T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYONANOKOMPOZİTLERDE GAZ GEÇİRGENLİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

GİZEM ŞIDIM

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF. DR. MUALLA ÖNER

İSTANBUL, 2018

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYONANOKOMPOZİTLERDE GAZ GEÇİRGENLİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Gizem ŞIDIM tarafından hazırlanan tez çalışması 18.06.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Mualla ÖNER

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mualla ÖNER

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Yüksel AVCIBAŞI GÜVENİLİR

İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL

Yıldız Teknik Üniversitesi

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

ÖNSÖZ

Dünyada yaygın olarak kullanılan geleneksel plastiklerin çevreye vermiş oldukları büyük zararların önlenmesi amacıyla alternatif bir kaynak geliştirilmesi için çalıştığım yüksek lisans tezimde engin bilgilerini ve deneyimlerini benimle paylaşan saygıdeğer tez danışmanım Prof. Dr. Mualla ÖNER'e, ihtiyacım olduğunda verdikleri bilgilerle deneyimlerime destek olan Uzman Dr. Semra KIRBOĞA OKUMUŞ'a, Arş. Gör. Tuğçe BEKAT'a ve eğitim-öğretim hayatım boyunca bana katkıda bulunan tüm değerli hocalarıma;

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

Çalışmamın bir kısmını gerçekleştirdiğim Fransa Institut Europeén des Membranes'te bana her zaman her konuda destek olan yardımını esirgemeyen Celiné POCHAT, Michael BECHELANY ve tüm Institut Europeén des Membranes çalışan ve öğrencilerine;

Deneysel çalışmalarımda bana tüm bildiklerini öğreten Gülşah KESKİN ve Gülnur KIZIL'a;

Tüm deneysel çalışmaları beraber yürüttüğümüz, fikir alışverişi yaptığımız, bana tüm bilgi birikimleriyle her konuda destek olan sevgili arkadaşlarım Melike ŞATIROĞLU ve Rabia SEYDİOĞLU'na;

Hayatımın her alanında her zaman yanımda olup beni destekleyen hiçbir zaman yalnız bırakmayan canım babam Serdar ŞIDIM, değerli annem Birgen ŞIDIM ve biricik kardeşim Anıl ŞIDIM'a teşekkürlerimi sunarım.

Haziran, 2018

Gizem ŞIDIM

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ……viii

KISALTMA LİSTESİ……ix

ŞEKİL LİSTESİ……xi

ÇİZELGE LİSTESİ……xv

ÖZET……xviii

ABSTRACT……xx

BÖLÜM 1

GİRİŞ……1

1.1 Literatür Özeti……1
1.2 Tezin Amacı……2
1.3 Hipotez……3

BÖLÜM 2

POLİHİDROKSİALKANOATLAR, PHBV VE BOR NİTRÜR……4

2.1 Polihidroksialkanoatlar……4
2.1.1 PHA'ların Fizikokimyasal Özellikleri……7
2.1.2 Yapı ve Mekanik Özellikleri……7
2.1.3 PHA'ların Uygulamaları……8
2.2 PHBV……9
2.2.1 PHBV ile Yapılan Çalışmalar……12
2.3 Bor Nitrür……15

BÖLÜM 3

KOMPOZİTLERİN KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ……18

3.1 X-Işınları Difraksiyonu (Kırınımı) (XRD)……18

3.2 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)……..20
3.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)……20
3.3.1 Camsı Geçiş Sıcaklığı……22
3.3.2 Kristalizasyon Piki……23
3.3.3 Erime Piki……24
3.3.4 Kristalinite Yüzdesinin Hesaplanması……25
3.4 Termogravimetrik Analiz (TGA)……25
3.5 Gaz Geçirgenlik Analizi……26
3.5.1 Geçirgenliğin Temel Prensipleri……27
3.6 Dinamik Mekanik Analiz (DMA)……29

BÖLÜM 4

DENEYSEL YÖNTEMLER……32

4.1 Kullanılan Malzemeler……32
4.1.1 Çözelti Döküm Yönteminde Kullanılan Malzemeler……32
4.1.2 Eriyik Harmanlama Yönteminde Kullanılan Malzemeler……34
4.2 Bor Nitrür için Yüzey Geliştirme……35
4.2.1 Çözelti Döküm Yöntemi için Yüzey Geliştirme……35
4.2.2 Eriyik Harmanlama Yöntemi için Yüzey Geliştirme……37
4.2.2.1 PHPP60US-2.5S Kodlu Yüzey Geliştirme İşlemi……37
4.2.2.2 PHPP195US-0.6S Kodlu Yüzey Geliştirme İşlemi……38
4.2.2.3 PHPP690US-0.03S Kodlu Yüzey Geliştirme İşlemi……39
4.3 Nanokompozit Hazırlama……40
4.3.1 Çözelti Döküm Yöntemi ile Nanokompozit Hazırlama……40
4.3.2 Eriyik Harmanlama Yöntemi ile Nanokompozit Hazırlama……43
4.4 Nanokompozitlerin Gaz Geçirgenlik Özelliklerinin Ölçülmesi……45
4.4.1 Çözelti Döküm Yöntemi ile Hazırlanan Nanokompozitlerin Gaz Geçirgenlik Özelliklerinin Ölçülmesi……45
4.4.2 Eriyik Harmanlama Yöntemi ile Hazırlanan Nanokompozitlerin Gaz Geçirgenlik Özelliklerinin Ölçülmesi……46
4.5 Nanokompozitlerin Mekanik Özelliklerinin Ölçülmesi……48
4.6 Nanokompozitlerin FTIR Analizi…… 49
4.7 Nanokompozitlerin TGA Analizi……50
4.8 Nanokompozitlerin XRD Analizi……50
4.9 Nanokompozitlerin DSC Analizi……51
4.10 Nanokompozitlerin SEM ve EDX Analizleri……52

BÖLÜM 5

SONUÇLAR……53

5.1 SEM Analizi Sonuçları……54
5.1.1 Çözelti Döküm Yönteminde Kullanılan Nanopartiküllerin SEM Analizi Sonuçları……55
5.1.2 Çözelti Döküm Yöntemi ile Hazırlanan Nanokompozitlerin SEM ve EDX Analizi Sonuçları……58

5.1.3 Eriyik Harmanlama Yönteminde Kullanılan Nanopartiküllerin SEM Analizi Sonuçları……61
5.1.4 Eriyik Harmanlama Yöntemi ile Hazırlanan Nanokompozitlerin SEM Analizi Sonuçları……66
5.2 XRD Analizi Sonuçları……67
5.2.1 Çözelti Döküm Yönteminde Kullanılan Nanopartiküllerin XRD Analizi Sonuçları……68
5.2.2 Çözelti Döküm Yöntemi ile Hazırlanan Nanokompozitlere Ait XRD Analizi Sonuçları……70
5.2.3 Eriyik Harmanlama Yöntemi ile Hazırlanan Nanokompozitlere Ait XRD Analizi Sonuçları……81
5.3 Nanokompozitlerin FTIR Analizi Sonuçları……91
5.3.1 Çözelti Döküm Yöntemi ile Hazırlanan Nanokompozitlerin FTIR Analizi Sonuçları……93
5.3.2 Eriyik Harmanlama Yöntemi ile Hazırlanan Nanokompozitlerin FTIR Analizi Sonuçları……97
5.4 Nanokompozitlerin DSC Analizi Sonuçları……105
5.5 Nanokompozitlerin TGA Sonuçları……108
5.5.1 Çözelti Döküm Yöntemi ile Hazırlanan Nanokompozitlerin TGA Sonuçları……108
5.5.2 Eriyik Harmanlama Yöntemi ile Hazırlanan Nanokompozitlerin TGA Sonuçları……111
5.6 Nanokompozitlerin Gaz Geçirgenlik Analizi Sonuçları……114
5.6.1 Çözelti Döküm Yöntemi ile Hazırlanan Nanokompozitlerin Gaz Geçirgenlik Analizi Sonuçları……114
5.6.2 Eriyik Harmanlama Yöntemi ile Hazırlanan Nanokompozitlerin Gaz Geçirgenlik Analizi Sonuçları……119
5.7 Nanokompozitlerin Mekanik Analiz Sonuçları……123

BÖLÜM 6

SONUÇ VE ÖNERİLER……128

KAYNAKLAR……137

ÖZGEÇMİŞ……145

SİMGE LİSTESİ

°A	Angstrom
°C	Derece Celcius
µm	Mikrometre
B	Bor
CH_4	Metan
CO_2	Karbondioksit
D	Krtistal Boyutu
d	Boşluk Boyutu
dk	Dakika
E’	Depolama Modülü
E’’	Kayıp Modülü
g	Gram
ml	Mililitre
MPa	Megapaskal
N_2	Azot
nm	Nanometre
O_2	Oksijen
T_{10}	Kütlenin %10’nun Kaybediliği Sıcaklık
T_{50}	Kütlenin %50’sinin Kaybediliği Sıcaklık
T_g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
T_m	Erime Sıcaklığı
T_{maks}	Maksimum Bozunma Sıcaklığı
X_c	Kristalinite
ΔH_f	Numunenin Füzyon Entalpisi
ΔH_f^0	%100 Kristalin Durumundaki Polimerin Füzyon Entalpisi
ΔP	Basınç Farkı
θ	Bragg Açısı
σ	Gerilim (stress)
ϒ	Gerinim (strain)

KISALTMA LİSTESİ

BN	Bor Nitrür
BNCT	Bor Nötron Yakalama Terapisi
DMA	Dinamik Mekanik Analiz
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetresi
EDX	Enerji Yayılımlı X-ışını Analizi
EVA	Etilen Vinil Asetat
FTIR	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre
FWHM	Full Width at Half Maximum (Maksimum yarısı tam genişlik)
HA	Hidroksialkanoat
HB	Hidroksibutirat
h-BN	hekzagonal Bor Nitrür
HC	Hidroksikaproat
HD	Hidroksidekanoat
HDD	Hidroksidodekanoat
HH	Hidroksiheptanoat
HN	Hidroksinonanoat
HO	Hidroksioktanoat
HUD	Hidroksiundekanoat
HV	Hidroksivalerat
İPA	İzopropil Alkol
mcl-PHA	Orta Zincir Uzunluğunda Polihidroksialkanoat
OMMT	Organomodifiye Montmorillonit
OP	Oksijen Geçirgenliği
OTES	Oktil (Trietoksi) Silan
OTR	Oksijen Transfer Hızı
PBAT	Polibütilen Adipat Tereftalat
PCL	Polikaprolakton
PE	Polietilen
PEG	Polietilen Glikol
PET	Polietilen Tereftalat
PHA	Polihidroksi Alkanoat
PHB	Polihidroksi Bütirat
PHBV	Polihidroksi Bütirat-Ko-Hidroksi Valerat
PLA	Polilaktik Asit

PP	Polipropilen
PVA	Polivinil Alkol
rpm	Revolutions per minutes (devir/dakika)
scl-PHA	Kısa Zincir Uzunluğunda Polihidroksialkanoat
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SEP	Sepiyolit
TGA	Termogravimetrik Analiz
TPS	Termoplastik Nişasta
TPU	Termoplastik Poliüretan
US	Ultrasonikasyon
VTES	Vinil (Trietoksi) Silan
WVTR	Su Buharı Transfer Hızı
XRD	X-ışınları Kırınımı Spektroskopisi

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Polihidroksialkanoatların kimyasal formülü……5
Şekil 2.2 PHBV'nin kimyasal yapısı……10
Şekil 2.3 Hekzagonal bor nitrürün (h-BN) yapısı……16
Şekil 3.1 Saçılma analizi için deney düzeneği……19
Şekil 3.2 Bir kristalde X-ışınının kırınımı……19
Şekil 3.3 DSC güç dengelemeli ve ısı akış levhalı sistemleri……21
Şekil 3.4 Polimer malzemelerde görülen DSC termogram……22
Şekil 3.5 Camsı geçiş sıcaklığı……23
Şekil 3.6 Kristalleşme piki……24
Şekil 3.7 Erime piki……24
Şekil 3.8 Şematik olarak tek aşamalı TG grafiği……26
Şekil 3.9 Plastik bir filmde genel kütle geçirgenlik mekanizması……28
Şekil 3.10 Stres ve gerinim eğrisi……30
Şekil 3.11 DMA hesaplama ilişkileri……30
Şekil 4.1 a) Bandelin Sonoplus Ultrasonik Prob, b) Sigma santrifüj cihazı……36
Şekil 4.2 a) Mettler Toledo Seven Compact pH metre cihazı, b) Wisestrir MSH-20A manyetik karıştırıcı……36
Şekil 4.3 ISOLAB laborgerate Gmbh 621.05.010 marka ulrasonik banyo……38
Şekil 4.4 Polimeri çözmek için kullanılan sistem……41
Şekil 4.5 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan film…… 42
Şekil 4.6 Rondol marka Microlab model çift vidalı ekstruder……43
Şekil 4.7 Günar marka pres makinası……44
Şekil 4.8 Kare ve yuvarlak plakalar, oksijen geçirgenliği için numune……44
Şekil 4.9 Gaz geçirgenlik ölçüm sistemi ve aparatı……46
Şekil 4.10 Mitutuyo mikrometre……47
Şekil 4.11 Systech 8001 oksijen geçirgenliği analiz cihazı……47
Şekil 4.12 Metravib DMA 50N marka mekanik analiz cihazı……49
Şekil 4.13 Bruker Alpha-P marka FTIR cihazında……49
Şekil 4.14 TA Instruments TGA Q500 V 20.13 Build 39 marka TGA cihazı……50
Şekil 4.15 PHILIPS X'pert Pro Pan Analytical marka XRD cihazı……51
Şekil 4.16 TA Instruments DSC Q20 V24.11 Build 124 marka DSC cihazı……52
Şekil 5.1 İşlemsiz BN (H.C. Starck)'nin a) 50µm'lik, b) 10µm'lik, c) 5µm'lik, d) 1µm'lik SEM görüntüleri……55
Şekil 5.2 İşlemsiz BN (H.C. Starck)'e ait boy, en ve kalınlık histogramları……56

Şekil 5.3 Silanlı BN'nin a) 50µm'lik, b) 5µm'lik, c) 2µm'lik, d) 1µm'lik SEM görüntüleri……57
Şekil 5.4 Silanlı BN'e ait boy, en ve kalınlık histogramları…… 57
Şekil 5.5 1µm'lik SEM görüntüleri a) İşlemsiz BN ve b) Silanlı BN……58
Şekil 5.6 a) NUS-PHBV ve b) US-PHBV numunelerinin 12 µm'luk kesit alanı görüntüsü……59
Şekil 5.7 US-PHBV0.2sBN numunesinin kesit alanı görüntüsü……59
Şekil 5.8 US-PHBV0.2sBN numunesinin EDX analizi bölgeleri……60
Şekil 5.9 US-PHBV0.2sBN numunesinin EDX analizi a) B atomu dağılımı, b) N atomu dağılımı, c) Si atomu dağılımı……61
Şekil 5.10 İşlemsiz BN (PHPP325B) ait 1µm'luk SEM görüntüsü……62
Şekil 5.11 İşlemsiz BN (PHPP325B) ait boy, en ve kalınlık histogramları……62
Şekil 5.12 PHPP60US-2.5S numunesine ait 1µm'luk SEM görüntüsü……63
Şekil 5.13 PHPP60US-2.5S numunesine ait boy, en ve kalınlık histogramları…… 63
Şekil 5.14 PHPP195US-0.6S numunesine ait 1µm'luk SEM görüntüsü……64
Şekil 5.15 PHPP195US-0.6S numunesine ait boy, en ve kalınlık histogramları……64
Şekil 5.16 PHPP690US-0.03S numunesine ait 1µm'luk SEM görüntüsü……65
Şekil 5.17 PHPP690US-0.03S numunesine ait boy, en ve kalınlık histogramları……65
Şekil 5.18 690US-PHBV1pBN numunesine ait a) 10 µm' luk ve b) 5 µm' luk SEM görüntüsü……67
Şekil 5.19 690US-PHBV3pBN numunesine ait a) 10 µm' luk ve b) 5 µm' luk SEM görüntüsü……67
Şekil 5.20 Çözelti döküm yönteminde kullanılan silanlı bor nitrürün XRD grafiği……69
Şekil 5.21 İşlemsiz BN (H.C. Starck) ve silanlı BN'nin XRD grafikleri……70
Şekil 5.22 Ultrasonikasyon uygulanmamış ve uygulanmış PHBV numunelerinin XRD grafiği……72
Şekil 5.23 Nanokompozitlerin XRD grafiği……76
Şekil 5.24 a)US-PHBV0.5sBN numunesinde BN'e ait (002) piki, b) Kompozitlerde BN'e ait (002) piki……77
Şekil 5.25 Nanokompozitlerde PHBV'ye ait 13.8 (020) piki……78
Şekil 5.26 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin kristalinite indeksi (%) - %BN (silanlı) grafiği……81
Şekil 5.27 Toz PHBV nanokompozitin XRD grafiği…… 82
Şekil 5.28 690US-PHBV1pBN nanokompozitin XRD grafiği……83
Şekil 5.29 690US-PHBV3pBN nanokompozitin XRD grafiği……84
Şekil 5.30 PHPP690US-0.03S numunesi kullanılarak eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin XRD grafikleri……85
Şekil 5.31 PHPP690US-0.03S numunesi kullanılarak eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerde BN'e ait (002) piki……85
Şekil 5.32 PHBV' ye ait (020), (110) ve (002) piklerindeki % relatif şiddetin kompozitlerin içindeki %BN miktarıyla değişimi……86
Şekil 5.33 BN miktarıyla (020)/(110) ve (020)/(002) oranlarının değişimi……87
Şekil 5.34 Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan kompozitlerin kristalinite indeksi (%) - %BN grafiği……90
Şekil 5.35 İşlemsiz bor nitrür (H.C. Starck) ile silanlı bor nitrür tozlarının FTIR grafikleri……93

Şekil 5.36 NUS-PHBV ve US-PHBV numunelerinin FTIR grafikleri……..94
Şekil 5.37 Nanokompozitlerdeki bor nitrür piki……..94
Şekil 5.38 Nanokompozitlerin FTIR grafikleri……95
Şekil 5.39 Toz PHBV filmine ait FITR pikleri……97
Şekil 5.40 PHPP325B bor nitrüre ait FTIR pikleri……97
Şekil 5.41 İşlemsiz BN ile PHPP60US-2.5S numunelerinin FTIR karşılaştırılması……..98
Şekil 5.42 İşlemsiz BN ile PHPP195US-0.6S numunelerinin FTIR karşılaştırılması……98
Şekil 5.43 İşlemsiz BN, PHPP600US ve PHPP690US-0.03S numunelerinin FTIR piklerinin karşılaştırılması……..99
Şekil 5.44 60US-PHBV0.2pBN numunesinin FTIR grafiği……100
Şekil 5.45 PHPP195US-0.6S numunesi ile hazırlanan nanokompozitlerin FTIR grafikleri……..101
Şekil 5.46 PHPP690US-0.03S numunesi ile hazırlanan nanokompozitlerin FTIR grafikleri……..101
Şekil 5.47 Tüm kompozitlerin FTIR grafiklerinde kristalin ve amorf bölgelerinin görünümü……..103
Şekil 5.48 Kristalinite indeksi hesabı için pik alanın hesabı……..104
Şekil 5.49 Nanokompozitlerin 1. ısıtma grafiği……105
Şekil 5.50 Nanokompozitlerin soğutma grafiği……106
Şekil 5.51 Nanokompozitlerin 2. ısıtma grafiği……106
Şekil 5.52 NUS-PHBV ve US-PHBV numunelerinin TGA grafikleri……108
Şekil 5.53 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin TGA grafikleri……..109
Şekil 5.54 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin katı kalıntı (%) değerleri……..110
Şekil 5.55 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin T_i değerleri grafiği……111
Şekil 5.56 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin T_{maks} değerleri grafiği……111
Şekil 5.57 Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin TGA grafikleri……..112
Şekil 5.58 Eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan nanonkompozitlerin T_i değerleri grafiği……113
Şekil 5.59 Eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan nanonkompozitlerin T_{maks} değerleri grafiği……..114
Şekil 5.60 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan kompozitlerde % BN (silanlı) ile N_2, O_2, CO_2 ve CH_4 gazları için gaz geçirgenlik değerlerinin değişimi……116
Şekil 5.61 690US-PHBV1pBN numunesinin OP-Zaman grafiği……119
Şekil 5.62 690US-PHBV1pBN numunesinin oksijen geçirgenlik cihazından alınan grafiği……120
Şekil 5.63 PHPP195US-0.6S ile hazırlanan numunelerin OP değerlerinin değişimi….121
Şekil 5.64 PHPP690US-0.03S ile hazırlanan numunelerin OP değerlerinin değişimi..121
Şekil 5.65 Farklı yüzey geliştirme işlemleri uygulanan BN ile hazırlanan %0.2'lik numunelerin OP değerlerinin değişimi……..122
Şekil 5.66 US-PHBV numunesi için Young modülü, kopmada uzama ve kopma gerinimi hesabı……123

Şekil 5.67 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin mekanik analiz sonucu gerinim (Pa)-gerilim grafiği……..125
Şekil 5.68 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin Young modülü (MPa) değerleri……..126
Şekil 5.69 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin yüzde kopma uzaması değerleri……127
Şekil 5.70 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin kopma gerilimi (MPa) değerleri……..127

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 Monsanto Biopol D600G PHBV'nin özellikleri……33
Çizelge 4.2 H.C. Starck BN'nin özellikleri……33
Çizelge 4.3 Trietoksi (oktil) silan'ın özellikleri……33
Çizelge 4.4 Toz PHBV'nin özellikleri……34
Çizelge 4.5 Saint Gobain firmasından alınan PHPP325B kodlu bor nitrürün özellikleri……35
Çizelge 4.6 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin kodlamaları ve açıklamaları……42
Çizelge 4.7 Eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin kodlamaları ve açıklamaları……45
Çizelge 5.1 Çözelti döküm yönteminde kullanılan numune kodları ve açıklamaları……53
Çizelge 5.2 Eriyik harmanlama yönteminde kullanılan numune kodları ve açıklamaları……54
Çizelge 5.3 Bor nitrür numunelerine ait ortalama boy, en ve kalınlık değerleri……58
Çizelge 5.4 Eriyik harmanlama yönteminde kullanılan BN numunelerine ait ortalama boy, en ve kalınlık değerleri……66
Çizelge 5.5 PHBV ve BN'nin literatürdeki karakteristik pikleri……68
Çizelge 5.6 H.C. STARCK BN'e ait XRD sonuçları……68
Çizelge 5.7 Çözelti döküm yönteminde kullanılan silanlı bor nitrürün XRD analizi sonuçları……69
Çizelge 5.8 Ultrasonikasyon uygulanmamış PHBV'nin XRD sonuçları……71
Çizelge 5.9 Ultrasonikasyon uygulanmış PHBV'nin XRD sonuçları……71
Çizelge 5.10 US-PHBV0.05sBN numunesinin XRD analizi sonuçları……72
Çizelge 5.11 US-PHBV0.1sBN numunesinin XRD analizi sonuçları……73
Çizelge 5.12 US-PHBV0.2sBN numunesinin XRD analizi sonuçları……74
Çizelge 5.13 US-PHBV0.5sBN numunesinin XRD analizi sonuçları……74
Çizelge 5.14 US-PHBV1sBN numunesinin XRD analizi sonuçları……75
Çizelge 5.15 Nanokompozitlerin (110) piki için d-boşluk boyutu değerleri……78
Çizelge 5.16 Nanokompozitlerin (020), (110), (021) ve (111) pikleri için kristal boyutu (D, nm) değerleri……79
Çizelge 5.17 US-PHBV numunesinin XRD analizine göre kristalinite indeksi hesabı……80
Çizelge 5.18 Nanokompozitlerin XRD sonuçlarına göre hesaplanan kristalinite indeksi değerleri……80
Çizelge 5.19 Toz PHBV nanokompozitin XRD analizi sonuçları……81

Çizelge 5.20 690US-PHBV1pBN numunesinin XRD analizi sonuçları.....82
Çizelge 5.21 690US-PHBV3pBN numunesinin XRD analizi sonuçları.....83
Çizelge 5.22 PHBV'ye ait (020) ve (110) piklerinin relatif şiddet oranları.....87
Çizelge 5.23 Kompozitlerdeki PHBV'ye ait (020) ve (110) piki için d-boşluk ve FWHM değerleri.....88
Çizelge 5.24 Eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin (020), (110) ve (021) pikleri için kristal boyutu (D, nm) değerleri.....88
Çizelge 5.25 PHBV numunesinin XRD analizine göre kristalinite indeksi hesabı.....89
Çizelge 5.26 Eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin XRD sonuçlarına göre hesaplanan kristalinite indeksi değerleri.....90
Çizelge 5.27 PHBV'nin literatürdeki FTIR pikleri.....91
Çizelge 5.28 Bor nitrürün literatürdeki FTIR pikleri.....92
Çizelge 5.29 OTES silanın literatürdeki FTIR pikleri.....92
Çizelge 5.30 Nanokompozitler için FTIR analizi sonucunda görülen PHBV ve BN pikleri.....96
Çizelge 5.31 PHPP690US-0.03S numunesi ile hazırlanan nanokompozitlerin FTIR pikleri.....102
Çizelge 5.32 Nanokompozitlerin FTIR piklerine göre kristalinite indeksi değerleri...104
Çizelge 5.33 Silanlı BN içeren Nanokompozitlerin DSC analizi sonuçları.....107
Çizelge 5.34 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin TGA analizi sonuçları.....109
Çizelge 5.35 Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin TGA analizi sonuçları.....112
Çizelge 5.36 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozirlerin barrer cinsinden gaz geçirgenlik sonuçları.....115
Çizelge 5.37 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin mol/Pa.m.s cinsinden gaz geçirgenlik sonuçları.....115
Çizelge 5.38 US-PHBV numunesine göre US-PHBV0.2sBN numunesine ait O_2 için % düşüş değerinin ve geçirgenlik iyileştirme oranın hesabı.....117
Çizelge 5.39 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin US-PHBV numunesine göre gaz geçirgenlik (%) yüzde düşüşleri ve iyileştirme oranı.....117
Çizelge 5.40 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin NUS-PHBV numunesine göre gaz geçirgenlik (%) yüzde düşüşleri ve iyileştirme oranı.....118
Çizelge 5.41 Eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin oksijen geçirgenlik sonuçları.....120
Çizelge 5.42 Farklı eksfoliye işlemleri ve %0.2'lik kompozitlerin OP değerleri.....123
Çizelge 5.43 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin mekanik analiz sonuçları.....125
Çizelge 6.1 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompoztilerin XRD sonuçlarının karşılaştırılması.....131
Çizelge 6.2 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompoztilerin XRD sonuçlarının karşılaştırılması.....133

Çizelge 6.3 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin US-PHBV numunesine göre gaz geçirgenlik (%) yüzde düşüşleri ve iyileştirme oranın karşılaştırılması……135

ÖZET

BİYONANOKOMPOZİTLERDE GAZ GEÇİRGENLİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Gizem ŞIDIM

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mualla ÖNER

Plastikler, düşük maliyet, kolay işlem yeteneği ve üretim için bol miktarda kaynak bulunmasından dolayı ambalaj uygulamaları için en yaygın kullanılan malzemelerdir. Dünya çapında yıllık plastik üretimi, her yıl istikrarlı bir şekilde artmaktadır. Plastiklerin paketleme, inşaat, otomotiv, elektrik, havacılık ve korozyon önleme ve kontrol gibi geniş bir yelpazede uygulama alanı bulunmaktadır. Plastik üretimi için yaygın olarak kullanılan hammaddeler petrol ürünleridir. Geleneksel fosil yakıt kaynaklı plastiklerin çoğu biyolojik olarak parçalanmaz ve dolayısıyla çevre kirliliğine neden olmaktadırlar. Artan çevresel kaygılar nedeniyle, son yıllarda biyolojik temelli sürdürülebilir plastik ambalaj materyalleri araştırmalarına olan ilgi belirgin bir şekilde artış göstermiştir. Biyopolimer veya biyobozunur plastikler uygun nem, sıcaklık ve oksijen mevcudiyet koşulları altında, toksikliğe veya çevreye zararlı bir tortu olmaksızın bozunurlar. Biyopolimerler çevre için büyük avantajlara sahip olmalarına rağmen bazı performans ve işleme açısından zayıf olmaları nedeniyle endüstiryel kullanım için uygun olmayabilir. Çeşitli dolgu malzemeleri eklenerek oluşturulan kompozitler ile biyopolimerlerin mekanik ve bariyer özellikleri gibi özellikler geliştirilebilir ve endüstriyel kullanım için elverişli hale getirilebilir.

Bu çalışmada çevre dostu biyobozunur polimer olan polihidroksi bütirat-ko- β-hidroksi valerat (PHBV) kopolimeri kullanılmıştır. PHBV'nin sahip olduğu gaz geçirgenlik, mekanik ve termal özellikleri geliştirmek amacıyla seramik bir malzeme olan

hekzagonal bor nitrür (h-BN) kullanılmıştır. Çeşitli yüzdeler de h-BN eklenerek eriyik harmanla ve çözelti döküm yöntemi ile biyonanokompozitler üretilmiştir. Hazırlanan nanokompozitler XRD, SEM, FTIR, TGA ve DSC analizleri karakterize edilmiş, gaz geçirgenliği ve mekanik özellikleri ölçülmüştür. BN katkısı ile PHBV'nin bariyer özelliklerinde gelişme gözlenmiştir. PHBV'nin oksijen bariyer özelliklerinde eriyik harmanla yöntemi ile %37.09 oranında bir iyileşme gözlenirken, çözelti döküm yöntemi ile 292 kat iyileşme gözlenmiştir. Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin Young modülü %17.9 oranında artırmıştır. Sonuç olarak, hem eriyik harmanlama hem de çözelti döküm yönteminin h-BN ilavesiyle PHBV özelliklerini geliştirdiği gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyopolimer, biyonanokompozitler, PHBV, h-BN, gaz geçirgenlik özellikleri

ABSTRACT

THE INVESTIGATION OF GAS PERMEABILITY PROPERTIES IN BIONANOCOMPOSITES

Gizem ŞIDIM

Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Mualla ÖNER

Plastics are the most commonly used materials for packaging applications due to their low cost, easy processing capability and the abundance of resources available for production. The World wide annual plastic production is steadily increasing every year. Plastics have a wide range of application areas such as packaging, construction, automotive, electrical, aerospace and corrosion prevention and control. The raw materials commonly used for the production of plastics are petroleum products. Most conventional fossil fuel-based plastics are not biodegradable and therefore cause environmental pollution. Due to increased environmental concerns, interest in exploring bio-based sustainable plastic packaging materials has increased significantly in recent years. Under suitable conditions of moisture, temperature and oxygen availability, biopolymer or biodegradable plastics are degraded without toxicity or environmentally harmful residues. Although biopolymers have great environmental benefits, they may not be suitable for industrial use due to their poor performance and processing. Properties such as mechanical and barrier properties of biopolymers can be improved with composites formed by adding various fillers and made suitable for industrial use.

In this work, polyhydroxy butyrate-co-β-hydroxy valerate (PHBV) copolymer, which is environmentally friendly biodegradable polymer, was used. Hexagonal boron nitride (h-BN), a ceramic material, was used to improve gas permeability, mechanical and

thermal properties of PHBV. Several percentages of h-BN were added to produce bionanocomposites by melt blending and solution casting methods. The prepared nanocomposites were characterized by XRD, SEM, FTIR, TGA and DSC analyzes, gas permeability and mechanical properties were measured. Improvement in barrier properties of PHBV with BN addition was observed. Gas permeability properties of PHBV have improved up to 37.09% by melt blending method, up to 292 times for solution casting method. The Young's modulus of nanocomposites which produced by the solution casting method has increased to 17.9%. In a conclusion, it has been observed that the addition of h-BN has improved the properties of PHBV for both the melt blending and the solution casting methods.

Keywords: Biopolymer, bionanocomposites, PHBV, h-BN, gas permeability properties.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Son yıllarda sentetik polimer malzemeler insan faaliyetinin her alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu geleneksel plastikler genellikle petrol bazlıdırlar. Petrol kaynaklarının sınırlı olması ve bu plastiklerin biyobozunur olmaması durumu çevresel sorunlara neden olmaktadır. Ek olarak, biyolojik olarak parçalanamayan polimerler, dikişler gibi geçici kullanım için uygun değildir [1]. Plastik atık bertarafı, büyük bir çevresel problemdir ve bu problemi çözme yaklaşımlarından biri, biyolojik olarak parçalanabilen plastiklerin geliştirilmesidir [2].

Günümüzde plastiklerin en yaygın kullanıldığı alan gıda endüstrisidir. Ambalaj atıkları belediye katı atıklarının önemli bir bölümünü oluşturur ve artan çevresel kaygılara neden olarak, üretilen miktarların azaltılmasına yönelik çeşitli düzenlemelerin güçlendirilmesine neden olmuştur. Diğer materyallerin yanı sıra, ambalaj uygulamalarında geniş bir yelpazede petrol bazlı polimerler kullanılmaktadır. Bunlar hemen hemen biyobozunur değildir ve bazılarının farklı seviyelerde kirlenmeye sahip kompleks kompozitler olması nedeniyle geri dönüşümü veya yeniden kullanılması zordur [3].

Geleneksel plastiklerin çevreye olan zararlarından dolayı biyopolimerlere olan ilgi artmıştır. Günlük hayatta ambalaj, biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerin kullanılabileceği önemli bir alandır. Biyolojik olarak parçalanabilir ambalaj pazarının gelişmesine yol açan temel faktörler arasında ham petrol fiyatlarındaki artış; tüketici talebi; uygun ambalajın çoğalması; biyoplastikler için yeni uygulamaların geliştirilmesi

gibi faktörler sıralanabilir. Bu nedenle çevre dostu, daha güvenli ve toksik olmayan ambalaj ürünlerinin giderek daha popüler hale geleceği sonucuna yol açmaktadır [1], [3].

Polihidroksialkanoatlar (PHA) biyobozunur ve iyi biyouyumluluk özellikleri gösteren biyopolimerlerdir [4]. PHA ailesinin en bilinen üyelerinden poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat) (PHBV) üstün biyobozunurluk ve uygun fiziksel özellikleriyle bakteriler tarafından sentezlenen çevre dostu bir malzemedir [5].

Biyobozunur polimerler petrol bazlı polimerlere alternatif olmaktadırlar. Ancak geleneksel polmerler kıyasla daha pahalı olmaları ve zayıf mekanik özelliklerinden dolayı kullanımları sınırlı kalmaktadır [2]. Bu zayıf özelliklerini geliştirmek amacıyla nanokompozitler alanında son yıllarda biyopolimerlerin polimer matris olarak kullanımı yaygınlaşmaktadır. Nano boyutlarındaki dolgu maddelerinin eklenmesi malzemelerin özelliklerini olumlu yönde etkilemektedir. Bu amaçla dolgu malzemelerin kullanılması biyopolimerlerin performansının arttırılması amacıyla uygun malzemelerdir. Biyonanokompozitlerin ambalajlama sektöründe kullanılması amacıyla özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla çalışmalar yapılmaktadır [6].

1.2 Tezin Amacı

Son yıllarda çevresel zararlarından dolayı geleneksel plastiklerin yerine yenilebilir kaynaklardan üretilen biyobozunur malzemelerin kullanımı yaygınlaşmaktadır. Özellikle plastik ürünlerin yaygın bir şekilde kullanıldığı ambalajlama endüstrisinde biyopolimerlerin kullanılması önemli bir araştırma konusudur. Ambalajlama sektöründe ürünlerin her türlü dış etkenlerden korunması önemli bir faktördür. Bu amaçla ambalajlamada kullanılan malzemenin iyi bir bariyer ve mekanik özellik göstermesi gerekmektedir. Biyobozunur polimerlere çeşitli katkı malzemeleri eklenerek bariyer ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla birçok çalışma yapılmaktadır [7].

Bu çalışmada doğal kaynaklı biyobozunur bir polimer olan PHBV kullanılmıştır. Bu polimerin gaz bariyer özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla seramik bir malzeme olan hekzagonal bor nitrür dolgu malzemesi olarak kullanılarak nanokompozitler

hazırlanmıştır. Nanokompozitlerin hazırlanmasında çözelti döküm ve eriyik harmanlama yöntemleri kullanılmıştır. Nanokompozitler hazırlamadan önce bor nitrür parçacıkları eksfoliye edilmiş ve bağlayıcı ajan olan trietoksi (oktil) silan (OTES) ile çeşitli yüzey geliştirme işlemleri uygulanmıştır. Bağlayıcı ajan kullanılarak h-BN parçacıkların polimer matris ile uyumunun arttırılması amaçlanmıştır. Bu işlemlerle üretilen nanokompozitlerin malzeme özelliklerinin optimum düzeyde iyileştirilmesi hedeflenmiştir.

1.3 Hipotez

Bu çalışmada PHBV/BN nanokompozitleri gaz bariyer özelliklerini geliştirmek amacıyla çözelti döküm ve eriyik harmanlama yöntemleri olmak üzere iki farklı yöntem kullanılarak hazırlanmıştır. Her iki yöntem için farklı firmalardan elde edilen iki farklı bor nitrür kullanılmıştır. Her iki yöntemde de kullanılan bor nitrürlere farklı yüzey geliştirme işlemi uygulanmıştır. Karakterizasyon amacıyla yapılan analizler sonucunda işlem görmüş bor nitrürün başarılı bir şekilde eksfoliye olduğu görülmüştür. Hem çözelti döküm hem de eriyik harmanlama yöntemleriyle farklı yüzdelerde BN içeren nanokompozitler hazırlanarak kompozitlerin yapısı, gaz bariyer özelliği, mekanik ve termal özellikleri incelenmiştir. BN eklenmesi ile PHBV'nin bariyer özelliklerinde gelişme gözlenmiştir. Eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan nanokompoziti en az oksijen geçirgenliğine sahiptir. Çözelti döküm yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerde DSC analizi sonucunda hesaplanan kristalinite değerinin en yüksek olduğu US-PHBV0.2sBN nanokompoziti en iyi gaz bariyer özelliğine sahip nanokompozit olarak bulunmuştur.

BÖLÜM 2

POLİHİDROKSİALKANOATLAR, PHBV VE BOR NİTRÜR

Malzemelerin biyolojik olarak parçalanabilir ve yenilenebilir olması ‘yeşil’ olarak tanımlanmaktadır. Yeşil kompozitlerin en önemli cazibe merkezleri ise çevreye dost, tamamen parçalanabilir ve her yönden sürdürülebilir olmalarıdır. Kullanım ömrü sonunda çevreye zarar vermeden kolayca atılabilirler. Yeşil kompozitlerin zorluğu temelde kompozitlerin üretimi için matris olarak kullanılan ‘yeşil’ polimerlerin elde edilmesinin güçlüğüdür [8].

Bir polimerin biyolojik olarak bozunması, polimerin kimyasal yapısında değişiklikler, mekanik ve yapısal özelliklerinin kaybı ve çevreye yararlı diğer bileşiklere dönüşümünü içeren bir sistem anlamına gelmektedir. Doğal kaynaklardan gelen polimerler (nişasta, lignin, selüloz asetat, poli-laktik asit (PLA), polihidroksilalkanoatlar (PHA), polihidroksilbutirat (PHB)) ve bazı sentetik kaynaklardan (alifatik ve aromatik polyesterler, polivinil alkol, modifiye poliolefinler vb.) biyopolimer olarak sınıflandırılmaktadırlar [8].

2.1 Polihidroksialkanoatlar

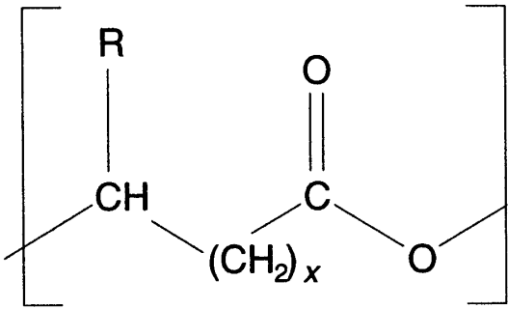
Polihidroksialkanoatlar (PHA) sayısız bakteri tarafından sentezlenen hidroksialkanoatların (HA) polyesteridir [9], [10], [11]. 80'den fazla HA malzemelerin birleştirilmiş monomer ünitelerine bağlı olarak sert kristal polimer veya elastik kauçuğu

andıran çeşitli mekanik özelliklere sahip olan PHA'lar elde edilmiştir [9],]12]. PHA'lar biyobozunur plastikler için iyi aday bir olmalarına rağmen, sentetik plastiklere kıyasla yüksek fiyata sahip olmaları kullanımlarının geniş yelpazede olmasını engellemiştir [9], [13], [14].

Suda çözünmezler, suda hidrolize karşı nispeten dirençlidirler, ancak mikrobik çeşitliliğin bulunduğu herhangi bir doğal ortamda kolaylıkla biyolojik olarak parçalanırlar [12]. Yenilenebilir kaynaklardan ve atık maddelerden üretilebilirler ve sıcaklığa karşı duyarlı olmalarına rağmen potansiyel olarak geri dönüşümlüdürler [12], [15], [16].

Günümüzde, yaklaşık 150 farklı PHA bileşeni homopolimer veya kopolimer olarak tanımlanmıştır [17]. Pek çok faklı PHA çeşitlerinin oluşmasının başlıca nedeni, PHA hücrede sentezlerinin olağanüstü geniş substrat özgünlüğüne sahip olmaları ayrıca mikroorganizmalara beslenen karbon kaynaklarının ve organizmada aktif olan metabolik yolların çeşitliliğinden kaynaklanmaktadır [15].

Polihidroksialkanoatların çoğunluğu karbon, oksijen ve hidrojenin alifatik poliesteridir. PHA' lar ilk defa Lemoigne tarafından *Bacillus megaterium*'da gözlenmiş ve karakterize edilmiştir [18], [19]. PHA'ların genel formülleri Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Yan zincir ya da R atomunun bileşimi ve x değeri birlikte monomer biriminin kimliğini belirmektedirler. En yaygın polihidroksialkanoatlar poli(3-hidroksibutiratlar) P(3HB) ve poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat)'dır. Saf P(3HB) yan zincir olarak bir metil gruba sahip monomerlerden oluşur ve P(3HB-co-3HV)' lerin P (3HV) birimleri, karbon sayısı 3 üzerinde bir etil grubu içermektedir. Yapılan bilimsel çalışmalar sayesinde artık P(3HB) ve P(3HB-co-3HV)' den başka çok sayıda polihidroksialkanoatlar bilinmektedir [20], [21].



Şekil 2.1 Polihidroksialkanoatların kimyasal formülü [20]

R = metil ise 3-hidroksibutirat, HB

R = etil ise 3-hidroksivalerat, HV

R = n-propil ise 3-hidroksikaproat, HC

R = n-butil ise 3-hidroksiheptanoat, HH

R = n-pentil ise 3-hidroksioktanoat, HO

R = n-hekzil ise 3-hidroksinonanoat, HN

R = n-heptil ise 3-hidroksidekanoat, HD

R = n-oktil ise 3-hidroksiundekanoat, HUD

R = n-nonil ise 3-hidroksidodekanoat, HDD [21], [22].

PHA'lar, zincir uzunluklarına göre kısa zincirli uzunluğunda PHA'lar (scl-PHAs (short-chain-length PHAs); 1 ile 5 karbon atomlu monomer) ve orta zincir uzunluğunda PHA'lar (mcl-PHAs (medium-chain-length PHAs); 6 ile 13 karbon atomlu monomer) olarak sınıflandırılabilir [23], [24], [25]. PHA'ların fiziko kimyasal özellikleri bileşimlerine bağlı olarak değişebilir, ancak genel olarak scl-PHA'lar (short-chain-length PHAs) polietilen veya polipropilen'e benzerken, mcl-PHA'lar (medium-chain-length PHAs) elastomerler ve kauçuklara benzerdir [15], [16], [19]. PHA'lar biyobozunurdurlar ve bakteri, mantar ve algler gibi mikroorganizmalar tarafından CO_2'ye ve enerjiye dönüştürülürler. Gerçekte, polihidroksibutirat (PHB) ve PHBV, in vivo olarak insan kanında bulunan bir bileşen olan D-3-hidroksibutirat (3HB) 'ye bozunur. Parçalanma sonrasında ürünler hücre duvarını geçerler ve daha sonra metabolize olurlar. Böylece onları hidrolize edilebilen, diğer organizmaların yardımı olmadan çözülebilir monomerlere indirgenmiş diğer biyobozunur polimerlerden farklı hale getirirler [15], [16].

Çoğu PHA sadece 3-hidroksikarboksilat birimleri içerir, ancak birçok mikroorganizmaya uygun substrat beslendiğinde 4- hidroksikarboksilat monomerler [örneğin 4-

hidroksibutirat (4HB), x = 2 ve R = H] içeren polimer de birikebilir. En yaygın PHA, poli (3- hidroksibutirat) homopolimeridir (PHB, burada R = CH3) [9], [12].

2.1.1 PHA'ların Fizikokimyasal Özellikleri

PHA'lar genellikle antijenik ve biyolojik olarak uyumludur, iyi gerilme mukavemeti gösterir ve termoplastik ve elastomerlerdirler. Diğer özellikleri, neme direnç ve suda çözünmezliktir. Ayrıca, PHB iyi oksijen bariyer özelliği gösterir [16], [26].

PHB, PHA'nın en yaygın örneğidir [17], [27]. PHA'ların bileşimi, organizmaya ve karbon substratlarına bağlı olarak değişmektedir. P (3HB) oldukça kristaldir, 180 °C 'lik bir erime noktasına sahiptir, sert ve gevrektir. Poli (3-hidroksivalerat; 3HV) gibi başka bir monomer ilavesi, 3 (HB) 'nin özelliklerini değiştirerek, P (3HB-HV) üretir, P (3HB)' den daha düşük erime noktası ve daha düşük kristalliğe sahiptir. Ayrıca polihidroksibutirat-ko-hidroksivalerat [P(HBHV)] suda çözünmezler ve normal depolama koşullarında bozulmazlar. Polietilen gibi gerilme mukavemeti ve kırılma derecesi %100 olan, güçlü ve termoplastik olarak yumuşayabilir bir malzeme olan poli (4-hidroksibutirat) (P4HB) de bulunmaktadır [16], [28], [29].

PHB ayrıca doğal kemiğe benzer piezoelektrik özellik sunar. Dahası, kemikleri güçlendirilebilir ve elektrik simülasyonu (piezoelektrik özelliğinden dolayı) ile onarılabilir. Bu göz önüne alındığında, kemikte kullanılan bir PHB kompozit plaka, kemik büyümesini ve iyileşmesini uyarabilir ve PHB plakası, plakayı kurtarmak için ikinci bir işlemden kaçınarak vücut tarafından yavaşça emilebilir [16], [30].

Polimerlerin biyobozunurluğu temel olarak bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Örneğin, yüksek erime noktalı polimerin biyobozunurluk özelliği düşüktür. Diğer yandan düşük molekül ağırlıklı polimerin biyobozunur olma özelliği artar. Ayrıca yüksek kristaliniteye sahip polimerlerde biyobozunurluk özelliği [16], [31].

2.1.2 Yapı ve Mekanik Özellikleri

Çoğu parametrede polietilenden iyi performans gösteren PHA'ların özellikleri polipropilen ile oldukça benzerdir. PHA'ların düşük su buharı geçirgenliği kesinlikle en ilginç özellikleridir ve ambalajda olası uygulamaları için avantaj sağlamaktadır. En zayıf

noktası, düşük film tokluğu ve kabul edilemez rijitlik ve kırılganlık ile ilişkili kırılmada düşük deformasyondur. PHB kırılganlığının nedeni esas itibariyle yüksek kristallikten kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, yüksek mukavemet ve modül deformasyonu ve tokluğu artırmak için daha fazla polimer modifikasyonu iyi bir başlangıç noktası temsil eder [17], [19], [29], [31].

PHA'ların özellikleri, HV içeriğini değiştirerek ayarlanabilir; bu artış, darbe mukavemetinde bir artışa ve ergime sıcaklığı ve camsı geçişinde, gerilme mukavemetinde, kristallikte ve su buharı geçirgenliğinde bir azalmaya neden olur. P3HB-ko-3HV kopolimerlerinin mekanik özellikleriyle ilgili araştırmalar, 3HB ve 3HV birimlerinin şekil ve boyut bakımından benzerlik göstermeleri nedeniyle izodimorf olduğunu ve 3HV birimlerinin P (3HB) kristal kafesine dahil edildiğini göstermektedir [31].

2.1.3 PHA'ların Uygulamaları

Ticari plastikler çok yönlülüğü, seçkin teknik özellikleri ve nispeten düşük fiyatı nedeniyle hayatımızda bir zorunluluk haline gelmiştir [14], [20], [32]. Bu, yılda 100 milyon tondan fazla plastiğin artan talebiyle sonuçlanmış ve yılda% 4-5 civarında genişlemiştir. 1990 yılında, plastik pazarının yaklaşık % 25'i (yaklaşık 7,5 milyon ton) ambalaj endüstrisi tarafından tüketildi. Daha fazla kullanım daha fazla israf anlamına gelmiştir ve bu yüzden de plastik atıklar küresel bir sorun haline gelmiştir. Bu nedenle, son yıllarda, atık bertarafı için sentetik bozulmayan plastiklerin yerine, maliyeti iki kat daha pahalı olan biyobozunur polimerlerin geliştirilmesine daha fazla ilgi vardır [33].

PHA'lar yenilenebilir kaynaklardan üretilebilen toksik olmayan, biyolojik olarak uyumlu, biyobozunur termoplastiklerdir. Polimerizasyon derecesi yüksek, kristalli, optik olarak aktif ve izotaktik (tekrarlayan birimlerdeki stereokimyasal düzenlilik), piezoelektrik ve suda çözünmezdirler. Bu özellikler, onları petrokimya türevli plastiklerle son derece rekabetçi kılmaktadır [16].

PHA'lar organları ve sinirleri ve yaralı dokuların tendonlarını korumak için mekanik bariyer olarak dokulara ve organlara tedavi desteği olarak kullanılabilirler. P (3HB) 'nin piezoelektrik özellikleri nöronal rejenerasyona yardımcı olur ve aynı zamanda doku

rejenerasyonu için de yararlıdır. P (4HB) uygunluğu kalp kapakçıkları, vasküler yamalar, ortopedik implantlar, stentler ve lokal ilaç dağıtım sistemleri için bir doku mühendisliği iskelesi olarak araştırılmıştır [16].

PHA'lar, yeni özelliklerinden dolayı geniş bir uygulama yelpazesine sahiptirler. Başlangıçta, PHA'lar çoğunlukla poşet, kap ve kağıt kaplamalarda ambalaj filmlerinde kullanmıştır. PHA'lardan üretilen ilk tüketici ürünü Nisan 1990'da Wella AG tarafından piyasaya sürülmüştür. Son on yılda, hem çeşitleri hem de uzmanlık alanlarında uygulamalar artmıştır. Polimer topakları, klasik dönüştürme işlemlerinde kullanılmak üzere ticari olarak satılmaktadır. ABD merkezli bir şirket olan Metabolix, P(3HB) ve P(3HO) karışımına sahip olan Metabolix PHA'yı pazarlamaktadır. Bu, gıda katkı maddeleri üretimi için FDA tarafından onaylanmış bir elastomerdir [33].

Poli(3-hidroksibutirate-ko-3-hidroksiheksanoat) (P(3HB-3HHx)) polimeri, yıkanabilir malzemeler, bağlayıcılar, esnek paketleme, termoform ürünler, sentetik kağıt ve tıbbi cihazlar yapmak için kullanılmaktadır [33].

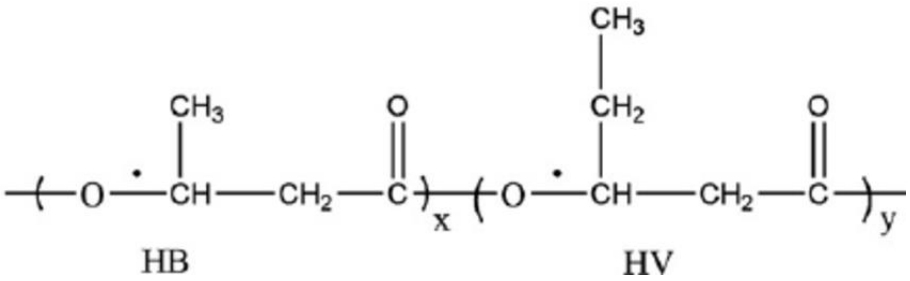
Piezoelektrik özelliklerinden dolayı sıralanan malzemeleri yapmak için PHA'ları kullanmak da mümkündür. Klavyeler için basınç sensörleri, gerdirme ve ivme ölçme aletleri, malzeme testleri, şok dalga sensörleri, çakmaklar, gazlı çakmaklar; Akustik: mikrofon, ultrasonik dedektörler, ses basınç ölçüm cihazları; Osilatörler: kulaklıklar, hoparlörler, ultrasonik terapi ve sıvıların atomizasyonu için PHA'ların kullanılması mümkündür [33].

P(3HB-ko-3HV) gaz bariyeri özelliği, gıda ambalajında ve plastik içecek şişeleri yapmak için kullanışlıdır. Aynı özellik, süt kartonları için kullanılabilen kaplanmış kağıt ve filmlerin üretilmesi için kullanılabilirler. P(3HB) veya bunun kopolimerleri, bezlerdeki ve havlulardaki plastik film nem bariyerlerinin yanı sıra hastanelerde bazı özel paramedikal film uygulamaları yapmak için kullanılabilirler [33].

2.2 PHBV

Polihidroksialkanoatlar (PHA), pek çok bakteri tarafından hücre içi karbon ve enerji depolama malzemesi olarak sentezlenen ve biriken poliester sınıfını içermektedir. PHA üyesi olan poli (hidroksibuturat-ko-hidroksivalerat) (PHBV) doğal kökenli, biyolojik

bozunabilirlik, biyouyumluluk ve termoplastik özellik nedeniyle akademi ve endüstrinin dikkatini çekmiştir. Yine de, pahalı olması nedeniyle tüketici pazarında geleneksel plastiklerle karşılaştırıldığında tamamen rekabetçi değildir [34], [35].



Şekil 2.2 PHBV'nin kimyasal yapısı [36]

PHBV doğal olarak mikroorganizmalarca sentezlenen ve hücre içi çözünmeyen küresel halde depolanırlar. PHBV'nin karakteristik olarak biyouyumluluğu ve biyobozunurluğu onu tıp alanında özellikle ilaç iletim sistemlerinde tercih edilebilir kılmaktadır. PHBV'nin düşük kristalliniteye sahip olması ve bu özelliğini hidroksivalerat (HV) içeriği ile değişmesi bakımından PHB'ye göre daha tercih edilebilirdir [37].

Biyobozunur poliesterler son yirmi yılda çevre dostu özellikleri ve endüstriyel ve biyomedikal malzemeler olarak potansiyel kullanımı nedeniyle dikkat çekmektedir. Saf PHB yüksek kristalinitesi nedeniyle kırılganlık ve sertlik karakteristik özelliklerini sergilemektedir. Ayrıca erime sıcaklığı ve camsı geçiş sıcaklığı da oldukça yüksektir [38]. Poli (3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat) (P3HB3HV ya da PHBV) içindeki 3-hidroksivalerat (3HV) ünitesinin varlığı tokluğun arttırılmasına ve işlenebilir sıcaklık aralığının artmasına neden olmaktadır [39]. PHBV, karbon kaynakları olarak pentanoik ve bütirik asitleri kullanarak *Alcaligenes eutrophus* tarafından üretilebilen, biyobozunur ve biyouyumlu bir termoplastik polimerdir. Hidroksivalerat içeriğinin arttırılması ile PHBV'nin kırılganlığı azalmaktadır. PHBV'nin erime noktası 3-hidroksivalerat (3HV) bileşeninin % 0 ila 95 mol 'üne yükselmesi ile 178°C'den 108°C'ye düşer ve 3HV içeriği % 40 mol olduğunda 70°C'de minimum bir değere sahiptir. Erime noktasının düşürülmesi, endüstrideki işleme aralığının yarar sağlayacak şekilde genişlediği anlamına gelmektedir. PHBV'nin izodimorfizmi nedeniyle 3HV içeriği % 0'dan 25 mol 'e yükseldiğinde, PHBV'nin kristalliği azmaktadır. Bununla birlikte, HV içeriğinin düşük olması PHBV'nin sanayide kullanılması için çok gevrek bir malzemedir. PHBV, çok katı

ve kırılgan olduğundan ve biyomedikal ve ambalaj film uygulamaları için gerekli olan üstün mekanik özelliklere sahip değildir. Bu neden dolayı PHBV'nin mekanik özelliklerini ve işlenmesini iyileştirmek amacıyla kolay, hızlı ve düşük maliyetli çalışma tekniklerinden kimyasal modifikasyon ve fiziksel harmanlama gibi uygulamalar seçilerek çalışmalar yapılmaktadır [40].

Yüksek derecede kristalinitesi nedeniyle PHBV sert ve kırılgandır (gevrektir), ki bu da zayıf mekanik özelliklerine sahip olmasına neden olmaktadır. Ayrıca, PHBV erime sıcaklığına yakın sıcaklıklarda kararsızdır, bu da erime işlemi sırasında moleküler ağırlığın azalmasına neden olmaktadır. Harmanlama veya dolgu teknikleri de dahil olmak üzere, termal kararlılığı ve PHBV'nin fiziksel ve mekanik özelliklerini arttırmak için bazı girişimlerde bulunulmuştur. Nanoparçacıkların bir araya getirilmesi, düşük dolgu maddesi içeriğiyle malzeme performansını arttırmasını sağlamıştır [34].

Ayrıca, PHBV, (poli (laktik asit) (PLA), poli (ε-kaprolakton) (PCL) ve petrol esaslı polimerlerden (poli (etilen) (PE), poli (propilen) (PP), poli (etilenetereftalat) (PET)) gibi polimerlerden daha iyi gaz bariyer özelliği göstermektedir. PHBV'nin bariyer özelliklerini arttırmak için literatürde soğuk plazma ile bir yüzey işleminin kullanılması ve çok tabakalı filmler yaklaşımı veya diğer polimerlerle eriyik harmanlama gibi farklı çözümler önerilmiştir [39].

Bir başka uygun çözüm ise geleneksel eritme yöntemiyle organik matrikse montmorillonit gibi organik nano dolgu malzemesi eklemektir. Bu teknik, nano dolgu malzemesi eklenerek kıvrılmayı arttırıp küçük moleküllerin aldığı difüzyon yollarının artmasına dayanmaktadır. Bariyer özelliklerinin geliştirilmesi, nanokilin eklenmesinden sonra polimer matriksinin kristalliğinin artması ile de başarılabilmektedir. Anahtar parametreler dispersiyon, nanokillerin nanokompozit içine yönlendirilmesidir. En iyi bariyer etkisinin, eksfoliyasyonlu bir yapıda olan nano parçacıkların difüzyon akışına dik olarak yönlendirilmesi ile elde edildiği konusunda genel bir ortak görüş bulunmaktadır [39].

2.2.1 PHBV ile Yapılan Çalışmalar

Ublekov ve ark. (2018) PHB ve PHBV'ye elektrospinning yöntemi kullanılarak organomodifiye montmorillonit (OMMT) eklenmesiyle mekanik özelliklerinde meydana gelen değişiklikleri incelemişlerdir. OMMT partiküllerinin katılması mekanik parametreleri büyük ölçüde geliştirdiğini gözlenmiştir. PHB'ye %5 oranında OMMT eklenmesi ile Young modülü 125MPa'dan 1357MPa'a artmış ve kopmada uzama değerinde ise %450 oranında artış gözlenmiştir [41].

Jost ve Miesbauer (2018) PHBV'nin özelliklerini geliştirmek amacıyla PHBV'yi dokuz farklı biyopolimerler ve polimerler ile harmanlamışlardır. TPS, PBAT ve PLA karışımı, PBAT + PLA + dolgu maddesi karışımı, PCL, TPU, PVAc ve EVA biyopolimerlerini ve polimerleri kullanmışlardır. Eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan filmlerin Young modülü değerlerinde azalma gözlemlenmiş, oksijen geçirgenlik değerlerinde ise artış gözlenmiştir [42].

Ajmal ve ark. (2018) PHBV'ye vinil trietoksi silan (VTES) ile modifiye edilen sepiyolit (SEP) eklenerek çözelti döküm yöntemi kullanılarak kompozit üretmişlerdir. %3, 5 ve 7 oranlarında VTES-g-SEP katarak nanokompozitleri hazırlamışlardır. %5 oranında katkı maddesi eklenmesiyle bozunmanın başladığı sıcaklık olan T_{onset} katkısız PHBV'ye göre 111°C artmıştır. Gerilme direnci ise katkı maddesi eklenmesi ile artış gözlenmiştir [43].

Akın ve Tihminlioğlu (2018) poli(hidroksibutirat) (PHB), poli(hidroksil-butirat-ko-hidroksivalerat) (PHBHV) ve ticari organo-modifiye montmorillonit (OMMT-Cloisite 10A) çözelti döküm yöntemi ile hazırlamışlardır. Bu çalışmada OMMT'nin eklenmesinin PHB/OMMT ve PHBHV/OMMT nanokompozitlerinin su buharı geçirgenliği üzerine etkisini incelemeyi amaçlamışlardır. Yapılan çalışma sonucunda katkısız PHB ve PHBV'ye göre OMMT eklenmesiyle su buharı geçirgenliği sırasıyla %41 ve %2 oranında azalmıştır. Mekanik analiz sonucunda hem PHB hem de PHBHV için maksimum gelişmeyi %3'lük kil içeren nanokompozitlerde elde etmişlerdir. PHB ve PHBHV polimerleri için gerilme direncinde sırasıyla %152 ve %73 oranında artış, kopmada uzama değerlerinde ise sırasıyla %77 ve %18 artış elde etmişlerdir [44].

Braga ve ark. (2018) çözelti döküm yöntemini kullanarak PHBV' ye %1, %2.5 ve %5 oranında titanyum oksit (TiO_2) eklenerek nanokompozitler üretmişlerdir.

Nanokompozitler DSC analizi sonucunda saf polimere göre PHBV'ye TiO_2 eklenmesi ile camsı geçiş sıcaklığında azalış gözlenmiştir. DSC analizi sonucunda hesaplanan kristalinite değeri saf PHBV ve %5 oranında TiO_2 içeren nanokompozit için sırasıyla %8.5 ve %26 olarak elde etmişlerdir [45].

Gouvea ve ark. (2018) gliserol-plastikleştirici bulunan PHBV'ye %3, 6 ve 9 oranlarında indirgenmiş grafen-çinko oksit (rGO-ZnO) eriyik harmanlama yöntemi ile eklenerek kompozitleri hazırlamışlardır. rGO-ZnO kompoziti, çinko diasetat ve GO'nun aynı anda 20: 1 oranında azaltılmasıyla sentezlemişler ve karakterize etmişlerdir. PHBV'ye göre hibritler için elde edilen kızılötesi spektrumları, X-ışını difraktogramları ve Raman spektrumlarındaki değişiklikler, matriks ve dolgu maddesi arasındaki fiziksel etkileşimlerin oluşumunu kanıtlamıştır. Plastikleştiricinin ve rGO-ZnO eklenmesiyle dinamik camsı geçiş sıcaklığında ufak değişikliklere neden olmuştur. Bakteri hücreleri ve hibrit yüzeyler arasındaki doğrudan temas sonucu Escherichia coli'ye karşı aktivite bulunmuştur. Asetik asit çözeltisi hariç, gıda simülasyonlarında yapılan göç testleri, göç etmiş ZnO miktarının Zn^{2+} için önerilenden üst seviye olduğunu ortaya çıkarmışlardır [46].

İulianelli ve ark. (2018) çözelti döküm yöntemi ile PHB/TiO_2 nanokompozitlerini hazırlamışlar ve termal, morfolojik ve moleküler dinamik olarak karakterize etmişlerdir. TGA analizi sonucunda PHB'ye TiO_2 eklenmesiyle termal stabilitesini arttırdığını gözlemişlerdir. XRD analizini 1.54 Å dalga boyunda üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirmişlerdir (30°C, 60°C ve 90°C). XRD analizinde, 30°C'deki analiz sisteminde TiO_2 eklenmesi ile kompozitlerin kristalinitesinde artış gözlenmiştir. NMR analizi sonucunda, TiO_2 ilavesinin PHB'de küçük segmentler ve yan zincirler değişmeden, büyük zincir bölümlerinde değişmeler gözlenmiştir [47].

Mayorga ve ark. (2017) PHBV ve bakır oksit (CuO) nanopartikülleri içeren iki tabakalı yapılar geliştirmişler ve karakterize etmişlerdir. Analizler sonucunda CuO ilavesiyle su buharı geçirgenliğinin arttığını ve oksijen bariyeri özelliklerinin nano-kompozit filmlere ağırlıkça %0.05 CuO nanopartiküllerin eklenmesiyle biraz arttığını gözlenmiştir. Bununla birlikte, mekanik özellikleri CuO nanopartiküllerinin eklenmesiyle değişiklik meydana gelmiştir. Kompozitlerin yüzde kopma uzamasında ve çekme direncinde CuO eklenmesi

ile artış gözlenmiştir. Kompostlama koşulları altında numunelerin biyo-entegrasyon testleri, %0.05 CuO kaplı yapıların bile, 35 gün içinde biyobozunur olduğunu göstermişlerdir [48].

Shuai ve ark. (2018) nano magnezyum oksit (nMgO) içeren PHBV ile seçici lazer sinterleme yoluyla bir antibakteriyel yapı iskelesini geliştirmişlerdir. Sonuçlar, yapı iskelesinde yüksek antibakteriyel aktivite olduğunu göstermiştir. nMgO, PHBV matriksindeki mükemmel mekanik özellikleri ve düzgün dağılımı nedeniyle, mukavemet ve modül dahil olmak üzere yapı iskele basıncını önemli ölçüde arttırdığını gözlenmiştir. Ayrıca, bozunma testleri nMgO'nun PHBV'nin asit bozunma ürünlerini nötralize ettiğini göstermiştir [49].

Silverman ve ark. (2018) PHBV ve tungsten disülfür inorganik nanotüpler (INT-WS2) nanokompozitleri, çözelti içinde karıştırılarak ve INT-WS2'nin izotermal kristalizasyon davranışı ve PHBV'nin kinetiği üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ve polarize optik mikroskopi (POM), nükleasyon kontrollü rejimde, nanokompozitlerde PHBV'nin kristalleşme oranlarının INT-WS2 yüklemesinden etkilendiğini göstermişlerdir. Elde etttikleri sonuçlar, düşük INT-WS2 yüklemelerinin (ağırlıkça% 0,1-1,0) PHBV'nin kristalleşme oranlarını arttırdığını ve serbest yüzey enerjisini % 24'e kadar azalttığını gözlenmiştir [50].

Zubir ve ark. (2018) çeşitli oranlarda pirinç samanı (RS) içeren PLA ve PHBV harmanı plastikleştirici olarak polietilen glikol (PEG) kullanılarak biyobozunur nanokompozitler hazırlamışlardır. Nanokompozitlerin çekme, termal ve su adsorpsiyonu özelliklerini incelemişlerdir. Eklenen RS oranın artması ile çekme gerilimi ve kopmada uzama değerlerinde artış gözlenmiştir. Artan RS partikül yüklemesi ve PEG varlığında filmlerin kristalinite değerlerinde azalış gözlenmiştir. Kompozitlerin termal stabilitesinde RS ve PEG eklenmesi ile azalış gözlenmiştir. RS partiküllleri eklenmesi ile su emilimini artarken, PEG eklenmesi ile amfifilik (hem hidrofilik ve hidrofobik özellikler taşıyan bir kimyasal bileşik) davranışından dolayı su alımını azalttığı gözlenmiştir [51].

2.3 Bor Nitrür

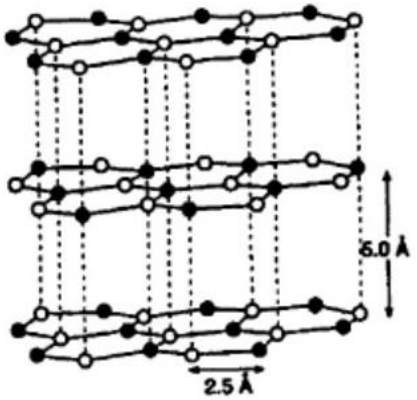
Bor nitrür (BN), karbon malzemelerine benzer kübik, rhombohedral ve hekzagonal formlarda bulunur. Kübik formu sertlikte elmasa benzemektedir. Rhombohedral formu nadiren bulunmaktadır. Hekzagonal bor nitrür ise grafit ile benzer özellikleri sahiptir. Hekzagonal bor nitrür, olağanüstü elektriksel ve termal özellikler gösterir. Bu malzeme ayrıca kendisini nanotüpler oluşturmak için sarmaktadır. Bu nanotüpler, bant boşluğuna göre karbon nanotüplerine kıyasla gelişmiş özelliklere sahiptir. BN nanotüplerinin bant aralığı tüp çapından bağımsızdır. Hekzagonal BN, iyi korozyon direncine, düşük yoğunluğa, yüksek erime noktasına ve mükemmel kimyasal kararlılığa sahip olduğundan dolayı kanser tedavisinde Bor Nötron Yakalama Terapisi (BNCT) için önemli bir aday haline gelmiştir. Yapılan çeşitli in vitro ve in vivo çalışmaları, bor nitrür malzemelerinin karbon muadillerine göre daha iyi biyouyumluluk ve düşük toksik özelliği gösterdiğini doğrulamıştır. BN'nin nanoyapılarının çeşitli biyolojik sistemlere entegrasyonu ile ilgili temel zorluklardan biri, çeşitli biyolojik çözeltilerdeki zayıf süspansiyon / hidroksilasyonudur. BN yapısındaki elektronegatiflik farkı bir birim olan iki farklı atomun varlığı, doğal olarak bor nitrür yapısını kısmi polar yapar ve bu nedenle karbon bazlı malzemelere göre daha göre daha kullanışlı hale getirmektedir [52].

“Beyaz grafit" olarak bilinen hekzagonal bor nitrür (h-BN), altıgen kristallerin katmanlarından oluşan trombosit biçimli, yüksek en / boy oranına sahip bir sentetik seramiktir. Trombositlerin, 2D düzenlenmiş BN kristallerinin bazal düzlemi (001) yönünde yüksek ısı iletkenliği vardır. Buna ek olarak, h-BN düşük dielektrik sabiti ile yüksek kimyasal ve termal kararliliga sahiptir [53]. BN kimyasal olarak kararlı ve çevreye karşı inerttir [54]. Ayrıca h-BN oksidasyona ve kimyasal korozyona karşı mükemmel direnç gösterir [55]. Bu benzersiz özellikler, BN'yi, özellikle yüksek sıcaklıktaki oksidatif ortamlarda çalışan cihazlar ve yüksek mekanik özelliklere ve ısı iletkenliğine sahip yalıtıcı kompozitler gibi geniş bir uygulama yelpazesinde kullanım için son derece cazip bir materyal yapmaktadır [56].

Her ne kadar h-BN grafit ile benzer mekanik mukavemet ve termal iletkenlik özelliklerine sahipse de, izolatör (veya geniş band aralıklı yarı iletken) haline getiren geniş bir bant aralığı (~4-6 eV) vardır. h-BN tozunda, birkaç yüz nm ila birkaç µm

boyutlarında partiküller bulunmaktadır. Çoğu parçacık kalınlığı onlarca ila yüzlerce nm arasındadır [57].

Hekzagonal BN, bir grafiksel kafes içinde katmanlı yapıdaki bor ve altıgen kafes yapıdaki azot ile eş altıgen kafes yapıdaki karbon atomları olarak bulunmaktadır. h-BN'de bitişik tabakalar, atomik düzlemlerin yığın sıralamasında grafitteki C atomlarına göre farklılık gösterir. h-BN'de, elektron açısından eksik B atomları, elektron açısından zengin N atomlarının hemen üstünde veya altında bulunurken, grafitte altıgenler kayar ve alternatif C atomları altıgen merkezlerinin altında bulunur [58]. B-N bağının iyonik doğası, ABAB istifleme geometrisine neden olur ve B-N bağ uzunluğu 1.44 Å olduğu hallerde ~ 0.33 nm'lik bir ara katman bağlama mesafesi vardır. Ara tabakanın çekim kuvvetlerine düzlem-dışı π orbital ve zayıf van der Waals etkileşimleri aracılık eder. Bu oldukça kararlı ve mekanik olarak güçlü yapı, kimyasal stabilite ve yapısal bütünlüğün istendiği bulk fazda bir dizi uygulama için h-BN'yi cazip hale getirmektedir. Bu yapı nedeniyle BN 800°C'nin üzerindeki sıcaklıklara kadar oldukça yüksek kimyasal stabilite ve oksidasyon direnci sergilemektedir. Bu nedenle, malzemenin öz niteliklerini koruyarak, h-BN kafesindeki atomları içeren kimyasal tepkimeler başlatmak özellikle zordur [59].



Şekil 2.3 Hekzagonal bor nitrürün (h-BN) yapısı [59]

En yüksek termal iletkenlik ve kimyasal direnç ve çekici anizotropik özellikler nedeniyle hekzagonal BN yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu özellikler BN'yi refrakter materyallerin, yağlayıcıların, optik kaplamaların ve seramik kompozitler gibi birçok uygulama için çekici bir malzeme haline getirmektedir. Her şeyden önce, BN'nin dolgu maddesi olarak kullanımını kısıtlayan çok iyi bir kimyasal kararlılığı vardır. Kimyasal

bağlar kolayca oluşmadığından, polimer matrisleri ile uyumluluğu çok zayıftır. Bir polimer matrisindeki dolguların homojen olmayan dağılımı, ara yüzeydeki ısıl iletime karşı yüksek dirence neden olabilir ve böylece kompozitin termal iletkenliği azalır [60].

Yüksek yüzey enerjisi ve amfifilik özellik nedeniyle, BN parçacıkları, polimer matrislerinde homojen dispersiyon oluşturmaz ve ara yüzlerde yüksek termal dirence neden olur. Termal direnç, termal sınır direnci olarak bilinir ve fonon saçılımı ile termal taşınımı azaltır ve fonon yayılımının tutarlılığını yok eder. Bu nedenle, BN parçacıklarının dağılımını arttırmak ve parçacık yüzeyinde reaksiyon yerleri hazırlamak için yüzey işlemi gereklidir [61].

Bununla birlikte, yüksek yoğunluklu fonksiyonel grupların aşılanmasıyla BN yüzeylerinin değiştirilmesi için kolay ve etkili yöntemler bulunmamaktadır. Bunun nedeni, h-BN'nin bazal düzlemlerinden kaynaklanmakta olup, hidroksil ya da amino gruplarının kenar düzlemlerinde kimyasal bağlanma, fiziksel kilitleme ve yetersiz bağlanma alanları için yüzey fonksiyonel grupları bulunmamaktadır. Bu, BN'nin düşük kimyasal aktivitesiyle sonuçlanır. Silan bağlama maddesi, inorganik parçacıkların yüzeylerini modifiye etmek veya işlevselleştirmek için yüzey aktif madde olarak yaygın şekilde kullanılmakdır. BN kafesindeki bor bölgeleri, konsantre asit solüsyonlarında oksidasyon ile aktive edilmekte ve BN yüzeylerinde hidroksil grupları üretmektedir. Ardından, hidroksillenmiş BN, matristeki BN parçacıklarının daha iyi yapışması ve dağılması için yüzey bağlama maddesi ile aşılama ile daha da modifiye edilebilir [61].

BÖLÜM 3

KOMPOZİTLERİN KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

3.1 X-Işınları Difraksiyonu (Kırınımı) (XRD)

Üç boyutlu uzayda düzgün tekrarlanan bir deseni temel alan atomik yapı kristal yapı olarak tanımlanmaktadır. Bu nedenle, katıların kristal yapısı, maddenin yapısında bulunan atom gruplarının ya da moleküllerinin katıya özgü geometrik bir düzende bir araya gelmesi ile meydana gelmektedir. Kristal yapı ve yapıda bulunan atomların dizilişleri X-ışını kırınım şekilleri kullanılarak ilk kez Max van Laue tarafından incelenmiştir [62].

Yüksek çözünürlüğe sahip çeşitli elektron mikroskopları kullanılarak bir malzemenin atomik yapısını görüntülemek mümkündür. Ancak bilinmeyen yapıları tanımlamak veya yapısal parametreleri belirlemek için kırınım tekniklerini kullanmak gerekmektedir. Katıların kristal yapılarını analiz etmek amacıyla en sık kullanılan kırınım tekniği X-ışını kırınımı tekniğidir [62], [63]. Bu tekniğin ince film incelemek amacıyla uygun olmasının temelde iki nedeni bulunmaktadır. Bu nedenlerden ilki X-ışınlarının dalga boyları, yoğunlaştırılmış maddedeki atomik mesafeler ölçüsündedir ve bu özellik, bu tekniğin yapısal araştırmalarda kullanılmasını sağlamaktadır. Diğer bir neden ise X-ışını saçılım teknikleri, yıkıcı değildir ve analiz edilen numunede değişikliğe neden olmaz [62].

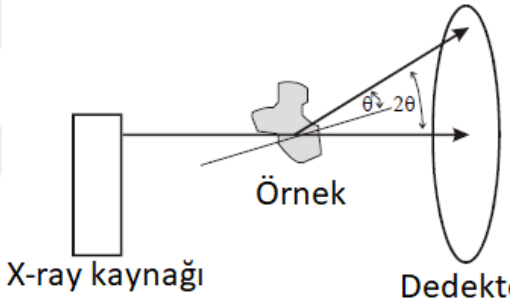
Katı malzemelerin analiz edilmesinde kullanılan X-ışınlarının dalga boyları, atomlar arası uzaklıkla karşılaştırılabilir büyüklükte olup yaklaşık 0.5 Å ile 2.5 Å arasında değişmektedir [62].

Kristal ve moleküllerdeki atomlar arası uzaklık 0.15-0.4 nm arasındadır. Bu uzaklık 3 keV ve 8 keV arasında foton enerjisine sahip X-ışınlarının elektromagnetik spektrum dalga boyuna karşılık gelmektedir. Bu nedenden dolayı, X-ışınlarına maruz bırakılan kristal ve yapıları, yapıcı ve yıkıcı etkileşimler gözlenebilmektedir [62].

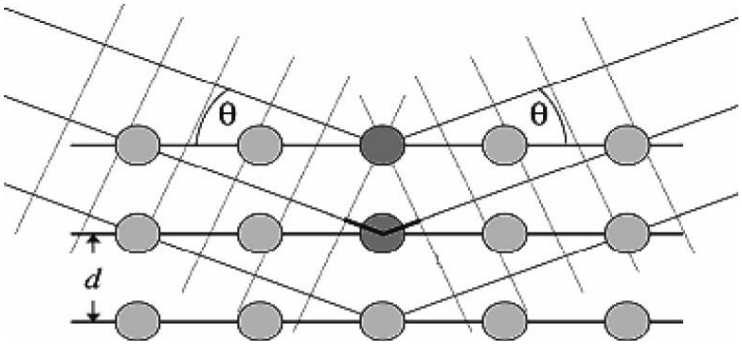
Bir kristal yüzeyine θ açısı ile gelen bir X-ışını demetinin bir kısmı yüzeydeki atomlar tarafından saçılmaktadır. X-ışını demetinin saçılmayan kısmı atomların ikinci tabakasına geçer ve burada da ışınların bir bölümü saçılır. Kalan X-ışınları üçüncü tabakaya geçer [63].Kristal yapıda meydana gelen bu saçılımlar kırınım olarak tanımlanmaktadır. Kırınım birçok atomu içeren saçılmalardan oluşmaktadır. Kristal yapıdaki X-ışınlarının kırınımı Bragg kanunu ile açıklanabilmektedir [62].

$$n\lambda = 2d \sin\theta \tag{3.1}$$

Aşağıdaki şemada, bir saçılma deneyinin düzeni şematik olarak gösterilmektedir [64].



Şekil 3.1 Saçılma analizi için deney düzeneği [64]



Şekil 3.2 Bir kristalde X-ışınının kırınımı [62]

X-ışını cihazlarında, kırınıma uğrayan kırınım açısını ve şiddetini ölçmek amacıyla ışınım sayıcıları bulunmaktadır. Analiz sonucunda kırınım açısının (2θ), kırınıma uğrayan ışınım şiddetine bağlı olarak değişimini veren kırınım deseni elde edilmektedir. Elde edilen

desen üzerindeki pik genişliklerine ve zemin şiddetine bakılarak malzemenin kristalleşmesi hakkında bilgi elde edilebilmektedir [62].

3.2 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Kızılötesi spektroskopi, moleküler ölçekte maddenin yapısını aydınlatmak için gerekli ve önemli bir karakterizasyon tekniğidir [65]. IR spektrumu, maddeyi meydana getiren atomlar arasındaki bağların titreşimiyle oluşan frekanslarına karşılık pikleri göstermektedir. Her maddenin parmak izi gibi kendine has bir spektrumu bulunmaktadır [65-66]. Organik maddelerin spektrumları özellikle 2000 cm^{-1} dalga boyundan sonra gelen kısımda daha ayrıntılıdır. Bu bölgeye parmak izi bölgesi denilmektedir. Elde edilen veri farklı moleküler bağlar nedeniyle meydana gelen farklı titreşim frekanslarını temsil etmektedir [66].

FTIR spektroskopisi ile katı, sıvı ve gaz numunelerin analizleri yapılabilmektedir. Katı numunelere FTIR analizi yapılmasında örneklerin hazırlanması için üç farklı yöntem kullanılmaktadır. İlk yöntem numune KBr ile karıştırılarak ince disk halinde elde edilmektedir. İkinci yöntemde ise KBr kullanılmadan numune kendisi ince bir film haline getirilmektedir. Üçüncü yöntem ise solüsyon tekniğindir ve yöntemde numune bir çözücü içerisinde çözülerek analiz etmek amacıyla hazırlanmaktadır. Disk veya ince film yöntemlerinde film haline getirilmiş numunelerin kalitatif ve kantitatif olarak incelenmesi gerçekleşmektedir. Solüsyon tekniğinde ise çözünen numunenin kalitatif olarak incelenmesi geçekleşmektedir [66].

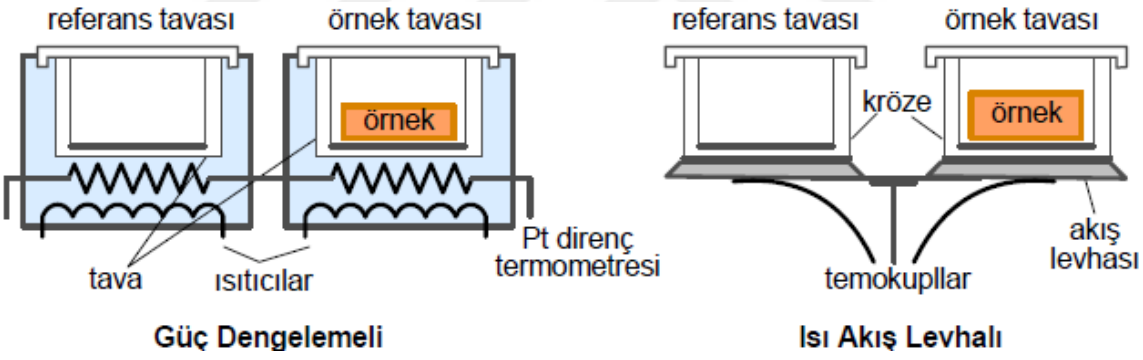
3.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Genel olarak küçük veya büyük molekül ağırlıklarına sahip bütün moleküllerde ısı alışverişi ile bazı fiziksel ve kimyasal değişiklikler meydana gelmektedir. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), polimerlerin ısınmaya tepkisini araştırmak için kullanılan bir tekniktir [67], [68]. Diferansiyel taramalı kalorimetrede numune ve referansın sıcaklıkları düzenli bir hızla arttırılır. Ancak hem numunenin hem de referansın sıcaklıklarının aynı olması için numune ya da referansa dışarıdan gerekli miktarda ısı takviyesi yapılmalıdır. Takviye edilen ısı (kaydedilir), numunede meydana gelen

endotermik veya ekzotermik reaksiyonlar sonucunda kaybedilen ya da kazanılan ısıya karşılık gelmektedir [69].

DSC'de ısıtıcılar numune ve referans kaplarının bulunduğu kısmın çok yakınında bulunmaktadır. Termokuplar bir sıcaklık farkı tespit ettiklerinde, numune ve referanstan soğuk olanın sıcaklığını diğeri ile eşitleyecek oranda ısı takviyesi yapmaktadır. Isıtma hızı numune sıcaklığının bir fonksiyonu olarak tanımlanmaktadır [69].

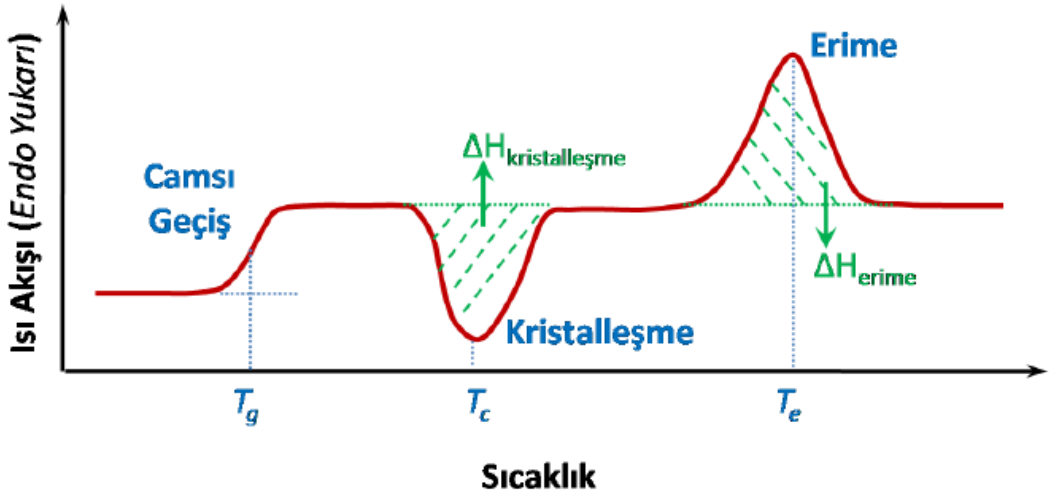
DSC güç dengelemeli sisteminde, bir numuneden veya bir numuneye ve bir referanstan veya bir referansa olan ısı akışında meydana gelen fark, sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Bu işlemde numuneye kontrollü sıcaklık programı uygulanmaktadır. DSC ısı akışlı sistemde ise krözeden ısı akışında meydana gelen farkın ölçülmesi, temas halindeki ince levhalardaki sıcaklıkların ölçülmesi ile belirlenmektedir. Numune ve referans arasında ısı kapasiteleriyle orantılı bir şekilde sinyal meydana gelmektedir [69].



Şekil 3.3 DSC güç dengelemeli ve ısı akış levhalı sistemleri [69]

Şekil 3.4'deki termogramda görülmekte olan maksimum ve minimumlar 'pik' olarak tanımlanmaktadır. Meydana gelen bu ısı değişiklikleri fiziksel veya kimyasal olaylar sonucunda oluşmaktadır [69].

Polimer malzemelerinin incelenmesinde DSC analizi geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bir polimerin ısıtılması sırasında çeşitli değişiklikler (geçişler) Şekil 3.4'de verildiği gibi termogramda gözlenebilmektedir [69]



Şekil 3.4 Polimer malzemelerde görülen DSC termogram [70]

DSC analizi ile numunelerin camsı geçiş sıcaklığı, erime, süblimleşme, faz değişimi, ısı kapasitesi, termal genleşme, korozyon, oksitleme/indirgeme, termal kararlılık gibi uygulamaları bulunmaktadır [70], [71].

3.3.1 Camsı Geçiş Sıcaklığı

Camsı geçiş sıcaklığı (glas transition, T_g), polimerlere özgü karakteristik bir özelliktir. Polimer camsı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda cam gibi sert ve kırılgan yapıdadırlar. Camsı geçiş sıcaklığının üzerinde ise esnek, bükülebilen ve kırılması zor bir yapı halinde bulunurlar [70], [72]. Polimerlerde segmentel hareketlerin başladığı sıcaklık olarak tanımlanmaktadır. Burada gerçekleşen bir faz geçişi değildir, sadece polimerin verilen ısıyı emerek hareketlerinin artmaya başladığı bir geçiş bölgesidir [70].

Camsı geçiş sıcaklığı %100 kristallenmiş bir polimerde meydana gelmez, T_g, amorf yapıya sahip polimerlerde gözlenen bir özelliktir. Bu özellikten faydalanılarak polimerlerin kristal yapıları ile ilgili bilgi sahibi olunmaktadır. Polimerlerin tanımlanmasında karakteristik camsı geçiş sıcaklıklarından yararlanılmaktadır [70].

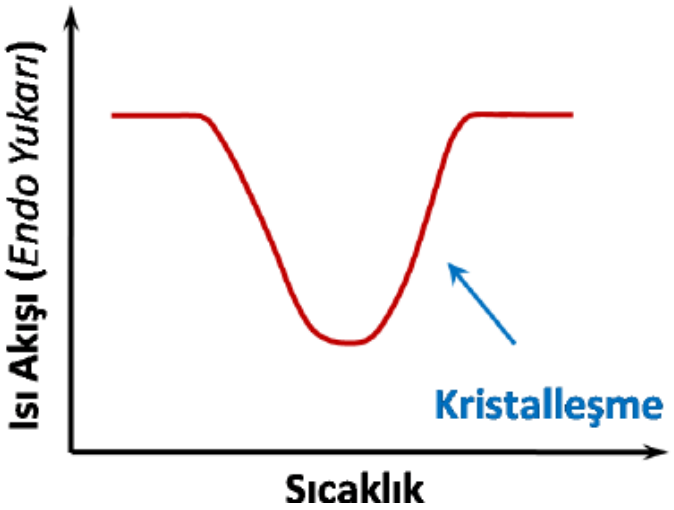
Bir plastikleştiricinin eklenmesi ayrıca camsı geçiş sıcaklığını da etkiler. Polimer matris kompozitin serbest hacmini arttırmak için bir plastikleştirici eklenir. Bu nedenle T_g sıcaklığı düşer, bu da kompozitin daha esnek ve daha kolay çalışmasını sağlar [72].



Şekil 3.5 Camsı geçiş sıcaklığı [70]

3.3.2 Kristalizasyon Piki

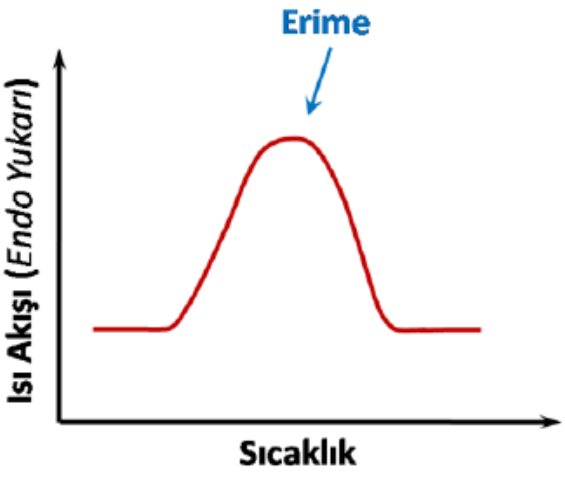
Kristalizasyon piki (crystallisation peak, T_c), bir polimer molekülünün veya küçük molekülerden oluşan topluluğun sık yerleşmesinin gözlendiği sıcaklık olarak tanımlanmaktadır. Kristal yapı amorf yapıya nazaran daha yüksek yoğunluğa sahiptir. Küçük moleküller için kristalizasyon piki erime sıcaklığı ile aynıdır ve sabit sıcaklıkta gerçekleşir. Polimerlerde ise bir sıcaklık aralığında meydana gelmektedir. T_c, erime sıcaklığı ile camsı geçiş sıcaklığı arasında bulunmaktadır. DSC analizi sonucunda elde edilen termogramda ekzotermik bir pik olarak elde edilir. Kristalizasyon noktası ve pik alanı yardımıyla hesaplanan kristalizasyon enerjisi malzemenin belirlenmesinde büyük bir öneme sahiptir [70].



Şekil 3.6 Kristalleşme piki [70]

3.3.3 Erime Piki

Erime, kristalin yapıda meydana gelen endotermik bir faz geçişidir. Molleküller arasındaki kohezif kuvvetler ısı absorblanması ile etkisini kaybetmektedir. Bu nedenden dolayı moleküller birbirlerinin üzerinden kaymaya başlarlar [70], [72]. Bu meydana gelen olay küçük molekül ağırlığına sahip bileşiklerde sabit bir sıcaklıkta meydana gelirken, polimerlerde bir sıcaklık aralığında gerçekleşir. Bunun sebebi ise polimer zincirleri arasındaki etkileşimler, dolanmalar ve zincirlerin farklı uzunluklarda olmasıdır. Erime piki (melting peak, T_m), DSC ile elde edilen termogramda endotermik olarak gözlenmektedir. Erime enerjisi, erime noktası ve pik alanı ile hesaplanmaktadır ve polimer malzemelerin belirlenmesinde önemli bir özelliktir [70].



Şekil 3.7 Erime piki [70]

Erime ısısı, bu pikin alanı ölçülerek elde edilebilir. Zirvenin tepe noktasındaki sıcaklık, polimerin tamamen eridiği nokta olarak alınmaktadır. Erime sıcaklığı, T_m, yarı kristalin termoplastiklerin üst servis sıcaklığını belirlemektedir. T_g ve T_m arasında, yarı kristalli polimerler sert olma eğilimindedirler [72].

3.3.4 Kristalinite Yüzdesinin Hesaplanması

Termoplastiklerin kristalliklerinde meydana gelen değişim, bunları içeren kompozitlerin özellikle burkulma, sıkıştırma veya sürünme gibi mekanik davranışlarında önemli değişikliklerle sonuçlanır. Bu nedenle, termoplastik kompozitlerde polimer kristallenmesini kesin olarak tanımlama yeteneği önemli bir gereklilik haline gelmektedir. Kompozitin heterojen yapısı nedeniyle kristallik tayini daha karmaşık hale gelmektedir. DSC analizi, termoplastik kompozitlere kesin uygulama için gerekli modifikasyonları sağlamaktadır [72].

DSC ile kristalinite yüzdesinin ölçülmesindeki olağan prosedür, erimenin ilk başlangıcından son kristallik izine doğru doğrusal bir ölçü alınan çizgi çizilmesini içerir ve bu endotermin altındaki alandan füzyonun kaynağını belirlemektedir. Kristalinite yüzdesi denklem ile tanımlanır [73].

$$\% X_c = \Delta H_f(T_m)/\Delta H_f^0(T_m^0) \times 100 \quad (3.2)$$

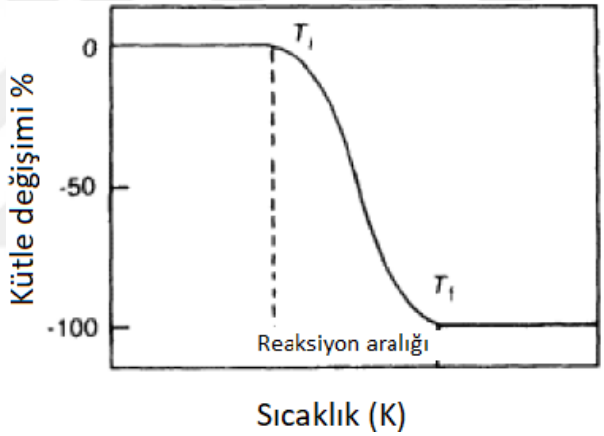
Bu denklemde X_c kristalinitenin ağırlık fraksiyon yüzdesi, ΔH_f (T_m) erime noktasında (T_m) füzyon entalpisi ve $\Delta H^0_f(T^0_m)$ ise denge erime noktasında (T^0_m) %100 kristalin polimerin füzyon entalpisini temsil etmektedir [73].

3.4 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA), malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin artan sıcaklığın (sabit ısıtma oranıyla) veya zamanın bir fonksiyonu olarak tanımlanmaktadır (sabit sıcaklık ve / veya sabit kütle kaybı). Buharlaşma, kimyasal reaksiyon ve dehidrasyon, numune ağırlığını etkileyen işlemlerden bazılarıdır [71]. TGA'nın yaygın uygulamaları (1) karakteristik ayrışım paternleri analiz edilerek malzeme karakterizasyonu, (2) bozunma mekanizmaları ve

reaksiyon kinetiği çalışmaları, (3) bir örnekte organik içeriğin belirlenmesi ve (4) inorganik (örneğin kül) tayinidir. Termoplastik, termoset, elastomerler, kompozitler, plastik filmler, lifler, kaplamalar ve boyalar dahil olmak üzere polimerik malzemelerin incelenmesi için özellikle yararlı bir tekniktir [68], [74].

TG eğrileri normalde dikey eksende bir yüzde olarak ifade edilen kütle değişimi (Dm) ve yatay eksende sıcaklık (T) veya zaman (t) ile çizilmektedir. Tarama modunda gözlemlenen tek aşamalı bir reaksiyon sürecinin şematik temsili Şekil 3.8'de gösterilmektedir. Reaksiyon, sırasıyla bozunmanın başladığı sıcaklık ve son sıcaklık olarak adlandırılan T_i ve T_f olmak üzere iki sıcaklık ile karakterize edilmektedir. Ti, sadece belirli bir deney koşulları kümesinde bir kütle değişiminin başlangıcının tespit edilebildiği en düşük sıcaklığı temsil eder. Benzer şekilde, T_f, kütle değişiminden sorumlu işlemin tamamlandığı en düşük sıcaklığı temsil etmektedir [74].



Şekil 3.8 Şematik olarak tek aşamalı TG grafiği [74]

3.5 Gaz Geçirgenlik Analizi

Cam ve metal neredeyse mükemmel bir bariyer özelliğine sahipken, plastikler çeşitli derecelerde gazlar, su buharı, organik buharlar veya diğer düşük molekül ağırlıklı bileşiklere geçirgen olmaktadır. Gaz veya buhar bileşikleri plastiğin içinden geçtiğinde, önce çözülmeli, malzeme boyunca yayılmalı ve son olarak diğer tarafta desorbe edilmelidir. Bu tür buhar veya gaz kütle transferi (veya geçirgenlik), gıdaların raf ömrü, kalitesi ve güvenliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Örneğin, depolama koşullarına bağlı olarak, meyve suyu veya karbonlu içeceklerden elde edilen CO_2'den beklenen nem kaybı, ambalaj geçirgenliğinin niceliksel olarak değerlendirilmesiyle tahmin

edilebilir. Benzer şekilde, pakette, aerobik veya anaerobik patojenlerin büyümesini destekleyen belirli atmosferik koşullara ulaşmak için gerekli olan zaman, geçirgenliğin hesaplanması yoluyla da tahmin edilebilir [75], [76].

3.5.1 Geçirgenliğin Temel Prensipleri

Kararlı hal koşulları altında, gözenekli olmayan bir plastiğin geçirgenlik katsayısı, aşağıdaki denklemle açıklanmaktadır [75]:

$$P = D \times S \tag{3.3}$$

P'nin geçirgenlik katsayısı olduğu yerde D, geçirgenlik bileşiklerinin plastik polimerden ne kadar hızlı hareket ettiğinin bir ölçüsü olan difüzyon katsayısıdır ve S, plastik içinde ne kadar nüfuz ettiğini gösteren çözünürlük katsayısıdır [75].

Plastiklerin geçirgenliğinin hesaplanması, Fick'in ilk difüzyon yasasına dayanmaktadır. Plastik üzerinde sabit bir basınç farkı korunursa, bir gaz veya buhar bir plastik filmden sabit bir oranda geçecektir [75]:

$$F = -D\frac{\partial c}{\partial x} \tag{3.4}$$

Burada F, akışkan (buhar kütle transferi), D ise difüzyon katsayısıdır, c plastikte geçirgen konsantrasyonudur ve x, plastik (veya kalınlık) boyunca olan mesafedir. Akış ve difüzyon hızı sabit ise, yukarıdaki denklem aşağıdaki denklemi verir [75]:

$$F = -D\frac{c_2 - c_1}{L} \tag{3.5}$$

burada c_1 ve c_2, plastik filmin iki tarafındaki yayılan bileşiğin konsantrasyonlarıdır. L, filmin kalınlığını ifade eder. Akı (F), zaman (t) birim alanın (A) yüzeyinden geçen geçirgen (Q) miktarı olarak tanımlanabilir. Böylece, yukarıdaki denklem aşağıdaki gibi yeniden yazılabilir [75]:

$$F = \frac{Q}{At} \tag{3.6}$$

$$Q = D\frac{(c_1 - c_2)At}{L} \tag{3.7}$$

Gaz geçirgenliği durumunda, denge buhar basıncını (p) ölçmek filmden geçen konsantrasyonu ölçmekten daha kolaydır. Henry'nin yasasını kullanarak, geçen (c) konsantrasyonları aşağıdaki gibi ifade edilebilir [75]:

$$c = Sp \tag{3.8}$$

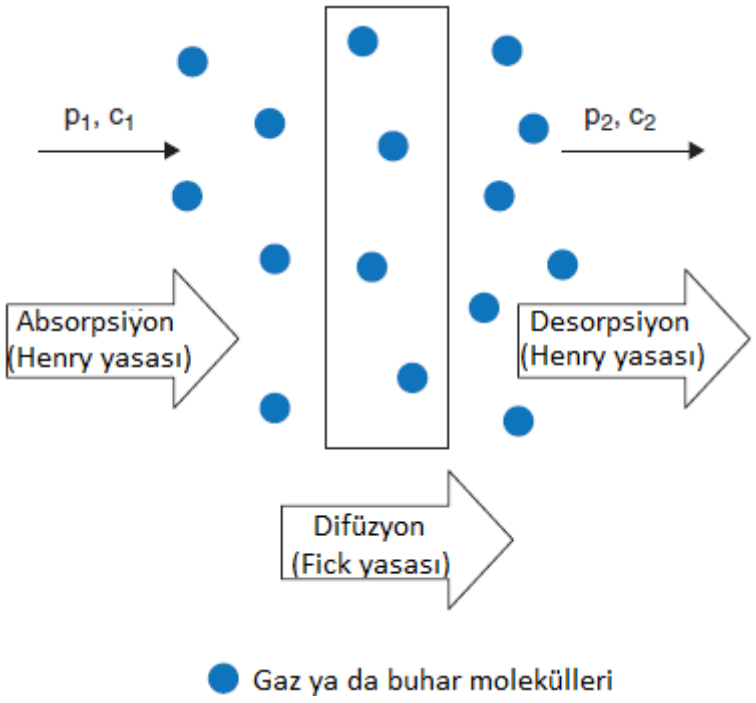
p, kısmi basınç ve S, çözünürlük katsayısıdır. Daha sonra, Denklem 3.7 ve Denklem 3.8 birleştirerek, aşağıdaki denklem oluşturulur [75]:

$$Q = DS\frac{(p_1 - p_2)At}{L} \tag{3.9}$$

DS, Denklem 3.3'e dayanan geçirgenlik katsayısı olan P ile değiştirilebilir. Son olarak, geçirgenlik katsayısı (P) şu şekilde yeniden yazılabilir [75]:

$$P = \frac{QL}{At(p_1 - p_2)} \quad \text{ya da} \quad \frac{QL}{At\Delta p} \tag{3.10}$$

Bileşiklerin bir plastik aracılığıyla geçirgenliği, yukarıdaki ifadeyi elde etmek için Henry ve Fick'in yasalarını kullanan bir yayma modeli ile tarif edilir. Mekanizma Şekil 3.9'te gösterilmiştir [75], [76].



Şekil 3.9 Plastik bir filmde genel kütle geçirgenlik mekanizması [76]

Geçirgenlik katsayısı (P), bir ürünün raf ömrünü tahmin etmek veya istenen raf ömrünü sağlamak için uygun bir paketi belirlemek için kullanılabilir. S'yi ifade etmek için çeşitli birimler mevcuttur. SI sisteminde, P için ortak birimler şunlardır [75]:

$$P = \frac{(geçen\ miktar \times kalınlık)}{(alan \times zaman \times kısmi\ buhar\ basıncı)} = \frac{(cm^3 \times cm)}{(cm^2 \times s \times Pa)} \quad (3.11)$$

Geçirgenlik katsayısı yerine, plastik malzemelerin bariyer özelliklerini ifade etmek için oksijen iletim hızı (OTR) veya su buharı iletim hızı (WVTR) gibi birim zaman başına birim alan başına akan su geçirme miktarı sık sık kullanılır. Örneğin, OTR aşağıdaki gibi P ile ilgilidir [75]:

$$P = \frac{QL}{At\Delta p} = OTR\,\frac{L}{\Delta p} \quad (3.12)$$

3.6 Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

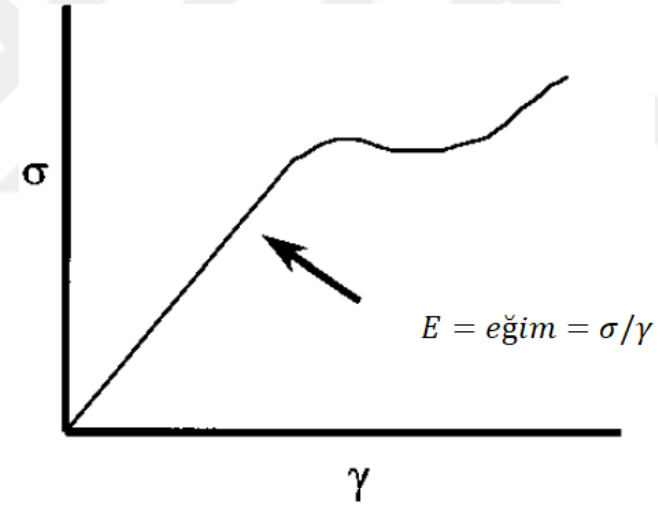
DMA, polimer çözeltiler, kompozitler ve katılar gibi geniş çaplı malzemelerin kuvvet, gerilim, gerinim, frekans ve sıcaklık ölçümleri gibi fiziksel özelliklerini belirlemek amacıyla yapılan analizdir [77].

DMA tekniği moleküllerin hareketlerinden meydana gelen hal değişimlerini tayin etmektedir. Viskoelastik malzemelerin mekanik özellikleri sıcaklık, frekans ve zamana bağlı olarak belirlenebilmektedir. Yapı-morfoloji ilişkisi hakkında da bilgi elde edebilmek mümkündür. Malzemeye uygulanan mekanik stres ile malzeme deforme olurken uygulanan kuvvete bağlı olarak yer değiştirmedeki faz kayması ölçülerek enerji kaybı özellikleri belirlenmektedir [77]. Eğer malzeme ideal elastik bir malzeme ise, malzeme üzerine uygulanan güç sonucunda gerçekleşen deformasyon kaybolur. Bu elastik deformasyon olarak tanımlanmaktadır. Elastik deformasyon, malzemeye uygulanan güç ile doğru orantılıdır. Deformasyon malzemeye güç uygulandığında hemen meydana gelir ve güç ortadan kalktığında da tamamen kaybolur. Polimerler gibi malzemelerde deformasyon doğrusal değildir ve uygulanan güce bağlı olarak gecikmeli olarak meydana gelmektedir [78].

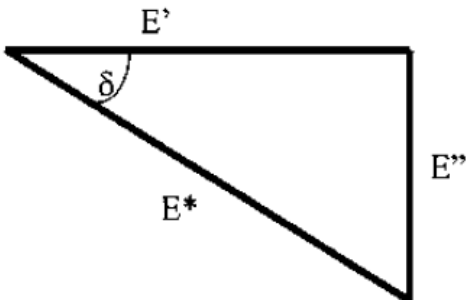
Elastik davranışın zıttı viskoz (yapışkan) davranıştır. Viskoz davranış sıvılara özgü bir davranış türüdür. İdeal viskoz malzemede deformasyon hızı güç ile doğru orantılı olarak

gerçekleşmektedir. Viskoz malzemede meydana gelen deformasyon kaybolmaz, malzeme üzerinde kalır. Hem elastik hem de viskoz davranış gösteren polimerler, viskoelastik malzemeler olarak tanımlanmaktadırlar. Polimerlerde gözlenen birçok özgün özelliğin nedeni viskoelastik davranış göstermelerinden kaynaklanmaktadır. DMA viskoelastik davranışın belirlenmesi amacıyla kullanılan tekniklerden biri DMA'dır [79]. Numunede ne kadar deformasyon meydana geleceği malzemenin sertliğine bağlı olarak değişmektedir. DMA, sıcaklığa bağlı olarak numunenin viskoelastik özelliklerini kaydeder ve numuneye salınan bir güç uygulayarak elastisite modülü ve sönümleme katsayısı tayin edilebilir [77], [80].

Uygulanan kuvvet (stres) σ ile ifade edilir. Strese maruz kalmasından dolayı malzemede meydana gelen deformasyon veya gerinim ϒ ile ifade edilmektedir. Şekil 3.10'de stres-gerinim eğrileri görülmektedir. Grafiğin eğimi, stres ile gerinim arasındaki ilişkiyi verir ve malzemenin sertliğinin bir ölçüsüdür [78].



Şekil 3.10 Stres ve gerinim eğrisi [78]



$$E^* = E' + iE''$$
$$\tan\delta = E''/E'$$
$$\eta^* = E^*/\omega$$

Şekil 3.11 DMA hesaplama ilişkileri [78]

DMA'da ölçülen modül, klasik stres-gerinim eğrisinin Young modülü ile tam olarak aynı değildir (Şekil 3.10). Young modülü, başlangıç çizgisel bölgede bir stres-gerinme eğrisinin eğimidir. DMA'da, karmaşık bir modül (E*), depolama (storage) modülü (E’) ve kayıp (loss) modülü (E’’) sinüs dalgasına malzemenin tepkisinden hesaplanmaktadır. Depolama modülü malzemenin elastik karakteri hakkında bilgi verirken, kayıp modülü viskoz davranışı hakkında bilgi vermektedir. Bu farklı modüller malzemenin daha iyi karakterizasyonuna izin vermektedir [74], [78].

BÖLÜM 4

DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu bölümde PHBV/BN nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan malzemeler, ekipmanlar, cihazlar, nanakompozitlerin hazırlanma prosedürü ve karakterizasyon yöntemleri açıklanmıştır.

4.1 Kullanılan Malzemeler

Çalışmada nanokompozit hazırlamak için çözelti döküm yöntemi ve eriyik harmanlama yöntemi olmak üzere iki farklı yöntem kullanılmıştır. Bu bölümde bu iki farklı yöntem için kullanılan malzemeler açıklanmıştır.

4.1.1 Çözelti Döküm Yönteminde Kullanılan Malzemeler

Çalışmada nanokompozitlerin hazırlanmasında çözelti döküm yöntemi kullanılmıştır. Polimer olarak %12 oranında hidroksivalerat (HV) içeren Monsanto Biopol D600G Poli(3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat) kullanılmıştır. Bu polimerin bazı fiziksel özellikleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Dolgu malzemesi olarak H.C. Strack firmasından temin edilen GRADE A 01 ticari isimli hekzagonal bor nitrür kullanılmıştır ve malzemenin özellikleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Nanokompozitlerin üretiminde silan bağlayıcı ajanı kullanılarak bor nitrüre yüzey geliştirmesi uygulanmış ve bu yolla BN ve polimer matris arasındaki tutunmanın daha iyi olması hedeflenmiştir. Çalışmada silan bağlayıcı ajan olarak Trietoksi (oktil) silan (OTES) Sigma Aldrich firmasından temin edilmiş ve özellikleri Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Monsanto Biopol D600G PHBV'nin özellikleri

Malzeme Özellikleri	Değerler
Molekül Ağırlığı	430.000 g/mol
Özkütle	1.25 g/cm^3
Hidroksi Valerat içeriği	%12
Erime Sıcaklığı	144 °C
Camsı Geçiş Sıcaklığı	-1 °C
Young Modülü	500 MPa
Kopma uzaması	% 20-30
25°C'deki su buharı geçirgenliği	21

Çizelge 4.2 H.C. Starck BN'nin özellikleri [81]

Malzeme Özellikleri	Değerler
Renk	Beyaz
B_2O_3 içeriği	Maks. % 0.15
Yüzey Alanı (BET)	4-8 m^2/g
Ortalama Parçacık Boyutu (d_{50})	9-12 µm

Çizelge 4.3 Trietoksi (oktil) silan'ın özellikleri [82]

Trietoksi (oktil) silan Özellikleri	
Form	Sıvı
Özkütle (25°C)	0.88 g/ml
Molekül Ağırlığı	276.49
Lineer Formülü	$CH_3(CH_2)_7Si(OC_2H_5)_3$
Saflık	≥ % 97.50

Yüzey geliştirme işlemi için BN ve silan bağlayıcı ajan, Merck'ten temin edilen izopropil alkol içerisinde dağıtılmıştır. Polimer çözeltisi elde etmek için ise Merck firmasından alınan kloroform kullanılarak polimerin çözülmesi sağlanmıştır.

4.1.2 Eriyik Harmanlama Yönteminde Kullanılan Malzemeler

Eriyik harmanlama yöntemi için Admajoris'ten temin edilen toz halinde %8 HV içeren Poli(3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat) kullanılmıştır. Bu PHBV'nin özellikleri Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4 Toz PHBV'nin özellikleri

Malzeme Özellikleri	Değerler
Yoğunluk	1.25 g/cm^3
Erime Akış Hızı (190°C/2.16 kg)	15-30 g/10dk
Camsı Geçiş Sıcaklığı	5°C
Bozunma Sıcaklığı	200°C
Kopma Anındaki Çekme Direnci (50 mm/dk)	35 MPa
Çekme Modülü (1 mm/dk)	2950 MPa
Kopma Anındaki Çekme Gerilimi (50 mm/dk)	% 2
Optik Özellikleri	Opak

Dolgu malzemesi olarak Saint Gobain firmasından temin edilen PHPP325B kodlu hekzagonal bor nitrür kullanılmıştır ve malzemenin özellikleri Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin üretiminde kullanılan bor nitrüre de silan bağlayıcı ajanı kullanılarak yüzey geliştirmesi uygulanmıştır. Çalışmada silan bağlayıcı ajan olarak Trietoksi (oktil) silan (OTES) Sigma Aldrich firmasından temin edilmiş ve özellikleri Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.5 Saint Gobain firmasından alınan PHPP325B kodlu bor nitrürün özellikleri [83]

Malzeme Özellikleri	Değerler
Renk	Beyaz
Kristal Yapısı	Hekzagonal
Yoğunluk	2.2 g/cm^3
Refraktif İndeks	1.74
Sürtünme Katsayısı	<0.3
Dielektrik Sabiti	3-4
Termal İletkenlik	30-130 W/m.K

4.2 Bor Nitrür için Yüzey Geliştirme

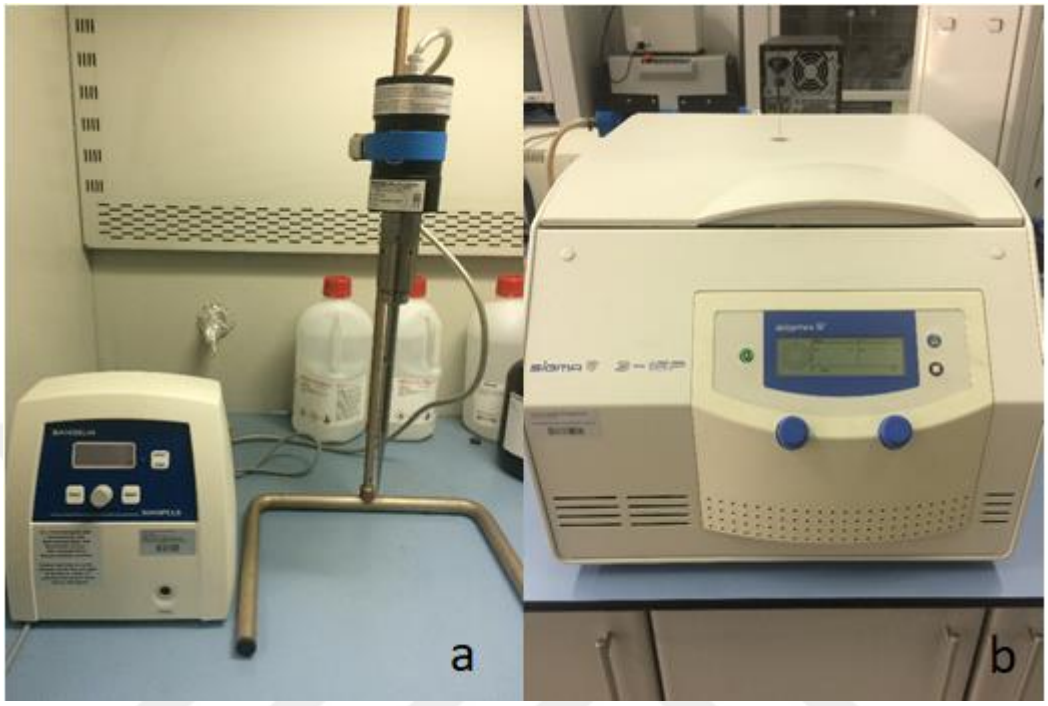
4.2.1 Çözelti Döküm Yöntemi için Yüzey Geliştirme

Bu yöntem ile hazırlanan kompozitlerde dolgu malzemesi olarak Starck GRADE A 01 ticari isimli BN kullanılmıştır.

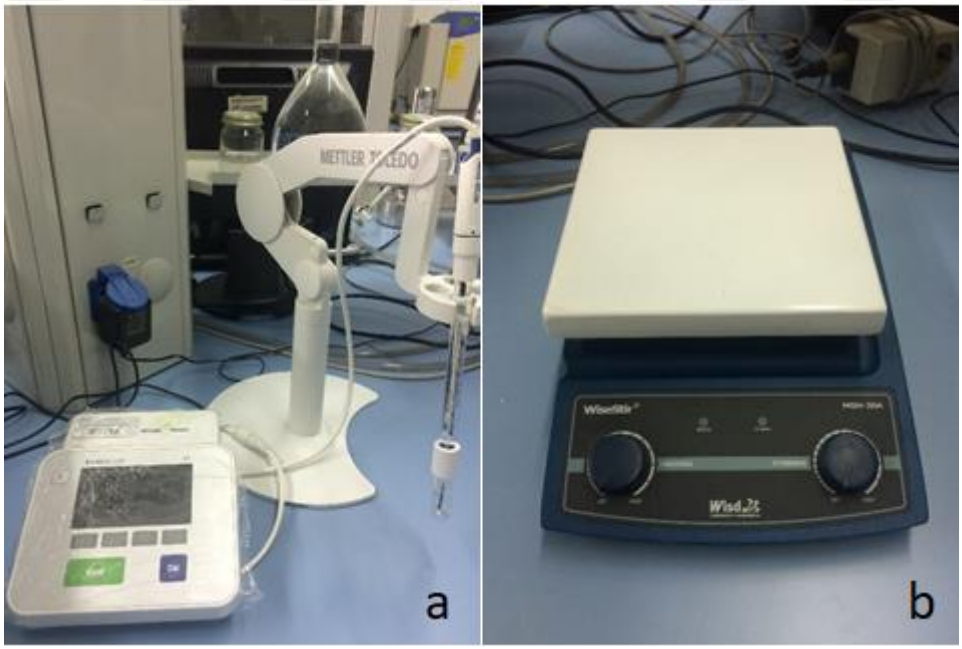
Çalışmada BN ve silan bağlayıcı ajanı için ayrı çözeltiler hazırlanarak dağılımları sağlanmıştır. BN için 40ml izopropil alkol 60ml su karışımı hazırlanmış ve 1 gram bor nitrür eklenmiştir. Bu karışım 15dk boyunca %80 şiddetle ultrasonik probta (Bandelin Sonoplus Ultrasonik Prob) karıştırılmıştır (5 saniye sonikasyon, 1 saniye bekleme). Elde edilen çözelti 20dk 500 rpm'de Sigma santrifüj cihazı kullanılarak santrrifüj edilmiştir. Santifüj sonunda üstte kalan çözelti alınarak filtreden geçirilmiş ve 110 °C'de kurutulmuştur.

Silan için 11ml izopropil alkol ve 17ml su karışımı hazırlanmış ve 0.6 gram OTES silan bağlayıcı ajanı eklenmiştir. Merck firmasından temin edilen seyreltik HCl ile Mettler Toledo Seven Compact pH metre cihazı kullanılarak çözeltinin pH'ı 5'e ayarlanmıştır. Silanın hidroliz olması amacıyla bu karışım 2 saat boyunca WiseStrir MSH-20A manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra elde edilen silan çözeltisine 0.38 gram kurutulan silanlı BN eklenerek 2 saat %80 şiddette ultrasonik probta karıştırılmıştır (5 saniye

sonikasyon, 1 saniye bekleme). Bu işlem sonucunda elde edilen karışım 3200 rpm'de 12dk santrifüjlenir ve 1 kez %40 izopropil alkol-su karışımı ile yıkanır. Santrifüj sonunda dipteki numune 110 °C'de 12 saat kurutularak işlem tamamlanır.



Şekil 4.1 a) Bandelin Sonoplus Ultrasonik Prob, b) Sigma santrifüj cihazı



Şekil 4.2 a) Mettler Toledo Seven Compact pH metre cihazı, b) Wisestrir MSH-20A manyetik karıştırıcı

4.2.2 Eriyik Harmanlama Yöntemi için Yüzey Geliştirme

Eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan kompozitlerde PHPP325B kodlu bor nitrür kullanılmıştır. Bu yöntem için PHPP325B'ye üç farklı şekilde yüzey geliştirme işlemi uygulanmıştır.

Hazırlanan numunelerin kodlamasında PHPP bor nitrürün türünün PHPP325B olduğunu, 60US, 195US ve 690US çözeltiye uygulanan toplam ultrasonikasyon süresinin 60, 195 ve 690 dakika olduğunu, 2.5S, 0.6S ve 0.03S ise kullanılan silan miktarının 2.5, 0.6 ve 0.03 g olduğunu göstermektedir.

Uygulanan yüzey geliştirme işlemlerinde PHPP60US-2.5S kodlu yüzey geliştirme işleminde eksfoliye işlemi sırasında uygulanan santrifüj işlemi sonucunda altta kalan BN kullanılmıştır. PHPP195US-0.6S ve PHPP690US-0.03S kodlu yüzey geliştirme işlemlerinde ise eksfoliye işlemi sırasında uygulanan santrifüj işlemi sonucunda üstte kalan daha küçük boyutlu BN kullanılmıştır.

PHPP195US-0.6S ve PHPP690US-0.03S kodlu yüzey geliştirme işlemlerinde kullanılan silan miktarları denklem 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Silan\ miktarı\ (g) = \frac{Dolgu\ maddesi\ miktarı\ (g) \times Dolgu\ maddesinin\ spesifik\ yüzey\ alanı\ \left(\frac{m^2}{g}\right)}{Silanın\ minimum\ kaplama\ alanı\ \left(\frac{m^2}{g}\right)} \quad (4.1)$$

4.2.2.1 PHPP60US-2.5S Kodlu Yüzey Geliştirme İşlemi

Bu yüzey geliştirme işlemi için önce BN'i eksfoliye etmek amacıyla 1.8g BN 90ml etanol ve 10ml sudan oluşan 100ml'lik etanol-su karışımına eklenmiştir. Elde edilen bu çözelti 60dk ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. Ultrasonik banyodan alınan çözelti 30dk %40 şiddette ultrasonik probta karıştırılmıştır (30 saniye sonikasyon, 20 saniye bekleme). Daha sonra bu çözelti 4000rpm'de 36dk santrifüj edilmiştir.

Silan için 90ml etanol ve 10ml sudan oluşan 100ml'lik etanol-su karışımı hazırlanmış ve 2.5g silan eklenmiştir. HCl kullanılarak hazırlanan çözeltinin pH'ı 5 değerine ayarlanmıştır. Bu karışım silanın hidroliz olması amacıyla oda sıcaklığında 2 saat ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. Ultrasonik banyodan alınan silanlı çözeltiye santrifüj

sonunda dibe çöken BN partikülleri eklenmiştir. BN ve silanın bulunduğu çözelti ultrasonik probta %40 şiddette 30dk boyunca karıştırılmıştır (30 saniye sonikasyon, 20 saniye bekleme). Daha sonra bu çözelti çalkalamalı su banyosunda 70°C'de 18 saat tutulmuştur. Çalkalamalı banyodan alınan çözelti 12dk 4000rpm'de santifüj edilmiştir. Santrifüj sonunda altta kalan silanlı BN 2 saat vakumsuz etüvde 110°C'de ardından 2 saat vakumlu etüvde 65°C'de tutularak kurutulmuştur.

4.2.2.2 PHPP195US-0.6S Kodlu Yüzey Geliştirme İşlemi

Çalışmada BN ve bağlayıcı ajan olarak kullanılan silan için ayrı çözeltiler hazırlanmıştır. Silan için 0.6g silan tartılarak 40ml izopropil alkol 60ml su karışımına eklenmiştir. Merck firmasından temin edilen seyreltik HCl ile Mettler Toledo Seven Compact pH metre cihazı kullanılarak çözeltinin pH'ı 5'e ayarlanmıştır. Silanın hidroliz olması amacıyla bu karışım ortam sıcaklığında 2 saat boyunca ultrasonik banyoda (ISOLAB laborgerate Gmbh 621.05.010) homojenize edilir.



Şekil 4.3 ISOLAB laborgerate Gmbh 621.05.010 marka ulrasonik banyo

BN'i eksfoliye etmek amacıyla 40ml izopropil alkol 60ml su karışımı hazırlanmış ve 1.8 gram PHPP325B eklenmiştir. Bu karışım 75dk boyunca %60 şiddetle ultrasonik probta (Bandelin Sonoplus Ultrasonik Prob) karıştırılmıştır (5 saniye sonikasyon, 1 saniye bekleme). Elde edilen çözelti 30dk 1000 rpm'de Sigma santrifüj cihazı kullanılarak santrifüj edilmiştir. Yüzey geliştirme işlemi için santrifüj sonunda üstte kalan çözelti alınarak silanlı çözeltiye eklenmiş ve 120dk boyunca %60 şiddetle ultrasonik probta karıştırılmıştır (5 saniye sonikasyon, 1 saniye bekleme). Elde edilen çözelti 12dk 3200

rpm'de santrifüj edilmiştir (1 yıkama). Yıkama işleminde santirfüj sonunda üst çözelti uzaklaştırılıp %40 ipa çözeltisi eklenip 3200 rpm'de 12dk tekrardan santrifüj yapılarak gerçekleştirilmiştir. Santrifüj sonunda dipten elde edilen numune 110°C 'de 12 saat kurutur.

Silan miktarının belirlenmesi

PHPP325B için spesifik yüzey alanı önceki çalışmada yapılan BET analizi sonucunda 71.919 m^2/g olarak alınmıştır. Eksfoliye işleminde BN çözeltisinin santirifüjü sonunda elde edilen BN miktarı 0.3 gramdır. Denklem 4.1 kullanılarak gerekli silan miktarı hesaplanmıştır.

$$Silan\ miktarı\ (g) = \frac{0.3\ (g) \times 71.919 \left(\frac{m^2}{g}\right)}{282 \left(\frac{m^2}{g}\right)}$$

=0.076 g olarak bulunmuştur.

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

4.2.2.3 PHPP690US-0.03S Kodlu Yüzey Geliştirme İşlemi

BN'i eksfoliye etmek amacıyla 16ml izopropil alkol 24ml su karışımına 1 gram bor nitrür eklenerek 10 saat %60 şiddette ultrasonikasyon uygulanmıştır (5 saniye sonikasyon, 1 saniye bekleme). Ultrasonikasyon sonunda elde edilen çözelti 4000 rpm'de 5dk santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonunda üstte kalan çözelti alınarak 1 saat boyunca %60 şiddette ultrasonikasyon uygulanmıştır (5 saniye sonikasyon, 1 saniye bekleme).

Yüzey geliştirme işlemi için önce %40 İPA içeren 20ml hacimde 0.03 gram silan eklenerek, Merck firmasından temin edilen seyreltik HCl ile Mettler Toledo Seven Compact pH metre cihazı kullanılarak çözeltinin pH'ı 5'e ayarlanmıştır. Silanın hidroliz olması amacıyla bu çözelti 2 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu işlem sonunda silanlı çözelti ve eksfoliye edilmiş BN çözeltisi birleştirilerek 30dk %60 şiddette ultrasonikasyon uygulanmıştır (5 saniye sonikasyon, 1 saniye bekleme).

Ultrasonikasyon sonunda elde edilen çözelti 3200 rpm'de 12dk santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonunda dipten elde edilen numune 110°C 'de 12 saat kurutur.

Silan miktarının belirlenmesi

PHPP325B için spesifik yüzey alanı önceki çalışmada yapılan BET analizi sonucunda 71.919 m^2/g olarak alınmıştır. Eksfoliye işleminde BN çözeltisinin santirifüjü sonunda elde edilen BN miktarı 0.15 gramdır. Denklem 4.1 kullanılarak gerekli silan miktarı hesaplanmıştır.

$$Silan\ miktarı\ (g) = \frac{0.15\ (g) \times 71.919 \left(\frac{m^2}{g}\right)}{282 \left(\frac{m^2}{g}\right)}$$

=0.038 g olarak bulunmuştur.

4.3 Nanokompozit Hazırlama

Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerde %12 HV içeren granül formundaki PHBV ve Starck GRADE A 01 ticari isimli bor nitrüre yüzey geliştirmesi uygulanarak elde edilen dolgu maddesi kullanılmıştır.

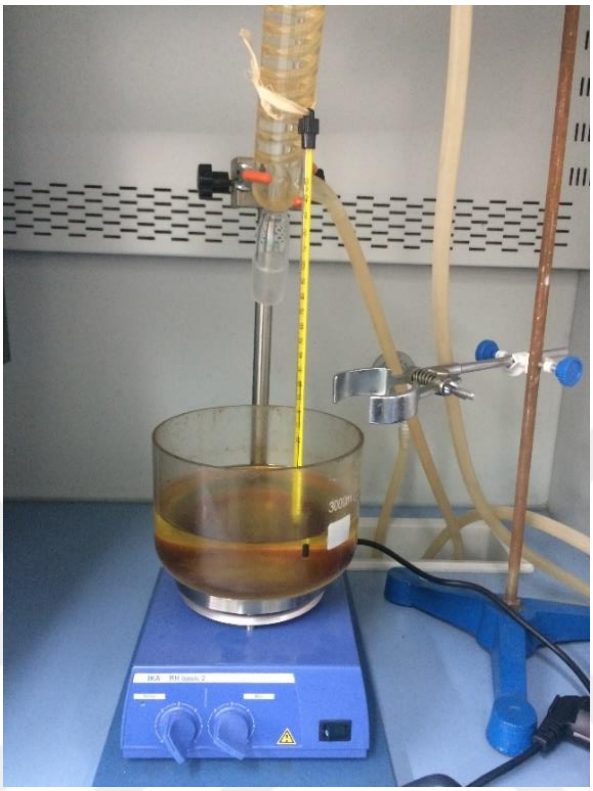
Eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerde %8 HV içeren toz formundaki PHBV ve PHPP325B kodlu bor nitrüre yüzey geliştirmesi uygulanarak elde edilen dolgu maddeleri kullanılmıştır.

4.3.1 Çözelti Döküm Yöntemi ile Nanokompozit Hazırlama

Çözelti döküm yönteminde önce polimerin çözünmesi sağlanmıştır. Polimer çözeltisi elde etmek için çözücü olarak kloroform kullanılmıştır. 1.2 gram PHBV 40ml kloroform içerisine eklenerek IKA RH basic 2 marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 60 °C'de 520 rpm'de 2 saat boyunca karıştırılarak polimer çözeltisi elde edilmiştir. Kloroformun hızlı bir şekilde buharlaşmasını önlemek amacıyla Şekil 4.4'de verilen yoğunlaştırıcı sistem kullanılmıştır.

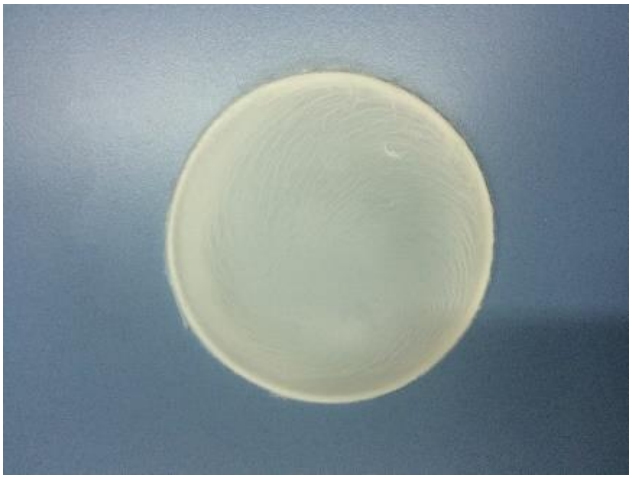
Polimer çözündükten sonra çözelti içerisine uygun miktarlarda silanlı bor nitrür eklenmiş ve oda sıcaklığında 520 rpm'de manyetik karıştırıcıda 15dk karıştırılmıştır.

Daha sonra silanlı bor nitrürün polimer içerisinde daha iyi bir şekilde dağılması amacıyla sırasıyla % 50 şiddette 30dk ve %60 şiddette 15dk ultrasonik probta karıştırılmıştır (1 saniye sonikasyon, 0.5 saniye bekleme).



Şekil 4.4 Polimeri çözmek için kullanılan sistem

Sonikasyon sonrası elde edilen çözelti çapı 8.5-9 cm olan cam petriye dökülmüş ve kuruma süresini yavaşlatma amacıyla alüminyum folyo ile sarılarak üzeri kapakla örtülerek çeker ocak içerisinde kurumaya bırakılmıştır. Kuruma süresi ortalama 4-5 gündür. Çözelti döküm yöntemi ile üretilen bir polimer nanokompozit film Şekil 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.5 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan film

Çözelti döküm yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin gaz geçirgenlik özelliklerinin ölçülmesi amacıyla 4.5 cm çapında daireler şeklinde kesilmiştir. Mekanik özelliklerin tayin edilmesi için ise nanokompozitler 0.5x3 cm^2 boyutlarında şeritler halinde hazırlanmıştır. Hazırlanan nanokompozitlerin listesi Çizelge 4.6'de verilmiştir.

Çizelge 4.6 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin kodlamaları ve açıklamaları

Numune Kodu	Kütlece Bor Nitrür Miktarı (%)	Açıklama
NUS-PHBV	-	Ultrasonikasyon uygulanmamış Poli-3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat
US-PHBV	-	Ultrasonikasyon uygulanmış Poli-3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat
US-PHBV0.05sBN	0.05	%0.05 silanlı bor nitrür içeren nanokompozit
US-PHBV0.1sBN	0.1	%0.1 silanlı bor nitrür içeren nanokompozit
US-PHBV0.2sBN	0.2	%0.2 silanlı bor nitrür içeren nanokompozit
US-PHBV0.5sBN	0.5	%0.5 silanlı bor nitrür içeren nanokompozit
US-PHBV1sBN	1	%1 silanlı bor nitrür içeren nanokompozit

4.3.2 Eriyik Harmanlama Yöntemi ile Nanokompozit Hazırlama

Nanokompozit üretiminde Rondol marka Microlab model çift vidalı ekstruder (co-rotating, D: 10mm, L/D: 20, Şekil) kullanılmıştır. Nanokompozit hazırlanmasından önce polimer ve BN nemin giderilmesi amacıyla Binder marka vakumlu etüvde 50°C'de 18 saat vakum altında kurutulmuştur. Kurutulduktan sonra çeşitli yüzderlerde BN ile polimer karıştırılarak ekstruder işlemi uygulanmıştır. Ekstruder cihazının besleme bölümünden çıkış bölümüne doğru sıcaklıklar sırasıyla; 95-140-170-170-155°C olarak uygulanmış ve 80rpm vida dönüş hızında çalışılmıştır. Nanokompozitleri homojen elde etmek amacıyla polimer/BN karışımı iki kez ekstruderden geçirilmiştir. Ektruderden çıkan nanokompozit hava temasıyla katılaşmış ve Rondol marka kesme ünitesinden geçirilerek ufak granül haline getirilmiştir.



Şekil 4.6 Rondol marka Microlab model çift vidalı ekstruder

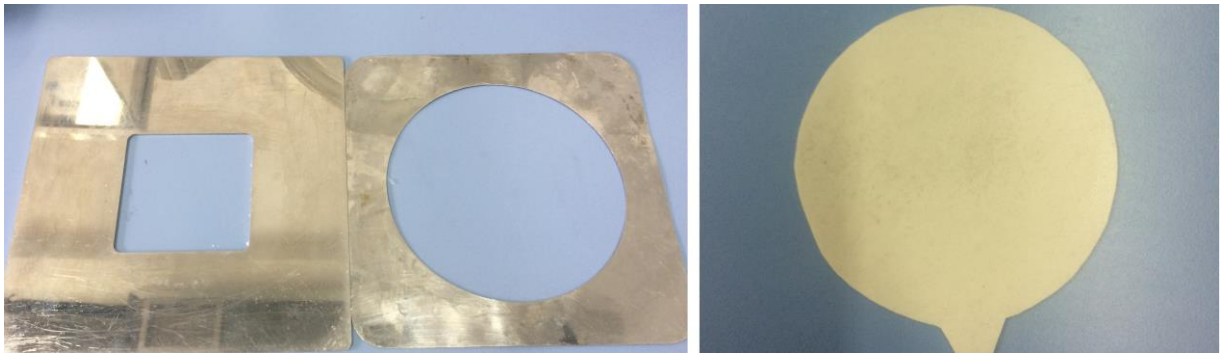
Elde edilen granül formdaki nanokompoziter 50°C'de 18 saat vakum altında kurutularak Günar marka pres makinası kullanılarak film haline getirilmiştir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7 Günar marka pres makinası

Oksijen geçirgenlik analizi için kurutulan granül formdaki numuneler 18.44 gram tartılmıştır. Tartılan granül nanokompozitler teflon tabakalar arasında metal kare plaka kullanılarak 171°C'de 30-70-90 bar basınçta 5'er saniye preslenerek eritme işlemi uygulanmıştır. Elde edilen hamur 1 mm kalınlıktaki yuvarlak metal plaka kullanılarak önce sıcak preste 171°C'de 30-70-90 bar basınçta sırasıyla 90-30-30 saniye, sonrasında 90 bar 60 saniye soğuk pres uygulanarak ince film haline getirilmiştir.

Üretilen nanokompozit filmler oksijen geçirgenlik özelliklerinin ölçülmesi için Şekil 4.8'de görüldüğü gibi 10 cm çapında daireler şekilde hazırlanmıştır.



Şekil 4.8 Kare ve yuvarlak plakalar, oksijen geçirgenliği için numune

Çalışmada eriyik harmanlama yöntemi ile üretilen tüm nanokompozitlere ait kodlamalar Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7 Eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin kodlamaları ve açıklamaları

Numune Kodu	Kütlece Bor Nitrür Miktarı (%)	Açıklama
PHBV	-	Toz Poli-3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat
60US-PHBV0.2pBN	0.2	%0.2 PHPP60US-2.5S kodlu bor nitrür içeren nanokompozit
195US-PHBV0.05pBN	0.05	%0.05 PHPP195US-0.6S kodlu bor nitrür içeren nanokompozit
195US-PHBV0.2pBN	0.2	%0.2 PHPP195US-0.6S kodlu bor nitrür içeren nanokompozit
690US-PHBV0.05pBN	0.05	%0.05 PHPP690US-0.03S kodlu bor nitrür içeren nanokompozit
690US-PHBV0.2pBN	0.2	%0.2 PHPP690US-0.03S kodlu bor nitrür içeren nanokompozit
690US-PHBV1pBN	1	%1 PHPP690US-0.03S kodlu bor nitrür içeren nanokompozit
690US-PHBV3pBN	3	%3 PHPP690US-0.03S kodlu bor nitrür içeren nanokompozit

4.4 Nanokompozitlerin Gaz Geçirgenlik Özelliklerinin Ölçülmesi

Eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin gaz geçirgenlik özellikeleri Yıldız Teknik Üniversitesi'nde, çözelti döküm yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin gaz bariyer özellikleri ise IEM'de ölçülmüştür.

4.4.1 Çözelti Döküm Yöntemi ile Hazırlanan Nanokompozitlerin Gaz Geçirgenlik Özelliklerinin Ölçülmesi

Hazırlanan nanokompozitlerin gaz geçirgenlik özellikleri IEM'de ölçülmüştür. Gaz geçirgenliği ölçümleri sabit hacim değişken basınç tekniği ile 25°C'de ASTM D 1434-82 (prosedür 5) standartlarına uygun olarak ve N_2, O_2, CO_2 ve CH_4 gazları için gerçekleştirilmiştir. Gaz geçirgenliği ölçüm sistemi ve gaz geçirgenliği ölçüm aparatı Şekil 4.9'te verilmiştir.



Şekil 4.9 Gaz geçirgenlik ölçüm sistemi ve aparatı

Gaz geçirgenliği ölçülecek numunenin iki paslanmaz çelik geçirgenlik hücresi arasına konulduğu gaz geçirgenlik ölçüm aparatında sızıntıyı önlemek amacıyla iki hücre arasındaki silikon o-halkaları kullanılmaktadır. Gaz geçirgenlik ölçümü, $8{,}55 \times 10^{-5}$ m^3 hacmindeki alt akım hücresindeki basınç yükselişinin ölçülmesi ile elde edilir. Bu bölmede farklı basınç dönüştürücüler kullanılarak 0-105 Pa aralığında basınç ölçümü yapılmaktadır.

Gaz geçirgenlik ölçümü öncesinde analiz edilecek numuneler ve alt akım hücre duvarları türbinli vakum pompası kullanılarak (Leybold, Turbovac 50, 50 l.s−1) vakumlanmaktadır ve analizler 25°C'de gerçekleştirilmiştir. Numunelerin viskoz akış karakteristiğini görebilmek için film boyunca ΔP basınç farkı 1 bardan 3 bara kadar arttırılmıştır. Analiz süresince alt akımdaki basınç yükselişi kaydedilmektedir.

4.4.2 Eriyik Harmanlama Yöntemi ile Hazırlanan Nanokompozitlerin Gaz Geçirgenlik Özelliklerinin Ölçülmesi

Gaz bariyer özelliklerinin ölçülmesinde ve gaz geçirgeliğinin hesaplanmasında film kalınlığı önemli olmaktadır. Hazırlanan filmlerin kalınlığı Mitutuyo mikrometre (Şekil 4.10) ile ölçülmüştür.



Şekil 4.10 Mitutuyo mikrometre

Eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan numuneler gaz geçirgenlik ölçümünden önce nemin uzaklaştırılması amacıyla 18 saat 60°C'de vakumlu etüvde bekletilmiştir. Hazırlanan nanokompozitlerin oksijen geçirgenliği Systech 8001 oksijen geçirgenliği analiz cihazı (Şekil 4.11) kullanılarak ölçülmüştür.



Şekil 4.11 Systech 8001 oksijen geçirgenliği analiz cihazı

Oksijen geçirgenlik cihazının çalışmasında oksijen ve azot gazları kullanılmakatadır. Gaz geçirgenlik hücresine yerleştirilen nanokompozit filmin üst kısmından %99.9 saflıkta oksijen, alt kısmından ise %99.9 saflıkta azot gazları geçmektedir. Analiz süresince film içeresinden geçerek alt bölmeye transfer olan oksijen miktarı saptanarak oksijen transfer hızı (OTR) hesaplanmaktadır. Oksijen geçirgenlik hızının birimi $cc.m^{-2}.gün^{-1}$ olup bir günde metrekare başına akan gaz hacmini cm^3 cinsinden vermektedir. Cihaz çıktısı olarak alınan OTR değerleri gaz geçirgenliği (OP) değerine dönüştürülürken numunenin kalınlığı ve filmin iki yüzü arasındaki basınç farkı önem kazanmaktadır.

$$OP = \frac{OTR \cdot L}{\Delta P} \quad (4.2)$$

OP: Oksijen geçirgenliği (cc.mm.m^{-2}.$gün^{-1}$.atm^{-1})

OTR: Oksijen transfer hızı (cc.m^{-2}.$gün^{-1}$)

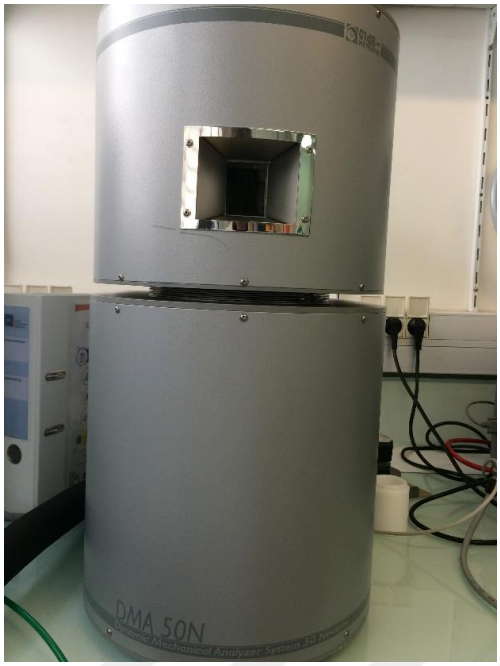
L: Numune kalınlığı (mm)

ΔP: Numune boyunca oksijenin kısmi basıncı farkı (atm)

4.5 Nanokompozitlerin Mekanik Özelliklerinin Ölçülmesi

Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin Young modülü, yüzde kopmada uzaması ve kopma gerilimi gibi özellikleri mekanik analiz ile belirlenmiştir. Numunelerin mekanik analizleri IEM bünyesinde Şekil 4.12'de verilen Metravib DMA 50N (Dynamic Mechanical Analyzer System 50 Newtons) cihazında bulunan çekme testi uygulanarak yapılmıştır.

Analiz için numuneler 5x30 mm^2 boyutlarında hazırlanmıştır. Analiz maksimum 50N kuvvet uygulanarak, 6.10^{-5} m/s çekme hızıyla ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda cihazdan elde edilen gerilim ve gerinim sonuçlarının grafikleri çizilerek eğimden Young modülü bulunmuştur. Yüzde kopmada uzama ve kopma gerilimi değerleri sırasıyla grafiklerdeki kopma anındaki gerinim ve gerilim değerlerinden bulunmuştur.



Şekil 4.12 Metravib DMA 50N marka mekanik analiz cihazı

4.6 Nanokompozitlerin FTIR Analizi

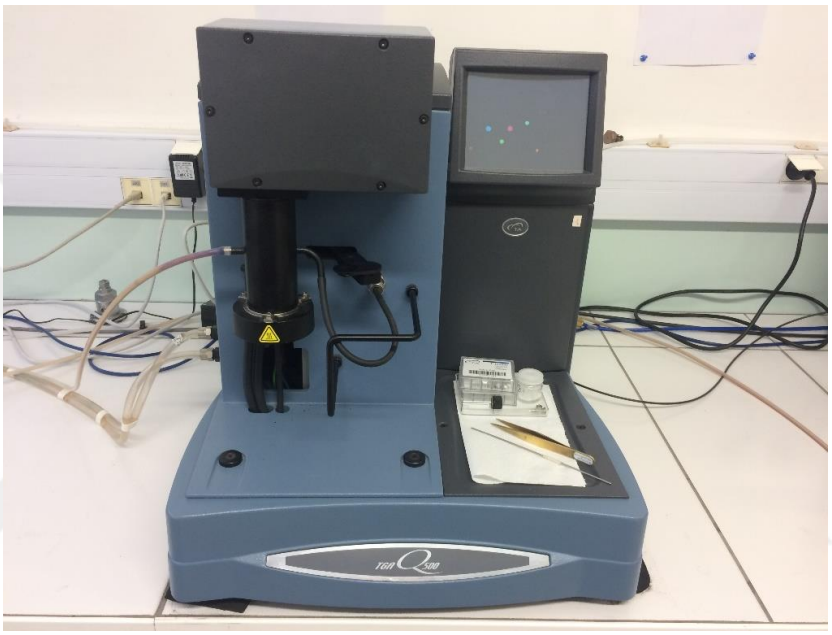
Hazırlanan nanokompozitlerin ve tozların FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) analizleri Şekil ‘de verilen Bruker Alpha-P marka FTIR cihazında 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında yapılmıştır. FTIR analizi ile hazırlanan silanlı bor nitrür tozu içerisindeki silan varlığı ve nanokompozitler içerisindeki bor nitrür varlığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.13 Bruker Alpha-P marka FTIR cihazında

4.7 Nanokompozitlerin TGA Analizi

Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitler ve tozlara IEM bünyesindeki Şekil 4.14'de verilen TA Instruments TGA Q500 V 20.13 Build 39 cihazı kullanılarak TGA analizi yapılmıştır. Yaklaşık 10mg numune tartılarak platin krozede 40ml/dk azot, 60ml/dk hava ortamında 10°C/dk ısıtma hızında 800°C'ye ısıtılarak analiz gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda kalan madde miktarı ve bozunma sıcaklıklarındaki değişim analiz edilmiştir.



Şekil 4.14 TA Instruments TGA Q500 V 20.13 Build 39 marka TGA cihazı

4.8 Nanokompozitlerin XRD Analizi

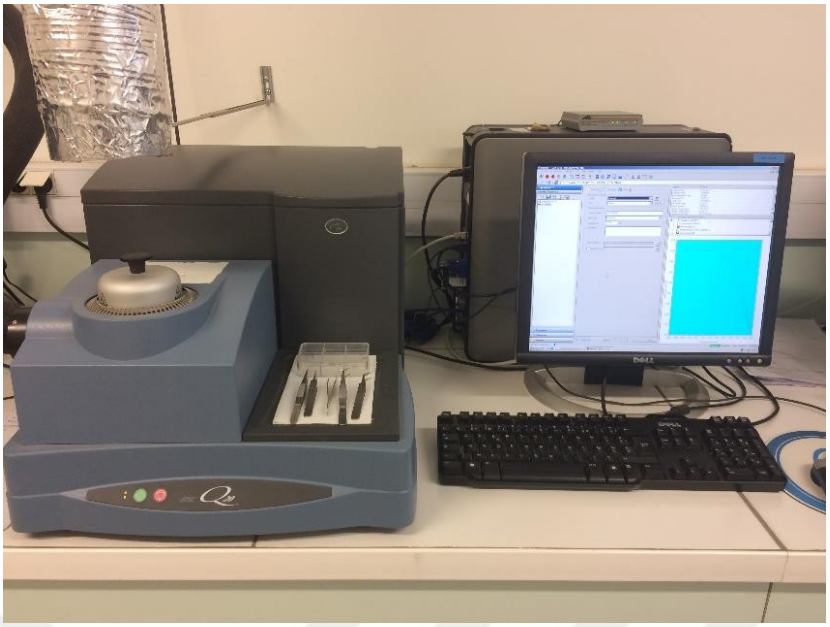
Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan toz ve nanokompozitlere IEM bünyesindeki PHILIPS X'pert Pro Pan Analytical cihazı (40 kV, 20 mA, λ=1,54 A°) kullanılarak oda sıcaklığında XRD analizi yapılmıştır (Şekil 4.15). Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlere ise Yıldız Teknik Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde Rigaku marka XtaLAB Mini model cihazı ile oda sıcaklığında XRD analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda numunelere ait 2θ (derece), şiddet, relatif şiddet (%), d (°A), FWHM (Full Width at Half Maximum) ve alanlar tespit edilmiş ve kristal boyutu ve kristaliniteleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.15 PHILIPS X'pert Pro Pan Analytical marka XRD cihazı

4.9 Nanokompozitlerin DSC Analizi

Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompzitlerin temel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla IEM bünyesindeki Şekil 4.16'de verilen TA Instruments DSC Q20 V24.11 Build 124 marka cihaz kullanılarak DSC analizi yapılmıştı. Analiz için numuneler yaklaşık 5mg tartılarak alüminyum krozede kullanılarak 10°C/dk ısıtma hızında 50ml/dk azot atmosferinde ısıtma-soğutma-ısıtma adımlarında gerçekleştirilmiştir. 1.ısıtma adımında 0°C'den 200°C'ye ısıtılmış ve 2 dk bekletilmiştir, bu adımda numunelerin termal geçmişi silinmiş böylece tüm numuneler aynı termal geçmişe sahip olmuştur, soğutma adımında 200°C'den 0°C'ye soğutulmuş ve 2 dk bekletilmiştir. 2. ısıtma adımında numuneler tekrar 0°C'den 200°C'ye ısıtılmıştır. Bu analiz sonucunda nanokompozitlerin erime ve kristallenme sıcaklıkları, entalpileri belirlenmiş ve kristalizasyon yüzdeleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.16 TA Instruments DSC Q20 V24.11 Build 124 marka DSC cihazı

4.10 Nanokompozitlerin SEM ve EDX Analizleri

Hazırlanan toz numunelerin SEM analizleri Boğaziçi Üniversitesi İleri Teknolojiler ArGe Merkez Laboratuvarında FEI-Philips XL 30 ESEM-FEG model cihaz ile yapılmış ve parçacık boyutu ve dağılımı analiz edilmiştir.

Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin SEM analizleri IEM bünyesindeki FESEM Hitachi S-4800 model cihaz ile yapılmış ve numunelerin kesit alanları analiz edilerek nanokompozit içerisindeki bor nitrür dağılımı analiz edilmiştir. Numunelerin EDX (Silicon Drift Detector (SDD), X-MaxN, Oxford Instrument) analizi de IEM bünyesinde gerçekleşmiştir. Bu analiz ile nankompozitlerin kimyasal kompozisyonuna ve membran yüksekliği boyunca bor nitrür dağılımına bakılmıştır.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR

Bu çalışmada çözelti döküm yöntemiyle hazırlanan PHBV/BN nanokompozitlerin gaz geçirgenliği, DSC, XRD, FTIR, mekanik analiz, SEM ve EDX analizleri yapılmıştır. Bu çalışmadaki çözelti döküm yöntemindeki numune kodları ve açıklamaları Çizelge 5.1'de verilmiştir. Eriyik harmanlama yöntemindeki numune kodları ve açıklamaları Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Çözelti döküm yönteminde kullanılan numune kodları ve açıklamaları

Numune Kodu	Açıklama
sBN	OTES silanlı Starck bor nitrür
PHBV	Poli-3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat (PHBV)
NUS-PHBV	Ultrasonikasyon uygulanmamış (PHBV)
US-PHBV	Ultrasonikasyon uygulanmış (PHBV)
US-PHBV0.05sBN	1.2 g PHBV + 0.0006 g OTES silanlı bor nitrür
US-PHBV0.1sBN	1.2 g PHBV + 0.0012 g OTES silanlı bor nitrür
US-PHBV0.2sBN	1.2 g PHBV + 0.0024 g OTES silanlı bor nitrür
US-PHBV0.5sBN	1.2 g PHBV + 0.006 g OTES silanlı bor nitrür
US-PHBV1sBN	1.2 g PHBV + 0.012 g OTES silanlı bor nitrür

Çizelge 5.2 Eriyik harmanlama yönteminde kullanılan numune kodları ve açıklamaları

Numune Kodu	Açıklama
BN	Bor nitrür
pBN	OTES silanlı PHPP325B kodlu bor nitrür
PHBV	Toz Poli-3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat
60US-PHBV0.2pBN	21.846 g toz PHBV + 0.109 g antioksidan + 0.044 g PHPP60US-2.5S kodlu bor nitrür içeren nanokompozit
195US-PHBV0.05pBN	21.88 g toz PHBV + 0.109 g antioksidan + 0.011 g PHPP195US-0.6S kodlu bor nitrür içeren nanokompozit
195US-PHBV0.2pBN	21.846 g toz PHBV + 0.109 g antioksidan + 0.044 g PHPP195US-0.6S kodlu bor nitrür içeren nanokompozit
690US-PHBV0.05pBN	21.88 g toz PHBV + 0.109 g antioksidan + 0.011 PHPP690US-0.03S kodlu bor nitrür içeren nanokompozit
690US-PHBV0.2pBN	21.846 g toz PHBV + 0.109 g antioksidan + 0.044 g PHPP690US-0.03S kodlu bor nitrür içeren nanokompozit
690US-PHBV1pBN	21.672 g toz PHBV + 0.108 g antioksidan + 0.22 g PHPP690US-0.03S kodlu bor nitrür içeren nanokompozit
690US-PHBV3pBN	21.233 g toz PHBV + 0.106 g antioksidan + 0.66 g PHPP690US-0.03S kodlu bor nitrür içeren nanokompozit

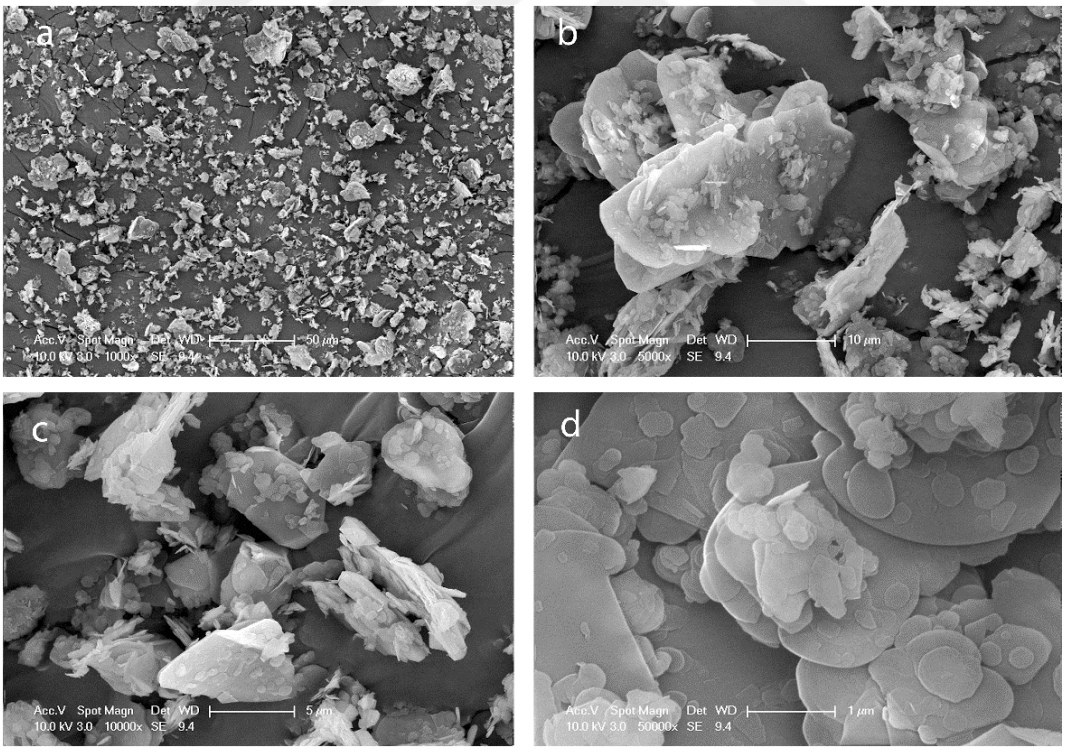
5.1 SEM Analizi Sonuçları

Çalışmada kullanılan işlemsiz ve silanlı BN'nin boyutlarının ve eksfoliyasyon durumunun gözlenmesi, nanokompozitlerde dolgu malzemesi olarak kullanılan silanlı bor nitrürün kompozit içindeki dağılımını incelemek amacıyla SEM analizi yapılmıştır. Çözelti döküm

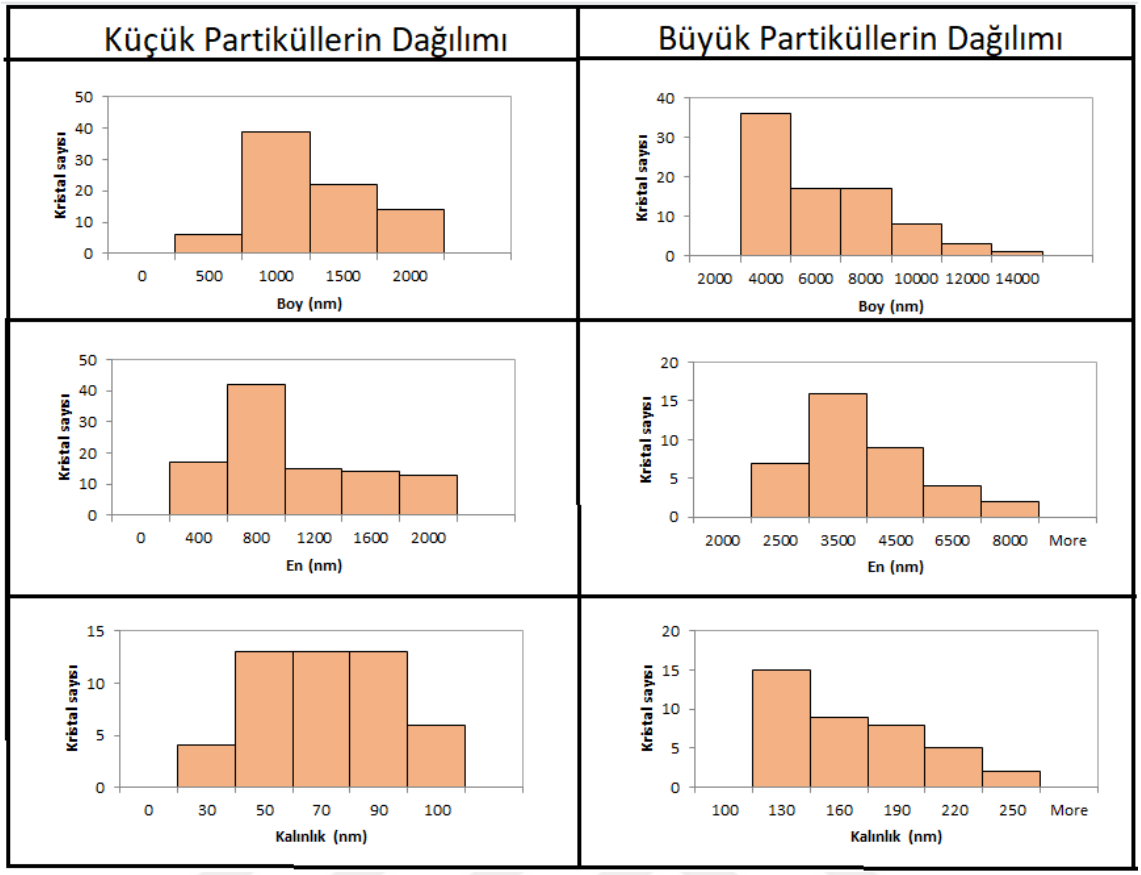
yötemi ile hazırlanan nanokompozitlerdeki BN dağılımını incelemek amacıyla ayrıca EDX analizi yapılmıştır.

5.1.1 Çözelti Döküm Yönteminde Kullanılan Nanopartiküllerin SEM Analizi Sonuçları

H.C. Starck firmasından temin edilen bor nitrürün işlem uygulanmamış haline ait SEM görüntüsü Şekil 5.1'de verilmiştir. Farklı ölçeklerdeki SEM görüntüleri incelendiği zaman kullanılan BN'in hem büyük boyutlarda hem de küçük boyutlardaki parçacıklardan oluştuğu gözlenmiştir. Bu nedenle işlemsiz BN numunesi için küçük ve büyük parçacıkları kapsayan iki dağılım halinde boyut histogramları oluşturulmuştur. Şekil 5.2'de işlemsiz BN'e ait boy, en ve kalınlık histogramları verilmiştir. Hem küçük parçacıkları hem de büyük parçacıklar için oluşturulan dağılımların ortalama boyutları belirlenmiştir. Bunun sonucunda işlemsiz bor nitrür için belirlenen boy değeri 3233.18±1645.1 nm, en değeri 2213.1±898.2 nm ve kalınlık değeri 117.1±54.2 nm olarak bulunmuştur.



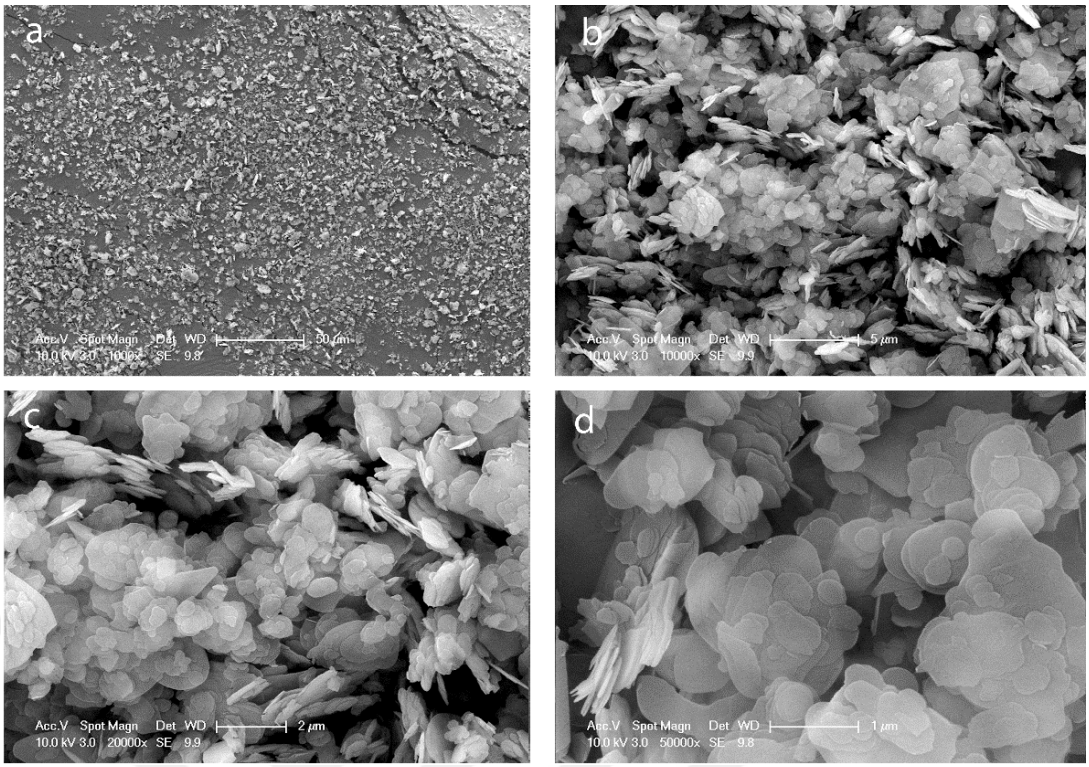
Şekil 5.1 İşlemsiz BN (H.C. Starck)'nin a) 50µm'lik, b) 10µm'lik, c) 5µm'lik, d) 1µm'lik SEM görüntüleri



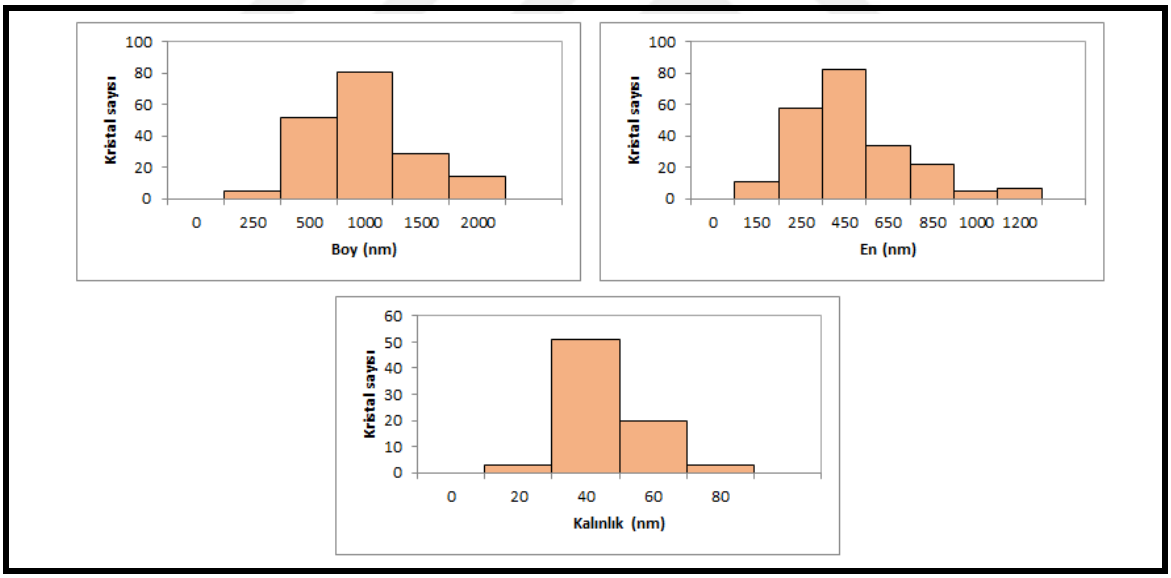
Şekil 5.2 İşlemsiz BN (H.C. Starck)'e ait boy, en ve kalınlık histogramları

Nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan silan ile yüzey geliştirme işlemi uygulanmış bor nitrüre ait SEM görüntüleri Şekil 5.3'te, boy, en ve kalınlık histogramları ile verilen boyut dağılım grafikleri Şekil 5.4'de verilmiştir. Silanlı bor nitrüre ait boy, en ve kalınlık boyutları sırasıyla 797.99±469.42 nm, 446.07±317.59 nm ve 35.63±12.34 nm bulunmuştur.

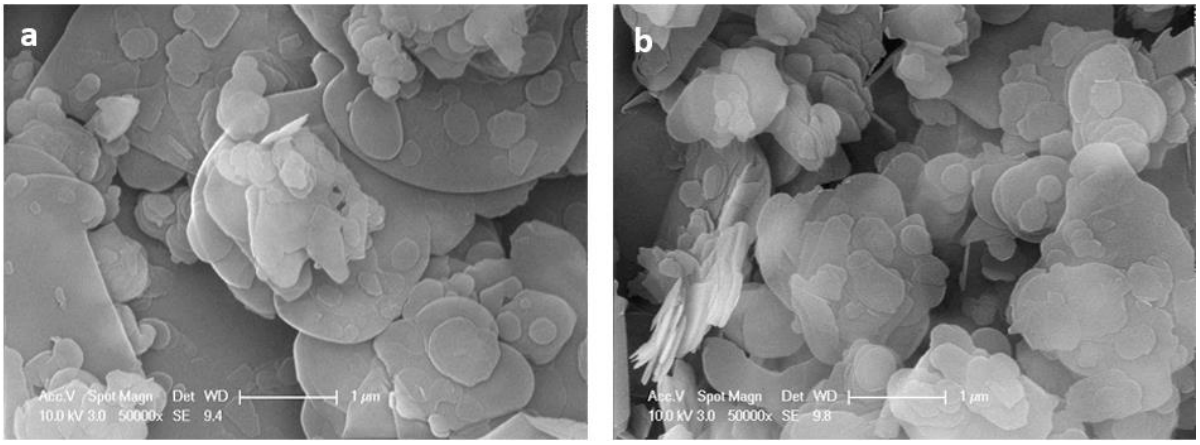
Şekil 5.5'de işlemsiz BN ile silanlı BN'nin 1µm'lik SEM görüntülerinin karşılaştırması ve Çizelge 5.3'de bu numunelere ait ortalama boy, en ve kalınlık değerleri verilmiştir. İşlemsiz BN'nin ortalama boyu 3233 nm iken silanlı BN'nin boyu 798 nm'ye küçülmüştür. Aynı şekilde en ve kalınlık değerlerinde de azalma görülmüş ve silanlı bor nitrürün işlemsiz BN'e göre en değerinde %80, kalınlık değerinde %70 daha küçük boyutlar elde edilmiştir.



Şekil 5.3 Silanlı BN'nin a) 50µm'lik, b) 5µm'lik, c) 2µm'lik, d) 1µm'lik SEM görüntüleri



Şekil 5.4 Silanlı BN'e ait boy, en ve kalınlık histogramları



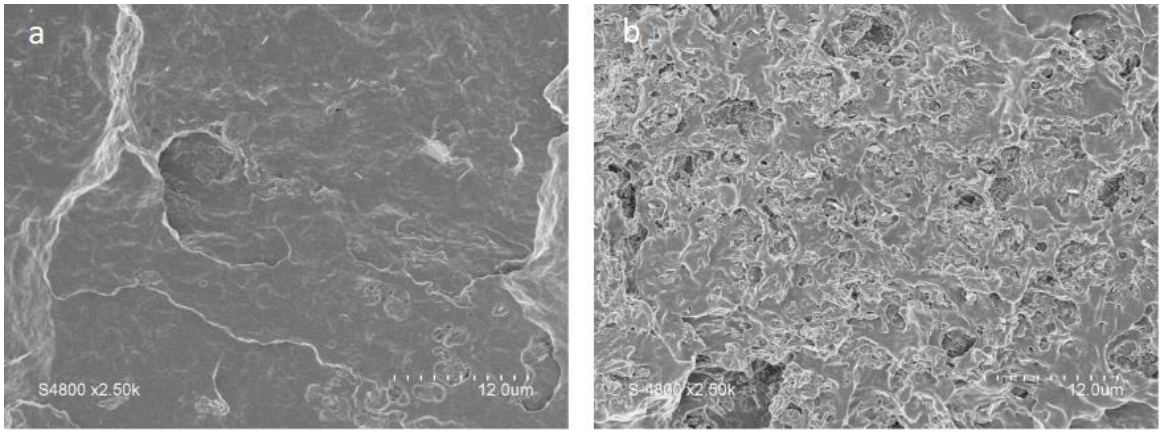
Şekil 5.5 1µm'lik SEM görüntüleri a) İşlemsiz BN ve b) Silanlı BN

Çizelge 5.3 Bor nitrür numunelerine ait ortalama boy, en ve kalınlık değerleri

Numune	Boy (nm)	En (nm)	Kalınlık (nm)
İşlemsiz BN (H.C. Starck)	3233.18±1645.1	2213.1±898.2	117.1±54.2
Silanlı BN	797.99±469.42	446.07±317.59	35.63±12.34

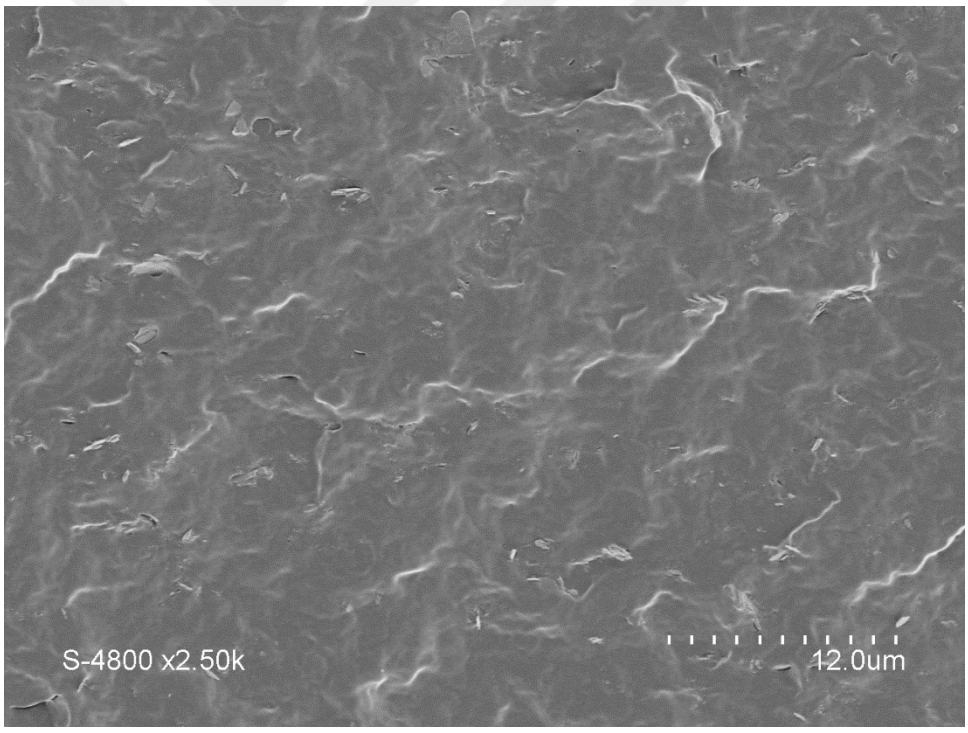
5.1.2 Çözelti Döküm Yöntemi ile Hazırlanan Nanokompozitlerin SEM ve EDX Analizi Sonuçları

Nanokompozit hazırlanırken silanlı bor nitrürün polimer içerisindeki dağılımı ultrasonikasyon uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.6'da bor nitrür katkısı bulunmayan ultrasonikasyon uygulanmış ve ultrasonikasyon uygulanmamış PHBV numunelerine kesit alanı SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 5.6'daki görüntüler sonucunda ultrasonikasyonun PHBV'ye zarar verdiği gözlenmiştir. Masselin vd. (2001) polimerik membranlar üzerine ultrasonikasyonun etkisini incelemişlerdir [84]. Çalışmada ultrasonikasyon etkisi ile membranlardaki gözenekliliğin ve geçirgenliğin arttığı gözlenmiştir [84]. Bu çalışmada da gaz geçirgenliği sonuçlarında ultrasonikasyon uygulanmış PHBV (US-PHBV) numunesinin ultrasonikasyon uygulanmamış PHBV (NUS-PHBV) numunesine göre daha fazla geçirgen olduğu görülmüştür. Ancak silanlı bor nitrür katkısı ile gaz geçirgenlikleri yüksek oranda düşürülmüştür.



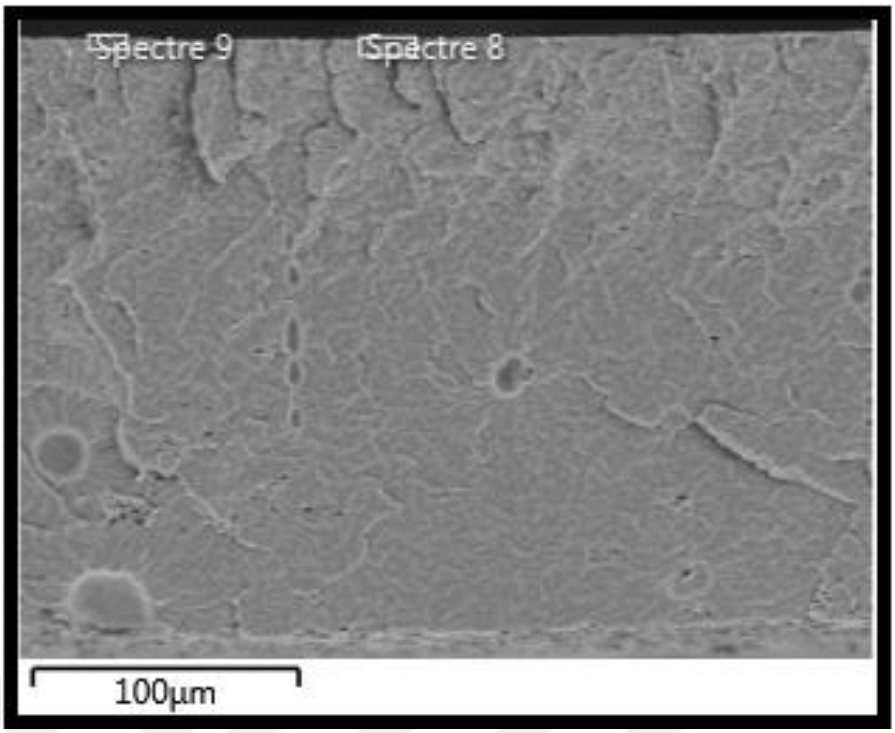
Şekil 5.6 a) NUS-PHBV ve b) US-PHBV numunelerinin 12 µm'luk kesit alanı görüntüsü

Şekil 5.7'de %0.2 silanlı bor nitrür içeren nanokompozitin (US-PHBV0.2sBN) kesit alanına ait SEM görüntüsü verilmiştir. US-PHBV0.2sBN numunesine ait SEM görüntüsünde silanlı BN eklenmesi ile ultrasonikasyon uygulanmasında dolayı polimer matrisinde oluşabilecek zarar gözlenmemiştir.



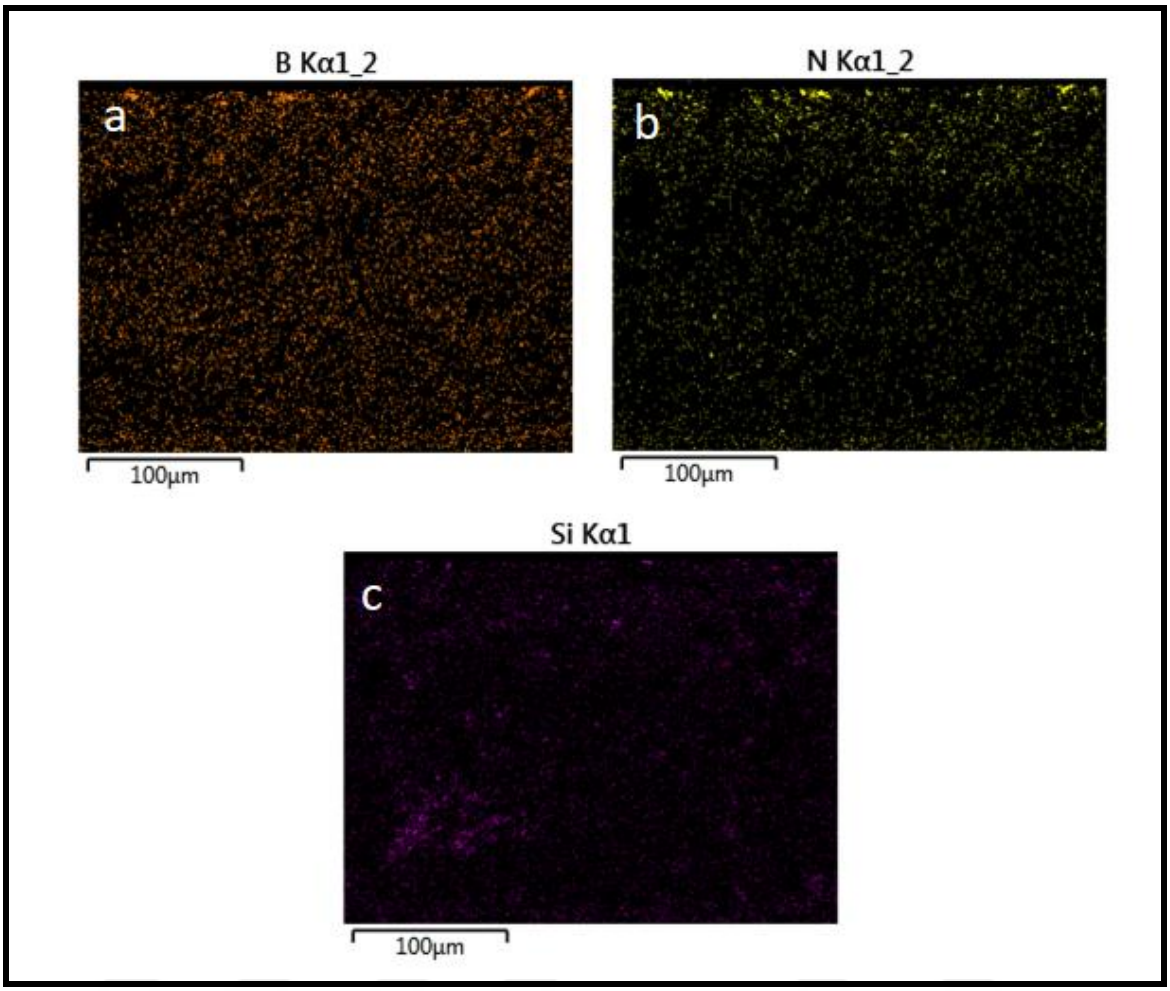
Şekil 5.7 US-PHBV0.2sBN numunesinin kesit alanı görüntüsü

Silanlı bor nitrürün polimer matris içindeki dağılımını incelemek amacıyla EDX analizi yapılmıştır. Bu amaçla %0.2 silanlı BN içeren nanokompozitin (US-PHBV0.2sBN) EDX analizi yapılan bölgeleri Şekil 5.8'de verilmiştir.



Şekil 5.8 US-PHBV0.2sBN numunesinin EDX analizi bölgeleri

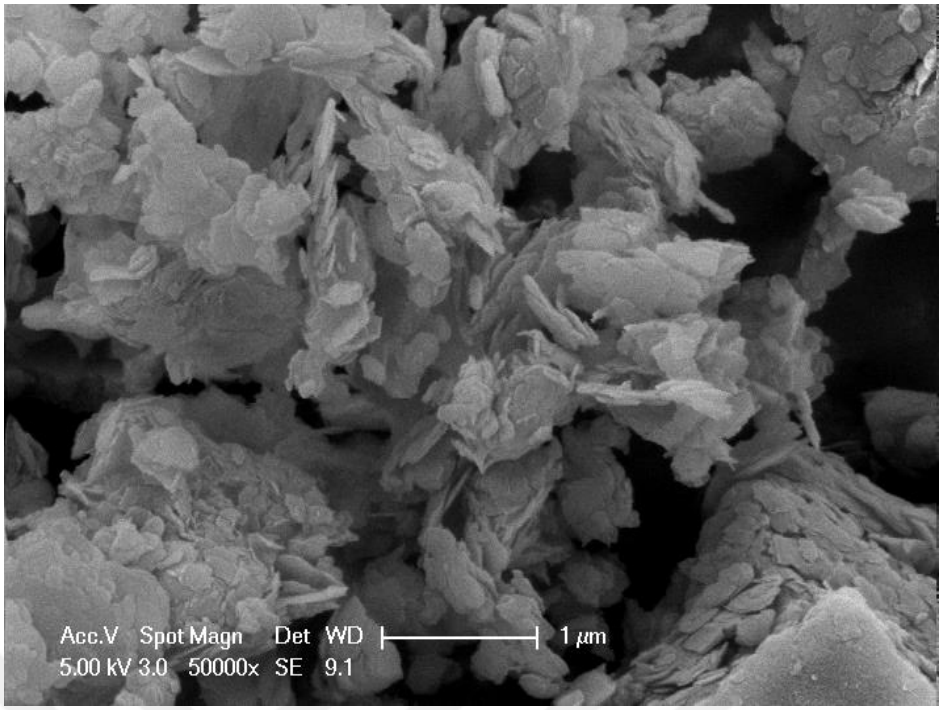
Numunelerin farklı bölgelerinde gerçekleştirilen EDX analiz ile silanlı bor nitrürün polimer matriz içerindeki dağılımı incelenmiştir. Numunelerde BN'ye ait B ve N, silana ait Si atomlarının dağılımları tespit edilmiştir. US-PHBV0.2sBN nanokompozitinde iki farklı bölgede analiz yapılmıştır. Bölge 8'de %10.50 oranında B atomu, %18.99 oranında N atomu ve % 0.28 oranında Si atomu tespit edilirken, bölge 9'da %14.58 oranında B atomu, %26.53 oranında N atomu ve %0.37 oranında Si atomu tespit edilmiştir. Bor ve azot atomlarının oranları iki bölgede birbirlerine yakın değerdedir ve bu değer yaklaşık %55'dir. Bu gaz geçirgenlik sonuçları iyi olan US-PHBV0.2sBN numunesi için silanlı bor nitrürün iyi dağılımının bir göstergesidir. Şekil 5.9'da US-PHBV0.2sBN nanokompozitine ait B, N ve Si atomlarının dağılımlarını gösteren EDX sonuçları verilmiştir.



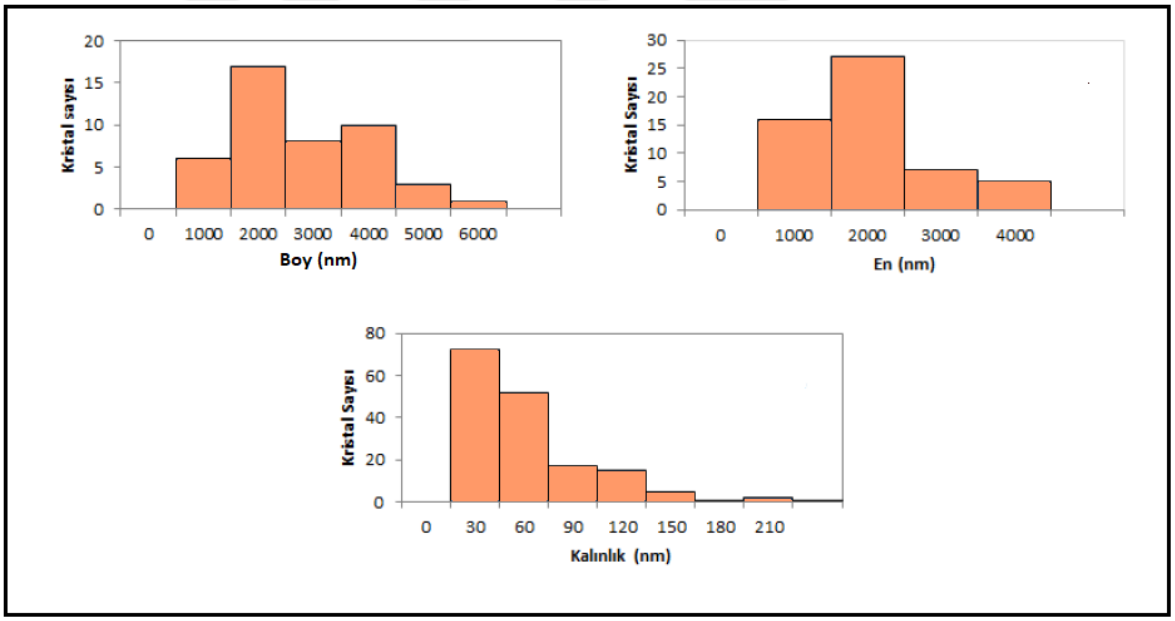
Şekil 5.9 US-PHBV0.2sBN numunesinin EDX analizi a) B atomu dağılımı, b) N atomu dağılımı, c) Si atomu dağılımı

5.1.3 Eriyik Harmanlama Yönteminde Kullanılan Nanopartiküllerin SEM Analizi Sonuçları

Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerde kullanılan dolgu malzemelerin ve nanokompozitlerin SEM analizi yapılmıştır. Eriyik harmanlama yönteminde kullanılan PHPP325B kodlu işlemsiz BN numunesinin SEM görüntüleri Şekil 5.10'da ve en, boy ve kalınlık histogramları Şekil 5.11'de verilmiştir.

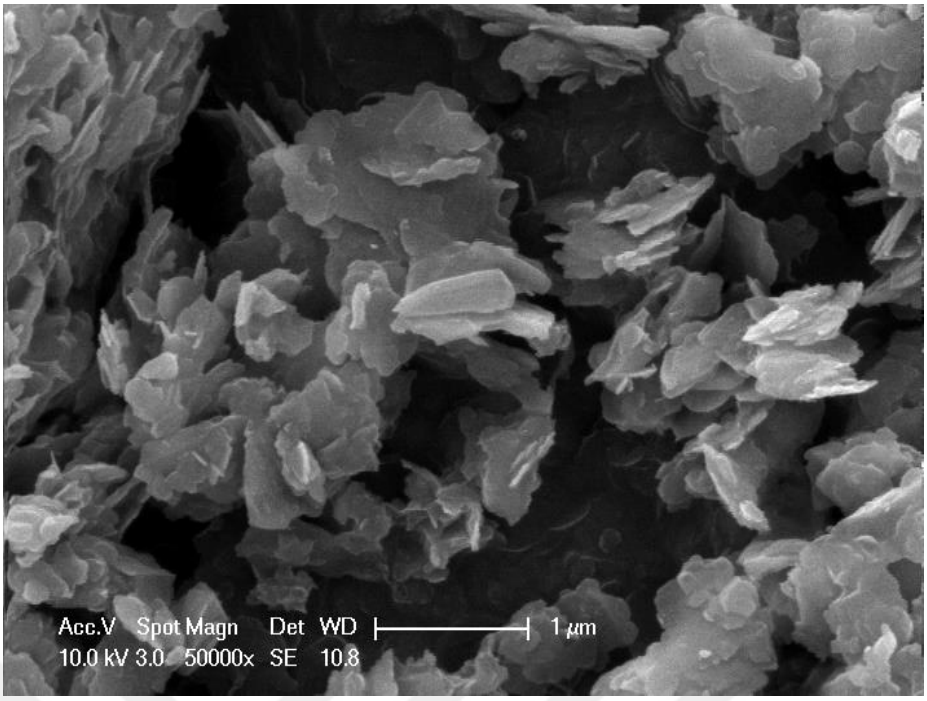


Şekil 5.10 İşlemsiz BN (PHPP325B) ait 1µm'luk SEM görüntüsü

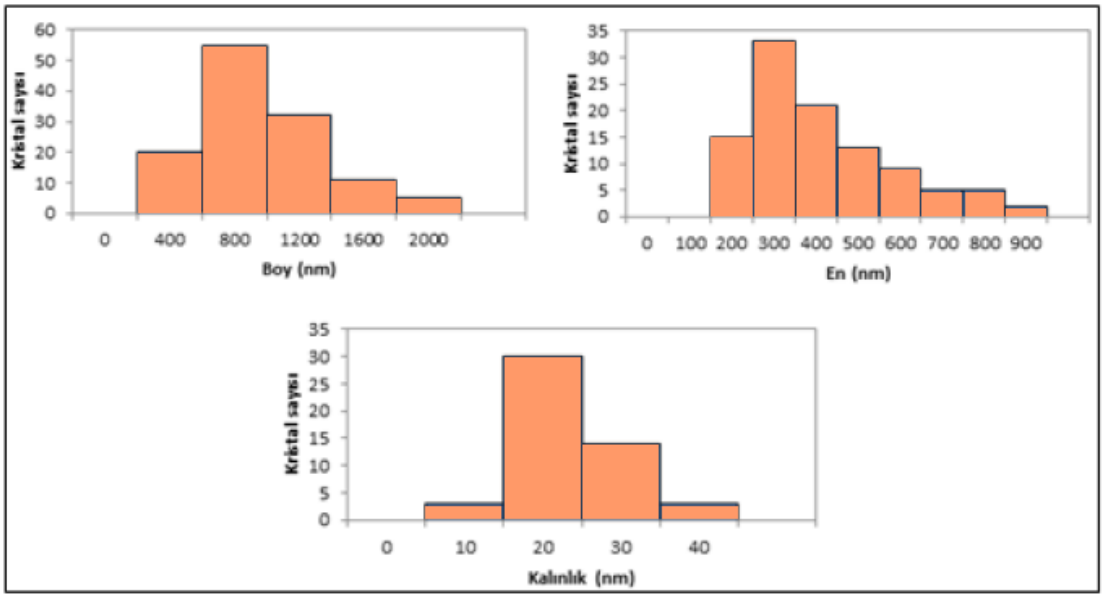


Şekil 5.11 İşlemsiz BN (PHPP325B) ait boy, en ve kalınlık histogramları

PHPP325B kodlu BN 60dk ultrasonikasyon uygulanmış 2.5 gram silanlı (PHPP60US-2.5S) BN numunesine ait SEM görüntüsü Şekil 5.12'de ve bu numuneye ait boy, en ve kalınlık histogramları Şekil 5.13'de verilmiştir.

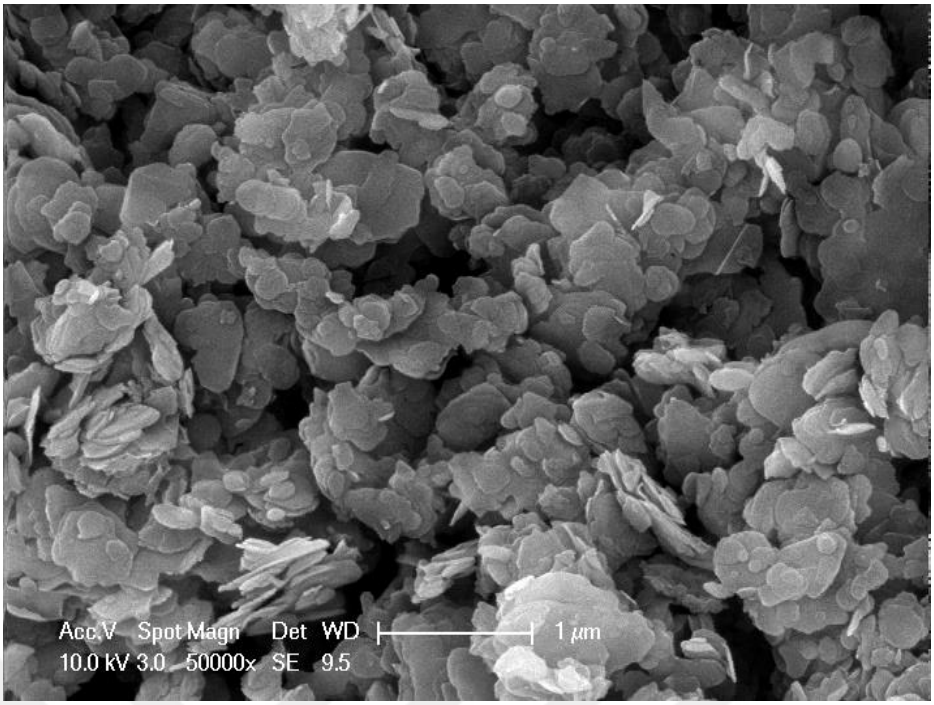


Şekil 5.12 PHPP60US-2.5S numunesine ait 1μm'luk SEM görüntüsü

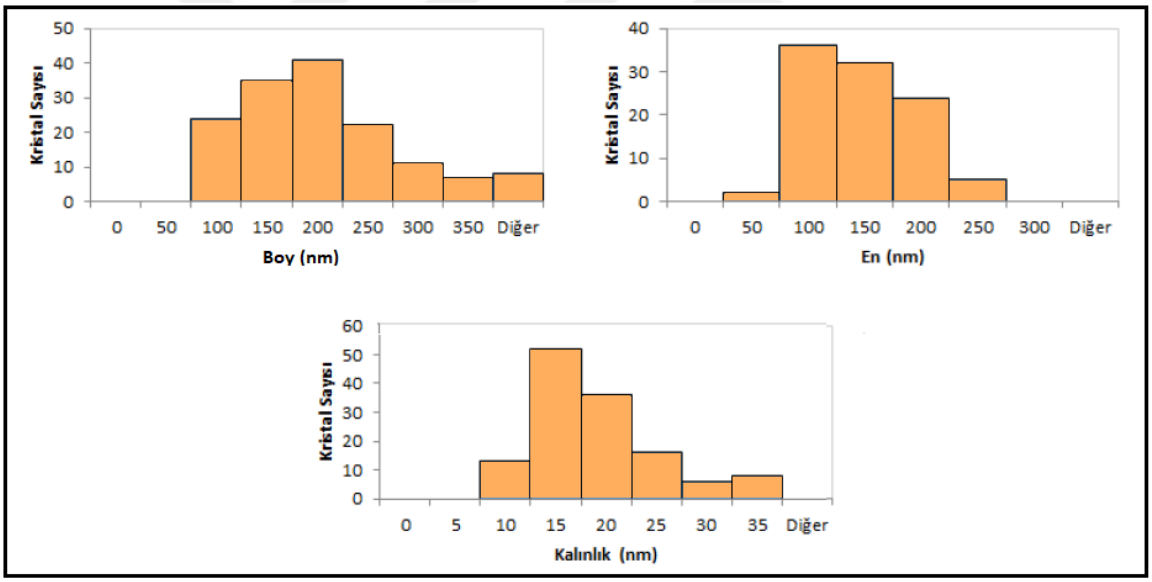


Şekil 5.13 PHPP60US-2.5S numunesine ait boy, en ve kalınlık histogramları

PHPP325B kodlu BN 75dk ultrasonikasyon uygulanmış 0.6 gram silanlı (PHPP195US-0.6S) BN numunesine ait SEM görüntüsü Şekil 5.14'de ve bu numuneye ait boy, en ve kalınlık histogramları Şekil 5.15'te verilmiştir.

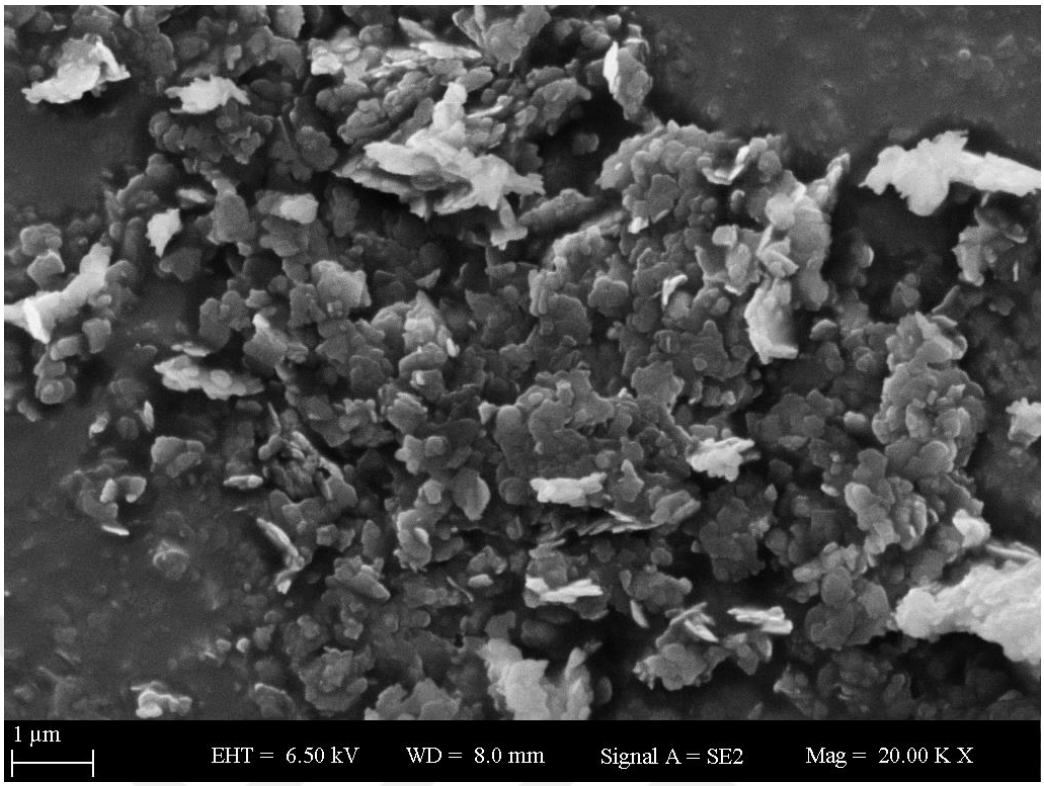


Şekil 5.14 PHPP195US-0.6S numunesine ait 1µm'luk SEM görüntüsü

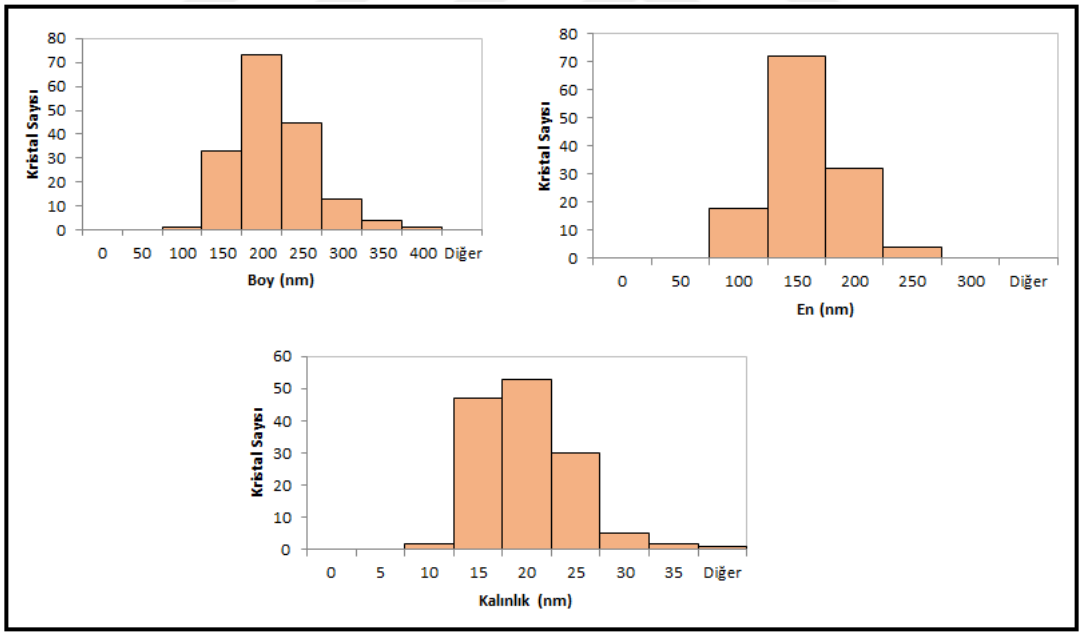


Şekil 5.15 PHPP195US-0.6S numunesine ait boy, en ve kalınlık histogramları

PHPP325B kodlu BN 10 saat ultrasonikasyon uygulanmış 0.03 gram silanlı (PHPP690US-0.03S) BN numunesine ait SEM görüntüsü Şekil 5.16'da ve bu numuneye ait boy, en ve kalınlık histogramları Şekil 5.17'de verilmiştir.



Şekil 5.16 PHPP690US-0.03S numunesine ait 1µm'luk SEM görüntüsü



Şekil 5.17 PHPP690US-0.03S numunesine ait boy, en ve kalınlık histogramları

Eriyik harmanlama yönteminde kullanılan BN numunelerinin ortalama boy, en ve kalınlık değerleri Çizelge 5.4'de verilmiştir. Elde edilen verilere göre uygulanan işlemler sonucunda işlemsiz bor nitrürün boyutları nanometre boyutlarına indirgenmiştir. İşlemsiz BN göre boy, en ve kalınlık değerlerinde en fazla düşüş PHPP195US-0.6S

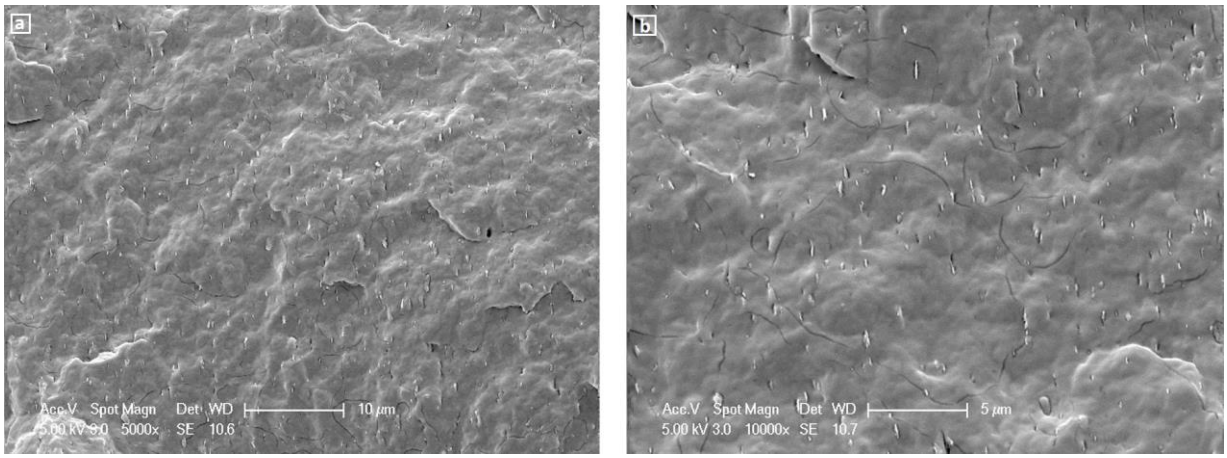
numunesinde görülmüştür. PHPP195US-0.6S ve PHPP690US-0.03S numunelerinin boy, en ve kalınlık değerleri birbirlerine yakın bulunmuştur. İşlemsiz BN'nin ortalama boyu 2445 nm iken PHPP195US-0.6S numunesinin boyu 183 nm'ye ve PHPP690US-0.03S numunesinin boyu 189 nm'ye küçülmüştür. Aynı şekilde en ve kalınlık değerlerinde de azalma görülmüş ve PHPP195US-0.6S numunesinin işlemsiz BN'e göre en değerinde %91, kalınlık değerinde %93 daha küçük boyutlar elde edilmiştir. PHPP690US-0.03S numunesinin ise işlemsiz BN'e göre en değerinde %90, kalınlık değerinde %92 daha küçük boyutlar elde edilmiştir.

Çizelge 5.4 Eriyik harmanlama yönteminde kullanılan BN numunelerine ait ortalama boy, en ve kalınlık değerleri

Numune	Boy (nm)	En (nm)	Kalınlık (nm)
İşlemsiz BN (PHPP325B)	2445.88±1507.63	1484.37±853.33	249.66±137.40
PHPP60US-2.5S	765.41±376.84	360.49±177.83	19.05±5.07
PHPP195US-0.6S	183.61±86.41	122.30±51.95	16.46±6.02
PHPP690US-0.03S	189.36±49.72	134.16±32.93	17.60±4.76

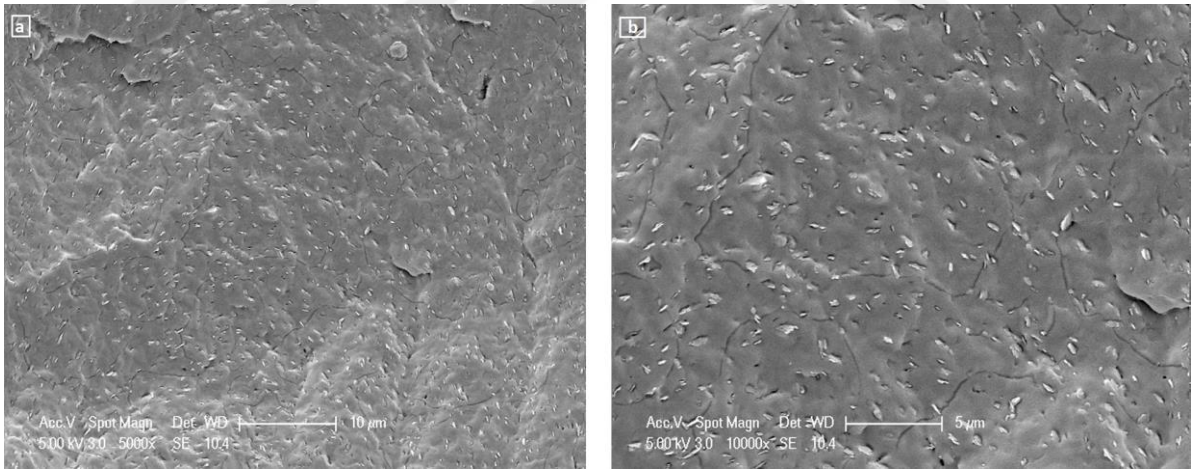
5.1.4 Eriyik Harmanlama Yöntemi ile Hazırlanan Nanokompozitlerin SEM Analizi Sonuçları

Eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin hazırlanmasında farklı yüzey geliştirme işlemleri uygulanan bor nitrürler kullanılmıştır. Şekil 5.18'de PHPP690US-0.03S numunesi ile üretilen %1'lik kompozite (690US-PHBV1pBN) ait SEM görüntüleri verilmiştir. Gaz geçirgenlik sonucu iyi olan bu kompozitte bor nitrürün polimer matrisi içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştür.



Şekil 5.18 690US-PHBV1pBN numunesine ait a) 10 µm'luk ve b) 5 µm'luk SEM görüntüsü

Şekil 5.19'da PHPP690US-0.03S numunesi ile üretilen %3'lük kompozite (690US-PHBV3pBN) ait 10 µm'luk ve 5 µm'luk SEM görüntüleri verilmiştir. Bu kompozitte bor nitrürün dağılımının iyi olduğu görülmüştür. Polimerlere eklenen dolgu maddesi miktarı belli bir değere geldiğinde polimerin özelliklerinde zayıflamalar görülmektedir [85]. %3'lük BN içeren kompozitin gaz geçirgenlik sonucu iyi olmaması bu nedenden dolayı olabilir.



Şekil 5.19 690US-PHBV3pBN numunesine ait a) 10 µm'luk ve b) 5 µm'luk SEM görüntüsü

5.2 XRD Analizi Sonuçları

Kristal yapısını incelemek amacıyla çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlere XRD analizi yapılmıştır. Literatür araştırması sonucunda PHBV ve BN'nin karakteristik XRD'ye ait 2θ değerleri Çizelge 5.5'de verilmiştir.

Çizelge 5.5 PHBV ve BN'nin literatürdeki karakteristik pikleri [86],[87],[88],[89],[90]

PHBV	BN
13.6° (020) 17.1° (110) 20.0° (021) 21.7° (101) 22.8° (111) 25.7° (121) 27.4° (040) 30.8° (020)	26.70° (002) 41.72° (100) 43.80° (101) 50.10° (102) 55.20° (004) 76.02° (110)

5.2.1 Çözelti Döküm Yönteminde Kullanılan Nanopartiküllerin XRD Analizi Sonuçları

H.C. STARCK firmasından temin edilen BN'e ait XRD sonuçları Çizelge 5.6'de verilmiştir.

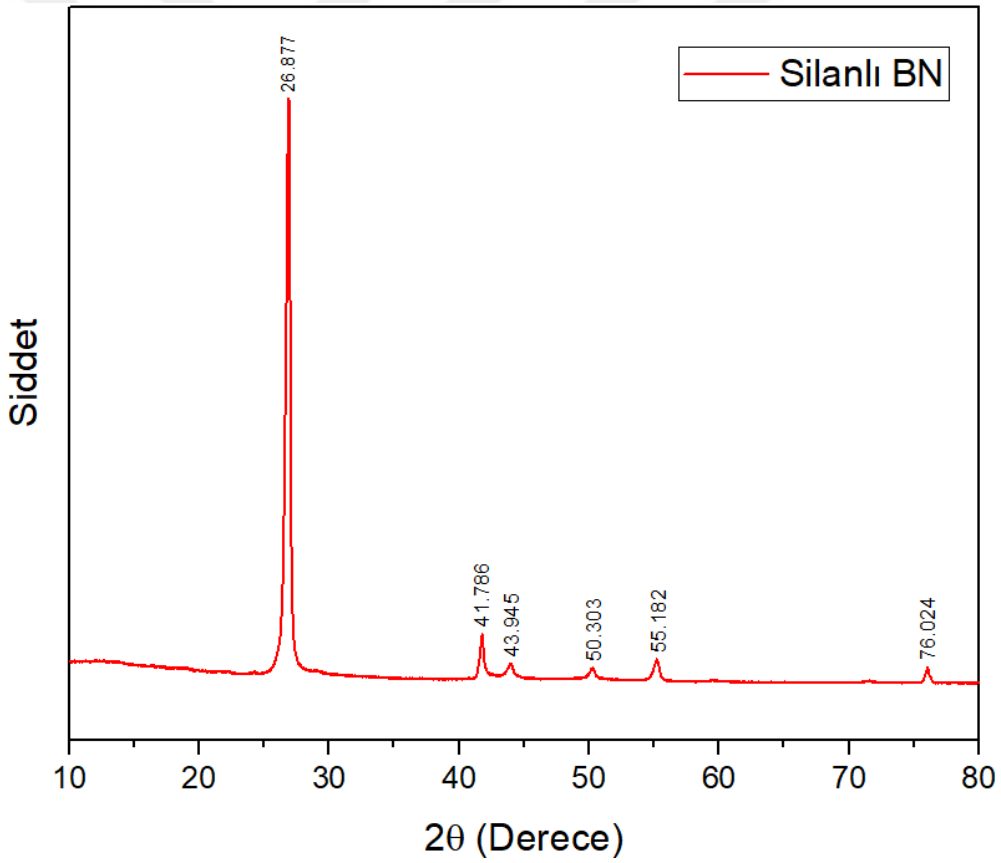
Çizelge 5.6 H.C. STARCK BN'e ait XRD sonuçları

2 θ (Derece)	Şiddet	FWHM	d (°A)	Relatif Şiddet (%)	D (nm)	Alan
26.758	25172.2	0.28	3.32	100	29.1525	11792
41.633	2942.8	0.39	2.16	11.6906	21.7840	1563
43.809	1329.6	0.48	2.05	5.2820	17.8314	586
50.116	1617	0.47	1.81	6.4237	18.6516	851
55.114	1326.3	0.51	1.65	5.2689	17.5635	800
75.939	940.4	0.49	1.23	3.7358	20.5578	566

Çalışmada çözelti döküm yöntemi ile nanokompozit hazırlamada kullanılan silanlı BN'nin XRD analizi sonuçları Çizelge 5.7'de ve XRD grafiği Şekil 5.20'de verilmiştir. BN'e silan ile yüzey modikasyon işlemi uygulanması sonucunda tüm piklerin şiddetlerinde yaklaşık 2 kat artış gözlemiştir. İşlemsiz BN ait 26.758° (002) pikinin şiddeti 25172.2 iken, silanlı BN'de bu pikin şiddeti 56260.5'dir.

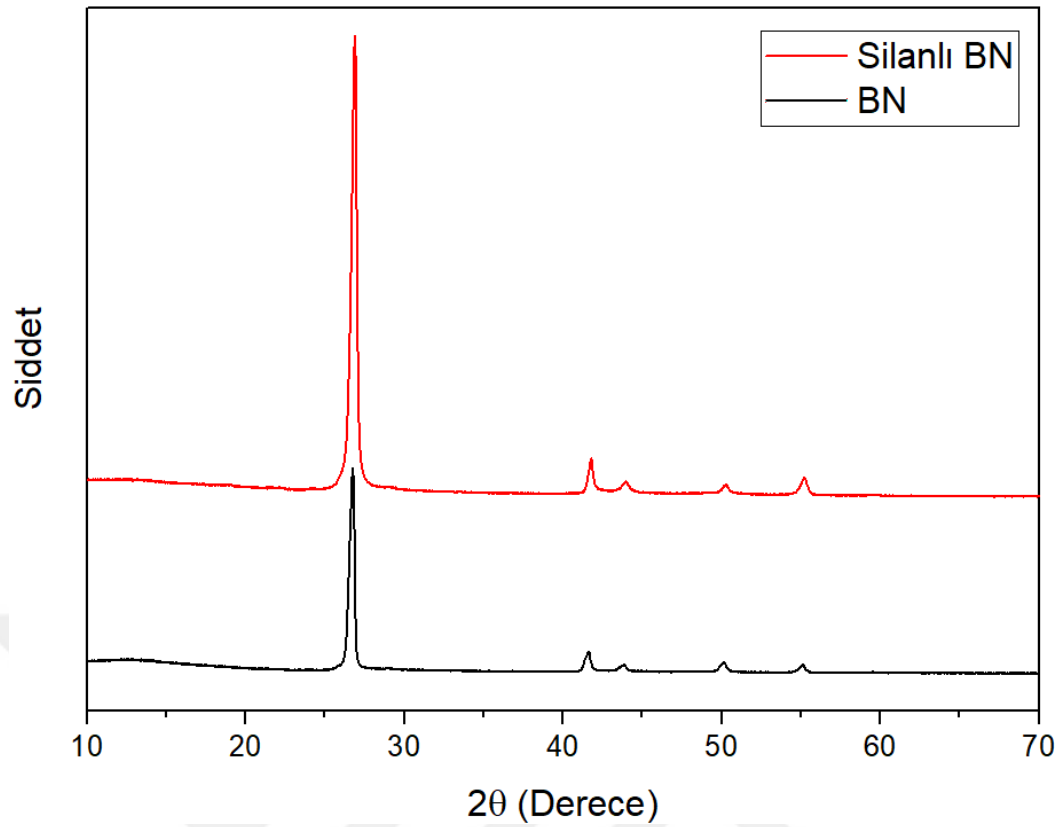
Çizelge 5.7 Çözelti döküm yönteminde kullanılan silanlı bor nitrürün XRD analizi sonuçları

2 θ (Derece)	Şiddet	FWHM	d (°A)	Relatif Şiddet (%)	D (nm)	Alan
26.877	56260.5	0.316	3.3193	100	25.8378	28782
41.786	5078	0.348	2.1611	9.0258	24.42555	2301
43.945	2298	0.501	2.0577	4.0845	17.09221	1017
50.303	1909.9	0.438	1.8136	3.3947	20.02965	734
55.182	2720.9	0.53	1.6624	4.8362	16.906	1867
76.024	1901.6	0.42	1.2503	3.3799	23.99803	1020



Şekil 5.20 Çözelti döküm yönteminde kullanılan silanlı bor nitrürün XRD grafiği

Şekil 5.21'de işlemsiz BN (H.C. Starck) ile silanlı BN'nin XRD grafiklerinin karşılaştırılması verilmiştir. Burada BN'e silan ile uygulanan yüzey geliştirme işleminin bor nitrürün pik şiddetlerini arttırdığı Şekil 5.21'de de görülmektedir.



Şekil 5.21 İşlemsiz BN (H.C. Starck) ve silanlı BN'nin XRD grafikleri

5.2.2 Çözelti Döküm Yöntemi ile Hazırlanan Nanokompozitlere Ait XRD Analizi Sonuçları

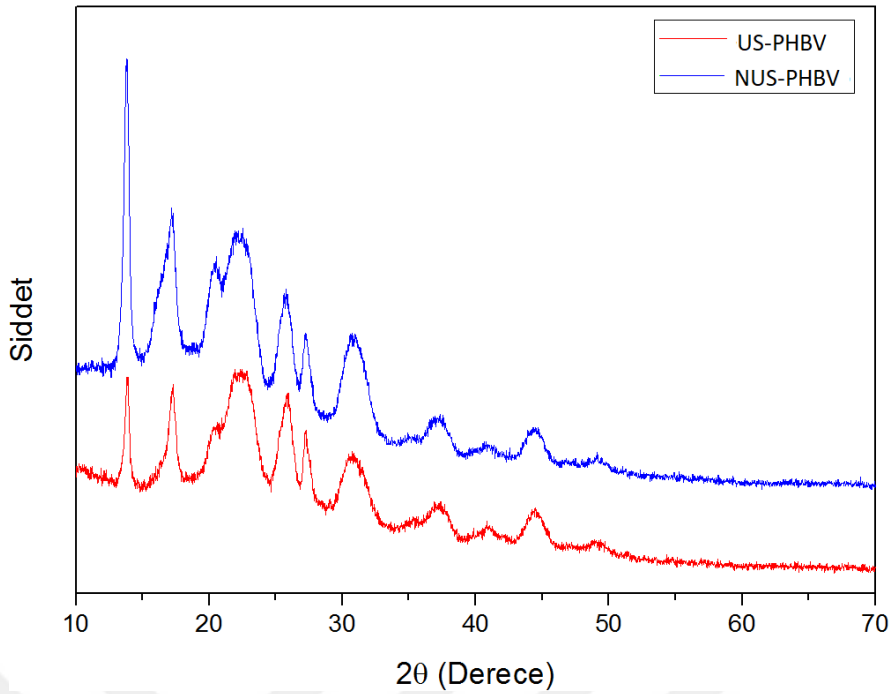
Çalışmada ultrasonikasyon uygulanmadan ve ultrasonikasyon uygulanarak üretilen PHBV için XRD analizi sonuçları sırasıyla Çizelge 5.8 ve Çizelge 5.9'da ve XRD grafikleri de Şekil 5.22'de verilmiştir. Genel olarak bakıldığında ultrasonikasyon uygulanmasıyla pik şiddetlerinde bir azalma gözlenmiştir. Ultrasonikasyon uygulanmamış PHBV (NUS-PHBV) numunesinin 13.821° (020) pik şiddeti 3930 iken, ultrasonikasyon uygulanmış PHBV (US-PHBV) numunesinin 13.838° (020) pik şiddeti 1955.2'dir.

Çizelge 5.8 Ultrasonikasyon uygulanmamış PHBV'nin XRD sonuçları

2θ (Derece)	Şiddet	FWHM	d (°A)	Relatif Şiddet (%)	D (nm)	Alan
13.821	3930	0.439	6.4095	100	17.95	1944
17.187	2655.8	1.701	5.2105	67.57	4.61	3689
20.553	2240.2	1.172	4.3585	57.00	6.66	1151
22.542	2483.7	3.287	3.9467	63.19	2.36	8827
25.772	1961.8	1.457	3.4551	49.91	5.31	2602
27.217	1587.6	0.786	3.2672	40.39	9.81	933
30.736	1589	2.898	2.8674	40.43	2.64	5868

Çizelge 5.9 Ultrasonikasyon uygulanmış PHBV'nin XRD sonuçları

2θ (Derece)	Şiddet	FWHM	d (°A)	Relatif Şiddet (%)	D (nm)	Alan
13.838	1955.2	0.378	6.3898	100	20.85	566
17.306	1893.9	0.712	5.1437	96.86	11.02	916
20.961	1605.7	2.199	4.2966	82.12	3.55	4200
22.355	2022.3	2.774	3.9513	103.43	2.80	5147
25.942	1822.4	1.489	3.4454	93.20	5.19	2596
27.268	1505.4	0.549	3.2624	76.99	14.05	448
30.753	1325.9	2.619	2.8959	67.81	2.92	3003



Şekil 5.22 Ultrasonikasyon uygulanmamış ve uygulanmış PHBV numunelerinin XRD grafiği

US-PHBV0.05sBN numunesinin XRD sonuçları Çizelge 5.10'da verilmiştir.

Çizelge 5.10 US-PHBV0.05sBN numunesinin XRD analizi sonuçları

2θ (Derece)	Şiddet	FWHM	d (°A)	Relatif Şiddet (%)	D (nm)	Alan
13.753	7075.2	0.322	6.43	100	24.48	2840
17.153	3740.6	2.178	5.23	52.86	3.60	8528
20.315	2962.7	1.162	4.38	41.87	6.72	1725
22.049	3079.4	13.294	3.98	43.52	0.58	10723
25.704	2346	1.491	3.46	33.15	5.19	3409
27.098	2769.4	0.286	3.28	39.14	26.99	673
30.702	2019.2	2.725	2.90	28.53	2.81	6549
34.956	843.2	1.882	2.54	11.91	4.02	238
36.703	1002.1	2.387	2.42	14.16	3.15	1654
40.596	732.3	1.456	2.21	10.35	5.11	213
44.2	834	1.904	2.04	11.78	3.86	1184
49.266	565.2	1.703	1.85	7.98	4.23	286
55.471	414.7	0.487	1.65	5.86	14.43	32

Çizelge 5.11‘de US-PHBV0.1sBN numunesinin XRD sonuçları verilmiştir.

Çizelge 5.11 US-PHBV0.1sBN numunesinin XRD analizi sonuçları

2θ (Derece)	Şiddet	FWHM	d (°A)	Relatif Şiddet (%)	D (nm)	Alan
13.838	5182.2	0.32	6.38	100	24.63	1996
17.255	3364.5	1.971	5.18	64.92	3.98	6476
20.4	2858.3	2.928	4.25	55.15	2.66	23048
22.27	3151.7	3.127	3.95	60.81	2.49	10633
25.755	2513.1	1.552	3.45	48.49	4.98	4185
27.183	2274.7	0.651	3.26	43.89	11.85	1027
30.787	1979.5	2.527	2.89	38.19	3.02	5723
35.649	899.5	0.908	2.55	17.35	8.32	66
36.992	1060.2	2.631	2.41	20.45	2.86	2163
40.919	759.2	1.468	2.20	14.65	5.06	267
44.37	962.5	1.939	2.03	18.57	3.79	1372
49.096	627.4	1.686	1.85	12.10	4.28	308
55.522	437.3	0.174	1.65	8.43	40.38	16

Gaz geçirgenliği sonucu iyi olan US-PHBV0.2sBN numunesinin XRD sonuçları Çizelge 5.12‘de verilmiştir. Çizelge 5.13‘te US-PHBV0.5sBN numunesinin XRD sonuçları verilmiştir.

Çizelge 5.12 US-PHBV0.2sBN numunesinin XRD analizi sonuçları

2θ (Derece)	Şiddet	FWHM	d (°A)	Relatif Şiddet (%)	D (nm)	Alan
13.192	3796.9	0.38	6.72	100	20.75	1492
15.946	2975	1.842	5.52	78.35	4.26	5599
19.771	2360.2	0.934	4.49	62.16	8.37	1065
21.607	2168.5	2.744	4.06	57.11	2.84	4009
25.007	1627.6	1.531	3.54	42.86	5.06	2057
26.503	2356.4	0.255	3.35	62.06	30.31	568
30.396	2230.4	2.15	2.94	58.74	3.56	6239
36.448	797.9	1.944	2.46	21.01	3.88	980
39.814	526.7	1.68	2.24	13.87	4.44	146
43.673	622.5	1.925	2.06	16.39	3.82	802
48.212	437.8	1.927	1.87	11.53	3.76	240
54.927	337	0.283	1.67	8.87	24.89	15

Çizelge 5.13 US-PHBV0.5sBN numunesinin XRD analizi sonuçları

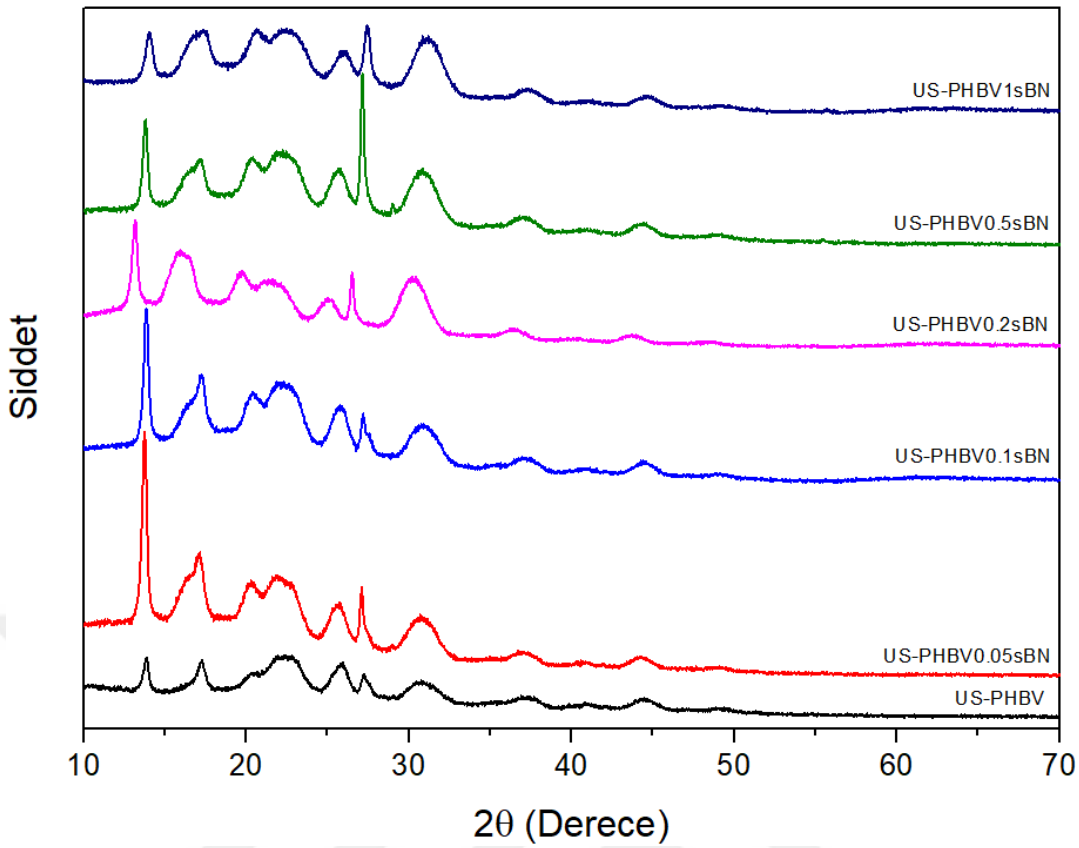
2θ (Derece)	Şiddet	FWHM	d (°A)	Relatif Şiddet (%)	D (nm)	Alan
13.838	3800.2	0.337	6.41	100	23.39	1346
17.051	2691.1	2.195	5.23	70.81	3.57	5502
20.417	2762.3	0.946	4.36	72.68	8.26	1133
22.236	2955.9	3.599	3.95	77.78	2.16	12002
25.67	2445.2	1.432	3.45	64.34	5.40	3109
27.149	5088.2	0.237	3.28	133.89	32.57	1431
30.872	2445.9	2.178	2.89	64.36	3.51	5838
35.445	912.7	2.517	2.52	24.01	3.01	745
36.805	1126.5	2.29	2.42	29.64	3.29	1824
40.579	785.1	1.399	2.20	20.65	5.32	187
44.438	958.5	1.983	2.03	25.22	3.70	1398
48.654	650	1.765	1.85	17.10	4.09	331
55.488	490.2	0.203	1.65	12.89	34.62	25

Çizelge 5.14‘de US-PHBV1sBN numunesinin XRD sonuçları verilmiştir.

Çizelge 5.14 US-PHBV1sBN numunesinin XRD analizi sonuçları

2θ (Derece)	Şiddet	FWHM	d (°A)	Relatif Şiddet (%)	D (nm)	Alan
14.059	2627.4	0.536	6.30	100	14.70	1174
17.323	2686.4	2.43	5.14	102.24	3.23	7533
20.74	2678.4	0.977	4.30	101.94	7.99	1084
22.491	2710.6	2.27	3.91	103.16	3.43	3800
25.823	2090.5	1.825	3.41	79.56	4.24	3823
27.438	2814.8	0.434	3.24	107.13	17.77	1149
31.195	2506.2	2.201	2.86	95.38	3.47	6557
37.366	1055.7	2.03	2.40	40.18	3.71	1304
41.276	742.3	1.684	2.2	28.25	4.41	206
44.761	846.8	2.039	2.02	32.22	3.60	1187
49.334	604	1.84	1.84	22.98	3.92	267
55.692	479.9	0.33	1.64	18.26	21.27	36

Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin XRD grafikleri Şekil 5.23‘de verilmiştir. Silanlı bor nitrür eklenmesi ile PHBV’ye ait karakteristik 2θ değerlerinde çok fazla değişim gözlenmemiştir, sadece pik şiddetlerinde bir değişim meydana gelmiştir. Bu durum silanlı BN katkısının PHBV’nin kristal yapısını etkilemediği yalnız kristalinitesini değiştirdiğinin göstergesidir.

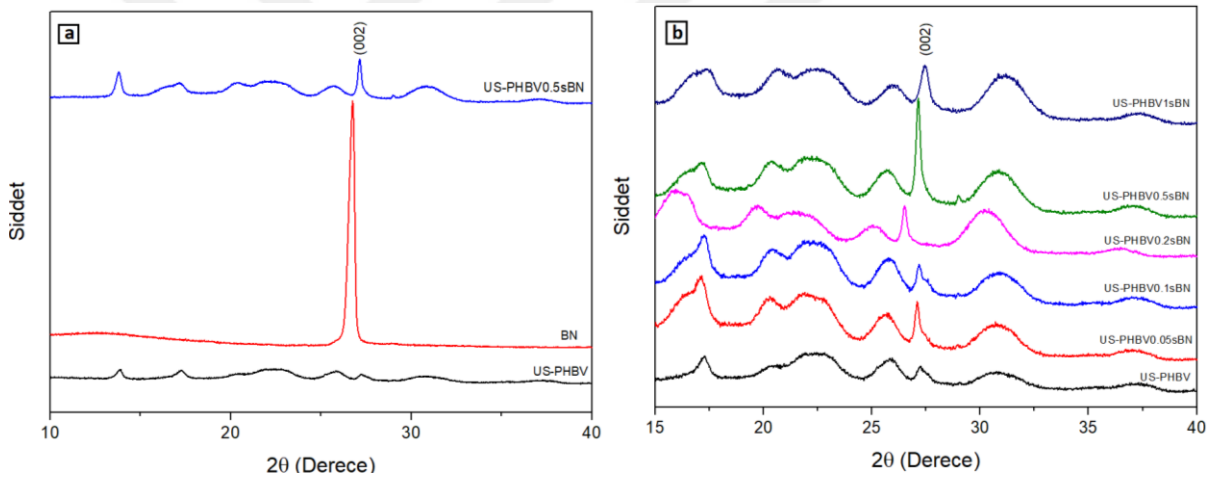


Şekil 5.23 Nanokompozitlerin XRD grafiği

Şekil 5.24a'da %0.5'lik katkı içeren nanokompozitin (US-PHBV0.5sBN) BN'e ait olan (002) pikinin PHBV ve BN eğrileriyle karşılaştırılması verilmiştir. US-PHBV0.5sBN numunesinde görüldüğü üzere polimer matrise eklenen BN, kompozitin XRD grafiğinde net bir şekilde görülmektedir. Şekil 5.24b'de tüm kompozitlerin BN'e ait olan (002) pikini gösteren XRD grafiği verilmiştir. Bu şekilde görüldüğü üzere BN'e ait (002) piki için en yüksek pik şiddeti US-PHBV0.5sBN numunesinde görülmektedir.

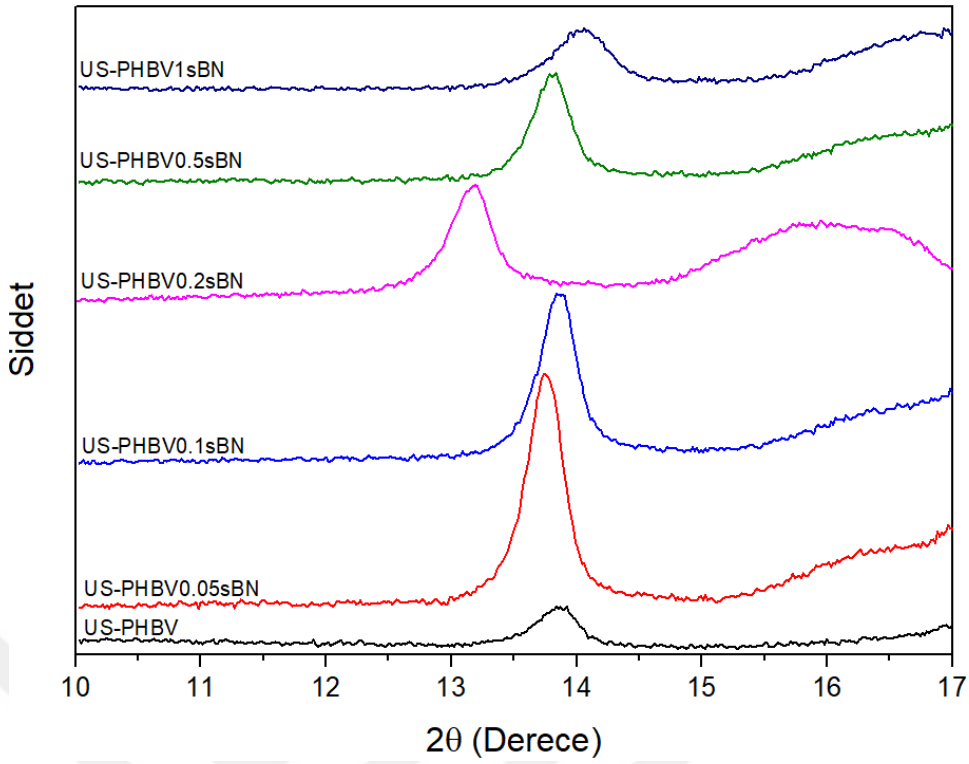
Şekil 5.25'de nanokompozitlerin PHBV'ye ait 13.8 (020) pikinin silanlı BN katkısı ile değişimi verilmiştir. %0.05'lik silanlı BN içeren kompozitin (US-PHBV0.05sBN) 13.8° (020) pikinin şiddetini ultrasonikasyon uygulanmış PHBV (US-PHBV) numunesine göre arttırmıştır. Ancak daha fazla silanlı BN eklenmesi ile hazırlanan kompozitlerin 13.8° (020) pik şiddetleri azalmıştır. Buna bağlı olarak nanokompozitlerin kristalinitelerinde %0.05'lik kompozitten %1'lik kompozite doğru azalış gözlenmiştir (Çizelge 5.18). Mallakpour ve Barati (2011) silan ile yüzey geliştirme uyguladıkları TiO_2 nanoparçacıkları ve polivinilalkol (PVA) kullanarak çözelti döküm yöntemi ile hazırladıkları nanokompozitlerin XRD analizi sonucunda benzer bir azalış gözlenmiştir

[91]. Yapılan çalışmada yüzey modifikasyonu uygulanan TiO_2 eklenmesi ile PVA'ya ait 2θ=19.5° pikininin şiddetinde bir azalma meydana gelmiş ve buna bağlı olarak nanokompozitlerin kristalinitesi azalmıştır [91]. Literatürde silanın kimyasal reaksiyonlar ile polimer yapısına bağlandığı belirtilmiştir [92]. Bu çalışmada da silanlı BN miktarının artması ile 13.8° (020) pikinin şiddetinde meydana gelen azalmanın nedeni kloroform içerisinde çözünen polimere silanlı BN eklendikten sonra ultrasonikasyon uygulaması sırasında polimer ile silanın bağ oluşturduğu düşünülmektedir. Ayrıca Şekil 5.25'te görülen katkısız PHBV, %0.05'lik, %0.1'lik, %0.2'lik, %0.5'lik ve %1'lik BN içeren kompozitler için 13.8° (020) piki değerleri sırasıyla 13.838°, 13.753°, 13.838°, 13.192°, 13.838° ve 14.059° olarak elde edilmiştir. Görüldüğü gibi gaz bariyer özelliği en iyi olan %0.2'lik BN içeren numune için 13 piki değeri önce görülmüştür



Şekil 5.24 a)US-PHBV0.5sBN numunesinde BN'e ait (002) piki, b) Kompozitlerde BN'e ait (002) piki

.



Şekil 5.25 Nanokompozitlerde PHBV'ye ait 13.8 (020) piki

Silanlı BN ve önceki çalışmada yapılan yüzey geliştirme işlemi uygulanmamış BN içeren nanokompozitlerin Bragg denklemi kullanılarak hesaplanan d-boşluk boyutu değerleri Çizelge 5.15'de verilmiştir. d-boşluk boyutu değerleri ultrasonikasyon uygulanmış PHBV (US-PHBV) numunesinde 5.14 °A iken, %0.2 silanlı BN içeren nanokompozitte (US-PHBV0.2sBN) 5.52 °A'dur.

Çizelge 5.15 Nanokompozitlerin (110) piki için d-boşluk boyutu değerleri

Silanlı BN Bulunan Nanokompozitler	
Numuneler	d (°A)
US-PHBV	5.14
US-PHBV0.05sBN	5.23
US-PHBV0.1sBN	5.18
US-PHBV0.2sBN	5.52
US-PHBV0.5sBN	5.23
US-PHBV1sBN	5.14

Çizelge 5.16'da nanokompozitlerin 5.1 nolu denklemde gösterilen Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanan 13.8° (020), 17.1° (110), 20.9° (021) ve 22.3° (111) pikleri için kristal boyutu (D, nm) değerleri verilmiştir. US-PHBV numunesine göre silanlı BN eklenmesi sonucunda 13.8° (020) ve 20.9° (021) pikleri için kompozitlerin kristal boyutu değerlerinde genel olarak artış gözlenirken, 17.1° (110) ve 22.3° (111) pikleri için ise kompozitlerin kristal boyutu değerlerinde genel olarak azalış gözlenmiştir.

$$D = \frac{k \times \lambda}{\beta \times cos\theta} \tag{5.1}$$

Çizelge 5.16 Nanokompozitlerin (020), (110), (021) ve (111) pikleri için kristal boyutu (D, nm) değerleri

Silanlı BN Bulunan Nanokompozitler				
Numuneler	(020)	(110)	(021)	(111)
US-PHBV	20.85	11.02	3.55	2.81
US-PHBV0.05sBN	24.48	3.61	6.72	0.58
US-PHBV0.1sBN	24.63	3.98	2.66	2.49
US-PHBV0.2sBN	20.75	4.26	8.37	2.84
US-PHBV0.5sBN	23.39	3.57	8.26	2.16
US-PHBV1sBN	14.70	3.23	7.99	3.43

Bu çalışmada kristalinite indeksi en şiddetli PHBV piki olan 13.8° (020) piki üzerinden hesaplanmıştır. Kristalinite indeksi 13.8° (020) pikinin şiddetinin tüm PHBV piklerinin şiddetlerinin toplamına oranlanması ile bulunmuştur ($CI_{(020)} = I_{(020)}/ I_{toplam}$). Örnek olarak ultrasonikasyon uygulanmış PHBV numunesinde kristalinite indeksi hesabının yapılışı Çizelge 5.17'de verilmiştir.

Çizelge 5.17 US-PHBV numunesinin XRD analizine göre kristalinite indeksi hesabı

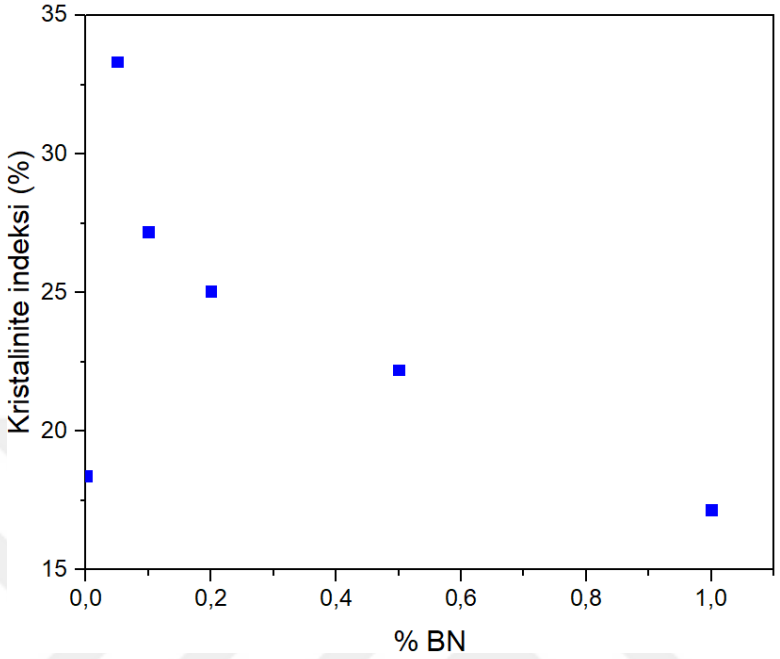
Numune	2θ (Derece)	Şiddet
US-PHBV	13.838	1955.2
	17.306	1893.9
	20.961	1605.7
	22.355	2022.3
	25.942	1822.4
	27.268	1505.4
	30.753	1325.9
Toplam		10625.4
Kristalinite İndeksi		(1955.2/10625.4)x100 = 18.40

Nanokompozitlerin hesaplanan kristalinite indeksi değerleri Çizelge 5.18'de verilmiştir. Silanlı BN içeren numunelerin XRD sonuçlarına göre yapılan kristalinite indeksi hesaplamalarında en yüksek değer %0.05'lik (US-PHBV0.05sBN) nanokompozite aittir ve değeri %33.33 bulunmuştur.

Çizelge 5.18 Nanokompozitlerin XRD sonuçlarına göre hesaplanan kristalinite indeksi değerleri

Silanlı BN Bulunan Nanokompozitler			
Numune Adları	13 (020) Pikinin Şiddeti	PHBV Piklerinin Şiddeti Toplamları	Kristalinite İndeksi (%)
NUS-PHBV	3930	14860.5	26.44
US-PHBV	1955.2	10625.4	18.40
US-PHBV0.05sBN	7075.2	21223.1	33.33
US-PHBV0.1sBN	5182.2	19049.3	27.20
US-PHBV0.2sBN	3796.9	15158.6	25.04
US-PHBV0.5sBN	3800.2	17100.6	22.22
US-PHBV1sBN	2627.4	15299.5	17.17

Şekil 5.26'da çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan numunelerin BN içeriği ile kristalinite indeksinin değişimi verilmiştir. Kristalinite indeksi değeri %0.05'lik BN içeren kompozitte artış gösterirken, %0.05'lik kompozitten sonra azalış gözlenmiştir.



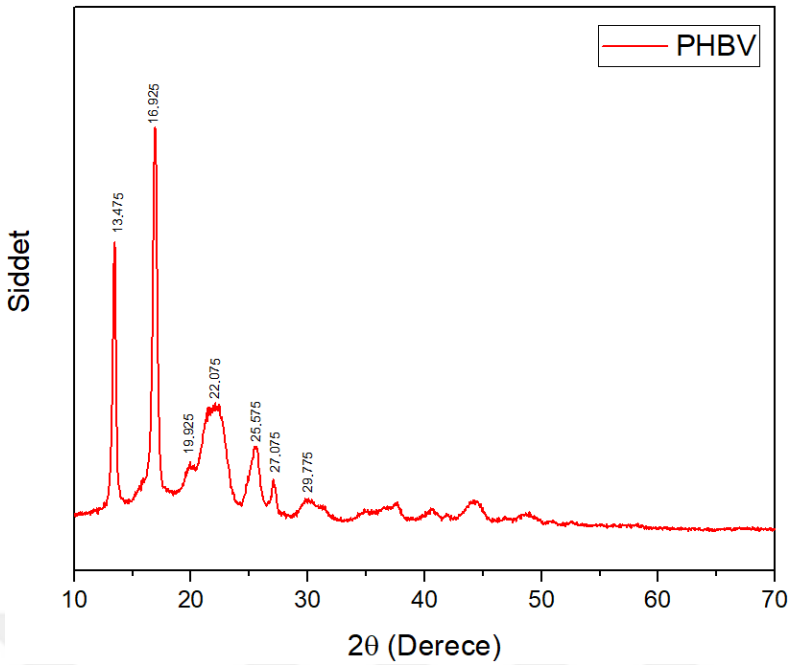
Şekil 5.26 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin kristalinite indeksi (%) - %BN (silanlı) grafiği

5.2.3 Eriyik Harmanlama Yöntemi ile Hazırlanan Nanokompozitlere Ait XRD Analizi Sonuçları

Çalışmada eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan katkısız PHBV'ye ait XRD sonuçları Çizelge 5.19'da ve XRD grafiği Şekil 5.27'de verilmiştir.

Çizelge 5.19 Toz PHBV nanokompozitin XRD analizi sonuçları

2θ (Derece)	Şiddet	FWHM	d (°A)	Relatif Şiddet (%)	D (nm)
13.475	4449	0.246	6.58234	100	32.05835
16.925	6191	0.2952	5.2363	139.1548663	26.60818
19.925	1136	0.5904	4.49597	25.53382783	13.24772
22.075	2026	0.984	3.93487	45.53832322	7.921036
25.575	1367	0.246	3.47165	30.72600584	31.48063
27.075	868	0.3444	3.29902	19.51000225	22.41743
29.775	581	0.7872	2.99	13.05911441	9.749271

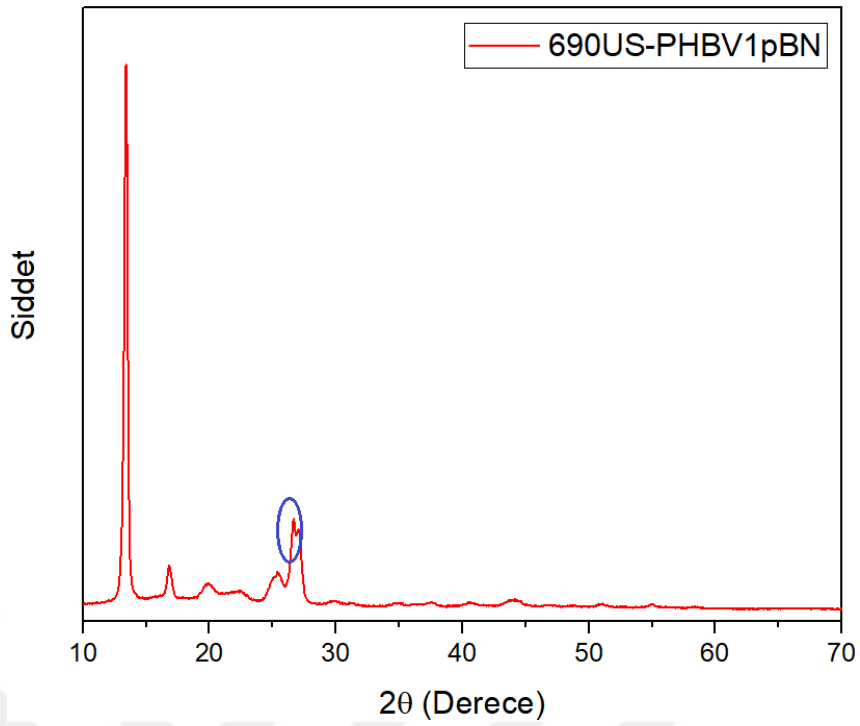


Şekil 5.27 Toz PHBV nanokompozitin XRD grafiği

%1 oranında PHPP690US-0.03S numunesi içeren oksijen bariyer sonucu iyi olan nanokompozitin (690US-PHBV1pBN) XRD sonuçları Çizelge 5.20'de ve XRD grafiği Şekil 5.28'de verilmiştir. 690US-PHBV1pBN numunesinin XRD grafiğinin verildiği Şekil 5.28'de 26.675°'deki BN piki işaretlenmiştir.

Çizelge 5.20 690US-PHBV1pBN numunesinin XRD analizi sonuçları

2θ (Derece)	Şiddet	FWHM	d (°A)	Relatif Şiddet (%)	D (nm)
13.425	27169	0.246	6.59947	100	32.06
16.825	2258	0.2952	5.27828	8.310942618	26.61162
19.975	1378	0.7872	4.49857	5.07195701	9.935024
22.475	1007	0.5904	3.95056	3.706430123	13.19266
25.375	1965	0.3936	3.49326	7.232507637	19.68316
26.675	4564	0.246	3.34562	16.79855718	31.41059
29.775	505	0.6888	3.02101	1.858736059	11.14202
34.725	416	0.7872	2.57551	1.531156833	9.628254
36.525	357	0.492	2.39162	1.313997571	15.32765
40.475	467	0.6888	2.22392	1.718870772	10.81731
44.175	589	0.6888	2.04737	2.167911958	10.68292
55.025	354	0.492	1.67076	1.302955574	14.3153

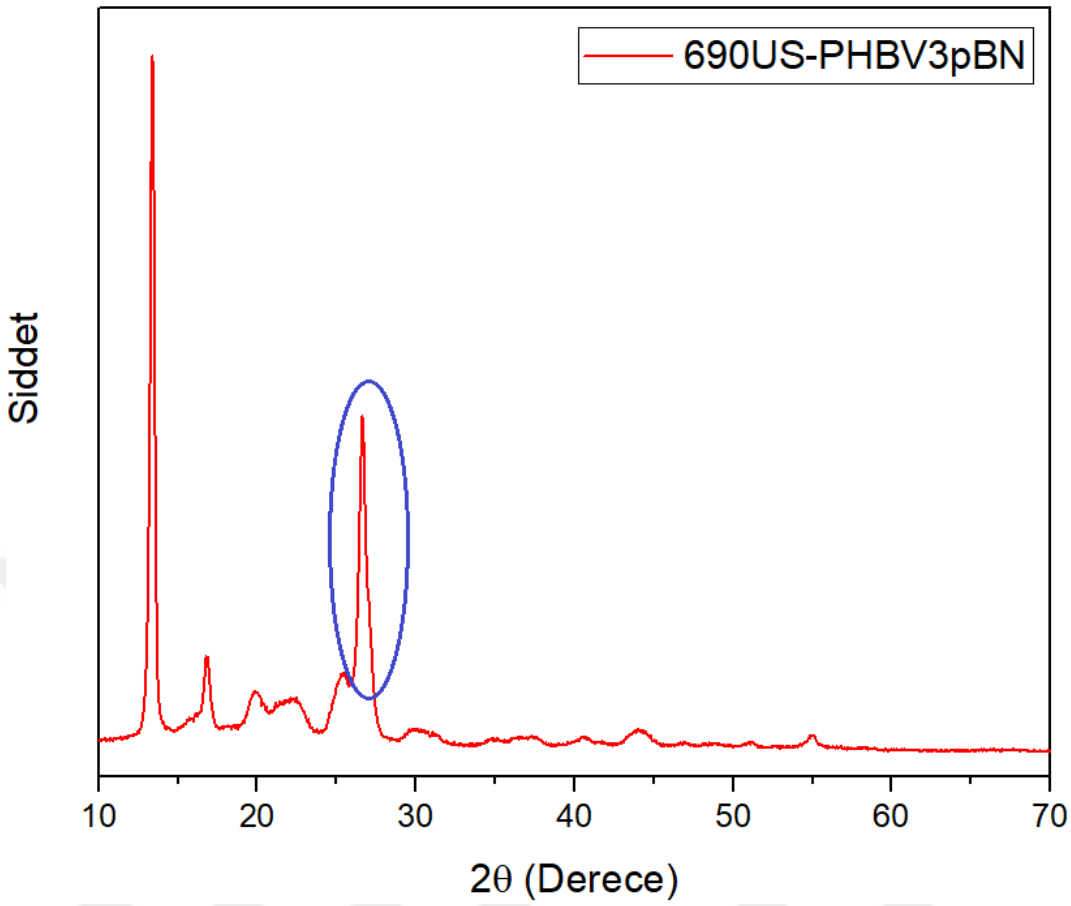


Şekil 5.28 690US-PHBV1pBN nanokompozitin XRD grafiği

%3 oranında PHPP690US-0.03S numunesi içeren oksijen bariyer sonucu iyi olan nanokompozitin (690US-PHBV3pBN) XRD sonuçları Çizelge 5.21'de ve XRD grafiği Şekil 5.29'de verilmiştir. 690US-PHBV3pBN numunesinin XRD grafiğinin verildiği Şekil 5.29'de 26.625°'deki BN piki işaretlenmiştir.

Çizelge 5.21 690US-PHBV3pBN numunesinin XRD analizi sonuçları

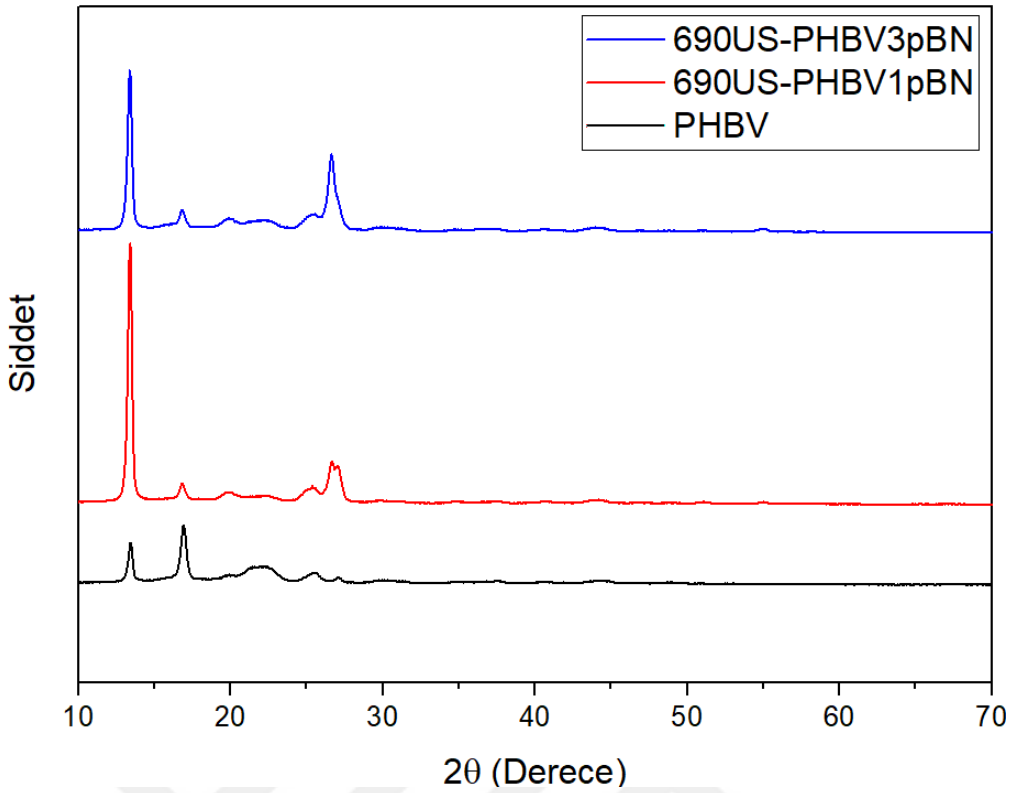
2θ (Derece)	Şiddet	FWHM	d (°A)	Relatif Şiddet (%)	D (nm)
13.375	16856	0.256	6.60661	100	30.80923
16.775	2390	0.2952	5.27473	14.17892738	26.61334
19.875	1558	0.7872	4.45177	9.242999525	9.936547
25.575	2024	0.984	3.50287	12.00759374	7.870157
26.625	8189	0.2952	3.34512	48.58210726	26.1782
29.825	652	0.5904	3.01062	3.868058851	12.99752
34.775	433	0.7872	2.57659	2.568818225	9.626939
36.425	454	0.5904	2.38818	2.693402943	12.77671
40.525	458	0.5904	2.22277	2.717133365	12.61816
43.975	646	0.8856	2.05985	3.832463218	8.314811
54.975	493	0.492	1.6693	2.924774561	14.31855



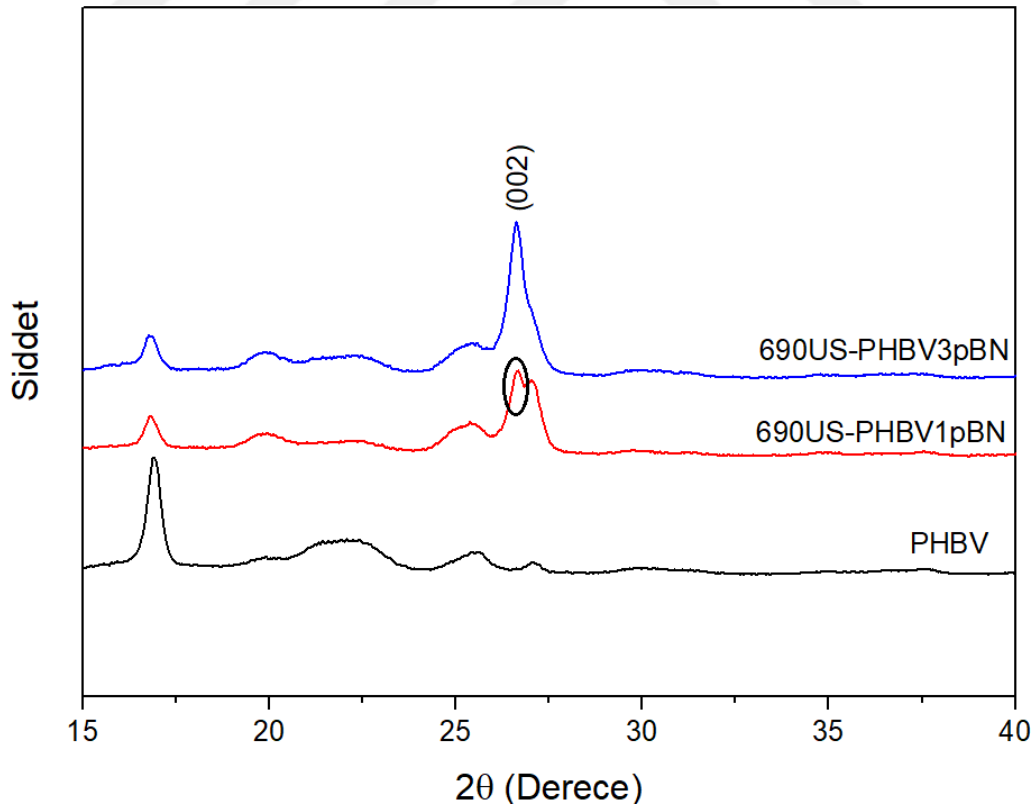
Şekil 5.29 690US-PHBV3pBN nanokompozitin XRD grafiği

PHPP690US-0.03S numunesi kullanılarak eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin XRD grafikleri Şekil 5.30'da verilmiştir. BN eklenmesi ile PHBV'ye ait karakteristik pik değerlerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir, sadece pik şiddetlerinde bir değişim meydana gelmiştir. Bu durum BN katkısının PHBV'nin kristal yapısını etkilemediği yalnız kristalinitesini değiştirdiğinin göstergesidir.

Şekil 5.31'de PHPP690US-0.03S numunesi kullanılarak eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerde BN'e ait 26.6° (002) pikini gösteren XRD grafiği verilmiştir. 690US-PHBV1pBN ve 690US-PHBV3pBN numunelerinde görüldüğü üzere polimer matrise eklenen BN, kompozitlerin XRD grafiğinde net bir şekilde görülmektedir. Şekil5.31'de görüldüğü gibi BN miktarının artması ile kompozitlerdeki BN'e ait 26.6° (002) pikinin şiddeti artmıştır.

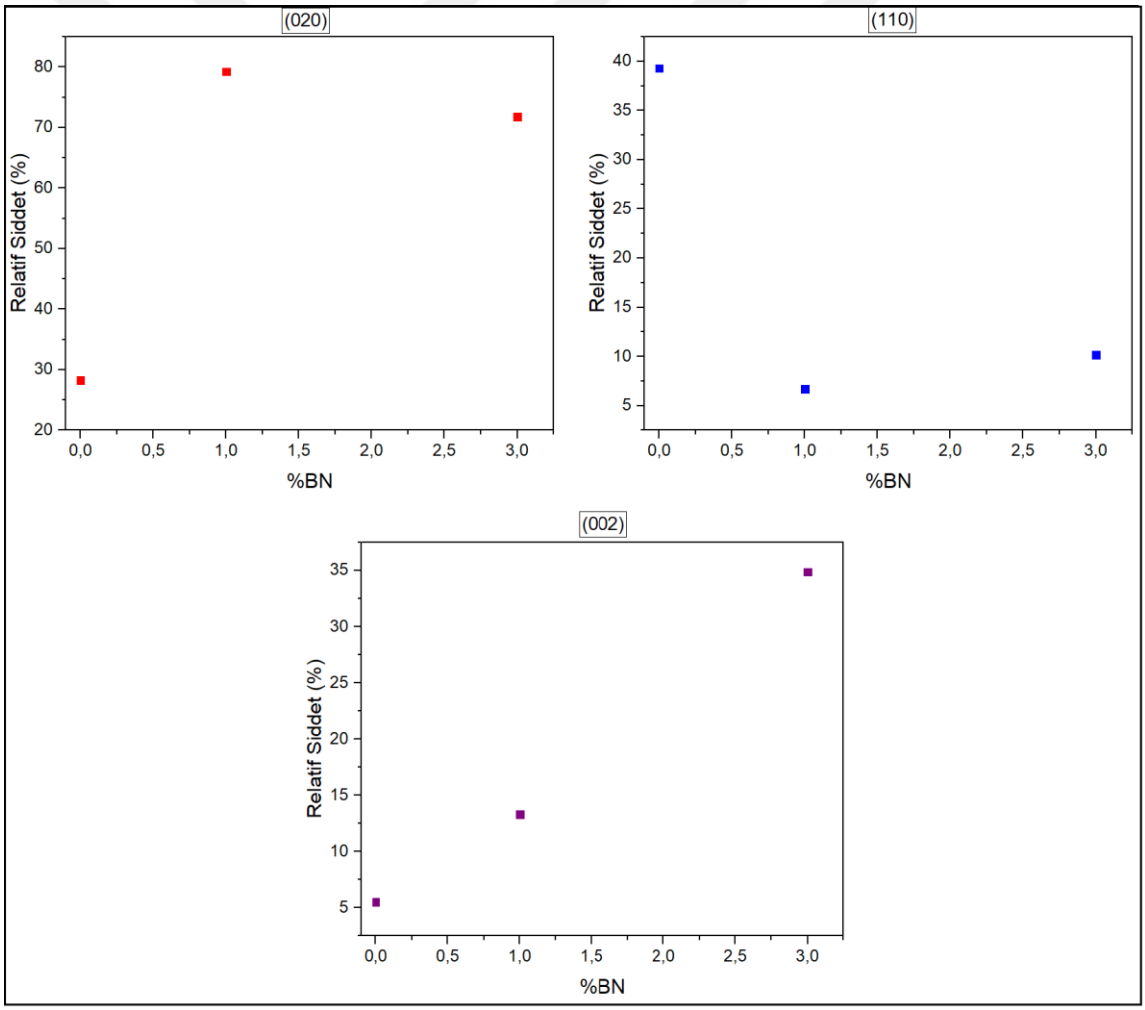


Şekil 5.30 PHPP690US-0.03S numunesi kullanılarak eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin XRD grafikleri



Şekil 5.31 PHPP690US-0.03S numunesi kullanılarak eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerde BN'e ait (002) piki

Şekil 5.32'de PHPP690US-0.03S numunesi kullanılarak eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerde BN miktarı ile PHBV'ye ait 13.4° (020), 16.8° (110) ve 26.6° (002) piklerinin yüzde relatif şiddet değerlerinin değişimi verilmiştir. Buradaki yüzde relatif şiddet değerleri 13.4° (020) ve 16.8° (110) piklerinin şiddetleri PHBV'ye ait tüm pik şiddetlerinin toplamına oranlanmasıyla elde edilmiştir. 13.47° (020)'ye göre hesaplanan en yüksek yüzde relatif şiddeti, XRD analizi sonucunda hesaplanan kristalinite indeksi değerlerine göre en yüksek kristaliniteye ve en iyi gaz bariyer özelliklerine sahip %1'lik BN içeren kompozitte (690US-PHBV1pBN) elde edilmiştir. 16.8° (110)' ye göre hesaplanan yüzde relatif şiddet değerleri %1'lik BN içeren kompozit (690US-PHBV1pBN) için en küçük olarak bulunmuştur. 26.6° (002) pikine göre hesaplandığında BN içeriği arttıkça yüzde relatif şiddeti değeri artış göstermiştir.

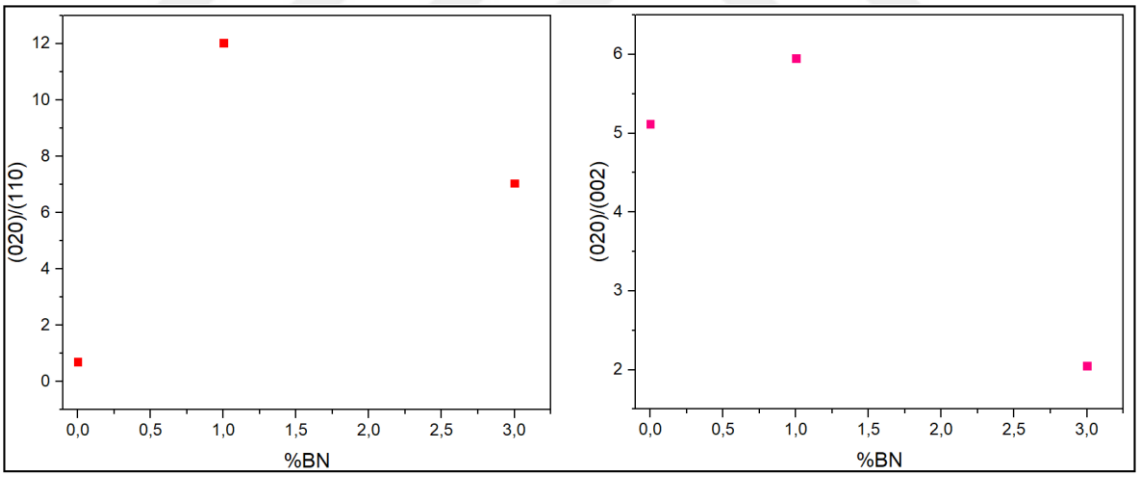


Şekil 5.32 PHBV'ye ait (020), (110) ve (002) piklerindeki % relatif şiddetin kompozitlerin içindeki %BN miktarıyla değişimi

Çizelge 5.22'de PHPP690US-0.03S numunesi kullanılarak eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin 13.4° (020), 16.8° (110) piklerinin relatif şiddet oranları yerilmiştir. Şekil 5.33'de BN miktarıyla (020)/(110) ve (020)/(002) oranlarının değişimi verilmiştir. Elde edilen en yüksek (020)/(110) oranı ve (020)/(002) oranı Şekil 5.33'de görüldüğü gibi oksijen geçirgenliği analizinde en iyi sonucu veren %1'lik BN içeren numunesinde (690US-PHBV1pBN) elde edilmiştir. Hem (020)/(110) oranın değişimi hem de (020)/(002) oranın değişimi %1'lik BN içeren numuneden sonra BN miktarının artması ile azalmıştır.

Çizelge 5.22 PHBV'ye ait (020) ve (110) piklerinin relatif şiddet oranları

Numuneler	(020)/(110) oranı
PHBV	0.71
690US-PHBV1pBN	12.03
690US-PHBV3pBN	7.05



Şekil 5.33 BN miktarıyla (020)/(110) ve (020)/(002) oranlarının değişimi

Çizelge 5.23'de çalışmada nanokompozitler için elde edilen (020) ve (110) piklerinin d-boşluk değerleri ve FWHM değerleri verilmiştir. Kompozitlerin hesaplanan d-boşluk değerleri farklı miktarlarda BN katkısı ile önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.

Çizelge 5.23 Kompozitlerdeki PHBV'ye ait (020) ve (110) piki için d-boşluk ve FWHM değerleri

Numune	(020)		(110)	
	d(°A)	FWHM	d(°A)	FWHM
PHBV	6.58	0.246	5.23	0.29
690US-PHBV1pBN	6.59	0.246	5.27	0.29
690US-PHBV3pBN	6.60	0.256	5.27	0.29

Denklem 5.1'de verilmiş Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanan 13.6° (020), 16.8° (110) ve 19.9° (021) pikleri için kristal boyutu (D, nm) değerleri Çizelge 5.24'de verilmiştir. Kompozitlerin (020) ve (110) piklerinde ait kristal boyutu değerlerinde önemli bir fark görülmemiştir.

Çizelge 5.24 Eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin (020), (110) ve (021) pikleri için kristal boyutu (D, nm) değerleri

Numune Adları	(020)	(110)	(021)
PHBV	32.05	26.6	13.24
690US-PHBV1pBN	32.06	26.61	9.93
690US-PHBV3pBN	30.80	26.61	9.93

Bu çalışmada kristalinite indeksi en şiddetli PHBV piki olan 13.6° (020) piki üzerinden hesaplanmıştır. Kristalinite indeksi 13.6° (020) pikinin şiddetinin tüm PHBV piklerinin şiddetlerinin toplamına oranlanması ile bulunmuştur ($CI_{(020)} = I_{(020)}/ I_{toplam}$). Örnek olarak PHBV numunesine ait XRD kristalinite indeksi hesabı Çizelge 5.25'de verilmiştir. Nanokompozitlerin hesaplanan kristalinite indeksi değerleri Çizelge 5.26'da verilmiştir. BN içeren numunelerin XRD sonuçlarına göre yapılan kristalinite indeksi hesaplamalarında en yüksek değer gaz geçirgenlik sonucu en iyi olan %1'lik (690US-PHBV1pBN) nanokompozite aittir ve değeri %79.25 bulunmuştur.

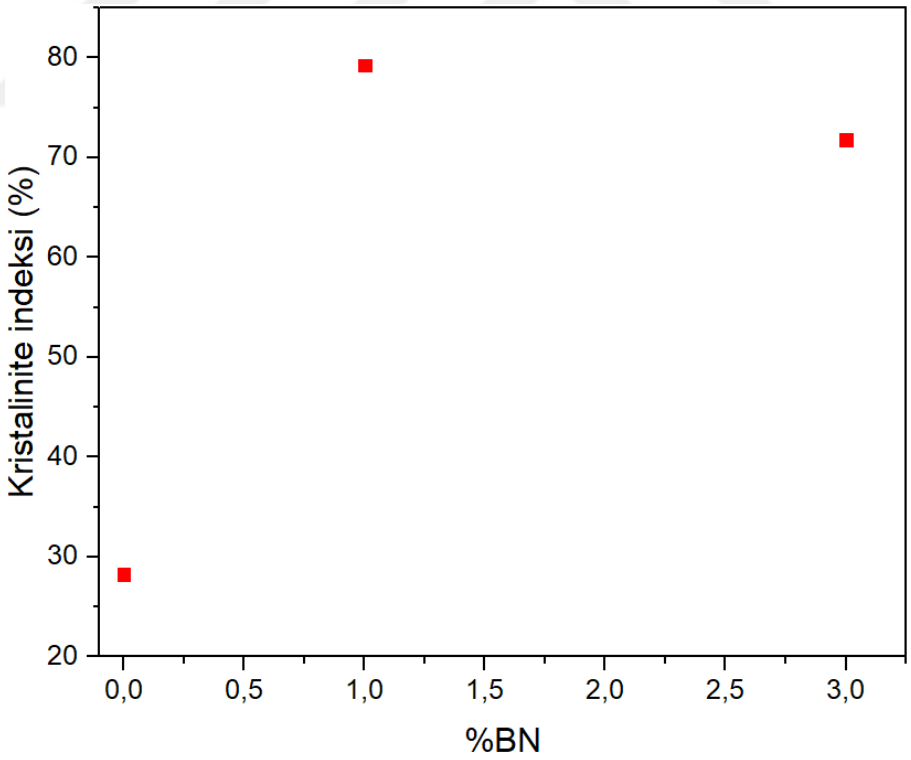
Çizelge 5.25 PHBV numunesinin XRD analizine göre kristalinite indeksi hesabı

Numune	2θ (Derece)	Şiddet
PHBV	13.475	4449
	16.925	6191
	19.925	1136
	22.075	2026
	25.575	1367
	29.775	581
Toplam		15750
Kristalinite İndeksi		(4449/15750)x100 = 28.24

Çizelge 5.26 Eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin XRD sonuçlarına göre hesaplanan kristalinite indeksi değerleri

Numune Adları	13 (020) Pikinin Şiddeti	PHBV Piklerinin Şiddeti Toplamları	Kristalinite İndeksi (%)
PHBV	4449	15750	28.24
690US-PHBV1pBN	27169	34282	79.25
690US-PHBV3pBN	16856	23480	71.78

Şekil 5.34'de eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan numunelerin BN içeriği ile kristalinite indeksinin değişimi verilmiştir. Kristalinite indeksi değeri %1'lik BN içeren kompozitte artış gösterirken, %1'lik kompozitten sonra azalış gözlenmiştir.



Şekil 5.34 Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan kompozitlerin kristalinite indeksi(%) - %BN grafiği

5.3 Nanokompozitlerin FTIR Analizi Sonuçları

Hazırlanan nanokompozitleriin içerdiği fonksiyonel bağları belirlemek amacıyla FTIR analizi yapılmıştır.

Literatürde bulunan PHBV, BN ve OTES silana ait FTIR pikleri sırasıyla Çizelge 5.27, Çizelge 5.28 ve Çizelge 5.29'de verilmiştir.

Çizelge 5.27 PHBV'nin literatürdeki FTIR pikleri [93],[94],[95],[96]

PHBV	
Dalga Boyu (cm^{-1})	Belirttiği Grup
3015 - 2960	CH_3 asimetrik gerilimi
2945 - 2925	CH_2 asimetrik gerilimi
2885 - 2865	CH_3 simetrik gerilimi
1760 - 1700	C=O gerilimi
1453 - 1347	CH_3 asimetrik deformasyonu
1278 - 1227	CH_2 titreşimi
1278 - 1054	C-O gerilimi
1160 - 1050	C-O-C asimetrik gerilimi
980 - 970	C – C gerilmesi
975 - 800	C – O – C simetrik gerilmesi

Çizelge 5.28 Bor nitrürün literatürdeki FTIR pikleri [97],[98]

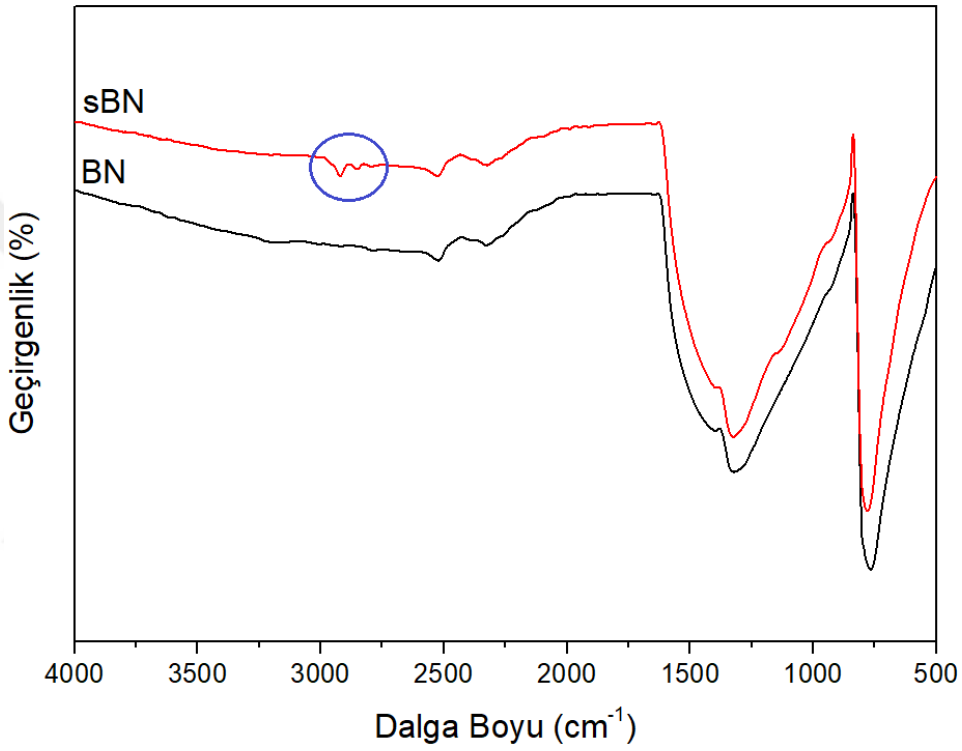
BN	
Dalga Boyu (cm^{-1})	Belirttiği Grup
820 - 760	B – N – B titreşimi
1400 - 1376	B – N gerilme titreşimi

Çizelge 5.29 OTES silanın literatürdeki FTIR pikleri [99],[100],[101],[102],[103]

OTES silan	
Dalga Boyu (cm^{-1})	Belirttiği Grup
3700 - 3050	OH titreşimi
2920	CH_2 asimetrik gerilmesi
2850	CH_2 simetrik gerilmesi
1480	CH_2
1192 - 1095	Si – O – CH_3
1100	Si – O – C
1040 - 700	Si – O – Si

5.3.1 Çözelti Döküm Yöntemi ile Hazırlanan Nanokompozitlerin FTIR Analizi Sonuçları

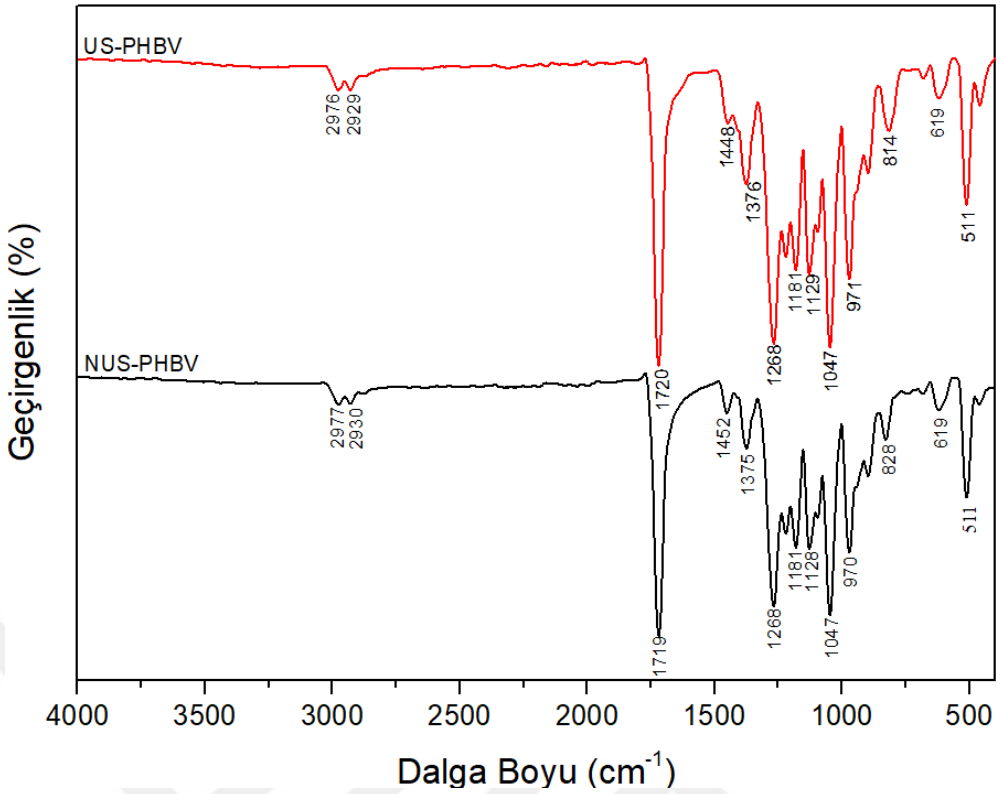
Nanokompozitlerin hazırlanmasında dolgu malzemesi olarak kullanılan silanlı BN ile hiçbir işlem uygulanmamış BN numunelerinin FTIR grafikleri Şekil 5.35'de verilmiştir. Grafikler incelendiğinde silanlı bor nitrür tozunda 2922 ve 2853 cm^{-1} dalga boylarında silan piki görülmektedir. Bu durum OTES silan ile gerçekleştirilen BN yüzey geliştirme işleminin başarılı olduğunu göstermektedir.



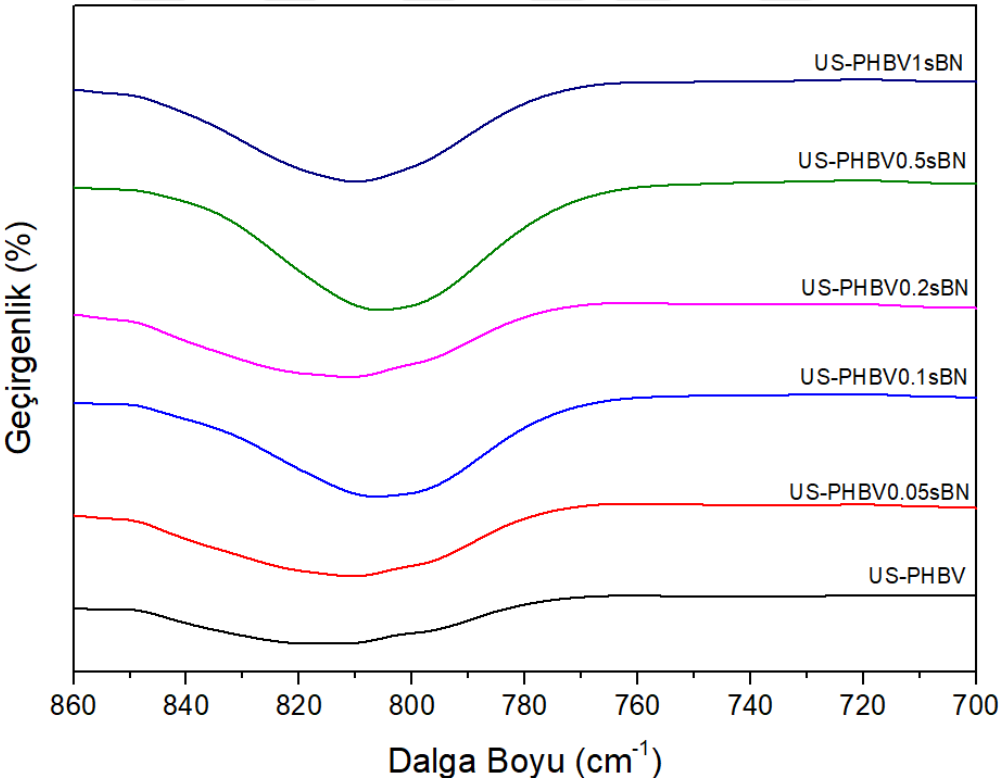
Şekil 5.35 İşlemsiz bor nitrür (H.C. Starck) ile silanlı bor nitrür tozlarının FTIR grafikleri

Şekil 5.36'de ultrasonikasyon uygulanmamış (NUS-PHBV) ve uygulanmış PHBV (US-PHBV) numunelerinin FTIR grafikleri verilmiştir. İki numunenin grafikleri karşılaştırıldığı zaman pik değerlerinde büyük bir fark görülmemiştir.

Silanlı BN içeren nanokompozitlerin FTIR grafiklerinin karşılaştırılması Şekil 5.37'da verilmiştir. Numunelerde eklenen silanlı BN miktarının artması ile 806 cm^{-1} dalga boyundaki pikin şiddeti artmıştır. Bu nanokompozitler içerisindeki bor nitrür varlığını göstermektedir.

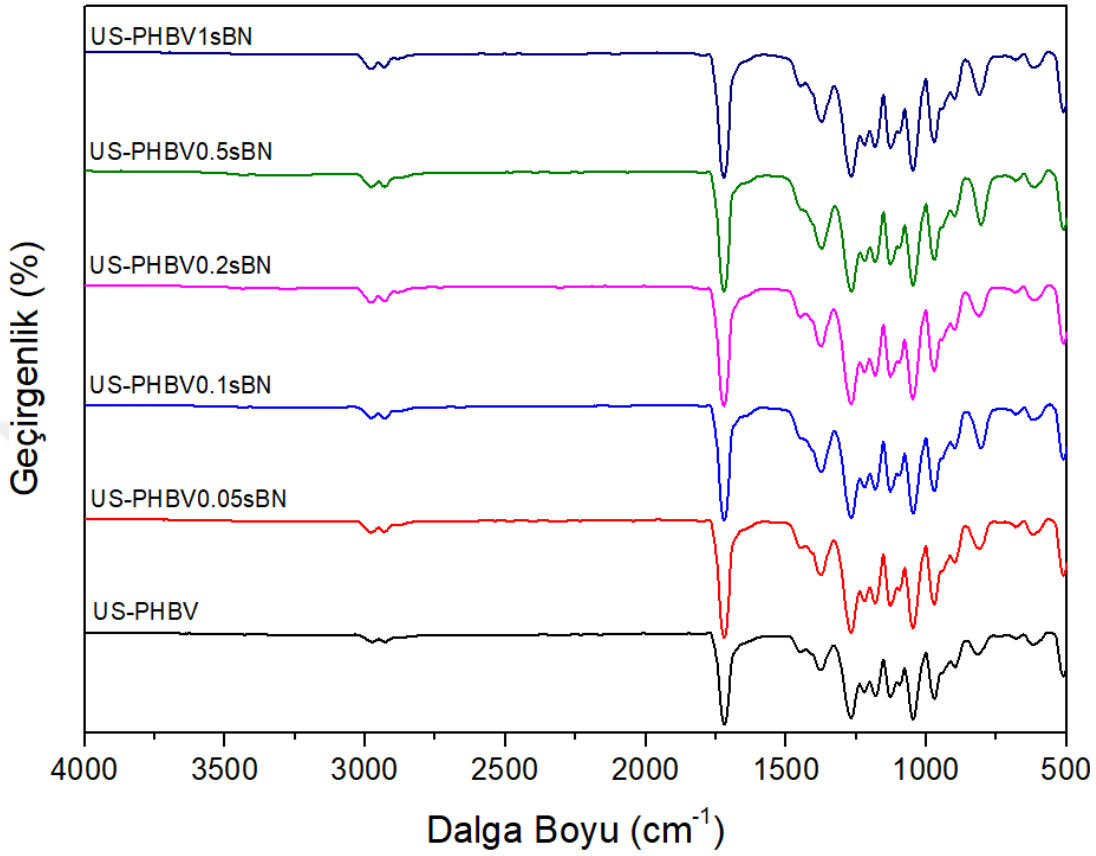


Şekil 5.36 NUS-PHBV ve US-PHBV numunelerinin FTIR grafikleri



Şekil 5.37 Nanokompozitlerdeki bor nitrür piki

Şekil 5.38’da nanokompozitlerin FTIR grafikleri verilmiştir. Farklı miktarda silanlı BN içermesi nanokompozitlerin piklerinin konumlarında belirgin bir değişikliğe neden olmamıştır.



Şekil 5.38 Nanokompozitlerin FTIR grafikleri

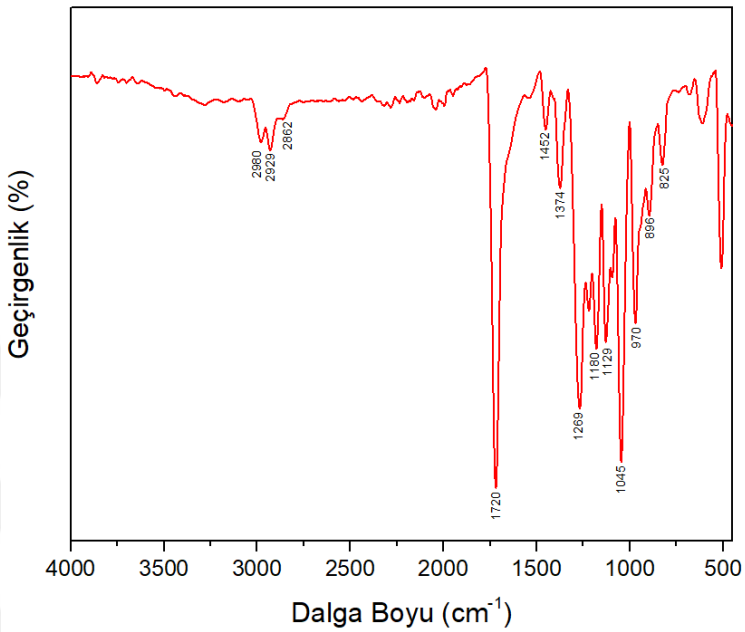
Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin FTIR analizi sonucunda elde edilen PHBV ve BN pikleri Çizelge 5.30’de verilmiştir.

Çizelge 5.30 Nanokompozitler için FTIR analizi sonucunda görülen PHBV ve BN pikleri

Literatür	US-PHBV	BN	US-PHBV0.05sBN	US-PHBV0.1sBN	US-PHBV0.2sBN	US-PHBV0.5sBN	US-PHBV1sBN
3015 - 2960 (PHBV)	2976	-	2978	2978	2979	2978	2980
2945 - 2925 (PHBV)	2926	-	2932	2930	2932	2931	2932
2885 - 2865 (PHBV)	2884	-	2881	2884	2883	2884	2883
1760 - 1700 (PHBV)	1719	-	1720	1720	1722	1721	1721
1347-1453 (PHBV)	1448	-	1448	1466	1449	1448	1448
1400 - 1376 (BN)	-	1321	1376	1374	1375	1373	1373
1278 - 1227 (PHBV)	1268, 1220	-	1268, 1220	1267, 1220	1267, 1220	1267, 1220	1267, 1220
1150 - 1060 (PHBV)	1129	-	1128	1128	1128	1128	1128
1094 - 1009 (PHBV)	1047	-	1047	1047	1048	1047	1048
980 - 970 (PHBV)	971	-	971	971	972	971	972
975 - 800 (PHBV)	897	-	898	898	899	899	899
820 – 760 (BN)	-	762	811	806	811	806	810

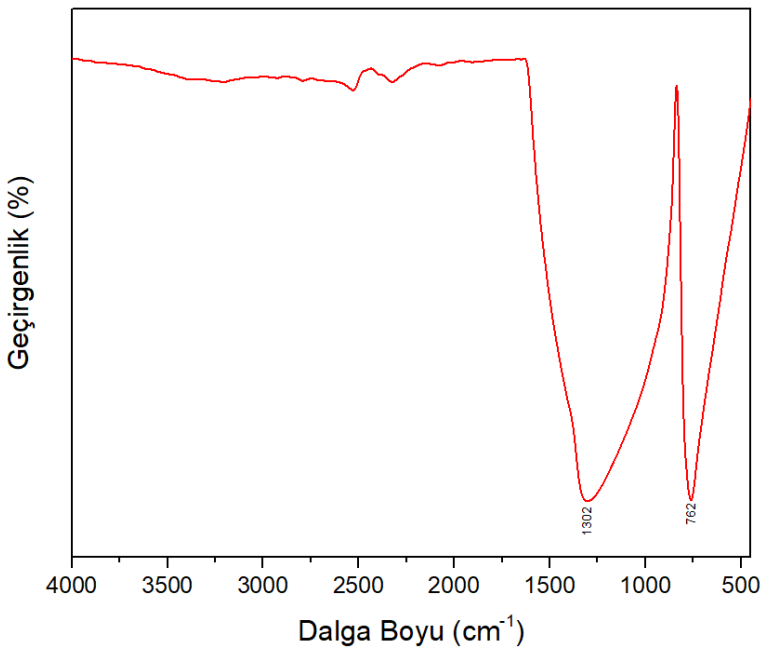
5.3.2 Eriyik Harmanlama Yöntemi ile Hazırlanan Nanokompozitlerin FTIR Analizi Sonuçları

Eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan numunelerde kullanılan toz halindeki PHBV'ye ait FTIR pikleri Şekil 5.39'da verilmiştir.



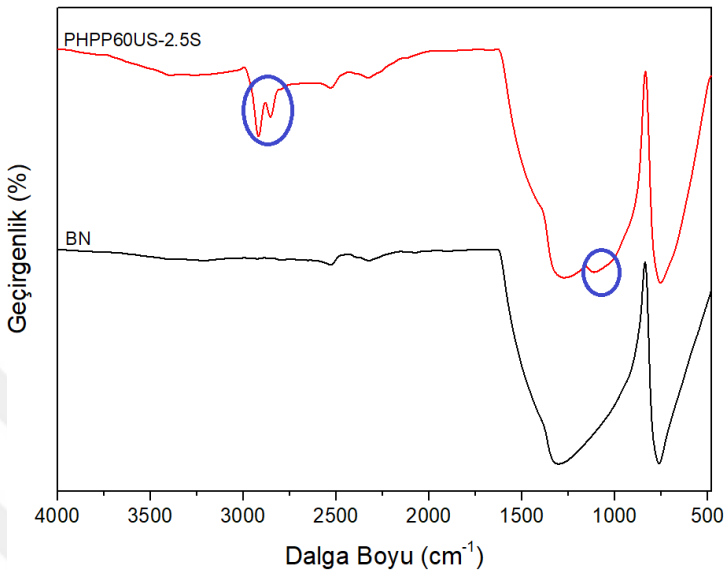
Şekil 5.39 Toz PHBV filmine ait FITR pikleri

Bu yöntemde dolgu malzemesi olarak kullanılan PHPP325B kodlu bor nitrüre ait FTIR pikleri Şekil 5.40'da verilmiştir.



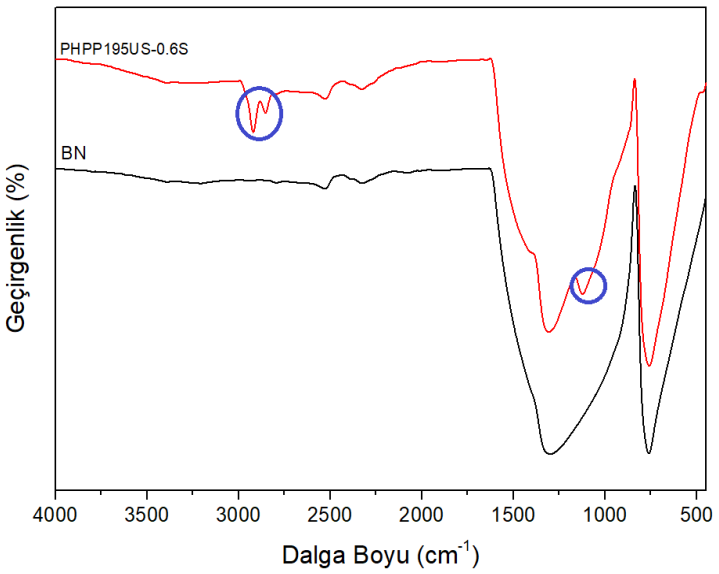
Şekil 5.40 PHPP325B bor nitrüre ait FTIR pikleri

İşlem uygulanmamış PHPP325B BN ile 60dk ultrasonikasyon uygulanan 2.5g silan içeren BN numunelerine (PHPP60US-2.5S) ait FTIR karşılaştırmaları Şekil 5.41'te verilmiştir. PHPP60US-2.5S numunesinde 2918 cm^{-1}, 2853 cm^{-1} ve 1111 cm^{-1} dalga boylarında silan pikleri görülmüştür.



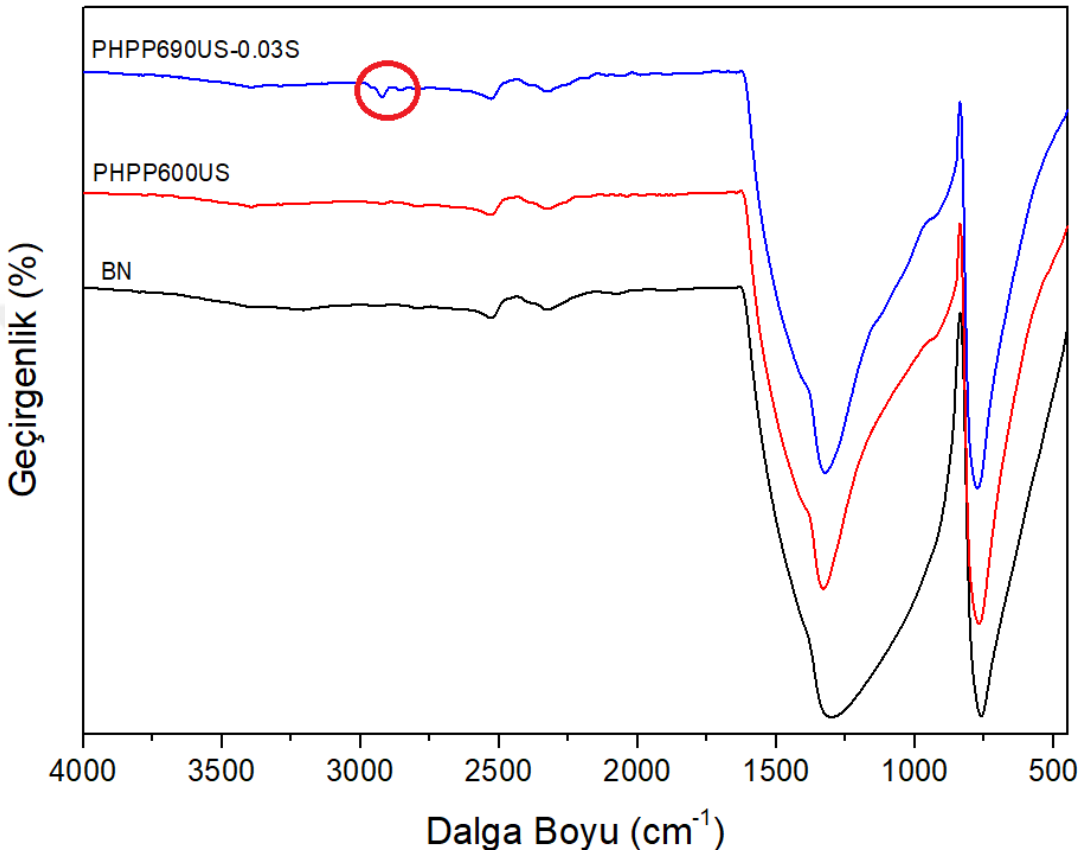
Şekil 5.41 İşlemsiz BN ile PHPP60US-2.5S numunelerinin FTIR karşılaştırılması

İşlem uygulanmamış PHPP325B BN ile 75dk ultrasonikasyon uygulanan 0.6g silan içeren BN numunelerine (PHPP195US-0.6S) ait FTIR karşılaştırmaları Şekil 5.42'de verilmiştir. PHPP195US-0.6S numunesinde 2920 cm^{-1}, 2854 cm^{-1} ve 1123 cm^{-1} dalga boylarında silan pikleri görülmüştür.



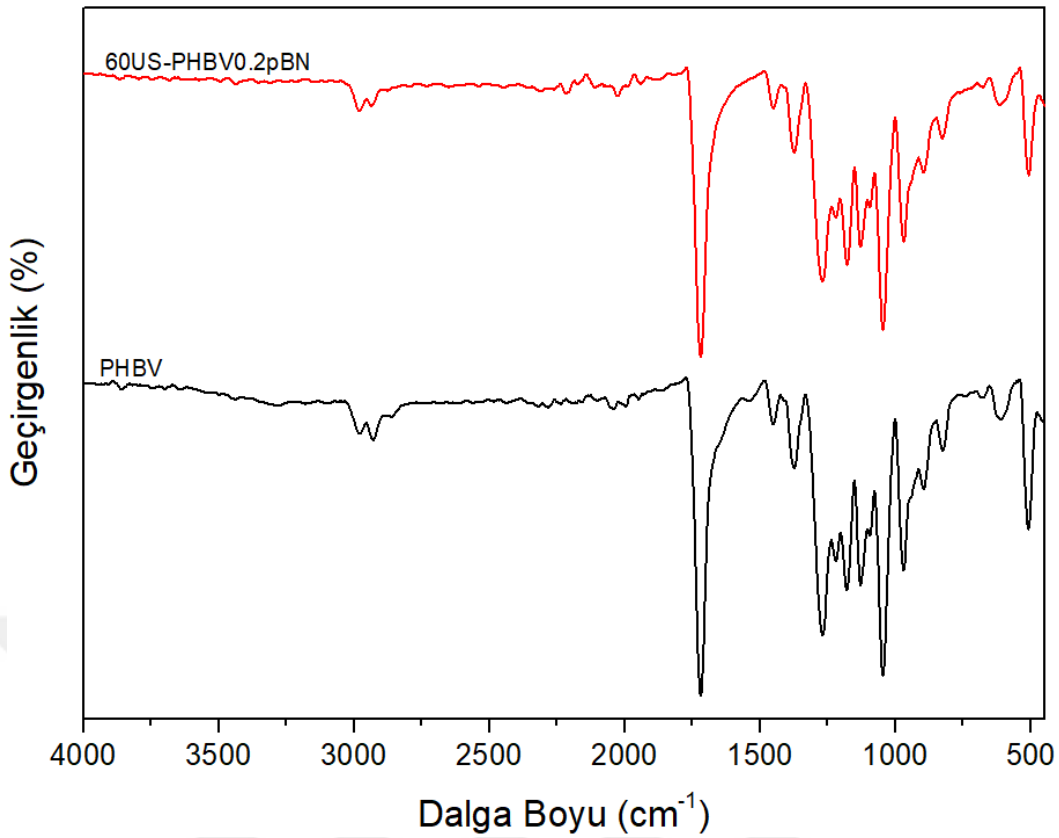
Şekil 5.42 İşlemsiz BN ile PHPP195US-0.6S numunelerinin FTIR karşılaştırılması

İşlem uygulanmamış PHPP325B BN, 10 saat ultrasonikasyon uygulanan silan içermeyen numune (PHPP600US) ve 10 saat ultrasonikasyon uygulanan 0.03g silan içeren numunelerine (PHPP690US-0.03S) ait FTIR karşılaştırmaları Şekil 5.43'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi PHPP690US-0.03 numunesinde 2923 cm^{-1} ve 2854 cm^{-1} dalga boylarında silan piki belirgin bir şekilde oluşmuştur.



Şekil 5.43 İşlemsiz BN, PHPP600US ve PHPP690US-0.03S numunelerinin FTIR piklerinin karşılaştırılması

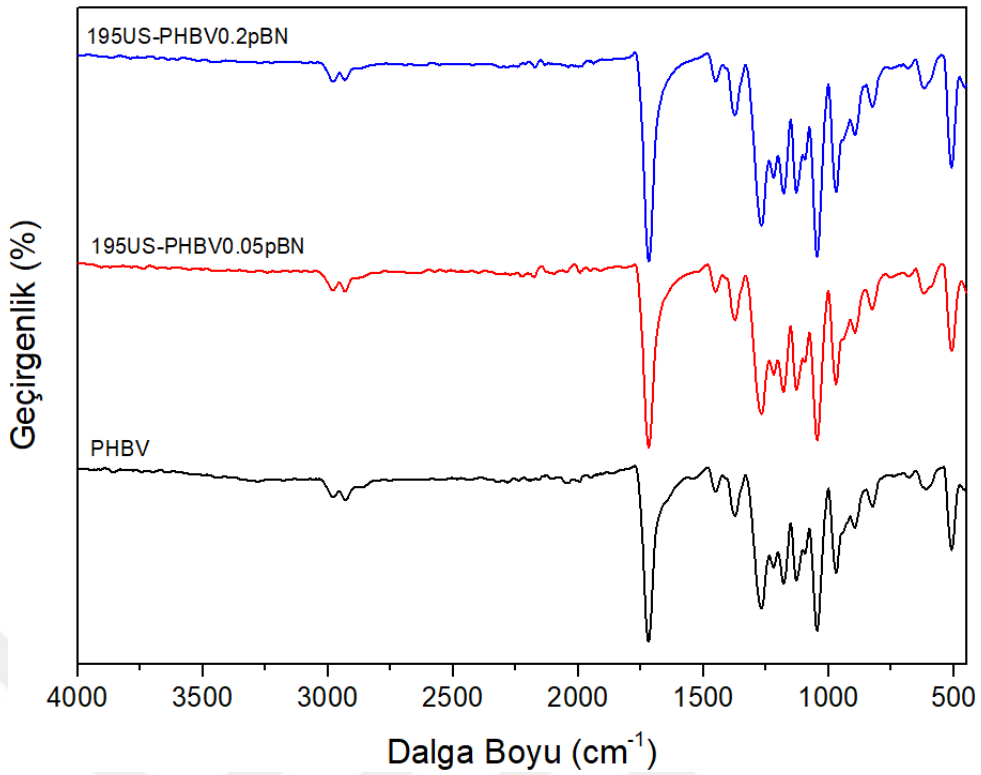
%0.2 oranında PHPP60US-2.5S numunesi içeren nanokompozite (60US-PHBV0.2pBN) ait FTIR grafikleri Şekil 5.44'da verilmiştir. BN eklenmesi nanokompozittin FTIR grafiğinde belirgin bir değişikliğe neden olmamıştır.



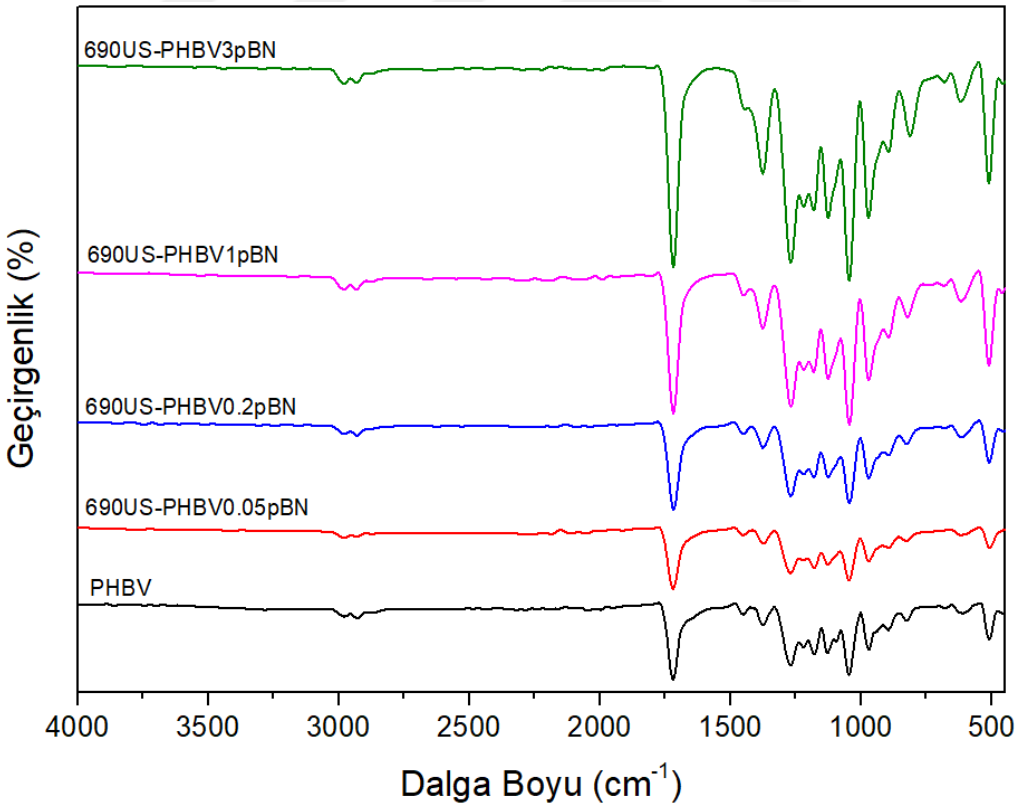
Şekil 5.44 60US-PHBV0.2pBN numunesinin FTIR grafiği

PHPP195US-0.6S numunesini içeren nanokompozitlere ait FTIR grafikleri Şekil 5.45'de verilmiştir. Farklı miktarlarda BN eklenmesi kompozitlerde belirgin bir değişikliğe neden olmamıştır.

PHPP690US-0.03S numunesini içeren nanokompozitlere ait FTIR grafikleri Şekil 5.46'da verilmiştir. Kompozitlerin piklerinin dalga boylarında belirgin bir fark gözlemlenmezken, bazı piklerin % geçirgenlik değerlerinde farklılık gözlemlenmiştir. PHBV ve silan pikleri çakıştığı için kompozitlerde silan pikleri ayrı olarak gözlenmemiştir. Çizelge 5.31'de kompozitlerde görülen PHBV ve BN pikleri verilmiştir.



Şekil 5.45 PHPP195US-0.6S numunesi ile hazırlanan nanokompozitlerin FTIR grafikleri

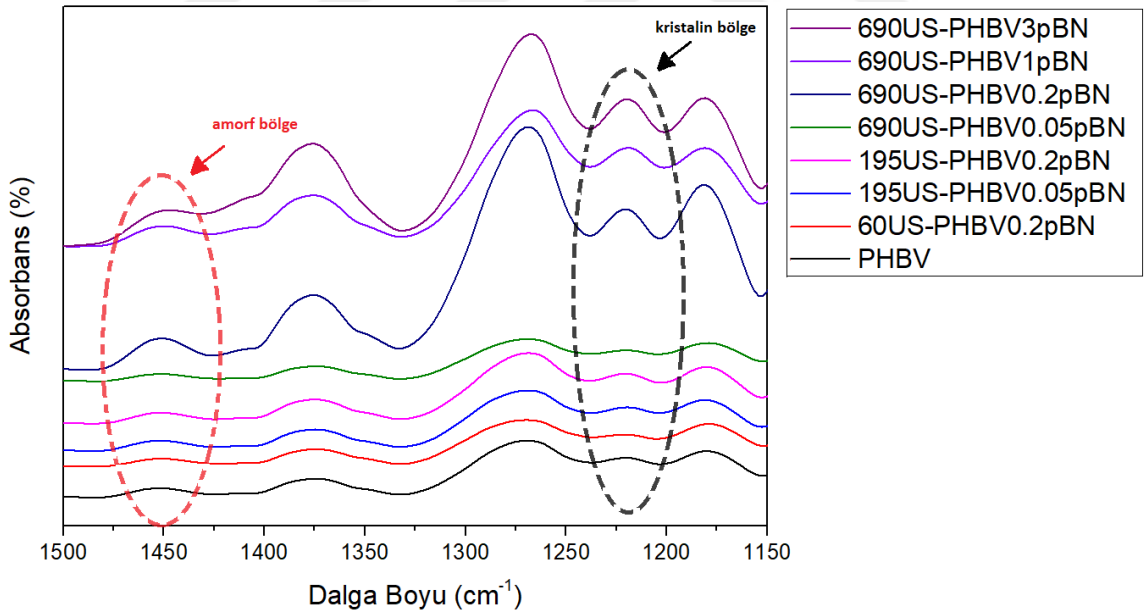


Şekil 5.46 PHPP690US-0.03S numunesi ile hazırlanan nanokompozitlerin FTIR grafikleri

Çizelge 5.31 PHPP690US-0.03S numunesi ile hazırlanan nanokompozitlerin FTIR pikleri

Literatür	PHBV	BN	690US-PHBV0.05pBN	690US-PHBV0.2pBN	690US-PHBV1pBN	690US-PHBV3pBN
3015 - 2960 (PHBV)	2980	-	2980	2978	2981	2980
2945 - 2925 (PHBV)	2929	-	28932	2932	2932	2932
2885 - 2865 (PHBV)	2862	-	2872	2872	2875	2894
1760 - 1700 (PHBV)	1720	-	1720	1718	1719	1719
1453- 1347 (PHBV)	1452	-	1451	1451	1450	1452
1400 - 1376 (BN)	-	1324	1375	1376	1377	1377
1278 - 1227 (PHBV)	1269	-	1271	1270	1269	1269
1150 - 1060 (PHBV)	1180	-	1180, 1127	1181, 1126	1182, 1126	1181, 1126
1094 - 1009 (PHBV)	1095	-	1046	1045	1045	1046
980 - 970 (PHBV)	970	-	971	971	971	972
975 - 800 (PHBV)	896, 825	-	896, 826	895, 825	895, 823	896, 813
820 - 760 (BN)	-	775	742	745	740	740

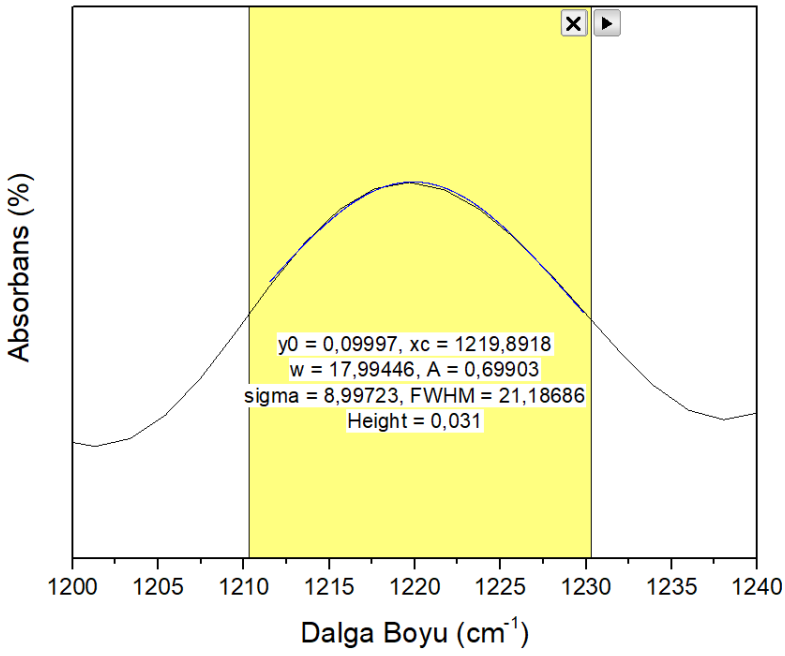
Singh vd. yaptıkları çalışmada FTIR piklerinin alanlarından kristalinite indeksi hesabı yapmıştır [104]. PHBV'nin FTIR analizinde 1230 cm^{-1} dalga boyu C-O bağına ait olan kristalin bölgeyi ve 1455 cm^{-1} dalga boyu ise amorf bölgeyi göstermektedir. Tüm kompozitler için kristalinite indeksinin hesaplandığı kristalin ve amorf bölgenin görünümü Şekil 5.47'de verilmiştir. Kristalin bölgenin alanının amorf bölgenin alanına oranı ile kristalinite indeksi değeri hesaplanmıştır (Kristalinite indeksi=A_{1230}/A_{1455}). Çizelge 5.32'de nanokompozitlerin kristalinite indeksi değerleri verilmiştir. BN eklenmesi ile kristalinite indeksi değerlerinde artış gözlenmiştir. En yüksek kristalinite indeksi değeri %1'lik BN içeren nanokompozitte (690US-PHBV1pBN) elde edilmiş ve değeri %69.02 olarak hesaplanmıştır. Kristalinite indeksi değerinde %1 içerikten sonra düşüş gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre en yüksek kristalinite indeksine sahip %1'lik BN içreren numune oksijen geçirgenlik analizinde en yüksek bariyer özellliği göstermiştir. Bu sonuç XRD'de hesaplanan kristalinite değerleri ile uyumludur. FTIR analizi sonucunda kristalinite indeksi hesabı için pik alanının hesaplanmasını gösteren grafik Şekil 5.48'da verilmiştir.



Şekil 5.47 Tüm kompozitlerin FTIR grafiklerinde kristalin ve amorf bölgelerinin görünümü

Çizelge 5.32 Nanokompozitlerin FTIR piklerine göre kristalinite indeksi değerleri

Numune	A_{1230}	A_{1455}	Kristalinite İndeksi
PHBV	0.253	0.665	38.07
60US-PHBV0.2pBN	0.457	0.957	47.81
195US-PHBV0.05pBN	0.243	0.563	43.24
195US-PHBV0.2pBN	0.553	1.216	45.47
690US-PHBV0.05pBN	0.314	0.749	42.00
690US-PHBV0.2pBN	0.312	0.582	53.60
690US-PHBV1pBN	0.464	0.673	69.02
690US-PHBV3pBN	0.699	1.990	35.12



Şekil 5.48 Kristalinite indeksi hesabı için pik alanın hesabı

5.4 Nanokompozitlerin DSC Analizi Sonuçları

Termal özelliklerini belirlemek amacıyla çözelti döküm yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin DSC analizleri yapılmıştır. Bu analiz ile numunelerin kristalizasyon sıcaklıkları ve entalpileri ve erime sıcaklıkları ve entalpileri analiz edilmiş, 4.2 numaralı denklem ile numunelerin kristaliniteleri (%) hesaplanmıştır.

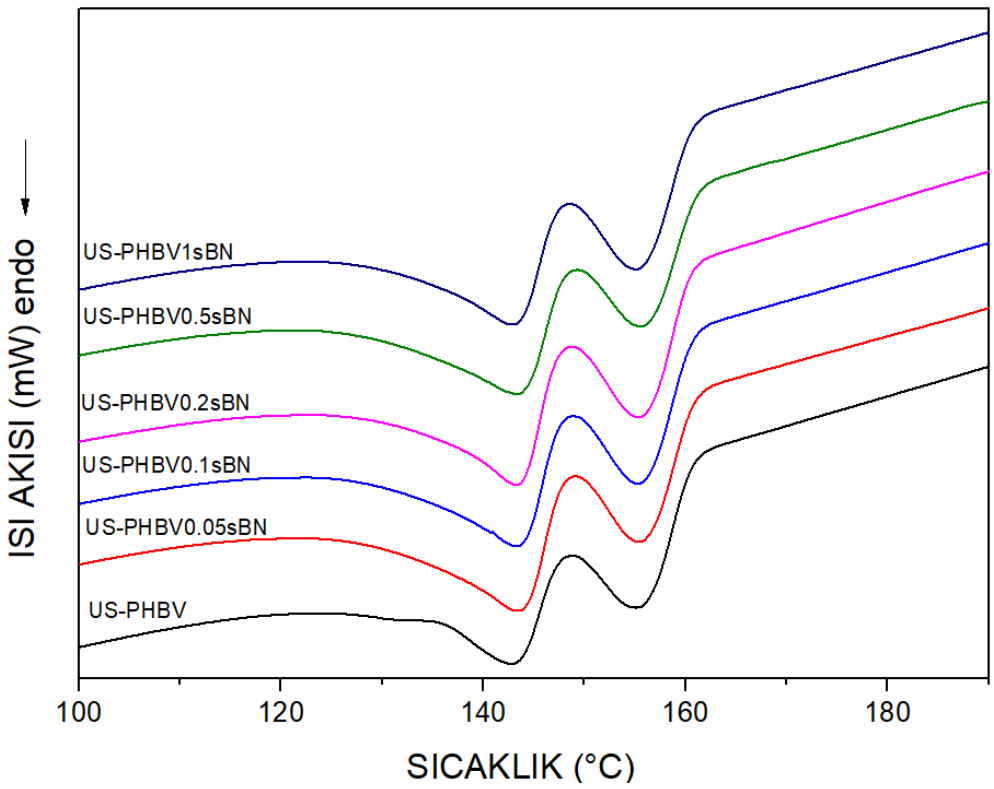
$$X_c = \left(\frac{\Delta H_f}{W_{PHBV}.{\Delta H_f}^{ref}}\right).100 \qquad (4.2)$$

ΔH_f = Nanokompozitin füzyon entalpisi

W_{PHBV} = Nanokompozitteki PHBV'nin kütle kesri

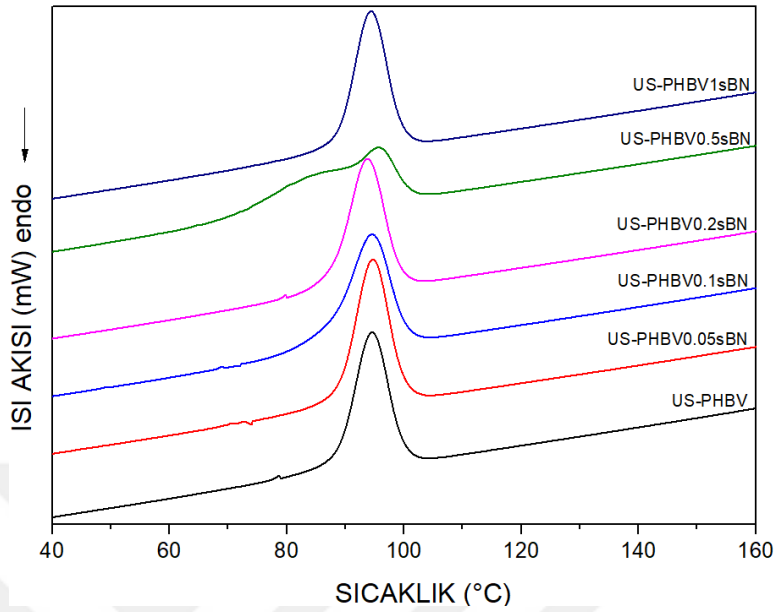
${\Delta H_f}^{ref}$ = %100 kristalin PHBV'nin füzyon entalpisi, 146 J/g [34].

Hazırlanan nanokompozitler ısıtma – soğutma – ısıtma olmak üzere 3 adımda analiz edilmiştir. 1. ısıtma adımı 0°C'den 200°C'ye kadardır ve termal geçmişi silmek amacıyla yapılmıştır. Şekil 5.49'da nanokompozitlerin 1. ısıtma grafiği verilmiştir.



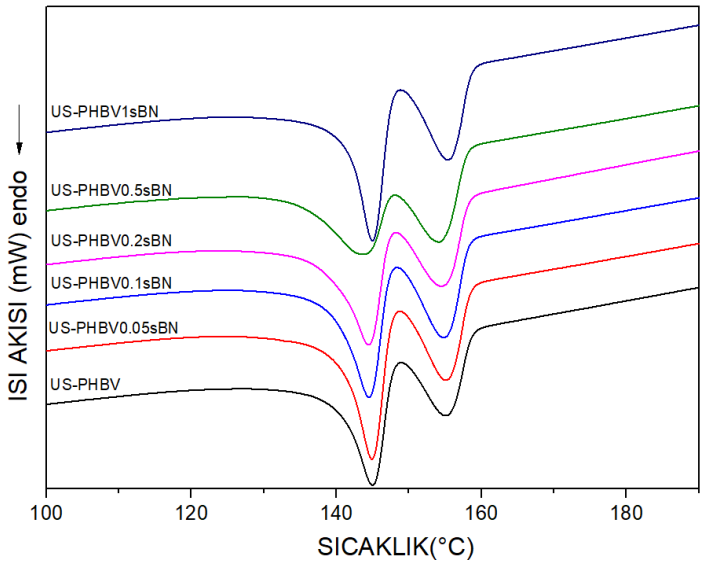
Şekil 5.49 Nanokompozitlerin 1. ısıtma grafiği

Şekil 5.50'de nanokompozitlerin soğutma grafiği verilmiştir.



Şekil 5.50 Nanokompozitlerin soğutma grafiği

Şekil 5.51'de nanokompozitlerin 2. ısıtma grafiği verilmiştir ve PHBV ve bütün kompozitlerde iki erime piki görülmüştür. İkili erime piki erime-yenidenkristalizasyon-erime prosesinin göstergesidir. Bu süreçte PHBV'nin düzgün olmayan ve ince lamel yapıdaki kristalleri düşük sıcaklıkta erirler ve tekrar daha düzgün bir yapı olacak şekilde kristallenirler. Tekrar kristalleşen yapıların erimesi daha yüksek sıcaklıkta gerçekleşir [105].



Şekil 5.51 Nanokompozitlerin 2. ısıtma grafiği

Çizelge 5.33'de dolgu malzemesi olarak silanlı BN içeren nanokompozitlerin DSC analiz sonuçları verilmiştir. Birinci ısıtma ve ikinci ısıtma adımlarında erime sıcaklıklarında önemli bir fark gözlenmemiştir. İkinci ısıtma adımındaki entalpilerde %0.2'lik silanlı BN içeren nanokompozite (US-PHBV0.2sBN) kadar bir artış gözlenmiştir. Kristalinite artışı malzemeyi daha dayanıklı ve gaz moleküllerinin geçişine karşı daha dirençli hale getirir. Kristalinite ikinci ısıtma adımından elde edilen entalpi değerleri göz önüne alarak 4.2 nolu denklem kullanılarak hesaplanmıştır ve en yüksek kristalinite değeri gaz bariyer özelliği yüksek olan US-PHBV0.2sBN numunesi için elde edilmiştir, değeri % 50.22'dir.

Çizelge 5.33 Silanlı BN içeren Nanokompozitlerin DSC analizi sonuçları

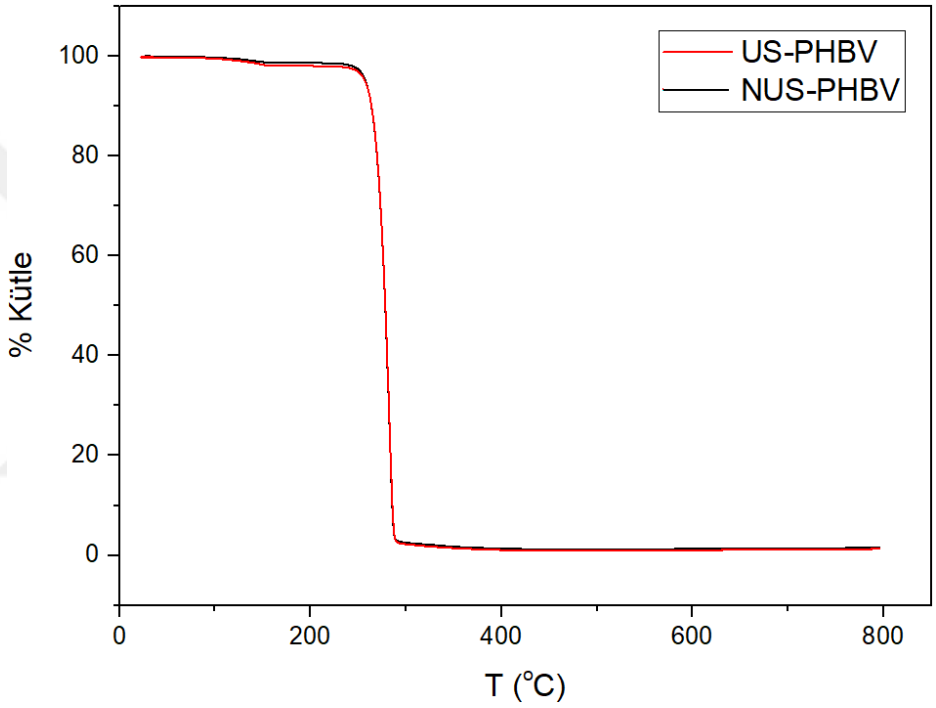
Numuneler	Birinci Isıtma				Soğutma		İkinci Isıtma			
	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	X_c (%)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_{m2} (J/g)	X_c (%)
NUS-PHBV	143.7	155.4	62.9	43.1	94.4	54.3	144.4	154.5	62.3	42.7
US-PHBV	143.2	155.6	65.9	45.1	94.5	52.3	145.0	155.1	69.0	47.3
US-PHBV0.05sBN	143.7	155.7	66.2	45.3	94.6	55.5	144.9	154.9	70.1	48.0
US-PHBV0.1sBN	143.6	155.4	66.3	45.4	94.4	55.8	144.5	154.7	68.9	47.2
US-PHBV0.2sBN	143.5	155.2	66.7	45.8	93.7	55.4	144.4	154.5	73.1	50.2
US-PHBV0.5sBN	143.6	155.6	66.6	45.8	95.5	52.3	143.9	154.0	69.5	47.8
US-PHBV1sBN	143.2	155.1	63.9	44.2	94.3	53.7	145.0	155.4	68.3	47.2

5.5 Nanokompozitlerin TGA Sonuçları

Termal kararlılık özelliklerini gözlemlemek amacıyla çözelti döküm yöntemiyle ve eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlere TGA analizi yapılmıştır.

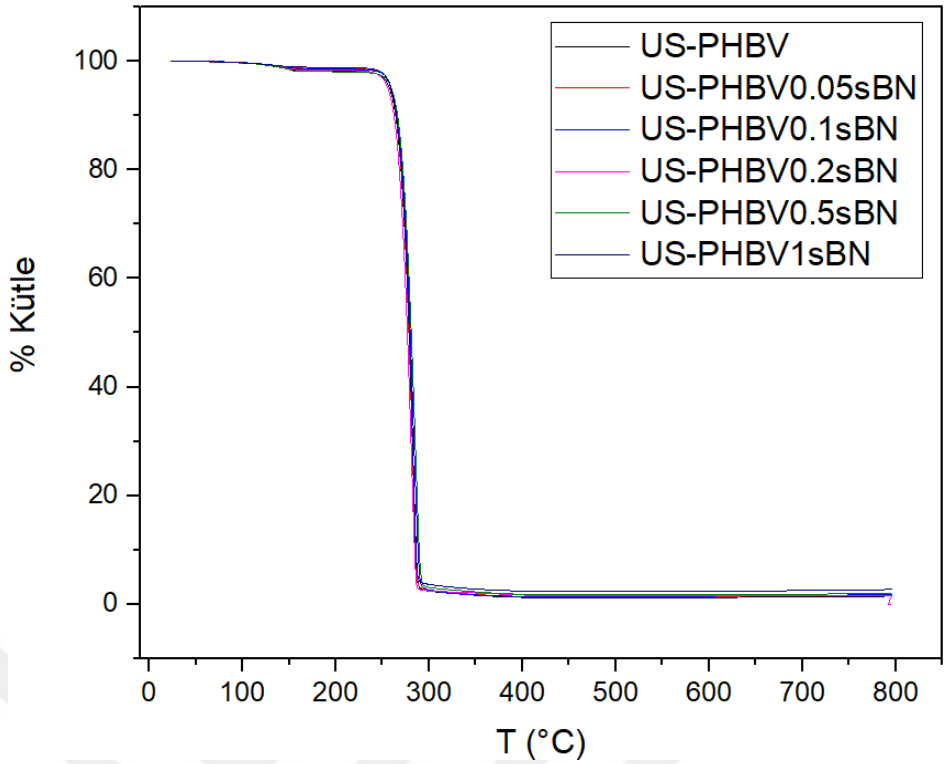
5.5.1 Çözelti Döküm Yöntemi ile Hazırlanan Nanokompozitlerin TGA Sonuçları

Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan katkısız ultrasonikasyon uygulanmamış (NUS-PHBV) ve katkısız ultrasonikasyon uygulanmış PHBV (US-PHBV) numunelerinin TGA grafikleri Şekil 5.52'de ve nanokompozitlerin TGA grafikleri Şekil 5.53'de verilmiştir.



Şekil 5.52 NUS-PHBV ve US-PHBV numunelerinin TGA grafikleri

Çizelge 5.34'de numunelerin TGA analizi sonuçları verilmiştir. Ultrasonikasyon uygulanmış PHBV ile ultasonikasyon uygulanmamış PHVB numuneleri karşılaştırıldığında T_i, T_{10}, T_{50} ve T_{maks} sıcaklıklarında büyük bir değişiklik gözlenmemiştir. Eklenen silanlı BN katkısı ile T_i, T_{10}, T_{50} ve T_{maks} sıcaklıklarının değerinde az bir miktar artış gözlenmiştir. Bu da nanokompozitlerin termal kararlılığının az da olsa arttığının bir göstergesidir. En yüksek T_i ve T_{maks} sıcaklıkları US-PHBV1sBN numunesinde gözlenmiş ve bu numuneye ait T_i ve T_{maks} sıcaklıkları sırasıyla 246.14 ve 298.19 °C'dir.

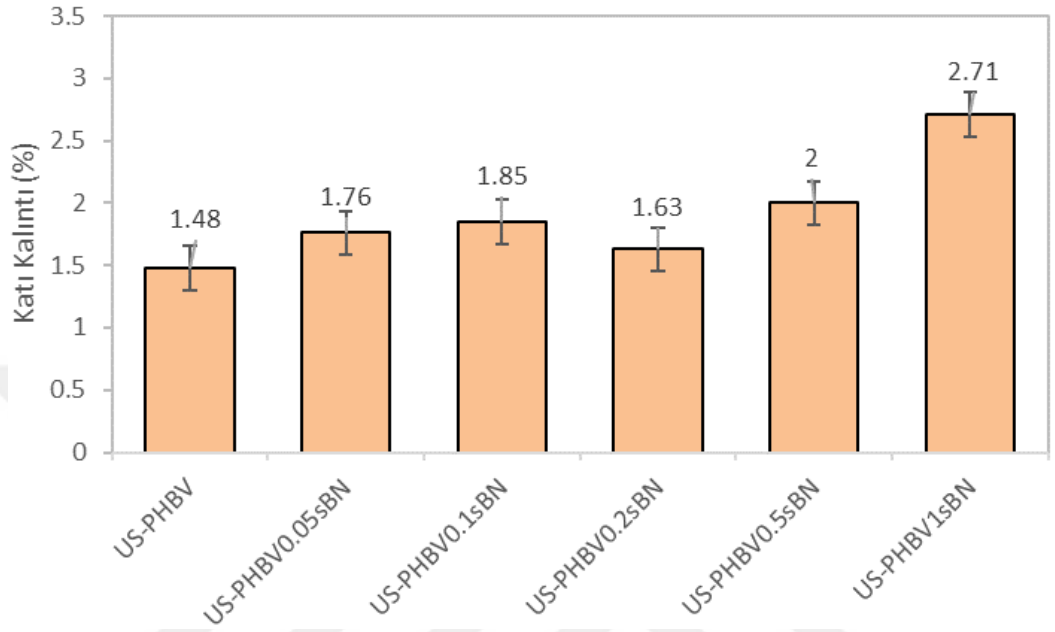


Şekil 5.53 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin TGA grafikleri

Çizelge 5.34 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin TGA analizi sonuçları

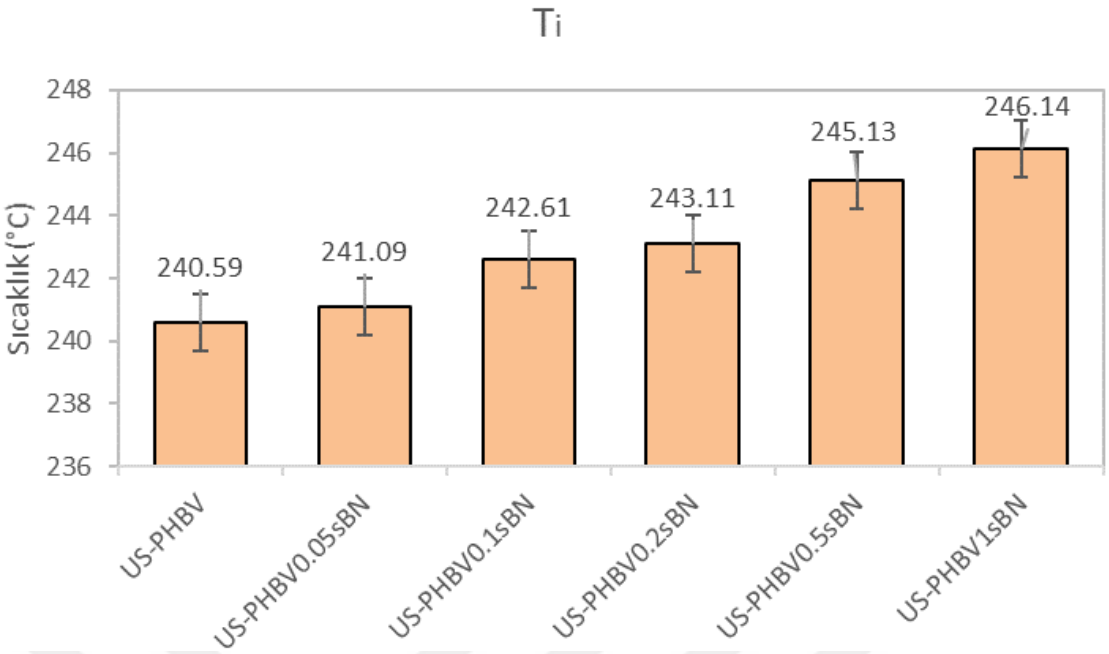
Numuneler	**T_i (°C)**	**T_{10} (°C)**	**T_{50} (°C)**	**T_{maks} (°C)**	**Katı Kalıntı (%)**
NUS-PHBV	239.58	263.94	278.33	288.09	1.55
US-PHBV	240.59	264.13	278.44	288.59	1.48
US-PHBV0.05sBN	241.09	264.96	278.36	289.10	1.76
US-PHBV0.1sBN	242.61	265.43	279.61	290.11	1.85
US-PHBV0.2sBN	243.11	262.28	276.66	290.61	1.63
US-PHBV0.5sBN	245.13	266.17	280.87	296.17	2.00
US-PHBV1sBN	246.14	264.88	278.66	298.19	2.71

Nanokompozitlerin yüzde katı kalıntı değerleri Şekil 5.54'de verilmiştir. En fazla yüzde kalıntı miktarı US-PHBV1sBN numunesinde görülmüş ve artan silanlı BN katkısı ile nanokompozitin içerdiği inorganik madde miktarının artması nedeniyle arttığı gözlenmiştir.

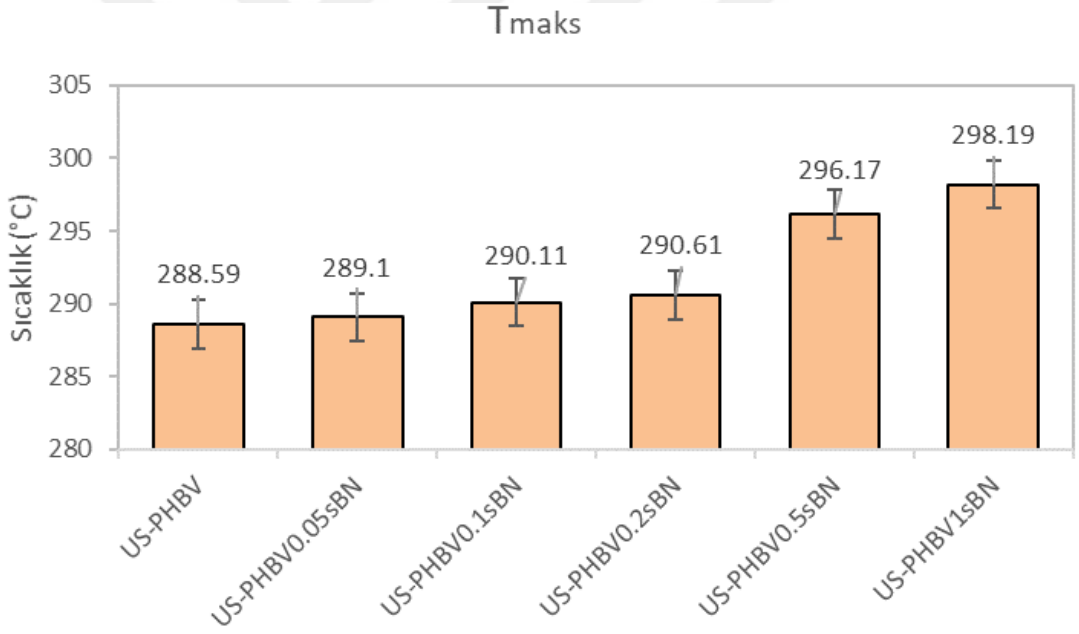


Şekil 5.54 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin katı kalıntı (%) değerleri

Şekil 5.55'de nanokompozitlerin T_i değerleri verilmiş ve nano boyuttaki silanlı BN katkısı ile bozunma sıcaklıklarında az miktarda bir artış görülmüştür. En yüksek T_i sıcaklığına sahip %1'lik silanlı BN katkı maddesi içeren numunesinin (US-PHBV1sBN) ultrasonikasyon uygulanmış PHBV (US-PHBV)'ye ait T_i sıcaklığı ile karşılaştırıldığında 5.55°C artış gözlenmiştir. Şekil 5.56'da nanokompozitlerin T_{maks} değerlerinin bulunduğu grafik verilmiş ve US-PHBV1sBN numunesinin T_{maks} sıcaklığı US-PHBV'ye ait T_{maks} sıcaklığı ile karşılaştırıldığında 9.6°C'lik bir artış gözlenmiştir.



Şekil 5.55 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin T_i değerleri grafiği

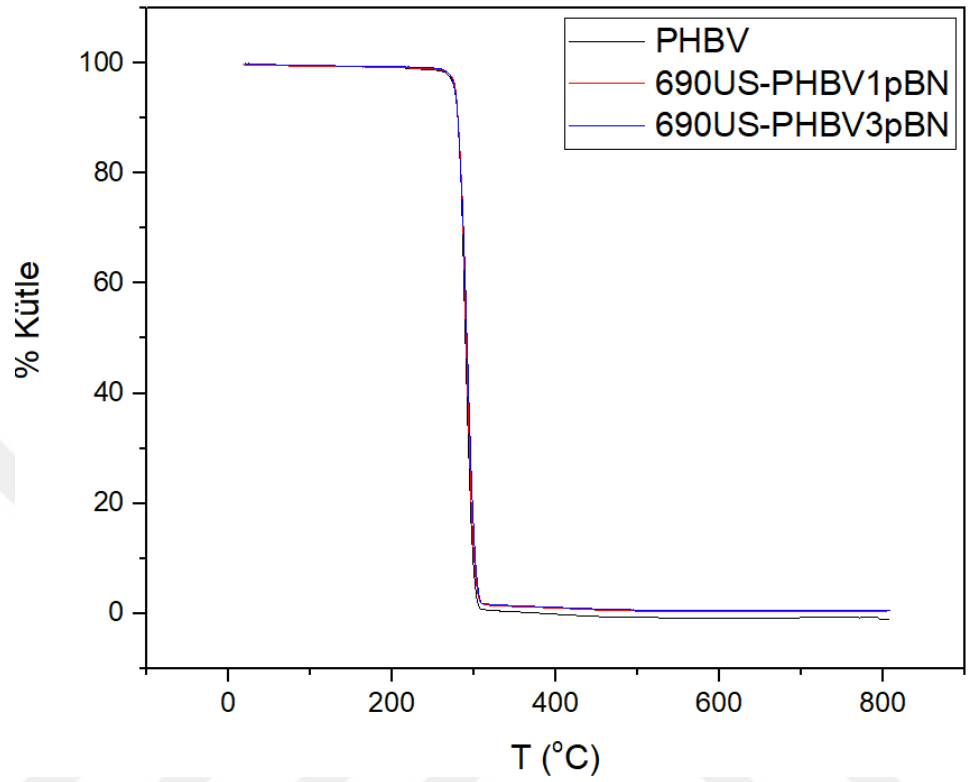


Şekil 5.56 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin T_{maks} değerleri grafiği

5.5.2 Eriyik Harmanlama Yöntemi ile Hazırlanan Nanokompozitlerin TGA Sonuçları

Eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin TGA grafikleri Şekil 5.57'de ve TGA sonuçları Çizelge 5.35'de verilmiştir. Artan BN katkısı ile T_i, T_{10}, T_{50} ve T_{maks} sıcaklıklarının artışı nanokompozitlerin termal kararlılığının arttığının göstergesidir. En yüksek T_i, T_{10}, T_{50} ve T_{maks} sıcaklık değerleri %3'lük BN içeren

numunede (690US-PHBV3pBN) elde edilmiştir. Katı kalıntı değeri artan BN katkısı ile nanokompozitlerin içerdiği inorganik madde miktarı artması nedeniyle artış göstermiştir.

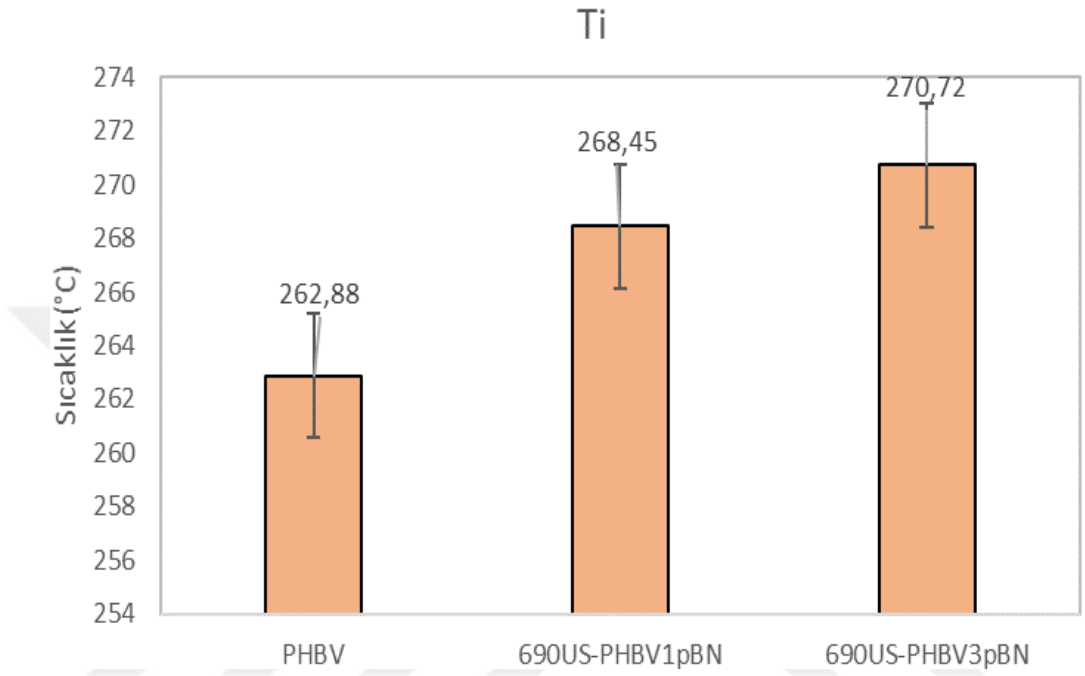


Şekil 5.57 Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin TGA grafikleri

Çizelge 5.35 Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin TGA analizi sonuçları

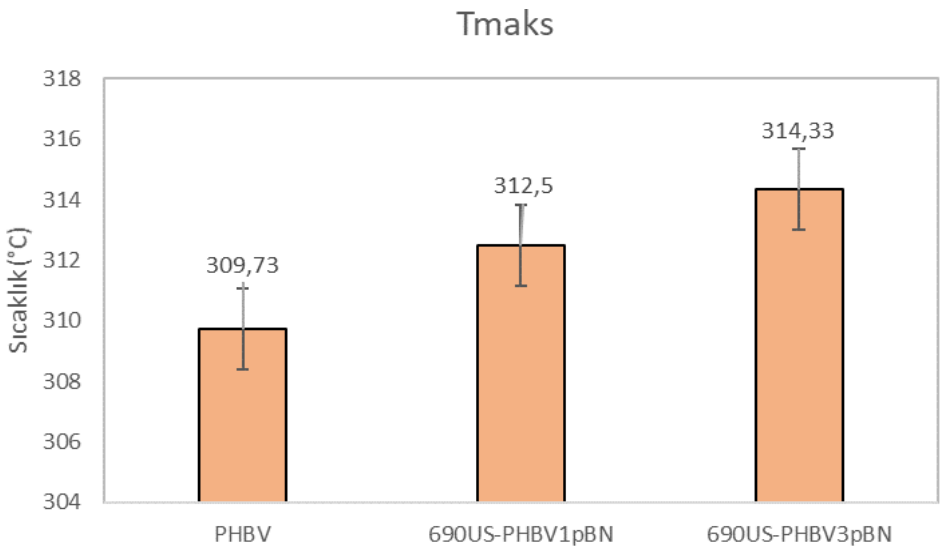
Numune	**T_i (°C)**	**T_{10} (°C)**	**T_{50} (°C)**	**T_{maks} (°C)**	**Katı Kalıntı (%)**
PHBV	262.88	280.25	289.76	309.73	0.000388
690US-PHBV1pBN	268.45	280.38	290.51	312.50	0.273301
690US-PHBV3pBN	270.72	280.45	291.70	314.33	0.474257

Şekil 5.58'de eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin T_i değerlerinin BN miktarı ile değişimi verilmiştir. Artan BN katkısı ile bozunma sıcaklıklarında artış gözlenmiştir. En yüksek T_i sıcaklığı %3'lük oranında BN katkısı içeren numunede (690US-PHBV3pBN) gözlenmiştir. 690US-PHBV3pBN numunesinin T_i sıcaklık değerinde katkısız PHBV numunesine göre 7.84°C artış gözlenmiştir.



Şekil 5.58 Eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan nanonkompozitlerin T_i değerleri grafiği

Eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin T_{maks} değerlerinin BN miktarı ile değişimi Şekil 5.59'da verilmiştir. Artan BN katkısı ile T_{maks} sıcaklıklarında artış gözlenmiştir. En yüksek $maks_i$ sıcaklığı 690US-PHBV3pBN numunesinde gözlenmiş ve katkısız PHBV numunesine göre 4.6°C artış gözlenmiştir.



Şekil 5.59 Eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan nanonkompozitlerin T_{maks} değerleri grafiği

5.6 Nanokompozitlerin Gaz Geçirgenlik Analizi Sonuçları

Her iki yöntemle hazırlanan nanokompozitlerin bariyer özelliklerini incelemek amacıyla gaz geçirgenlik analizi uygulanmıştır.

5.6.1 Çözelti Döküm Yöntemi ile Hazırlanan Nanokompozitlerin Gaz Geçirgenlik Analizi Sonuçları

Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan silanlı BN içeren nanokompozitlerin azot, oksijen, karbondioksit ve metan gazları geçirgenlikleri ölçülmüştür. Gaz geçirgenlik sonuçları zamana karşı basınç grafikleri çizilerek grafiklerin eğimlerinden hesaplanmıştır. Gaz geçirgenliği sonuçları barrer ve mol/Pa.m.s cinsinden verilmiştir ve 1 barrer $3.34x10^{-16}$ mol/Pa.m.s'dir.

Çalışmada çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan numunelerin gaz geçirgenlik sonuçları barrer cinsinden Çizelge 5.36'da ve mol/Pa.m.s cinsinden Çizelge 5.37'de verilmiştir. Bu çizelgelerde görüldüğü üzere BN katkısı içermeyen ultrasonikasyon uygulanmış ve uygulanmamış numunelerin gaz geçirgenlik sonuçları arasında fark vardır. Oksijen geçirgenliği ultrasonikasyon uygulanması ile 76.26 kat artmıştır. Bu durum Bölüm 5.1.2'de utrasonikasyon uygulanmamış ve uygulanmış PHBV numunelerine ait SEM görüntülerinde açıklandığı gibi ultrasonikasyon uygulanmasının polimerin gaz geçirgenliğini kötü etkilemesinden dolayı olabilir.

Çizelge 5.36 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin barrer cinsinden gaz geçirgenlik sonuçları

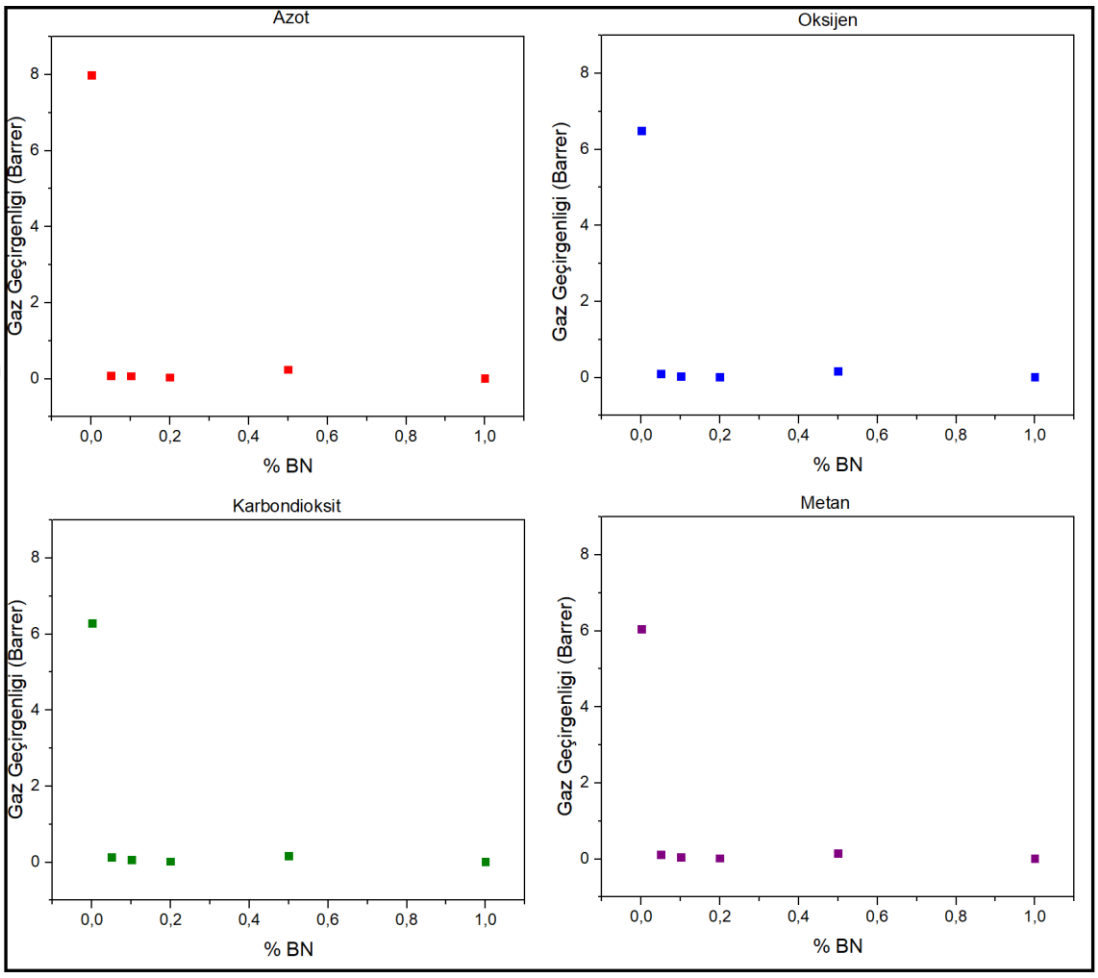
Numune	Barrer				
	Kalınlık ($x10^{-4}$ m)	N_2	O_2	CO_2	CH_4
NUS-PHBV	2.2	0.0904	0.0851	0.0884	0.0967
US-PHBV	2.62	7.982	6.492	6.283	6.054
US-PHBV0.05sBN	1.90	0.090	0.096	0.131	0.114
US-PHBV0.1sBN	2.10	0.074	0.036	0.064	0.048
US-PHBV0.2sBN	2.00	0.041	0.022	0.023	0.024
US-PHBV0.5sBN	2.40	0.245	0.172	0.164	0.153
US-PHBV1sBN	2.00	0.018	0.021	0.023	0.021

Çizelge 5.37 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin mol/Pa.m.s cinsinden gaz geçirgenlik sonuçları

Numune	mol/Pa.m.s				
	Kalınlık ($x10^{-4}$ m)	N_2	O_2	CO_2	CH_4
NUS-PHBV	2.2	$3.03\ 10^{-17}$	$2.85\ 10^{-17}$	$2.96\ 10^{-17}$	$3.24\ 10^{-17}$
US-PHBV	2.62	$2.67\ 10^{-15}$	$2.17\ 10^{-15}$	$2.1\ 10^{-15}$	$2.03\ 10^{-15}$
US-PHBV0.05sBN	1.90	$3.01\ 10^{-17}$	$3.22\ 10^{-17}$	$4.37\ 10^{-17}$	$3.81\ 10^{-17}$
US-PHBV0.1sBN	2.10	$2.49\ 10^{-17}$	$1.21\ 10^{-17}$	$2.15\ 10^{-17}$	$1.61\ 10^{-17}$
US-PHBV0.2sBN	2.00	$1.37\ 10^{-17}$	$7.45\ 10^{-18}$	$7.81\ 10^{-18}$	$8.13\ 10^{-18}$
US-PHBV0.5sBN	2.40	$8.21\ 10^{-17}$	$5.76\ 10^{-17}$	$5.49\ 10^{-17}$	$5.12\ 10^{-17}$
US-PHBV1sBN	2.00	$6.12\ 10^{-18}$	$6.87\ 10^{-18}$	$7.60\ 10^{-18}$	$7.17\ 10^{-18}$

Şekil 5.60'da yüzde silanlı BN miktarına göre azot, oksijen, karbondioksit ve metan gazları için gaz geçirgenliği sonuçlarını veren grafikler verilmiştir. Tüm bu gazlar için

benzer eğriler elde edilmiştir. Bu grafiklere bakıldığında tüm gazlar için gaz geçirgenliği değerlerinde %0.2'lik numuneye kadar bir düşüş gözlenirken, %0.5'lik numunenin gaz geçirgenliği değerleri artmış ve %1'lik numune ile gaz geçirgenliği değeri tekrardan azalmıştır.



Şekil 5.60 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerde % BN (silanlı) ile N_2, O_2, CO_2 ve CH_4 gazları için gaz geçirgenlik değerlerinin değişimi

Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin gaz geçirgenlik değerlerini değerlendirmek amacıyla yüzde düşüş ve iyileştirme oranları hesaplanmıştır. Örnek olarak US-PHBV'ye göre US-PHBV0.2sBN numunesine ait oksijen gazı için yüzde düşüş değerinin ve iyileştirme oranın hesabı Çizelge 5.38'de verilmiştir. Hazırlanan nanokompozitlerin ultrasonikasyon uygulanmış katkısız PHBV (US-PHBV)'ye göre gaz geçirgenliklerinin yüzde düşüşleri sonuçları ve iyileştirme oranları Çizelge 5.39'da verilmiştir. Çizelge 5.39'da silanlı BN içeren numunelerde tüm gazlar için en yüksek yüzde düşüş değeri ve en yüksek geçirgenlik iyileştirme oranı %0.2'lik nanokompozitte

(US-PHBV0.2sBN) elde edilmiştir. US-PHBV0.2sBN numunesinin N_2, O_2, CO_2 ve CH_4 gazları için geçirgenlik iyileştirme oranları sırasıyla 196, 292, 269 ve 249'dir. Bu sonuçlara göre US-PHBV0.2sBN numunesi, PHBV'nin oksijen bariyer özelliğini 292 kat arttırmıştır. %1'lik BN içeren numune %0.5'lik numuneden daha iyi sonuç vermiştir. Bunun nedeni açıklanamamıştır. Bu nedenle her iki nunumeye ait değerlerin tekrarlanması önerilmektedir.

Çizelge 5.38 US-PHBV numunesine göre US-PHBV0.2sBN numunesine ait O_2 için % düşüş değerinin ve geçirgenlik iyileştirme oranın hesabı

Numune	% düşüş	Geçirgenlik İyileştirme Oranı
US-PHBV0.2sBN	((6.492-0.022)/ 6.492)x100 = 99.65	(6.492/0.022) = 292
O_2 Gaz Geçirgenlik Sonucu (Barrer); US-PHBV: 6.492, US-PHBV0.2sBN: 0.022		

Çizelge 5.39 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin US-PHBV numunesine göre gaz geçirgenlik (%) yüzde düşüşleri ve iyileştirme oranı

Numune	N_2		O_2		CO_2		CH_4	
	% düşüş	Geçirgenlik İyileştirme Oranı	% düşüş	Geçirgenlik İyileştirme Oranı	% düşüş	Geçirgenlik İyileştirme Oranı	% düşüş	Geçirgenlik İyileştirme Oranı
US-PHBV0.05sBN	98.87	89	98.52	68	97.92	48	98.12	53
US-PHBV0.1sBN	99.06	107	99.44	180	98.97	98	99.20	126
US-PHBV0.2sBN	99.48	196	99.65	292	99.62	269	99.59	249
US-PHBV0.5sBN	96.92	33	97.34	38	97.39	38	97.47	40
US-PHBV1sBN	99.77	436	99.68	316	99.63	276	99.64	282

Hazırlanan nanokompozitlerin ultrasonikasyon uygulanmamış silanlı BN içermeyen PHBV (NUS-PHBV)'ye göre gaz geçirgenliklerinin yüzde düşüşleri değerleri ve geçirgenlik iyileştirme oranları Çizelge 5.40'da verilmiştir. Silanlı BN içeren numuneler için NUS-PHBV'ye göre gaz geçirgenliklerinin iyileştirme oranları tüm gazlar için en iyi olan numune %0.2'lik silanlı BN içeren kompozit (US-PHBV0.2sBN) için elde edilmiştir. US-PHBV0.2sBN numunesinin N_2, O_2, CO_2 ve CH_4 gazları için geçirgenlik iyileştirme oranı sırasıyla 2, 4, 4 ve 4'dir. Bu sonuçlara göre US-PHBV0.2sBN numunesi, PHBV'nin oksijen bariyer özelliğini 4 kat arttırmıştır. %1'lik BN içeren numune %0.5'lik numuneden daha iyi sonuç vermiştir. Bunun nedeni açıklanamamıştır. Bu nedenle her iki nunumeye ait değerlerin tekrarlanması önerilmektedir.

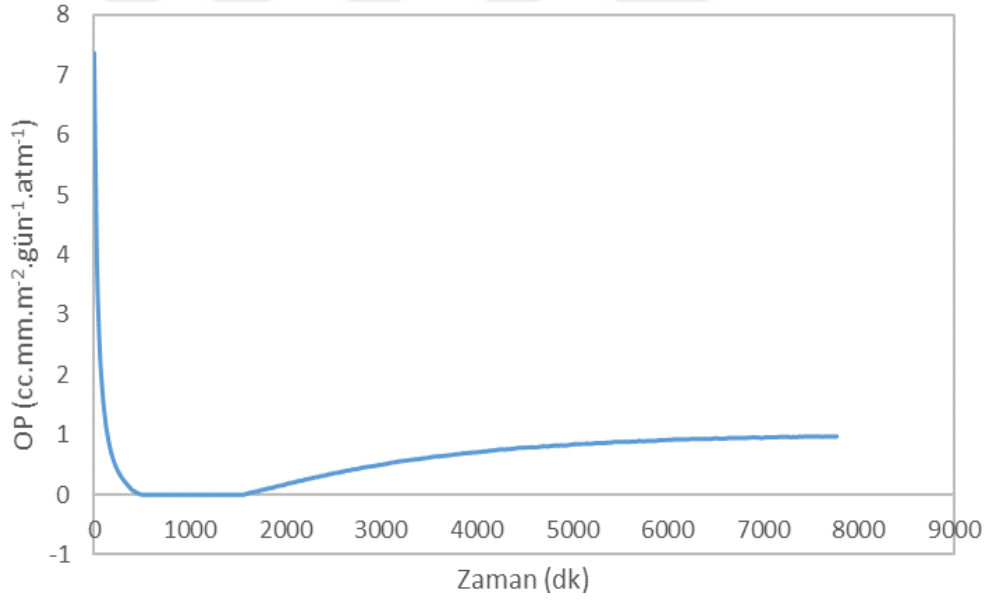
Çizelge 5.40 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin NUS-PHBV numunesine göre gaz geçirgenlik (%) yüzde düşüşleri ve iyileştirme oranı

Numune	N_2		O_2		CO_2		CH_4	
	% düşüş	Geçirgenlik İyileştirme Oranı	% düşüş	Geçirgenlik İyileştirme Oranı	% düşüş	Geçirgenlik İyileştirme Oranı	% düşüş	Geçirgenlik İyileştirme Oranı
US-PHBV0.05sBN	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok
US-PHBV0.1sBN	17.73	1	57.68	2	27.46	1	50.18	2
US-PHBV0.2sBN	54.89	2	73.86	4	73.62	4	74.90	4
US-PHBV0.5sBN	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok
US-PHBV1sBN	79.79	4	75.89	4	74.32	3	77.87	4

Hazırlanan nanokompozitlerde az miktarda bor nitrür katkısı ile gaz geçirgenliği özelliklerinde büyük gelişme gözlenmiştir. Yapılan çalışmada gaz geçirgenliğindeki en yüksek iyileşme %0.2'lik numunelerde gözlenmiştir. Nanokompozitlerin DSC analizi sonucunda %0.2'lik numune en yüksek kristaliniteye sahiptir ve yüksek kristalinite düşük gaz geçirgenliği değerinin elde edilmesinde önemli rol oynamaktadır.

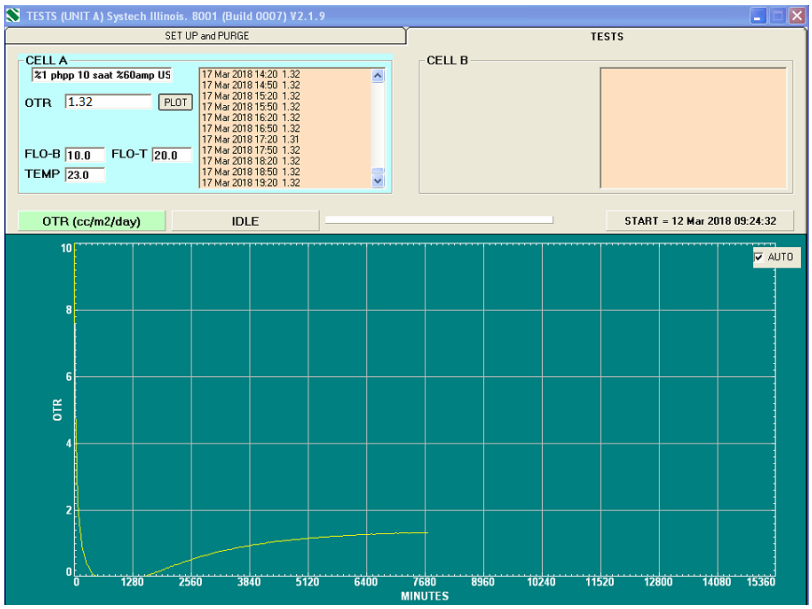
5.6.2 Eriyik Harmanlama Yöntemi ile Hazırlanan Nanokompozitlerin Gaz Geçirgenlik Analizi Sonuçları

Eriyik harmanalama yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin oksijen geçirgenliği analizleri yapılmıştır. Sonuçlar cihaz çıktısı olarak OTR (oksijen transfer hızı, $cc.m^{-2}.gün^{-1}$) biriminde elde edilmiş, bu sonuç film kalınlığı ile çarpılarak OP (oksijen geçirgenliği, $cc.mm.m^{-2}.gün^{-1}.atm^{-1}$) hesaplanmıştır. Şekil 5.61'de % 1 oranında silanlı BN içeren OP-zaman grafiği verilmiştir.



Şekil 5.61 690US-PHBV1pBN numunesinin OP-Zaman grafiği

Oksijen geçirgenlik analizi sonucunda %1'lik silanlı BN içeren nanokompozite (690US-PHBV1pBN) ait cihazdan alınan OTR-zaman grafiği Şekil 5.62'de verilmiştir.



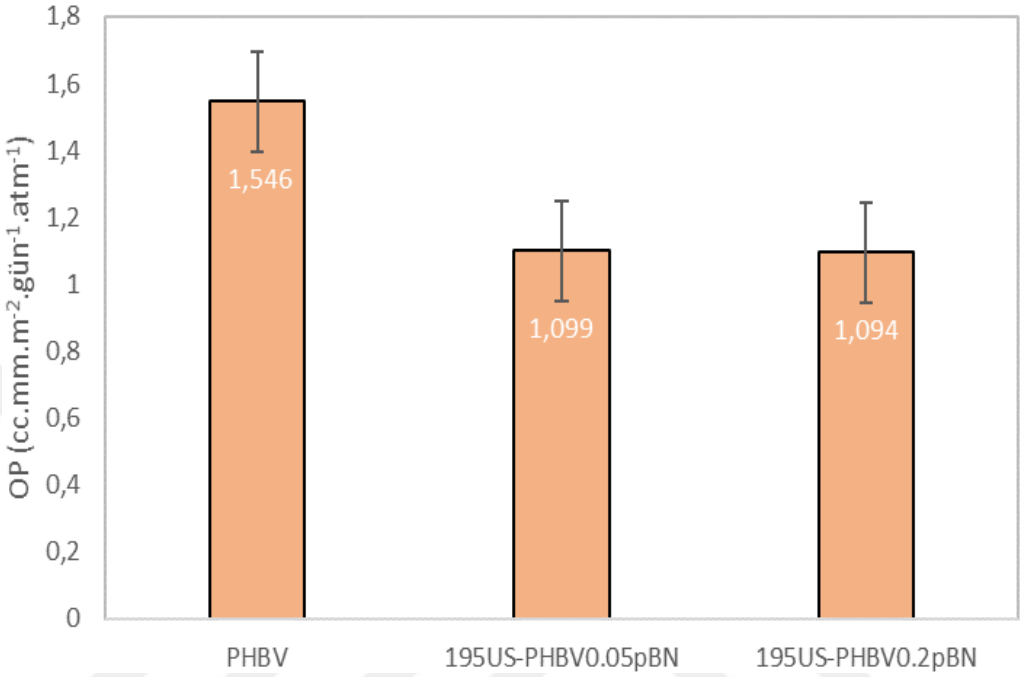
Şekil 5.62 690US-PHBV1pBN numunesinin oksijen geçirgenlik cihazından alınan grafiği

Bu yöntem ile hazırlanan nanokompozitlerin gaz geçirgenlik sonuçlarının bulunduğu Çizelge 5.41'de verilmiştir.

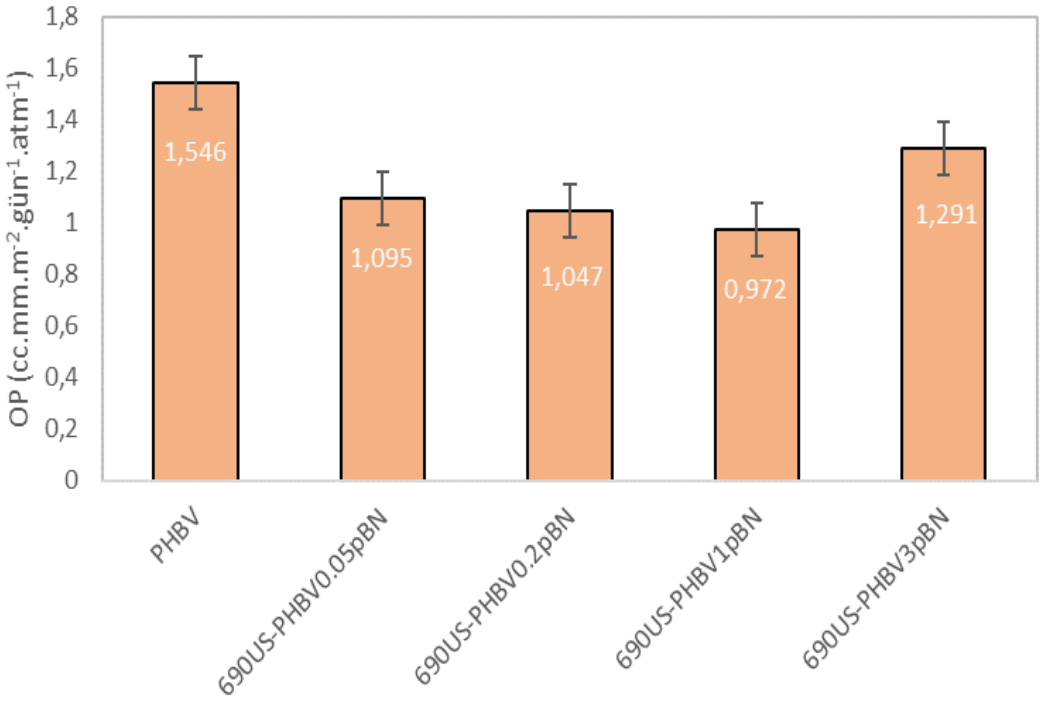
Çizelge 5.41 Eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin oksijen geçirgenlik sonuçları

Numune	Kalınlık (mm)	OTR ($cc.m^{-2}.gün^{-1}$)	OP ($cc.mm.m^{-2}.gün^{-1}.atm^{-1}$)	OP % Düşüş
PHBV	0.740	2.09	1.546	-
60US-PHBV0.2pBN	0.734	1.54	1.130	26.91
195US-PHBV0.05pBN	0.748	1.47	1.099	28.91
195US-PHBV0.2pBN	0.727	1.505	1.094	29.25
690US-PHBV0.05pBN	0.730	1.50	1.095	29.19
690US-PHBV0.2pBN	0.738	1.42	1.047	32.24
690US-PHBV1pBN	0.737	1.32	0.972	37.09
690US-PHBV3pBN	0.742	1.74	1.291	16.52

PHPP195US-0.6S nanopaçaçığı kullanılarak hazırlanan nanokompozitlerin OP değerlerinin değişiminin verildiği grafik Şekil 5.63'de, PHPP690US-0.03S nanopaçaçığı kullanılarak hazırlanan nanokompozitlerin OP değerlerinin değişiminin verildiği grafik ise Şekil 5.64'de verilmiştir.

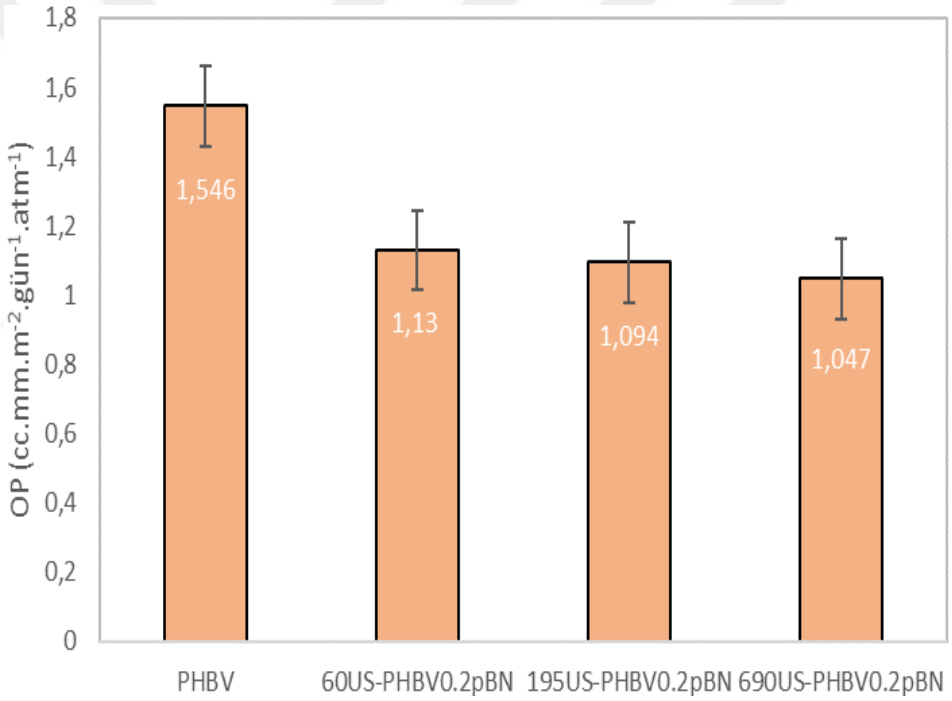


Şekil 5.63 PHPP195US-0.6S ile hazırlanan numunelerin OP değerlerinin değişimi



Şekil 5.64 PHPP690US-0.03S ile hazırlanan numunelerin OP değerlerinin değişimi

Dolgu malzemesinin eklenmesi gaz difüzyon yolunu kıvrımlaştırması sonucunda nanokompozitlerin gaz bariyer özelliklerinde iyileşme elde edilir. Bu çalışmada gaz geçirgenlik analizi yapılan eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan nanokompozitler arasında bariyer özelliklerindeki en büyük gelişme %1 oranında PHPP690US-0.03S tozu ile üretilen nanokompozitte (690US-PHBV1pBN) gözlenmiştir. 690US-PHBV1pBN numunesinin dolgu maddesi içermeyen PHBV'ye göre gaz bariyer özelliklerinde %37.09 oranında düşüş elde edilmiştir. PHPP195US-0.6S parçacığı kullanılarak hazırlanan %0.2'lik nanokompozit (195US-PHBV0.2pBN) ile PHPP690US-0.03S parçacığı kullanılarak hazırlanan %0.2'lik nanokompozitlerin (690US-PHBV0.2pBN) OP % düşüş değerleri karşılaştırıldığında en yüksek değer 690US-PHBV0.2pBN nanokompoziti için elde edilmiş ve değeri %32.24'dir.



Şekil 5.65 Farklı yüzey geliştirme işlemleri uygulanan BN ile hazırlanan %0.2'lik numunelerin OP değerlerinin değişimi

Farklı yüzey geliştirme işlemleri uygulanan BN (PHPP60US-2.5S, PHPP195US-0.6S ve PHPP690US-0.03S) ile hazırlanan %0.2'lik numunelerin OP değerlerinin değişiminin verildiği grafik Şekil 5.65'de verilmiştir. Eksfoliye işleminde santrifüj sonucunda alttaki BN kullanılarak yüzey geliştirme işlemi uygulanan partikül (PHPP60US-2.5S) ile üretilen %0.2'lik kompozit (60US-PHBV0.2pBN) santrifüj işlemi sonunda üstteki BN kullanılarak yüzey geliştirme işlemi uygulanan partikülleri (PHPP195US-0.6S ve PHPP690US-0.03S)

ile üretilen %0.2'lik kompozitlere (60US-PHBV0.2pBN) göre daha yüksek OP değeri elde edilmiştir. Aynı oranda farklı yüzey geliştirme işlemi uygulanan BN içeren kompozitlerde en düşük OP değeri PHPP690US-0.03S numunesini içeren kompozitte elde edilmiştir. 60US-PHBV0.2pBN, 195US-PHBV0.2pBN ve 690US-PHBV0.2pBN kompozitlerinin dolgu içermeyen PHBV'ye göre gaz bariyer özelliklerinde sırasıyla %26.91, %29.25 ve %32.24 oranında düşüş elde edilmiştir.

Çizelge 5.42'de eriyik harmanla yönteminde kullanılan farklı yöntemlerle hazırlanan partiküllerin eksfoliyasyon süresi ve bu partiküller ile hazırlanan %0.2'lik kompozitlerin OP değerleri verilmiştir. Burada eksfoliye işleminde sonucunda altta kalan kısım kullanılarak elde edilen partikülün (PHPP60US-2.5S) iyi eksfoliye olmaması sonucunda bu partikül ile üretilen kompozitin OP değeri, eksfoliye işleminde santrifüj sonucunda üstteki BN kullanılarak yüzey geliştirme işlemi uygulanan partiküller (PHPP195US-0.6S ve PHPP690US-0.03S) kullanılarak üretilen kompozitlere göre daha yüksek elde edilmiştir. Eksfoliyasyon işleminde ultrasonikasyon uygulanma süresinin artması ile partiküllerin eksfoliyasyonu artmıştır.

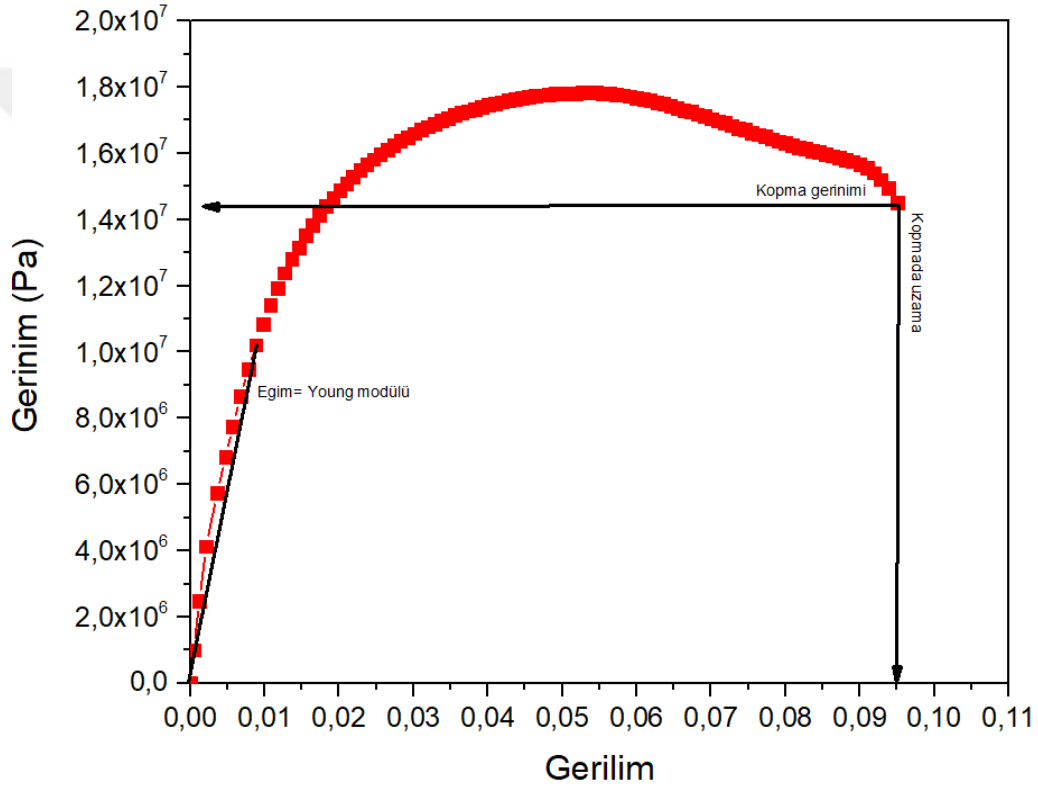
Çizelge 5.42 Farklı eksfoliye işlemleri ve %0.2'lik kompozitlerin OP değerleri

Numune	Eksfoliyasyon işleminde santrifüj sonrası	Eksfoliyasyon işleminde ultrasonikasyon süresi (dk)	%0.2'lik kompozitin OP değeri
PHPP60US-2.5S	Alt	60	1.13
PHPP195US-0.6S	Üst	75	1.094
PHPP690US-0.03S	Üst	600	1.047

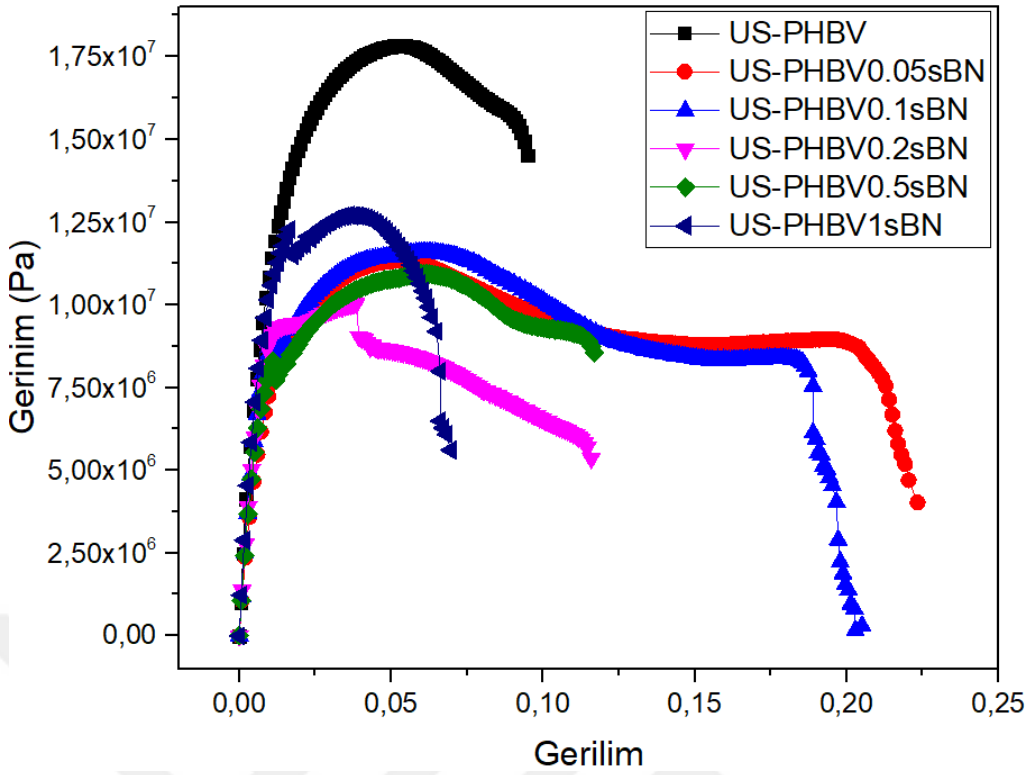
5.7 Nanokompozitlerin Mekanik Analiz Sonuçları

Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla numunelere DMA cihazında çekme testi uygulanmıştır.

Nanokompozitlerin mekanik analiz sonucunda elde edilen gerinim(Pa)-gerilim grafikleri Şekil 5.67'de verilmiştir. Nanokompozitlerin Young modülü gerinim(Pa)-gerilim grafiğinde gerinim değerinin 0 ve 0.01 olduğu aralığın eğimi alınarak hesaplanmıştır. Numunelerin koptukları noktadaki gerilim değerleri kopma uzaması değerlerini, gerinim değerleri ise kopma gerinimi değerlerini vermektedir. Şekil 5.66'da Young modülü, kopma uzaması ve kopma gerilimi için US-PHBV numunesi örnek olarak verilmiştir. Her numune için analiz en az 5 kere tekrarlanarak ortalamaları alınmış ve analiz sonuçları elde edilmiştir. Numunelere ait mekanik analiz sonuçları Çizelge 5.43'de verilmiştir.



Şekil 5.66 US-PHBV numunesi için Young modülü, kopmada uzama ve kopma gerinmi hesabı

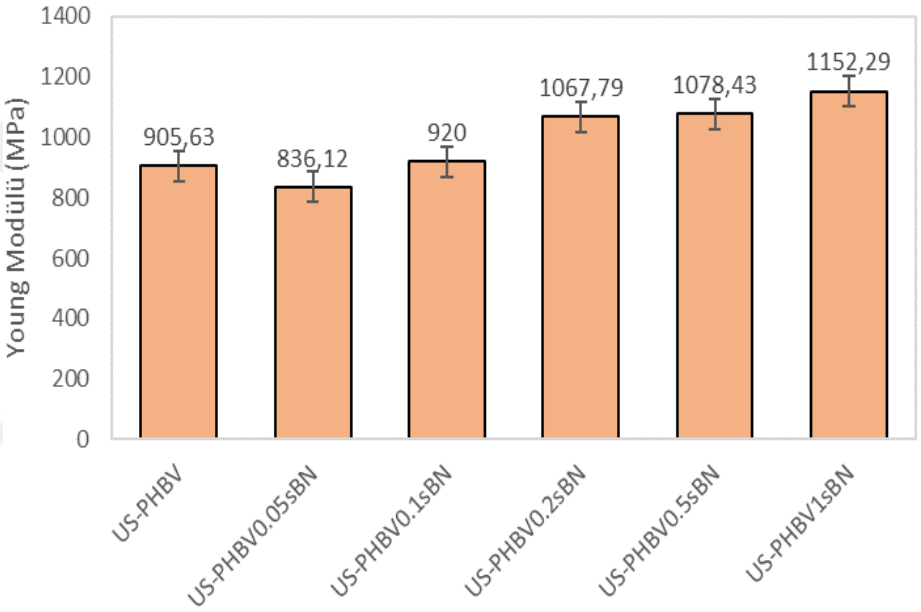


Şekil 5.67 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin mekanik analiz sonucu gerinim (Pa)-gerilim grafiği

Çizelge 5.43 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin mekanik analiz sonuçları

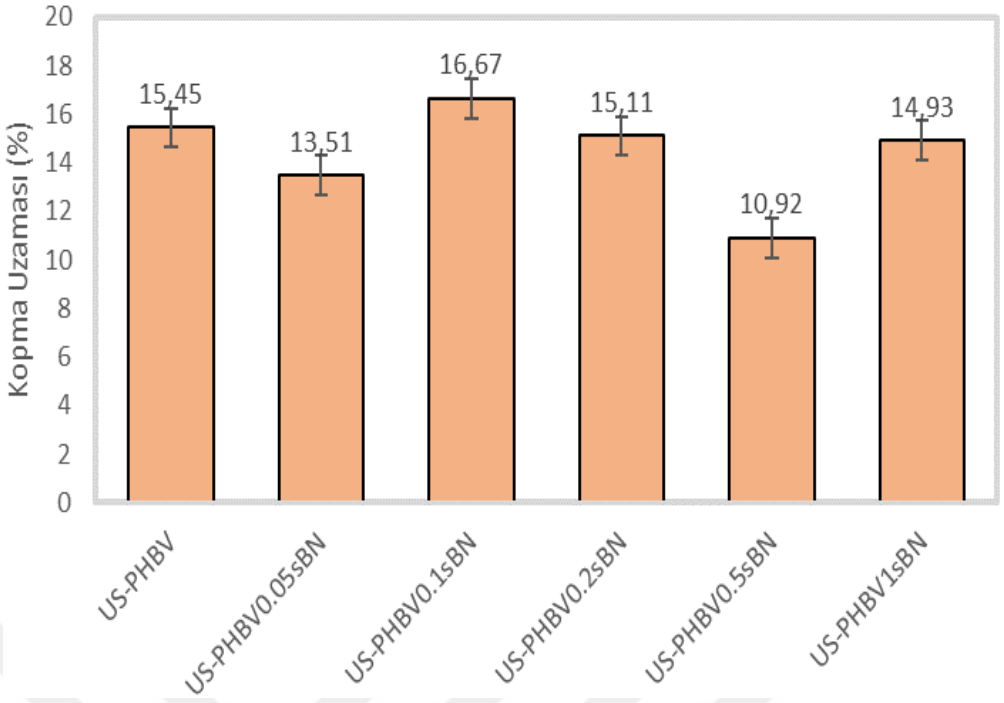
Numuneler	Young Modülü (MPa)	Kopmada Uzama (%)	Kopma Gerilimi (MPa)
US-PHBV	905.63±203.29	15.45±11.67	6.17±4.38
US-PHBV0.05sBN	836.12±239.09	13.51±4.93	5.31±4.13
US-PHBV0.1sBN	920.00±129.24	16.67±8.09	3.64±3.30
US-PHBV0.2sBN	1067.80±161.34	15.11±8.51	8.54±5.66
US-PHBV0.5sBN	1078.43±221.61	10.92±3.17	9.48±4.82
US-PHBV1sBN	1152.29±225.64	14.93±18.27	7.24±4.82

Silanlı BN içeren nanokompozitlerin mekanik analiz sonuçları incelendiği zaman silanlı BN katkısı ile %0.05'lik nanokompozitten sonraki nanokompozitlerin Young modülü artmıştır. Nanokompozitlere ait Young modülü grafikleri Şekil 5.68'de verilmiş, US-PHBV0.2sBN ve US-PHBV0.5sBN numunelerinin birbirlerine yakın Young modülüne sahip oldukları görülmektedir. En yüksek Young modülü %1'lik nanokompozitte (US-PHBV1sBN) elde edilmiştir. US-PHBV1sBN numunesinin Young modülü değeri katkısız ultrasonikasyon uygulanmış PHBV (US-PHBV) ile karşılaştırıldığında Young modülü yaklaşık 246.66 MPa'lık (%27.23) bir artış göstermiştir. Bu durum malzemenin kırılganlığının arttığının bir göstergesidir.

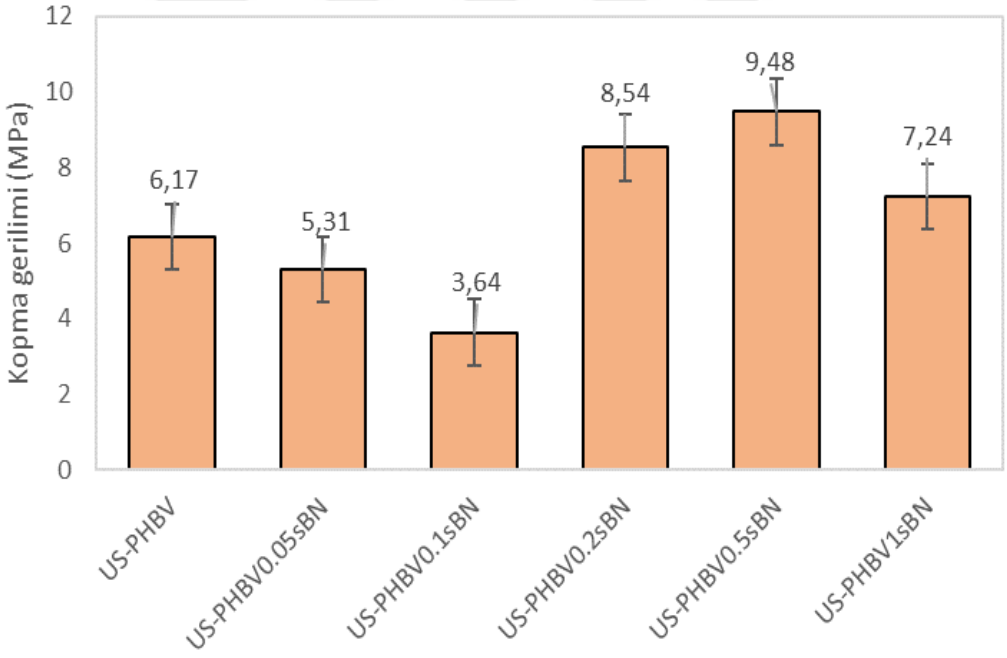


Şekil 5.68 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin Young modülü (MPa) değerleri

Yüzde kopma uzaması, çekme numunesinin boyunda meydana gelen en yüksek yüzde plastik uzama oranı olarak tanımlanır. Şekil 5.69'da nanokompozitlerin yüzde kopmada uzama değerleri verilmiştir. En yüksek değer US-PHBV0.1sBN numunesinde elde edilmiş ve değeri %16.67 bulunmuştur. %0.1'lik kompozit, silanlı BN katkısız ultrasonikasyon uygulanmış PHBV (US-PHBV) ile karşılaştırıldığında %7.89 oranında bir artış gözlenmiştir. US-PHBV0.1sBN numunesinden sonra silanlı BN katkısı ile yüzde kopmada uzama değerlerinde azalma gözlenmiştir. En düşük yüzde kopma uzaması değeri %0.5'lik silanlı BN katkılı kompozitte (US-PHBV0.5sBN) gözlenmiş ve US-PHBV'ye göre kopma uzaması değeri %29 oranında azalmıştır.



Şekil 5.69 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin yüzde kopma uzaması değerleri



Şekil 5.70 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin kopma gerilimi (MPa) değerleri

Kopma gerilimi, numunenin koptuğu andaki gerilim anlamına gelir ve nanokompozitler için kopma gerilimi değerleri Şekil 5.70'de verilmiştir. En yüksek kopma gerilimi değeri US-PHBV0.5sBN numunesinde elde edilmiş ve değeri 9.48 MPa bulunmuştur. Silanlı BN katkısız ultrasonikasyon uygulanmış PHBV (US-PHBV) ile karşılaştırıldığında US-

PHBV0.5sBN numunesinin kopma gerilimi % 53.64 oranında artış meydana gelmiştir. %0.1'lik silanlı BN katkılı kompozitin (US-PHBV0.1sBN) US-PHBV'ye göre kopma gerilimi değerinde %41 oranında azalış gözlenmiştir.

BÖLÜM 6

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, petrol bazlı plastiklere alternatif olarak çevre dostu ve biyobozunur bir polimer olan PHBV'ye seramik yapıda olan ve üstün malzeme özelliklerine sahip h-BN katkısı eklenerek biyonanokompozitler hazırlanmıştır. Nanokompozitlerin hazırlanmasında çözelti döküm ve eriyik harmanlama olmak üzere iki farklı yöntem kullanılmıştır.

Çalışmada çözelti döküm yönteminde kullanılan H.C. Starck firmasından temin edilen bor nitrür parçacıklarına ultrasonikasyon işlemi uygulanarak eksfoliyasyonu sağlanmış ve eksfoliye edilmiş BN parçacıklarına silan bağlayıcı ajan ile yüzey geliştirme işlemi uygulanmıştır. İşlem görmüş bu h-BN parçacıkları çözelti döküm yöntemi ile kütlece %0.05, %0.2, %0.5 ve %1 oranlarında PHBV'ye eklenerek nanokompozitler hazırlanmıştır. Elde edilen nanokompozitlere FTIR, XRD, SEM, EDX, TGA, DSC, gaz geçirgenlik ve mekanik analizler uygulanarak nanokompozitlerin yapısal ve karakteristik özellikleri incelenmiştir.

Eriyik harmanlama yönteminde ise PHPP325B kodlu BN kullanılmıştır. BN parçacıklarına üç farklı eksfoliyasyon ve silan bağlayıcı ajanı ile yüzey geliştirme işlemi uygulanmıştır. İşlem gören BN kütlece %0.05, %0.2, %1 ve %3 oranlarında toz formundaki PHBV ile çift vidalı ekstrüderde karıştırılmıştır. Ekstrüderde homojen hale gelen PHBV/BN nanokompoziti granül halinde kesilip sıcak-soğuk pres makinesinde preslenerek film haline getirilmiştir. Elde edilen nanokompozitlere FTIR, XRD, SEM ve oksijen geçirgenlik analizleri uygulanmıştır.

Çözelti döküm yönteminde kullanılan nanoparçacıkların SEM analiz sonuçları incelendiğinde büyük parçacıklar halindeki işlemsiz BN'in, ultrasonikasyon işlemi ile dağıtıldığı görülmüştür. İşlemsiz BN'in ortalama boyu 3233 nm iken silan ile yüzey geliştirme işlemi uygulanmış BN'in boyu 798 nm'ye küçülmüştür. Benzer şekilde en ve kalınlık değerlerinde de azalma görülmüş ve silanlı bor nitrürün işlemsiz BN'e göre en değerinde %80, kalınlık değerinde %70 daha küçük boyutlar elde edilmiştir. Çözelti döküm yöntemi ile nanokompozitlerin hazırlanmasında BN'in polimer matrise dağılımı ultrasonikasyon uygulanarak gerçekleştirilmiştir. BN katkısı bulunmayan ultrasonikasyon uygulanmış ve ultrasonikasyon uygulanmamış PHBV numunelerine kesit alanı SEM görüntüleri incelendiğinde ultrasonikasyon uygulanmasının polimere zarar verdiği gözlenmiştir. Nanokompozitlerin EDX analizi sonucunda bor ve azot atomlarının oranları incelenen bölgelerde birbirlerine yakın değerdedir ve bu değer yaklaşık %55'dir. Bu gaz geçirgenlik sonuçları iyi olan US-PHBV0.2sBN numunesi için silanlı bor nitrürün iyi dağıldığını göstermiştir.

Eriyik harmanlama yönteminde kullanılan nanoparçacıkların SEM analiz sonuçları incelendiğinde işlemsiz BN'in boyutlarının uygulanan işlemler ile küçüldüğü gözlemlenmiştir. Bu yöntemde farklı yüzey geliştirme uygulanan nanoparçacıklar (PHPP60US-2.5S, PHPP195US-0.6S ve PHPP690US-0.03S) kullanılmıştır. İşlemsiz BN göre boy, en ve kalınlık değerlerinde en fazla düşüş PHPP195US-0.6S numunesinde elde edilmiştir. PHPP195US-0.6S ve PHPP690US-0.03S numunelerinin boy, en ve kalınlık değerleri birbirlerine yakın bulunmuştur. İşlemsiz BN'nin ortalama boyu 2445 nm iken uygulanan işlemler ile PHPP195US-0.6S numunesinin boyu 183 nm'ye ve PHPP690US-0.03S numunesinin boyu 189 nm'ye küçülmüştür. Benzer şekilde bu numunelerin en ve kalınlık değerlerinde de azalma görülmüştür. PHPP690US-0.03S numunesi ile üretilen %1'lik kompozitin (690US-PHBV1pBN) SEM görüntüleri incelendiğinde ise gaz geçirgenlik sonucu iyi olan bu kompozitte BN'nin polimer içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştür.

Çözelti döküm yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin XRD analizinde PHBV ve BN'e ait karakteristik 2θ değerleri incelenmiştir. BN katkısı bulunmayan ultrasonikasyon uygulanmış ve ultrasonikasyon uygulanmamış PHBV numunelerinin XRD analizi sonuçlarında ultrasonikasyon uygulanması ile pik şiddetlerinde bir azalma gözlenmiştir.

Ancak silanlı BN eklenmesi ile PHBV'ye ait karakteristik 2θ değerlerinde çok fazla bir değişim gözlenmemiştir, sadece pik şiddetlerinde bir değişim meydana gelmiştir. Silanlı BN içeren numunelerin XRD sonuçlarına göre yapılan kristalinite indeksi hesaplamalarında en yüksek değer %0.05'lik (US-PHBV0.05sBN) nanokompozite aittir ve değeri %33.33 bulunmuştur. Ancak daha fazla silanlı BN eklenmesi ile hazırlanan kompozitlerin kristalinitelerinde %0.05'lik kompozitten %1'lik kompozite doğru azalış gözlenmiştir. Bu çalışmada çözelti döküm yönteminde kullanılan metot önceki çalışmada çözelti döküm yönteminde kullanılan metot ile aynıdır. Önceki çalışmada nanokompozitler işlemsiz BN kullanılarak hazırlanmıştır [106]. Bu çalışmada elde edilen XRD sonuçları ile önceki çalışmada elde edilen XRD sonuçları Çizelge 6.1'de karşılaştırılmıştır. Silanlı numuneler ile önceki çalışmadaki numuneler karşılaştırıldığında d-boşluk değerlerinde büyük bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu sonuçlara göre PHBV'nin sahip olduğu birim hücre yapısının değişmediği söylenebilir. Önceki çalışmada işlemsiz BN ile üretilen nanokompozitlere ait XRD sonuçlarına göre yapılan kristalinite indeksi hesaplamalarında en yüksek değer %0.1 işlemsiz BN içeren SC-PHBV-0.1BN numunesinde elde edilmiş ve değeri %34.76 bulunmuştur [106].

Çizelge 6.1 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompoztilerin XRD sonuçlarının karşılaştırılması

Silanlı BN Bulunan Nanokompozitler			**İşlemsiz BN Bulunan Nanokompozitler** [106]		
Numuneler	**d (°A)**	**Kristalinite İndeksi (%)**	**Numuneler**	**d (°A)**	**Kristalinite İndeksi (%)**
US-PHBV0.05sBN	5.23	33.33	SC-PHBV-0.05BN	4.98	26.34
US-PHBV0.1sBN	5.18	27.20	SC-PHBV-0.1BN	5.27	34.76
US-PHBV0.2sBN	5.52	25.04	SC-PHBV-0.2BN	5.21	28.83
US-PHBV0.5sBN	5.23	22.22	SC-PHBV-0.5BN	5.27	30.59
US-PHBV1sBN	5.14	17.17	SC-PHBV-1BN	5.13	31.20
			SC-PHBV-3BN	5.24	25.94

Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin XRD analizinde PHBV ve BN'e ait karakteristik 2θ değerleri incelenmiştir. Kompozitlerde BN'e ait ana pikler görülmüştür. Gaz bariyer özellikleri yüksek olan %1'lik PHPP690US-0.03pBN içeriğine kadar (020) piklerinin relatif şiddetinde artış gözlenmiş, (110) pikinin relatif şiddetinde ise düşüş gözlenmiştir. (020)/(110) oranı da %1'lik PHPP690US-0.03S içeren kompozite (690US-PHBV1pBN) kadar artmış, %1'den yüksek miktarda BN içeren kompozitte ise düşmüştür. XRD verilerinden (020) piki baz alınarak hesaplanan kristalinite indeksi değeri gaz geçirgenlik özelliği iyi olan 690US-PHBV1pBN nanokompozitinde en yüksek değer (%79.25) elde edilmiştir.

Çözelti döküm yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin FTIR analizinde farklı miktarda silanlı BN içermesi nanokompozitlerin piklerinin konumlarında belirgin bir değişikliğe neden olmamıştır. Ancak BN pikleri polimerin pikleri ile çakışsa da BN pikinin bulunduğu bölgede pik şiddetlerinde belirgin şekilde meydana gelen artış kompozit içerisinde BN varlığının göstermektedir. Eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin FTIR analizinde kompozitlerin piklerinin konumlarında belirgin bir fark gözlemlenmezken, bazı piklerin şiddetlerinde farklılıklar gözlemlenmiştir. Eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin FTIR verilerinden hesaplanan kritalinite indeksi değerleri göre en yüksek değer %1'lik BN içeren nanokompozitte (690US-PHBV1pBN) elde edilmiştir. Her iki yöntemde de kullanılan silanlı ve silansız bor nitrürlerin FTIR grafikleri karşılaştırıldığında silan piki görülmekte ve bu durum silanlama işleminin başarılı olduğunu göstermektedir.

Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin DSC analizinde birinci ısıtma ve ikinci ısıtma adımlarında erime sıcaklıklarında önemli bir fark gözlenmemiştir. Ancak ikinci ısıtma adımındaki entalpilerde %0.2'lik silanlı BN içeren nanokompozite (US-PHBV0.2sBN) kadar bir artış gözlenmiştir. Çizelge 6.2'de bu çalışmada ve önceki çalışmada çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin DSC analizinde ikinci ısıtma aşamasındaki sıcaklık, entalpi ve kristalinite değerleri verilmiştir [106]. Önceki çalışmada işlemsiz BN ile hazırlanan numuneler ile bu çalışmada silanlı BN ile hazırlanan numunelerin T_{m1} ve T_{m2} sıcaklık değerleri karşılaştırıldığında büyük bir fark görülmemiştir. Ancak entalpi değerleri ve buna bağlı olarak kirstalinite değerlerinin silanlı BN içeren nanokompozitlerde daha fazla olduğu gözlenmiştir. Silansız

numunelerde en yüksek kristalinite değeri SC-PHBV-0.2BN numunesinde elde edilmiştir ve değeri 46.4'dir. Silanlı numunelerde ise US-PHBV0.2sBN numunesinde elde edilmiş ve değeri 50.2'dir.

Çizelge 6.2 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompoztilerin XRD sonuçlarının karşılaştırılması

Silanlı BN Bulunan Nanokompozitler					**İşlemsiz BN Bulunan Nanokompozitler** [106]				
Numuneler	**T_{m1} (°C)**	**T_{m2} (°C)**	**ΔH_{m2} (J/g)**	**X_c (%)**	**Numuneler**	**T_{m1} (°C)**	**T_{m2} (°C)**	**ΔH_{m2} (J/g)**	**X_c (%)**
US-PHBV0.05sBN	144.9	154.9	70.1	48.0	SC-PHBV-0.05BN	143.3	153.8	63.6	43.8
US-PHBV0.1sBN	144.5	154.7	68.9	47.2	SC-PHBV-0.1BN	144.4	155.3	67.0	45.9
US-PHBV0.2sBN	144.4	154.5	73.1	50.2	SC-PHBV-0.2BN	142.8	153.1	67.6	46.4
US-PHBV0.5sBN	143.9	154.0	69.5	47.8	SC-PHBV-0.5BN	145.6	156.0	58.2	40.1
US-PHBV1sBN	145	155.4	68.3	47.2	SC-PHBV-1BN	145.8	156.0	58.7	40.6
					SC-PHBV-3BN	144.7	156.0	59.0	41.7

Çözelti döküm yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin TGA analizi sonuçlarına göre ultrasonikasyon uygulanmış PHBV (US-PHBV) ile ultasonikasyon uygulanmamış PHVB (NUS-PHBV) numuneleri karşılaştırıldığında T_i, T_{10}, T_{50} ve T_{maks} sıcaklıklarında büyük bir değişiklik gözlenmemiştir. Eklenen silanlı BN katkısı ile T_i, T_{10}, T_{50} ve T_{maks} sıcaklıklarının değerinde az bir miktar artış gözlenmiştir. Bu durum nanokompozitlerin termal kararlılığının az da olsa arttığının bir göstergesidir. En yüksek T_i ve T_{maks} sıcaklıkları %1'lik BN içeren numunede (US-PHBV1sBN) gözlenmiştir. Nanokompozitlerin içerdiği BN katkısının artması ile kompozitlerin yüzde kalıntı değerlerinde artış gözlenmiştir. Eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin TGA analizi sonuçlarına göre artan BN katkısı ile T_i, T_{10}, T_{50} ve T_{maks} sıcaklıklarında artış gözlenmiştir. En yüksek T_i, T_{10}, T_{50} ve T_{maks} sıcaklıkları % 3'lük BN içeren numunede (690US-PHBV3pBN) gözlenmiştir. 690US-PHBV3pBN numunesinin T_i, T_{10}, T_{50} ve T_{maks} sıcaklıklarının değerileri katkısız PHBV numunesine göre sırasıyla 7.84°C, 0.2°C, 1.94°C ve 4.6°C artış

gözlenmiştir. Çözelti döküm yönteminde olduğu gibi eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerinde içerdiği BN katkısının artması ile kompozitlerin yüzde kalıntı değerlerinde artış gözlenmiştir.

Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin mekanik analizi sonuçlarına göre en yüksek Young modülü değeri %1'lik BN içeren numunede (US-PHBV1sBN), en yüksek yüzde kopmada uzama değeri %0.1'lik BN içeren numunede (US-PHBV0.1sBN) ve en yüksek kopma gerilimi değeri ise %0.5'lik BN içeren numunede (US-PHBV0.5sBN) gözlenmiştir. US-PHBV1sBN numunesinin Young modülü değeri katkısız ultrasonikasyon uygulanmış PHBV (US-PHBV) ile karşılaştırıldığında yaklaşık 246.66 MPa'lık (%27.23) bir artış göstermiştir. Yüzde kopmada uzama değerlerinde US-PHBV0.1sBN numunesi US-PHBV ile karşılaştırıldığında %7.89 oranında bir artış gözlenmiştir. Kopma gerilimi değerlerinde ise US-PHBV0.5sBN numunesi US-PHBV ile karşılaştırıldığında % 53.64 oranında artış meydana gelmiştir.

Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin gaz geçirgenlik sonuçlarına göre BN katkısı içermeyen ultrasonikasyon uygulanmış (US-PHBV) ve ultrasonikasyon uygulanmamış (NUS-PHBV) numunelerin gaz geçirgenlik sonuçları arasında fark vardır. Oksijen geçirgenliği ultrasonikasyon uygulanması ile 76.26 kat artmıştır. Bu durum ultrasonikasyon uygulanması ile polimerin bozulmasından kaynaklı olabilir. En yüksek bariyer performansı %0.2'lik (US-PHBV0.2sBN) ve %1'lik (US-PHBV1sBN) BN içeren numunelerde elde edilmiştir. US-PHBV0.2sBN numunesinin N_2, O_2, CO_2 ve CH_4 gazları için geçirgenlik iyileştirme oranları sırasıyla 196, 292, 269 ve 249'dir. Bu sonuçlara göre US-PHBV0.2sBN numunesi, PHBV'nin oksijen bariyer özelliğini 292 kat arttırmıştır. Bu çalışmada ve önceki çalışmada hazırlanan nanokompozitlerin ultrasonikasyon uygulanmış silanlı BN içermeyen PHBV (US-PHBV)'ye göre gaz geçirgenliklerinin yüzde düşüşleri sonuçları ve iyileştirme oranlarının karşılaştırılması Çizelge 6.3'de verilmiştir. Önceki çalışmada elde edilen gaz geçirgenlik sonuçlarının US-PHBV'ye göre % düşüş değerleri ile silanlı numunelerin US-PHBV'ye göre % düşüş değerleri karşılaştırıldığında en yüksek % düşüş değeri önceki çalışmada işlemsiz BN ile üretilen US-PHBV0.2BN numunesinde elde edilmiş ve N_2, O_2, CO_2 ve CH_4 gazları için % düşüş değerleri sırasıyla %99.93, %99.93 %99.76 ve %99.95 olarak hesaplanmıştır [106]. US-PHBV0.2BN numunesi en yüksek iyileşme oranına sahiptir ve N_2, O_2, CO_2 ve CH_4 gazları için iyileşme

oranı 1639, 1466, 427 ve 2374 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre SC-PHBV-0.2BN numunesi, PHBV'nin oksijen bariyer özelliğini 1466 kat arttırmıştır. Yapılan iki çalışmanın sonuçları karşılaştırıldığında yüzey gelişme işleminin uygulanmadığı bor nitrür katkılı nanokompozitler, silan ile yüzey geliştirme işlemi uygulanan bor nitrür katkılı nanokompozitlere göre daha iyi bariyer özelliği gösterdiği gözlenmiştir.

Çizelge 6.3 Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin US-PHBV numunesine göre gaz geçirgenlik (%) yüzde düşüşleri ve iyileştirme oranın karşılaştırılması

Numune	N_2		O_2		CO_2		CH_4	
	% düşüş	Geçirgenlik İyileştirme Oranı	% düşüş	Geçirgenlik İyileştirme Oranı	% düşüş	Geçirgenlik İyileştirme Oranı	% düşüş	Geçirgenlik İyileştirme Oranı
US-PHBV0.05sBN	98.87	89	98.52	68	97.92	48	98.12	53
US-PHBV0.1sBN	99.06	107	99.44	180	98.97	98	99.20	126
US-PHBV0.2sBN	99.48	196	99.65	292	99.62	269	99.59	249
US-PHBV0.5sBN	96.92	33	97.34	38	97.39	38	97.47	40
US-PHBV1sBN	99.77	436	99.68	316	99.63	276	99.64	282
SC-PHBV-0.05BN	93.99	17	92.05	13	92.39	13	91.39	12
SC-PHBV-0.1BN	99.89	925	99.88	891	99.86	760	99.95	2234
SC-PHBV-0.2BN	99.93	1639	99.93	1466	99.76	427	99.95	2374
SC-PHBV-0.5BN	99.37	159	98.83	86	99.25	135	99.15	119
SC-PHBV-1BN	97.15	35	82.28	6	96.64	30	97.14	35
SC-PHBV-3BN	65.29	3	80.13	5	62.44	3	61.18	3

Eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin gaz geçirgenlik analizinde ise oksijen geçirgenliği analizi yapılan tüm numuneler arasında gaz geçirgenliğindeki en yüksek iyileşme gösteren numune %1 oranında PHPP690US-0.03S tozu ile üretilen nanokompozitte (690US-PHBV1pBN) gözlenmiştir. 690US-PHBV1pBN numunesinin katkısız PHBV'ye göre gaz bariyer özelliklerinde %37.09 oranında düşüş gözlenmiştir. Eriyik harmanlama yöntemi ile %0.2'lik nanokompozitlerin hazırlanmasında farklı yüzey geliştirme işlemleri uygulanan bor nitrürler (PHPP60US-2.5S, PHPP195US-0.6S ve PHPP690US-0.03S) kullanılmıştır. Bu %0.2'lik nanokompozitler arasında en düşük OP değeri PHPP690US-0.03S numunesini içeren kompozitte elde edilmiştir. 60US-PHBV0.2pBN, 195US-PHBV0.2pBN ve 690US-PHBV0.2pBN kompozitlerinin katkısız PHBV'ye göre gaz bariyer özelliklerinde sırasıyla %26.91, %29.25 ve %32.24 oranında düşüş elde edilmiştir.

Sonuç olarak çözelti döküm yöntemiyle üretilen %0.2'lik BN içeren (US-PHBV0.2sBN) ve eriyik harmanlama yöntemiyle üretilen %1'lik PHPP690US-0.03S parçacığı içeren (690US-PHBV1pBN) nanokompozitler en yüksek gaz bariyer özelliğine sahip nanokompozitlerdir. İleriye yönelik çalışmalarda her iki yöntem için de üretilen nanokompozitlerin mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla çalışmalar yapılabilir. Çözelti döküm yönteminde polimerin çözünmesi için kloroform yerine çevreye zararı olmayan çözücüler üzerine çalışılabilir. Eriyik harmanlama yöntemi için BN'in daha farklı metodlar denererek eksfoliyasyonu üzerine çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

[1] Pawar, P. A. ve Purwar, A. H., (2013). "Bioderadable Polymers in Food Packaging", American Journal of Engineering Research (AJER), 02(05): 151-164.

[2] Flieger, M., Kantorova, M., Prell, A., Rezanka, T. ve Votruba, J., (2003). "Biodegradable Plastics from Renewable Sources", Folia Microbiol, 48(1): 27-44.

[3] Song, J. H., Murphy, R. J., Narayan, R. ve Davies, G. B., (2009). "Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics", Philosophical Transactions of The Royal Society, 364: 2127-2139.

[4] Satoh, H., Iwamoto, Y., Mino, T. ve Matsuo, T., (1998). "Activated Sludge As a Possible Source of Biodegradable Plastic", Elsevier Science, 38(2): 103-109.

[5] Yu, W., Lan, C. H., Wang, S. J., Fang, P. F. ve Sun, Y. M., (2010). "Influence of zinc oxide nanoparticles on the crystallization behavior of electrospun poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanofibers", Polymer, 51: 2403-2409.

[6] Thostenson, E. T., Li, C. ve Chou, T. W., (2005). "Nanocomposites in Context", Composites Science and Technology, 65: 491-516.

[7] Tharanathan, R. N., (2003). "Biodegradable films and composite coatings: past, present and future", Trends in Food Science and Technology, 14: 71-78.

[8] Adeosun, A. O., Lawal, G. I., Balogun, S. A. ve Akpan, E. I., (2012). "Review of Green Polymer Nanocomposites", Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 11(4), 385-416.

[9] Lee, S. Y., (1995). "Bacterial Polyhydroxyalkanoates", Biotechnology and Bioengineering, 49: 1-14.

[10] Galego, N., Rozsa, C., Sanchez, R., Fung, J., Vazquez, A. ve Tomas, J. S., (2000). "Characterization and application of poly(β- hydroxyalkanoates) family as composite biomaterials", Polymer Testing, 19: 485-492.

[11] Arcoz-Hernandez, M. V., Laycock, B., Donose, B. C., Pratt, S., Halley, P., Al-Luaibi, S., Werker, A. ve Lant, P. A., (2013). "Physicochemical and mechanical properties of mixed culture polyhydroxyalkanoate (PHBV)", European Polymer Journal, 49: 904-913.

[12] Mark H. F., (1972). Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 3. Baskı, A John Wiley and Sons, Inc., New Jersey.

[13] Philip, S., Keshavarz, T. ve Roy, I., (2007). "Polyhydroxyalkanoates: biodegradable polymers with a range of applications", Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 82: 233-247.

[14] Chen, G. Q. (2010). Plastics from Bacteria: Natural Functions and Applications, Springer Heidelberg Dordrecht, New York.

[15] Loo, C. Y. ve Sudesh, K., (2007). "Polyhydroxyalkanoates: Bio-based microbial plastics and their properties", Malaysian Polymer Journal (MPJ), 2(2): 31-57.

[16] Mishra, M., (2015). Encyclopedia of Biomedical Polymers and Polymeric Biomaterials, 11, Taylor and Francis.

[17] Laycock, B., Halley, P., Pratt, S., Werker, A. ve Lant, P., (2014). "The chemomechanical properties of microbial polyhydroxyalkanoates", Progress in Polymer Science, 39: 397-442.

[18] Doi, Y., (1995). "Microvial Synthesis, Physical Properties and Biodegradability of Polyhydroxyalkanoates", Macromol. Symp., 98: 585-599.

[19] Koning, G., (1995). "Physical properties of bacterial poly((R)-3-hydroxyalkanoates)", Can. J. Microbiol., 41: 303-309.

[20] Braunegg, G., Lefebvre, G. ve Genser, K. F., (1998). "Polyhydroxyalkanoates, biopolyesters from renewable resources: Physiological and engineering aspects", Journal of Biotechnology, 65: 127–161.

[21] Tan, G. Y. A., Chen, C. L., Li, L., Wang, L., Razaad, I. M. N., Li, Y., Zhao, L., Mo, Y. ve Wang, J. Y., (2014). "Start a Research on Biopolymer Polyhydroxyalkanoate (PHA): A Review", Polymer, 6: 706-754.

[22] Khanna, S. ve Srivastava, A. K., (2005). "Recent advances in microbial polyhydroxyalkanoates", Process Biochemistry, 40: 607–619.

[23] Visakh, P. M. ve Roy, I., (2015). Polyhydroxyalkanoate (PHA) Based Blends, Composites and Nanocomposites, The Royal Society of Chemistry.

[24] Keshavarz, T. ve Roy, I., (2010). "Polyhydroxyalkanoates: bioplastics with a green agenda", Current Opinion in Microbiology, 13: 321-326.

[25] Anjum, A., Zuber, M., Zia, K. M., Noreen, A., Anjum, M. N. ve Tabasum, S., (2016). "Microbial production of polyhydroxyalkanoates (PHAs) and its copolymers: A review of recent advancements", International Journal of Biological Macromolecules, 89: 161–174.

[26] Sudesh, K., Abe, H. ve Doi, Y., (2000). "Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters", Progress in Polymer Science, 25: 1503-1555.

[27] Poirier, Y., Nawrath, C. ve Somerville, C., (1995). "Production of polyhydroxyalkanoates, a family of biodegradable plastics and elastomers, in bacteria and plants", Biotechnology, 13: 142-150.

[28] Reddy, C. S. K., Ghai, R., Rashmi, Kalia, V. C., (2003). "Polyhydroxyalkanoates: an overview", Bioresource Technology, 87: 137–146.

[29] Bugnicourt , E., Cinelli, P., Lazzeri, A. ve Alvarez, V., (2014). Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging", eXPRESS Polymer Letters, 8(11): 791–808.

[30] İkejima, T., Yagi, K. ve Inoue, Y., (1999). "Thermal properties and crystallization behavior of poly(3-hydroxybutyric acid) in blends with chitin and chitosan", Macromol. Chem. Phys., 200: 413–421.

[31] Plackett, D., (2011). Biopolymers- New Materials for Sustainable Films and Coatings, 1.Baskı, John Wiley and Sons, Ltd..

[32] Chen, G. Q., (2009). "A microbial polyhydroxyalkanoates (PHA) based bio- and materials industry", Chemical Society Reviews, 38: 2434-2446.

[33] Thomas, S., Visakh, P. M. ve Mathew, A. P., (2013). Advances in Natural Polymers Composites and Nanocomposites, 18, Springer Heidelberg New York Dordrecht, London.

[34] Carli, L.N., Crespo, J.S. ve Mauler, R.S., (2011). "PHBV nanocomposites based on organomodified montmorillonite and halloysite: The effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical properties", Composites: Part A, 42: 1601–1608.

[35] Badia, J. D., Kittikorn, T., Strömberg, E., Santonja-Blasco, L., Martínez-Felipe, A., Ribes-Greus, A., Ekb, M. ve Karlsson, S., (2014). "Water absorption and hydrothermal performance of PHBV/sisal biocomposites", Polymer Degradation and Stability, 108: 166-174.

[36] Yang, H. ve Liu, J., (2004). "Thermal analysis of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) irradiated under vacuum", Polymer International, 53: 1677-1681.

[37] Leimann, F. V., Filho, L. C., Sayer, C. ve Araújo, P. H. H., (2013). "Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanoparticles prepared by a miniemulsion/solvent evaporation technique. Effect of PHBV molar mass and concentration", Brazilian Journal of Chemical Engineering, 30(02): 369-377.

[38] Jost, V. ve Langowski, H. C., (2015). "Effect of different plasticisers on the mechanical and barrier properties of extruded cast PHBV films", European Polymer Journal, 68: 302–312.

[39] Crétois, R., Follain, N., Dargent, E., Soulestin, J., Bourbigot, S., Marais, S. ve Lebrun, L., (2014). "Microstructure and barrier properties of PHBV/organoclays bionanocomposites", Journal of Membrane Science, 467: 56–66.

[40] Wang, X., Chen, Z., Chen, X., Pan, J. ve Xu, K., (2009). "Miscibility, Crystallization Kinetics, and Mechanical Properties of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)(PHBV)/Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)(P3/4HB) Blends", Journal of Applied Polymer Science, 117: 838–848.

[41] Ublekov, F., Budurova, D., Staneva, M., Natova, M. ve Penchev, H., (2018). "Self-supporting electrospun PHB and PHBV/organoclay nanocomposite fibrous scaffolds", Materials Letters, 218: 353–356.

[42] Jost, V. ve Miesbauer, O., (2017). “Effect of different biopolymers and polymers on the mechanical and permeation properties of extruded PHBV cast films”, Journal of Applied Polymer Science, 135: 46153.

[43] Ajmala, A. W., Masooda, F. ve Yasin, T., (2018). “Influence of sepiolite on thermal, mechanical and biodegradation properties of poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate nanocomposites”, Applied Clay Science, 156: 11–19.

[44] Akın, O. ve Tihminlioğlu, F., (2018). “Effects of Organo-Modified Clay Addition and Temperature on the Water Vapor Barrier Properties of Polyhydroxy Butyrate Homo and Copolymer Nanocomposite Films for Packaging Applications”, J Polym Environ, 26: 1121–1132.

[45] Braga, N. F., Silva, A. P., Arantes, T. M., Lemes, A. P. ve Cristovan, F. H., (2018). “Physical–chemical properties of nanocomposites based on poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and titanium dioxide nanoparticles”, Material Research Express, 5.

[46] Gouvêa, R. F., Del Aguila, E. M., Paschoalin, V. M. F. ve Andrade, C. T., (2018). “Extruded hybrids based on poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and reduced graphene oxide composite for active food packaging”, Food Packaging and Shelf Life, 16: 77–85.

[47] Iulianelli, G. C. V., David, G. S., Santos, T. N., Sebastião, P. J. O. ve Tavares, M. I. B., (2018). “Influence of TiO2 nanoparticle on the thermal, morphological and molecular characteristics of PHB matrix”, Polymer Testing, 65: 156–162.

[48] Mayorga, J. L. C., Rovira, M. J. F., Mas, L. C., Moragas, G. S. ve Cabello, J. M. L., (2017). “Antimicrobial nanocomposites and electrospun coatings based on poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and copper oxide nanoparticles for active packaging and coating applications”, Journal of Applied Polymer Science, 135: 45673.

[49] Shuai, C., Guo, W., Gao, C., Yang, Y., Wu, P. ve Feng, P., (2018). “An nMgO containing scaffold: Antibacterial activity, degradation properties and cell responses”, International Journal of Bioprinting, 4(1): 120.

[50] Silverman, T., Naffakh, M., Marco, C. ve Ellis, G., (2018). “Effect of WS2 Inorganic Nanotubes on Isothermal Crystallization Behavior and Kinetics of Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)”, Polymers, 10: 166.

[51] Zubir, N. H., Sam, S. T., Zulkepli, N. N. ve Omar, M. F., (2018). “The effect of rice straw particulate loading and polyethylene glycol as plasticizer on the properties of polylactic acid/polyhydroxybutyrate-valerate blends”, Polymer Bulletin, 75: 61-76.

[52] Singh, S., Mohanty, A. K., Sugie, T., Takai, Y. ve Hamada, H., (2008). “Renewable resource based biocomposites from natural fiber and polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) bioplastic”, Composites: Part A, 39: 875–886.

[53] Hou, J., Li, G., Yang, N., Qin, L., Grami, M. E., Zhang, Q., Wanga, N. ve Qu, X., (2014). “Preparation and characterization of surface modified boron nitride

epoxy composites with enhanced thermal conductivity", Royal Society of Chemistry, 4: 44282-44290.

[54] Chung, S. L. ve Lin, J. S., (2016). "Thermal Conductivity of Epoxy Resin Composites Filled with Combustion Synthesized h-BN Particles", Molecules, 21: 670.

[55] Li, T. L. ve Hsu, S. L. C., (2010). "Enhanced Thermal Conductivity of Polyimide Films via a Hybrid of Micro- and Nano-Sized Boron Nitride", The Journal of Physical Chemistry B, 114: 6825-6829.

[56] Wang, Y., Shi, Z. ve Yin, J., (2011). "Boron nitride nanosheets: large-scale exfoliation in methanesulfonic acid and their composites with polybenzimidazole", Journal of Materials Chemistry, 21: 11371-11377.

[57] Lin, Y., Williams, T. V. ve Connell, J. W., (2010). "Soluble, Exfoliated Hexagonal Boron Nitride Nanosheets", The Journal of Physical Chemistry Letters, 1: 277-283.

[58] Wang, J., Ma, F., Liang, W., Wang, R. ve Sun, M., (2017). "Optical, photonic and optoelectronic properties of graphene, h-NB and their hybrid materials", Nanophotonics, 6(5): 943–976.

[59] Sainsbury, T., Satti, A., May, P., Wang, Z., McGovern, I., Gun'ko, Y. K. ve Coleman, J., (2012). "Oxygen Radical Functionalization of Boron Nitride Nanosheets", Journal of The American Chemical Society, 134: 18758-18771.

[60] Ryu, S., Kim, K. ve Kim, J., (2017). "Silane surface modification of boron nitride for high thermal conductivity with polyphenylene sulfide via melt mixing method", Polymers Advanced Technologies.

[61] Lipp, A., Schwetz, K. A. ve Hunold, K., (1989). "Hexagonal Boron Nitride: Fabrication, Properties and Applications", Journal of the European Ceramic Society, 5: 3-9.

[62] Yakın Doğu Üniversitesi, X-Işınları ve Kullanım Alanları, https://neu.edu.tr/wp-content/uploads/2015/11/BMT-211-ders-notu-X-Isinlari.pdf , 11 Mayıs 2018.

[63] Bayar Üniversitesi, X-Işını Spektroskopisi, http://www.bayar.edu.tr/besergil/15_BOLUM_12.pdf , 11 Mayıs 2018.

[64] Chemie Universitat Bayreuth, Polymer Solid State Characterization, http://www.chemie.unibayreuth.de/mci/en/lehre/html/32574/PolymerSolid Statefinal.pdf, 11 Mayıs 2018.

[65] Theophile, T., (2012). Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology, InTech, Rijeka.

[66] Büyüksırıt, T. ve Kuleaşan, H., (2014). "Fourer Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi ve Gıda Analizlerinde Kullanımı", Gıda, 39(4): 235-241.

[67] Humboldt Universitat zu Berlin Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultat Institut für Physik, Investigation of Polymer with Differential Scanning Calorimetry, https://polymerscience.physik.hu-berlin.de/docs/manuals/DSC.pdf, 11 Mayıs 2018.

[68] Mendez-Vilas, A. ve Solano-Martin, A., (2016). Polymer science: research advances, practical applications and educational aspects, 1. Baskı, Formatex Research Center.

[69] Bayar Üniversitesi, Termal Analiz Yöntemleri, http://www.bayar.edu.tr/besergil/23_BOLUM_6.pdf, 11 Mayıs 2018.

[70] T.C. Milli Eğitim Bakanlığı (MEB), (2014). Plastik Teknolojisi Termal Analiz Uygulamaları, Ankara.

[71] Rodriguez, F., Cohen, C., Ober, C. K. ve Archer, L. A., (2015). Principles of Polymer Systems, 6. Baskı, CRC Press Taylor and Francis Group, New York.

[72] Kessler, M. R., (2004). Advanced Topics in Characterization of Composites, Trafford Publishing.

[73] Kong, Y. ve Hay, J. N., (2002). "The measurement of the crystallinity of polymers by DSC", Polymer, 43: 3873-3878.

[74] Hatakeyama, T. ve Quinn, F. X., (1999). Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science, 2. Baskı, John Wiley and Sons, Chichester.

[75] Clark, S., Jung, S. ve Lamsal, B., (2014). Food Processing: Principles and Applications, 2. Baskı, John Wiley and Sons, Ltd.

[76] Siracusa, V., (2012). "Food Packaging Permeability Behaviour: A Report", International Journal of Polymer Science, 2012.

[77] Ege Matal, Dinamik Mekanik Analiz, http://egematal.ege.edu.tr/files/pdf/dma1.pdf , 11 Mayıs 2018.

[78] Menard, K.P., (1999). Dynamic Mechanical Analysis, CRC Press, New York.

[79] Openstax CNX, Dynamic Mechanical Analysis, https://cnx.org/contents/uieDnVBC@23.1:ZaeH6tm_@3/Dynamic-Mechanical-Analysis, 11 Mayıs 2018.

[80] Sawyer, L.C., Grubb, D.T. ve Meyers, G.F., (1996). Polymer Microscopy, 3. Baskı, Springer, New York.

[81] H. C. Starck, H. C. Starck Boron Nitride, https://www.hcstarck.com/hcs-admin/file/8a8181e225548334012554ce05db17e4.de.0/advanced ceramic powder_03_%202017.pdf;jsessionid=3C1A3B3FBEA0A3FA0D34593A3A8C24BC.s1 , 28 Aralık 2017.

[82] Sigma Aldrich, Triethoxy(octyl)silane, https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/440213?lang=en&region=TR, 11 Mayıs 2018.

[83] Saint Gobain, Product Data Sheet, https://www.bn.saint-gobain.com/sites/imdf.bn.com/files/combat-bn-powders-platelets-ds.pdf , 11 Mayıs 2018.

[84] Masselin, I., Chasseray, X., Durand-Bourlier, L., Lainé, J.M., Syzaret, P.Y. ve Lemordant, D., (2001). "Effect of sonication on polymeric membranes", Journal of Membrane Science, 181: 213–220.

[85] Saçak, M., (2013), Polimer Teknolojisi, 4. Baskı, Gazi Kitapevi, Ankara.

[86] Benini, K. C. C. C, Cioffi, M. O. H. ve Voorwald, H. J. C., (2017). "PHBV/cellulose nanofibrils composites obtained by solution casting and electrospinning process", Revista Materia, 22(2): 11837.

[87] Costa Reis, D. C., Oliveira, T. A., Carvalho, L. H., Alves, T. S. ve Barbosa, R., (2016). "Biodegradability of and interaction in the packaging of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)–vermiculite bionanocomposites", Journal of Applied Polymer Science, 134: 44700.

[88] Gaudio, C. D., Ercolani, E., Nanni, F. ve Bianco, A., (2011). "Assessment of poly(ε-caprolactone)/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) blends processed by solvent casting and electrospinning", Materials Science and Engineering A, 528: 1764–1772.

[89] Li, J., Jin, P., Dai, W., Wang, C., Li, R., Wu, T. ve Tang, C., (2017). "Excellent performance for water purification achieved by activated porous boron nitride nanosheets", Materials Chemistry and Physics, 196: 186-193.

[90] Kubota, Y., Watanabe, K., Tsuda, O. ve Taniguchi, T., (2007). "Deep Ultraviolet Light–Emitting Hexagonal Boron Nitride Synthesized at Atmospheric Pressure", Science, 317: 932-934.

[91] Mallakpour, S. ve Barati, A., (2011). "Efficient preparation of hybrid nanocomposite coatings based on poly(vinyl alcohol) and silane coupling agent modified TiO2 nanoparticles", Progress in Organic Coatings, 71: 391-398.

[92] Prapainainar, P., Theampetch, A., Kongkachuichay, P., Laosiripojana, N., Holmes, S. M. ve Prapainainar, C., (2015). "Effect of solution casting temperature on properties of nafion composite membrane with surface modified mordenite for direct methanol fuel cell", Surface and Coatings Technology, 271: 63-73.

[93] Liu, Q. S., Zhu, M.F., Wu, W. H. ve Qin, Z. Y., (2009). "Reducing the formation of six-membered ring ester during thermal degradation of biodegradable PHBV to enhance its thermal stability", Polymer Degradation and Stability, 94: 18–24.

[94] Zembouai, I., Kaci, M., Bruzaud, S., Benhamida, A., Corre, Y. M. ve Grohens, Y., (2013). "A study of morphological, thermal, rheological and barrier properties of Poly(3-hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/polylactide blends prepared by melt mixing", Polymer Testing, 32: 842–851.

[95] Farago, P. V., Raffin, R. P., Pohlmann, A. R., Guterres, S. S. ve Zawadzki, Z. F., (2008). "Physicochemical Characterization of a Hydrophilic Model Drug-Loaded PHBV Microparticles Obtained by the Double Emulsion/Solvent Evaporation Technique", J. Braz. Chem. Soc., 19(7): 1298-1305.

[96] Fei, B., Chen, C., Wu, H., Peng, S., Wang, X. ve Dong, L., (2003). "Quantitative FTIR study of PHBV/bisphenol A blends", European Polymer Journal, 39: 1939–1946.

[97] Yuan, F., Jiao, W., Yang, F., Liu, W., Xu, Z. ve Wang, R., (2017). "Surface modification and magnetic alignment of hexagonal boron nitride nanosheets for highly thermally conductive composites", Royal Society of Chemistry, 7: 43380-43389.

[98] Li, J., Xiao, X., Xu, X., Lin, J., Huang, Y., Xue, Y., Jin, P., Zou, J. ve Tang, C., (2013). "Activated boron nitride as an effective adsorbent for metal ions and organic pollutants", Scientific Reports, 3: 3208.

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

[100] Sánchez-Fernández, A., Peña-Parás, L., Vidaltamayo, R., Cué-Sampedro, R., Mendoza-Martínez, A., Zomosa-Signoret, V. C., Rivas-Estilla, A. M. ve Riojas, P., (2014). "Synthesization, Characterization, and in Vitro Evaluation of Cytotoxicity of Biomaterials Based on Halloysite Nanotubes", Materials, 7: 7770-7780.

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

[102] Sanz-Morala, L. M., Ruedaa, M., Nietob, A., Novak, Z., Knezc, Z. ve Martína, M., (2013). "Gradual hydrophobic surface functionalization of drysilica aerogels by reaction with silane precursorsdissolved in supercritical carbon dioxide", The Journal of Supercritical Fluids, 84: 74-79.

[103] Hassaini, L., Kaci, M., Touati, N., Pillin, I., Kervoelen, A. ve Bruzaud, S., (2017). "Valorization of olive husk flour as a filler for biocomposites based on poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate): Effects of silane treatment", Polymer Testing, 59: 430-440.

[104] Singh, S., Mohanty, A. K., Sugie, T., Takai, Y. ve Hamada, H., (2008). "Renewable resource based biocomposites from natural fiber and polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) bioplastic", Composites: Part A, 39: 875–886.

[105] Ten, E., Turtle, J., Bahr, D., Jiang, L. ve Wolcott, M., (2010). "Thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhiskers composites", Polymer, 51: 2652-2660.

[106] Kızıl, G., (2017). Biyonanokompozitlerin Bariyer Özelliklerine Seramik Parçacıkların Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, T.C. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Gizem ŞIDIM

Doğum Tarihi ve Yeri : 26.05.1992, Balıkesir

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : gzm.sdm@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2018
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2016
Lise	Sayısal	Büyükçemece Recep Güngör Lisesi	2010

YAYINLARI

Proje

1. TÜBİTAK Uluslararası Araştırma Projesi 215M355 Gaz Bariyer Uygulamaları İçin Grafen Benzeri Bor Nitrür (BN)/Biyopolimer Nanobiyokompozitleri, 2016-2018.