriyel alanlarda sıklıkla kullanılan polimerler arasında yer almaktadır (Averous & Pollet, 2012).



Şekil 2.3 Polikaprolaktonun kimyasal yapısı

2.3 Polihidroksialkonoatlar

Ada Maurice Lemoigne'nin 1927'de Bacillus Megaterium'da keşfettiği polihidroksibütirat (PHB), polihidroksialkanoat (PHA) ailesinin ilk üyesidir. Bu buluş, PHA'ların endüstriyel ve tıbbi uygulamalarının incelenmesine yol açmıştır. PHA'lar genellikle, petrol tabanlı polimerlerle karşılaştırılabilir termal ve mekanik özelliklere sahiptir ve polimer zincirinin uzunluğu bu özellikleri etkileyen kritik bir faktördür (Peelman, ve diğerleri, Application of Bioplastics for Food Packaging, 2013).

PHB, PHA türleri arasında en çok incelenmiştir, ancak yüksek kristallik yapısı nedeniyle kırılganlık gösterir ve bu da kullanımını sınırlar. Poli(3-hidroksibütirat ko-3-hidroksivalerat) (PHBV) kopolimeri, değişken 3-hidroksivalerat içeriği ile PHA'ların en yaygın kullanılan üyesi haline gelmiştir. PHBV, PHB'ye kıyasla daha az kristallik ve daha fazla esneklik sunar, bu da onu daha işlenebilir kılar. PHBV'nin 3-hidroksibütirat ve 3-hidroksivalerat içeriğinin ayarlanmasıyla, malzemenin kristal yapısı ve termal, mekanik ve biyobozunurluk özellikleri değiştirilebilir (Weber, Biobased Packaging Materials for food Industry. Status and Perspectives, Frederiksberg, 2000).

PHA'ların üretiminin doğal yolu bakteriyel sentezdir ve bu sürecin mekanizmaları, ilkeleri ve modifikasyonları üzerine birçok araştırma yapılmıştır. Endüstriyel ölçekte PHA üretimi için mikroorganizma seçimi, ucuz karbon kaynaklarından yararlanabilme, hızlı büyüme ve polimer sentez oranları ve üretilebilen polimer miktarı gibi faktörlere bağlıdır (Khanna & Srivastava, Recent Advances in Microbial Polyhydroxyalkanoates, 2005).

Hem gram pozitif hem de gram negatif bakterilerin birçok türü (örneğin Haloferax sulfurifontis, Halobactericeae, Archaea, Rhodobacter, Pseudomonas, Aeromonas, Ralstonia ve Bacillus), polihidroksialkanoatları sentezleyip sitoplazmada granül formunda depolar. Bu granüller, bakterilerin enerji ve karbon kaynağı olarak kullanabileceği biyolojik rezervlerdir (Khanna & Srivastava, Recent Advances in Microbial Polyhydroxyalkanoates, 2005).

Termoplastik polimer sınıfında yer alan polihidroksialkanoatlar, mikroorganizmalar tarafından üretilen poliesterlerdir. Polihidroksialkanoatlar fermantasyon yöntemiyle mikrobiyal hücrelerde üretilmektedir. Mikrobiyal hücrelerde üretilen polihidroksialkanoatlar çözücüler yardımıyla elde edilirler. Polihidroksialkanoatları toplamak için propilen klorür, metilen klorür ve kloroform gibi çözücüler kullanılmaktadır. 100'den fazla polihidroksialkanoat (PHA) sınıfı biyopolimerin arasında en yaygın kullanım alanına sahip olan polimer sınıfı polihidroksibütirat (PHB) sınıfı biyopolimerlerdir. PHA sınıfı biyopolimerler sahip oldukları benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikler sayesinde geleneksel polimerlere alternatif olarak kullanılmaktadır (Peelman, ve diğerleri, 2013). Sahip oldukları biyouyumlu ve biyobozunur özellikleri sayesinde endüstriyel uygulamalarda farklı alanlarda kullanımı bulunmaktadır (Laycock, & Halley, 2013).

Polihidroksialkanoat sınıfı biyopolimerlerin özellikleri, biyopolimeri oluşturan monomerlerin kompozisyonuna bağlı olarak değişmektedir. PHA sınıfı biyopolimerlerin monomer kompozisyonu ise fermantasyon reaksiyonunda kullanılan karbon kaynağına bağlıdır (Weber, 2000). Tıpkı polihidroksialkanoatlar (PHA) gibi polihidroksibütiratlarda (PHB) mikrobiyal fermantasyon reaksiyonları sonucu üretilmektedir. PHA sınıfı biyopolimerler doğada tamamen parçalanabilmektedir; atık sular, göl, deniz ve toprakta bulunan mikroorganizmalar sayesinde karbondioksit ve suya kadar parçalanmaktadır. (Khanna & Srivastava,

2005). Biyobazlı plastikler ve biyobozunurlukları Şekil 2.4'te şematize edilmiştir (Laycock, Halley, Pratt, Welker, & Lant , 2013).



Şekil 2.4 Biyobozunur polimerler

3
POLİMER NANOKOMPOZİTLER

Petrol bazlı plastik malzemeler sahip oldukları iyi işlenme özellikleri, estetik kalite ve mükemmel fiziko-kimyasal özelliklerinin yanı sıra ucuz ve kullanımlarının kolay olması gibi nedenleriyle yirminci yüzyılın ortalarından beri yaygın olarak kullanılmaktadır.

Son yıllarda plastik atıklarının çevresel etkisi, bertaraf yöntemlerinin sınırlı olması gibi nedenler küresel ölçekte endişeyi arttırmaktadır. Biyolojik olarak parçalanamayan plastik malzemelerinin neden olduğu çevresel etkiler ve doğal kaynakların tükenmesi endişesi ile sentetik plastik malzemelere alternatif olarak, yenilenebilir kaynaklardan (biyopolimerler) biyolojik olarak parçalanabilen malzemelere yönelim artmaktadır.

Mükemmel mekanik ve bariyer özelliklerine sahip kullanım ömrünün sonunda biyolojik olarak parçalanabilen malzemeler, biyopolimer adı verilen yenilenebilir biyolojik kaynaklardan elde edilmektedir. Biyopolimerler, biyolojik olarak parçalanamayan ve yenilenemeyen plastik malzemelerinin kullanımını azaltmak için çevre dostu alternatif bir kaynak olarak değerlendirilmektedir (Rhim, Park, & Ha, 2013).

Biyo bazlı malzemelerinin ticari kullanımından önce çeşitli endişelerin ele alınması gerekmektedir. Bu endişeler arasında çeşitli koşullar altında bozulma oranları, depolanmaları esnasında mekanik özelliklerinde meydana gelen değişiklikler, mikrobiyal büyüme potansiyeli ve zararlı bileşiklerin salınması yer almaktadır. Biyopolimer bazlı malzemelerinin zayıf işlenebilirliği ile birlikte nispeten zayıf mekanik ve yüksek hidrofilik özellikleri, endüstriyel kullanımları için büyük bir sınırlamaya neden olmaktadır (Cabedo, Feijoo, & Villanueva, 2006). Biyopolimer malzemelerin özelliklerinin iyileştirilmesine odaklanan birçok araştırma, özelliklerinde önemli bir iyileşme olduğunu göstermesine rağmen, bunların fiziksel, termal ve mekanik özellikleri hala tatmin edici değildir ve endüstriyel uygulamalarda zorluklarla karşılaşılmaktadır.

Son zamanlarda geliştirilmiş bariyer, mekanik ve termal özelliklere sahip biyonanokompozitler tarafından temsil edilen yeni bir malzeme sınıfı, bu biyopolimer bazlı malzemelerinin özelliklerinin iyileştirilmesinde umut verici bir seçenek olarak değerlendirilmektedir (Sorrentino, Gorrasi, & Vittoria, 2007). Biyonanokompozitler, 1–100 nm aralığında boyuta sahip parçacıklar (nanopartiküller) ile güçlendirilmiş bir biyopolimer matrisinden oluşmaktadır. Biyonanokompozitler, nanopartiküllerin yüksek en boy oranı ve yüksek yüzey alanı nedeniyle baz biyopolimerlere kıyasla çok daha gelişmiş özellikler sergileyen yeni bir malzeme sınıfıdır. Geliştirilmiş mekanik, bariyer, reolojik ve termal özelliklere sahip biyonanokompozitlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır (Arora, 2010).

Sürdürülebilir malzeme temelini oluşturacak ve petrol kökenli kaynaklara olan bağımlılığı azaltabilecek nitelikteki biyo bazlı polimerlerin ve yenilikçi proses teknolojilerinin geliştirilmesine olan ilgi giderek artmaktadır. Yeni nesil, yüksek performansa sahip, yeşil nanokompozit malzemelerin kullanımı için bir fırsat yaratan biyonanokompozit malzemeler; biyolojik olarak parçalanamayan petrol bazlı plastik malzemelerinin yerini alacak alternatif malzemeler yaratmaktadır (Rhim, Park, & Ha, 2013).

Polihidroksibutirat (PHB), poli – (bütilen süksinat) (PBS), polikaprolakton (PCL), polilaktik asit (PLA), nişasta ve selüloz türevli malzemeler araştırmaların ilgi odağı olan biyonanokompozitlerdir. Montmorillonit ve kaolinit gibi katmanlı silikat nano killeri en umut verici nano dolgu malzemeleri arasında yer almaktadır.

Polimerlere aktif ve/veya akıllı özellikler sağlamak amacıyla çeşitli nano dolgu malzemeleri ilave edilmesi polimerin özelliklerini iyileştirmeye yardımcı olmaktadır. Polimer malzemeler ve killer arasındaki uyumluluğun arttırılmasına rağmen nanopartiküllerin polimer matriste homojen dağılıma ulaşılması konusunda zorluklar devam etmektedir (Rhim, Park, & Ha, 2013).

Nano dolgu malzemeleri kullanılarak üretilen yeşil malzemelerin gelişmesiyle birlikte polimer malzemelerin; mekanik ve termal özelliklerinin, antimikrobiyal özelliklerinin ve biyolojik olarak parçalanabilirlik özelliklerinin geliştirilmesine olanak sağlanmaktadır. Biyopolimer bazlı nanokompozitlerin nano dolgu

maddeleri ile hazırlanması, karakterizasyonu ve uygulanması ile bu malzemelerin çeşitli sektörlerdeki uygulamalarına da olanak sağlamaktadır.

3.1 Biyonanokompozitler

Bozunma sürecinin en az bir adımının doğal olarak oluşan organizmalar yoluyla geçekleştiği polimerik malzemeler, biyopolimer veya biyobozunur plastikler olarak adlandırılmaktadır (Sorrentino, Gorrasi, & Vittoria, 2007). Uygun nem, sıcaklık ve oksijen varlığında gerçekleşen biyolojik bozunma, plastiklerin hiçbir toksik veya çevreye zararlı kalıntı bırakmadan parçalanmasını sağlamaktadır (Chandra & Rustgı, 1998).

Biyopolimerleri elde edilme, üretim ve ham maddelerin kökenlerine göre 3 ana kategoride sınıflandırmak mümkündür (Bordes, Pollet, & Averous, 2009).

i. Doğal biyopolimerler; nişasta, selüloz, kitosan, aljinat, agar ve karragenan gibi bitkisel karbonhidratlar ve soya proteini, mısır zeini, buğday glüteni, jelatin, kollajen, peynir altı suyu proteini, kazein gibi hayvan veya bitki kökenli proteinlerdir.
ii. Sentetik biyobozunur polimerler; poli(laktik asit) (PLA), poli(glikolik asit) (PGA), poli(kaprolakton) (PCL), poli(bütilen süksinat) (PBS) ve (vinil alkol) (PVA).
iii. Mikrobiyal fermantasyonla üretilen biyopolimerler; poli(hidroksibutirat) (PHB), poli(3-hidroksibutirat-ko-3 hidroksivalerat) (PHBV), poli(hidroksialkanoatlar) (PHA'lar) ve pullulan ve curdlan gibi mikrobiyal polisakkaritler (Bordes, Pollet, & Averous, 2009).

Biyopolimerler zayıf mekanik ve bariyer özelliklere sahiptir. Bu durum biyopolimerlerin endüstriyel kullanım alanlarını sınırlandıran bir unsurdur. Biyopolimerlerin birbirleriyle ilişkili olan maliyeti, işlenmesi ve performansı endüstriyel kullanım alanlarını sınırlandıran unsurlar arasında yer almaktadır. Biyopolimerlerin endüstriyelleşmesini zorlaştıran işleme ve performans parametreleri, biyopolimerlerin kökenlerinden bağımsız olarak tüm biyobozunur polimerlerin sahip olduğu ortak problemler arasında yer almaktadır (Scott & Wiles, 2001). Biyopolimerlerin sahip olduğu; uzun süreli işleme operasyonlarına karşı zayıf direnç, yüksek gaz ve buhar geçirgenliği, düşük ısıl bozulma sıcaklığı ve

kırılganlık özellikleri endüstriyel uygulamalarda kullanılırken karşılaşılan zorluklara örnek olarak verilebilir (Sorrentino, Tortora, & Vittoria, 2006).

Biyopolimer bazlı malzemelerin endüstrileşmesinin önündeki zorlukların gelişmekte olan nanokompozit teknolojisi ile iyileştirilebileceği öne sürülmüştür (Arora, 2010). Nanokompozitler, geleneksel kompozitlerin ve saf polimerin ısıl direnci, mekanik mukavemeti ve bariyer özelliklerine kıyasla geliştirilmiş ve iyileştirilmiş özellikler sergilemektedir (Ray & Okamoto, 2003). Naylonun termal ve mekanik özelliklerini iyileştirmek için nano dolgu malzemesi olarak montmorillonit kilinin kullanılması bu duruma bir örnek olarak verilebilir (Cho & Paul, 2000).

3.2 Nano Dolgu Malzemeleri

Son yıllarda yapılan çalışmalarda biyolojik olarak bozunabilen, hem fosil yakıtlardan hem de doğal kaynaklardan elde edilen, polimerlere dayanan çevre dostu polimerik malzemelerin geliştirilmesi, araştırmacıların ilgi odağı haline gelmiştir. Çevreye zarar vermeyen polimerlerde nano dolgu malzemelerinin kullanılması, istenilen özelliklere sahip yeşil polimerik malzemelerin tasarlanması için önemli gelişmeler sağlamıştır. Yapılan çalışmalar sonucu dolgu malzemesinin nanometre ölçekli boyutlara sahip olduğu yeni bir kompozit türü ortaya çıkmıştır (Ojijo & Ray, 2013).

Kompozitler malzemeler, çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanmak için gerekli olan düşük buhar ve gaz geçirgenliği, biyobozunurluk, termal ve mekanik dayanımları gibi çeşitli özellikleri, mukavemet/ağırlık oranıyla karşılama yeteneğine sahiptir. Polimer esaslı kompozitler yüksek özgül dayanım ve sertlikleri nedeniyle endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan malzemelerdir. Polimer matrisli kompozitlere nano dolgu malzemelerinin eklenmesi polimerin özellikleri iyileşmektedir. Farklı dolgu malzemeleri içeren polimer matrisli kompozitlerin nihai çekme dayanımı, darbe dayanımı ve sertliği gibi mekanik özelliklerinin iyileşmesi sağlanmaktadır (Kiran, Govindaraju, Jayaraju, & Kumar, 2017).

Biyonanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan nano dolgu malzemelerinin başında kil, karbon nanotüpler, gümüş, titanyum oksit, silika, nanokalsiyum

karbonat, hidroksiapatit ve nanoselüloz kristalleri bulunmaktadır. Bu tür kompozit malzemeler biyonanokompozitler olarak bilinmektedir (Ojijo & Ray, 2013).

3.2.1 Nanokil

Nano dolgu malzemesi olarak kil içeren nanokompozitler ilk kez 1950'li yıllarda kullanılmaya başlanmıştır (US Patent No. 2,531,396, 1950). Toyota araştırma ekibi kaprolaktam polimerinin yerinde polimerizasyon yöntemiyle poliamid 6/montmorillonit (MMT) nanokompozitleri hazırlamıştır. Toyota araştırma ekibinin yaptığı çalışma hem akademi hem de endüstriyel alanda yapılan çalışmaların öncüsü olmuştur (US Patent No. 5,102,948, 1992). Nano dolgu malzemesi olarak kullanılan kilin, polimer matrisi içerisinde dağılımı karakterize edilmiştir. Polimer katmanlı silikat nanokompozitlerinin karakterizasyonu sonucu malzeme performansının kilin delaminasyon derecesine bağlı olduğu ortaya çıkmıştır (Frache, Monticelli, & Ceccia, 2008).

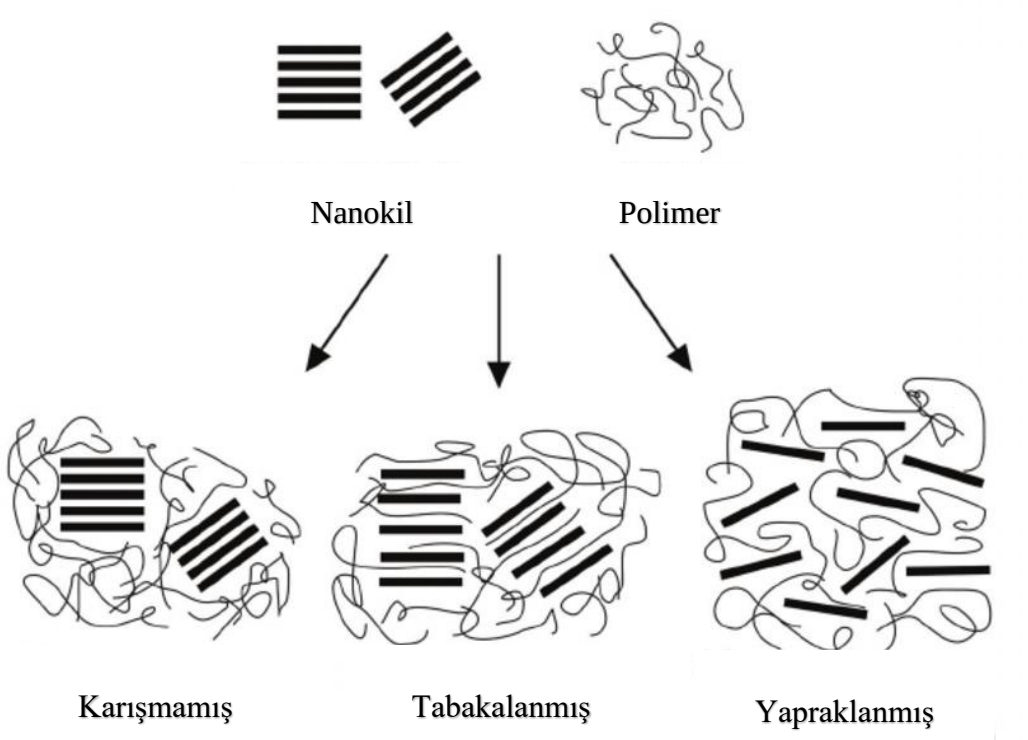
Nano dolgu malzemesi olarak nano kil içeren polimer nanokompozitleri, eriyik harmanlama, yerinde polimerizasyon ve çözelti işlemi yöntemleriyle hazırlanabilir. Nanokompozit hazırlama yöntemlerinin her birinin nanokompozitlerin nihai özellikleri üzerinde farklı bir etkisi vardır (Albdiry, Yousif, Ku, & Lau, 2012).

Nanoteknoloji alanı, nano dolgu malzemesi olarak nanokil içeren polimer nanokompozitler hem akademik hem de endüstriyel araştırmacıların dikkatini çeken konular arasında yer almaktadır. Polimerlere, az miktarda nano dolgu malzemesi nanokil (%10 (ağ)) eklenmesiyle sentezlen nanokompozitler, geleneksel parçacık dolgulu mikro kompozitlere ve saf polimerlere kıyasla üstün termal ve mekanik özelliklere sahiptir. Nano dolgu malzemesi nanokil içeren polimer nanokompozitler, yerinde doğrudan sentez, eriyik interkalasyon, yerinde birleştirme polimerizasyonu ve çözelti birleştirme yöntemleri olmak üzere dört temel yöntemle sentezlenebilmektedir. Yerinde doğrudan sentez yönteminde, bir şablon kılavuzlu olarak bir polimerin öncü bloğunu kullanmak, ardından polimer bazlı nanokompozitler hazırlamak için sıralı bir anyonik polimerizasyon tekniği kullanmaktır. Eriyik interkalasyon yönteminde, nanokil polimerin yumuşama noktasının üzerindeki bir sıcaklıkta polimer ile harmanlanmaktadır. Bu yöntemde solvent kullanılmaması çevresel sonuçları en aza indirmektedir ve birçok durumda kil dispersiyonunu sınırlayan rakip konakçı-çözücü ve polimer-çözücü

etkileşimlerini ortadan kaldırmaktadır. Bu nedenle eriyik interkalasyon yöntemi, özellikle termoplastik malzemeler için akademik araştırmacıların ve endüstriyel bakış açısının nispeten büyük ilgisini çekmektedir (Azeredo, 2009). Bu teknikte temel parametreler; sıcaklık profili, rotor/vidalı hız, besleme hızı, karıştırma süresi, oksidatif ortamın varlığı, ekstrüzyon ve enjeksiyonlu kalıplama sırasındaki kalıp basıncı, hammadde kaliteleri ve içerikleri gibi temel olarak işleme koşullarıdır. Yerinde interkalatif polimerizasyon yönteminde, nanokil içeren polimer nanokompozit oluşumu, polimerin sıvı monomer çözeltisiyle şişen katmanlı silikatların arasına yerleştirilmesiyle gerçekleşmektedir (Albdiry, Yousif, Ku, & Lau, 2012).

Çözelti birleştirme yöntemi, polimerin çözeltiden eklenmesini içeren ve çok aşamalı bir prosesten oluşmaktadır. Silikat katmanları (kil plakaları) ilk önce polimerin çözünebildiği ve sonuç olarak kil plakaları tarafından adsorbe edildiği bir çözücü kullanılarak dağıtılmaktadır. Kil plakaları ve polimer, çözücünün buharlaştırılmasından sonra bir sandviç halinde yeniden birleştirilmektedir (Albdiry, Yousif, Ku, & Lau, 2012).

Nano dolgu malzemesi olarak nanokil içeren nanokompozitler morfolojik olarak; karışmayan (separated), tabakalanmış (intercalated) ve yapraklanmış (exfoliated) nanokompozitler olmak üzere üç farklı tipte katmanlı silikat nanokompozitleri olarak sentezlenmektedir. Polimer – kil nanokompozitlerinin morfolojik olarak sınıflandırılması Şekil 3.1'de yer almaktadır (Albdiry, Yousif, Ku, & Lau, 2012).



Şekil 3.1 Polimer – kil nanokompozitlerin morfolojik sınıflandırılması

Ayrı fazların oluşması nedeniyle karışmayan (separated) yapılı nanokompozitlerde, her fazda benzer moleküller arasındaki kimyasal çekimler kuvvetlidir. Polimer, kil katmanları arasına yerleştiğinde tabakalanmış (intercalated) yapılı nanokompozitler elde edilmektedir (Koo, 2006). Tabakalanmış yapıda katman aralığı arttırılırken, kil katmanları arasında katmanların düzenli aralıklı istifler halinde olmasına neden olan çekici kuvvetler bulunmaktadır. Yapraklanmış (exfoliated) nanokompozitlerde ise katman aralığı kil katmanları arasında artık yeterli çekimin olmadığı noktaya kadar arttığında elde edilmektedir, bu morfolojideki nanokompozitlerde kil katmanları kompozit boyunca rastgele dağılım sağlamaktadır (Albdiry, Yousif, Ku, & Lau, 2012).

3.2.2 Metal nanopartiküller

Metal nanopartiküller (NP) ve mezogözenekli (MP) oksitler tamamlayıcı malzemelerdir, çünkü MP oksitlerdeki gözeneklerin boyut ölçeği NP'ninkiyle eşleşir ve her iki sistem de benzer alanlarda potansiyel uygulamalara sahiptir. Ayrıca, bunların kombinasyonuyla elde edilen nanokompozitler, yalnızca her bir bileşenin kendine özgü özelliklerine değil, aynı zamanda metal ve oksit arasındaki yüksek arayüzey alanına bağlı olarak aralarındaki sinerjiden türetilen yeni

özelliklere de sahiptir. Böylece, tek tek bileşenlerden kolayca elde edilemeyen yeni optik, katalitik ve algılama özellikleri elde edilebilir (Angelome & Liz Marzan, 2014)

Metal nanoparçacıkların (NP) son on yılda artan ilgisi, bu parçacıkların benzersiz özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Bu özellikler, özellikle kataliz ve optik alanlarda, çeşitli uygulama potansiyellerini ortaya çıkarmıştır. NP'lerin katalizör olarak kullanımı, yüksek spesifik yüzey alanlarına ve büyük karşılıklarına göre değişken yüksek yüzey reaktivitelerine dayanmaktadır (Armentano, Dottori, Fortunati, Mattioli, & Kenny, 2010). NP katalizi, homojen ve heterojen kataliz arasında bir yerde bulunur ve bu nedenle "yarı-heterojen kataliz" olarak adlandırılır. NP katalizi, birçok organik reaksiyonda kullanılmıştır; özellikle redoks katalizi, fotokataliz (fotokatalitik su bölünmesi ve alkenlerin, alkinlerin ve CO_2'nin foto-hidrojenasyonu), hidrojenasyon ve oksidasyon alanlarında uygulanmıştır. NP'lerin optik özellikleri, görünür ve NIR spektrumlarında yoğun emilim bantları ve yüzeylerinde lokalize yüzey plazmon rezonansları (LSPR) ile ilişkilidir, bu da yüksek elektrik alanı artışlarına neden olur. Metal nanokompozitler, nanoteller, nanoçubuklar ve nanopartiküller, karbon nanotüplerin (CNT) doldurulmasıyla elde edilen nanomateryallerin örneklerindendir (Angelome & Liz Marzan, 2014).

Bu stratejilerin birleşimi, yeni özelliklere sahip yenilikçi nanomateryallerin geliştirilmesine imkan tanır. Örneğin, metal nanopartiküllerle doldurulmuş CNT'lere polimerlerin bağlanması, metal nanopartiküller, CNT'ler ve polimerler içeren yeni nanokompozitlerin oluşumuna yol açar. Bu çalışmada, CNT'ler asit işlemiyle işlenmiş ve ardından ıslak kimya yöntemiyle gümüş nanopartiküllerle doldurulmuştur. Daha sonra, bu doldurulmuş CNT'ler, e-kaprolaktonun halka açılması polimerizasyonu için başlatıcı olarak kullanılmış ve gümüş nanopartiküller, CNT'ler ve poli(kaprolakton) içeren yeni bir nanokompozit serisi üretilmiştir (Sepahvand, Adeli, Astinchap, & Kabiri, 2008).

3.2.3 Karbon nanotüpler

Karbon nanotüpler (CNT) benzersiz fiziksel, kimyasal, mekanik ve elektriksel özelliklere sahiptirler. Sahip oldukları bu özellikler nedeniyle hem akademik hem de endüstriyel alanlarda ilgi uyandıran araştırma konuları arasında yer almaktadır. Karbon nanotüpler düşük işlenebilirliğe sahiptir ve bu özellikleri en büyük

dezavantajları arasında yer almaktadır ve endüstriyel alanlardaki uygulamalarını sınırlamaktadır (Peponi,, Puglia, Torre, & Valentini, 2014). Sahip oldukları bu dezavantajı ortadan kaldırmanın en iyi yolu, farklı yöntemler kullanılarak karbon nanotüplerin başka malzemelere eklenmesi veya konjuge edilmesidir. Karbon nanotüplerin modifikasyonu iki farklı yöntemle yapılabilmektedir. Bu yöntemler (Sepahvand, Adeli, Astinchap, & Kabiri, 2008):

i. Karbon nanotüplerin dış duvarının modifikasyonu yöntemi, karbon nanotüplerin yan duvarları ve uçlarındaki kimyasal reaksiyonlara dayanmaktadır.
ii. Karbon nanotüplerin doldurulması yöntemi, nano ölçekli malzemeler kullanılarak karbon nanotüplerin boşluğunun doldurulmasına dayanmaktadır.

Grafen tabakalarının nanometre çapında silindirlere sarılmasıyla oluşan karbon nanotüpler, son yıllarda yapılan yoğun çalışmalar neticesinde dikkate değer elektriksel ve mekanik özellikleriyle öne çıkmıştır. Bu moleküler ölçekteki teller, tek boyutlu katıların fiziksel özelliklerini incelemek için mükemmel model sistemler olarak kabul edilmekte ve nano ölçekli cihazların geliştirilmesinde temel bileşenler olarak görülmektedir. Karbon nanotüplerin minyatür elektronik, mekanik, elektromekanik, kimyasal cihazlar, taramalı prob teknolojileri ve makroskopik kompozit malzemelerde kullanımı, bu alanlardaki araştırmaları ve uygulamaları önemli ölçüde ilerletmiştir. Nanotüp üretimindeki gelişmeler, bu malzemelerin daha geniş bir yelpazede kullanılmasını mümkün kılmıştır. Araştırmacılar, nanotüp bilimi ve teknolojisindeki ilerlemeyi sürdürmek için nanotüp üretimiyle ilgili zorlukları aktif olarak ele almaktadırlar (Vidhate, Innocentini-Me, & D'Souza, 2012).

3.2.4 Nanoselüloz

Nanoselülozik malzemeler, yenilenebilir doğaları, kolay erişilebilirlikleri, biyouyumlulukları, düşük maliyetleri, üstün fiziksel özellikleri ve uyarlanabilir yüzey özellikleri sayesinde polimer matrislerde takviye malzemesi olarak artan bir ilgi görmektedir. Bu inceleme, nanoselüloz takviyeli polimer nanokompozitlerin üretim yöntemleri, özellikleri ve uygulama alanlarına genel bir bakış sunmayı amaçlamaktadır. Özellikle, nanoselülozun hidrofilik ve hidrofobik polimer

matrislerdeki takviyesine odaklanılmıştır. Nanoselüloz takviyeli polimer nanokompozitler, biyomedikal, ambalaj, elektronik, çevre ve su arıtma gibi çeşitli alanlarda büyük potansiyele sahiptir ve bu alandaki araştırmalar devam etmektedir. (Mondal, 2018).

Nanoselüloz ve nanoselüloz bazlı kompozitlerin ve malzemelerin geliştirilmesi, bolluk, yenilenebilirlik, yüksek mukavemet ve sertlik, çevre dostu olma ve düşük ağırlık gibi benzersiz ve potansiyel olarak yararlı özellikler göstermeleri nedeniyle son yıllarda önemli bir ilgi çekmiştir (Kargarzadeh, ve diğerleri, 2017).

Geleneksel petrol bazlı polimer ürünlerinin kullanımı küresel ısınma ve plastik kirliliği gibi ekolojik tehditler yarattığından, günümüzde yenilenebilir ve biyolojik olarak parçalanabilen malzemeler hem bilimsel hem de endüstriyel toplulukların yoğun ilgisini çekmektedir. Selüloz en bol bulunan doğal polimerdir ve bu sorunlara akılcı çözümler önermek için kullanılmıştır. Son yıllarda nanoyapılı selülozlara veya nanoselülozlara olan ilgi, bu malzemelerin spesifik kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı keskin bir şekilde arttı. Nanoselülozlar tipik olarak iki ana gruba ayrılır: i) selüloz nanokristalleri (CNC'ler) olarak adlandırılan asit işlemiyle elde edilenler ve ii) selüloz nanofiberleri (CNF'ler) adı verilen esas olarak mekanik parçalanma yoluyla üretilenler. Nanoselülozun nihai kimyasal ve fiziksel özellikleri doğrudan selülozun kaynağına ve hazırlanma koşullarına bağlıdır. Farklı özelliklerine göre CNC'ler ve CNF'ler farklı uygulamalar için kullanılmaktadır (Kargarzadeh, ve diğerleri, 2017).

Nanokompozitlerde takviye olarak nanoselülozun kullanımı popüler bir araştırma konusu haline gelmiştir. Nanoselülozun düşük maliyet, düşük yoğunluk, yenilenebilirlik, düşük enerji tüketimi, yüksek spesifik özellikler, biyolojik olarak parçalanabilirlik ve nispeten iyi yüzey reaktivitesi gibi sayısız avantajının yanı sıra, mikrokompozitlerle karşılaştırıldığında nanokompozitlerde takviye fazı olarak daha iyi özellikler gösterir. Nanoselülozpolimer kompozitlerin uyarlanabilirliği, tasarım esnekliği ve işlenebilirliği, diğerlerinin yanı sıra otomotiv, paketleme, elektronik ve biyoteknoloji endüstrilerinde yaygın kullanıma izin verir. Bununla birlikte, nanoselülozun takviye malzemesi olarak kullanılmasıyla ilgili bazı dezavantajlar vardır; özellikle yüksek nem emilimi, zayıf ıslanabilirliği, çoğu polimerik matrisle uyumsuzluğu ve işlem sıcaklığındaki sınırlamalar. Bu dezavantajlar bilim adamlarını bu konulara odaklanmaya teşvik etti; İyi özelliklere

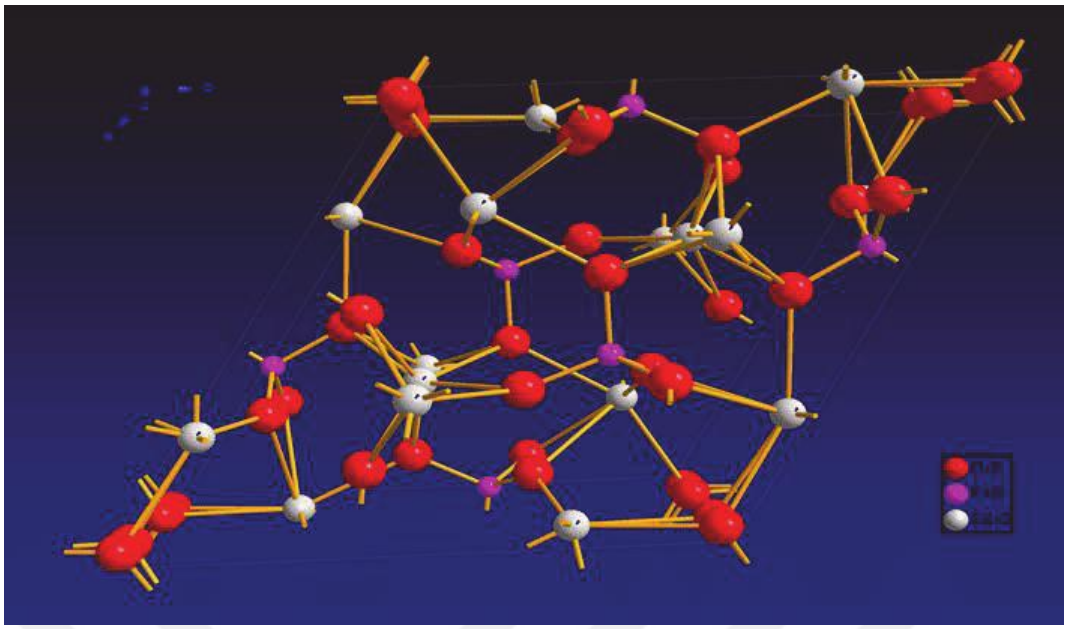
sahip, yüksek performanslı nanoselülozla güçlendirilmiş kompozitler üretmek için nanoselüloz veya polimer matrislerin modifikasyonu veya tamamen yeni işleme teknikleri gibi çeşitli yöntemler önerilmiştir (Kargarzadeh, ve diğerleri, 2017).

Nanoselüloz takviyeli polimer kompozitlerin kullanımı hakkında birçok yayın rapor edilmiş olmasına rağmen, çok az sayıda inceleme makalesi bu konuyu tartışmıştır. Son zamanlardaki bazı ilerlemeler ve bulgular önceki yayınlarda tatmin edici bir şekilde ele alınmamıştır. Önceki yayınların çoğu CNC veya CNF'nin kullanımına odaklanmışken, burada CNC'ye karşı CNF'nin bunları içeren kompozitlerin özellikleri üzerindeki etkilerine ilişkin karşılaştırmalı bir çalışma sunuyoruz (Kargarzadeh, ve diğerleri, 2017).

Bu incelemenin amacı, okuyuculara nanoyapılı selüloz kompozitlerin ileri bilimi ve mühendisliği hakkında kapsamlı bir genel bakış sunmak için tüm yeni araştırmaları bir araya getirmektir. CNC ve CNF'nin nanoselüloz türlerine, kompozit işlemeye ve nanoselülozun, epoksi ve doymamış polyester gibi kauçuk ve termoset polimerler de dahil olmak üzere matris malzemelerinin mekanik, termal, kristal, bariyer ve diğer özellikleri üzerindeki etkilerine derinlemesine bir bakış sağlar. Bu incelemenin ardından elektrospun nanoselüloz kompozitleri, bunların hazırlanmasını ve özelliklerini kapsamlı bir şekilde tartışacağız (Kargarzadeh, ve diğerleri, 2017).

3.2.5 Hidroksiapatit

Hidroksiapatit kristalleri kemik, organik ve inorganik maddelerin birleşimiyle oluşan doğal bir kompozit materyaldir ve içerisinde homojen şekilde dağılmış kollajen fibriller barındırır. Hidroksiapatit kristallerinin genel kimyasal formülü $Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$ olarak ifade edilir ve kimyasal yapısı Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Hidroksiapatit kristallerinin yapısı

Hidroksiapatit, kemik matrisinin inorganik fraksiyonunun yapısına kimyasal açıdan oldukça yakındır. Bu yüksek uyum, hidroksiapatitin biyomedikal alanda, özellikle kemik yerine geçebilecek malzeme olarak kullanılmasına yönelik geniş çaplı araştırmaların yapılmasını teşvik etmiştir (Zhou & Lee, 2011).

Hidroksiapatit, kalsiyum fosfat temelli seramikler kategorisine aittir ve doğal kemik minerali ile olan kimyasal ve yapısal benzerlikleri nedeniyle kemik grefti malzemesi olarak tercih edilir. Hidroksiapatit, biyoaktif ve osteokondüktif özelliklerinin yanı sıra toksik olmayan bir bileşendir (Zhou & Lee, 2011).

Klinik ortamlarda, allogreft veya metalik implantların alternatifi olarak sentetik hidroksiapatit kullanımı, biyouyumluluk, osteokondüktif ve osteoindüktif özellikler gibi birçok avantaj sunar ve kemik büyümesini ve iyileşmesini destekler. Ancak, düşük mekanik dayanıklılığı, yük taşıyan uygulamalarda kullanımını kısıtlar. Nanoteknolojinin ilerlemesi ile nano boyutlarda hidroksiapatit üretimi üzerine yapılan çalışmalar, artan yüzey alanının mekanik ve diğer özelliklere olumlu katkı sağladığını göstermiştir (Zhou & Lee, 2011).

Doku mühendisliği çalışmalarında, araştırmacılar hidroksiapatiti, kolajen, kitin, kitosan, jelatin, polilaktik asit, polikaprolakton, PHBV ve polivinil alkol gibi polimerlerle hazırlanan kompozitlerde inorganik faz olarak kullanmışlardır.

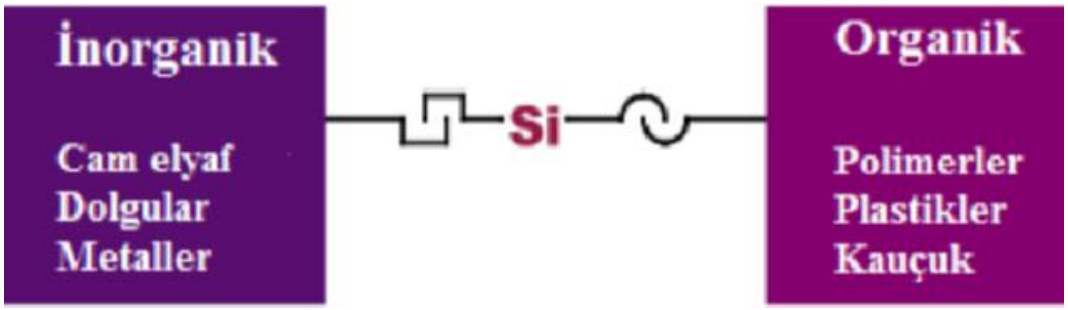
Yüksek kaliteli ve performanslı seramik kompozitler üretmek için, büyük partiküllerin aglomerasyonunu kırmak esastır (Zhou & Lee, 2011).

3.3 Bağlayıcı Ajanlar

Partikül takviyeli nanokompozitlerde, inorganik dolgu maddeleri ile organik polimer matrisi arasındaki sınır yüzey, malzemenin mekanik performansını belirleyen kritik bir faktördür. Araştırmalar, dolgu maddesi ile polimer matrisi arasındaki adhezyonun artırılmasının, kompozitin mekanik özelliklerine olumlu katkı sağladığını ortaya koymuştur (Roether & Deb, 2004).

3.3.1 Silan bağlayıcı ajan

Silan bağlayıcı ajanlar, inorganik ve organik ve fazlar arasında güçlü bir köprü kurma kapasitesine sahip moleküllerdir. Genel formülleri $R–(CH_2)_n–Si–X_3$ olan silan bağlayıcı ajanlar, iki farklı fonksiyonel gruba sahiptir. X grubu, amin, halojen, açiloksi veya alkoksi gibi hidrolize uğrayabilen bir grup olup, inorganik yüzeylerle reaksiyona girer (Arkles, 2006). R grubu ise, hidrolize dirençli organik bir radikal olup, organik fazla (polimerle) etkileşime girer. Silan kaplama mekanizması şematik olarak Şekil 3.3'te verilmektedir (İlhan, 2015).



Şekil 3.3 Silan kaplama mekanizması

Silan yüzey modifikasyonu işlemi dört aşamalı bir süreçtir. İlk olarak, X_3 grubu hidrolize uğrar ve reaktif silanol grupları oluşur. Bu gruplar, suyun varlığında diğer silanol gruplarıyla yoğunlaşabilir. Su, dışarıdan eklenebilir, substrat yüzeyinde bulunabilir veya atmosferden sağlanabilir. İkinci aşamada, oluşan oligomerler kondensasyon reaksiyonu ile birbirine bağlanır. Üçüncü aşamada, bu oligomerler substrat yüzeyindeki hidroksil iyonları ile hidrojen bağları oluşturur. Son aşamada, kurutma veya kürleme sırasında, su kaybı eşliğinde substrata kovalent bağlar ile bağlanır ve böylece silanların dolgu yüzeylerine kimyasal bağlanması tamamlanır.

Sınır yüzeyde genellikle silan ile substrat arasında tek bir bağ bulunurken, kalan silanol grupları serbest kalabilir veya silan bağlayıcı ajanın diğer silikon atomlarına bağlanabilir. Bu reaksiyonlar, gerçekte ilk hidroliz adımından itibaren eş zamanlı olarak gerçekleşir (Arkles, 2006).

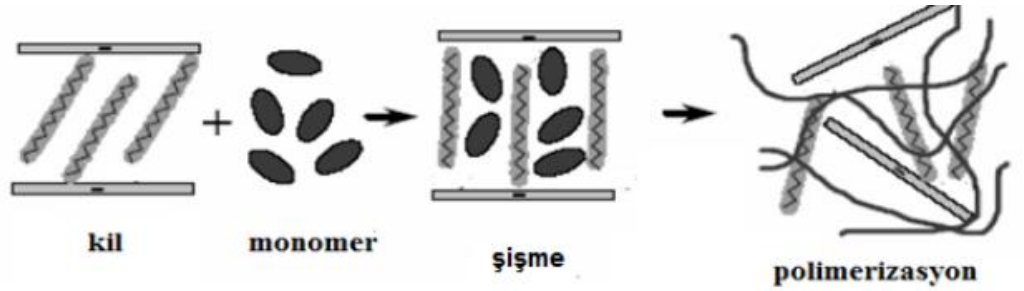
3.4 Biyonanokompozit Hazırlama Yöntemleri

Biyonanokompozitler; yerinde (in situ) polimerizasyon, çözelti harmanlama (solution casting) ve eriyik harmanlama (melt blending) olmak üzere üç temel yöntemle hazırlanmaktadır. Son dönemlerde, süperkritik sıvı işleme ve elektro-çekme (electrospinning) gibi çeşitli yöntemler de popülerlik kazanmıştır ve biyonanokompozit hazırlarken kullanılan yöntemler arasında yer almaktadır (Ojijo & Ray, 2013).

Biyonanokompozoit üretim metodu seçilirken, kullanılan biyopolimer ve nanomalzeme türüne göre karar seçim yapılmaktadır ancak en yaygın kullanılan yöntem eriyik harmanlama, ekstrüzyon prosesidir. Ekstrüzyon prosesi, mevcut endüstriyel işleme teknikleriyle uyumlu olduğu için tercih edilmektedir (Ojijo & Ray, 2013).

3.4.1 Eş–anlı polimerizasyon yöntemi

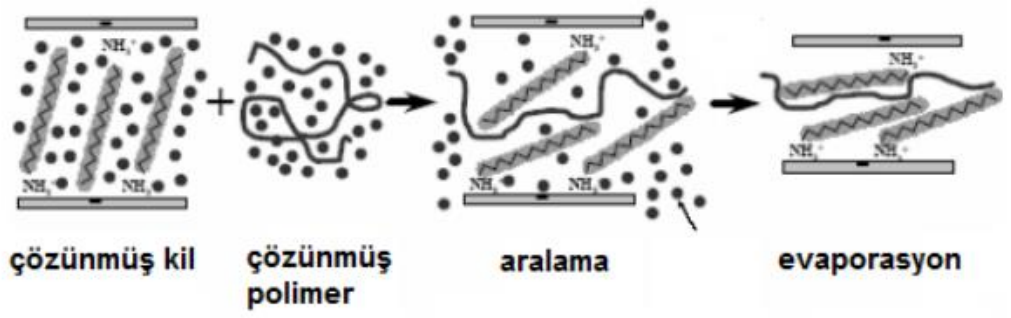
Eş–anlı polimerizasyon (in–situ) yönteminde, nanopartiküller önce monomer çözeltisi veya sıvı monomer ile karıştırılır ve ardından kil tabakaları arasına nüfuz etmeleri sağlanır. Uygun reaksiyon koşulları radyasyon, ısı vb. altında ve/veya başlatıcı sistemlerin, katalizörlerin yardımıyla polimerizasyon gerçekleştirilir. Böylece, zincir büyüme reaksiyonları sırasında kil tabakalarının açılması ve polimer matris içinde homojen bir şekilde dağılması sağlanır (Ojijo & Ray, 2013). Eş anlı polimerizasyon yönteminin şematik gösterimi Şekil 3.4'te yer almaktadır (Cengiz, 2008) (İlhan, 2015).



Şekil 3.4 Eş- anlı polimerizasyon

3.4.2 Çözelti harmanlama yöntemi

Nanokompozit hazırlarken kullanılan çözelti harmanlama yöntemi, polimerin çözünebildiği bir çözücü tabanlı sisteme dayanmaktadır. Polimer, uygun bir çözücüde çözülür ve nanopartiküller de aynı veya farklı bir çözücüde çözülerek karıştırılır. Kil tabanlı bir biyonanokompozit hazırlanırken, kilin şişirilmesi için çözücü kullanılır. Şişirme işlemi tamamlandıktan sonra, polimer ile karıştırılır ve polimer zincirlerinin açılmasıyla kil tabakaları arasında etkileşim sağlanır. Bu etkileşim, çözücü moleküllerinin desorpsiyonu sonucu elde edilen entropi ile mümkün olur. Çözelti uzaklaştırıldığında, katmanlı (intercalated) bir nanokompozit yapısı elde edilir (Ojijo & Ray, 2013). Çözelti harmanlama yönteminin şematik gösterimi Şekil 3.5'te yer almaktadır (Cengiz, 2008) (İlhan, 2015).



Şekil 3.5 Çözelti harmanlama yöntemi

3.4.3 Eriyik harmanlama yöntemi

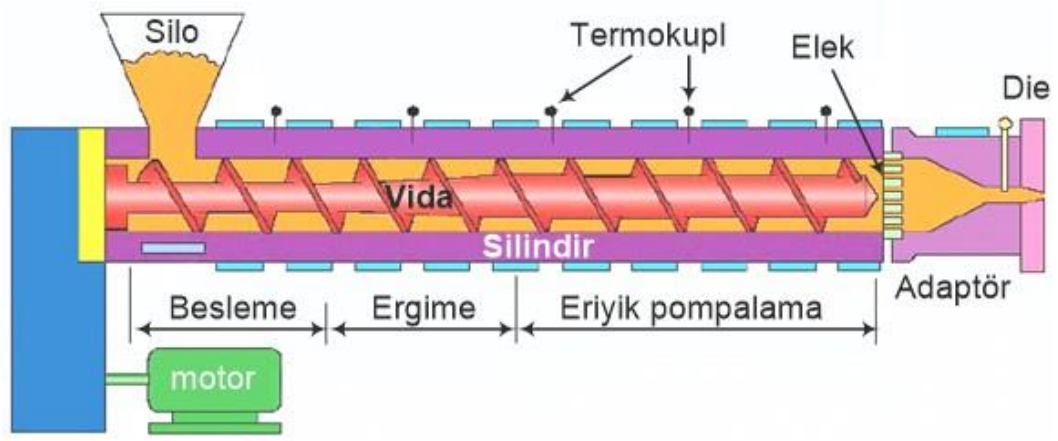
Eriyik karıştırma işlemi sırasında, nanopartiküller polimer matrisi ile erimiş durumda homojenize edilir. Bu süreç, nanopartiküllerin polimer matrisi ile birleştirilmesini ve ardından karışımın polimerin erime noktasının üzerindeki sıcaklıklara ısıtılmasını kapsar. Eriyik harmanlama yöntemi, diğer kompozit üretim

tekniklerine kıyasla çeşitli avantajlara sahiptir. Özellikle, organik çözücüler kullanılmadığı için çevre açısından daha sürdürülebilir bir yaklaşımdır ve aynı zamanda ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama gibi mevcut endüstriyel işlemlerle uyumludur. Ayrıca, in – situ polimerizasyon yöntemi için uygun olmayan biyopolimerlerle çalışmak için de ideal bir yöntemdir (Ojijo & Ray, 2013).

Eriyik karıştırma yöntemiyle hazırlanan biyonanokompozitlerin morfolojisi, nanopartiküller ile polimer matrisi arasındaki termodinamik uyuma bağlıdır. Etkili bir dağılım için, nanopartikül yüzeyleri ile polimer matrisinin uyumlu olması şarttır. Bu üç ana teknikte de hedef, nanopartiküllerin matris içerisinde optimal dağılımının sağlanmasıdır (Ojijo & Ray, 2013).

3.4.3.1 Ekstrüzyon prosesi

Genellikle, polimerler tek başlarına işlenmez; çoğunlukla, son işlemler için granül veya toz formunda kullanılmak üzere diğer katkı maddeleri ile mekanik veya eriyik karıştırma yoluyla entegre edilirler. Bu proses, dolgu maddeleri, renklendiriciler, alev geciktiriciler, ışık ve ısı gibi çevresel faktörlere karşı koruma sağlayan stabilizatörler ve diğer yardımcı maddeleri içeren katkılı ürünlerin üretimini mümkün kılar (Cengiz, 2008). Ekstrüzyon prosesinin şematik gösterimi Şekil 3.6'da yer almaktadır (İlhan, 2015).



Şekil 3.6 Ekstrüzyon prosesinin şematik gösterimi

Ekstrüzyon işlemi sırasında, ekstrüderin besleme bölümünde polimer granülleri bir araya getirilir ve vida dönüşü ile sıkıştırılarak katı bir yatak oluşturulur. Ekstrüderin erime bölgesinde, ısıtıcılar yardımıyla erimiş polimerden ince bir film tabakası oluşur ve yoğun kesme kuvvetlerine maruz kalır. Kısa bir süre sonra, ısı etkisiyle

katı yatak erimeye başlar ve bu, malzemenin işlenmesi için önemli bir adımdır (Cengiz, 2008).

3.5 Hidroksiapatit İçeren Biyonanokompozitler

Hidroksiapatit (HAP), insan kemikleri, tendonları ve dişlerinde bulunan ana inorganik bileşenlerden biri olan biyoseramik bir materyaldir. Kalsiyum fosfatlar, vücutta yüksek düzeyde biyouyumluluğa sahip olup, biyoseramikler arasında özellikle önemli bir yere sahiptirler. Bu, onların element kompozisyonunun diş ve kemikte bulunan minerallerle olan benzerliğinden kaynaklanır. HAP, çözünür veya katı haldeyken, biyouyumluluk, biyoaktivite ve osteokondüktivite gibi özellikleri destekler. HAP partiküllerinin morfolojisi ve boyutları, farklı kompozisyon ve işleme koşullarına göre ayarlanabilir ve kontrol edilebilir. Nano-HAP'lar, örneğin nanoteller ve nanotüpler gibi, biyomedikal uygulamalarda giderek artan bir ilgi görmekte ve bu alanda yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Sentetik HAP biyonanokompozitleri, özellikle sert doku rejenerasyonu için araştırmacıların özel ilgisini çeken önemli implante edilebilir malzemeler arasındadır. Doğal iyileşme sürecinin yavaş veya mümkün olmadığı durumlarda, kemik greftleri hızlı iyileşme sağlar. Otogreftler, kusurlu dokuların rejenerasyonunda en etkili materyallerdir; ancak ek cerrahi gereksinimi ve sınırlı tedarik gibi dezavantajları vardır. Allogreftler, bu dezavantajların bazılarını aşmada yardımcı olur, fakat hastalık ve enfeksiyon transferi riski, alternatif kemik ikame malzemelerinin kullanımını zorunlu kılar. Doğal kemik mineral bileşimi, yenilikçi kemik greftleri geliştirilirken bir rehber işlevi görür ve tipik bir doğal kemik bileşiminin yaklaşık %70'ini hidroksiapatit oluşturur.

4
DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu bölümde hidroksiapatit (HAP) kristallerinin YTÜ – Kimya Mühendisliği Laboratuvarı'nda sentezlenmesi ve silan bağlayıcı ajan kullanarak yüzey modifikasyonunun yapılması için kullanılan deneysel yöntemler, nanokompozit numunelerin hangi yöntemler kullanılarak üretildiği ve nanokompozit numunelerin hangi analizler yapılarak karakterize edildiği verilmiştir. Nanokompozit numuneler üretilirken kullanılan kimyasallar, malzemeler ve test cihazları hakkında bilgi verilmiştir.

4.1 Kullanılan Kimyasallar

Bu tez çalışmasında nanokompozit üretmek için biyopolimer olarak Ad–Majoris firmasından granül formda satın alınan Poly(3–hydroxybutyrate–co–3–hydroxyvalerate) (PHBV) biyopolimeri kullanılmıştır. Nanokompozit üretirken kullanılan PHBV biyopolimerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 4.1'de yer almaktadır.

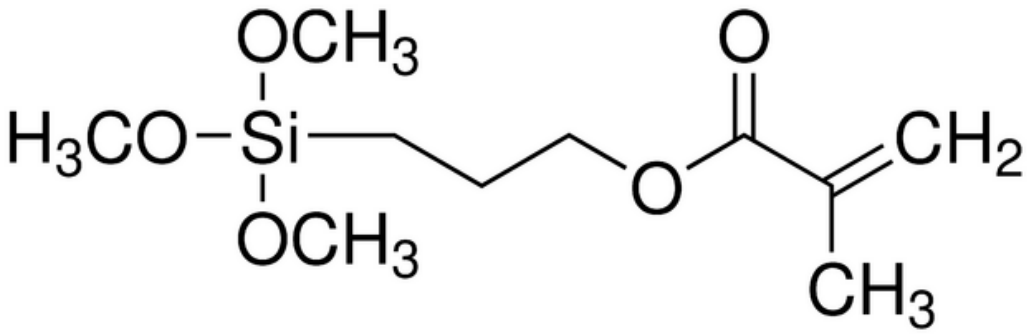
Tablo 4.1 PHBV polimerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellikler	Değer
Yoğunluk	1.25 – 1.28 g/cm^3
Eriyik Akış Hızı	15 – 30 g/10 dk
Erime Noktası	130 – 180 °C
Degradasyon Sıcaklığı	200 – 250 °C
Kristalizasyon Derecesi	50 – 70 %
Sertlik	2.5 – 3.5 GPa
Mukavemet	30 – 50 MPa

Nano dolgu malzemesi içeren nanokompozit numuneler üretilirken nano dolgu malzemesi olarak hidroksiapatit (HAP) ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) kristalleri kullanılmıştır. Bu tez çalışmasında kullanılan HAP kristalleri YTÜ – Kimya Mühendisliği Laboratuvarı'nda sentezlenmiştir.

Kristalizasyon deneyi esnasında potasyum hidroksit, potasyum dihidrojen fosfat ve kalsiyum klorür kimyasalları kullanılmıştır. Kristalizasyon deneyinde kullanılan kimyasallar Merck firmasından satın alınmıştır. Kristalizasyon deneyi esnasında kullanılan cihazlar ve ekipmanlar ise şu şekildedir; saf su cihazı, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, su banyosu, peristaltik pompa, pH metre, vakum pompası ve vakumlu etüvüdür.

Nanokompozit üretmek için kullanılan, YTÜ – Kimya Mühendisliği Laboratuvarı'nda sentezlenen, nano dolgu malzemesi HAP kristallerinin yüzey modifikasyonunu sağlamak için bağlayıcı ajan kullanılmıştır. Bağlayıcı ajan olarak Sigma Aldrich firmasından satın alınan silan (3– (trimetoksisilil) propil metakrilat) ($H_2C=C(CH_3)\ CO_2(CH_2)3Si\ (OCH_3)_3$) kimyasalı kullanılmıştır. Silan yüzey modifikasyonu deneyinde etanol ve asetik asit kimyasalları kullanılmıştır. Silan bağlayıcı ajanın kimyasal yapısı Şekil 4.1'de yer almaktadır.



Şekil 4.1 Silan bağlayıcı ajanın kimyasal yapısı

4.2 HAP Kristallerinin Sentezlenmesi

Hidroksiapatit kristalleri toz formda sentezlenmiştir. 1000 mL hacimli çift cidarlı cam reaksiyon kabına 75 mL eşit hacimde 0.5 mol/L kalsiyum klorür ($CaCl_2$) ve 0.3 mol/L potasyum dihidrojen fosfat (KH_2PO_4) çözeltileri ilave edilmiştir. Reaksiyon kabına konulan çözeltiler sürekli karıştırma işlemine tabii tutulmuştur. Karıştırma hızı 600 devir/dk olarak ayarlanan Polyscience 9106 marka su banyosu

yardımıyla, reaktörde sıcaklığın reaksiyon boyunca 70 °C sıcaklıkta sabit kalması sağlanmıştır (İlhan, 2015).

Kimyasallar su banyosu yardımıyla 70 °C sıcaklığa ısıtılarak reaktöre beslenmiştir. Kalsiyum klorür ($CaCl_2$) çözeltisine 1 ml/dk debide dihidrojen fosfat (KH_2PO_4) çözeltisi beslenerek reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Çözelti pH değerinin reaksiyon boyunca 9 – 9.5 aralığında sabit kalması için karışıma 0.1 mol/L potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi beslenmiştir. Hazırlanan karışımın pH ölçümleri Eutech – Alpha – pH 800 marka ve model pH metre kullanılarak yapılmıştır (İlhan, 2015).

Reaksiyon sırasında açığa çıkan CO_2'yi ortamdan uzaklaştırmak için Cole – Parmer Masterflex L/S marka peristaltik pompa yardımıyla sistemden sürekli azot gazı geçişi sağlanmıştır (İlhan, 2015).

HAP kristalleri sentezlendikten sonra 24 saat boyunca kendi çözeltisi içerisinde bekletilmiştir. Bekleme süresinin ardından HAP kristallerini içeren çözelti 0.2 µm gözenek boyutuna sahip membran filtre kullanılarak vakum pompası yardımıyla süzülmüştür. Ana çözeltiden uzaklaştırılan HAP kristalleri Binder marka vakumlu etüvde kurutulduktan sonra nemden korunmak için desikatörde muhafaza edilmiştir (İlhan, 2015).

4.3 HAP Kristallerinin Silan Yüzey Modifikasyonu

Hacimsel olarak 90:10 oranında 100 ml etanol – su çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltinin pH değerini istenen değere getirmek için asetik asit kullanılmıştır. Asetik asit yardımıyla çözeltinin pH değeri 5 olacak şekilde ayarlanmıştır. Hazırlanan karışımın pH ölçümleri Eutech – Alpha – pH 800 marka ve model pH metre kullanılarak yapılmıştır (İlhan, 2015).

Bir behere pH değeri ayarlanan etanol – su çözeltisinden 50 ml alınmıştır. Bu çözeltiye 2.5 gram (%2.5 (ağırlık/hacim)) MPS silan ilave edilmiştir. Silan kimyasalının hidrolizini sağlamak amacıyla silan eklenmiş çözelti Elma marka ultrasonik karıştırıcıda 30 dakika karıştırılmıştır. Silan kimyasalının hidrolizi sağlandıktan sonra hazırlanan çözeltiye 1.5 gram (%1.5 (ağırlık/hacim)) hidroksiapatit kristali ilave edilmiştir (İlhan, 2015).

Hidroksiapatit kristali ilave edilen silanlı çözelti Bandelin Sonopuls marka ultrasonik homojenizatör kullanılarak 5 dakika ve %40 amplitüd modunda yapılmıştır (İlhan, 2015).

Ultrasonik homojenizatörden alınan silanlı çözelti kimyasal reaksiyonların tamamlanması için 50 ℃ sıcaklıkta GFL marka çalkalamalı su banyosunda 3 saat çalkalanmıştır. Çalkalama işlemi tamamlandıktan sonra silanlı çözeltiden ayrılarak üzerinde biriken berrak renkli çözelti dekante edilmiştir. Dekantasyon işleminden sonra kalan silanlı karışım saat camına aktarılmıştır. Saat camına aktarılan karışım 110 ℃ sıcaklıkta etüvde 24 saat kurutulmuştur (İlhan, 2015).

Silan yüzey modifikasyonu yapılmış hidroksiapatit kristalleri etüvde kurutulduktan sonra yüzeyinden fiziksel olarak bağlanmış silan fazlasını almak amacıyla saat camından kazınarak behere aktarılmıştır. Behere aktarılan silan yüzey modifikasyonu yapılman hidroksiapatit kristalleri etanol – su çözeltisiyle yıkanmıştır. Yıkama işleminin ardından silan yüzey modifikasyonu yapılan hidroksiapatit kristalleri tekrar dekante edilerek saat camına aktarılmıştır (İlhan, 2015).

Saat camına aktarılan silan yüzey modifikasyonu yapılan hidroksiapatit kristalleri 110 ℃ sıcaklıkta etüvde 4 saat ön kurutma yapılmıştır. Ön kurutma işlemi tamamlandıktan sonra silan yüzey modifikasyonu yapılan hidroksiapatit kristalleri 65 ℃ sıcaklıkta vakumlu etüvde 12 saat kurutulmuştur. Etüvde kurutulan silan yüzey modifikasyonu yapılan hidroksiapatit kristalleri nemden korunmak için desikatörde muhafaza edilmiştir (İlhan, 2015).

Laboratuvarda sentezlenen HAP kristalleri ve silan bağlayıcı ajan kullanılarak yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristalleri SEM, XRD ve FT–IR analizleri yapılarak karakterize edilmiştir (İlhan, 2015).

4.4 Biyonanokompozit Hazırlama

Nano dolgu malzemesi olarak YTÜ – Kimya Mühendisliği Laboratuvarı'nda sentezlenen HAP kristalleri ve silan bağlayıcı ajan kullanarak yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristalleri kullanılarak üretilen nanokompozitler hazırlanırken eriyik harmanlama (ekstrüzyon prosesi) yöntemi kullanılmıştır. Nano dolgu malzemesi

ilavesiyle üretilen her bir nanokompozit numunenin içerdiği PHBV polimeri ve hidroksiapatit kristallerinin miktarı Tablo 4.2'de yer almaktadır.

Tablo 4.2 Nanokompozit numunelerin içerikleri

Numune Adı	**PHBV Polimeri**	**HAP Kristali**
PHBV–HAP–%0.5	24.875 g	0.125 g
PHBV–HAP–%2	24.500 g	0.500 g
PHBV–HAP–%3	24.250 g	0.750 g
Numune Adı	**PHBV Polimeri**	**sHAP Kristali**
PHBV–S–HAP–%0.5	24.875 g	0.125 g
PHBV–S–HAP–%2	24.500 g	0.500 g
PHBV–S–HAP–%3	24.250 g	0.750 g

Ekstrüzyon prosesine başlamadan önce PHBV biyopolimeri, YTÜ – Kimya Mühendisliği Laboratuvarı'nda sentezlenen HAP kristalleri ve silan yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristalleri ekstrüdere beslenmeden önce nemden arındırılmak amacıyla vakumlu etüvde 60 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutma işleminde kullanılan Nüve marka, EV 018 model vakumlu etüv ve vakum pompası Şekil 4.2'de gösterilmektedir.



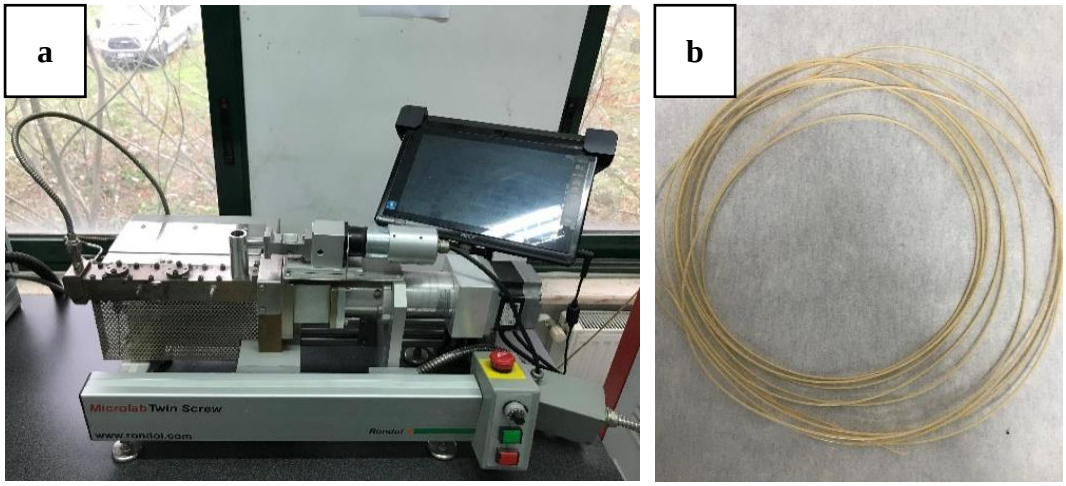
Şekil 4.2 Vakumlu etüv

Nanokompozit üretilirken kullanılan PHBV polimeri, HAP ve sHAP kristallerinin hangi miktarda kullanılacağı Tablo 4.2'de belirtilmiştir. Tablo 4.2'de belirtilen miktarda PHBV polimeri ve nano dolgu malzemesi nanokompozit üretmek için çift vidalı ekstrüdere beslenmiştir. Ekstrüderin besleme noktasından çıkış noktasına doğru (beş ekstrüder bölgesinin) set edilen çalışma sıcaklıkları ve çalışma parametreleri Tablo 4.3'te yer almaktadır.

Tablo 4.3 Çift vidalı ekstrüderin çalışma parametreleri

Parametre	Değer
Çalışma Sıcaklığı	90–135–160–160–155 °C
Vida Dönüş Hızı	80 rpm
a=L/D	20

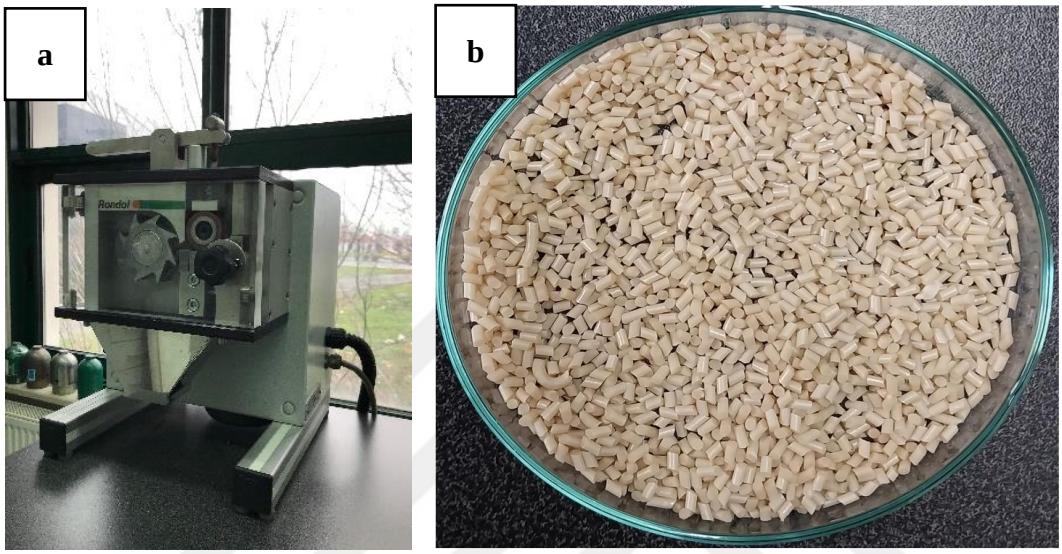
Eriyik harmanlama yönteminde kullanılan Microlab Rondol marka çift vidalı ekstrüder Şekil 4.3 (a)'te, ekstrüdere beslenen PHBV polimeri ve nano dolgu malzemelerinin harmanlanmasıyla üretilen filament ise Şekil 4.3 (b)'de gösterilmektedir.



Şekil 4.3 (a) Çift vidalı ekstrüder, (b) ekstrüderde üretilen filament

Ekstrüderde üretilen filamentler oda sıcaklığında soğutulduktan sonra kesici kullanılarak pelet formuna getirilmiştir. Ekstrüderde üretilen filamentlerin oda sıcaklığında soğutulmasının nedeni hızlı soğumanın nanokompozit numunelerin kristalizasyon davranışını etkilemesini önlemektir. Kristalizasyon davranışının

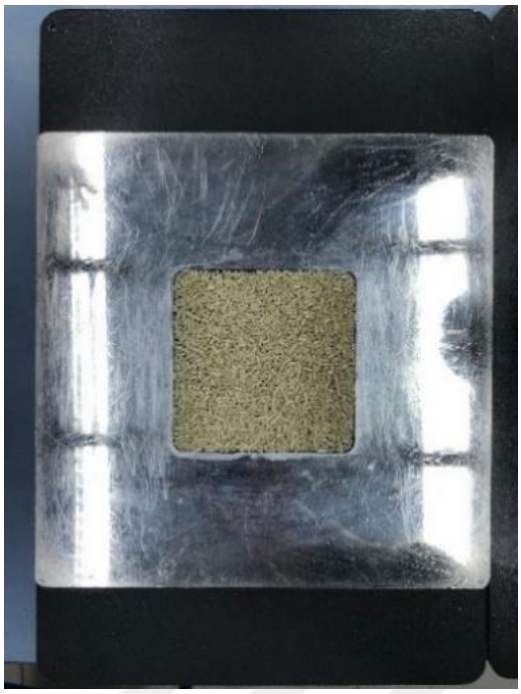
etkilenmesi termal ve mekanik sonuçların etkilenmesine neden olmaktadır. Üretilen nanokompozit numunelerin hızlı soğutma koşulları altında hazırlanması, kristal yapı içerinde bozunmalara sebebiyet vermektedir bu durumun önlemek için yavaş soğutma tercih edilmektedir. Filamentleri pelet formuna getirmek için kullanılan Rondol marka kesici Şekil 4.4 (a)'da ve kesicide kesilen filamentlerin pelet formu Şekil 4.4 (b)'de gösterilmektedir.



Şekil 4.4 (a) Filament kesici, (b) kesicide kesilen pelet

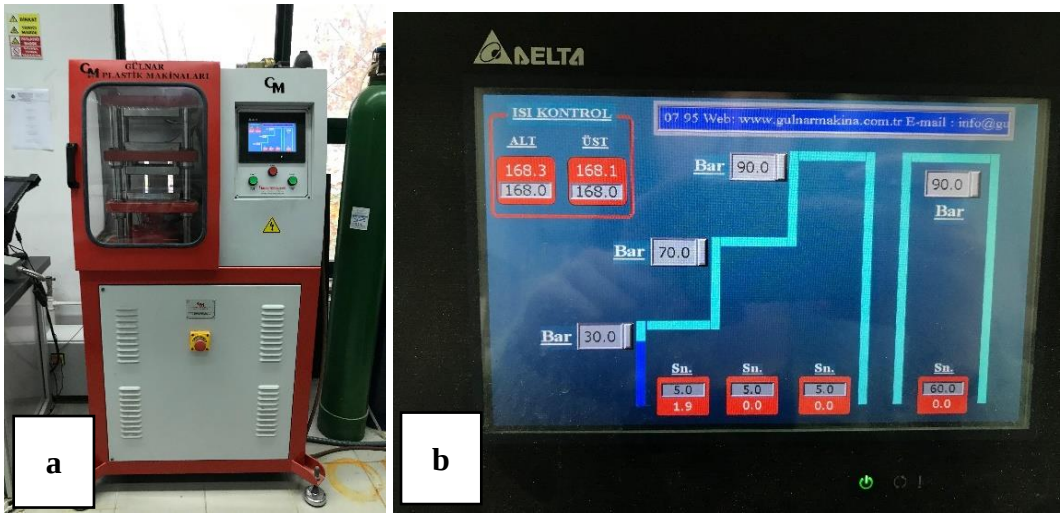
Kesicide pelet formuna getirilen filamentler homojen karışım sağlamak amacıyla tekrar çift vidalı ekstrüdere beslenmiştir. Peletlerin tekrar ekstrüdere beslenmesiyle oluşan filamentler kesicide kesilerek pelet formuna getirilmiştir. İki kez ekstrüzyon prosesine tabii tutularak elde edilen peletler vakumlu etüve konarak 60 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca kurutulmuştur.

Kesildikten sonra etüvde kurutulan filamentler, sentezlenen tüm nanokompozit numunelerin ağırlıklarının ve kalınlıklarının eşit olması amacıyla hassas terazide tartılmıştır. Tartım işleminin ardından mekanik pres cihazının sıcaklığı 168 °C'ye set edilmiştir. Mekanik pres cihazı ısınırken tartılan peletler pres makinasında plaka olarak basılmak üzere ilk olarak Şekil 4.5'de gösterildiği şekilde kare pres kalıplarının arasına yerleştirilmiştir.



Şekil 4.5 Kare teflon pres kalıbı

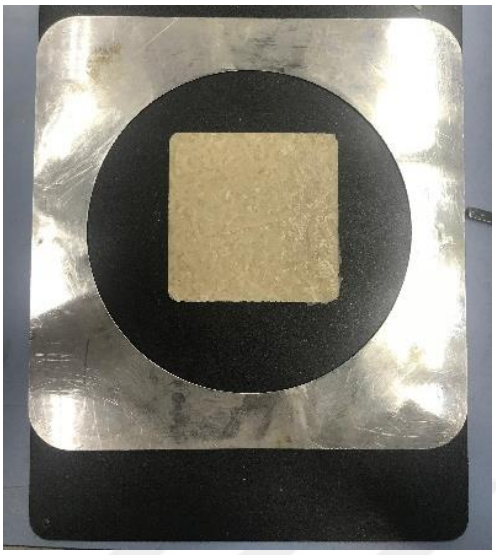
Pres cihazının alt ve üst plakalarının sıcaklıkları 168 °C'de dengelendiğinde kare pres kalıbı Şekil 4.6 (a)'da gösterilen Gülnar marka pres cihazının sıcak pres plakalarının arasına yerleştirilmiştir. Sıcak pres plakalarının her bir kademesinin set edilen basınç (bar) değeri, her kademe için bekleme süresi (sn) ve alt ve üst plakaların anlık sıcaklık (°C) değerleri Şekil 4.6 (b)'de gösterilmektedir.



Şekil 4.6 (a) Pres cihazı, (b) set edilen çalışma parametreleri

Kademeli basınç artışını sağlamak için pres cihazının sıcak pres plakalarının basınç değerleri sırasıyla; 30 – 70 – 90 bar olarak ayarlanmıştır. Kare pres kalıbına, her kademede set edilen basınç değerinde 5'er saniye basınç uygulanmıştır. Sıcak pres

işlemin ardından eriyik haldeki numune kare pres kalıbından çıkararak Şekil 4.7'de gösterildiği şekilde yuvarlak pres kalıbına yerleştirilmiştir.



Şekil 4.7 Yuvarlak teflon pres kalıbı

Pres cihazının alt ve üst plakalarının sıcaklıkları tekrar 168 °C'de dengelendiğinde nanokompozit numunelere önce sıcak pres ardında da soğuk pres uygulaması yapılmıştır. Yuvarlak pres kalıbına 30 – 70 – 90 basınç değerlerinde sırasıyla her kademede 90 – 30 – 30 saniye sıcak pres uygulanmıştır. Uygulanan sıcak pres işleminin ardından yuvarlak pres kalıbı soğuk presin uygulanacağı plakaların arasına yerleştirilmiştir. Yuvarlak pres kalıbına 90 bar basınçta 60 saniye süreyle soğuk pres uygulanmıştır. Preste basılan nanokompozit örneği Şekil 4.8'de, yuvarlak pres kalıbına sıcak ve soğuk presin peş peşe uygulandığı ikinci adımda pres cihazının set edilen çalışma parametreleri ise Tablo 4.4'te yer almaktadır.



Şekil 4.8 Hazırlanan nanokompozit örneği

Tablo 4.4 Pres cihazının set edilen çalışma parametreleri

Pres Tipi	Kademe	Basınç (bar)	İşlem Süresi (sn)
Sıcak	1	30	90
	2	70	30
	3	90	30
Soğuk	1	90	60

Farklı miktarlarda nano dolgu malzemesi HAP ve sHAP kristalleri içeren nanokompozit numuneler aynı ekstrüzyon ve pres şartlarında sentezlenmiştir. Sentezlenen numunelerin karakterizasyonu için farklı analizler yapılmıştır.

4.5 Karakterizasyon

Bu bölümden üretilen nanokompozit numunelere yapılan analizlerin nasıl gerçekleştirildiği verilmiştir. Sentezlenen HAP ve sHAP kristallerinin, üretilen nanokompozit numunelerin karakterizasyonu için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), X–Işınları Difraksiyon Spektroskopisi (XRD), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT–IR), Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Dinamik Mekanik Analiz (DMA) yapılmıştır.

4.5.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Farklı miktarlarda HAP ve sHAP kristalleri kullanılarak üretilen nanokompozit numunelerin polimer matrisinde HAP ve sHAP kristallerinin dağılımını incelemek için Taramalı Elektron Mikroskopu Analizi (SEM) yapılmıştır. SEM analizinde FEI–Philips, XL 30 ESEM–FEG marka analiz cihazı kullanılmıştır.

SEM analizi sonucunda silan yüzey modifikasyonu yapılan sHAP ve yapılmayan HAP kristallerinin; nanokompozit numunelerinin PHBV polimer matris içerisindeki dağılımı incelenmiştir.

Üretilen nanokompozitlerden numune alma işlemi sıvı azot yardımıyla kırma işlemi yapılarak gerçekleştirilmiştir. Sıvı azotta kırma yöntemiyle hazırlanan nanokompozit numunelerin SEM analizini başlatmadan önce elektrik iletkenliği

kazandırmak amacıyla platin kaplama işlemi uygulanmıştır. Numunelerin SEM görüntüleri alınırken, yüksek voltaj ile hızlandırılan elektron demetinin numune üzerine odaklanması ve bu demetlerin nanokompozit numune yüzeyinde taranması esnasında numune atomları ve elektron arasında oluşan çeşitli girişimler oluşmaktadır. Bu girişimler sonucu meydana gelen etkileşimlerin doğru algılayıcılar aracılığıyla toplanması ve ardından sinyal güçlendiricilerinden geçirilerek katot ışınları tüpünün ekranına veri aktarımıyla elde edilmektedir.

4.5.2 X – ışınları difraktometresi (XRD)

Farklı miktarlarda nano dolgu malzemesi içeren nanokompozit numunelerin içerisindeki HAP ve sHAP kristallerinin dağılımını incelemek için X – Işını Kırınım Analizi (XRD) yapılmıştır. XRD analizinde PanalyticalX'pert Pro PW 3040/60 marka analiz cihazı kullanılmıştır.

Üretilen nanokompozit numunelerinin XRD analizleri dalga boyu tipi K–Alfa bakır (Cu) radyasyonu olan, 40 mA jeneratör ayarında, 45 kV elektrik geriliminde ve dalga boyu 1.54 nm özelliklerinde çalışan bir toz kırınım ölçer kullanılarak yapılmıştır. Analizlerde kullanılan numunelerin uzunlukları 10 mm'dir. Çalışma sıcaklığı 25 ℃ olan analiz cihazının anot malzemesi bakırdır.

Nanokompozit numunelerin XRD analizi sonucunda elde edilen difraksiyon piklerinin dereceleri (2θ), HAP kristalleri ve polimer düzlem arasındaki mesafe d(Å), eksen üzerinde ölçülen maksimum genliğin yarısı olan noktalar arasında meydana gelen spektrum eğrisinin maksimum yarısı tam genişliği (FWHM) ve relatif şiddet (%) verilerine ulaşılmaktadır.

Analiz sonucunda çizilen diyagramlarda meydana gelen geniş difraksiyon pikleri küçük kristaller tarafından meydana gelirken; daha keskin ve belirgin pikler ise daha iyi kristallik derecesine işaret etmektedir.

XRD analizi sonucunda nanokompozit numunelerin içerisindeki nano dolgu malzemelerinin polimer matristeki dağılımı incelenmiştir. Scherrer denklemi kullanılarak nano dolgu maddesinin kristal çapı (D) (nm) hesaplanmıştır.

4.5.3 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT–IR)

Sentezlenen HAP kristalleri, silan yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristaller ve nanokompozit numunelerde meydana gelen etkileşimlerin incelenmesi için Fourier

Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi Analizi (FT–IR) yapılmıştır. FT–IR analizi Alpha–P marka analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Üretilen nanokompozitlerin FT–IR analizi ile numuneler 400 – 4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında taranarak dalga boyuna karşı geçirgenlik (transmitans) ve absorbans değerlerinin yer aldığı spektrumlar elde edilmektedir. Nanokompozit numunelerin IR (infrared) spektrumu sonucu elde edilen spektrum bantlarından yararlanarak nanokompozit numune molekülleri içerisinde hangi bağ türlerinin olduğu ve hangi fonksiyonel grupların yer aldığı incelenmiştir.

4.5.4 Termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz (TGA–DTA)

Üretilen nanokompozit numunelerde ısıtma koşulları altında meydana gelen ağırlık değişimlerinin ölçülmesi Termogravimetrik Analiz (TGA), hal değişimi veya reaksiyon sonucu açığa çıkan enerji değişimlerinin ölçülmesi için Diferansiyel Termal Analiz (DTA) yapılmıştır. TGA–DTA analizleri Perkin Elmer Pyris Diamond marka analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Üretilen nanokompozit numunelerin TGA analizleri 40 ml/dakikalık nitrojen akışında, 25 °C – 620 °C sıcaklık aralığında ve 10 °C/dk ısıtma hızında ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. TGA–DTA analizleri için kullanılan numune ağırlığı yaklaşık 9 mg'dır. TGA–DTA analizi sonucunda her bir numunenin sırasıyla %10 ve %50 ağırlık kayıplarının meydana geldiği bozunma sıcaklıkları ve maksimum bozunmanın görüldüğü sıcaklıklar ölçülmüştür.

4.5.5 Dinamik mekanik analiz (DMA)

Üretilen nanokompozit numunelerin dinamik ve viskoelastik özelliklerini incelemek için Dinamik Mekanik Analiz (DMA) yapılmıştır. DMA analizi Perkin Elmer marka DMA8000 marka ve model analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Üretilen nanokompozit numunelerin DMA analizleri; 1 Hz sabit frekansta, 5 °C/dk rampa hızıyla, (-30) °C – 150 °C sıcaklık aralığında ısıtılarak film uzatma modunda gerçekleştirilmiştir. DMA analizleri için kullanılan numunelerin uzunluğu 10.00 mm, genişliği 10.30 mm ve kalınlığı 0.70 mm'dir. DMA analizi sonucunda her bir numunenin depolama modülü (storages modulus) (E'), kayıp modülü (loss modulus) (E") ve Tan Delta (tanδ=E"/E') değerleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülerek kaydedilmiştir.

5
SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu bölümde PHBV biyopolimeri ve nano dolgu malzemesi HAP ve sHAP kristalleriyle hazırlanan nanokompozit numunelerin karakterizasyonu için yapılan SEM, XRD, FT–IR, TGA–DTA ve DMA analizlerinin sonuçları hakkında bilgi verilmiştir.

5.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Karakterizasyonu

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi farklı özelliklere sahip; yalıtkan ve iletken materyaller, polimerler, biyolojik malzemeler, film ve toz formdaki numunelere yapılabilir. SEM analizi numune matris içerisindeki kimyasal bileşim ve yüzey morfolojisi hakkında bilgi vermektedir. Analiz sırasında nanokompozit numunelerin yüzeyine elektron demeti gönderilerek görüntü sağlanmaktadır. Elektron demeti ve nanokompozit numune bileşiminde yer alan atomlar arasında bir etkileşim meydana gelmekte ve bu etkileşim sonunda sinyaller oluşmaktadır. Eğer analiz yapılan numune iletken değilse numune yüzeyinin iletken malzeme ile kaplanması gerekmektedir. Yalıtkan malzemelerin iletken malzeme ile kaplanması için püskürtmeli elektrik alana sahip ve argon gazı ile çalışan cihazlar kullanılmaktadır.

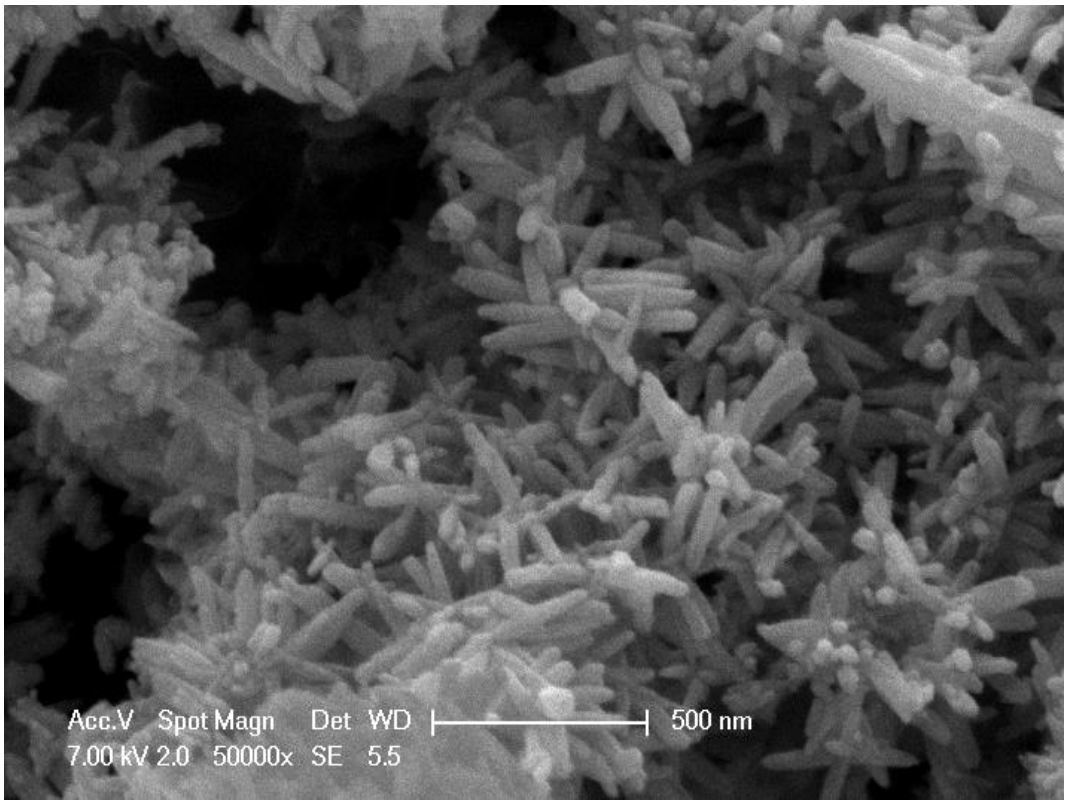
YTÜ – Kimya Mühendisliği Laboratuvarı'nda sentezlenen HAP kristalleri, silan yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristalleri ve %0.5 (ağ) silan yüzey modifikasyonu yapılmamış HAP, %0.5 (ağ) silan yüzey modifikasyonu yapılmış sHAP ve %3 (ağ) silan yüzey modifikasyonu yapılmamış HAP kristalleri içeren; PHBV–HAP–%0.5, PHBV–S–HAP–%0.5 ve PHBV–HAP–%3 nanokompozit numunelerinin yüzey morfolojileri numunelere SEM analizi yapılarak incelenmiştir.

Nano dolgu malzemeleri HAP ve sHAP kristalleri ve üretilen nanokompozit numunelerin SEM karakterizasyonları ayrı başlıklar altında incelenmiştir.

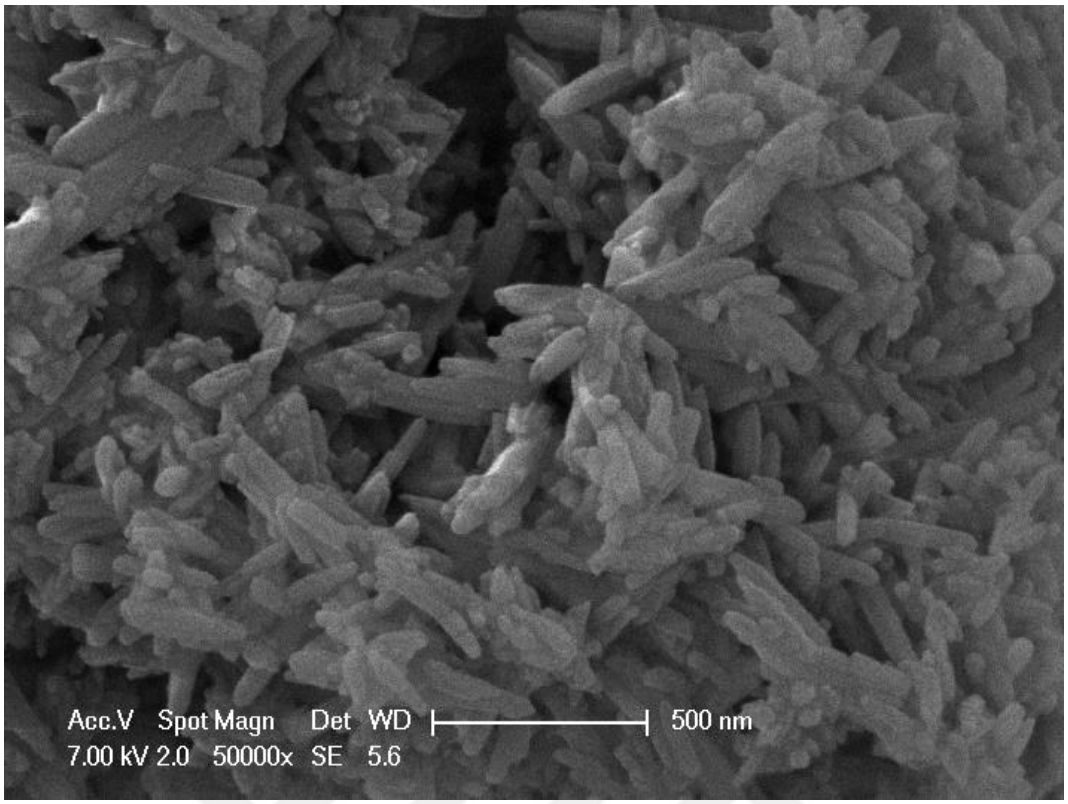
5.1.1 HAP ve sHAP kristallerinin SEM karakterizasyonu

YTÜ – Kimya Mühendisliği Laboratuvarı'nda kristalizasyon yöntemiyle sentezlenen HAP kristalleri ve silan bağlayıcı ajan kullanılarak yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristallerinin SEM karakterizasyonu yapılmıştır.

Nano dolgu malzemesi silan yüzey modifikasyonu yapılmayan HAP kristallerinin SEM fotoğrafı Şekil 5.1'de, silan yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristallerinin SEM fotoğrafı ise Şekil 5.2'de yer almaktadır. SEM analiz sonuçları 50000 kat büyütme ile verilmiştir.



Şekil 5.1 HAP kristallerinin SEM görüntüsü

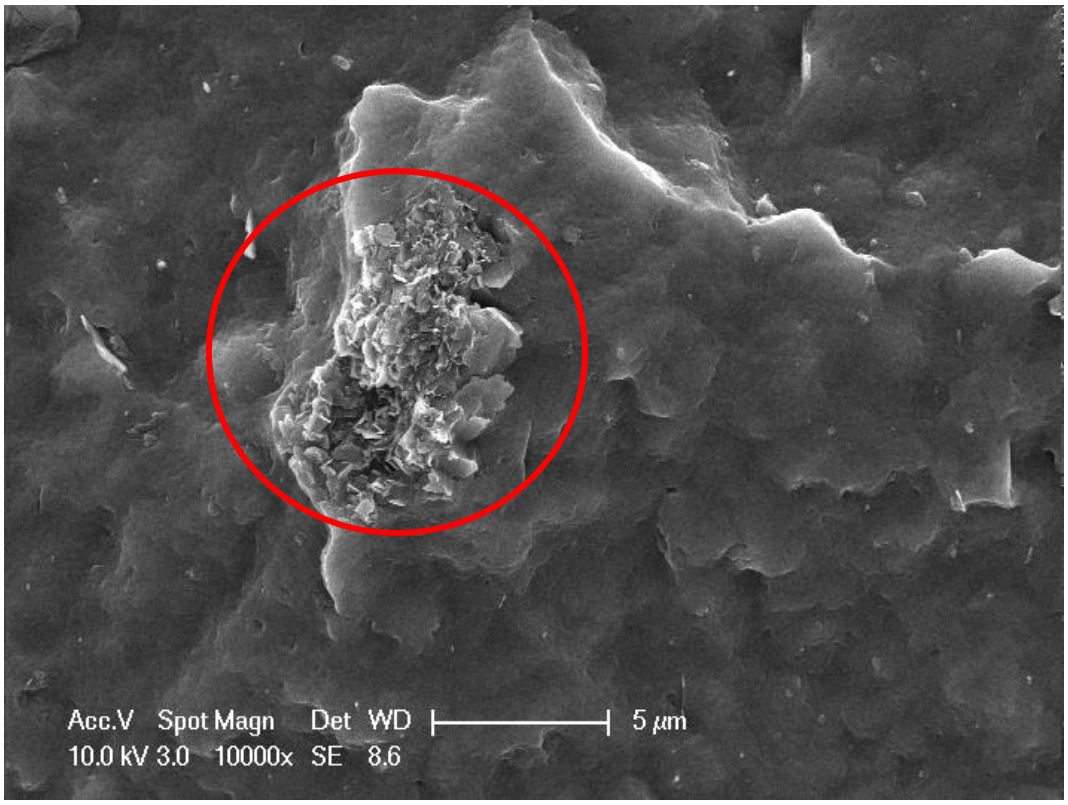


Şekil 5.2 sHAP kristallerinin SEM görüntüsü

Nano dolgu malzemesi silan yüzey modifikasyonu yapılmayan HAP kristalleri ve silan yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristallerinin SEM fotoğrafları incelendiğinde; silan bağlayıcı ajan kullanımının nano dolgu malzemesinin dağılımına fazla etkisi olmadığı görülmektedir. Ancak silan yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristalleri ile üretilmiş nanokompozit numunelerinden daha iyi sonuç alınmıştır.

5.1.2 Nanokompozit numunelerin SEM karakterizasyonu

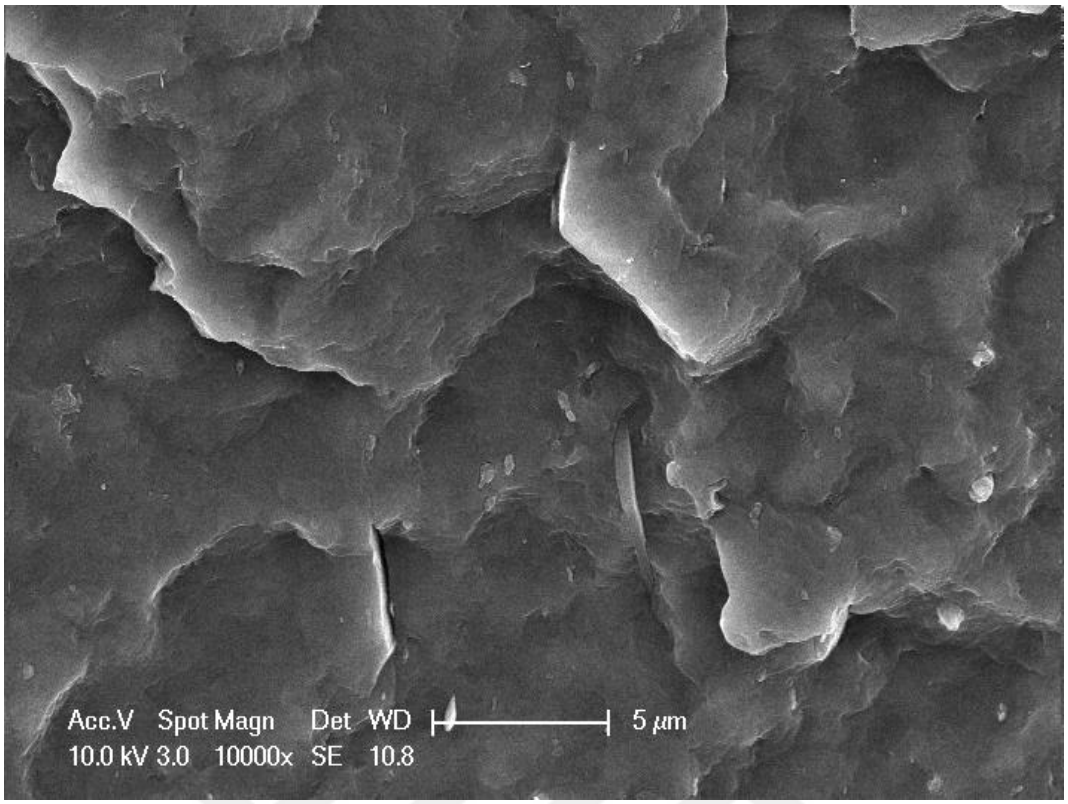
Silan yüzey modifikasyonu yapılmayan %0.5 (ağ) HAP kristalleri içeren PHBV–HAP–%0.5 nanokompozit numunenin SEM fotoğrafı Şekil 5.3'de yer almaktadır.



Şekil 5.3 PHBV–HAP–%0.5 nanokompozit numunenin SEM görüntüsü

Silan yüzey modifikasyonu yapılmayan %0.5 (ağ) HAP kristalleri içeren PHBV–HAP–%0.5 nanokompozit numunenin SEM fotoğrafı incelendiğinde HAP nano dolgu malzemesinin polimer matris içerisinde homojen dağılım sağlamadığı ve bölgesel şekilde bir araya gelerek nanokompozit numunenin polimer matrisinde bir arada toplanma ve topaklanma eğiliminde olduğu görülmektedir.

Silan yüzey modifikasyonu yapılan %0.5 (ağ) sHAP kristalleri içeren PHBV–S–HAP–%0.5 nanokompozit numunenin SEM görüntüsü Şekil 5.4'de yer almaktadır.

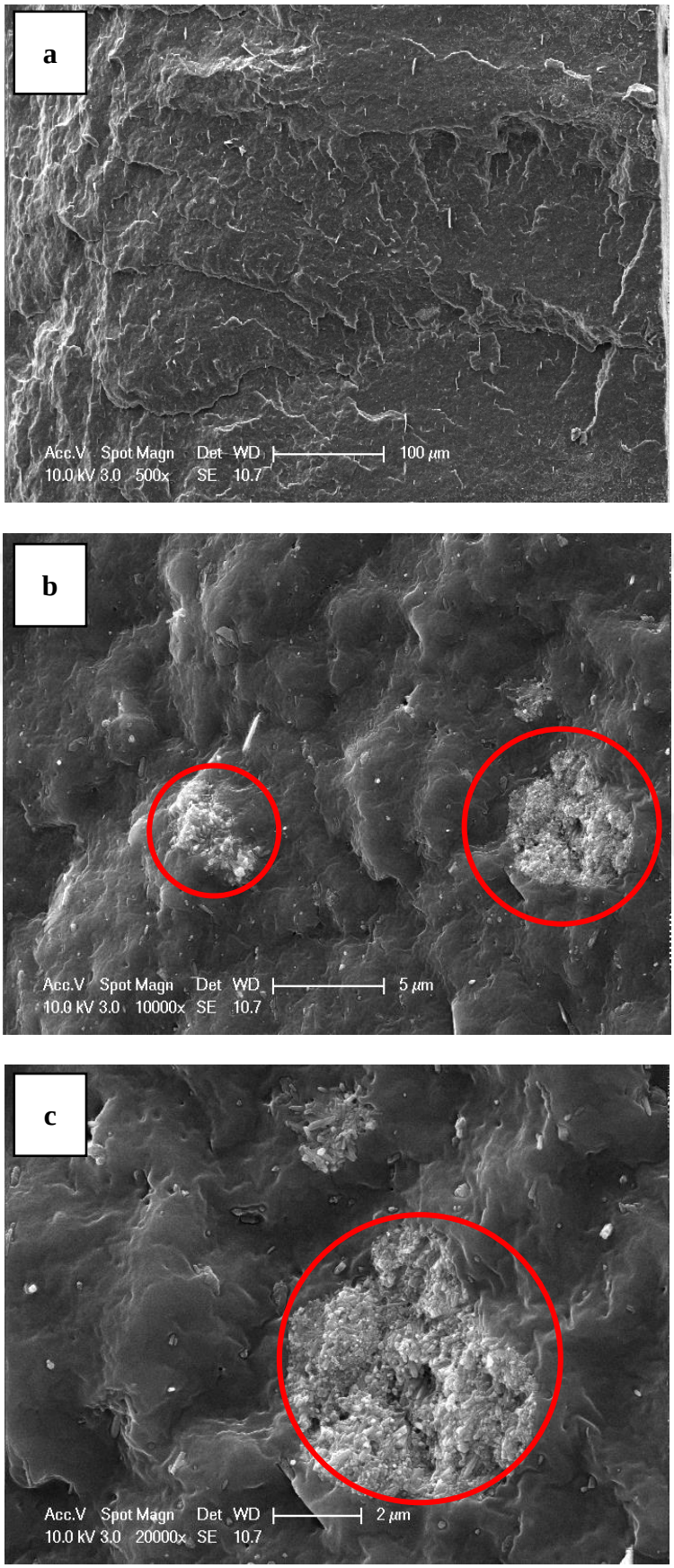


Şekil 5.4 PHBV–S–HAP–% 0.5 nanokompozit numunenin SEM görüntüsü

Silan yüzey modifikasyonu yapılan %0.5 (ağ) sHAP kristalleri içeren PHBV–S–HAP–% 0.5 nanokompozit numunenin SEM fotoğrafı incelendiğinde sHAP nano dolgu malzemesinin nanokompozit numune içerisinde homojen dağılım sergilediği görülmektedir.

Aynı miktarda silan yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristalleri ve silan yüzey modifikasyonu yapılmayan HAP kristalleri kullanılarak üretilen nanokompozit numunelerin polimer matrisinde silan yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristallerinin daha iyi dağılım sağladığı görülmektedir.

Silan yüzey modifikasyonu yapılmayan %3 (ağ) HAP kristalleri içeren PHBV–HAP–%3 nanokompozit numunenin farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri Şekil 5.5'te yer almaktadır.



Şekil 5.5 %3 (ağ) sHAP numunenin SEM görüntüsü a)500x b)10000x c)20000x

Silan yüzey modifikasyonu yapılmayan %3 (ağ) HAP kristalleri içeren PHBV–HAP–%3 nanokompozit numunenin farklı büyütme oranlarında alınmış SEM fotoğrafları incelendiğinde HAP nano dolgu malzemesinin polimer matris içerisinde %0.5 (ağ) HAP kristalleri içeren PHBV–HAP–%0.5 nanokompozit numuneye kıyasla daha az homojen dağılım sağladığı ve bölgesel olarak nanokompozitin polimer matrisi içerisinde bir araya gelerek öbekler oluşturma eğiliminin daha fazla olduğu görülmektedir. Bu sonuca göre nanokompozit numune içirisinde hidroksiapatit miktarı düşük olduğunda daha iyi dağılım sağlanabilmektedir.

Nanokompozit numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde, nano dolgu malzemesinin en az homojen dağılım sergilediği nanokompozit numunenin %3 (ağ) silan yüzey modifikasyonu yapılmayan HAP kristalleri içeren PHBV–HAP–%3 nanokompozit numune olduğu görülmektedir.

Yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristallerinin yüzey modifikasyonu yapılmayan HAP kristallerine kıyasla polimer matriste daha homojen bir dağılım sergilediği görülmektedir. Silan yüzey modifikasyonu yapılmayan HAP kristalleri içeren nanokompozit numunelerde içerdiği nano dolgu malzemesinin miktarı arttıkça bölgesel olarak topaklanma eğiliminin de arttığı görülmektedir.

Nanokompozit numune içerisinde yüzey modifikasyonu yapılmayan nano dolgu malzemesinin miktarı arttıkça polimer matris içinde HAP kristallerinin dağılmadan bir arada kalma eğiliminin arttığı görülmektedir.

5.2 X – Işınları Difraktometresi (XRD) Karakterizasyonu

YTÜ – Kimya Mühendisliği Laboratuvarı'nda sentezlenen HAP kristalleri, silan yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristalleri ve üretilen nanokompozit numunelerin XRD karakterizasyonu yapılmıştır.

Üretilen nano dolgu malzemesi HAP kristalleri, yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristalleri ve nanokompozit numunelerin XRD karakterizasyonları ayrı başlıklar altında incelenmiştir.

5.2.1 HAP kristallerinin XRD karakterizasyonu

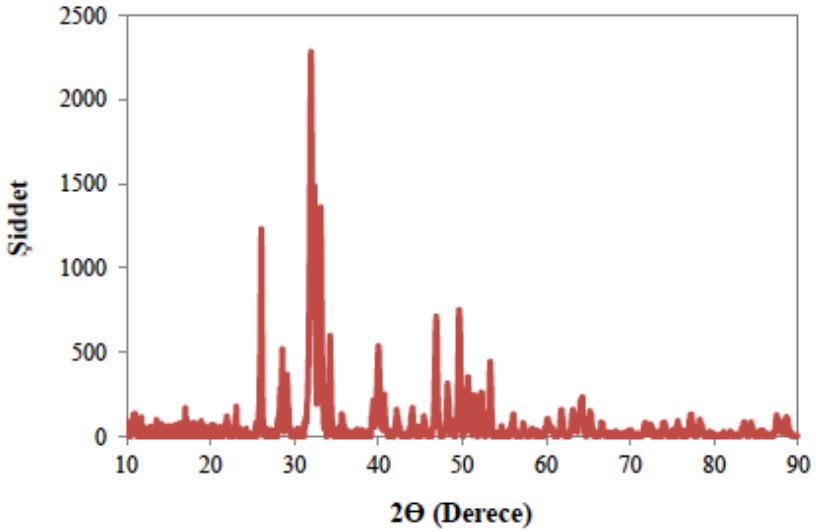
YTÜ – Kimya Mühendisliği Laboratuvarı'nda kristalizasyon yöntemiyle sentezlenen HAP kristallerinin XRD analizi yapılarak referans ile

karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda sentezlenen HAP kristallerinin referans ile uyumlu olduğu ve bu kristallerin HAP kristalleri olduğu teyit edilmiştir. HAP kristallerinin doğrulanması için kullanılan nano dolgu malzemesi referansın şablon numarası JPDS 98–008–9679'dur. YTÜ – Kimya Mühendisliği Laboratuvarında sentezlenen ve silan yüzey modifikasyonu yapılmayan HAP kristallerinin XRD analiz sonuçları referans HAP kristallerinin sonuçlarıyla karşılaştırmalı olarak Tablo 5.1'de verilmiştir (İlhan, 2015).

Tablo 5.1 HAP kristallerinin XRD analiz sonuçları (İlhan, 2015)

Referans HAP Kristali			**Üretilen HAP Kristali**		
[˚2ϑ]	**[Å]**	**Relatif Şiddet (%)**	**[˚2ϑ]**	**[Å]**	**Relatif Şiddet (%)**
25.9	3.4	34.9	26.0	3.4	52.7
31.8	2.8	100.0	32.0	2.7	100.0
32.9	2.7	59.8	32.4	2.7	63.4
34.1	2.6	20.7	34.2	2.6	26.2
39.9	2.2	22.5	40.0	0.2	23.2
46.8	1.9	31.8	46.9	1.9	28.8
48.2	1.8	12.8	48.2	1.8	13.7
49.6	1.8	34.2	49.6	1.8	32.9
50.6	1.8	18.5	50.7	1.7	23.6
52.2	1.7	11.6	52.2	1.7	11.3

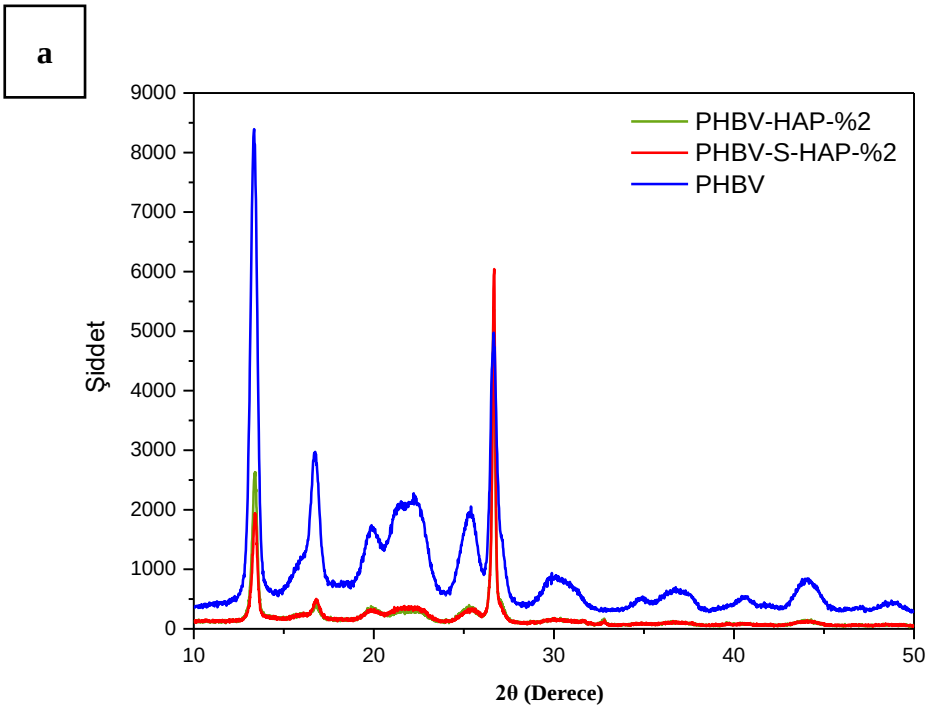
YTÜ – Kimya Mühendisliği Laboratuvarı'nda sentezlenen HAP kristallerinin XRD diyagramı Şekil 5.6'da yer almaktadır (İlhan, 2015). HAP kristallerinin XRD diyagramı incelendiğinde şiddetli kırınım pikleri görülmektedir. XRD diyagramında görülen şiddetli kırınım pikleri nano dolgu malzemesi hidroksiapatitin iyi kristalleştiğinin bir göstergesidir.



Şekil 5.6 HAP kristallerinin XRD diyagramı (İlhan, 2015)

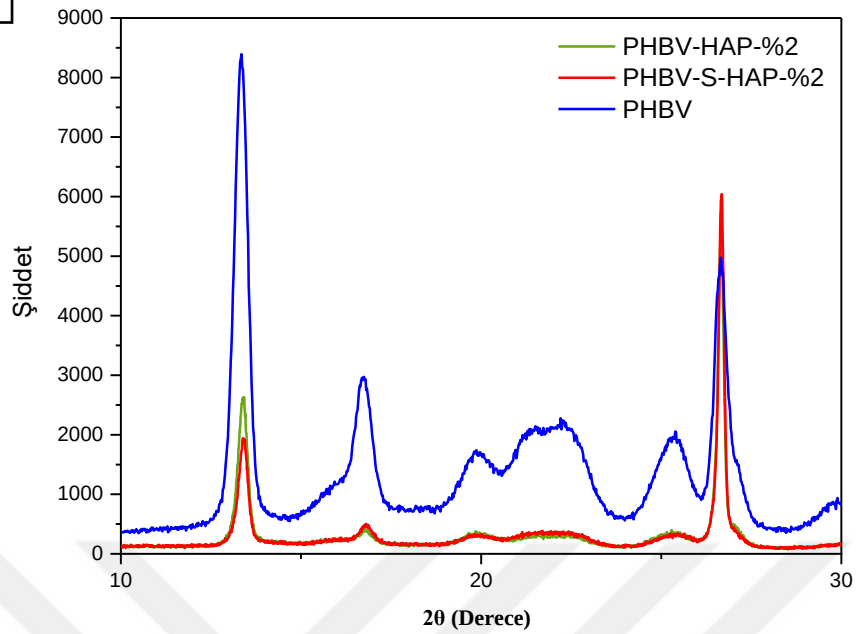
5.2.2 Nanokompozit Numunelerin XRD karakterizasyonu

Nano dolgu malzemesi olarak %2 (ağ) HAP ve sHAP kristallerinin ilave edilmesiyle hazırlanan PHBV–HAP–%2 ve PHBV–S–HAP–%2 nanokompozit numunelerin 2θ (derece) karşı şiddet dağılımını, PHBV polimerine ait verilerle karşılaştırmalı olarak gösteren XRD diyagramları Şekil 5.7 (a)'da 10–50 derece aralığı ve 5.7 (b)'de 10–30 derece aralığı yer almaktadır.



Şekil 5.7 PHBV ve %2 (ağ) nanokompozit numunelerin XRD diyagramı

b



Şekil 5.7 PHBV ve %2 (ağ) nanokompozit numunelerin XRD diyagramı (devamı)

PHBV polimerine ait güçlü ve zayıf pikler incelenmiştir. PHBV polimerine ait X–ışınları difraktometre analiz sonuçları Tablo 5.2'de yer almaktadır. Analiz sonuçları incelendiğinde PHBV polimerine ait en güçlü piklerin; 13.3180 derecede %100 relatif şiddet, 26.6831 derecede %54.92 relatif şiddet ve 26.5354 derecede %47.54 relatif şiddet değerlerinde olduğu görülmektedir. PHBV polimerine ait en zayıf piklerin ise; 58.3906 derecede %0.42 relatif şiddet, 50.9137 derecede %0.58 relatif şiddet ve 55.0324 derecede %1.60 relatif şiddet değerlerinde olduğu görülmektedir.

Tablo 5.2 PHBV polimerinin XRD analiz sonuçları

[°2θ]	[Å]	Relatif Şiddet (%)
13.3180	6.6483	100.00
16.6949	5.3104	28.49
19.8825	4.4656	12.81
21.1825	4.1944	16.64
22.6569	3.9247	16.78
25.4125	3.5050	18.73
26.5354	3.3592	47.56
26.6831	3.3409	54.92
29.7524	3.0029	5.91
31.2328	2.8639	3.84
34.9293	2.5688	2.42
37.5651	2.3944	3.24
40.6406	2.2200	2.17
44.1366	2.0519	5.92
49.0853	1.8560	1.67
50.9137	1.7936	0,58
55.0324	1.6687	1.60
58.3906	1.5804	0.42

Nano dolgu malzemesi %2 (ağ) HAP kristali içeren PHBV–HAP–%2 nanokompozit numunesine ait X – ışınları difraktometre analiz sonuçları Tablo 5.3'te yer almaktadır. Analiz sonuçları incelendiğinde, PHBV–HAP–%2 nanokompozitine ait en güçlü piklerin; 26.6502 derecede %100 relatif şiddet, 13.4153 derecede %47.46 relatif şiddet ve 27.1014 derecede %6.75 relatif şiddet değerlerinde olduğu görülmektedir.

Tablo 5.3 PHBV–HAP–%2 nanokompozit numunenin XRD sonuçları

[°2θ]	[Å]	Relatif Şiddet (%)
13.4153	6.60029	47.46
15.5984	5.68112	2.30
15.9088	5.57094	2.90
16.8168	5.27214	5.47
19.9162	4.45814	4.70
21.6033	4.11366	4.30
22.3939	3.97017	4.22
22.6944	3.91827	3.64
24.6845	3.60671	2.96
24.9922	3.56300	4.23
25.5453	3.48710	4.88
26.6502	3.34497	100.00
27.1014	3.29030	6.75
32.8013	2.73041	1.66
55.0074	1.66801	4.16

Nano dolgu malzemesi %2 (ağ) silan yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristali içeren PHBV–S–HAP–%2 nanokompozit numunesine ait X – ışınları difraktometre analiz sonuçları Tablo 5.4'te yer almaktadır. Analiz sonuçları incelendiğinde PHBV–S–HAP–%2 nanokompozitine ait en güçlü piklerin; 26.6665 derecede %100 relatif şiddet, 13.4086 derecede %31.06 relatif şiddet ve 16.8617 derecede %6.22 relatif şiddet değerlerinde olduğu görülmektedir.

Tablo 5.4 PHBV–S–HAP–%2 nanokompozit numunenin XRD sonuçları

[°2θ]	[Å]	Relatif Şiddet (%)
13.4086	6.60356	31.06
14.4492	6.13026	1.60
15.7455	5.62838	2.20
16.8617	5.25823	6.22
17.8298	4.97482	1.45
18.7831	4.72444	1.34
19.7290	4.50001	3.55
21.3687	4.15828	4.25
22.5344	3.94574	4.32
22.8474	3.89239	3.56
25.3667	3.51124	3.93
26.6665	3.34297	100.00
29.4912	3.02890	1.12
29.9729	2.98131	1.50
54.9730	1.67036	3.52

YTÜ – Kimya Mühendisliği Laboratuvarı'nda sentezlenen HAP kristalleri ve silan yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristallerinin ilave edilmesiyle üretilen PHBV–HAP–%2 ve PHBV–S–HAP–%2 nanokompozit numunelerin, PHBV polimerinin relatif şiddet piklerinde meydana getirdiği değişim incelenmiştir. Üretilen PHBV–HAP–%2 ve PHBV–S–HAP–%2 nanokompozit numunelerin relatif şiddetleri, PHBV polimerinin en yüksek altı relatif şiddet pikine karşılık gelen açıları karşılaştırılmıştır. Tablo 5.5'te PHBV polimeri ve üretilen nanokompozit numunelerin relatif şiddet değerleri yer almaktadır.

Tablo 5.5 Nanokompozitlerin relatif şiddet (%) değerleri

Derece	**Relatif Şiddet (%)**		
[°2θ]	**PHBV**	**PHBV–HAP–%2**	**PHBV–S–HAP–%2**
≈13.3	100	47.46	31.06
≈16.7	28.49	5.47	6.22
≈22.7	16.78	4.22	4.32
≈25.4	18.73	4.88	3.93
≈26.5	47.56	100	100
≈26.7	54.92	-	-

PHBV polimerinin Tablo 5.5'de verilen derecelerdeki relatif şiddetleri, üretilen PHBV–HAP–%2 ve PHBV–S–HAP–%2 nanokompozit numunelerin relatif şiddetleriyle karşılaştırılmıştır. Üretilen nanokompozit numunelerin yaklaşık olarak 13.3°, 16.7°, 22.7° ve 25.4° derecelerde PHBV polimerinin relatif şiddetini azalttığı görülmektedir. Üretilen nanokompozit numunelerde 26.5° derecede %100 relatif şiddet görünmektedir. Nano dolgu malzemesi kullanımının 26.5° derecede PHBV polimerinin relatif şiddetini arttırdığı görülmektedir. Nanokompozit numune üretilirken silan yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristalleri kullanımının, silan yüzey modifikasyonu yapılmayan HAP kristali kullanımına kıyasla PHBV polimerinin 13.3 açısına ait relatif şiddetini daha fazla azalttığı görülmektedir.

Yapılan analizler sonucunda içerdiği nano dolgu malzemesi miktarına göre aynı miktarda HAP ve sHAP kristalleri içeren nanokompozit numunelerin kristallikleri arasında farklılık olduğu görülmektedir. Kristallikleri arasındaki bu farklılık nano dolgu malzemesi yüzeyinde silan yüzey modifikasyonu yapılmasından kaynaklanmaktadır. Yüzey modifikasyonu yapılmayan HAP kristallerine kıyasla, silan yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristallerinin polimer matrisiyle etkileşimin daha güçlü olduğunu söyleyebiliriz.

Polimer matriste bulunan HAP veya sHAP kristallerinin varlığı PHBV polimerinin kristalizasyonunu etkilemektedir. Nano dolgu malzemesi kullanılarak üretilen nanokompozit numunelerin, polimer matrisin kristalleşmesine olan etkisini incelemenin bir diğer yolu da polimere ait kristal çapını hesaplamaktır.

Scherrer denklemi XRD analizinde X – ışınlarının polimer matriste yansımasıyla oluşan piklerin genişliğinin bir ölçüsü olan polimer kristal çapının hesaplanmasında kullanılmaktadır. Nano dolgu malzemesi eklenmesinin PHBV polimerinin kristalizasyonu üzerindeki etkisini incelemek için PHBV polimerinin kristal çapı hesaplanmıştır. Kristal çapını hesaplamak için kullanılan Scherrer denklemi (5.1) (İlhan, 2015).

$$D = \frac{k \times \lambda}{B \times Cos\theta} \tag{5.1}$$

- D: Polimerin Kristal Çapı (nm)
- k: Şekil Faktörü (≅0.9)
- λ: Dalga Boyu (nm)
- B: Pikin Yarı Yükseklikteki Genişliği (Radyan)
- θ: Bragg Açısı

PHBV polimerinin X – ışınları difraktometresi analiz sonuçlarına göre Pos. [°2θ] derecesindeki temel piklerinin; 13.3180°, 16.6949°, 22.6569°, 25.4125°, 26.5354° ve 26.6831° derecelerinde olduğu görülmektedir.

Literatür araştırmasında yapılan çalışmalar incelendiğinde PHBV polimerinin Pos. [°2θ] derecesindeki temel piklerinin; 13.6°, 17.1°, 21.7°, 22.7°, 25.6° ve 30.7° derecelerindeki açılara karşılık gelen pikler olduğu görülmektedir. Yapılan çalışmalarda tanımlanan bu açılara karşılık gelen yansıma düzlemleri ise (020),

(110), (101), (111), (121) ve (002) düzlemleri olarak tanımlanmaktadır (İlhan, 2015)

Literatürde tanımlanan yansıma düzlemlerine karşılık gelen dereceler dikkate alınarak, üretilen nanokompozit numunelerin kristal çapı nm olarak hesaplanmıştır. Nano dolgu malzemesi içeren nanokompozit numuneler için hesaplanan kristal çapları Tablo 5.6'de yer almaktadır.

Tablo 5.6 PHBV polimeri ve nanokompozit numunelerin kristal boyutları

Numune	**Pos. [°2θ]**	**FWHM 020 [°2θ]**	**D_{020} (nm)**
PHBV	13.3180	0.3936	20.3128
PHBV–HAP –%2	13.4153	0.2204	36.2792
PHBV–S–HAP–%2	13.4086	0.2991	26.7331
Numune	**Pos. [°2θ]**	**FWHM 110 [°2θ]**	**D_{110} (nm)**
PHBV	16.6949	0.4723	16.9939
PHBV–HAP –%2	16.8168	0.1889	42.4960
PHBV–S–HAP–%2	16.8617	0.0945	84.9520
Numune	**Pos. [°2θ]**	**FWHM 121 [°2θ]**	**D_{121} (nm)**
PHBV	25.4125	0.3542	20.1854
PHBV–HAP –%2	25.5453	0.1574	45.8568
PHBV–S–HAP–%2	25.3667	0.1260	56.3450

Nano dolgu malzemesi ilave edilerek üretilen PHBV–HAP–%2 ve PHBV–S–HAP–%2 nanokompozit numunelerinin, PHBV polimerinin karakteristik piklerine karşılık gelen açılardaki kristal çapına etkisi incelenmiştir.

Hesaplanan kristal çapı verileri incelendiğinde nano dolgu malzemesi içeren nanokompozit numunelerde PHBV polimerine kıyasla polimerin kristal çapının arttığı görülmektedir.

5.3 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FT–IR) Karakterizasyonu

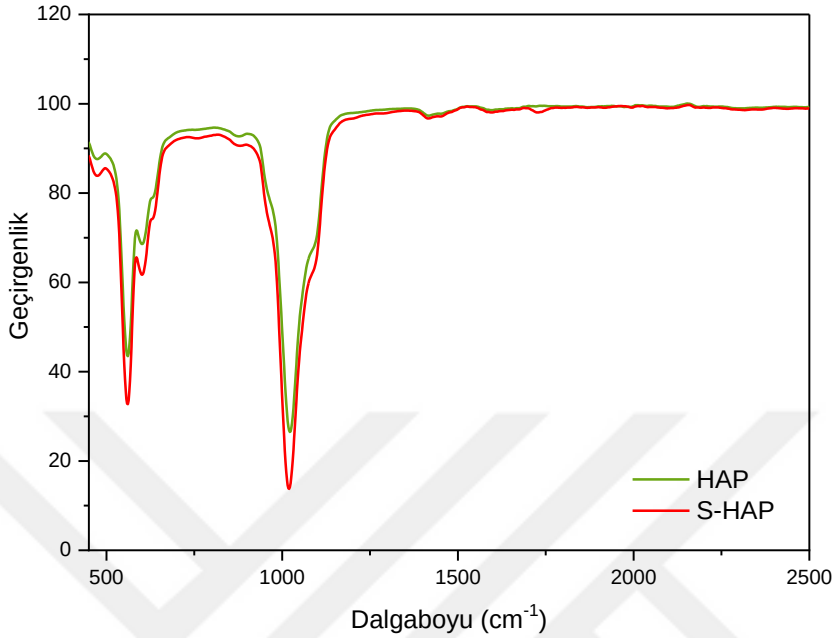
Granül formundaki polimerler, pelet formundaki karışımlar, çözelti ve ince film formundaki numunelere Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi analizi (FT–IR) yapılabilir. FT–IR analizi kızılötesi ışının numune yüzeyinden geçirilmesiyle gerçekleştirilir. Kızılötesi ışın numune yüzeyinden geçirilirken yayılan radyasyonun bir kısmı iletilirken bir kısmı numune tarafından emilmektedir. Kızılötesi radyasyonun iletilmesi ya da emilmesi sırasında meydana gelen spektrumlar test edilen numunelere özgü spektrum çizgileri oluşturmaktadır ve bu spektrum çizgileri bir ekran yardımıyla FT–IR diyagramları olarak yansıtılarak görüntülenmektedir. Analiz edilen her polimer kendine özgü ışınlar yayar ve bu ışınların yarattığı spektrum çizgileri polimere özgüdür. Polimerlerin sahip olduğu atomik gruplarının farklılığı polimere özgünlük kazandırmaktadır. Analiz edilen her bir numune sahip olduğu atomik grupların yarattığı spektrum bantları sayesinde karakterize edilmektedir. Polimer matris içerisinde bulunan kimyasal grupların birbirleriyle ve diğer kimyasal gruplarla bağ oluşturması FT–IR analizi sonucunda oluşan bağların yerini tespit etmemize olanak sağlamaktadır (Averous & Pollet, 2012).

Laboratuvarda sentezlenen HAP kristalleri ve silan yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristallerinin, nanokompozit numunelerin polimer matris ile meydana gelen bağ oluşumlarını incelemek için FT–IR analizi yapılmıştır. Nano dolgu malzemeleri ve üretilen nanokompozit numunelerin analiz sonuçları ayrı başlıklar altında incelenmiştir.

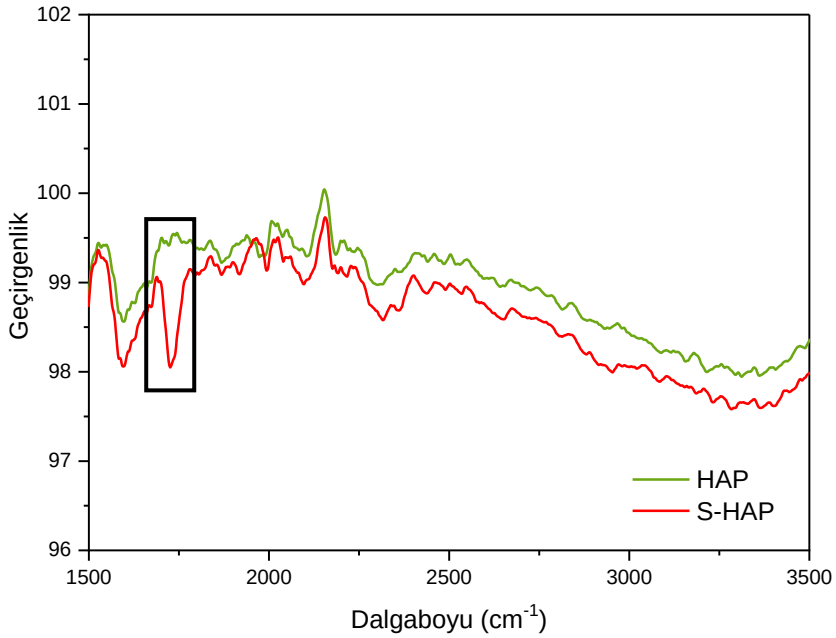
5.3.1 HAP ve sHAP kristallerinin FT–IR karakterizasyonu

Silan yüzey modifikasyonu yapılmayan HAP kristalleri ve silan yüzey modifikasyonu yapılan sHAP içeren nanokompozit numunelerin polimer matris ve nano dolgu malzemesi arasındaki bağ oluşumlarını ve etkileşimlerini incelemek için yapılan analizlere HAP kristalleri ve silan yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristallerinin pikleri incelenerek başlanmıştır. HAP kristalleri ve silan yüzey

modifikasyonu yapılan sHAP kristallerinin dalga boyuna karşı geçirgenlik spektrumları karşılaştırılmalı olarak Şekil 5.8 ve 5.9'da yer almaktadır.



Şekil 5.8 HAP ve sHAP kristallerinin FT–IR diyagramı (400–2500 cm^{-1})



Şekil 5.9 HAP ve sHAP kristallerinin FT–IR diyagramı (1500–3500 cm^{-1})

YTÜ – Kimya Mühendisliği Laboratuvarı'nda sentezlenen HAP nano dolgu malzemelerinin FT–IR diyagramı incelendiğinde çeşitli dalga boylarında görülen 560.89 cm^{-1}, 601.73 cm^{-1}, 632.28 cm^{-1}, 872.95 cm^{-1}, 963.69 cm^{-1}, 1021.85 cm^{-1}, 1095.19 cm^{-1}, 1419.57 cm^{-1} ve 3567.29 cm^{-1} pikleri bazı kimyasal grupların ve bağların varlığını göstermektedir. Sentezlenen hidroksiapatit kristallerinin FT–IR analizi sonucu elde edilen spektrumda görülen piklerin hangi kimyasal grupların ve bağların varlığına işaret ettiği Tablo 5.7'da yer almaktadır (İlhan, 2015).

Tablo 5.7 HAP kristallerinin FT–IR diyagramında elde edilen pikler

Dalga Boyu	**Kimyasal Grup**
560.89 cm^{-1}	O-P-O
601.73 cm^{-1}	O-P-O
632.28 cm^{-1}	OH^{-}
872.95 cm^{-1}	PO_4^{-3}
963.69 cm^{-1}	PO_4^{-3}
1021.85 cm^{-1}	PO_4^{-3}
1095.19 cm^{-1}	PO_4^{-3}
1419.57 cm^{-1}	CO_3
3567.29 cm^{-1}	O-H

Şekil 5.8'de görülen FT – IR diyagramı incelendiğinde silan yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristalleri ve silan yüzey modifikasyonu yapılmayan HAP kristallerin benzer dalga boylarında pikler meydana getirdiği görülmektedir. Silan yüzey modifikasyonu yapılmayan HAP kristallerinde görülen piklerinden farklı olarak silan yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristallerinde silan kimyasalının varlığına bağlı olarak farklı dalga boyunda bir pik meydana geldiği görülmektedir. Silan bağlayıcı ajanın varlığa bağlı olarak görülen pikin dalga boyu 1723 cm^{-1}'dir.

Silan yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristallerinin pik şiddeti artmıştır (İlhan, 2015).

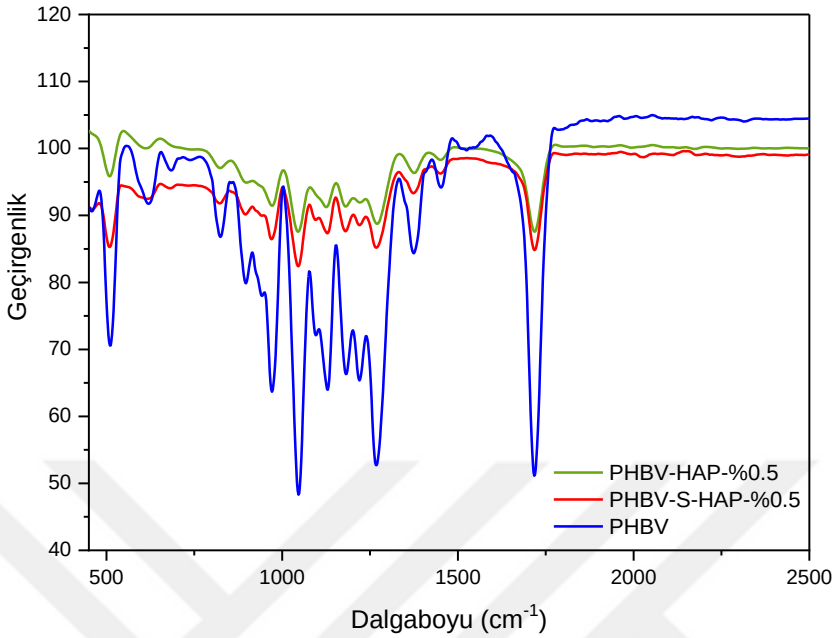
Silan yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristallerinin FT–IR analizi sonucunda elde edilen spektrumda görülen piklerin hangi kimyasal grupların varlığına işaret ettiği Tablo 5.8'da yer almaktadır (İlhan, 2015).

Tablo 5.8 sHAP kristallerinin FT–IR diyagramında elde edilen pikler

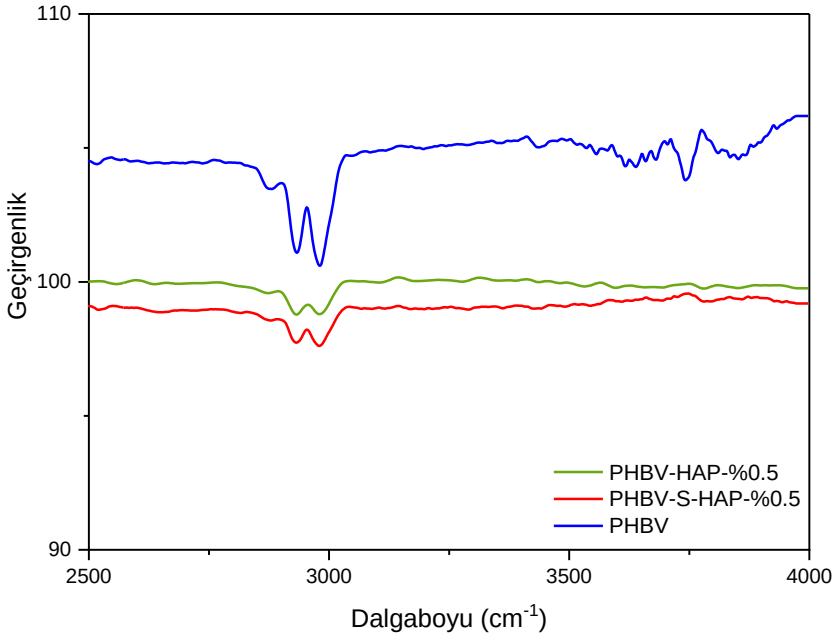
Dalga Boyu	**Kimyasal Grup**
560.89 cm^{-1}	O-P-O
601.69 cm^{-1}	O-P-O
630.24 cm^{-1}	OH^-
877.92 cm^{-1}	Si-O-CH_3
964.52 cm^{-1}	PO_4^{-3}
1017.85 cm^{-1}	PO_4^{-3}
1093.19 cm^{-1}	Si-O-CH_3
1417.53 cm^{-1}	CO_3
1723.47 cm^{-1}	C=C
2949.29 cm^{-1}	CH_3, CH_2
3569.32 cm^{-1}	Si-OH

5.3.2 Nanokompozitlerin FI–IR karakterizasyonu

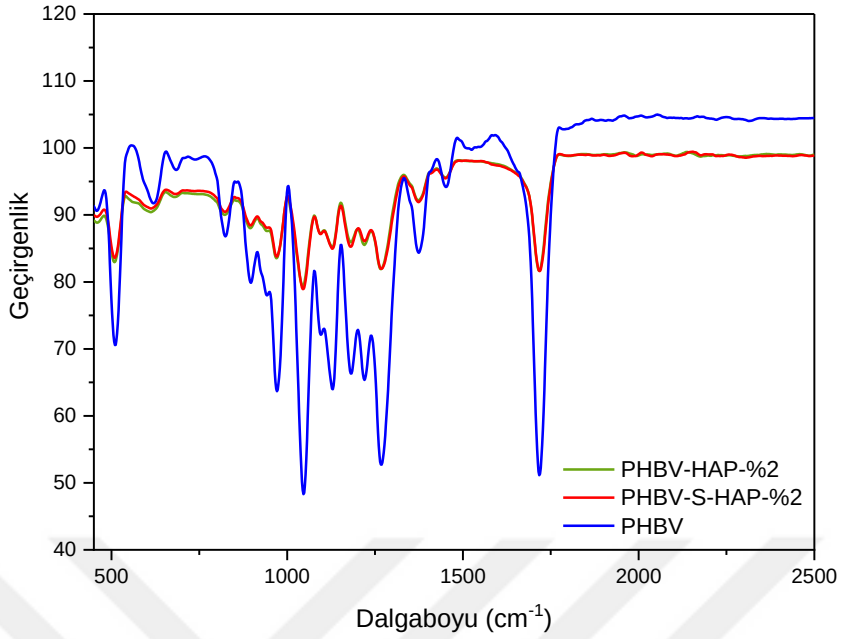
Nano dolgu malzemesi %0.5 (ağ), %2 (ağ) ve %3 (ağ) silan yüzey modifikasyonu yapılmayan HAP kristalleri ve silan yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristalleri içeren nanokompozit numunelerin dalga boyuna karşı geçirgenlik spektrumlarının, PHBV polimeriyle karşılaştırmalı olarak verildiği FT–IR spektrumları sırasıyla Şekil 5.10, Şekil 5.11, Şekil 5.12, Şekil 5.13, Şekil 5.14 ve Şekil 5.15'de yer almaktadır.



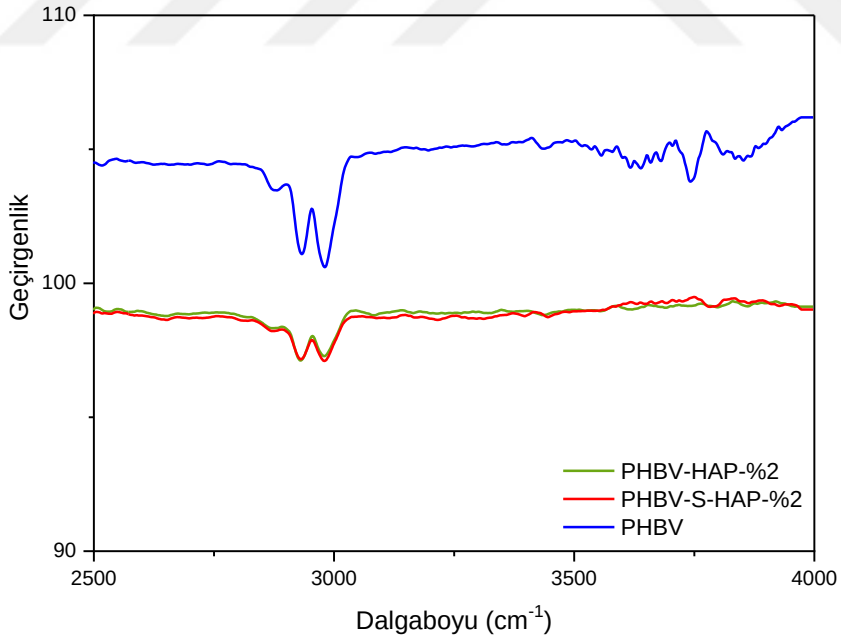
Şekil 5.10 PHBV ve %0.5 (ağ) numunelerin FT–IR spektrumu (400–2500 cm^{-1})



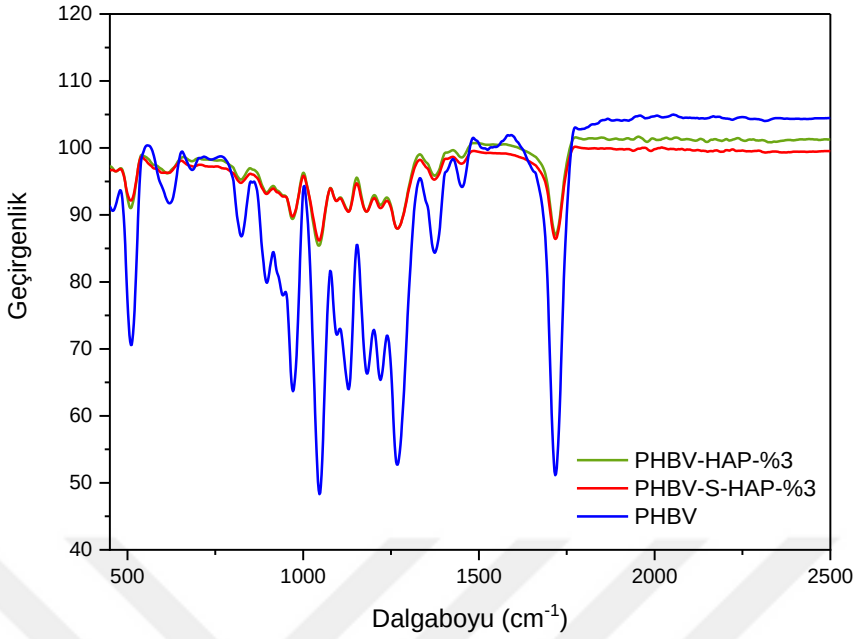
Şekil 5.11 PHBV ve %0.5 (ağ) numunelerin FT–IR spektrumu (2500–4000 cm^{-1})



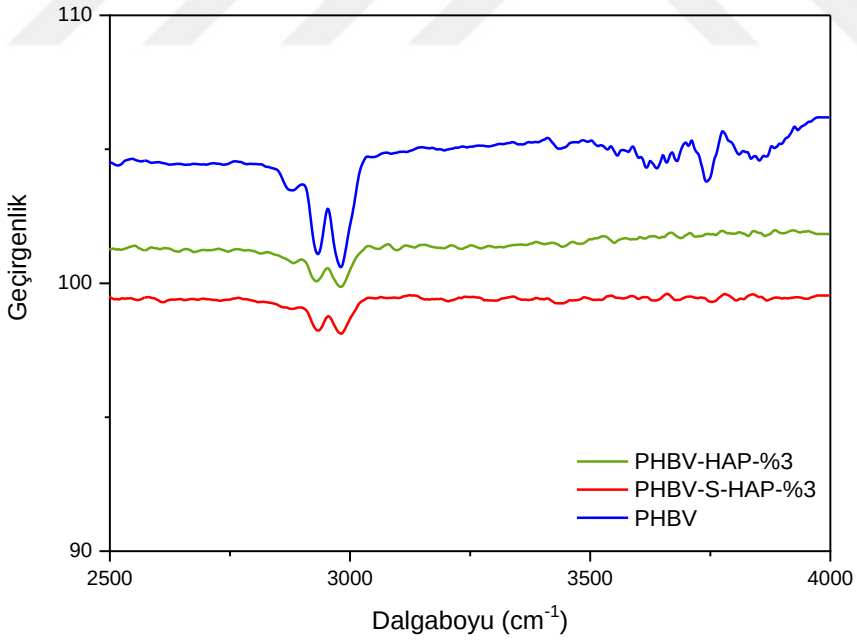
Şekil 5.12 PHBV ve %2 (ağ) numunelerin FT–IR spektrumu (400–2500 cm^{-1})



Şekil 5.13 PHBV ve %2 (ağ) numunelerin FT–IR spektrumu (2500–4000 cm^{-1})



Şekil 5.14 PHBV ve %3 (ağ) numunelerin FT–IR spektrumu (400–2500 cm^{-1})



Şekil 5.15 PHBV ve %3 (ağ) numunelerin FT–IR spektrumu (2500–4000 cm^{-1})

PHBV polimerinin ve farklı yüzdelerde nano dolgu malzemesi içeren nanokompozit numunelerin FT–IR spektrumları incelenmiştir. PHBV polimeri için literatürde tanımlanan pik noktalarına karşılık gelen dalga boyları ve üretilen nanokompozit numunelerin benzer dalga boylarında meydana gelen pikleri karşılaştırılmıştır. Piklerin görüldüğü dalga boyları ve bu dalga boylarının hangi kimyasal etkileşimlerin varlığından kaynaklandığı araştırılmıştır.

PHBV polimeri için literatürde tanımlanan 800–975 cm^{-1} dalga boyları arasından meydana gelen pikler (–C–O–C–) bağlarından kaynaklanmaktadır. Sentezlenen PHBV nanokompozit numunede 899.47 cm^{-1} dalga boyunda pik görülmüştür. Bu karakteristik pik (–C–O–C–) simetrik gerilmesinin varlığını göstermektedir.

(C–C) bağının varlığına işaret eden pikin dalga boyu 979 cm^{-1} 'dir. Sentezlenen PHBV nanokompozit numunede 972.90 cm^{-1} dalga boyunda pik görülmüştür. Bu karakteristik pik (C–C) gerilmesinin varlığını göstermektedir.

(C–O) bağının varlığına işaret eden pikin dalga boyu 1.058 cm^{-1} 'dir. Sentezlenen PHBV nanokompozit numunede 1048.38 cm^{-1} dalga boyunda pik görülmüştür. Bu pik (C–O) simetrik gerilmenin varlığını göstermektedir.

1050–1160 cm^{-1} dalga boyları arasından meydana gelen pikler (–C–O–C–) bağlarından kaynaklanmaktadır. Sentezlenen PHBV nanokompozit numunede 1131.99 cm^{-1} dalga boyunda pik görülmüştür. Bu karakteristik pik (–C–O–C–) simetrik olmayan bağların varlığını göstermektedir.

1281 cm^{-1} dalga boyunda meydana gelen pik (CH_2) bağından kaynaklanmaktadır. Sentezlenen PHBV nanokompozit numunede 1275.08 cm^{-1} dalga boyunda pik görülmüştür. Bu karakteristik pik (CH_2) gerilmesinin varlığını göstermektedir.

1381 cm^{-1} dalga boyunda meydana gelen pik (CH_3) bağından kaynaklanmaktadır. Sentezlenen PHBV nanokompozit numunede 1378.78 cm^{-1} dalga boyunda pik görülmüştür. Bu karakteristik pik (CH_3) gerilmesinin varlığını göstermektedir.

1453 cm^{-1} dalga boyunda meydana gelen pik (CH_2) bağından kaynaklanmaktadır. Sentezlenen PHBV nanokompozit numunede 1452.21 cm^{-1} dalga boyunda pik görülmüştür. Bu karakteristik pik (CH_2) gerilmesinin varlığını göstermektedir.

1720–1725 cm^{-1} dalga boyları arasından meydana gelen pikler (C=O) bağından kaynaklanmaktadır. Sentezlenen PHBV nanokompozit numunede 1723.36 cm^{-1}

dalga boyunda pik görülmüştür. Bu karakteristik pik (C=O) gerilmesinin varlığını göstermektedir.

2935 cm^{-1} dalga boyunda meydana gelen pik (CH_2) bağından kaynaklanmaktadır. PHBV nanokompozit numunede 2932.97 cm^{-1} dalga boyunda pik görülmüştür. Bu karakteristik pik (CH_2) simetrik olmayan gerilmesinin varlığını göstermektedir.

2977 cm^{-1} dalga boyunda meydana gelen pik (CH_3) bağından kaynaklanmaktadır. Sentezlenen PHBV nanokompozit numunede 2979.88 cm^{-1} dalga boyunda pik görülmüştür. Bu karakteristik pik (CH_3) simetrik olmayan gerilmesinin varlığını göstermektedir.

PHBV polimerinin FT–IR spektrumunda görülen pik noktalarına karşılık gelen dalga boyları, PHBV polimeri için literatürde verilen değerlerle karşılaştırmalı olarak Tablo 5.9'de verilmiştir (İlhan, 2015).

Tablo 5.9 PHBV polimeri FT–IR pikleri ve kimyasal gruplar

Kimyasal Grup	**Titreşim Türü**	**FT-IR Piki (cm^{-1}) Literatür – PHBV**	**FT-IR Piki (cm^{-1}) Analiz – PHBV**
CH_3	Asimetrik Gerilme	2977	2979.88
CH_2	Asimetrik Gerilme	2935	2932.97
C=O	Gerilme	1720–1725	1723.36
CH_2	Gerilme	1453	1452.21
CH_3	Gerilme	1381	1378.78
CH_2	Gerilme	1281	1275.08
C-O-C	Antisimetrik	1050–1160	1131.99
C-O	Simetrik Gerilme	1058	1048.36
C-C	Gerilme	979	972.90
C-O-C	Simetrik Gerilme	800–975	899.47

5.4 Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TGA-DTA) Sonuçları

Basınçlı kalıplama prosesi, enjeksiyon prosesi ve ekstrüzyon prosesi PHBV nanokompozitlerini sentezlemek için kullanılan başlıca yöntemler arasında yer almaktadır. Bu tez çalışması sırasında nanokompozit numunelerin sentezlenmesi için ekstrüzyon (eriyik harmanlama) prosesi kullanılmıştır. Nano dolgu malzemesi kullanımının PHBV polimerinin termal bozunma sıcaklığına etkisi incelenmiştir. TGA – DTA analizi yapılarak PHBV polimerine nano dolgu malzemesi ilave edilmesinin polimerin termal bozunması üzerindeki etkisi incelenmiştir.

5.4.1 TGA sonuçları

Nano dolgu malzemesi HAP ve sHAP kristalleri kullanımının PHBV polimerinin termal bozunması üzerindeki etkisini incelemek için üretilen nanokompozitlere TGA analizi yapılmıştır. TGA analizi nanokompozitlere 20 °C – 800 °C sıcaklık aralığında nitrojen gazı varlığında yapılmıştır. Analiz sırasında numunelerdeki ilk yüzde ağırlık kaybının (T_i) ve maksimum ağırlık kaybının (T_{max}) görüldüğü sıcaklık değerleri kaydedilmiştir.

PHBV polimerinde ve üretilen nanokompozit numunelerde ilk yüzde ağırlık kaybının yaşandığı T_i, %10 ağırlık kaybının yaşandığı T_{10}, %50 ağrılık kaybının yaşandığı T_{50} ve en fazla ağırlık kaybının yaşandığı T_{max} değerlerine karşılık gelen sıcaklık (°C) verileri Tablo 5.10'da yer almaktadır.

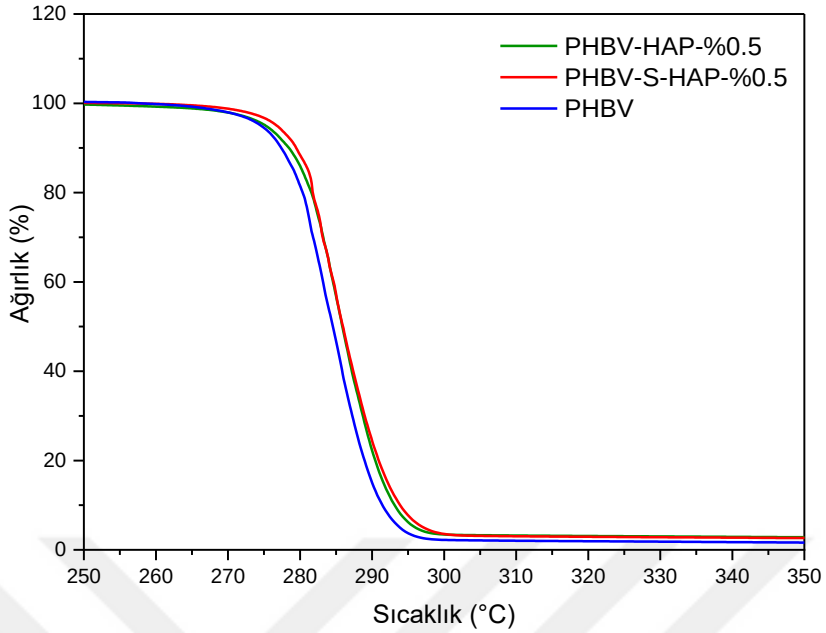
Tablo 5.10 Nanokompozitlerin ağırlık kayıplarına karşılık gelen sıcaklıklar

Numuneler	**T_i**	**T_{10}**	**T_{50}**	**T_{max}**
PHBV	266.45	277.29	284.43	296.31
PHBV–HAP–%0.5	272.42	278.35	285.81	297.73
PHBV–HAP–%2	273.43	278.58	285.25	298.09
PHBV–HAP–%3	269.99	278.11	285.05	297.02
PHBV–S–HAP–%0.5	273.89	279.39	285.89	298.71
PHBV–S–HAP–%2	274.40	278.80	286.67	298.45
PHBV–S–HAP–%3	270.33	277.90	286.18	298.87

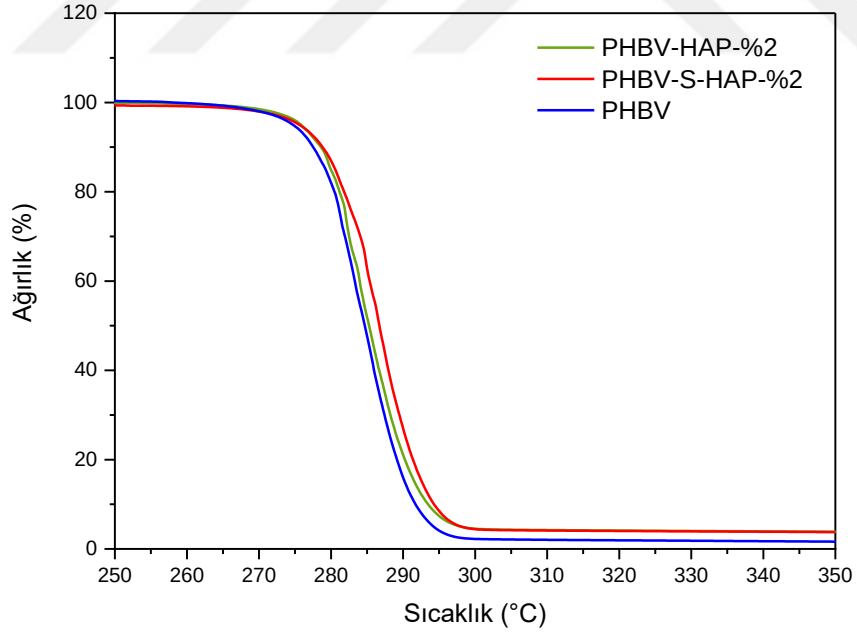
PHBV polimerine kıyasla nano dolgu malzemesi HAP kristalleri ve sHAP kristallerinin ilave edilmesiyle üretilen nanokompozit numunelerin başlangıçta ilk yüzde ağırlık kaybının (T_i) yaşandığı sıcaklık değerlerinin tüm numunelerde arttığı görülmektedir.

İlk ağırlık kaybının (T_i) yaşandığı sıcaklık değeri bir referans noktası olarak alındığında, PHBV polimerinin başlangıçta ilk bozunma sıcaklığının (T_i) 266.45 °C olduğu görülmektedir. Üretilen nanokompozit numunelerin T_i sıcaklıkları şu şekildedir; PHBV–HAP–%0.5 numunesinin 272.42 °C, PHBV–HAP–%2 nanokompozit numunesinin 273.43 °C, PHBV–HAP–%3 numunesinin 269.99 °C, PHBV–S–HAP–%0.5 numunesinin 273.89 °C, PHBV–S–HAP–%2 numunesinin 274.40 °C ve PHBV–S–HAP–%3 numunesinin 270.33 °C'dir. İlk ağırlık kaybının yaşandığı sıcaklık değerinin en yüksek olduğu nanokompozit numunenin %2 (ağ) silan yüzey modifikasyonu yapılan PHBV–S–HAP–%2 nanokompozit numune olduğu görülmektedir. PHBV polimerine kıyasla nanokompozit numunelerin T_{10}, T_{50} ve T_{max} değerlerinde belirgin bir fark olmadığı görülmektedir.

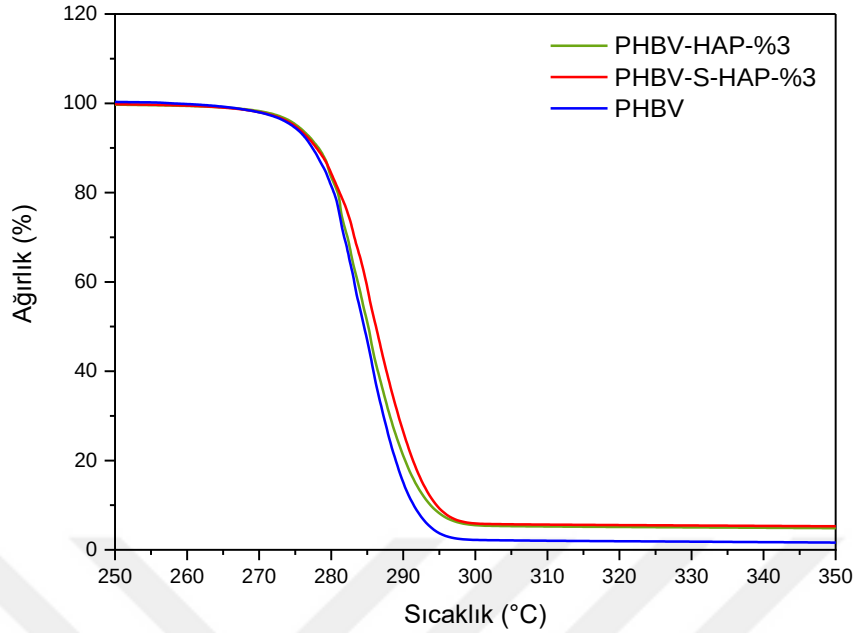
Farklı miktarda HAP kristtalleri ve sHAP kristallerinin ilavesiyle üretilen nanokompozit numunelerin sıcaklığa (°C) karşı ağırlık kayıplarını (%) gösteren TGA diyagramları Şekil 5.16, 5.17 ve 5.18'de yer almaktadır.



Şekil 5.16 PHBV ve %0.5 (ağ) numunelerin TGA diyagramı



Şekil 5.17 PHBV ve %2 (ağ) numunelerin TGA diyagramı



Şekil 5.18 PHBV ve %3 (ağ) numunelerin TGA diyagramı

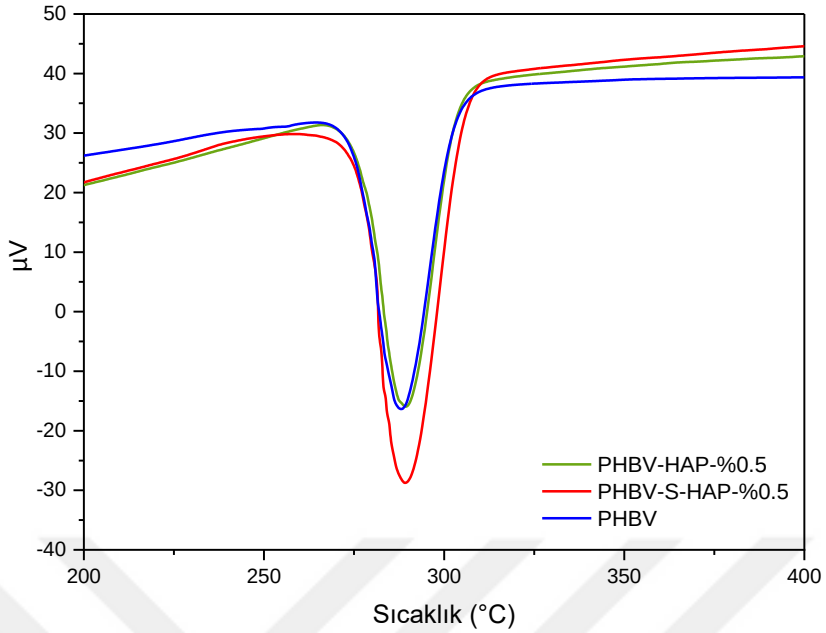
TGA analiz sonuçları incelendiğinde silan ile yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristalleriyle üretilen nanokompozit numunelerin, silan ile yüzey modifikasyonu yapılmayan HAP kristalleriyle üretilen nanokompozit numunelere kıyasla ilk yüzde ağırlık kayıplarının yaşandığı T_i sıcaklık değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir.

Nanokompozit numunelerde ilk yüzde ağırlık kayıplarının yaşandığı T_i değerinin tüm numunelerde arttığı görülürken, PHBV polimerine nano dolgu malzemesi ilave edilmesinin T_{10}, T_{50} ve T_{max} değerlerinde belirgin bir farka neden olmadığı görülmektedir.

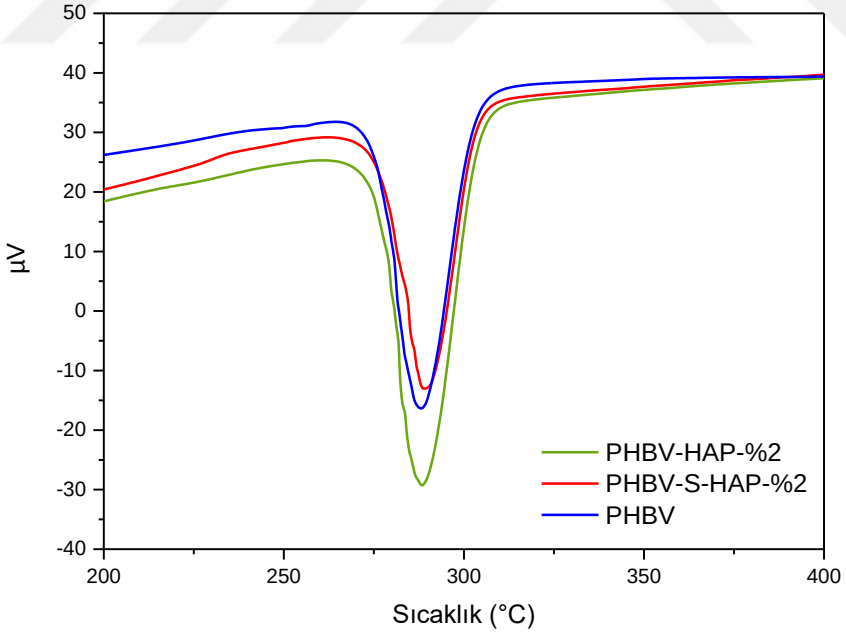
5.4.2 DTA sonuçları

Diferansiyel termal analiz (TGA) belirli bir sıcaklık aralığında, referans değer ve nanokompozit numune arasındaki sıcaklık farkını ölçülmektedir. DTA analizinde nanokompozit numunelerin pik değerleri incelenmiştir.

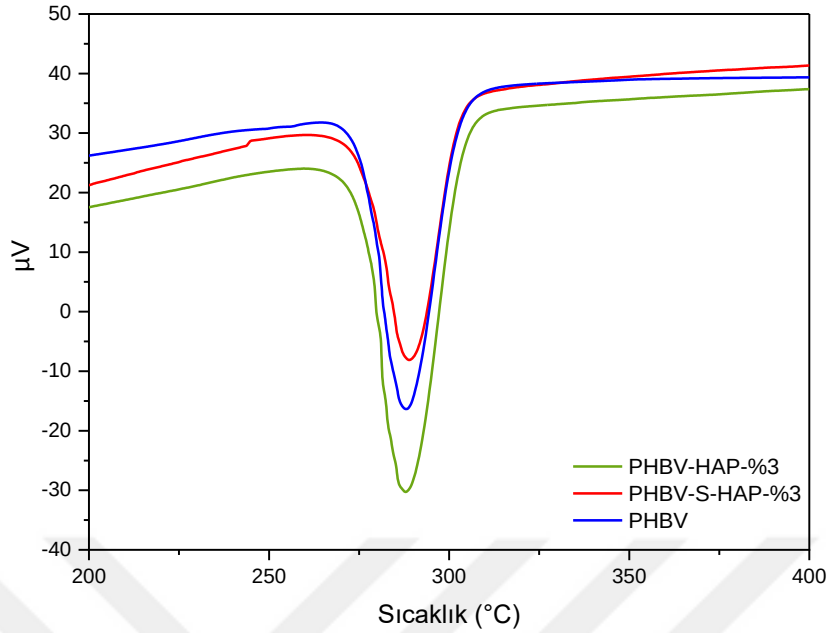
PHBV polimerine farklı miktarlarda HAP ve sHAP kristallerinin ilave edilmesiyle üretilen nanokompozit numunelerin DTA diyagramları Şekil 5.19, 5.20 ve 5.21'de yer almaktadır.



Şekil 5.19 PHBV ve %0.5 (ağ) numunelerin DTA diyagramı



Şekil 5.20 PHBV ve %2 (ağ) numunelerin DTA diyagramı



Şekil 5.21 PHBV ve %3 (ağ) numunelerin DTA diyagramı

PHBV polimeri ve üretilen nanokompozit numunelerin yukarıda verilen DTA diyagramlarında görülen pik noktaları Tablo 5.11'de yer almaktadır.

Tablo 5.11 DTA pik değerler

Numuneler	**mV**	**DTA_{pik} (°C)**
PHBV	-16.36	288.06
PHBV–HAP–%0.5	-15.94	289.44
PHBV–HAP–%2	-29.26	288.41
PHBV–HAP–%3	-30.26	288.08
PHBV–S–HAP–%0.5	-28.75	289.17
PHBV–S–HAP–%2	-13.04	288.87
PHBV–S–HAP–%3	-8.11	288.91

DTA analiz sonucunda elde edilen verilere göre Şekil 5.19, 5.20 ve 5.21'de ki DTA diyagramları incelendiğinde, nano dolgu malzemesi ilave edilmesi PHBV polimerinin DTApik noktasında belirgin değişikliğe neden olmadığı görülmektedir.

5.5 Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Sonuçları

Dinamik mekanik analiz (DMA) PHBV biyopolimerine nano dolgu malzemesi (HAP ve sHAP kristallerinin) takviye edilmesiyle üretilen nanokompozit numunelerin, nano dolgu malzemesi takviyesiyle termomekanik özelliklerinde meydana gelen değişimleri incelenmek için yapılmıştır. Sentezlenen numunelerin DMA analizleri, analiz cihazının 1 Hz sabit frekansta, 5 °C/dk rampa hızıyla, (-30) °C – 150 °C sıcaklık aralığında ısıtılarak film uzatma modunda çalıştırılmasıyla yapılmıştır (İlhan, 2015).

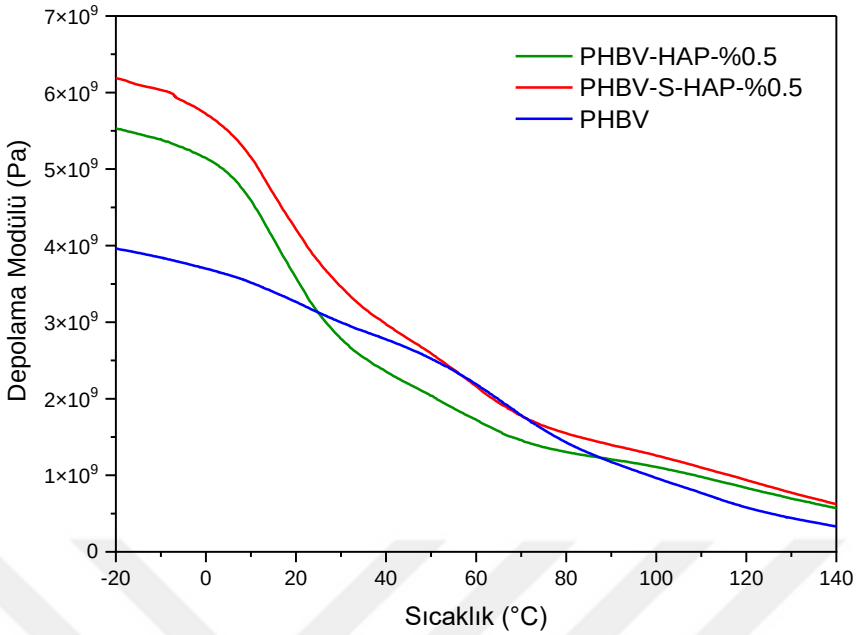
Yapılan analiz sonucunda her bir nanokompozit numunenin depolama modülü (E'), kayıp modülü (loss modulus) (E'') ve Tan Delta (tan δ=E''/E') değerleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür.

Depolama modülü (E') ve kayıp modülü (loss modulus) (E'') değerleri, belli bir sıcaklık aralığında PHBV biyopolimerinin viskoz ve elastik yapısını analiz etmemizi sağlayan parametrelerdir.

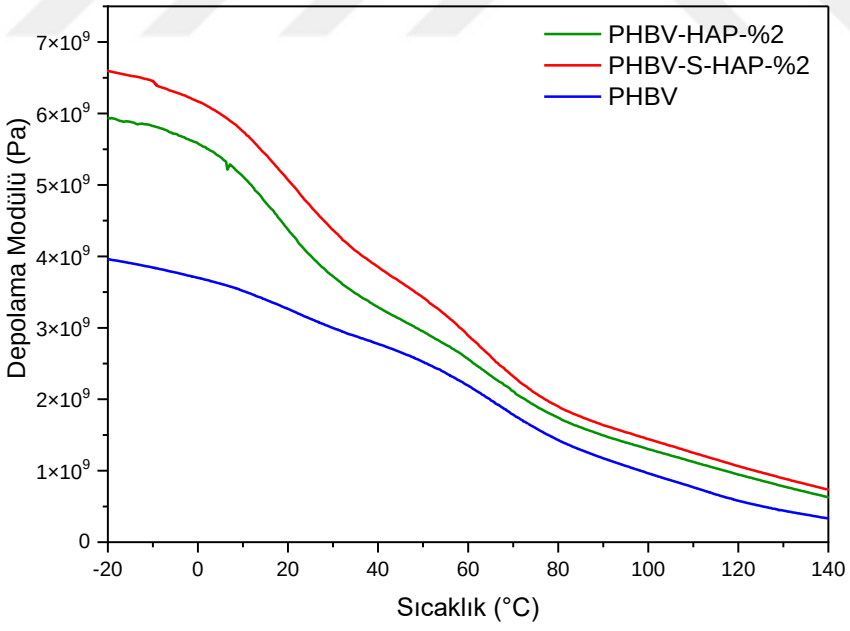
Depolama modülü (E') polimerlerin gerilme modülü, Young – Modülü ile ilişkilidir ve bu ilişki yükleme döngüsü esnasında depolanan enerji ile doğru orantılı olarak değişmektedir (Kırboğa & Öner, 2020). Depolama modülü (E') polimerlerin esnekliğinin bir göstergesidir ve elastik deformasyonun bir ölçüsüdür. Polimerin deformasyon direncine verdiği elastik davranış hakkında bilgi vermektedir.

Farklı yüzdelerde nano dolgu malzemesi ile üretilen nanokompozit numunelere DMA analizi yapılarak, nano dolgu malzemelerinin depolama modülü (E') parametresine etkisi incelenmiştir.

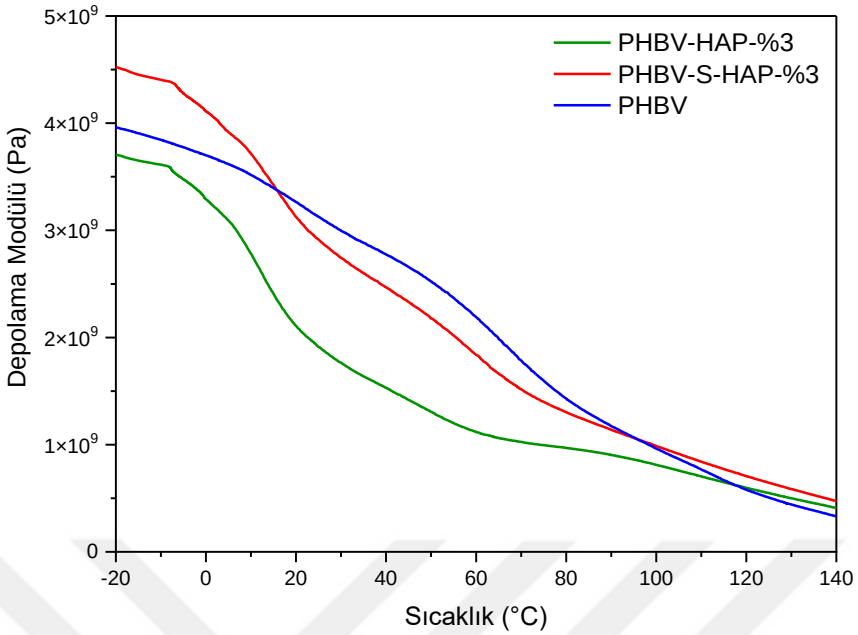
Nano dolgu malzemesi %0.5 (ağ), %2 (ağ) ve %3 (ağ) HAP ve sHAP içeren nanokompozit numunelerin sıcaklığa (°C) karşı depolama modülü (Pa) değerlerinin, PHBV biyopolimerinin depolama modülü ile karşılaştırılarak çizilmesiyle elde edilen depolama modülü diyagramları Şekil 5.22, Şekil 5.23 ve Şekil 5.24'de yer almaktadır.



Şekil 5.22 PHBV ve %0.5 (ağ) numunelerin depolama modülü (E') diyagramı



Şekil 5.23 PHBV ve %2 (ağ) numunelerin depolama modülü (E') diyagramı



Şekil 5.24 PHBV ve %3 (ağ) numunelerin depolama modülü (E') diyagramı

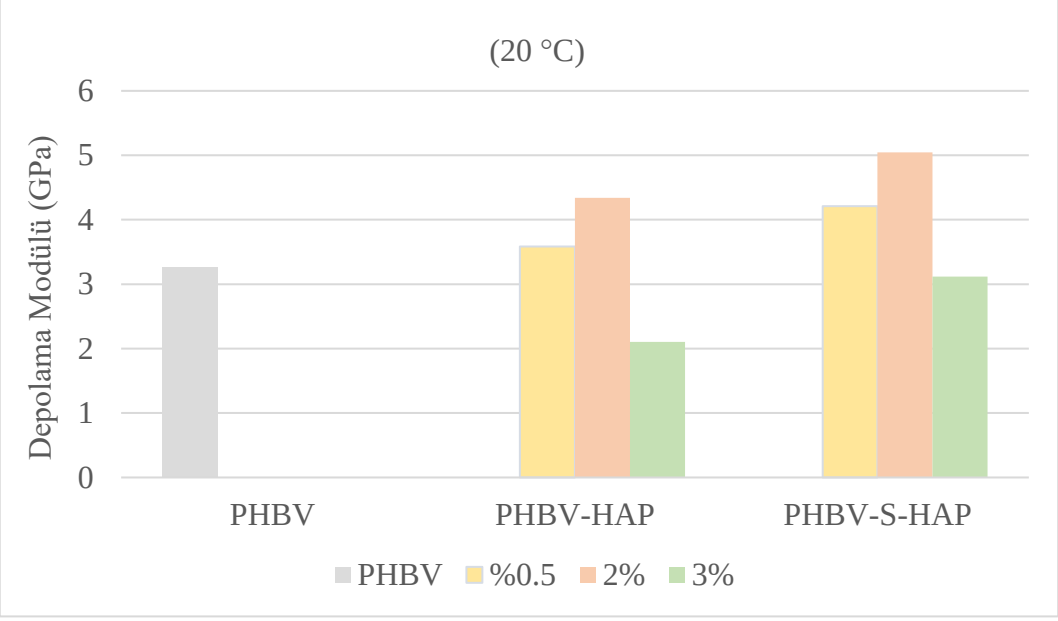
PHBV polimeri ve nanokompozit numunelerin depolama modülü diyagramları incelendiğinde PHBV polimeri ve üretilen nanokompozit numunelerde sıcaklık arttıkça depolama modülü (E') değerlerinin azaldığı görülmektedir. Artan sıcaklık polimer matriste yumuşamaya neden olmaktadır. Polimer matris fazda meydana gelen yumuşamaya bağlı olarak polimer zincirlerinde gevşeme meydana gelmektedir. Polimerin sertliğinin bir ölçüsü olan depolama modülü değeri, bu gevşemeden etkilendiği için artan sıcaklığa bağlı olarak azalmaktadır.

PHBV polimeri ve farklı miktarlarda HAP ve sHAP kristalleri içeren nanokompozit numunelerin (-20) °C, 20 °C, 37 °C, 60 °C, 80 °C, 100 °C ve 120 °C sıcaklıklardaki depolama modülü (E') (GPa) değerleri Tablo 5.12'de yer almaktadır.

Tablo 5.12 Depolama modülü (GPa) değerleri

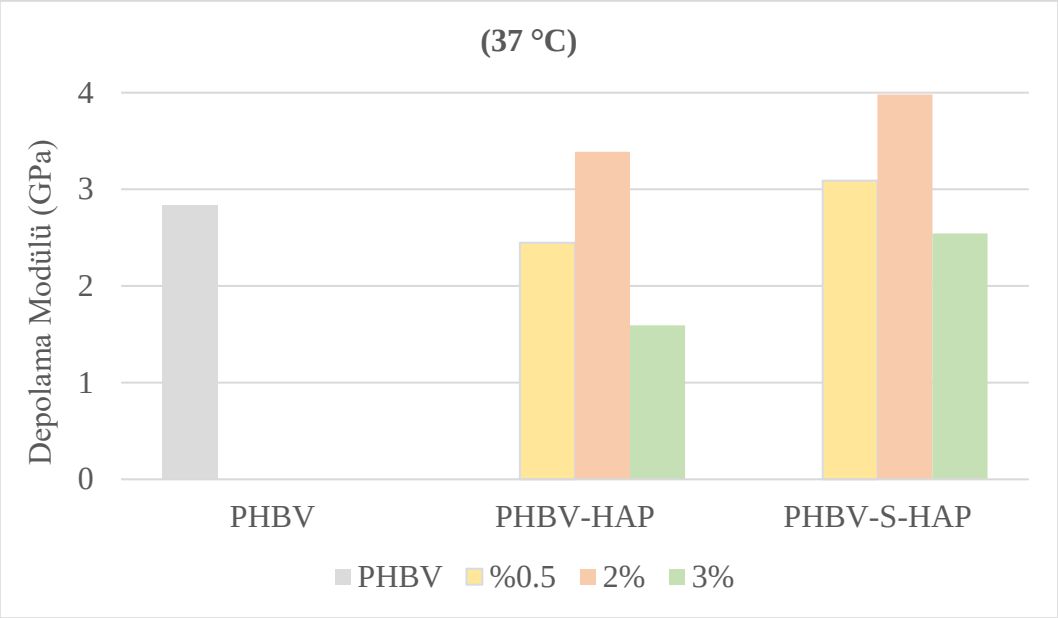
Depolama Modülü (E') (GPa)							
Numuneler	**-20 °C**	**20 °C**	**37 °C**	**60 °C**	**80 °C**	**100 °C**	**120 °C**
PHBV	3.96	3.27	2.84	2.19	1.43	0.96	0.58
PHBV–HAP–%0.5	5.53	3.58	2.45	1.71	1.30	1.11	0.84
PHBV–HAP–%2	4.37	4.34	3.39	2.56	1.74	1.30	0.95
PHBV–HAP–%3	3.71	2.10	1.59	1.12	0.97	0.81	0.60
PHBV–S–HAP–%0.5	6.19	4.21	3.09	2.15	1.55	1.25	0.94
PHBV–S–HAP–%2	6.61	5.05	3.98	2.87	1.90	1.44	1.07
PHBV–S–HAP–%3	4.52	3.12	2.54	1.84	1.30	0.99	0.71

PHBV biyopolimeri ve nanokompozit numunelerin 20 °C sıcaklıktaki depolama modülü değerleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.25'te yer alan grafikte gösterilmektedir.



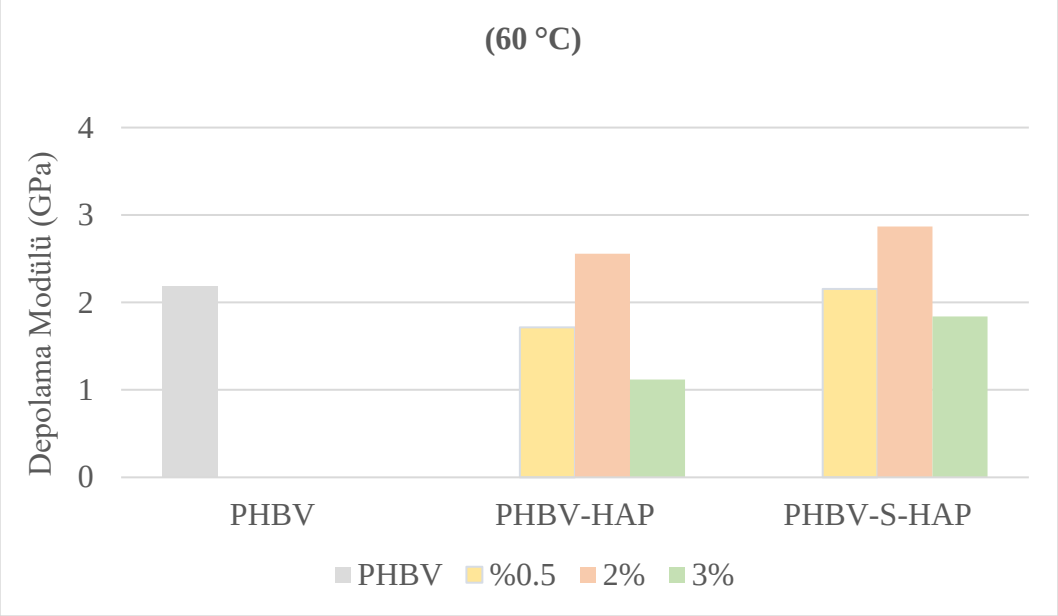
Şekil 5.25 Numunelerin 20 °C sıcaklıktaki depolama modülü değerleri

PHBV polimeri ve nanokompozit numunelerin 37 °C sıcaklıktaki depolama modülü değerleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.26'da yer alan grafikte gösterilmektedir.



Şekil 5.26 Numunelerin 37 °C sıcaklıktaki depolama modülü değerleri

PHBV polimeri ve nanokompozit numunelerinin 60 °C sıcaklıktaki depolama modülü değerleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.27'de yer alan grafikte gösterilmektedir.



Şekil 5.27 Numunelerin 60 °C sıcaklıktaki depolama modülü değerleri

Yapılan DMA analizi sonucunda üretilen nanokompozit numunelerin tamamında sıcaklık arttıkça depolama modülü (E') değerinin azaldığı gözlenmiştir. Nanokompozit numunelerde artan sıcaklığa bağlı olarak polimer matris fazda yumuşama meydana gelmektedir. Polimer matris fazda meydana gelen yumuşama polimer zincirlerinin daha esnek bir form kazanmasından kaynaklanmaktadır.

PHBV polimerine HAP ve sHAP kristallerinin eklenmesiyle üretilen nanokompozit numunelerin kauçuksu ve camsı geçiş bölgelerinde depolama modülü (E') değeri PHBV polimerine kıyasla önemli ölçüde artmıştır. Üretilen nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerinin altında ve üstünde kuvvetlendiği görülmektedir. HAP ve sHAP kristallenin katkısıyla üretilen nanokompozit numunelerin depolama modülü değerlerinin artması, kompozitin polimer matrisi ve nano dolgu malzemeleri arasındaki stres transferinin kuvvetli olmasından kaynaklanmaktadır.

Üretilen nanokompozit numunelerin depolama modülü değerleri PHBV polimeri ile karşılaştırılmıştır. Üretilen nanokompozitlerin PHBV polimerinin depolama modülü (E') değerlerine kıyasla en çok artışın %2 (ağ) silan yüzey modifikasyonu yapılmayan HAP kristalleri ve %2 (ağ) silan yüzey modifikasyonu yapılan sHAP içeren nanokompozit numunelerde meydana geldiği görülmüştür. Üretilen nanokompozitlerin PHBV polimerine kıyasla daha yüksek depolama modülüne (E') sahip olmaları HAP ve sHAP kristallerinin varlığında polimer zincir hareketliliğinin azalmasından kaynaklanmaktadır.

Yapılan analiz sonuçlarına göre 37 °C sıcaklıkta %2 (ağ) HAP kristali içeren PHBV–HAP–%2 nanokompozit numunenin depolama modülü değerinin PHBV polimerine kıyasla %19.35 arttığı görülmüştür. Aynı sıcaklık değerinde %2 sHAP kristali içeren PHBV–S–HAP–%2 nanokompozit numunenin depolama modülü değerinin ise PHBV polimerine kıyasla %40.11 arttığı görülmüştür.

PHBV polimerine nano dolgu malzemesi eklenmesiyle üretilen nanokompozit numunelerin depolama modülü değerlerinde PHBV polimerine kıyasla artış veya azalış olduğu görülmüştür. PHBV polimerine kıyasla depolama modülü değerlerinin ne kadar arttığı veya azaldığı Tablo 5.13'te gösterilmektedir.

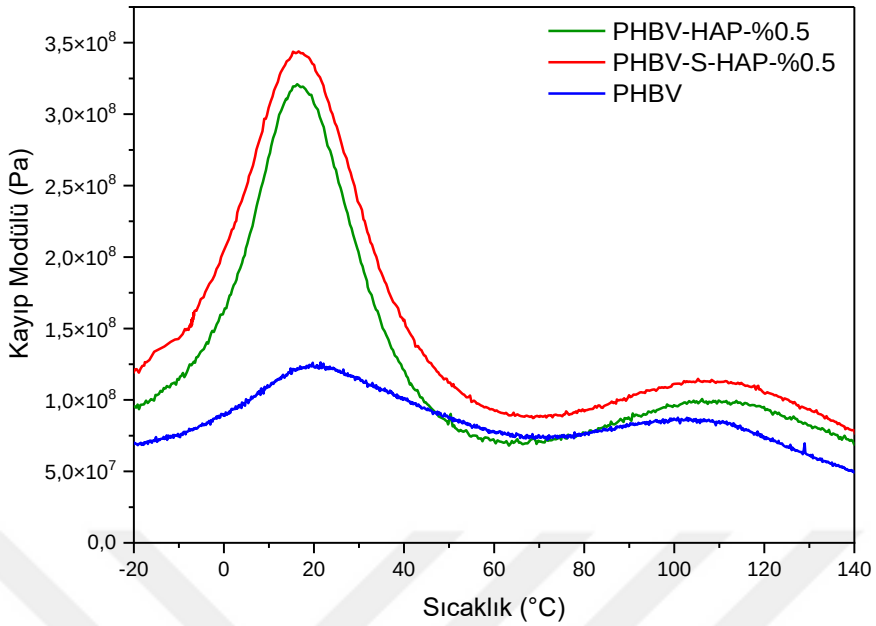
Tablo 5.13 Nanokompozitlerin depolama modülü değerlerindeki değişim

PHBV Polimerine Kıyasla Depolama Modülünde % Değişim							
Numuneler	**-20°C**	**20°C**	**37°C**	**60°C**	**80°C**	**100°C**	**120°C**
PHBV–HAP–%0.5	39.67	9.69	-13.76	-21.63	-8.88	15.35	44.46
PHBV–HAP–%2	10.33	32.81	19.35	16.90	21.72	35.75	63.38
PHBV–HAP–%3	-6.38	-35.61	-43.88	-48.92	-32.13	-15.49	3.15
PHBV–S–HAP–%0.5	56.35	28.95	8.74	-1.53	8.24	30.75	61.89
PHBV–S–HAP–%2	66.90	54.51	40.11	31.17	32.91	49.98	84.02
PHBV–S–HAP–%3	14.20	-4.58	-10.41	-15.92	-8.88	2.94	21.86

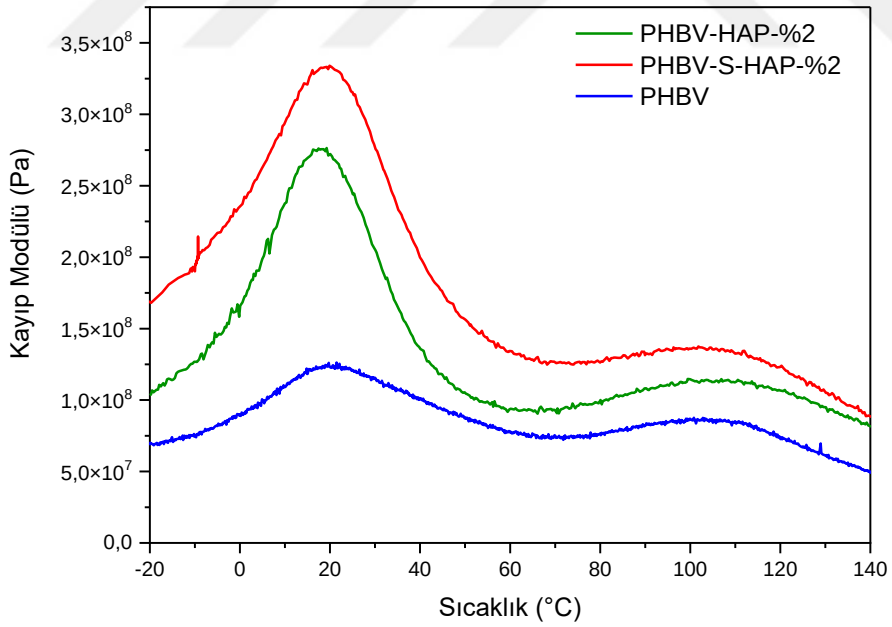
PHBV polimerine kıyasla nanokompozit numunelerin depolama modülü (E') değerlerindeki değişim incelendiğinde en yüksek artışın 120 °C sıcaklıkta meydana geldiği görülmektedir. Depolama modülü değerlerindeki en yüksek artış oranları PHBV–S–HAP–%2 nanokompozit numunesinde %84.02, PHBV–HAP–%2 nanokompozit numunesinde %63.38 ve PHBV–S–HAP–%0.5 numunesinde %61.89 olduğu görülmektedir.

PHBV polimerine kıyasla nanokompozit numunelerin depolama modülü (E') değerlerindeki artışın polimere ilave edilen nano dolgu malzemelerinin varlığına bağlı olarak polimer matrisin hareketliliğinde azalma meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır.

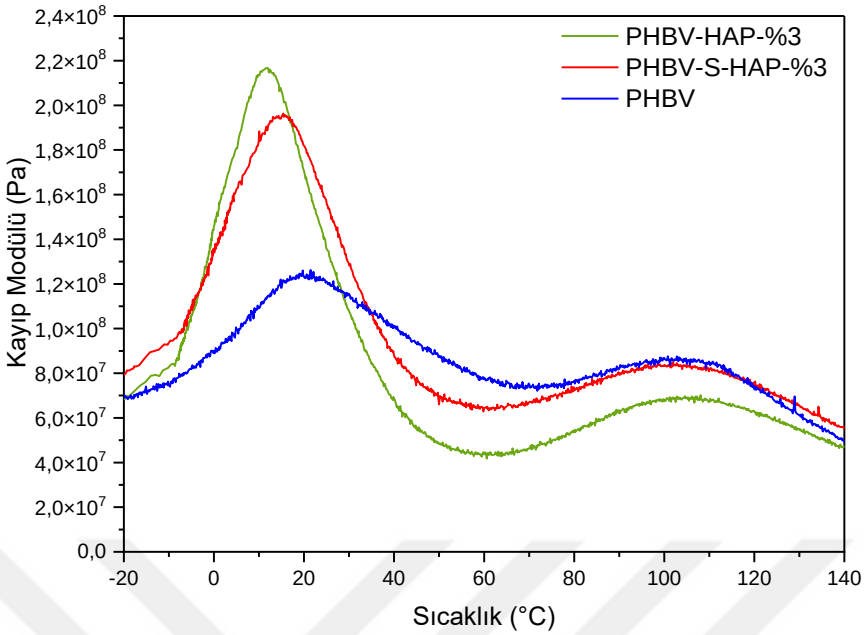
Nano dolgu malzemesi %0.5 (ağ), %2 (ağ) ve %3 (ağ) HAP ve sHAP içeren nanokompozit numunelerin sıcaklığa (°C) karşı kayıp modülü (E") (Pa) verilerinin PHBV polimerinin kayıp modülü ile karşılaştırılarak çizilmesiyle elde edilen kayıp modülü diyagramları Şekil 5.28, Şekil 5.29 ve Şekil 5.30'da yer almaktadır.



Şekil 5.28 PHBV ve %0.5 (ağ) numunelerin depolama kayıp modülü diyagramı



Şekil 5.29 PHBV ve %2 (ağ) numunelerin depolama kayıp modülü diyagramı



Şekil 5.30 PHBV ve %3 (ağ) numunelerin depolama kayıp modülü diyagramı

Şekil 5.28, Şekil 5.29 ve Şekil 5.30'da yer alan kayıp modül diyagramlarında görülen tepe noktalarına karşılık gelen değerler Tablo 5.14'te yer almaktadır.

Tablo 5.14 Numunelerin kayıp modül tepe noktaları

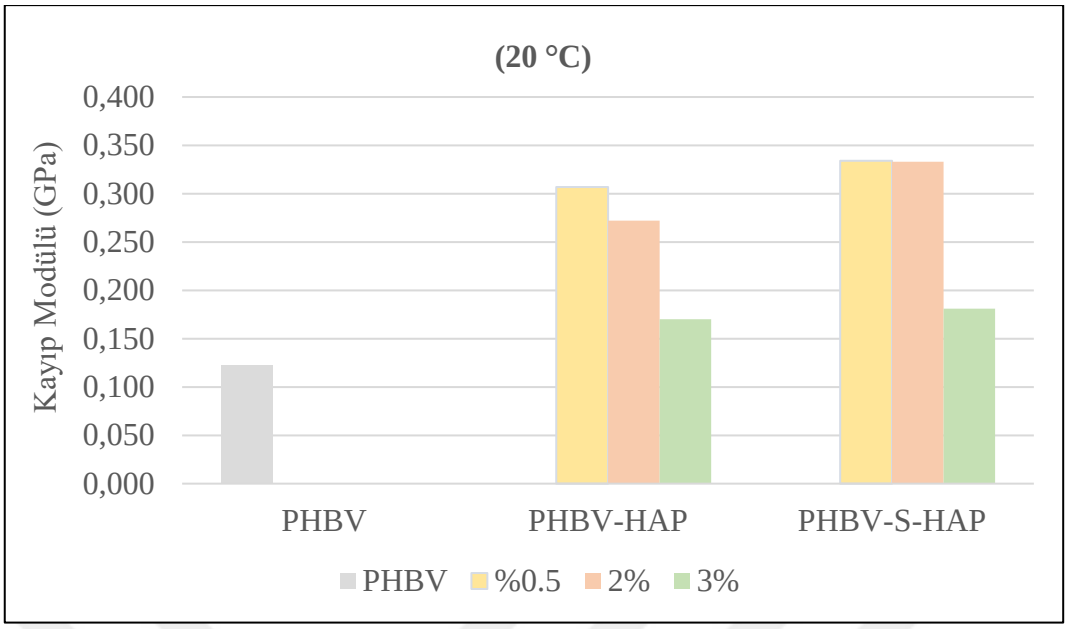
Numuneler	**Sıcaklık (°C)**	**Kayıp Modülü (GPa)**
PHBV	21.5	0.126
PHBV–HAP–%0.5	16.3	0.321
PHBV–HAP–%2	19.3	0.276
PHBV–HAP–%3	12.0	0.217
PHBV–S–HAP–%0.5	16.6	0.344
PHBV–S–HAP–%2	19.9	0.334
PHBV–S–HAP–%3	15.4	0.196

PHBV biyopolimeri ve farklı miktarlarda HAP ve sHAP nano kristalleri içeren nanokompozit numunelerin (-20) °C, 20 °C, 37 °C, 60 °C, 80 °C, 100 °C ve 120 °C sıcaklıklardaki kayıp modülü (E") (GPa) değerleri Tablo 5.15'te yer almaktadır.

Tablo 5.15 Kayıp modül (GPa) değerleri

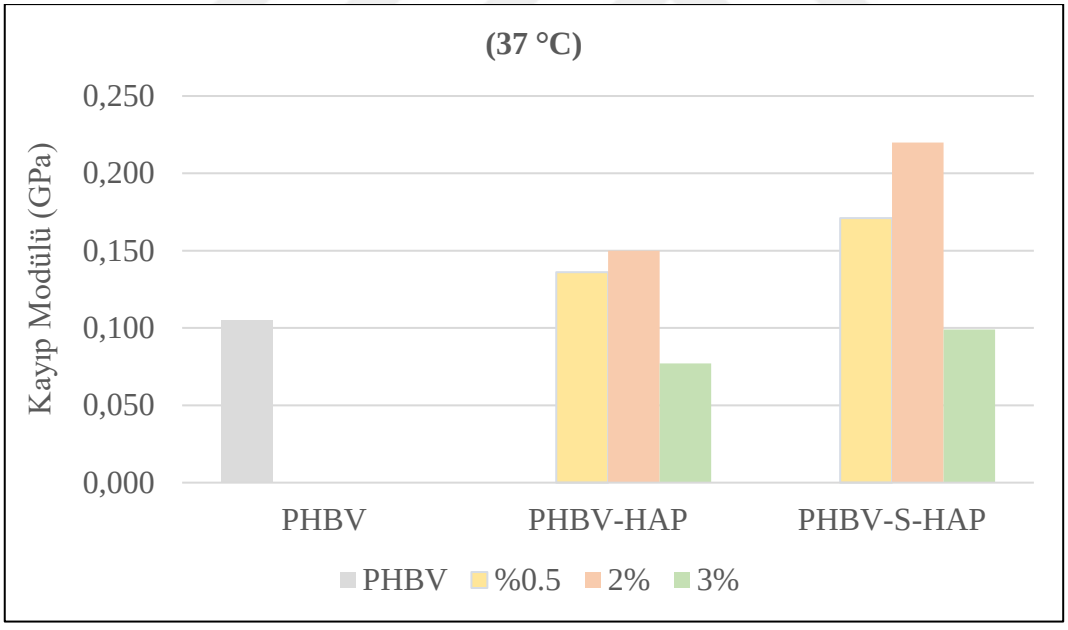
Kayıp Modül (E'') (GPa)							
Numuneler	**-20 °C**	**20 °C**	**37 °C**	**60 °C**	**80 °C**	**100 °C**	**120 °C**
PHBV	0.069	0.123	0.105	0.078	0.077	0.086	0.073
PHBV–HAP–%0.5	0.095	0.307	0.136	0.070	0.077	0.096	0.095
PHBV–HAP–%2	0.103	0.272	0.150	0.094	0.100	0.115	0.107
PHBV–HAP–%3	0.068	0.170	0.077	0.044	0.054	0.068	0.064
PHBV–S–HAP–%0.5	0.119	0.334	0.171	0.092	0.092	0.111	0.104
PHBV–S–HAP–%2	0.0170	0.333	0.220	0.134	0.126	0.136	0.123
PHBV–S–HAP–%3	0.079	0.181	0.099	0.064	0.072	0.084	0.075

PHBV biyopolimeri ve nanokompozit numunelerin 20 °C sıcaklıktaki kayıp modül değerleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.31'de yer alan grafikte gösterilmektedir.



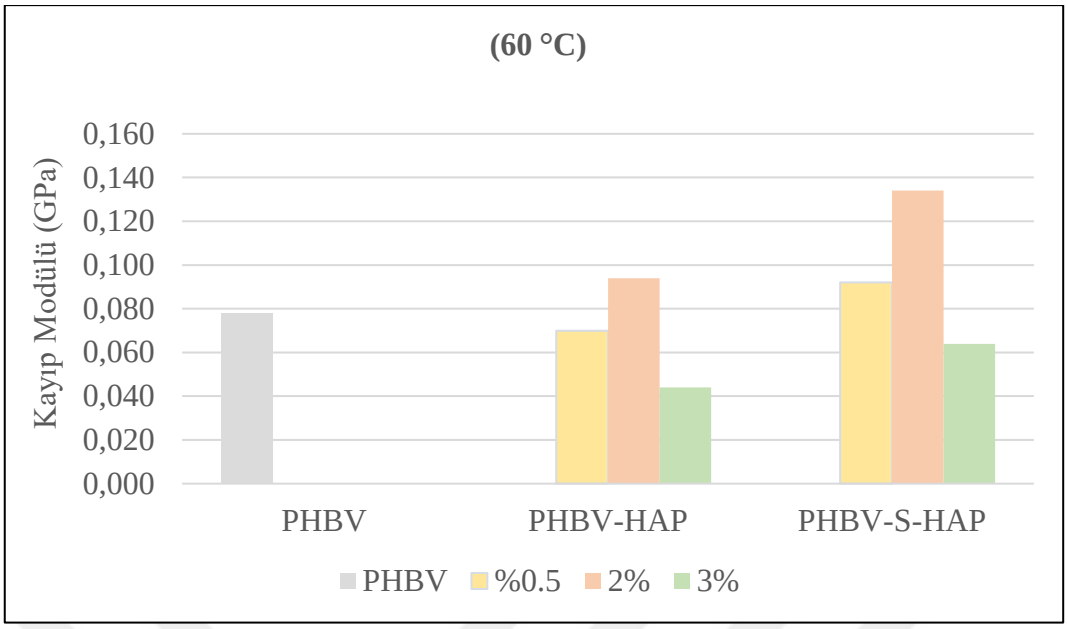
Şekil 5.31 Numunelerin 20 °C sıcaklıktaki kayıp modül değerleri

PHBV polimeri ve nanokompozit numunelerinin 37 °C sıcaklıktaki kayıp modül değerleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.32'de yer alan grafikte gösterilmektedir.



Şekil 5.32 Numunelerin 37 °C sıcaklıktaki kayıp modül değerleri

PHBV polimeri ve nanokompozit numunelerin 60 °C sıcaklıktaki kayıp modülü değerleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.33'te yer alan grafikte gösterilmektedir.



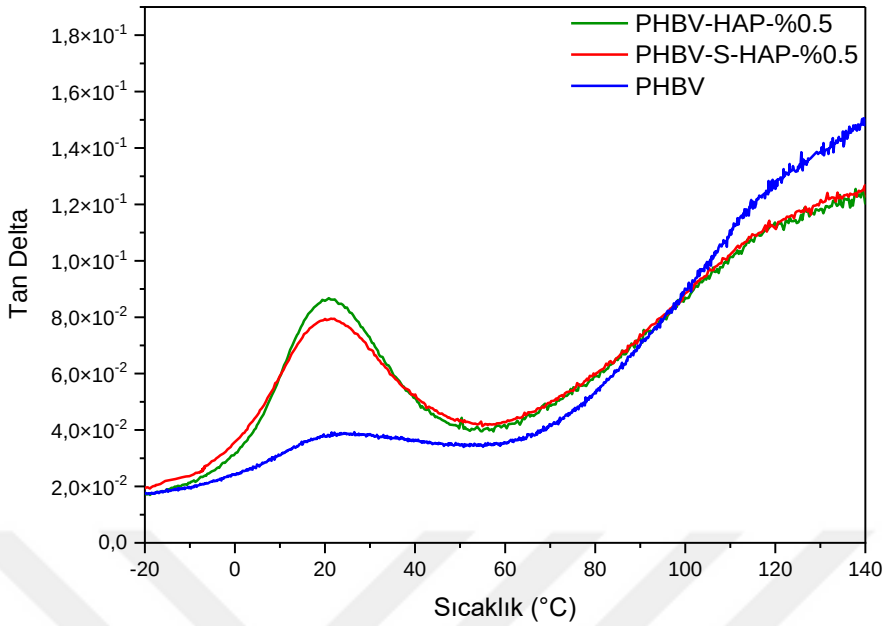
Şekil 5.33 Numunelerin 60 °C sıcaklıktaki kayıp modül değerleri

Üretilen nanokompozit numunelerin kayıp modülü değerleri PHBV polimeri ile karşılaştırılmıştır. Üretilen nanokompozit numunelerin 37 °C sıcaklıktaki kayıp modül değerinin (E") PHBV polimerinin değerine kıyasla en çok artışın %2 (ağ) silan yüzey modifikasyonu yapılan sHAP içeren PHBV–S–HAP–%2 nanokompozit numunede meydana geldiği görülmüştür.

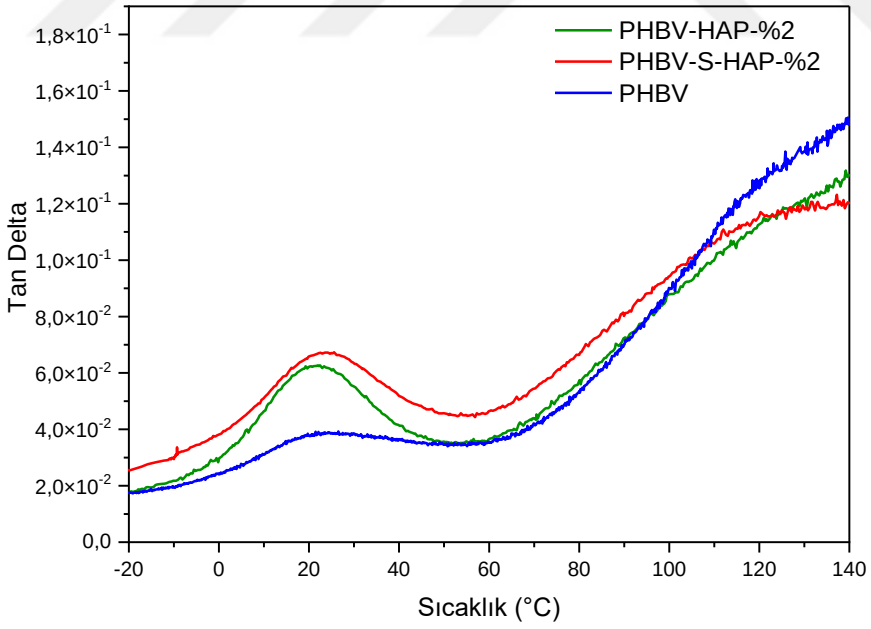
Yapılan analiz sonuçlarına göre 37 °C sıcaklıkta %2 (ağ) HAP kristali içeren PHBV–HAP–%2 nanokompozit numunenin kayıp modül değerinin PHBV polimerine kıyasla %42.86 arttığı görülmüştür. Aynı sıcaklık değerinde %2 sHAP kristali içeren PHBV–S–HAP–%2 nanokompozit numunenin kayıp modül değerinin ise PHBV polimerine kıyasla %109.52 arttığı görülmüştür.

Kayıp modülün (E") depolama modüle (E') oranını ifade eden, enerji dağılımın bir ölçüsü olan tan delta (tan δ=E"/E') parametresi polimerin elastik ve viskoz davranışının bir ölçüsüdür. Tan delta grafiğinin tepe pik noktası nanokompozitin camsı geçiş sıcaklığını (T_g) göstermektedir. Nanokompozit numunelerin içerdiği HAP ve sHAP kristali miktarının camsı geçiş sıcaklığına olan etkisini incelemek için tan delta grafikleri çizilerek pik noktaları karşılaştırılmıştır.

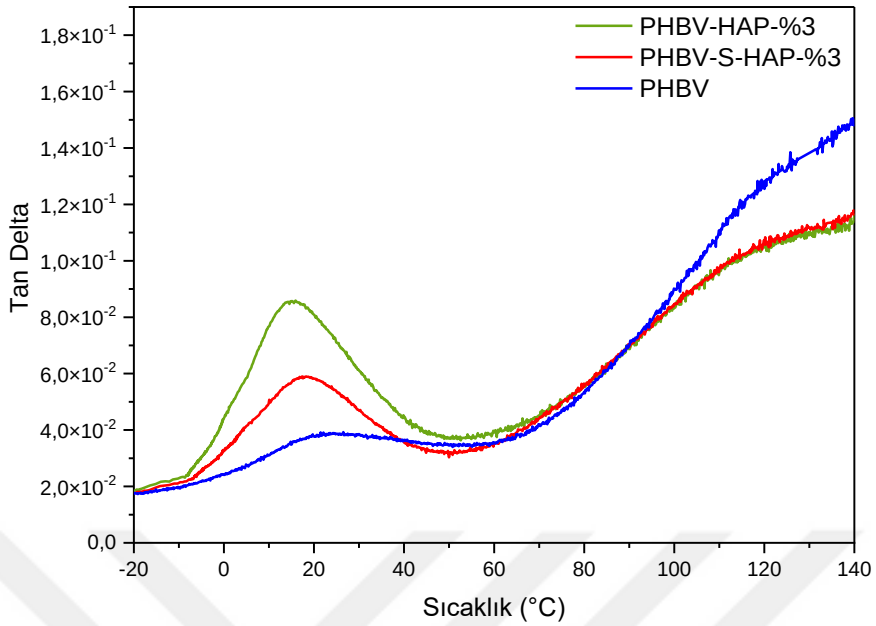
Nano dolgu malzemesi %0.5 (ağ), %2 (ağ) ve %3 (ağ) HAP ve sHAP içeren nanokompozitlerin sıcaklığa (°C) karşı tan delta değerlerinin PHBV polimerinin tan delta değerleri ile karşılaştırılarak çizilmesiyle elde edilen Tan Delta diyagramları sırasıyla Şekil 5.34, Şekil 5.35 ve Şekil 5.36'da yer almaktadır.



Şekil 5.34 PHBV ve %0.5 (ağ) numunelerin Tan Delta (δ = E''/E') diyagramı



Şekil 5.35 PHBV ve %2 (ağ) numunelerin Tan Delta (δ = E''/E') diyagramı



Şekil 5.36 PHBV ve %3 (ağ) numunelerin Tan Delta (δ = E''/E') diyagramı

PHBV polimerinin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 22.1 °C olarak okunmuştur. Nano dolgu malzemesi %2 (ağ) HAP içeren PHBV–HAP–%2 nanokompozit numunenin camsı geçiş sıcaklığı 21.6 °C ve %2 (ağ) sHAP içeren PHBV–S–HAP–%2 nanokompozit numunenin camsı geçiş sıcaklığı ise 22.1 °C olarak okunmuştur. Farklı miktarda HAP ve sHAP kristalleri içeren nanokompozit numunelerin içerdiği nano dolgu malzemesi miktarı arttıkça camsı geçiş sıcaklığı değerinde belirgin bir değişiklik olmadığı görülmektedir.

PHBV polimeri ve nanokompozit numunelerin camsı geçiş sıcaklıkları grafikler üzerinde karşılaştırıldığında nano dolgu malzemesi ilave edilmesinin biyopolimerin camsı geçiş sıcaklığı üzerinde belirgin bir değişikliğe neden olmadığı görülmektedir. Üretilen nanokompozit numunelerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) Tablo 5.16'da gösterilmektedir.

Tablo 5.16 Nanokompozit numunelerin camsı geçiş sıcaklıkları (°C)

Numuneler	**T_g (°C)**
PHBV	22.1
PHBV–HAP–%0.5	21.3
PHBV–HAP–%2	21.6
PHBV–HAP–%3	15.6
PHBV–S-HAP–%0.5	21.8
PHBV–S-HAP–%2	22.1
PHBV–S–HAP–%3	17.7

Üretilen nanokompozit numunelerin camsı geçiş sıcaklıkları incelendiğinde %3 (ağ) nano dolgu malzemesi içeren nanokompozit numunelerin T_g değerlerinin düştüğü görülmektedir. %3 (ağ) HAP kristalleri içeren PHBV–HAP–%3 nanokompozit numunesinin T_g değerinin 15.6 °C olduğu ve %3 (ağ) sHAP kristalleri içeren PHBV–S–HAP–%3 nanokompozit numunesinin Tg değeri ise 17.7 °C olduğu görülmektedir. Diğer nanokompozit numunelerin T_g değerlerinin, PHBV polimerinin T_g değeriyle yakın olduğu görülmektedir.

6
SONUÇ

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, nano dolgu malzemesi içeren biyonanokompozit numuneler üretilmiştir. Nano dolgu malzemesi olarak YTÜ – Kimya Mühendisliği Laboratuvarı'nda sentezlenen hidroksiapatit (HAP) ve bu hidroksiapatit kristallerinde silan bağlayıcı ajan kullanılarak yüzey modifikasyonu yapılan silanlı hidroksiapatit (sHAP) kristalleri kullanılmıştır. Polimer matris olarak biyobozunur özelliklere sahip PHBV polimeri kullanılmıştır. Farklı miktarlarda nano dolgu malzemesi içeren nanokompozit numuneler eriyik harmanlama yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Laboratuvarda sentezlenen HAP kristalleri ve silan yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristallerinin biyonanokompozitin özelliklerine etkisi incelenmiştir. PHBV polimeri ve %0.5 (ağ), %2 (ağ) ve %3 (ağ) oranlarında hidroksiapatit ve silan yüzey modifikasyonu yapılan hidroksiapatit kristalleri içeren nanokompozit numunelerin karakterizasyonu için; Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), X–Işınları Difraksiyon Spektroskopisi Analizi (XRD), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT–IR), Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Dinamik Mekanik Analiz (DMA) sonuçları incelenmiştir. Nano dolgu malzemesi silan yüzey modifikasyonu yapılmayan HAP kristalleri ve silan yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristallerinin SEM fotoğrafları incelendiğinde; silan bağlayıcı ajan kullanımının nano dolgu malzemesinin dağılımına fazla etkisi olmadığı görülmektedir. Ancak silan yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristalleri ile üretilmiş nanokompozit numunelerinden daha iyi sonuç alınmıştır. PHBV–HAP–%0.5, PHBV–HAP–%3 ve PHBV–S–HAP–%0.5 nanokompozit numunelerin SEM resimleri incelendiğinde nano dolgu malzemesinin polimer matris içerisinde en az homojen dağılım sağladığı nanokompozit numunenin %3 (ağ) silan yüzey modifikasyonu yapılmayan HAP kristalleri içeren PHBV–HAP–%3 nanokompozit numune olduğu görülmektedir. Yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristallerinin yüzey modifikasyonu yapılmayan HAP kristallerine kıyasla polimer matriste daha homojen bir dağılım sergilediği görülmektedir. Silan yüzey modifikasyonu yapılmayan HAP kristalleri içeren nanokompozit numunelerde nano dolgu malzemesinin miktarı arttıkça

polimer matris içinde HAP kristallerinin dağılmadan aglomerasyon eğiliminin arttığı görülmektedir.

XRD analizi sonucunda PHBV polimerinin ve üretilen PHBV–HAP–%2 ve PHBV–S–HAP–%2 nanokompozit numunelerin relatif şiddetleri karşılaştırılmıştır. Üretilen nanokompozit numunelerin yaklaşık olarak 13.3°, 16.7°, 22.7° ve 25.4° derecelerde PHBV polimerinin relatif şiddetini azalttığı görülmektedir. Nanokompozit numune üretilirken silan yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristalleri kullanımının, silan yüzey modifikasyonu yapılmayan HAP kristali kullanımına kıyasla PHBV polimerinin 13.3 açısına ait relatif şiddetini daha fazla azalttığı görülmektedir. Üretilen nanokompozit numunelerde 26.5° derecede %100 relatif şiddet görünmektedir. Nano dolgu malzemesi kullanımının 26.5° derecede PHBV polimerinin relatif şiddetini arttırdığı görülmektedir. Üretilen PHBV–HAP–%2 ve PHBV–S–HAP–%2 nanokompozit numunelerinin polimer kristal çaplarının PHBV polimerine kıyasla arttığı görülmektedir. Görülen bu artışa rağmen nano dolgu malzemesinin yüzeyinde silan yüzey modifikasyonu yapılması ve kristal çapı arasında belirgin bir ilişki tespit edilememiştir.

Silan yüzey modifikasyonunun başarılı olup olmadığını incelemek için silan yüzey modifikasyonu yapılmayan HAP kristallerine ve silan yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristallerine FT – IR analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda sHAP kristallerinin FT – IR diyagramında HAP kristallerinin diyagramından farklı olarak silan kimyasalına bağlı pik meydana geldiği görülmüştür. Silan yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristallerinin diyagramında görülen silan piki silan yüzey modifikasyonunun başarılı olduğunu göstermektedir. Aynı miktarda silan yüzey modifikasyonu yapılan ve yapılmayan nano dolgu malzemesi içeren nanokompozit numuneler karşılaştırıldığında, spesifik HAP piklerinin silan bağlayıcı ajan içeren numunede daha keskin şekilde görülmesidir. Silan yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristalleri içeren nanokompozit numunelerde HAP kristallerinden kaynaklanan piklerin şiddetinde azalma olduğu görülmektedir.

Yapılan SEM ve FT – IR analizlerinin birbirini destekleyen bir çıktısı olarak nanokompozit numune içerisinde silan yüzey modifikasyonu yapılan nano dolgu malzemelerinin polimer matriste daha homojen dağılım sağladığı görülmektedir.

Üretilen nanokompozit numunelerin TGA analizi sonucunda PHBV polimerine kıyasla nano dolgu malzemesi olarak HAP kristalleri ve sHAP kristallerinin ilave

edilmesiyle üretilen nanokompozit numunelerin başlangıçta ilk yüzde ağırlık kaybının (T_i) yaşandığı sıcaklık değerlerinin tüm numunelerde arttığı görülmektedir. İlk ağırlık kaybının (Ti) yaşandığı sıcaklık değeri bir referans noktası olarak alındığında, PHBV polimerinin başlangıçta ilk bozunma sıcaklığının (Ti) 266.45 °C olduğu görülmektedir. Üretilen nanokompozit numunelerin Ti sıcaklıkları şu şekildedir; PHBV–HAP–%0.5 numunesinin 272.42 °C, PHBV–HAP–%2 nanokompozit numunesinin 273.43 °C, PHBV–HAP–%3 numunesinin 269.99 °C, PHBV–S–HAP–%0.5 numunesinin 273.89 °C, PHBV–S–HAP–%2 numunesinin 274.40 °C ve PHBV–S–HAP–%3 numunesinin 270.33 °C'dir. Üretilen nanokompozit numunelerin DTA analiz sonucunda PHBV polimerine nano dolgu malzemesi ilave edilmesiyle üretilen nanokompozit numunelerin DTA_{pik} noktalarında belirgin bir değişikliğe neden olmadığı görülmektedir.

Nano dolgu malzemelerinde silan ile yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristallerinin miktarı arttıkça silan ile yüzey modifikasyonu yapılmayan HAP kristallerine kıyasla sıcaklık farkının daha fazla arttığı gözlemlenmiştir. En yüksek sıcaklık farkı değerin PHBV–HAP–%0.5 numunesinde 289.44 °C olduğu görülmüştür.

Nanokompozit numunelere yapılan DMA analiz sonucunda PHBV polimerine nano dolgu malzemesi eklenerek üretilen nanokompozit numunelerin, elastik deformasyonunun bir ölçüsü olan depolama modülü değerlerinde PHBV polimerine kıyasla değişim olduğu görülmüştür. Üretilen nanokompozit numunelerin tamamında sıcaklık arttıkça depolama modülü (E') değerinin azaldığı görülmektedir. 20 °C, 37 °C ve 60 °C sıcaklıklardaki depolama modülü verileri karşılaştırıldığında en iyi sonucun %2 (ağ) sHAP kristalleri içeren PHBV–S–HAP–%2 nanokompozit numune olduğu görülmektedir. PHBV polimerinin depolama modülü (E') değerine kıyasla, 37 °C sıcaklıkta %2 (ağ) HAP kristali içeren PHBV–HAP–%2 nanokompozit numunenin depolama modülü değerinin PHBV polimerine göre %19.35 arttığı görülmüştür. Aynı sıcaklık değerinde %2 (ağ) sHAP kristali içeren PHBV–S–HAP–%2 nanokompozit numunenin depolama modülü değerinin ise PHBV polimerine göre %40.11 arttığı sonucuna ulaşılmıştır.

DMA analiz sonuçlarına göre 37 °C sıcaklıkta %2 (ağ) HAP kristali içeren PHBV–HAP–%2 nanokompozit numunenin kayıp modül değerinin PHBV polimerine kıyasla %42.86 arttığı görülmüştür. Aynı sıcaklık değerinde %2 sHAP kristali

içeren PHBV–S–HAP–%2 nanokompozit numunenin kayıp modül değerinin ise PHBV polimerine kıyasla %109.52 arttığı görülmüştür.

Nanokompozit numunelerin karakterizasyonu için yapılan analiz sonuçları bir arada değerlendirildiğinde sHAP kristallerinin, silan yüzey modifikasyonu yapılmayan HAP kristallerine kıyasla polimer matris içerisinde daha homojen bir dağılım sergilediği görülmektedir. Nanokompozit numunelerin PHBV polimerine kıyasla, termal ve mekanik özelliklerinin iyileştiği görülmektedir. Üretilen nanokompozit numunelerin içerisinde, PHBV polimerine kıyasla mekanik, termal ve kimyasal özelliklerinin en çok iyileştiği nanokompozit numunenin %2 (ağ) oranında silan yüzey modifikasyonu yapılan hidroksiapatit kristalleri (sHAP) içeren PHBV–S–HAP–%2 nanokompozit numune olduğu görülmektedir. Nano dolgu malzemesinin ilave edilmesiyle üretilen nanokompozit numunelerin aynı miktarda silan yüzey modifikasyonu yapılmayan HAP kristali ve silan yüzey modifikasyonu yapılan sHAP kristalini karşılaştırdığımızda ise silan bağlayıcı ajan içeren kristallerin polimerin özelliklerini daha fazla iyileştirdiği sonucu elde edilmiştir.

KAYNAKÇA

Abdalkarim, S. Y. H., Yu, H.Y., Song, M. L., Zhou, Y., Yao, J. ve Ni, Q.-Q. (2017). In vitro degradation and possible hydrolytic mechanism of PHBV nanocomposites by incorporating cellulose nanocrystal-ZnO nanohybrids. Carbohydr. Polym., 176, 38–49.

Albdiry, M. T., Yousif, B. F., Ku, H., & Lau, K. T. (2012). A critical review on the manufacturing processes in relation to the properties of nanoclay/polymer composites. *Journal of Composite Materials* (s. 1093–1115)

Angelome, P. C., & Liz Marzan, L. M. (2014). Synthesis and applications of mesoporous nanocomposites containing metal nanoparticles. *J Sol-Gel Sci Technol* (s. 180–190)

Arkles, B. (2006). Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries v2.0. Gelest, Inc.

Armentano, I., Dottori, M., Fortunati, E., Mattioli, S., & Kenny, J. M. (2010). Biodegredable Polymer Matrix Nanocomposites for Tissue Engineering; A Review. *Polymer Degradation and Stability* (s. 2126-2146)

Arora, A. (2010). Nanocomposites in Food Packaging. *Journal Of Food Scıence.*

Arora, B., Bhatia, R., & Attiri, P. (2018). Bionanocompozites: Green materials for a sustainable future. *New Polymer Nanocomposites for Environental Remediation* (s. 699-712)

Ashter, S. A. (2016). Overview of Biodegradable Polymers. Introduction to Bioplastics Engineering, 19-30.

Ashter, S. A. (2016). Types of Biodegradable Polymers. Introduction to Bioplastics Engineering, 81-151.

Averous, L., & Pollet, E. (2012). Environmental Silicate Nano-Biocomposites, Green Energy and Technology.

Azeredo, H. M. (2009). Nanocomposites for Food Packaging Applications", Food Research International.

Bordes, P., Pollet, E., & Averous, L. (2009). Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. *Progress in Polymer Science* (s. 125-135).

Bittmann, B., Bouza, R., Barral, L., Diez, J. ve Ramirez, C. (2013). Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/clay nanocomposites for replacement of mineral oil based materials. Polym. Compos., 34, 1033–1040.

Byun, Y., & Kim, Y. T. (2014). ınnovations in Food Packaging, Second Edition.

Cabedo, L., Feijoo, J. L., & Villanueva, M. P. (2006). Optimization of Biodegradable Nanocomposites Based on aPLA/PCL Blends for Food Packaging Applications. *Macromolecular Symposia* (s. 191–197)

Cai, Y., Liu, Y., Yan, W., Hu, Q., Tao, J., Zhang, M., Shi, Z. ve Tang, R. (2007). Role of hydroxyapatite nanoparticle size in bone cell proliferation. J. Mater. Chem., 17, 3780.

Carter, L. W. (1950). *US Patent No. 2,531,396.*

Cengiz, F. (2008). Preparation and Characterization of Recycled Polypropylene Based Nanocomposites, Master Thesis, Middle East Technical University. Ankara.

Chandra, R., & Rustgı, R. (1998). Biodegradable polymers. *Progress in Polymer* (s. 1273-1335)

Cho, J. W., & Paul, D. R. (2000). Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. *Polymer*, 1083-1094.

Chen, W. ve Tong, Y.W., (2012). PHBV microspheres as neural tissue engineering scaffold support neuronal cell growth and axon–dendrite polarization. Acta Biomater, 8, 540–548.

De Almeida, N., Barcelos, G. R., Ribeiro, M. V., Folly, M. E., & Rodriguez, R. J. (2019). Formulation and caracterization of a novel PHBV nanocomposite for bone defect filling and infection treatment. *Mater Sci Eng C*

Deguchi, R., & Nishio, T. (1992). *US Patent No. 5,102,948.*

De Almeida Neto, G. R., Barcelos, M. V., Ribeiro, M. E. A., Folly, M. M. ve Rodriguez, R. J. S. (2019). Formulation and characterization of a novel PHBV nanocomposite for bone defect flling and infection treatment. Mater Sci Eng C 104:110004

Evis, Z. (2011). Çeşitli İyonlar Eklenmiş NanoHidroksiapatitler: Üretim Yöntemleri, İç Yapı,Mekanik ve Biyouyumluluk Özellikleri Yönlerinden İncelenmesi, International Journal of Research and Development, 3(1), 55-65

Frache, A., Monticelli, O., & Ceccia, S. (2008). Preparation of Nanocomposites Based on PP and PA6 by direct injection molding. *Polymer Engineering & Science* (s. 2373–81)

García-García, J. M., Quijada-Garrido, I., López, L., París, R., Núñez-López, M. T., De La Peña Zarzuelo, E. ve Garrido, L. (2013). The surface modification of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) copolymers to improve the attachment of urothelial cells. Mater. Sci. Eng. C, 33(1), 362–369.

Hazer, B. (2011). Biyobozunur Plastik Ambalaj Malzemeleri, Çerçeve Çalışması, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi.

İlhan, F. B. (2015). Biyobozunur Phbv-Hidroksiapatit Nanokompozitlerinin Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul.

Jiang, L. ve Zhang, J. (2017). Biodegradable and Biobased Polymers. Applied Plastics Engineering Handbook, 127-143. Kargarzadeh, H., Mariano, M., Huang, J., Lin, N., Ahmad, I., Dufresne, A., & Thomas, S. (2017). Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites. Polymer (s. 368-393)

Khanna, S., & Srivastava, A. K. (2005). Recent Advances in Microbial Polyhydroxyalkanoates. *Process Biochemistry* (s. 607-619)

Kiran, M. D., Govindaraju, H. K., Jayaraju, T., & Kumar, N. (2017). Review-Effect of Fillers on Mechanical Properties of Polymer. *Materisals Today*

Kırboğa, S., & Öner, M. (2020). Oxygen Barrier and Thermomechanical Properties of Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Biocomposites Reinforced with Calcium Carbonate Particles. *Acta Chim. Slov.* (s. 137-150)

Koo, J. (2006). Polymer Nanocomposites, Processing, Characterization and Applications. *The McGraw-Hill Companies.* içinde New York.

Laycock, B., Halley, B., Pratt, P., Welker, S., & Lant , A. P. (2013). The chemomechanical properties of microbial Polyhydroxyalkanoates. *Progress in Polymer Science* (s. 536-583)

Leja, K., & Lewandowicz, G. (2010). Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers. *Polish Journal of Environmental Studies* (s. 255-266)

Mondal, S. (2018). Review on Nanocellulose Polymer Nanocomposites. *Polymer-Plastıcs Technology And Engıneerıng* (s. 1377–1391)

Murugan, R. ve Ramakrishna, S. (2004). Bioresorbable composite bone paste using polysaccharide based nano hydroxyapatite. Biomaterials, 25, 3829–3835.

Nakajima, H., Dijkstra, P. ve Loos, K. (2017). The Recent Developments in Biobased Polymers toward General and Engineering Applications: Polymers that Are Upgraded from Biodegradable Polymers, Analogous to Petroleum-Derived Polymers, and Newly Developed. Polymers, 9(12), 523.

Ojijo, V., & Ray, S. S. (2013). Processing Strategies in Bionanocomposites. *Progress in Polymer Science,* (s. 1543-1589)

Peelman, N., Ragaert, P., Meulenaer, B., Adons, D., Cardon, L., & Devlieghere, F. (2013). Application of Bioplastics for Food Packaging. *Trends in Food Sience & Technology* (s. 128-141)

Peponi,, L., Puglia, D., Torre, L., & Valentini, L. (2014). Processing of Nanostructured Polymers and Advanced Polymeric Based Nanocomposites. *Materials Science and Engineering* (s. 1-46)

Puiggali, J., & Katsarava, R. (2017). Nanocomposites. *Clay-Polymer Nanokomposites* (s. 239-272)

Ray, S. S., & Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from. *Progress in Polymer*, 1539–1641.

Rhim, J. W., Park, H. M., & Ha, C. S. (2013). Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science* (s. 1629–1652)

Roether, J. A., & Deb, S. (2004). The Effect of Surface Treatment of Hydroxyapatite on The Properties of a Bioactive Bone Cement. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* (s. 413-418)

Scott, G., & Wiles, D. M. (2001). Programmed-Life Plastics from Polyolefins. *Biomacromolecules*.

Sepahvand, R., Adeli, M., Astinchap, B., & Kabiri, R. (2008). New nanocomposites containing metal nanoparticles, carbon nanotube and polymer. *Springer Science Business* (s. 1309–1318)

Shen, L., Haufe, J., & Patel, M. K. (2019). Product Overview and Market Projection of Emerging Biobased Plastics, Fınal Report,Copernicus Institute for Sustainable Development and Innovation Utretch University.

Sorrentino, A., Gorrasi, G., & Vittoria, V. (2007). Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science & Technology* (s. 84-95)

Sorrentino, A., Tortora, M., & Vittoria, V. (2006). Diffusion Behavior in Polymer–Clay Nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B:*, 265–274.

Vardhan, H., Mittal, P., Adena, S. K. R., Upadhyay, M., Yadav, S.K. ve Mishra, B. (2018). Process optimization and in vivo performance of docetaxel loaded PHBV–TPGS therapeutic vesicles—a synergistic approach. Int J Biol Macromol, 108:729–743

Vidhate, S., Innocentini-Me, L., & D'Souza, N. A. (2012). Mechanical and Electrical Multifunctional Poly(3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate-Multiwall Carbon Nanotube Nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, (s. 1367-1374)

Yu, H. Y., Qin, Z. Y., Liu, Y. N., Chen, L., Liu, N. ve Zhou, Z. (2012). Simultaneous improvement of mechanical properties and thermal stability of bacterial polyester by cellulose nanocrystals. Carbohydr. Polym., 89, 971–978.

Weber, C. J. (2000). Biobased Packaging Materials for food Industry. Status and Perspectives, Frederiksberg. *Frederiks KVL Department of Dairy and Food Science*

Weber, C. J. (2000). Biobased Packaging Materials for food Industry. Status and Perspectives, Frederiksberg. *KVL Department of Dairy and Food Science.*

Zhou, H., & Lee, J. (2011). Nanoscale Hydroxyapatite Particles for Bone Tissue Engineering. *Acta Biomaterialia* (s. 2769-2781)

Wolf, C., Guillard, V., Angellier-Coussy, H., Silva, G. G. D. ve Gontard, N. (2016). Water vapor sorption and diffusion in wheat straw particles and their impact on the mass transfer properties of biocomposites. J. Appl. Polym. Sci., 133.

Xu, J. L. ve Khor, K. A. (2006). Chemical analysis of silica doped hydroxyapatite biomaterials consolidated by a spark plasma sintering method. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 101(2), 187-195.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Ateş. S., Öner M. Nano Dolgu Malzemesi Hidroksiapatit (HAP) Kullanımının Poli (3 – Hidroksibütirat – Ko – 3 – Hidroksivalerat (PHBV) Biyopolimerinin Özelliklerine Etkisi. 15. *Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, 4 – 7 Ekim. 2023.

Projeler

1. Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü, FYL–2022–4830 Biyonanokompozitin Özelliklerine Hidroksiapatitin Özelliklerinin İncelenmesi.