T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PHBV BİYOPOLİMER KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

AYBEN ASENA ÇÖL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF. DR. MUALLA ÖNER

İSTANBUL, 2016

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PHBV BİYOPOLİMER KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Ayben Asena ÇÖL tarafından hazırlanan tez çalışması 23.08.2016 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 _____

Yrd. Doç. Dr. Emel AKYOL

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Bu çalışma, TÜBİTAK'ın 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Geleneksel plastiklerin çevreye verdiği zarar, doğaya terk edildiklerinde yarattıkları çevre kirliliği ve toksik madde birikimi nedeniyle, bu sorunlara çözüm getirebilmek adına çalışılan yüksek lisans tezimde bana her konuda destek olan ve ihtiyacım olan tüm bilgileri benimle paylaşan saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Mualla ÖNER'e, ihtiyacım olduğunda verdikleri bilgilerle deneylerime destek olan Uzman Dr. Semra KIRBOĞA OKUMUŞ'a, Arş. Gör. Tuğçe BEKAT'a ve eğitim-öğretim hayatım boyunca bana katkıda bulunan tüm değerli hocalarıma;

Çalışmayı 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı ile destekleyen TÜBİTAK'a;

Çalışmamın bir kısmını Fransa Institut Européen des Membranes'te yapmamı sağlayan ve Fransa'daki tüm sürecimde bana her türlü desteği sağlayan Philippe MIELE'ye, Michael BECHELANY'e, Celiné POCHAT'a ve tüm Institut Européen des Membranes çalışan ve öğrencilerine;

Deneyler aşamasında bana tüm bildiklerini öğreten sevgili laboratuvar arkadaşlarım Melisa İŞSEVER ve Berna İLHAN'a, çalışmalarımın her anında yanımda olup bana her konuda destek veren sevgili laboratuvar can yoldaşım Çağla ÇIBUK'a;

Lisans ve yüksek lisans hayatım boyunca bana her konuda koşulsuz destek veren ve yanımda olan, umudumu kaybettiğim zamanlarda bana umut olan değerli arkadaşım Halil KARLIK'a;

Özellikle kız çocuklarının okuması konusunda ısrarlı olan ve tüm yaşamım boyunca arkamda olduğunu bildiğim canım babam Güray Çetin ÇÖL'e, anneden çok en yakın arkadaşım olup her yaptığımın doğru olduğunu söyleyerek her koşulda maddi manevi yanımda olan, en zor günlerimin destekçisi birtanecik annem Nazmiye ÇÖL'e, çocuğum gibi sevdiğim, kendi gireceği zorlu sınavlarına rağmen benim yanımda olup bana destek veren canım kardeşim Zeynep Ayça ÇÖL'e ve tüm yaşamım boyunca bana bir şeyler katmış ve katmakta olan, destek veren çok sevgili akrabalarım ve yanımda olan canım arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Ağustos, 2016

Ayben Asena ÇÖL

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ viii

KISALTMA LİSTESİ ix

ŞEKİL LİSTESİ xi

ÇİZELGE LİSTESİ xiv

ÖZET xvi

ABSTRACT xviii

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 2
1.3 Hipotez 3

BÖLÜM 2

NANOKOMPOZİTLER 4

2.1 Nanokompozitlerin Avantajları 5
2.2 Nanoteknolojinin Gıda Paketleme Endüstrisinde Kullanımı 6
2.3 Nanokompozit Türleri 7
2.3.1 Polimer nanokompozitler 8

BÖLÜM 3

BİYOBOZUNUR POLİMER 11

3.1 Biyobozunur Plastiklerin Diğer Plastiklere Göre Avantajları 13
3.2 Biyobozunur Plastiklerin Çevreye Etkisi 14
3.3 Geleneksel Plastikten Biyobozunur Polimere Geçiş 15

BÖLÜM 4

POLİHİDROKSİALKANOAT 17

4.1 PHA'ların Tarihçesi 21
4.2 PHA'ların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 21
4.3 PHA'ların Biyobozunurluğu 25
4.4 PHA'ların Kullanım Alanları 26
4.4.1 PHA'ların paketleme endüstrisinde kullanımı 27
4.4.2 PHA'ların tıpta kullanımı 32
4.5 PHA'ların Dezavantajları 32

BÖLÜM 5

BOR NİTRÜR 34

5.1 Bor Nitrür Özellikleri 36
5.2 Bor Nitrür Kullanım Alanları 37

BÖLÜM 6

POLİMER NANOKOMPOZİT HAZIRLAMA 39

6.1 Silan Bağlayıcı Ajan 39
6.2 Ekstrüzyon 42
6.3 Baskılı Kalıplama 44
6.4 Nanokompozitlerin Gaz Difüzyonu 44
6.5 Çekme Testi 46
6.6 Termal Özellikler 49

BÖLÜM 7

DENEYSEL YÖNTEMLER 52

7.1 Kullanılan Malzemeler 52
7.2 Silanizasyon Deneyi 54
7.3 Nanokompozit Hazırlama 56
7.4 PHBV/BN Nanokompozitlerinin Oksijen Geçirgenliğinin Ölçülmesi 58
7.5 PHBV/BN Nanokompozitlerinin Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi 59
7.6 PHBV/BN Nanokompozitlerinin FTIR Analizi 60
7.7 PHBV/BN Nanokompozitlerinin SEM ve EDX Analizi 60
7.8 PHBV/BN Nanokompozitlerinin DSC Analizi 61
7.9 PHBV/BN Nanokompozitlerinin TGA Analizi 61
7.10 PHBV/BN Nanokompozitlerinin XRD Analizi 61

BÖLÜM 8

SONUÇLAR 62

8.1 PHBV/BN Nanokompozitlerinin SEM Sonuçları 63
8.2 PHBV/BN Nanokompozitlerinin Oksijen Geçirgenlik Sonuçları 66
8.3 PHBV/BN Nanokompozitlerinin Mekanik Analiz Sonuçları 72

8.4 PHBV/BN Nanokompozitlerinin XRD Sonuçları 76
8.5 PHBV/ BN Nanokompozitlerinin TGA Sonuçları 89
8.6 PHBV/ BN Nanokompozitlerinin FTIR Sonuçları 95
8.7 PHBV/BN Nanokompozitlerinin DSC Sonuçları 106

BÖLÜM 9

TARTIŞMA ve ÖNERİLER 116

KAYNAKLAR 120

ÖZGEÇMİŞ 129

SİMGE LİSTESİ

$\sigma_ç$	Çekme dayanımı
ΔP	Numune boyunca oksijen kısmi basınç farkı
A_o	İlk alan
ε	Birim uzama
E	Young modulü
Lo	İlk boy
Xc	Kristalinite
ΔL	Boy farkı
σ	Gerilme

KISALTMA LİSTESİ

AB	Avrupa Birliği
AlN	Alüminyum nitrür
BN	Bor nitrür
BNNSs	BN nanosheets
BNNTS	BN nanotubes
CAB	Selüloz asetat bütirat
cBN	Kübik bor nitrür
CMNC	Seramik matriksli kompozitler
EPA	The Environmental Protection Agency
hBN	Hegzagonal bor nitrür
HV	Hidroksi valerat
ICI	Imperial Kimya Enstitüsü
LDPE	Düşük yoğunluklu polietilen
MMNC	Metal matriksli kompozitler
OMMT	Organofilik montmorillonit
OP	Oksijen geçirgenlik
OTR	Oksijen transfer hızı
P(3HB)	Metil poli (-3-hidroksi bütirat)
P(3HB-ko-4HB)	Poli(3-hidroksibütirat-ko-4-hidroksibütirat)
P(3HC)	Propil poli (-3-hidroksi kapraoat)
P(3HD)	Heptil poli (-3-hidroksi deanoat)
P(3HH)	Butil poli (-3-hidroksi heptanoat)
P(3HHx-ko-3HO)	Poli(3-hidroksihegzanoat-ko-3-hidroksioktanoat)
P(3HN)	Hekzill poli (-3-hidroksi nonanoat)
P(3HO)	Pentil poli (-3-hidroksi octanoat)
P(3HP)	Hidrojen poli (-3-hidroksi propionoat)
P(3HUD)	Octal poli(-3-hidroksi undekanoat)
P(3HV)	Etil poli (-3-hidroksi valerat)
P(4HB)	Hidroksi poli (-4-hidroksibütirat)
P(5HV)	Hidroksi poli (-5-hidroksivalerat)
P3HB	Poly(3-hidroksibütirat)
PA	Poliamid
PBAT	Aromatik kopoliester

PBSA	Poli-(bitülen süksinat-ko-adipat)
PCL	Polikaprolakton
PE	Polietilen
PEA	Poliesteramid
PET	Polietilenterafitalat
PHA	Polihidroksialkanoat
PHB	Poli-β-hidroksibütirat
PHBV	Polihidroksi bütirat-co-β-hidroksi valerat
PI	Polimid
PMNC	Polimer matriksli kompozitler
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PTA	Politriazol
PVC	Polivinilklorür
sBN	Silanlı bor nitrür
Tg	Camsı geçiş sıcaklığı
Tm	Erime sıcaklığı
TTI	Zaman sıcaklık göstergesi
wBN	Vürtzit bor nitrür
ZnO	Çinko oksit

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 Yıllara bağlı olarak yapılan nanokompozitler ile ilgili yayınlar 4
Şekil 2. 2 Katmanlı silikat gibi nanodolgu malzemesi kullanınca, nanodolgu malzemesinin matriks içinde ne kadar iyi dağıldığına bağlı olarak görülen farklı morfolojiler 10
Şekil 3. 1 Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması 13
Şekil 3. 2 Biyobozunur polimerler geri dönüşüm süreci 14
Şekil 3. 3 Biyobozunur polimerler doğal biyolojik süreçler tarafından geri dönüşüm süreci 15
Şekil 4. 1 PHA'ların genel yapısı 18
Şekil 4. 2 Polihidroksialkanoatların genel yapısı a) PH3B b) PHV c) PHBV 19
Şekil 4. 3 PHA modifikasyon metodları 20
Şekil 4. 4 Bakteriyel poliesterlerin kimyasal yapılarına göre genel sınıflandırılması ... 21
Şekil 4. 5 PHA'lar için karbon döngüsü 26
Şekil 4. 6 Tipik çok tabakalı yapıya sahip polimer/kil nanokompozitlerinin gıda paketleme uygulamaları 29
Şekil 4. 7 Paketleme malzemesinin sahip olması gereken özellikler 30
Şekil 4. 8 PHA'nın diğer polimerlerle karşılaştırılması 30
Şekil 5. 1 Hegzagonal bor nitrürün yapısı 35
Şekil 5. 2 a) Grafit b) Bor nitrür 36
Şekil 6. 1 Silan bağlayıcıların kimyasal yapısı 39
Şekil 6. 2 Silanlama prosesinin şematik gösterimi 41
Şekil 6. 3 Ekstrüderin şematik gösterimi 42
Şekil 6. 4 Ekstrüder vidası 43
Şekil 6. 5 Henry ve Fick's kanunu 44
Şekil 6. 6 Gaz moleküllerinin difüzyon yolu değişimi 45
Şekil 6. 7 Çekme testi cihazı 46
Şekil 6. 8 Polimerik malzemeler için gerilim–uzama (%) eğrisinin genel gösterimi 48
Şekil 6. 9 Uygulanan gerilim boyunca papyondaki değişim 48
Şekil 6. 10 Farklı polimer tiplerine ait gerilim-gerinim grafiği 49
Şekil 6. 11 Kristalin ve amorf bölgelere sahip polimerin (yarı kristalin polimer) şematik gösterimi 50
Şekil 6. 12 Değişen spesifik hacme göre Tm ve Tg grafiği 50
Şekil 7. 1 BN SEM görüntüleri (BORTEK) 53
Şekil 7. 2 a)Ultrasonik prob b)Santrifüj cihazı 55

Şekil 7. 3 Ekstrüderden çıkan kompozit 57
Şekil 7. 4 Çift vidalı ekstrüder 57
Şekil 7. 5 Sıcak-soğuk izostatik pres 58
Şekil 7. 6 Oksijen geçirgenliği analiz cihazı çalışma prensibi 58
Şekil 7. 7 Oksijen geçirgenliği ölçülmek için hazırlanan numune 59
Şekil 7. 8 Oksijen geçirgenliği analiz cihazı 59
Şekil 7. 9 Çekme testi analiz cihazı 60
Şekil 7. 10 FTIR cihazı 60
Şekil 8. 1 BORTEK'ten alınan BN'nin SEM görüntüleri 63
Şekil 8. 2 BORTEK'ten alınan BN'nin histogram grafiği 63
Şekil 8. 3 BORTEK'ten alınan 6 dk ultrasonik uygulanmış BN'nin SEM görüntüleri 64
Şekil 8. 4 BORTEK'ten alınan 6 dakika ultrasonikli BN'nin histogram grafiği 64
Şekil 8. 5 EDX element analizi sonuçları 65
Şekil 8. 6 SEM analizi sonuçları 66
Şekil 8. 7 PHBV'nin zamana karşı OTR değerleri 67
Şekil 8. 8 PHBV'nin oksijen analiz cihazından alınan grafiği 67
Şekil 8. 9 Silansız kompozitlerin OP grafiği 69
Şekil 8. 10 PHBV ve PHBV/3BN'nin aktivasyon enerjisi grafiği 71
Şekil 8. 11 PHBV ve PHBV'nin sıcaklığa karşı OP değerleri 71
Şekil 8. 12 Silansız ve silanlı kompozitlerin çekme gerilimleri 73
Şekil 8. 13 Silansız kompozitlerin Young Modülleri 73
Şekil 8. 14 Silansız kompozitlerin çekme gerilimleri ve kopmada uzamaları (%) 74
Şekil 8. 15 Silanlı kompozitlerin çekme gerilimleri ve kopmada uzamaları (%) 75
Şekil 8. 16 BN'nin XRD grafiği 77
Şekil 8. 17 PHBV'nin XRD grafiği 78
Şekil 8. 18 a) Silansız b) Silanlı kompozitlerin XRD sonuçları 79
Şekil 8. 19 PHBV'ye ait (020), (110), (021) ve (121) PHBV piklerinin silansız kompozitlerde grafiği 80
Şekil 8. 20 PHBV'ye ait olan (020), (110), (021) ve (121) piklerinin silanlı kompozitlerde karşılaştırmalı grafiği 80
Şekil 8. 21 PHBV/3BN ve PHBV/3sBN'nin karşılaştırmalı grafiği 81
Şekil 8. 22 PHBV ile PHBV/3BN nin grafiği 81
Şekil 8. 23 Silansız kompozitlerin BN'ye ait 41,7 (100) piki 82
Şekil 8. 24 Silansız kompozitlerin ana pikleri 83
Şekil 8. 25 Silansız kompozitlerin relatif şiddet (%) değerleri 83
Şekil 8. 26 Silansız kompozitlerin relatif şiddet (%) değerleri 84
Şekil 8. 27 Silanlı kompozitlerin relatif şiddet (%) değerleri 84
Şekil 8. 28 Kompozitlerin PHBV'ye ait olan olan 13,442 (020); 16,889 (110); 19,872 (101); 22,082 (111); 25,469 (121) pikleri için relatif şiddet değerleri..... 85
Şekil 8. 29 Kompozitlerin BN'ye ait olan (002) piki için relatif şiddet değerleri 86
Şekil 8. 30 Silansız kompozitlerin T_i grafiği 91
Şekil 8. 31 Silansız kompozitlerin T_{10} grafiği 91
Şekil 8. 32 Silansız kompozitlerin T_{50} grafiği 92
Şekil 8. 33 Silansız kompozitlerin T_{max} grafiği 92
Şekil 8. 34 Silanlı kompozitlerin T_i grafiği 92
Şekil 8. 35 Silanlı kompozitlerin T_{10} grafiği 93

Şekil 8. 36 Silanlı kompozitlerin T_{50} grafiği 93
Şekil 8. 37 Silanlı kompozitlerin T_{max} grafiği 93
Şekil 8. 38 Silansız numunelerin TGA analizine ait grafikler 94
Şekil 8. 39 Silanlı numunelerin TGA analizine ait grafikler 94
Şekil 8. 40 Çalışmada görülen PHBV pikleri 96
Şekil 8. 41 Çalışmada görülen BN pikleri 97
Şekil 8. 42 Silansız numunelerin FTIR grafikleri 100
Şekil 8. 43 Silanlı numunelerin FTIR grafikleri 100
Şekil 8. 44 Silansız numunelerin karşılaştırmalı grafiği 101
Şekil 8. 45 Silanlı numunelerin karşılaştırmalı grafiği 101
Şekil 8. 46 PHBV-PHBV/3BN numunelerinin karşılaştırmalı grafiği 102
Şekil 8. 47 Silansız BN kullanılarak hazırlanan kompozitlerde PHBV'ye ait 1721 cm^{-1} pikinin değişimi 103
Şekil 8. 48 Silanlı BN kullanılarak hazırlanan kompozitlerde PHBV'ye ait 1721 cm^{-1} pikinin değişimi 103
Şekil 8. 49 Silansız amorf bölge grafiği 104
Şekil 8. 50 Silansız amorf bölge grafiği 105
Şekil 8. 51 Silansız kompozitlerin 1000-1500 cm^{-1} arası FTIR sonuçları 106
Şekil 8. 52 Silansız kompozitlerin 1. ısıtma grafikleri 106
Şekil 8. 53 Silanlı kompozitlerin 1. ısıtma grafikleri 108
Şekil 8. 54 Silansız kompozitlerin 1. soğutma grafikleri 109
Şekil 8. 55 Silanlı kompozitlerin 1. soğutma grafikleri 109
Şekil 8. 56 Silansız kompozitlerin 2. ısıtma grafikleri 110
Şekil 8. 57 Silanlı kompozitlerin 2. ısıtma grafikleri 110
Şekil 8. 58 Silansız ve silanlı numunelerin kristalinite grafikleri 111
Şekil 8. 59 Silansız numunelerin kristalinite (%) ve OP (oksijen geçirgenliği) değerleri arasındaki ilişki 115

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Nanoteknolojideki gelişmelerin 4 aşaması 5
Çizelge 2.2 Seramik, metal ve polimer matriksli nanokompozitler avantajları ve dazavantajları 8
Çizelge 4.1 PHA'ların bazı türleri, kısaltmaları ve yapıları 19
Çizelge 4.2 PHA ve kopolimerlerinin bazı özellikleri 23
Çizelge 4.3 PHBV'nin fiziksel özelliklerinin diğer kopolimerleri ile PP ve LDPE ile karşılaştırılması 24
Çizelge 4.4 PHBV'nin fiziksel özelliklerinin diğer biyobozunur polimerlerle karşılaştırılması 24
Çizelge 4.5 PHB'nin çözündüğü çözücüler 25
Çizelge 4.6 Örnekleriyle birlikte paket türleri 28
Çizelge 4.7 Paketlemede veya diğer ürünlerde PHA bazlı termoplastik reçineleri kullanan ticari şirketler 31
Çizelge 7.1 PHBV'nin özellikleri 52
Çizelge 7.2 Hegzagonal bor nitrür özellikleri 53
Çizelge 7.3 Institut Europeen Des Membranes'tan temin edilen BN 54
Çizelge 7.4 Kompozit türleri 56
Çizelge 8.1 Nanokompozitlerin kodlamaları ve açıklamaları 62
Çizelge 8.2 BN ve 6 dk ultrasonik uygulanmış BN'nin ortalama en, boy ve kalınlık değerleri 65
Çizelge 8.3 EDX element analizi sonuçları 65
Çizelge 8.4 PHBV/BN nanokompozitlerinin değerleri 68
Çizelge 8.5 Silansız kompozitlerin mekanik analiz sonuçları 72
Çizelge 8.6 Silanlı kompozitlerin mekanik analiz sonuçları 72
Çizelge 8.7 BN'nin XRD sonuçları 77
Çizelge 8.8 PHBV'nin XRD sonuçları 78
Çizelge 8.9 PHBV/3BN'nin XRD sonuçları 79
Çizelge 8.10 Kompozitlerin BN'ye ait olan (002) ve (100) pikleri için relatif şiddet değerleri 85
Çizelge 8.11 Kompozitlerin BN'ye ait (002) ve (100) pikleri relatif şiddetleri oranı 86
Çizelge 8.12 Silansız ve silanlı kompozitlerin PHBV'ye ait olan 13,44 (020) piki için d ve FWHM değerleri 87
Çizelge 8.13 Silansız ve silanlı kompozitlerin PHBV'ye ait olan 16,89 (110) piki için d ve FWHM değerleri 87

Çizelge 8.14 Silansız kompozitlerin PHBV'ye ait (020), (110), (021) ve (111) pikleri için Scherrer eşitliğinden hesaplanan ortalama kristal boyutları 88
Çizelge 8.15 Silanlı kompozitlerin PHBV'ye ait (020), (110), (021) ve (111) pikleri için Scherrer eşitliğinden hesaplanan ortalama kristal boyutları 88
Çizelge 8.16 Silansız ve silanlı kompozitlerin BN'ye ait (002) piki için Scherrer eşitliğinden ortalama kristal boyutları 89
Çizelge 8.17 Silansız kompozitlerin PHBV pikleri için alan oranları 89
Çizelge 8.18 Silanlı kompozitlerin PHBV pikleri için alan oranları 89
Çizelge 8.19 Silansız kompozitlerin TGA analizine ait değerler 90
Çizelge 8.20 Silanlı kompozitlerin TGA analizine ait değerler 90
Çizelge 8.21 Literatürde olan ve çalışmada görülen PHBV pikleri 96
Çizelge 8.22 Literatürde olan ve çalışmada görülen BN pikleri 96
Çizelge 8.23 Silansız kompozitlerin literatürde olan ve çalışmada görülen PHBV ve BN pikleri 98
Çizelge 8.24 Silanlı kompozitlerin literatürde olan ve çalışmada görülen PHBV ve BN pikleri 99
Çizelge 8.25 Silansız kompozitlerin DSC değerleri 113
Çizelge 8.26 Silanlı kompozitlerin DSC değerleri 114

ÖZET

PHBV BİYOPOLİMER KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Ayben Asena ÇÖL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mualla ÖNER

Yenilenebilir kaynaklı polimerler, geleneksel plastiklerin çevreye verdiği zarar ve fosil yakıt tabanlı ürünler ile ilgili artan maliyetler nedeniyle son yıllarda geleneksel fosil yakıt bazlı polimerler yerine alternatif haline gelmiştir. Ayrıca petrolden elde edilen sentetik polimerler, plastik atık olarak doğaya terk edildiklerinde, toprakta uzun süre parçalanamadığından çevre kirliliğine ve toksik madde birikimine neden olmaktadırlar. Biyobazlı polimerler yenilenebilir hammeddelerden üretilen polimerlerdir. Biyopolimerler, kaynak malzemelerin yenilenebilir olması, polimerlerin biyobozunurluğu ve belirli koşullar altında indirgeme özelliğinden dolayı daha ilgi çekici hale gelmiştir. Biyopolimerler ve seramik bazlı inorganik nanopartiküllerden üretilen kompozitler, gelişmiş özellikleri ve işleme karakteristikleri nedeniyle birçok alanda önemli potansiyele sahiptirler. Bu bakımdan hegzagonal bor nitrür (h-BN) grafit benzeri olup yüksek termal stabilite, düşük dielektrik sabiti, yüksek mekaniksel dayanım, yüksek sertlik ve yüksek oksidasyon veya korozyon dayanımı gibi özelliklere sahiptir. Bu çalışmada, temel araştırma farklı BN takviyesinin PHBV kompozitlerinin oksijen bariyer, mekanik ve termal özelliklerinin üzerindeki etkisini anlamak amacıyla polihidroksibütirat-ko-hidroksi valerat (PHBV)/bor nitrür (BN) nanobiyokompozitlerinin üretimine odaklanmıştır. PHBV biyopolimeri, polihidroksialkanoat (PHA) grubuna ait biyobozunur özellikte bir termoplastik poliester çeşididir ve biyoparçalanabilir, yenilenebilir, biyouyumlu, toksik olmayan ve doğayla dost termoplastik polimerdir. PHBV, gıda ve kozmetik alanındaki paketleme maddeleri, tarım ve biyomedikal ürünler gibi çok fazla alanda uygulama alanına sahiptir. Kompozit hazırlamada, bor nitrür (BN)

yenilenebilir, biyobazlı poli (3-hidroksibütirat-*ko*-3-hidroksivalerat) (PHBV) içinde çift vidalı ekstrüder kullanarak eriyik çekme yöntemiyle dağıtılmış ve elde edilen kuru pelletlere ince plakalar arasında şekil verilmiştir. Elde edilen kompozitler XRD, FTIR DSC, TGA ve SEM analizleriyle karakterize edilmiştir. Oksijen geçirgenlik değerleri geçirgenlik analiziyle ölçülmüştür. BN, biyonanokompozitlerin özelliklerinin geliştirilmesine katkı sağlamıştır.

Anahtar Kelimeler: Biyopolimer, biyopolimer nanokompozit, PHBV, BN, oksijen geçirgenlik

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PHBV BIOPOLYMER COMPOSITES

Ayben Asena ÇÖL

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Mualla ÖNER

Renewable resource polymers have become an increasingly popular alternative to conventional fossil fuel based polymers in recent years due to ongoing concerns about the disposal of conventional plastics and the increasing costs associated with fossil fuel-based products. Synthetic polymers that are produced from petroleum cannot degraded so they are one of the reason of environmental pollution and increasing of toxic materials. Bio-based polymers are defined as polymers that are produced from renewable raw materials. These materials are attractive in part due to the renewable nature of the source material, the biocompatibility of the polymers, and the potential to degrade under certain conditions. Composites made from biopolymers and ceramic-based inorganic nanoparticles have significant potential in many areas due to their enhanced properties and processing characteristics. In that respect hexagonal boron nitride (h-BN) is an analog of graphite, has many specific novel properties such as high thermal stability, low dielectric consant, high mechanical resistance, high toughness and high oxidation or corrosion resistance. In this study, our main research has focused on the fabrication of polyhydroxybutyrat-co-hydroxy valerate (PHBV)/boron nitride (BN) nanobiocomposite to understand the effect of different BN reinforcements on the oxygen barrier, mechanical and thermal properties of PHBV composites. PHBV is one of the member of polyhydroxyalkanoate family and also it is a thermoplastic polymer which is biodegradable, biocompatible, renewable,

non-toxic and eco-friendly. PHBV has so many application such as food and cosmetic packing, agriculture, biomedical products. During preparation of composites, boron nitride (BN) has been dispersed into renewable biobased poly (3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalerate), PHBV, by melt-extrusion using twin screw extruders and the resulting dried pellets were shaped into thin sheets. The resulting composites was characterized by XRD, FTIR DSC, TGA and SEM analysis. Oxygen transmission values was measured by using permeation analyser. BN has been shown to contribute to an enhancement of properties of bionanocomposites.

Keywords: Biopolymer, biopolymer nanocomposites, PHBV, BN, oxygen permeability

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Günlük hayatta sıklıkla kullanılan plastik malzemeler, pekçok dezavantaja sahip olmalarına rağmen; kolay şekil almaları, elastikiyetleri, nakliyede kolaylıkları ve düşük fiyatları gibi nedenlerden dolayı tercih edilirler. Fakat plastiğin birkaç kez kullanılıp atılmasından dolayı şimdiden çevre kirliliği açısından büyük bir problem haline gelmiştir. Her yıl birkaç yüz bin ton plastik denize bırakılır ve dünyada biriken yıllık plastik miktarı ise 25 milyon ton civarındadır. Bu nedenle, son yıllarda plastikler, çevresel sorunların kaynağı olarak karşımıza çıkmaktadırlar [1].

Plastik üretiminde en büyük oranı kaplayan endüstri paketleme endüstrisidir. Satın aldığımız yiyecek ve içecek paketleri başta olmak üzere pekçok ürün paketi plastiktir. Plastik paketlerin tercih edilme sebepleri, ürünler için mükemmel bir koruyucu olmaları ve maliyetlerinin düşük olmasıdır. Ancak geleneksel plastikler yağ, kömür ve doğalgaz gibi geri dönüşümü olmayan kaynaklardan üretilirler [2].

Petrol bazlı geleneksel polimerler, plastik atık olarak doğaya atıldıklarında, toprakta parçalanamadığından çevre kirliliğine neden olmaktadırlar. Bu nedenle, biyobozunur polimerlerin üretimi önem kazanmış ve petrol bazlı polimerlerin yerini almalarına yönelik çalışmalar artmıştır [1].

1970'li yıllardaki petrol krizinden sonra petrol fiyatlarının artmasına da bağlı olarak, petrol kökenli polimerlere alternatifler aranmış ve 1976 yılında, İngiltere'deki Imperial Kimya Endüstrisi (ICI), bakteriyel fermentasyonla üretilen poli-beta-hidroksibütiratla (PHB) ilgili araştırmalara başlamıştır [3].

Polihidroksialkanoatlar, bulk termoplastiklerin yerine geçebilecek büyük potansiyele sahip doğal, biyobozunur poliesterlerdir. Biyozonur plastiklere olan ilgi yıllar geçtikçe artmıştır ve bu artış birçok faktöre bağlıdır. 1980'lerin sonunda ABD'deki plastik endüstrisi, plastik atıkların artması, paketleme malzemeleri ve plastiklerin geridönüşümü ile ilgili bir kanunla karşılaşmıştır [4].

1.2 Tezin Amacı

Dünyada yıllık plastik üretimi 2015 yılı itibariyle 300 milyon tonu aşmış olup bu da trilyon dolarlık küresel ekonomi getirisi demektir. Petrol kaynakları yaygın olarak ekonomik ve çevresel sürdürülebilirlik açısından endişeye yol açan polimerleri üretmek için kullanılır. Petrol kaynakları üzerinde aşırı bağımlılık, biyolojik kaynaklar ya da yenilenebilir kaynakları kullanarak geliştirilen biyoplastik üretimi ile kontrol altına alınabilir. Biyoplastikler, biyolojik kaynaklar ve fosil kaynaklar ya da her ikisinin kombinasyonları ile elde edilen termoplastiklerdir. Şu anda, biyoplastik pazarı başlangıç aşamasında olup yıllık % 30'luk büyüme hızıyla plastik pazarını yakın gelecekte yakalayacağı düşünülmektedir [5].

Polietilen ve polipropilen gibi geleneksel plastikler kullanıldıktan sonra yıllarca bozunmadan kalırlar. Bu plastikler kısa süre için kullanılıp sonra atılmaya dayalı uygulamalar için kullanılmaktadır. Aynı zamanda plastikler, gıdalar ve diğer biyolojik maddeler tarafından kirletildiği için fiziksel geri dönüşüm için uygun değildir ve tercih edilmez. Buna karşın biyobozunur polimerler biyoaktif ortamda bakteri, mantar ve algler gibi mikroorganizmaların enzimatik aktiviteleriyle bozunurlar. Bu polimerlerin polimer zincirleri, kimyasal hidroliz gibi enzimatik olmayan proseslerle kırılabilir. Biyobozunur biyopolimerler CO_2, CH_4, su, biyokütle, hümik madde ve diğer doğal maddelere dönüşür [6].

Bu çalışmada biyopolimer olarak PHBV ve nano boyutta dolgu maddesi olarak bor nitür kullanılarak biyopolimer nanokompozitleri hazırlanmıştır. PHBV ve BN malzemeleri ticari olarak temin edilmiştir. Aynı zamanda polimer ile dolgu maddesinin etkileşimini arttırmak amacıyla yine ticari olarak temin edilen sıvı formda 3-(trimetoksisilil) propil metakrilat silan bağlayıcı ajanı kullanılmıştır.

Bu çalışmada eklenen BN ile PHBV/BN biyopolimer nanokompozitlerinin boş polimerin oksijen bariyer ve mekanik özelliklerini iyileştirmesi amaçlanmıştır. BN'ye uygulanan ön işlemlerin ve eklenen BN yüzdesinin, nanokompozitin özelliklerini optimum düzeyde geliştirmesi hedeflenmiştir.

1.3 Hipotez

PHBV/BN biyopolimer nanokompozitleri literatürde belirtildiği gibi farklı yüzdelerde BN ile çift vidalı ekstrüderde uygun koşullarda hazırlanıp kesilmiş daha sonra sıcak soğuk pres makinesi ile levha haline getirilmiştir. Levha halindeki polimer nanokompozit farklı karakterizasyon işlemleri için kesilmiştir. PHBV ve PHBV/BN nanokompozitlerinin oksijen geçirgenlik ve mekanik özellikleri incelenmiş aynı zamanda FTIR, XRD, DSC, TGA ve SEM analizleri yapılmıştır. Yapılan biyopolimer nanokompozitlerin amacı ambalaj malzemesi olarak kullanılmak amacıyla en iyi özelliklere sahip olan nanokompozitin hazırlanmasıdır.

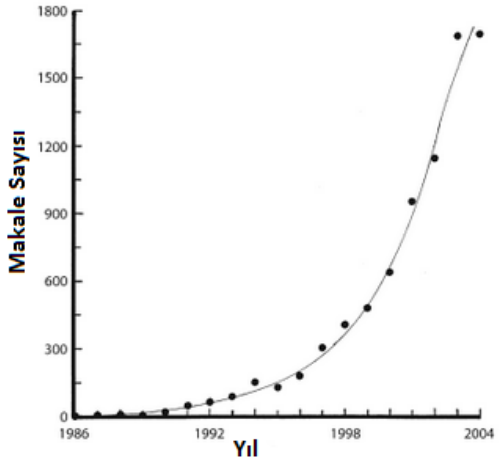
Nanoboyuttaki dolgu maddelerinin genel sorunu olan aglomerasyonu kırmak amacıyla polimerle karıştırılmadan önce BN'ye çözelti içinde ultrasonik uygulanmıştır. SEM sonuçlarına bakıldığında da küçülen tanecik boyutu ve SEM görüntüleri aglomerasyonun az da olsa kırıldığının kanıtıdır. Oksijen geçirgenlik sonuçlarına bakıldığında eklenen %3'lük ultrasonik uygulanmış PHBV/3BN biyopolimer nanokompozitinin de SEM analiz sonuçlarıyla tutarlı olarak oksijen geçirgenliği en iyi düşüren nanokompozit olduğu belirlenmiştir. Oksijen geçirgenlik sonuçlarından da eklenen BN'nin polimerin bariyer özelliğini olumlu yönde etkilediği söylenebilir.

Mekanik analiz sonuçlarında da PHBV/3BN nanokompozitinin mekanik özelliklerini boş polimere göre geliştirdiği gözlenmiştir. Böylece ambalaj malzemesi olarak kullanılmak amacıyla geliştirilen nanokompozitlerden bariyer özellikleri ve mekanik özellikleri açısından en uygun koşullardaki biyopolimer nanokompozitin PHBV/3BN olduğu belirlenmiştir.

BÖLÜM 2

NANOKOMPOZİTLER

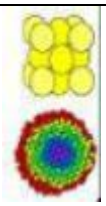
Nanoteknoloji alanı, günümüz araştırma geliştirmelerinde tüm temel teknik disiplinleri kapsayan en popüler alanlardan biridir [7]. Kompozitler iki ya da daha fazla farklı malzemenin iyi özelliklerinin bileştirilmesi amacıyla bir kuvvet harcayarak karıştırılmasıyla oluşan malzemelerdir. Nanokompozitler de bileşenlerinden en az birinin boyutu nm olan kompozitlerdir. Nanokompozit terimi ilk olarak 1986 yılında ortaya atılmış ve o yıldan beri nanokompozitler ile ilgili yapılan çalışmalar yıllar geçtikçe artmıştır. Google Scholar^{TM}'ye göre 1986 yılında 2 makale olmakla birlikte bu sayı 2004 yılında 1690'a çıkmıştır. Nanokompozit bilimi, malzeme, metal, plastik, seramik, biyomalzeme, elektronik malzeme ve çok daha fazla alanla ilişkilidir. Yıllara bağlı olarak yapılan nanokompozitler ile ilgili yayınlar Şekil 2.1'de verilmiştir [8].



Şekil 2.1 Yıllara bağlı olarak yapılan nanokompozitler ile ilgili yayınlar [8]

Nanoteknolojideki gelişmelerin 4 aşaması Çizelge 2.1'de verilmiştir [9].

Çizelge 2.1 Nanoteknolojideki gelişmelerin 4 aşaması [9]

	**1.Pasif Nanoyapılar ~2000** **a.**Dağılmış ve ilişkili nanoyapılar **b.**Nanoyapılarla ve takviyeli kompozitleri kapsayan ürünler	**ÖR:** Aeresoller, kolloidler **ÖR:** Kaplamalar, metal seramik polimer nanopartiküller
	**2.Aktif Nanoyapılar ~2005** **a.**Biyo-aktif, sağlık etkisi **b.**Fiziko-kimyasal uyarıcı, uyarlanabilir yapılar	**ÖR:** Hedeflenen cihazlar, biyocihazlar **ÖR:** 3D transistörler, güçlendiriciler
	**3.Nanosistem Sistemleri ~2010**	**ÖR:** Kılavuzlu montaj, 3D ağ oluşturma ve yeni basamaklı yapılar, robotlar
	**4.Moleküler Nanosistemler ~2015-2020**	**ÖR:** Atomik olarak dizayn edilmiş moleküler cihazlar, yeni geliştirilen fonksiyonlar

2.1 Nanokompozitlerin Avantajları

Polimerlere nanodolgu maddesi eklenmesiyle oluşturulan nanokompozitlerin mekanik özellikleri, boyutsal kararlılıkta ve çözücü veya gaz dayanımında polimere göre önemli gelişmeler gösterir. Nanoboyutlu parçacıklar nedeniyle, bu nanokompozitler biyobozunma, gıdanın görünümü, koku ve tat gibi gelişmiş duyusal (organoleptic) özellikleri, ambalaj hacmini, kütlesini ve atığını düşürme, uzun raf ömrü, fındık gibi küçük parçacıkların ayrı ayrı paketlenmesi, antimikrobiyal ve antioksidanlar için taşıyıcı foksiyon sağlama, aktif içeriklerin kontrollü salınımı, yenilenebilir kaynaklar gibi birçok avantaja sahiptirler. Ek olarak nanokompozitler, düşük yoğunluk, geçirgenlik, iyi akış, daha iyi yüzey özellikleri ve geridönüşebilirliği gibi avantajlara da sahiptirler [10].

Nanodolgu parçacıklarının en az bir boyutu nanometre aralığındadır. Bu parçacıkların uniform dağılımı bileşenler arasında ultra geniş arayüzey alanına neden olur. Çok geniş

organik/inorganik ara yüzey nanokompozit malzemenin moleküler hareketliliği, gevşeme davranışını, termal ve mekanik özelliklerini değiştirir [11].

Nanokompozitler pekçok avantaja sahiptir ve bunlardan bazıları aşağıda verilmiştir [12].

-Yüksek mukavemet: Kompozitler malzemelerin mukavemet değeri yüksek malzemeler arasında en önemlilerden biridir.

-Hafiflik: Kompozit malzemelerin birim alandaki ağırlığına bakılırsa dolgu maddesiz plastiklere ve metallere göre dayanıklılığı yüksektir.

-Tasarım esnekliği: Kompozit malzemeler çok fazla kullanım amacı için tasarlanabilir.

-Korozyon dayanımı: Kompozit malzemeler antikoroziftirler.

-Kalıplama kolaylığı: Kompozit malzemeler tek parçada kalıplanma imkanına sahiptirler.

-Yüzey uygulamaları: Kompozit malzemelere istenilen renkte pigment eklenerek kendinden renkli olarak üretilebilirler.

-Şeffaflık özelliği: Kompozit malzemeler ışığı tam geçirebilir ve böylece sera, vb. alanlarda kullanılabilir.

-Yanmazlık özelliği: Kompozit malzemelerin aleve karşı dayanıklı olması isteniyorsa alev dayanımlı poliesterler kullanılmalıdır.

-Tamir edilebilirlik özelliği: Tamir izleri, onarım işleminin bir kalıp üzerinde yapılmasıyla görülmez hale gelebilir.

-Kompozitler kesilip delinebilir: Kompozit malzemeler tahta gibi kolaylıkla kesilir, delinir, zımparalanır [12].

2.2 Nanoteknolojinin Gıda Paketleme Endüstrisinde Kullanımı

Nanoteknolojinin gıda paketleme endüstrisindeki potansiyel uygulama alanları aşağıda sıralanmıştır [13].

- Gelişmiş paketleme özellikleri: Mekanik, termal, bariyer özellikleri
- Biyobozunurluğu: Arttırılmış biyobozunma

- Aktif paketleme: Raf ömrü uzatımı, oksijen tutumu, antimikrobiyal
- Akıllı paketleme: Çevre ile etkileşim, kendi kendini temizleme, kendi kendini onarım, bozulmayı tespit
- Salınımı dağıtım ve kontrol: Nutrasotikler, biyoaktif bileşikler
- Ürün şartlarını takip: Zaman sıcaklık göstergesi (TTI), tazelik göstergesi, sızıntı göstegesi, gaz dedektörü
- Nanosensör: Gıda kalite ölçümü, mikroorganizma büyümesi
- Nanokaplama
- Antimikrobiyal
- Ürün üzerindeki bilgiler: Nano-barkod, ürün gerçekliği [13]

Uygun ambalaj malzemesi ve metodu kullanmak gıda kaybını minimize eder, güvenliğini sağlar ve sağlıklı gıda ürünleri için her zaman gıda paketlemeye odaklanılır. Ayrıca daha iyi kalite için tüketici eğilimlerine, tazeliğini koruyan ve elverişli gıda ürünlerine olan ilgi son yıllarda artmıştır. Bu nedenle, aktif paketleme teknolojileri çeşitli daha kaliteli, sağlıklı ve güvenli gıdalar sunmak ve aynı zamanda paketleme ile ilgili çevre kirliliği ve bertaraf sorunlarını sınırlamak için geliştirilmiştir [14].

2.3 Nanokompozit Türleri

Genellikle inorganik ya da organik dolgu maddesinin polimerdeki dağılımının, dolgu malzemesi nanometre boyutunda olduğunda çok daha iyi olduğu bilinir. Nanoparçacıklar yüksek yüzey enerjileri nedeniyle polimer matriksle karıştırıldığında aglomere olma eğilimindedirler. Bu da polimer nanokompozit hazırlamanın zorluklarından biridir. Bu bakımdan nano partiküllerin uniform olarak polimer matriksinde dağılımı istenilen özelliklere erişebilmek için çok önemlidir [15].

Nanokompozitler matriksi oluşturan malzemelere göre temel olarak 3 sınıfa ayrılabilirler [16].

- Seramik Matriksli Kompozitler (CMNC) : Fe-Cr/Al_2O_3, Ni/Al_2O_3, Co/Cr, Fe/MgO, Al/CNT, Mg/CNT

- Metal Matriksli Kompozitler (MMNC): Al_2O_3/SiO_2, SiO_2/Ni, Al_2O_3/TiO_2, Al_2O_3/SiC, Al_2O_3/CNT
- Polimer Matriksli Kompozitler (PMNC) : Termoplastik/termoset polimer/tabakalı silikatlar, poliester/TiO_2, polimer/CNT, polimer/tabakalı çift hidroksitler [16]

Seramik, metal ve polimer matriksli nanokompozitler avantajları ve dezavantajları Çizelde 2.2'de verilmiştir [17].

Çizelde 2.2 Seramik, metal ve polimer matriksli nanokompozitler avantajları ve dezavantajları [17]

Özellik / Kompozit	Avantajları	Dezavantajları
Metal Matriksli Kompozitler	Elektriksel ve termal iletkenlik İyi dayanım ve esneklik Yüksek tokluk Manyetik	Yoğunluk Düşük kayma direnci Düşük/orta korozyon direnci
Seramik Matriksli Kompozitler	Elektriksel ve termal yalıtkanlık Aşınma ve korozyon direnci Yüksek dayanım ve sertlik Kayma direnci Düşük yoğunluk	İşlemede zorluk Çok düşük tokluk
Polimer Matriksli Kompozitler	Çok esnek İşleme kolaylığı Yüksek korozyon dayanımı Ağırlık oranına göre yüksek dayanım	Düşük dayanım ve sertlik Zayıf yüksek sıcaklık özellikleri

2.3.1 Polimer nanokompozitler

20 yıl önce Toyota araştırma grubu, montmorillonitin silikat tabakalarının nylon 6 içinde uniform dağılımıyla elde edilen ilk polimer nanokompoziti başarıyla sentezlemişler ve nanokilin polimer matriksin mekanik özelliklerini geliştirdiğini gözlemişlerdir [18].

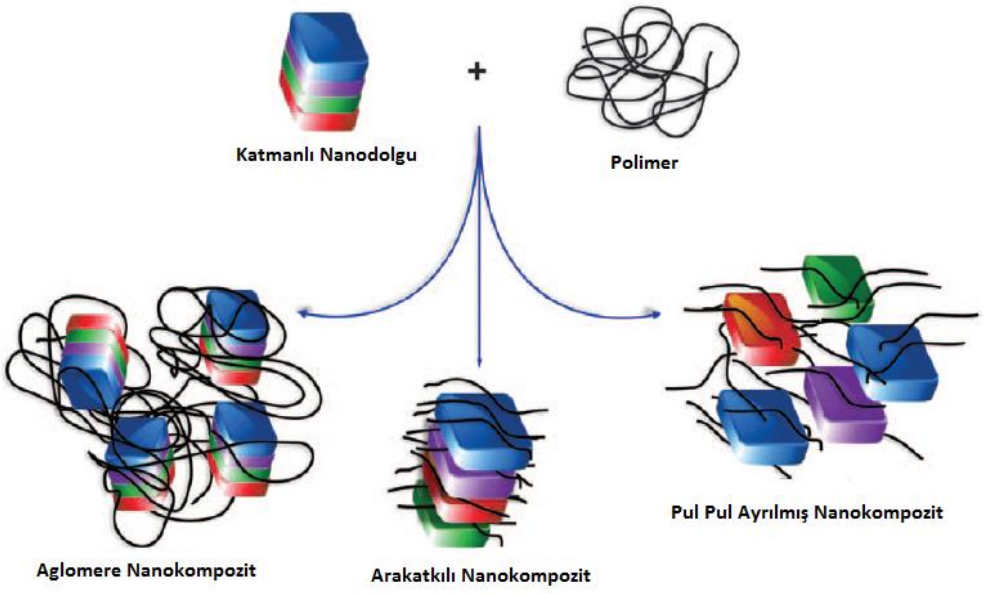
Nanoteknolojinin avantajı, maddenin nano boyuta getirilmesiyle artan yüzey alanı, hacim oranı maddeyi çok daha aktif yaparak çevredeki diğer atom ve moleküllerle farklı etkileşimlere sebep olur. Nano yapıların sahip olduğu üstün özellikler aşağıda sıralanmıştır [19].

- Hacme göre yüksek yüzey-hacim oranına sahiptir (geniş ölçüde yüzey atomlarına sahiptir)
- Yapı atomsal düzeye indirgendiğinden klasik fizik yerine kuantum etkiler işin içine girmektedir
- Kuantum kuyusu gibi davranan nano-yapıların bant aralığı yapısı da değişmektedir [19].

Polimer nanokompozitler, nano boyutlu dolgu maddelerinin polimer matriks içinde dağıtılması ile oluşturulurlar. Dolgu maddesi nanometre boyutunda olduğundan polimer matriks ve dolgu maddesi arasında çok büyük bir yüzey alanı vardır ki bu da nanokompozitlerin geleneksel kompozitlerden farkıdır. Geleneksel kompozitlerde matriks ile dolgu maddesi arasında çok az hacimsel etkileşim vardır. Bu nedenle mikro parçacık içeren kompozitlerde ara yüzeyin kompozitin performansına etkisi nano boyutta dolgu maddesi içeren kompozitlere göre çok daha azdır. Literatürde çalışılan bazı nano boyutlu dolgu maddeleri karbon nanotüpler, nanokil ve ZnO ‘dur [19].

Geleneksel polimerlerle, nano boyutta dolgu maddesi içeren polimer nanokompozitlerin bariyer özelliği karşılaştırıldığında, geleneksel polimerlerde polimer içinden madde geçişinin daha kolay olduğu fakat nanokompozitlerde silikat tabakalar yüzünden engellerle karşılaştığı görülmüştür. Dolayısıyla nanokompozitler daha düşük geçirgenliğe sahiptirler [19].

Katmanlı silikat gibi nanodolgu malzemesi kullanınca, nanodolgu malzemesinin matriks içinde ne kadar iyi dağıldığına bağlı olarak Şekil 2.2’de görüldüğü gibi farklı morfolojiler gözlenebilir. Nanodolgu malzemesinin zayıf dağılımı aglomere (taktoid) morfolojiyle sonuçlanır. Bununla birlikte, bazı uzun polimer zincirleriyle nanodolgular arası etkileşim, birbiri ardına yerleşmiş polimer ve tabakalı nanodolgu malzemesiyle arakatlı nanokompozit oluştururlar. Polimer matriksindeki mutlak ve homojen nanodolgu dağılımı, pullanmış (exfoliated) morfolojik özellikli nanokompozit verir [20].



Şekil 2.2 Katmanlı silikat gibi nanodolgu malzemesi kullanınca, nanodolgu malzemesinin matriks içinde ne kadar iyi dağıldığına bağlı olarak görülen farklı morfolojiler [20]

BÖLÜM 3

BİYOBOZUNUR POLİMER

Plastik malzemeler bozulmaya karşı dayanıklılık ve direnç gibi birçok cazip özelliği nedeniyle modern zaman ile bütünleşmiş bir parça haline gelmişlerdir. Bu bozunmaz plastikler yılda 25 milyon ton civarında doğada birikir. Son dönemlerde küresel çevre ve atık yönetimine ilişkin problemler, geleneksel sentetik plastiklerin istenilen fiziksel ve kimyasal özelliklerine sahip olan biyobozunur plastiklerin çalışma alanının gelişmesini sağlamıştır. Polihidroksialkanoatlar (PHA), polilaktikler, alifatik poliesterler, polisakkaritler ve bunların kopolimerleri ve/veya karışımları geliştirilmekte olan biyobozunur plastiklerden bazılarıdır [21].

Dünya çapında biyobozunur polimerlerin yıllık üretimi 2000 yılında 1,4 milyon tona ulaşmıştır ve daha da artması beklenmektedir. Ancak geleneksel plastiklerin yerine geçen biyobozunur plastiklerin geliştirilmesiyle ilgili olan problemlerden biri biyobozunur plastiklerin petrokimya türevi plastiklerle karşılaştırıldığında sahip oldukları yüksek fiyatlardır. Biyobozunur plastikler arasında PHA'lar geleneksel plastiklere benzer mekanik özellikleri ve tamamıyla biyobozunur olmaları nedeniyle dikkat çekmektedirler [21].

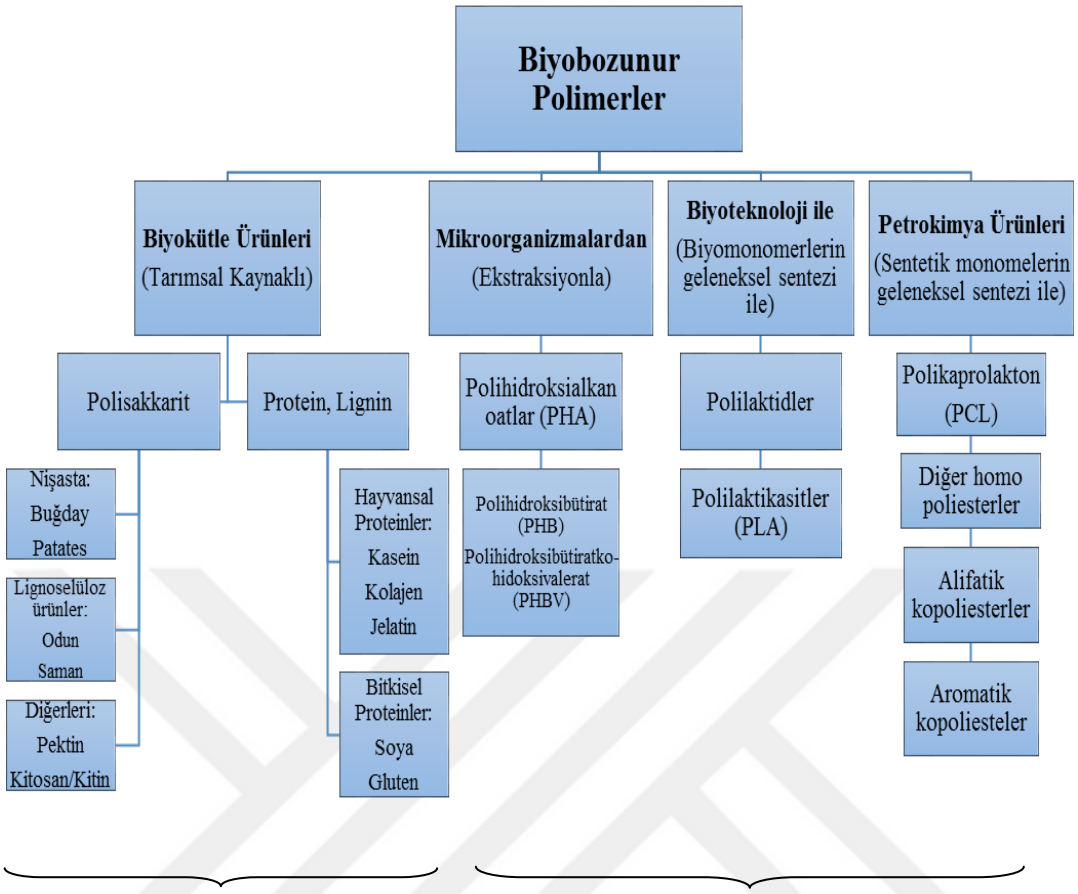
D-5488-94d ASTM standardı ve EN 13432 Avrupa standardına göre biyobozunur, karbondioksit, metan, su, inoganik bileşenler ve biyokütleye ayrışabilme yeteneğine sahip olma anlamına gelir. Biyobozunma, organik malzemelerin biyolojik olaylarla (temel olarak mikroorganizmaların enzimatik olaylarıyla) bozunmasıdır. Avrupa Standardı EN 13432-2000'e göre bozunma sonucu oluşan ürünler CO_2 ve su (oksijen varlığında yani aerobik şartlar) veya metandır (oksijen yokluğunda yani anaerobik şartlar) [22].

Günümüze kadar düşük maliyete, çekme dayanımı gibi iyi mekanik özelliklere, oksijen, karbondioksit, anhidrit ve aroma bileşiklerine karşı iyi bariyer özelliğine sahip olduklarından dolayı polietilenterafitalat (PET), polivinilklorür (PVC), polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS) ve poliamid (PA) gibi petrokimya bazlı plastiklerin paketleme malzemesi olarak kullanımında artış yaşanmıştır [23].

Günümüzde paketleme endüstrisinde kullanılan malzemelerin büyük çoğunluğu fosil yakıtlardan üretilmektedir ve dolayısıyla bozunma özelliğine sahip değildirler. Bu nedenle yiyecek paketleri ve bunun gibi diğer kısa süreli depolamada kullanılan paketleme malzemeleri çok ciddi küresel çevre problemine neden olmaktadır [11].

Plastik paketleme malzemeleri, yiyecek maddeleri ve biyolojik maddelerle kirlenir, bu nedenle geri gönüşüm yapılamaz ve çoğu zaman ekonomik olarak uygun değildir. Bunun sonucu olarak binlerce ton plastik malzeme, her yıl giderek artan katı atık yok etme problemi oluştururlar. Artan çevre bilinci nedeniyle ambalaj filmlerinin ve proseslerinin hem kullanıcı dostu hem de çevre dostu olması gerekmektedir. Sonuç olarak biyobozunma sadece ihtiyaç değil aynı zamanda önemli bir çevresel gerekliliktir [23].

Biyopolimerler veya biyobozunur plastikler doğal olarak meydana gelen bozunma sürecinde en az bir adımda yer alan polimerik malzemelerdir. Uygun nem, sıcaklık ve oksijen ortamında biyobozunma plastiklerin toksik etki olmadan veya çevreye zararlı atık vermeden parçalanmasına veya ayrışmasına neden olur [13]. Biyobozunur polimerler temel olarak Şekil 3.1'deki gibi 4 gruba ayrılmaktadır [22].



Şekil 3.1 Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması [22]

3.1 Biyobozunur Plastiklerin Diğer Plastiklere Göre Avantajları

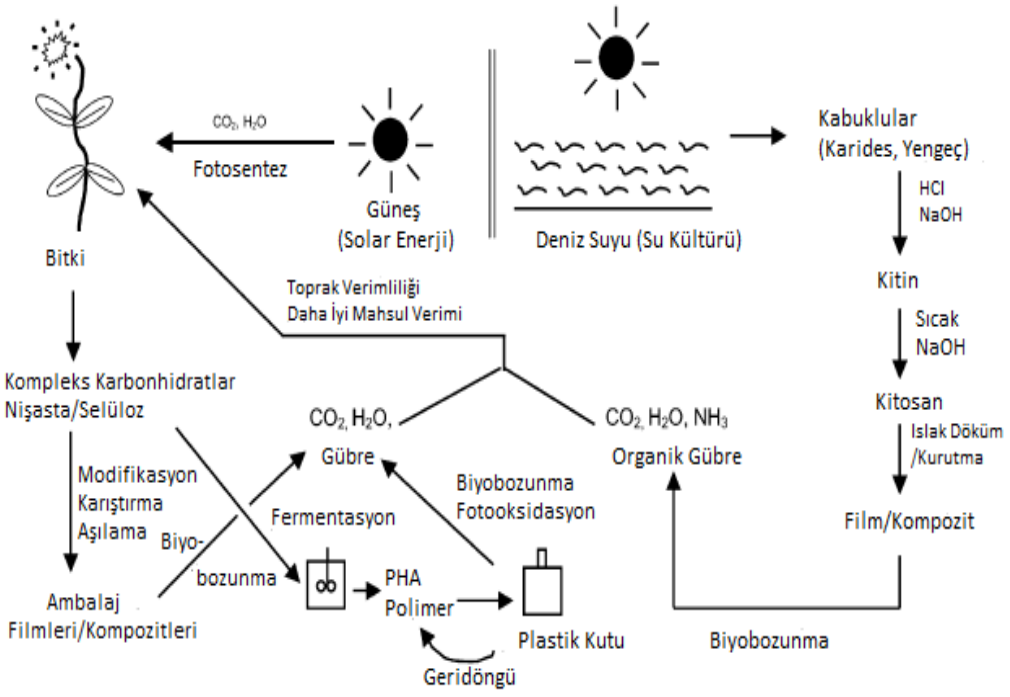
Biyobozunur plastiklerin diğer plastiklere göre avantajları aşağıda verilmiştir [24].

- ✓Biyobozunur plastikler biyolojik olarak parçalanır ve bozunmaları daha az zaman alır. Ambalaj malzemeleri ve geri dönüşümlü poşetler bunlara örnektir.
- ✓Biyobozunur plastikler yenilenebilir.
- ✓Çevre için iyidirler. Biyolojik olarak parçalanabildikleri için çevreye zararı yoktur, toksik değildirler. Geleneksel plastikler ise birçok kimyasal ve zararlı yan ürün içerir.
- ✓Biyobozunur plastikleri üretmek için daha az enerjiye ihtiyaç duyulur.
- ✓Biyobozunur plastikler tamamen geri dönüşümlü malzemelerden oluşur.

Biyobozunur plastikler petrole olan bağımlılığı azaltmaktadır [24].

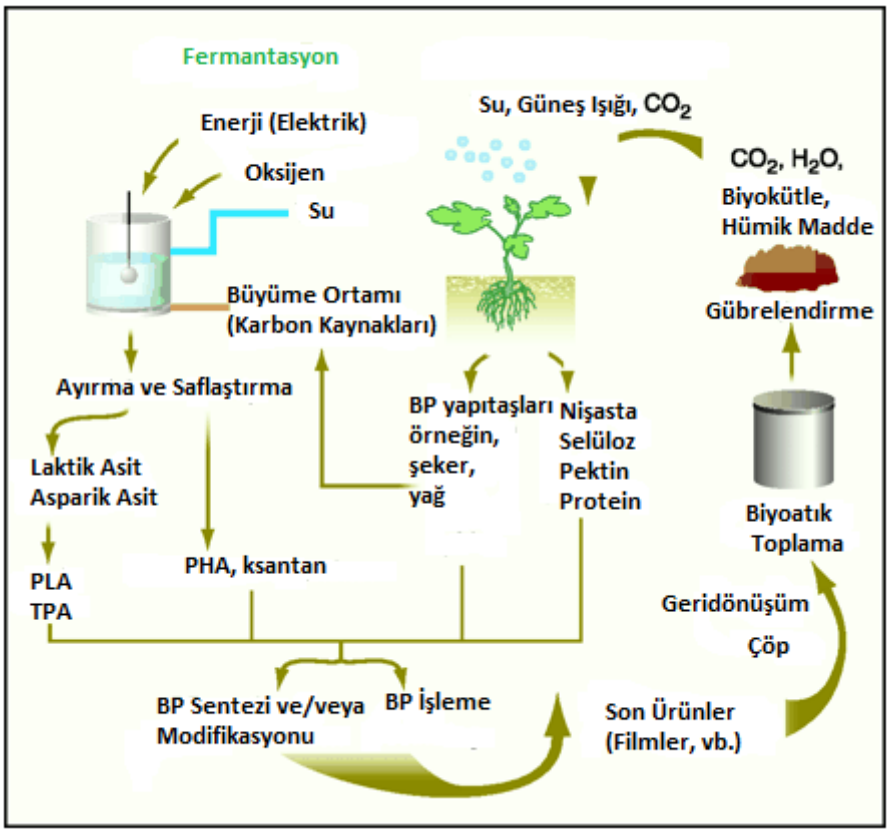
3.2 Biyobozunur Plastiklerin Çevreye Etkisi

Biyobozunur plastiklerin karbon döngüsünden bahsedebilmek için, biyobozunur plastiğin ayrıca yenilenebilir bir hammaddeden üretilmesi gerekmektedir. Yenilenebilir hammadde de biyobozunur plastiklerin bozunma hızına çok yakın bir hızla yeniden üretilebilir. Kısa süren bu karbon döngüsü biyobozunur polimerin karbon içeriğini tayin eder. Günümüzde kullanılan biyobozunur polimerler için karbon döngüsü Şekil 3.2'de verilmiştir. Biyobozunur polimerlerin kullanımı ekolojik olarak iki avataj sağlar. Bunlardan ilki, bu polimerlerin sentezinde yenilenebilir kaynaklar kullanıldığından doğal kaynakların tükenmesi söz konusu değildir. İkincisi ise, biyolojik olarak parçalandıkları için çevre kirliliğine neden olmazlar. Biyobozunur polimerlerin geri dönüşüm süreci Şekil 3.2'de verilmiştir [25].



Şekil 3.2 Biyobozunur polimerlerin geri dönüşüm süreci [25]

Biyobozunur polimerler doğal biyolojik süreçler tarafından geri dönüştürülmektedir ve bu süreç Şekil 3.3'te verilmiştir [6].



Şekil 3.3 Biyobozunur polimerlerin doğal biyolojik süreçler tarafından geri dönüşüm süreci [6]

3.3 Geleneksel Plastikten Biyobozunur Polimere Geçiş

Plastikler, fosil yakıtlar, petrol veya gazdan elde edilen monomerlerin polimerizasyonundan türetilen sentetik organik polimerlerdir. 1907 yılında ucuz üretim teknikleriyle optimize edilmiş ilk modern plastik geliştirilmiştir. 1940'larda başlayan seri üretimle imal edilen plastik miktarı hızla artmıştır. 2009 yılında dünyada üretilen 230 milyon ton plastiğin yaklaşık %8'i petrolden üretilmiştir. 2003 yılında plastik ambalajlama dünya pazarında 130 bilyon dolar tutarındadır ve her yıl %5 oranında büyümektedir. ABD'de bulunan The Environmental Protection Agency (EPA)'nin 2011 yılı raporuna göre, 14 milyon ton plastik ambalaj %44 plastik atık ve %5,6 kentsel katı atık (MSW) oluşturulmuştur. Aynı yıl Avrupa Birliği'nin (AB) verilerine göre atık plastiklerin kütlece %19 oranında (14,9 milyon ton) ambalaj atıklarından kaynaklı olduğu ve 27 üye ülkenin vatandaşlarından her birinin yılda 159 kg ambalaj atığına neden olduğu belirtilmiştir. Açıkça görülüyor ki çevreyi ve insan sağlığını korumak amacıyla çevre dostu, sürdürülebilir ambalaj malzemesine ihtiyaç vardır. Buna rağmen

AB’nin raporuna göre, plastik kullanımı en fazla ambalaj malzemesi kullanımında artış göstermektedir (2005 yılında artış %17,9; 2011 yılında artış %18,7). Muhtemelen sürdürülebilir ambalajlama için kullanılan biyopolimer kaynağına yöneliş 2 nedenden dolayı olmuştur: (i) ambalajlama için kullanılan sentetik polimerlerin ozon tabakasına zarar veren fosil yakıt kaynaklardan üretilmesi, (ii) biyobozunmaz polimerler nedeniyle oluşan çevre kirliliği [26].

BÖLÜM 4

POLİHİDROKSİALKANOAT

Biyopolimerler veya biyobozunur polimerler, organizmaların büyüme döngüleri sırasında kimyasal veya biyolojik olarak sentezlenirler. Bunları parçalama yeteneğine sahip bazı mikroorganizmalar ve enzimler belirlenmiştir. Sentezleme yöntemine göre 4 kategoriye aşağıdaki gibi ayrılabilir [10].

(i) Biyokütleden üretilen polimerler: nişasta, selüloz

(ii) Mikrobiyal üretimle elde edilen polimerler: polihidroksialkanoatlar

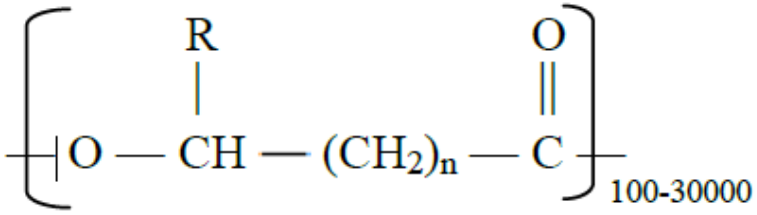
(iii) Tarımsal kaynaklardan elde edilen monomerler kullanılarak kimyasal olarak sentezlenen polimerler: polilaktikasit

(iv) Polimeri ve monomeri kimyasal sentezle fosil kaynaklardan elde edilen polimerler: poliester amid [10].

Polihidroksialkanoatlar genellikle tarımsal hammaddelerdeki bakterilerden doğal yollarla üretilirler. Bu polimerler çeşitli yararlı ürün yapımı için işlenebilirler çünkü biyobozunurlukları ve doğallıkları sayesinde paketleme ve tarım endüstrisinde kullanım amacıyla çok yararlı ürünlerdir. PHA'lar termoplastik polimerler olup kimyasal bileşimine (homo veya ko-poliester, hidroksi yağ asitleri bulunması) bağlı olarak farklı özellikler gösterirler. Bazı PHB çeşitlerinin, neme kaşı iyi direnç gösterme ve koku bariyeri özellikleri gibi malzeme özellikleri polipropilen ile benzerdir. PHA'ların çeşitlerinden biri olan PHB'lerin molekül ağırlıkları organizmaya, büyüme şartlarına, ekstraksiyon metoduna bağlı olup 50000'den milyona kadar değişebilir [27].

PHB biyouyumlu, biyobozunur, termoplastik ve hidrofobik bir malzeme olup geleneksel plastikler olan polipropilen ve polietilenle benzer mekanik özelliklere sahiptir. Ancak üretim maliyeti petrokimya plastiklerine göre daha fazladır. PHB'nin toplam üretim maliyeti mikroorganizmaya (verim ve üretkenlik), karbon ve azot kaynağına (substratlar), toplam işleme maliyeti de hammaddelerin koşullarına ve ön işlem doğasına, fermentasyona (sıcaklık, havalandırma, pH değeri), ayırma ve saflaştırma proseslerine bağlıdır [28].

PHA'ların genel yapısı Şekil 4.1'de verilmiştir [21].



Şekil 4.1 PHA'ların genel yapısı [21]

n=1 R= hidrojen poli (-3-hidroksi propionoat) P(3HP)

metil poli (-3-hidroksi bütirat) P(3HB)

etil poli (-3-hidroksi valerat) P(3HV)

propil poli (-3-hidroksi kapraoat) P(3HC)

bütil poli (-3-hidroksi heptanoat) P(3HH)

pentil poli (-3-hidroksi oktanoat) P(3HO)

hekzil poli (-3-hidroksi nonanoat) P(3HN)

heptil poli (-3-hidroksi deanoat) P(3HD)

oktal poli(-3-hidroksi undekanoat) P(3HUD)

n=2 R= hidroksi poli (-4-hidroksibütirat) P(4HB)

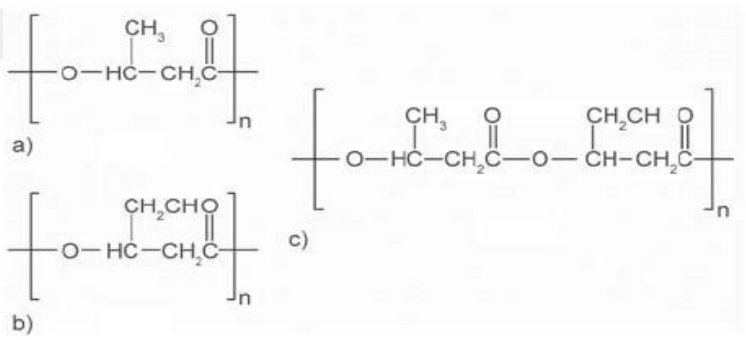
n=3 R= hidroksi poli (-5-hidroksivalerat) P(5HV)

Çizelge 4.1'de PHA'ların bazı türleri, kısaltmaları ve yapılarıyla verilmiştir [22].

Çizelge 4.1 PHA'ların bazı türleri, kısaltmaları ve yapıları [22]

Bilinen Kısaltma	Tam Kısaltma	Yapı
PHB	P(3HB)	Homopolimer
PHV	P(3HV)	Homopolimer
PHBV	P(3HB-ko-3HV)	Kopolimer
PHBHx	P(3HB-ko-3HHx)	Kopolimer
PHBO	P(3HB-ko-3HO)	Kopolimer
PHBD	P(3HB-ko-3HD)	Kopolimer
PHBOd	P(3HB-ko-3HOd)	Kopolimer

PHA ailesinin en önemli üyesi poli-3-hidoksibütirat (PHB) ile diğer PHA ailesi üyeleri Şekil 4.2'de verilmiştir [27].



Şekil 4.2 Polihidroksialkanoatların genel yapısı a) PH3B b) PHV c) PHBV [27]

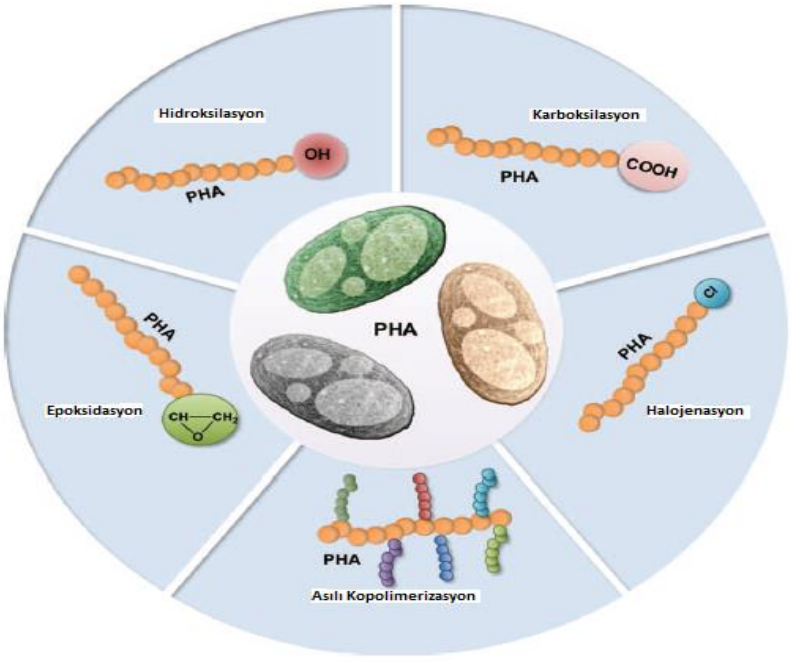
Poli(3-hidroksibütirat) (PHB) yüksek kristalin yapıda bir polimerdir ve izotaktik polipropilenle karşılaştırılabilir erime noktasına, sertliğe ve modülüs değerlerine sahiptir. Bununla beraber PHB erime prosesi boyunca kırılgan ve termal olarak kararsızdır. PHB'nin hidroksivalerat (HV) ile olan kopolimeri PHBV, esnekliğini arttırırken erime noktası, sertlik ve katılıkta azalma sağlar [22].

Poli(3-hidroksibütirat) (P3HB), PHA ailesinden bir polimer olup, bakteriler tarafından doğal biyosentezle karbon ve enerji depolamak amacıyla üretilen alifatik poliesterler dizisi içerir. PHA'lar, polipropilen gibi petrol bazlı polimerlerle benzerlik gösteren

mekanik özellikleri nedeniyle büyük bir araştırma alanına sahiptirler. Buna rağmen P3HB'nin yüksek kırılganlığı ve düşük termal stabilitesi gibi tatmin edici olmayan farklı özellikleri vardır. Artan HV içeriği PHBV'nin erime noktasını düşürür dolayısıyla düşük proses sıcaklığı ve termal bozunma potansiyeli sağlar [29].

PHBV doğal yöntemlerde bakterilerden elde edilen yarı kristalin bir kopolimerdir. Birçok çalışma alanına biyobozunurluğu ve biyouyumluluğu sayesinde konu olmuştur. PHBV'nin kırılganlığı, düşük termal stabilitesi, düşük kristalizasyon hızı gibi dezavantajlarından dolayı bu özellikleri geliştirmek amacıyla birçok yöntem denenmiştir. Bor nitrür (BN), lantanyum oksit (La_2O_3), terbiyum oksit (Tb_2O_3), ftalimid, timin ve melamin, amonyum klorür gibi eklenen nükleasyon ajanları ile PHBV'nin kristalizasyon hızı arttırılmaya çalışılmıştır. Bu ajanlar yüzey serbest enerji bariyeri ile kristalizasyon hızını arttırırlar. Yapılan çalışmalarda PHBV için en uygun nükleasyon ajanlarından birinin bor nitrür olduğu saptanmış, aynı zamanda nano boyutta kullanılan dolgu maddelerinin de sadece kristalizasyon hızını arttırmadığı aynı zamanda nanokompozitin mekanik ve termal özelliklerini de geliştirdiği belirlenmiştir [29].

Kimyasal prosesle PHA modifikasyonu, karboksilasyon, hidroksilasyon, epoksidasyon, klorinasyon, aşılama reaksiyonu gibi farklı metodlarla yapılabilir. Bu metodların şematik gösterimi Şekil 4.3'te verilmiştir [20].



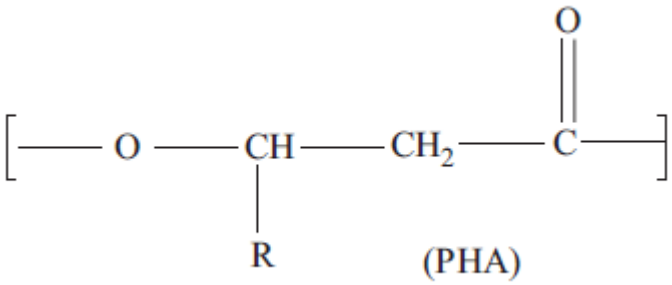
Şekil 4.3 PHA modifikasyon metodları [20]

4.1 PHA'ların Tarihçesi

Lemoigne 1926 yılında Bacillus megaterium bakterisinden izole ettiği iki bileşeni β hidroksibütirat polimerinin hidroliz ürünü olarak kabul etmiştir. İki bileşen de aynı ampirik formüle (C, H, O) sahipken ancak bu bileşenlerin biri kristalin (Erime sıcaklığı: 120 ^{o}C) diğeri amorftur (Erime sıcaklığı: 157 ^{o}C). İkinci bileşen poli-hidroksibütirat (PHB) olarak adlandırılmıştır [30]. Sonraki 30 yılda PHB'ye olan ilgi giderek artmış ve 1958 yılında Macrae ve Wilkinson Bacillus hücresi içinde PHB sentezi ve parçalanmasını yöneten hücre içi şartlarını araştırmışlardır. PHB'nin, petrol bazlı plastiklerin yerini almak için ticari olarak üretim çalışmaları, 1960'lı yıllarda başlamış, ancak ilk endüstriyel üretimi 1970'li yıllarda gerçekleşmiştir. Üretilen ilk ticari ürün BIOPOL adıyla patentlenmiştir [1].

4.2 PHA'ların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

PHA'ların fiziksel ve malzeme özellikleri, monomer diziliminden ve kimyasal yapısından fazlasıyla etkilenir (polimer omurgasına asılı grupların uzunluğu ile kimyasal doğasından ve polimerdeki ester linklerinin arasındaki mesafe gibi). PHA'lar asılı gruplarının (monomer birimindeki karbon atomu sayısı) kimyasal yapılarına göre, Şekil 4.4'teki gibi kısa zincirli, orta zincirli ve uzun zincirli olarak sınıflandırılabilir [31].



R= Metil veya etil (kısa zincirli, 3-6 karbon)

R= Propil, bütil, pentil, hegzil veya heptil (orta zincirli, 7-16 karbon)

R= Her tekrarlanan birim başına 14 karbondan fazla (uzun zincirli, 16 karbondan fazla)

Şekil 4.4 Bakteriyel poliesterlerin kimyasal yapılarına göre genel sınıflandırılması [31]

Hedeflenen ihtiyaca özel hazırlanmış PHA yapısına ulaşmak amacıyla uygulanabilecek bazı stratejiler vardır. Bu üç yolla kontrol edilebilir: (i) doğru mikroorganizma seçmek,

(ii) uygun geliştirme ortamı ve karbon kaynağı kullanmak, (iii) üretim ve saflaştırma aşamalarından sonra kimyasal modifikasyon uygulamak. Bu üç stratejiyi birleştirerek istenilen bileşen elde edilebilir [31].

PHA'ların yaygın olarak bilinen özellikleri aşağıda verilmiştir [32].

-Toksik özellik göstermezler

-Biyobozunur özelliktedirler

-Biyouyumludurlar

-Polimerizasyon dereceleri oldukça yüksektir

-Optik açıdan aktiftirler

-Kolay kristallenebilirler

-Hidrofobiktirler ve suda çözünmezler

-Termoplastiktirler

-Piezoelektrikseldirler

-Elastik ve kırılgandırlar

-Farklı fonksiyonel gruplara sahip olabilirler

-Kiral monomerlerdir [32]

-Hidrolitik bozunmaya dayanıklıdır

-İyi ultraviyole dayanımı ancak zayıf asit ve baz dayanımları vardır

-Kloroformda ve diğer klor içeren hidrokarbonlarda çözünebilirler

-Biyouyumlu olması sebebiyle medikal uygulamalara uygundurlar

-Su içinde anaerobik biyobozunmaya uğrarlar

-Eridiklerinde geleneksel polimerlere göre daha az yapışkan özellik gösterirler [27].

PHB'ler aşağıdaki özellikleri sayesinde farklı alanlarda kullanım olanağı bulmaktadır [33].

-Nem direnci

-Suda çözünmezlik

-Optik saflık

PHB'ler bu özellikleri sayesinde diğer kullanılabilir biyobozunur plastiklerden ayrılırlar. Ayrıca PHB'ler iyi oksijen bariyer özelliği gösterirler. Bu polimerlerin erime noktalarının (175 ^{o}C), bozunma sıcaklıklarından (185 ^{o}C) düşük olması enjeksiyon kalıplama prosesinde zorluğa neden olur [33].

PHA ve kopolimerlerinin bazı özellikleri Çizelge 4.2'de verilmiştir [21].

Çizelge 4.2 PHA ve kopolimerlerinin bazı özellikleri [21]

Polimer	Erime Sıcaklığı (^oC)	Young Modülü (GPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)	İzod Çentikli Darbe Mukavemeti (J/m)
P(3HB)	179	3,5	40	5	50
P(3HB-ko-3HV)					
%3 mol HV	170	2,9	38	-[a]	60
%9 mol HV	162	1,9	37	-	95
%14 mol HV	150	1,5	35	-	120
%20 mol HV	145	1,2	32	-	200
%25 mol HV	137	0,7	30	-	400
P(3HB-ko-4HB)[b]					
%3 mol HB	166	-	28	45	-
%10 mol HB	159	-	24	242	-
%16 mol HB	-	-	26	444	-
%64 mol HB	50	30	17	591	-
%90 mol HB	50	100	65	1080	-
P(4HB)[c]	53	149	104	1000	-
P(3HHx-ko-3HO)[d]	61	-	10	300	-
Polipropilen	170	1,7	34,5	400	45
Polietilenterefitalat	262	2,2	56	7300	3400
Polistiren	110	3,1	50	-	21

[a] Data yok

[b] Poli(3-hidroksibütirat-ko-4-hidroksibütirat)

[c] Poli(4-hidroksibütirat)

[d] Poli(3-hidroksihegzanoat-ko-3-hidroksioktanoat)

PHBV'nin ve diğer kopolimerlerinin fiziksel özelliklerinin PP ve LDPE ile karşılaştırılması Çizelge 4.3'te verilmiştir [34].

Çizelge 4.3 PHBV'nin ve diğer kopolimerlerinin fiziksel özelliklerinin PP ve LDPE ile karşılaştırılması [34]

	PHB	20V[a]	6HA[b]	PP	LDPE
Erime Sıcaklığı (^oC)	175	145	133	176	110
Camsı Geçiş Sıcaklığı (^oC)	4	-1	-8	-10	-30
Kristalinite (%)	60	-	-	50	50
Yoğunluk (g/cm^3)	1,25	-	-	0,91	0,92
E Modülü (MPa)	3,5	0,8	0,2	1,5	0,2
Çekme Dayanımı (MPa)	0	20	17	38	10
Kopmada Uzama (%)	5	50	680	400	600

[a] Poli(3-hidroksibütirat-co-%20 mol hidroksivalerat)

[b] Poli(3-hidroksibütirat-co-%6 mol HAs), HAs (hidroksialkanoat)= %3 3-hidroksidekano-at, %3 3-hidroksidekano-at, <%1 3-hidroksidekano-at, <%1 5-hidroksi-dekano-at

PHBV'nin fiziksel özelliklerinin diğer biyobozunur polimerlerle karşılaştırılması Çizelge 4.4'te verilmiştir [34].

Çizelge 4.4 PHBV'nin fiziksel özelliklerinin diğer biyobozunur polimerlerle karşılaştırılması [34]

Polimer	PHBV	PLA	PCL	PEA	PBSA	PBAT
Yoğunluk (g/cm^3)	1,25	1,25	1,11	107	1,23	1,21
Erime Sıcaklığı (^oC)	153	152	65	112	114	110-115
Camsı Geçiş Sıcaklığı (^oC)	5	58	-61	-29	-45	-30
Kristalinite (%)	51	0-1	67	33	41	20-35
Modül (MPa)	900	2000	190	260	250	52
Kopmada Uzama (%)	15	9	>500	420	>500	>500
Su geçirgenliği $g.m^{-1}$/gün	21	172	177	680	330	550

PHBV: Poli-(3-hidroksibütirat-ko-3-valerat), PLA: Poli(laktik asit), PCL: Polikaprolakton, PEA: Poliesteramid, PBSA: Poli-(bitülen süksinat-ko-adipat), PBAT: aromatik kopoliester PHB'nin çözündüğü çözücüler Çizelge 4.5'te verilmiştir [34].

Çizelge 4.5 PHB'nin çözündüğü çözücüler [34]

İyi	Kısmen	Çözünmez
Kloroform	Dioksan	Su
Diklorometan	Toluen	Metanol
1,2,2-Tetrakloroetan	Piridin	Etanol
Etilen karbonat	Benzen	İzopropanol
Propilen karbonat	Ksilen	Siklohegzanol
Asetik anhidrit		Dietil eter
N,N-dimetilformamid		n-hegzan
Etilasetoasetat		Siklohegzanon
Asetik asit		Etil asetat
Yüksek alkoller (C>3)		Etil metil keton
2,2,2,-trifluoro etanol		Tetrahidrofuran
		Bütil asetat
		Valerik asit
		Seyreltik mineral asitleri

Bütil klorid, sentetik PHB için 13 ^{o}C'de çözücü olarak kaydedilmiştir.

4.3 PHA'ların Biyobozunurluğu

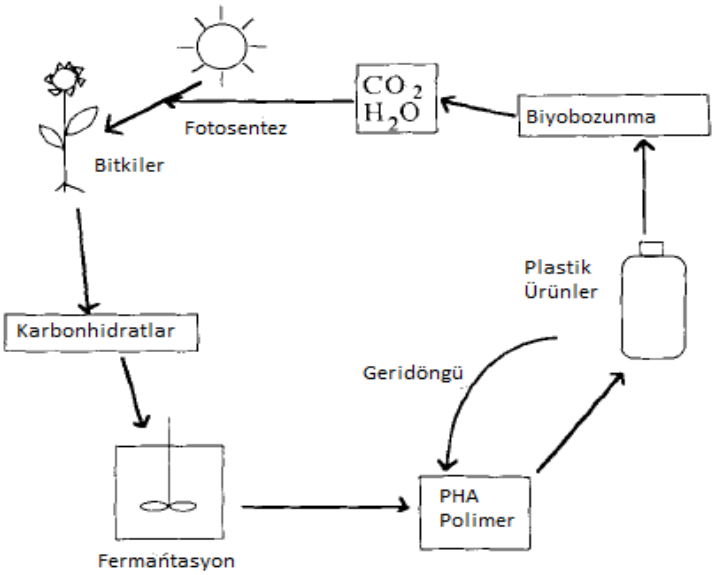
Polihidroksialkanoatlar termoplastik özellik gösterirler ve doğada biyobozunurlar [35]. PHA'nın farklı ortam koşullarında bozunma hızları birbirinden farklıdır. P(3HB-ko-3HV)'nin, kanalizasyonda 6, toprakta 75 ve deniz suyunda 350 haftada bozunduğu saptanmıştır [21].

PHA'dan yapılan malzemeler toprakta, çamurda ve deniz suyunda bozunabilme özelliğine sahiptirler. Suda çözünmezler, nemden etkilenmezler, normal koşullarda depolandıklarında ve sabit hava şartlarında bozunmazlar [21, 35].

Sıcaklık, pH, bitki besin maddesi, nem ve bozunacak plastik malzemenin özellikleri gibi etkenler polihidroksialkanoatların biyobozunmasını etkileyen faktörlerdir.

PHA'ın parçalanması iki adımda gerçekleşmektedir. İlk adımda, PHA depolimerazın tipine bağlı olarak monomer, monomer–dimer ve oligomer karışımına parçalanmaktadır. İkinci adımda, oligomerler monomerlere ayırmaktadır. PHA'ın parçalanması, hem aerobik hem de anaerobik şartlarda gerçekleşmektedir. Aerobik şartlarda, PHA parçalanmasının son ürünü karbondioksit ve su; anaerobik şartlarda ise karbondioksit, su ve metandır [24].

PHA'lar için karbon döngüsü Şekil 4.5'te verilmiştir [21].



Şekil 4.5 PHA'lar için karbon döngüsü [21]

4.4 PHA'ların Kullanım Alanları

Polihidroksibütiratlar kolay şekil alabilmeleri ve biyobozunabilmeleri nedeniyle daha çok ambalaj malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ancak, biyouyumlu olmaları, implantasyon maddesi olarak kullanımlarını da arttırmaktadır. Özellikle PHB ve kopolimeri olan PHBV, gıda ve kozmetik alanında ambalaj malzemesi, tarım, kişisel temizlik araçları ve biyomedikal ürünler gibi alanlarda kullanılmaktadır [1]. Ayrıca biyoplastikler, endüstriyel fermantasyon, biyoimplantlar, biyoyakıtlar, ilaç kimyasalları, yiyecek ve yem endüstrisinde kullanılmaktadır [32].

PHA'ların uygulama alanları aşağıda sıralanmıştır [21].

- Paket filmleri, poşetler, kaplar
- İlaç, tablet, insektisit, herbisit ve gübrenin uzun sürede, belli hızda salıverilmesi için biyoparçalanır taşıyıcılar
- Bir kereye mahsus kullanılan traş bıçağı, çatal, bıçak, tabak gibi mutfak kapları, bebek bezleri ve kadın hijyen ürünleri
- Gıda ambalajlarında nem ve oksijene karşı koruma veya parlaklık sağlama, aroma kaybını önleme amacıyla kullanım
- Kiral bileşenlerin üretimi için başlatıcı materyaller
- Cerrahi pens, ameliyat ipliği, eldiven, önlük ve maske
- Pansuman malzemeleri
- Kemik değiştirilmesi ve cerrahi plakalar
- Piezoelektrik özelliklerinden yararlanılarak kemik büyütülmesi ve tedavisi,
- Kan damarı değiştirilmesi [21].

PHA'ların ayrıca endüstride kullanım alanları aşağıda verilmiştir [32].

- Paketleme için biyoplastikler
- Isı duyarlı yapıştırıcılar
- Lateks
- Akıllı jel
- Kaliteli kimyasallar için kiral ara ürünler
- Biyoyakıtlar
- Biyo-implant malzemeleri
- İlaç salınımı taşıyıcıları
- İlaç olarak kiral monomerlerde
- Metabolik düzenleyici olarak PHA sentezinde
- Endüstriyel mikroorganizmaların dayanıklılığını arttırmak için PHA sentezinde [32]

4.4.1 PHA'ların paketleme endüstrisinde kullanımı

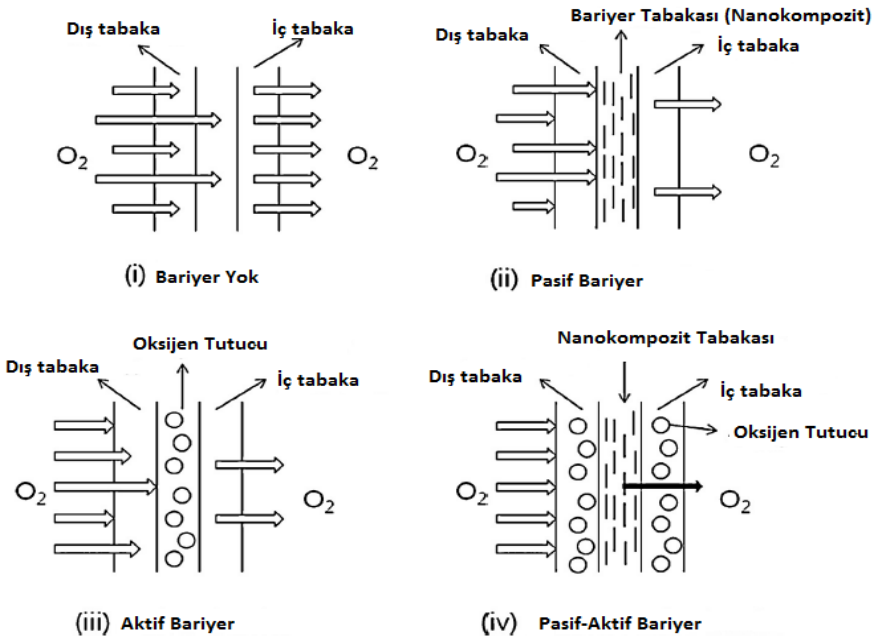
Paketleme genellikle, "Herhangi bir yapıda malzemeden yapılmış tüm ürünlerin, üreticiden son tüketiciye kadar muhafaza, koruma, ambalajlama, dağıtım ve saklama amacıyla kullanılması" olarak tanımlanır. Paketleme, ambalaj fonksiyonu ve boyutuna

bağlı olarak birincil bağımlıdan üçüncül bağımlıya kadar Çizelge 4.6'daki gibi sınıflandırılabilir [26].

Çizelge 4.6 Örnekleriyle birlikte paket türleri [26]

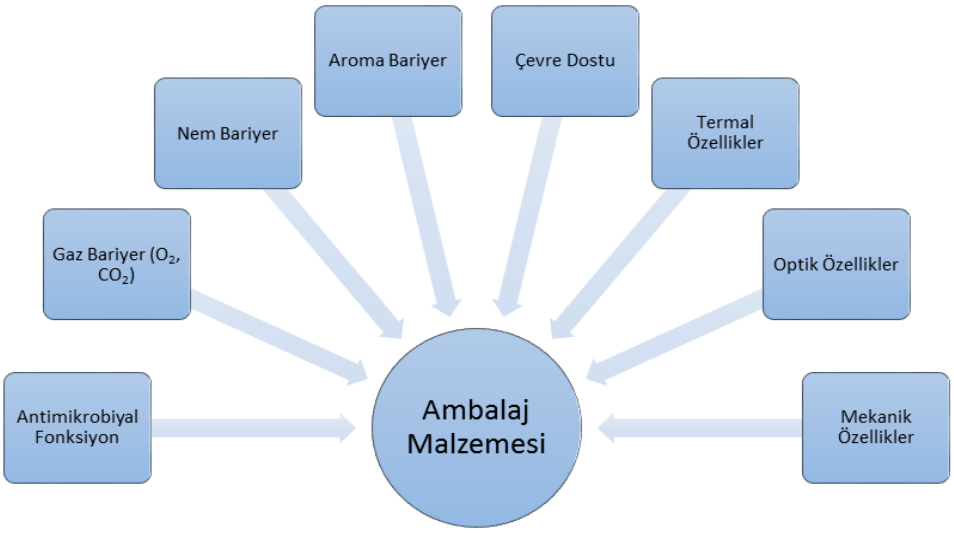
1.	Satış Paketleri	Son tüketici veya kullanıcı için satış birimi oluşturan satış ambalajları	Plastik yoğurt kabı
2.	Grup Paketleri	Başlıca satış birimleri içeren ambalajlama	Plastik yoğurt kapları içeren karton kutu
3.	Nakliye Paketleri	İkinci grup ambalajı paketlemek, bir arada tutmak, taşımak ve zarar görmesini engellemek amacıyla kullanılan ambalaj	Ahşap palet ve yoğurt kapları kutuları içeren plastik sıkı paketler

Tipik çok tabakalı yapıya sahip polimer/kil nanokompozitlerinin gıda paketleme uygulamaları Şekil 4.6'da verilmiştir. İlk tip, orta ve dış tabakaya yerleşmiş geleneksel olarak kullanılan bir yöntemdir. İkinci tip, orta tabakaya yerleşmiş bariyer özelliğini iyileştiren nanokompozit filmle desteklenmiş pasif bariyerdir. Üçüncü tip, gaz (O_2) tutucu film tabakasıyla oluşturulan aktif bariyerdir. Son tip ise, aktif ve pasif bariyerin kombinasyonudur [13].



Şekil 4.6 Tipik çok tabakalı yapıya sahip polimer/kil nanokompozitlerinin gıda paketleme uygulamaları [13]

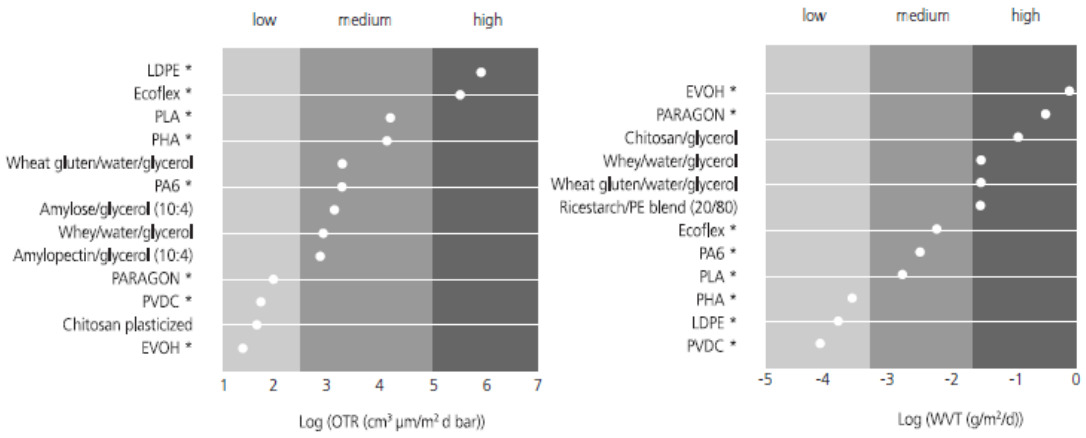
Gıda paketlemenin en önemli fonksiyonu gıda ürününün kalitesini ve güvenliğini depolama, taşıma sırasında korumak ve olumsuz faktörleri veya koşulları (örneğin bozuk mikroorganizmalar, kimyasal atık, oksijen, nem, ışık, dış faktörler, vb.) önleyerek gıda ürününün raf ömrünü uzatmaktır. Paketleme malzemeleri, tatmin edici bir raf ömrü elde etmek ve gıda kalitesi ve güvenliğini sağlamak gibi fonksiyonları gerçekleştirmesi amacıyla gerekli olan fiziksel korumayı ve ürün için uygun fizikokimyasal şartları sağlar. Paketleme malzemesi, nemin paketin içine girmesine veya dışına çıkmasına engel olmalı, bakteriyel etkileşimi önlemeli, su buharı, oksijen, karbondioksit ve diğer uçucu bileşiklere karşı bariyer görevi görmeli, ürünün tadının ve kokusunun değişmesini engellemeli ve bunların yanında paketleme malzemesinin temel özellikleri olan mekanik, optik ve termal özellikleri de uygun olmalıdır. Paketleme malzemesinin sahip olması gereken özellikler Şekil 4.7'de verilmiştir [13].



Şekil 4.7 Paketleme malzemesinin sahip olması gereken özellikler [13]

Temel ambalaj malzemeleri arasında petrol bazlı plastik malzemeler 20. yüzyılın ortasından beri yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bunun nedeni bu plastiklerin ucuz olması ve kolay işlenebilirliği, mükemmel fizikokimyasal özellikleri nedeniyle kullanıma uygun olmasıdır. Ancak dezavantajları kullanılmalarından sonra doğada bozunmamalarıdır. Bu nedenle artan çevre sorunları karşısında geleneksel plastiklerin yerine alternatif olarak biyobozunur plastikler ortaya çıkmıştır [13].

PHB daha kırılgan olması dışında polipropilenle benzer özelliklere sahiptir. Düşük su buharı geçirgenliği gibi gıda paketleme endüstrisi açısından önemli olan bir özelliği de düşük yoğunluklu polietilene (LDPE) benzemektedir. PHA'nın diğer polimerlerle karşılaştırılması Şekil 4.8'de verilmektedir [36].



Şekil 4.8 PHA'nın diğer polimerlerle karşılaştırılması [36]

Biyopolimerler ve seramik bazlı inorganik nanopartiküllerden elde edilen kompozitler fiziksel, termal, mekanik ve işleme özellikleri nedeniyle ambalaj malzemesi olarak dikkate değer bir kullanılma potansiyeline sahiptirler. Plastiklerin ambalaj malzemesi olarak kullanılma oranı gün geçtikçe hızla artmaktadır. Toplam üretilen plastiklerin %41'i paketleme endüstrisinde ve %47'si ambalajlamada (uzun dönem kullanım veya kısa dönem kullanım) kullanılmaktadır. Kullanılan plastikler çoğunlukla petrol bazlı polimerlerden yapılmış olup bunların kullanımında endişe duyulan nokta bu plastiklerin biyobozunmaz olması ve yenilenemez kaynaklardan gelmiş olmalarıdır [37]. PHA ailesinin paketleme endüstrisinde en yaygın kullanılan üyeleri, polihidroksibütirat (PHB) ve onun polihidroksivaleratla olan kopolimeri (PHB-ko-HV)'dir [26].

Tamamen biyobozunur PHA'lar 1980'lerde Biopols firmasıyla, çeşitli kopolimer eklemeli (3HV) P(3HB)'nin termoplastik reçinesi Imperial Chemical Industries (ICI, şimdi Zeneca) firmasıyla tanınmıştır. Biopols ilk ticarileştirilmesini 'dünyanın tamamen biyobozunur ilk ürünü' sloganıyla 1992 yılında deneyerek gerçekleştirmiştir. Bu ürün ekstrüzyon kalıplama yöntemiyle üretilen Wella™ şampuan şişesi olmuştur. Ancak, bu çevre dostu ürün kamu tarafından desteklenmesine rağmen, yüksek üretim maliyetleri, ekonomik olmayan yapılar ve haklar nedeniyle 2001 yılında Metabolix'e devredilmiştir (1996'da Monsanto aracılığıyla) [26].

Paketlemede veya diğer ürünlerde PHA bazlı termoplastik reçineleri kullanan ticari şirketler Çizelge 4.7'de verilmiştir [26].

Çizelge 4.7 Paketlemede veya diğer ürünlerde PHA bazlı termoplastik reçineleri kullanan ticari şirketler [26]

Şirket	Ürün Aralığı
Biomer	P209, P300, P226, P304
Goodfellow	Polihidroksibütirat
Metabolix	M-Vera™ B5002, B5010
NaturePlast	Mirel™ P5001, P1003/F1005, P4010, PHC001, PHE003, PHE008, PHE001, PHI008
Bi-On	Minerv-SB™, -SC™

Çizelge 4.7 Paketlemede veya diğer ürünlerde PHA bazlı termoplastik reçineleri kullanan ticari şirketler [26] (devamı)

P&G Chemicals/Meridian Inc.	Nodax™
Proganic	Proganic®
TianAn Biologic Materials Co. Ltd.	ENMAT™ Y1000P

Online alışveriş ve pazarın küreselleşmesi plastik paketleme kullanımındaki artışın büyümesinin yanı sıra eksikliklerinin farkındalığına yol açmıştır. Böylece sürdürülebilir ambalajlama için PHA bazlı şişelerde pazar payı ve uygulama çeşitliliği olarak artış görülecektir. Dahası, benzersiz biyobozunurluk ve biyouyumluluk özellikleri sayesinde PHA bazlı üretimler, biyoplastik ambalaj yapımı için geliştirilmeye devam edilecektir [26].

4.4.2 PHA'ların tıpta kullanımı

PHB'nin biyobozunur matriks olarak veterinerlikte ilaç salınımında kullanıldığı pek çok uygulama alanı bulunmaktadır [38]. Yine literatürde PHB'nin tıptaki kontrollü ilaç salınımında kullanımını gösteren birçok makale bulunmaktadır. PHB'nin tıptaki kullanımı için iki önemli özelliği vardır, biyouyumlu olması ve biyobozunma hızının yavaş olmasıdır. Bu özelliklerinden dolayı PHB cerrahi dikişler, protezler ve iğneler gibi malzemelerin yapımında kullanılmıştır. Ayrıca PHB doğal kemikle benzer piezoelektrik özelliklerine sahiptir. Kemik kırığına bağlanan levhalar benzer mekanik özelliklere sahip PHB eklenmesiyle elde edilen malzemeden yapılırlarsa, kemik büyür ve iyileşir. Kullanılan plaka biyolojik olarak parçalanabilir ve vücut tarafından yavaşça emilebilir, böylece plakayı çıkarmak için ikinci bir işleme gerek olmaz. Bu da PHB'nin geleneksel plastiklerin sahip olmadığı avantajıdır [38].

4.5 PHA'ların Dezavantajları

Polihidroksialkanoatlar sahip oldukları birçok avantajlarına rağmen kırılganlık gibi zayıf mekanik özellikleri ve düşük termal stabiliteleri gibi dejavantajları nedeniyle ısı ile işlenme uygulamaları için çok uygun değildirler. Örneğin PHA ailesinin bir üyesi olan polihidroksibütiratın (PHB) kristalinitesi yüksektir ve erime sıcaklığı 180 ^{o}C civarındadır

ancak bu sıcaklığa yakın bir sıcaklıkta bozunmaktadır. PHB'nin zayıf yönlerini güçlendirmek amacıyla hidroksi valerat (HV) ilaveli PHBV kopolimeri üretilmiştir. PHBV'nin de mekanik özellikleri PHB'ye göre daha üstün olmasına rağmen kristalizasyon hızı düşüktür, kopma anında düşük uzama değerine sahiptir ve zor işlenir. Düşük olan kristalizasyon hızı sebebiyle, levha haline getirilen PHBV soğutma esnasında kendi kendine yapışır ve bu yapışkanlık uzun süre devam eder [39].

BÖLÜM 5

BOR NİTRÜR

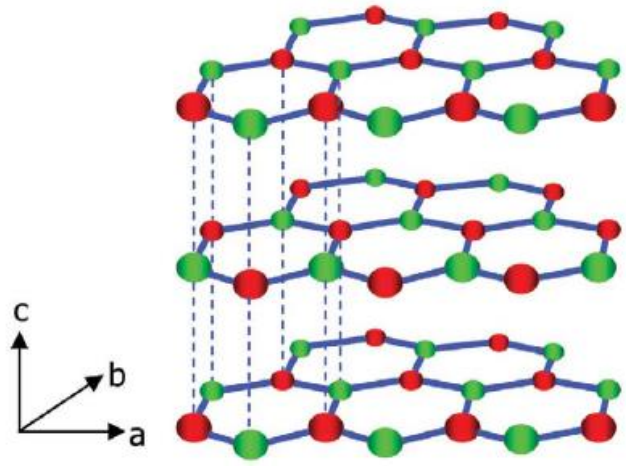
Organik veya inorganik dolgu maddesi katılmış polimer nanokompozitler, saf polimerle karşılaştırıldıklarında sahip oldukları üstün mekanik, termal, optik ve elektrik özelliklerinden dolayı elektronik, paketleme, medikal, sağlık, alet yapımı ve otomobil gibi birçok endüstri alanında kullanılabilir. İnorganik polimer nanokompozitler hem polimerin özelliklerine hem de inorganik partiküllerin karakteristik özelliklerine sahiptirler. Polimer matriksinde dolgu malzemesinin homojen dağılımı malzeme özelliklerini geliştirebilir. Örneğin bor nitrür ve polimer kompozitleri üstün elektrik ve termal özelliklere sahip olduğundan çok önemlidir [15].

Bor nitrür (BN) üstün kimyasal, elektriksel ve termal özelliklerine sahip bir bileşik olup yapısı karbona benzerdir. Genel olarak 3 yapısıyla karşılaşılır, bunlar; hekzagonal (hBN), vürtzit (w-BN) ve kübik (c-BN) bor nitrürdür. Herbir yapının özelliği birbirinden farklıdır. Doğada bulunmayan yapay bir malzeme olan hekzagonal bor nitrür, bor ve azotun birleştirilmesiyle üretilmektedir. Kübik bor nitrür, hegzagonal bor nitrürün sıcaklık ve basınçla dönüşmüş halidir ve elmas sertliğine yakın özellikleri vardır [19].

Bor nitür karbonun yapı olarak benzeridir. Grafit ve elmasa benzer olarak BN hegzagonal, kübik ve vürtzit kristal yapısında olabilir. Bu polimorflar arasında katmanlı hegzagonal bor nitrür (h-BN) en stabil ve yumuşak olanı olup sıklıkla beyaz grafit olarak adlandırılır. Grafitle karşılaştırıldığında, belirgin elektrik yalıtımı, mükemmel termal iletkenliği ve süper kimyasal/termal stabilitesi gibi benzersiz avantaja sahiptir [40]. Hegzagonal bor nitrür yüzyılı aşkın süredir bilinmektedir. Hegzagonal bor nitrürün

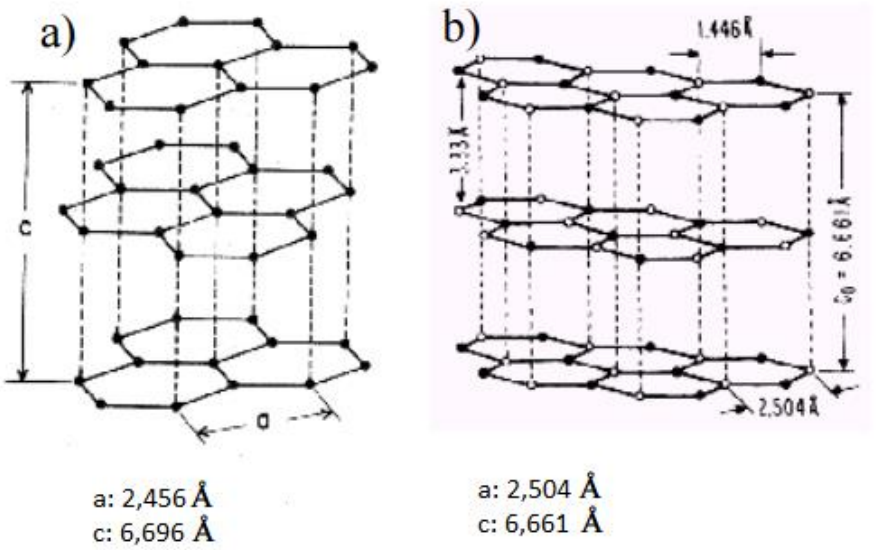
birçok özelliği anizotropiktir ve büyüme mekanizmasına göre değişir. Vürtzit yapıdaki bor nitrür 1963 yılında sentezlenmiştir. Vürtzit simetriye sahip BN kristalleri çok küçük ve kusurludur, aynı zamanda diğer fazları içerir [41].

Hegzagonal ve kübik BN yapıları grafit ve elmasın birbirinden farklı olması gibi çok farklıdır. hBN'nin yüksek sıcaklık ve basınçta sıkıştırılmasıyla elde edilen kübik yapılı BN çok sert yapıdadır ve çoğunlukla endüstriyel makineler için alet yapımında kullanılır. Hegzagonal yapılı BN son derece yumuşaktır ve Van der Waals kuvvetleri tarafından kovalent bağlı olan bor ve azot atomlarından oluşan tabakaları birlikte tutan tabakalı bir yapıya sahiptir. Hegzagonal bor nitrürün yapısı Şekil 5.1'de verilmiştir [2].



Şekil 5.1 Hegzagonal bor nitrürün yapısı [2]

Grafit ve hegzagonal bor nitrürün (hBN) yapıları, karbon nanotüpleri ve bor nitrür nanotüpleri için yakın malzemeler olup benzerdirler. Yapıları kaşılaştırıldığında her ikisi de tabakalıdır, grafit kafesin tüm noktalarında karbon atomlarına sahipken, hBN bor ve azota sahiptir. Düzlemdeki kafes sabitleri grafit için 2,46 Å ve hBN için 2,50 Å'dır. Bu malzemelerin düzlem yığınında küçük bir farkları vardır. h-BN'de tabakalar düzenlidir bu nedenle tek tabakadaki bor atomları direkt komşu tabakalardaki nitrojen atomlarının tepesine veya tam tersine yerleşmiştir. Şekil 5.2 b'de görüldüğü üzere, altıgenler birbirleri üzerinde yer alır. Grafitte ise, yığın biraz daha farklı olup altıgenler kaymıştır ve birbirleri üzerine yerleşmemiştir. Ara katman mesafesi aynıdır: grafit ve h-BN için 3,35 Å 'dur [42].



Şekil 5.2 a) Grafit b) Bor nitrür [42]

5.1 Bor Nitrür Özellikleri

Polimer/inorganik dolgu maddesi kompozitlerinin özellikleri, kimyasal ve fiziksel bileşim, boyut, şekil ve dolgu maddesinin polimer matrikste dağılımı gibi inorganik dolgu maddesinin özelliklerine göre değişmektedir. Çeşitli dolgu maddeleri arasında bor nitrür, iyi mekanik mukavemeti, kimyasal inertliği, elektriksel yalıtım özellikleri, oksidasyon karşıtı, düşük ağırlık, orta maliyet, yüksek en-boy oranı ve süper hidrofobikliği gibi özelliklerinden dolayı ilgi görmektedir. Kompozit dolgu ve takviye maddeleri, matriksin fiziksel ve mekanik özelliklerini değiştirmek ve iyileştirmek için kullanılmaktadır. Genel olarak kompozitin özellikleri, matriksin ve dolgu maddesinin kimyasal doğasına ve dolgu maddesinin dağılımına bağlıdır. h-BN parçacıkları, hegzagonal kristal yapısının taban düzlemlerine tekabül eden düz yüzeyleri olan plaka benzeri bir şekle sahiptirler. Bor nitrürün taban düzlemi moleküler olarak pürüzsüzdür ve fonksiyonel grupları kimyasal bağdan veya yüzeydeki diğer etkileşimlerden yoksundur [43].

Bor nitrür, bor ve azottan eşit oranlarda oluşan sentetik olarak üretilen seramik bir maddedir. Bor nitrür ve karbon benzer kristal yapıya sahiptirler. Karbon, grafit ve elmas oluşturabilirken bor nitrür hegzagonal ve kübik formda sentezlenebilir [9]. Bor nitrürün hegzagonal (h-BN), kübik (c-BN) ve vürtzit (w-BN) olmak üzere yaygın olarak bilinen üç kristal yapısı vardır [44]. h-BN'nin yapısı c-BN'den daha stabildir [45].

Bor nitrür, yüksek termal stabilite, düşük dieletrik sabiti, yüksek mekanik dayanımı, yüksek termal iletkenlik, yüksek sertlik ve yüksek oksidasyon veya korozyon direnci gibi birçok üstün özelliğe sahiptir [44].

BN nanoplates, BN nanosheets (BNNSs) ve BN nanotubes (BNNTs) gibi bor nitrür bazlı nanodolgular düşük yoğunlukları, yüksek termal iletkenlikleri, elektrik yalıtımları, mükemmel oksidasyon direnci, asitlerle ve eriyiklerle reaksiyonlardaki pasiflikleri, düşük sürtünme katsayısı ve ısı yayma özellikleri nedeniyle polimer kompozitlerde kullanımı ilgi çekici bir biçimde artmıştır [46].

Hegzagonal bor nitrür (h-BN), grafit ile izoelektroniktir ve tabakalardaki yığılmalarının farklı olması hariç yapıları benzerdir (grafit: a=2,464; c=6,708 ve h-BN: a=2,504 Å; c=6,660 Å). h-BN'nin kısmi iyonik karakteri nedeniyle, komşu tabakalardaki B ve N atomları birbirlerini örter ve bu da tabakalar arasında grafitten daha güçlü bir etkileşim sağlar [47].

5.2 Bor Nitrür Kullanım Alanları

BN, 850 ^{o}C'ye kadar yüksek sıcaklık stabilitesi, iyi yağlayıcı özelliği ve oksidasyon direnci gibi özellikler gösterir, iyi termal iletkenlik ve elektrik yalıtkanlığına sahiptir. Ayrıca alüminyum, demir, bakır ve sıcak silikon gibi erimiş metallere karşı reaktif değildir, bu özellikleri dolayısıyla yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalarda kullanılabilir [48].

Elektronik ambalajlamada soğutucu gibi bazı uygulamalarda yüksek termal iletkenliğe sahip yeni kompozitler gereklidir. Elektronik ambalajlama için kullanılan plastikler özellikle açma kapama sırasında üretilen ısıyı dağıtmak için yüksek termal iletkenlik gerektirir. Plastiklere eklenen dolgu maddesiyle polimerin termal davranışı önemli bir biçimde artabilir. Yüksek termal iletkenliğe sahip dolgu maddesi eklenmiş plastik, dolgu maddesi eklenmemiş plastiklere göre çok geniş uygulama alanlarına sahip olması nedeniyle daha önemli bir çalışma alanıdır (Örneğin; bilgisayar çipleri veya elektronik ambalajlama gibi). Yüksek termal iletkenliğe de, alümin, bor nitür (BN) ve alümin nitrür (AIN) veya diğer seramik tozlar gibi uygun elektrik yalıtımına sahip dolgu maddeleriyle ulaşılabilir [49].

Genel olarak nükleasyon ajanı eklemek polimer kristalizasyonunu hızlandırmada etkili olabilir. Nükleasyon ajanı ekleyerek nükleasyon yoğunluğu artar ve spherulite (yumru)

boyutu azalır böylece kristalizasyon hızı artar. Pudra, bor nitrür (BN), sakarin gibi nükleasyon ajanları PHB ve PHBV için önerilir [50].

Bor nitrür sıcak metallerle etkileşimde olan yüzeylerde kaplama amacıyla kullanılır. Kimyasal malzemenin reaksiyona girmesini engellediği için kalıpların yüzeylerinin kaplanmasında, plastik ve cam sanayinde kullanılır. Bor nitrürden yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalarda yağlayıcı olarak, kompozit üretiminde kalıbın oksitlenmesini önlemek amacıyla yararlanılır. Elektronik sanayinde düşük dielektrik sabiti ve yüksek dielektrik dayanımı nedeniyle kullanılır. Refrakter malzeme olarak belli miktarda silisyum nitrür ile kompozit yapımında da diğer seramik malzemelerle karıştırılarak kullanılır. Ayrıca kozmetik sektöründe de uygulama alanına sahiptir [51].

Literatürde termal iletkenliği arttırırken elektriksel iletimi düşüren nadir seramik dolgu maddelerinden biri de hegzagonal bor nitrürdür. h-BN elektrik yalıtımına sahip malzemeler arasında termal iletkenliği en yüksek olanıdır. Polimer kompozit yapılırken kullanılan alümina, silika, çinko oksit gibi takviye malzemelerine göre aşındırıcılığının düşük olması ve doğal bir kaydırıcı ajan olması sebebiyle ekstrüzyon ve baskılama işlemleri sırasında cihazlara az zarar vermektedir. Yine polimer kompozit yapımında takviye malzemesi olarak kullanıldığında bazı polimerlerdeki sürtünmeyi düşürdüğünden aşınma direncini %1500'e kadar arttırdığı belirlenmiştir. Beyaz renge sahip olması da polimerlerde renklendirme kolaylığı sağladığından karbona göre daha çok tercih edilir. Bor nitrürün sahip olduğu avantajlardan dolayı birçok sektörde uygulama alanı vardır ve kullanımı giderek artmaktadır [51].

BÖLÜM 6

POLİMER NANOKOMPOZİT HAZIRLAMA

Bu bölümde polimer nanokompozit hazırlanırken kullanılan malzeme ve cihazlar hakkında bilgi verilecektir.

6.1 Silan Bağlayıcı Ajan

Silan bağlayıcı ajanlar silikon bazlı kimyasallardır ve yapılarında organik ve inorganik olmak üzere iki reaktif grup içerir [52]. Şekil 6.1'de silan bağlayıcının genel kimyasal yapısı bulunmaktadır [53].

R-(CH2)n-Si-X_3

R= Organofonksiyonel Grup

$(CH_2)_n$= Bağlayıcı

Si= Silikon Atomu

X_3= Hidroliz edilebilen grup

Şekil 6.1 Silan bağlayıcıların kimyasal yapısı [53]

Burada silan bağlayıcı ajan temel olarak 2 fonksiyonel gruba sahiptir. X hidroliz edilebilen grup olup inorganik substrat ile bağlanmaktadır (alkoksi, asiloksi, halojen ya da amin). R ise hidrolize olmayan organofonksiyonel grup olup organik substrat ile bağlanmaktadır [53].

Polimer matriks ile inorganik dolgu maddesi arasındaki ara yüzey kompozitin performansı üzerinde önemli bir role sahiptir. Kompoziti oluşturan iki farklı

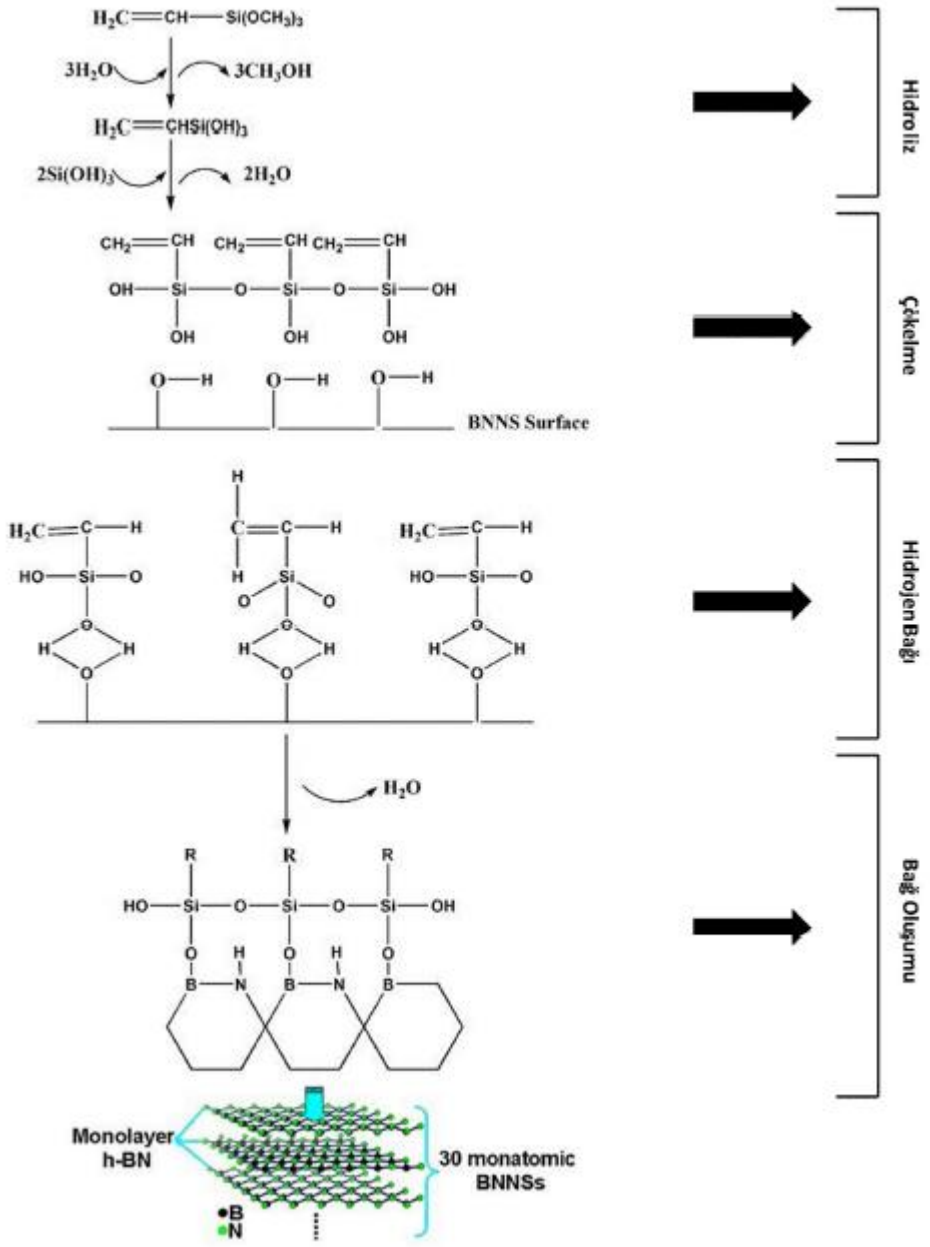
malzemenin arayüzeyi yüksek oranda yapışkan olmalıdır. Silan bağlayıcı ajan da polimer matriks ile inorganik dolgu maddesi arasındaki yapışmayı sağlar [54].

Silan bağlayıcı ajanlar polimer uygulamalarında geniş çalışma alanına sahiptiler ve termoplastiklerin silan bağlayıcı ajan aracılığıyla sağladıkları yapışma termoset plastiklere göre daha fazladır [55].

Polimer kompozit hazırlanırken kompozitin performansı geliştirilmeye çalışılır ve fiber ile reçine arasındaki ara yüzey yapışması (interfacial adhesion) çok önemlidir. İki malzeme uyumsuz olduğunda, diğer iki malzemenin arasındaki ara madde özelliklerine sahip üçüncü bir maddenin sokulması ile uyumluluk meydana getirilmesi genellikle mümkündür. Silan bağlayıcı ajanlar, ara yüzey yapışmasını ve dolayısıyla kompozitlerin mekanik özelliklerini geliştirir [56].

Ishida ve Koeing'in 1978 yılında fiberglas katkılı plastik kompozit üzerine yaptığı çalışmada ara yüzey ilgisini arttırmak amacıyla silan bağlayıcı ajan kullanılmıştır. Kompozitteki fiberglas üzerine silan bağlayıcı ajan konulduğunda fiberglas ve polimer matriks arasında iki ara yüzey oluşmuştur. İlki fiberglas ile silan bağlayıcı ajan arasında oluşan ara yüzey, ikincisi ise silan bağlayıcı ajan ile polimer matriks arasında oluşan ara yüzeydir. Fiberglas ile silan bağlayıcı ajan arasında oluşan ara yüzeyde, silanın hidroksil grupları ve fiberglas yüzeyi siloksan bağları veya hidrojen bağları vasıtasıyla reaksiyona girer [57].

Takviye malzemesinin yüzeyi modifiye edilerek yapılan silanlama prosesinin şematik gösterimi Şekil 6.2'de verilmiştir [19].



Şekil 6.2 Silanlama prosesinin şematik gösterimi [19]

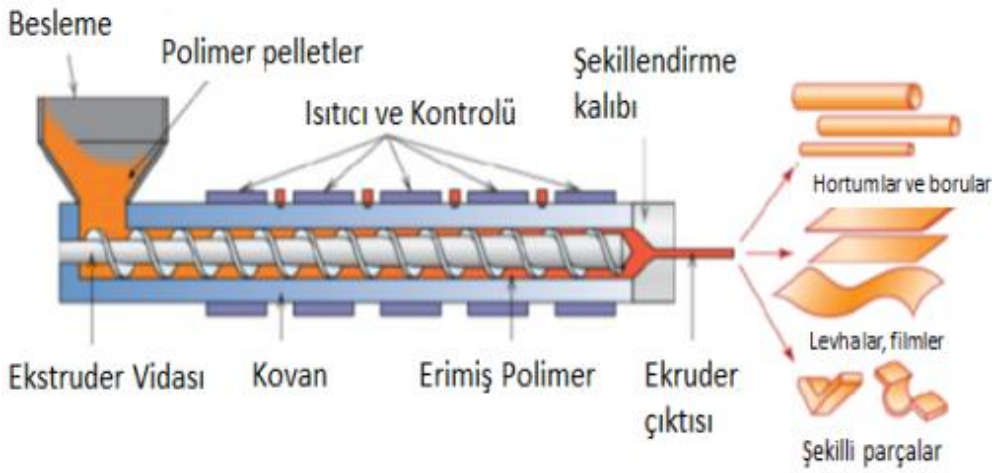
Silanlama prosesinde prosese eklenen su çok önemlidir çünkü silanlama ajanının hidrolize olan kısmında su kullanılır ve ardından silanoller (≡ Si-OH) oluşur. Bu silanoller birleşerek siloksan bağları (≡ Si-O-Si ≡) ortaya çıkarır. Silanol grupları kondense olup işlem süresine ve kurutma koşullarına bağlı olarak siloksan grupları oluşturur ve oluşan bu siloksan grupları dolgu malzemesi ile silan bağlayıcı ajanın bağ yapmasını sağlar [19].

6.2 Ekstrüzyon

Ekstrüderin temel işlevi malzemeyi çıkış kısmına kadar basınçla yürütmektir. Ekstrüder basınç yaratan cihazdır diğer bir deyişle ekstrüder bir pompadır. Plastik işleyen ekstrüder plastik malzemeler için bir pompadır [58].

Plastik işlemede kullanılan yöntemler, ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama, kalenderleme, üflemeli kalıplama, ısıl şekillendirme, basınçla kalıplama ve döner kalıplamadır. Bunların en önemlileri ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplamadır. Hem ekstrüzyon hem de enjeksiyon kalıplama prosesleri şu adımlardan oluşur; (i) polimerin ısıtılması ve erimesi, (ii) polimeri şekil verme ünitesine pompalama, (iii) istenilen şekil ve boyutta eriyik oluşturma, (iv) soğutma ve katılaştırma [59].

Ekstrüzyon işlemi polimerin ısı vasıtasıyla akıcı hale getirilerek belirli bir şekildeki kalıptan basınç uygulanarak biçimlendirilmesi yöntemidir [60]. Ekstrüderin şematik gösterimi Şekil 6.3'te verilmiştir [61].



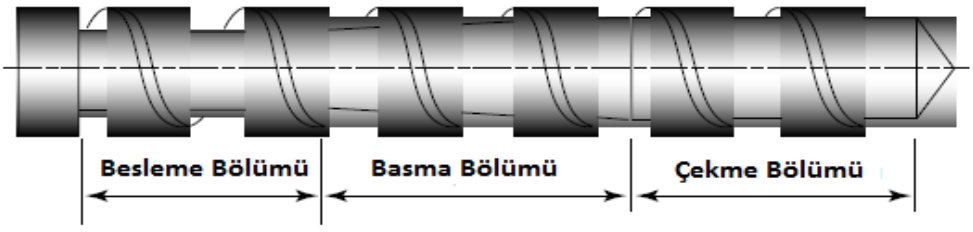
Şekil 6.3 Ekstrüderin şematik gösterimi [61]

Burada besleme kısmı polimerin veya polimer ile dolgu maddesinin karıştırılarak sisteme verildiği kısımdır. Polimer veya polimer/dolgu maddesi beslemeden sonra farklı sıcaklık bölgelerine sahip ekstrüder vidasından sürüklenerek ekstrüder çıkışına gelir. Vida sıcaklığı ekstrüderde bulunan ısıtıcılarla sağlanır. Belli bir şekildeki çıkış bölümünden çıkan eriyik hava ya da su yardımıyla soğuyarak katılaşır ve kesme veya şekillendirme makinesinde istenilen şeklini alır.

Ekstrüderler plastik işleme endüstrisinde en çok kullanılan makinelerdir ve vidalı ekstrüderler, ram ekstrüderler ve disk (drum) ekstrüderler olmak üzere temel olarak 3 kısma ayrılabilir [58].

- Tek vidalı ekstrüder: Vidalı ekstrüderde vidalar bir silindir içinde dönerler ve dönen vidalar da pompa etkisi yaratırlar [58].
- Çift vidalı ekstrüderler: İki ya da daha fazla vida içeren ekstrüderler çok vidalı ekstrüderler olarak adlandırılır ve bunların en yaygını çift vidalı ekstrüderlerdir. Çift vidalı ekstrüderler kendi içinde co-rotating çift vidalı ekstrüderler ve counter-rotating çift vidalı ekstrüderler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Co-rotating çift vidalı ekstrüderlerde vidalar aynı yönde dönerken, counter-rotating çift vidalı ekstrüderde vidalar zıt yönde dönerler. Co-rotating çift vidalı ekstrüderler yüksek rpm ile çalışılmak istenildiğinde kullanılır. Counter-rotating çift vidalı ekstrüderler profil ekstrüzyonunda en çok kullanılan cihazlardır çünkü co-rotating çift vidalı ekstrüderlere göre daha iyi taşınım karakteristiği sağlarlar [58].

Ekstrüder vidası Şekil 6.4'teki gibi 3 bölümden oluşur. Bunlar besleme, basma ve çekme bölümleridir [58]. Vidanın her bölümünde polimere uygulanan kayma gerilimi ve basınç farklıdır. Basınç malzemenin beslendiği andan başlayarak giderek artar ve çıkış noktasında sıfıra düşer. Besleme gölgesi malzemenin ön ısıtmasının yapıldığı ve taşındığı bölümdür. Basma bölgesinde malzemenin erimesi başlar ve çekme bölümünden geçen malzeme basınçla ekstrüderden çıkar [52].



Şekil 6.4 Ekstrüder vidası [58]

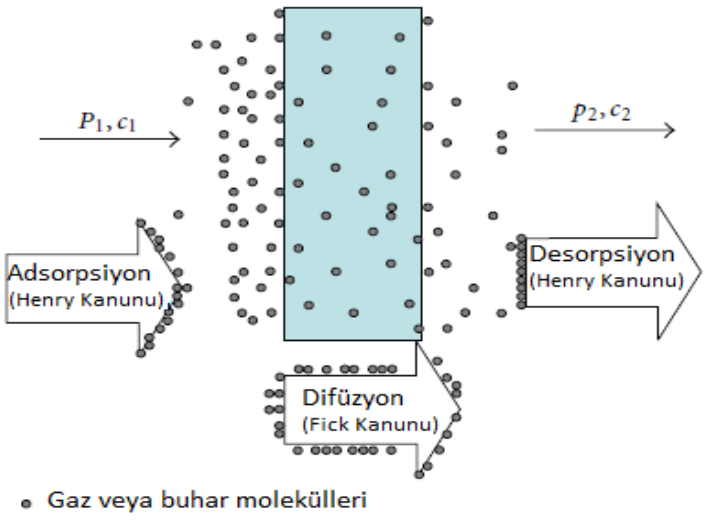
Ekstrüzyon vidasında L/D oranı çok önemlidir. Kaliteli eriyik eldesi için L/D > 24 olan vidalar, dolgu maddeli plastik kompozitlerin karıştırılabilmesi için L/D > 30 olan vidalar tercih edilir [60].

6.3 Baskılı Kalıplama

Ekstrüzyon işleminden sonra kompozitin levha haline getirilmesi amacıyla sıcak-soğuk pres cihazı kullanılır. Bu cihazın çalışma prensibi termoplastik numunelerin ısı ve basınç ile yumuşayıp kalıbın şeklini alması ve sonrasında soğuyup sertleşerek levha haline gelmesi prensibine dayanır. İşlem sırasında ısıtma plakanın hem altında hem de üstünden yapılır böylece ısı her yöne eşit dağıtılmış olur. Bu süreçte plastik malzeme çok akmamalı ve kalınlığı numunenin her yerinde hemen hemen eşit olmalıdır [52].

6.4 Nanokompozitlerin Gaz Difüzyonu

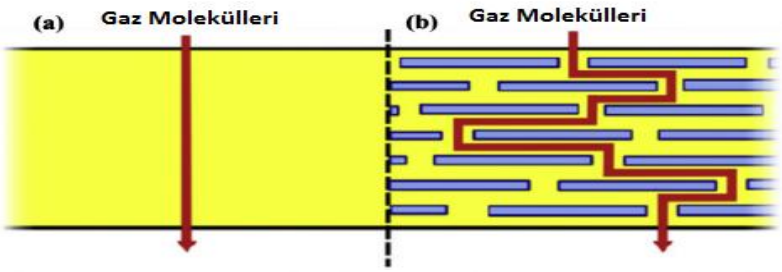
Geçirgenlik, dayanıklı bir malzeme boyunca sızma iletiminin (permeate transmission), gazın veya buharın miktarı olarak tanımlanır. Bu nedenle geçirgenlik kavramı, plastik malzemelerin bariyer özelliklerinin sayısal ölçüsü ile ilişkilidir [62]. Polimer boyunca geçen gaz, filmin geçirgenlik hızının filmin alan ve kalınlığıyla ilgili olduğunu belirtmek için Henry ve Fick's kanunu kullanılarak difüzyon modeliyle açıklanır. Bu mekanizma Şekil 6.5'teki gibi çok basit şekilde açıklanabilir. Kalınlıkları l ve p olan polimer levhası için basınçları p1>p2 ve film boyunca konsantrasyonları c1>c2 dir [62].



Şekil 6.5 Henry ve Fick's kanunu [62]

Polimer filmdeki gazların etkisi, polimer ve gazın performansı üzerinde kritik bir etkiye sahiptir. Polimerin bariyer özellikleri, kil ve grafen gibi geçirgen olmayan dolgu maddelerinin ilavesiyle difüzyon yolunu değiştirerek önemli ölçüde arttırılabilir. Bu

dolgu maddeleri difüzyon moleküllerinin geçtiği yolun Şekil 6.6'daki gibi daha uzun ve dolambaçlı (tortuous) olmasını sağlar [63]. Böylece nanokompozitin bariyer özellikleri daha iyi olur. Uzun dolambaçlı yolla sağlanan daha uzun difüzyon yolu dolgu maddelerinin katkısıyla sağlanır. Kompozit filmin gaz geçirgenliği için dolgu maddesinin içeriği ve geometrisiyle ilgili literatürde birçok çalışma yapılmıştır [64].



Şekil 6.6 Gaz moleküllerinin difüzyon yolu değişimi [63]

Bir polimer matriks filmine nano boyutlu dolgu maddesi eklenmesi ile oluşturulan dolambaçlı yolun gösterimi Şekil 6.6'da verilmiştir. Şekil 6.6 a'da polimer film içinde, gaz difüzyon molekülleri filmin yönüne dik olan bir yol üzerinden geçer. Şekil 6.6 b'deki nanokompozitte difüzyon molekülleri yapraklar etrafında ve ara yüzey bölgeleri arasında gezinir ki bu yapının geçirgenlik karakteristiği saf polimerden farklıdır [63].

Taze bir gıda ürünü paketlemesi için oksijen bariyer özelliği, ürünün korunmasında önemli bir rol oynar. Oksijen geçirgenlik katsayısı (OP), oksijen bariyeri özelliğinin bir ölçütüdür ve malzemenin birim alandan birim zamanda geçen oksijen miktarı ile belirlenir. Bu nedenle bir polimer film düşük OP değerine sahipse bu polimer filmin iyi bariyer özelliğine sahip olduğunu gösterir. Oksijen transfer hızı (OTR) ve oksijen geçirgenlik katsayısının (OP) arasındaki ilişki (6.1)'de verilmiştir [62].

$$OP = (OTR \times L) / \Delta P \qquad (6.1)$$

OP= Oksijen geçirgenlik katsayısı

L= Kalınlık

ΔP= Numune boyunca oksijen kısmi basıncı farkı [62].

Camargo vd. [16] tarafından polimer/tabakalı silikat nanokompozitleri üzerine yapılan çalışmada bu kompozitlerin gaz bariyer özelliklerini de incelemişlerdir. Kilin kompozitte

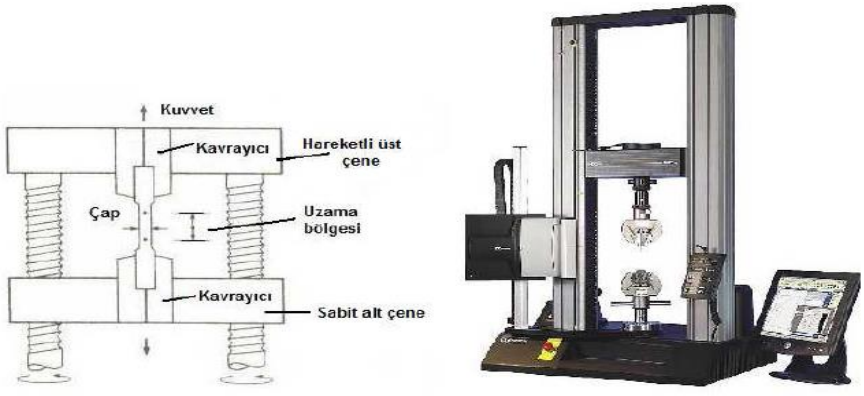
dolambaçlı yol oluşturarak gaz moleküllerinin ilerlemesini geciktirdiğini ve böylece bariyer özelliklerini arttırdığını belirtmişlerdir.

6.5 Çekme Testi

Polimer nanokompozitler çok çeşitli uygulama alanları için kullanılırlar. Nanodolgu maddesinin kompozitin mekanik özellikleri üzerine olan etkisini anlamak, yapılan çalışmaların başarısı için çok önemlidir. Dolgu malzemesinin mekanik özellikleri, malzemenin kimyasıyla da belirlenebilir. Geleneksel kompozitlere benzer olarak, dolgu maddesinin mekanik özellikleri polimer matriksin mekanik özellikleriyle ilişkilidir [65].

Nanokompozit malzemelerde nanokompozitin elastisite modülü ve çekme mukavemeti eklenen takviye malzemesinden çok fazla etkilenmektedir. Takviye maddesi miktarı arttıkça nanokompozitin elastisite modülü de yükselmektedir. Bunun yanında nanokompoziti oluşturan maddelerin birbirleriyle olan etkileşimleri de çok etkilidir. Bu nedenle nanokompoziti oluşturan maddelerin etkileşimlerini ve mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla nanokompozitin ara yüzey özellikleri geliştirilmelidir. Nanokompoziti oluşturan maddelerin boyutu da çok önemlidir çünkü mineral takviye malzemesinin boyutu küçüldükçe kompozitlerin özellikleri de gelişmektedir [66].

Malzemelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan, sabit bir alt çene ve hareketli bir üst çeneden oluşan cihaz çekme testi cihazıdır. Şekil 6.7'de çekme testi cihazı ve bu cihazın bölümleri verilmiştir [52].



Şekil 6.7 Çekme testi cihazı [52]

Polimerin mekanik davranışı stres altındaki deformasyonu ve akış karakteristiğidir. Polimerin mekanik davranışı gerilim-gerinim özellikleriyle belirlenebilir. Modülüs değeri deformasyona karşı gösterilen direnç olarak ve çekme gerilimi numunenin kopması için uygulanması gereken gerilim olarak tanımlanır. Polimerler kristallik derecesi, çapraz bağlanma derecesi ve T_m ile T_g'nin değerine bağlı olarak farklı mekanik davranış sergilerler [67].

Numuneye uygulanacak çekme testinin amacı malzemenin plastik ve elastik davranışlarını statik yük altında ölçmektir [68].

Gerilme: Birim alana etki eden yük demektir [68].

$$\sigma = \frac{P}{A_0} \tag{6.2}$$

Young Modülü: Numunenin mukavemetinin ölçüsüdür. Her birim uzamaya karşılık gelen gerilmedir [68].

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \tag{6.3}$$

Çekme dayanımı (σç): Numunenin kopuncaya kadar dayandığı maksimum çekme gerilmesidir [68].

$$\sigma_{ç} = \frac{P_{max}}{A_0} \tag{6.4}$$

Yüzde Kopma Uzaması: Çekme testi uygulanan numunenin boyunda oluşan maksimum plastik uzama oranıdır (%) [68].

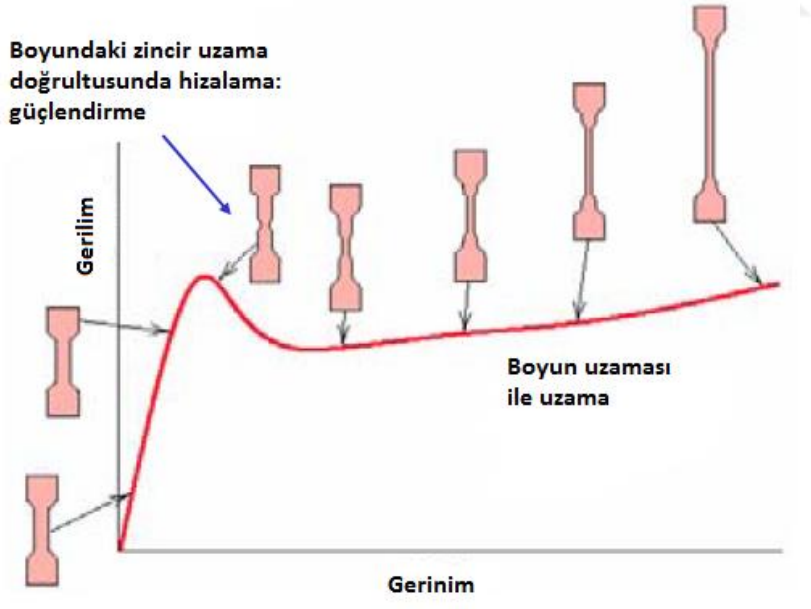
$$KU(\%) = \frac{\Delta L}{L_0} x100 \tag{6.5}$$

Mekanik analiz yapılacak numunelere uygulanan çekme testi sırasında gösterdikleri dayanıma çekme dayanımı adı verilir. Bu metotta analizi yapılacak numuneler papyon şeklinde kesilir ve numuneye sürekli artan bir kuvvet uygulanır. Numunede belli bir noktada kalıcı uzama meydana gelir ve bu noktadaki şekil değişimine plastik şekil değişimi adı verilir [52]. Belli bir miktar kalıcı uzamanın oluştuğu gerilme değerine

akma gerilimi, malzemeye uygulanan en büyük gerilme çekme gerilmesi, çekme dayanımına ulaşılmasından sonra şekil değişimi devam eder ve kopmanın gerçekleştiği andaki gerilme kopma gerilmesidir [52, 69]. Şekil 6.8'de polimerler için gerilme–uzama eğrisi [52] ve Şekil 6.9'da kesilen papyonun gerinim-gerilim grafiği boyunca yaşadığı değişimler [70] verilmektedir.



Şekil 6.8 Polimerik malzemeler için gerilim–uzama (%) eğrisinin genel gösterimi [52]

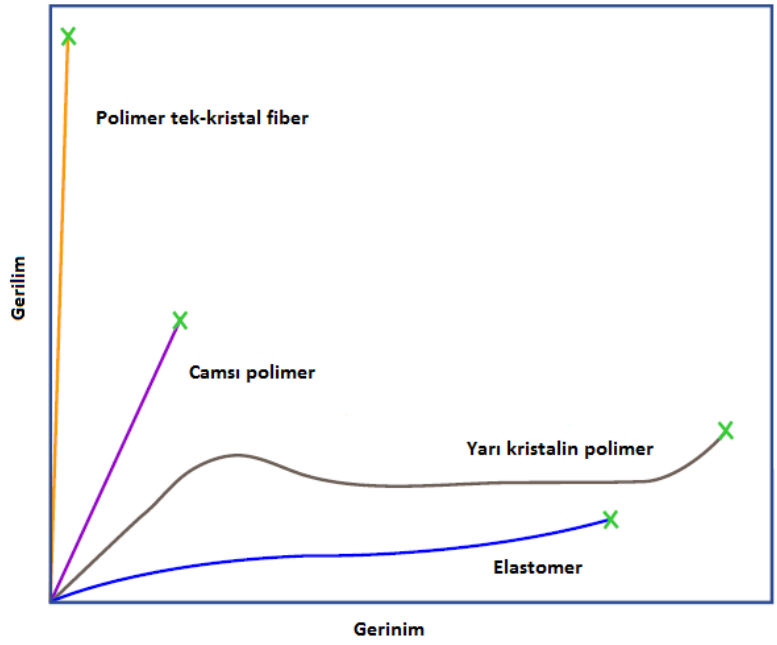


Şekil 6.9 Uygulanan gerilim boyunca papyondaki değişim [70]

Huang ve Yu [71] tarafından yapılan çalışmada kil katkılı nanokompozitlerin mekanik özelliklerini test etmişlerdir. Dolgu maddesi oranı düşük çeşitli biyopolimerlerin

mekanik özelliklerinde gelişme gözlemişlerdir. Polimer nanokompozitin mekanik özelliklerinin yüksek oranda dolgu maddesi içeriğine bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

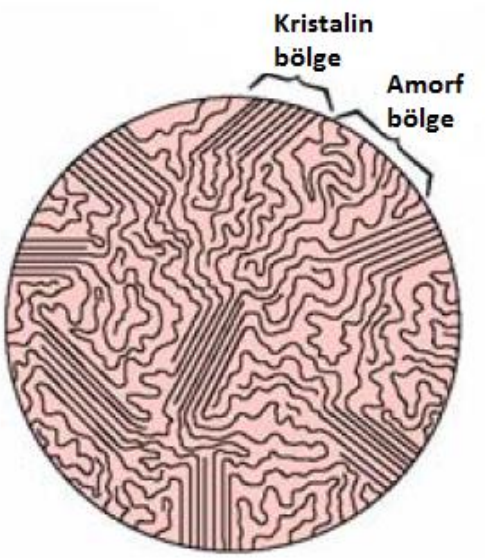
Farklı polimer tiplerine ait gerilim-gerinim grafiği Şekil 6.10'da verilmiştir [72].



Şekil 6.10 Farklı polimer tiplerine ait gerilim-gerinim grafiği [72]

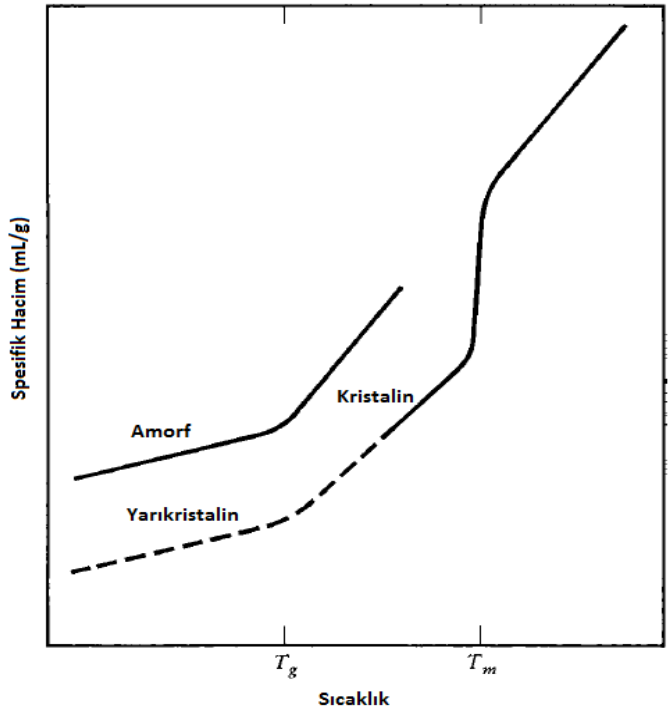
6.6 Termal Özellikler

Katı polimerler, doğada bulunan düşük molekül ağırlıklı bileşenlerden fiziksel ve morfofojik olarak farklıdırlar. Polimerlerin çoğu aynı anda hem kristalin hem de amorf karakteristiğine sahiptirler. Kristalin ve amorf terimleri sırasıyla polimerdeki düzenli ve düzensiz bölgeleri gösterirler. Farklı polimerler farklı kristalin davranışına sahiptirler. Yarı kristalin terimi de polimerin kısmen kristalin olduğunu belirtir. Tamamen kristalin polimerlere nadiren rastlanır. Polimer kristalinitesinin doğası gerçek bir tartışma alanı olmuştur. Polimerlerdeki düzen ve düzensizliğin nedeni, polimerlerin kristaliniteye olan ilgisidir. Bu ilgi polimerlerin pratik olarak kullanılmasında büyük rol oynar. Bu polimerlerin, termal, mekanik ve diğer önemli özelliklerinde kristalinitenin büyük bir etkisinin bir sonucudur. Farklı polimerler, çeşitli kristallik derecelerinden dolayı farklı özelliklere ve farklı sentezlenme yöntemlerine sahiptirler [67]. Kristalin ve amorf bölgelere sahip polimerin (yarı kristalin polimer) şematik gösterimi Şekil 6.11'de verilmiştir [70].



Şekil 6.11 Kristalin ve amorf bölgelere sahip polimerin (yarı kristalin polimer) şematik gösterimi [70]

Polimerik malzemeler iki farklı geçiş sıcaklığına göre ayrılırlar, bunlardan biri kristalin erime sıcaklığı (T_m), diğeri ise camsı geçiş sıcaklığıdır (T_g). Kristalin erime sıcaklığı, polimerdeki kristalin bölgenin erime sıcaklığıdır. Camsı geçiş sıcaklığı, polimerdeki amorf bölgenin erime sıcaklığıdır. Değişen spesifik hacme göre T_m ve T_g grafiği Şekil 6.12'de verilmiştir [67].



Şekil 6.12 Değişen spesifik hacme göre T_m ve T_g grafiği [67]

Nanokompozitlerin kristalinitesi (X_c) (6.6)'daki formülden hesaplanır.

$$Xc\ (\%) = [\frac{\Delta H_f}{W_{PHBV} \cdot \Delta H_f^{ref}}] \cdot 100 \quad (6.6)$$

ΔH_f = Numunenin füzyon entalpisi

W_{PHBV} = Numunedeki PHBV'nin ağırlık fraksiyonu

ΔH_f^{ref} = %100 kristalinite durumundaki PHBV'nin füzyon entalpisi, 146 $J.g^{-1}$ [73].

BÖLÜM 7

DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu bölümde, PHBV-Bor Nitrür nanokompozit malzemelerin hazırlanması sırasında kullanılan malzemeler ile ekipmanlar ve karakterizasyonlar hakkında bilgi verilmiş, deney düzenekleri tanıtılmıştır.

7.1 Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada ADmajoris firmasından temin edilen ticari poli-3-hidroksibütrat-ko-3-hidroksivaleratın (PHBV) özellikleri Çizelge 7.1'de verilmiştir.

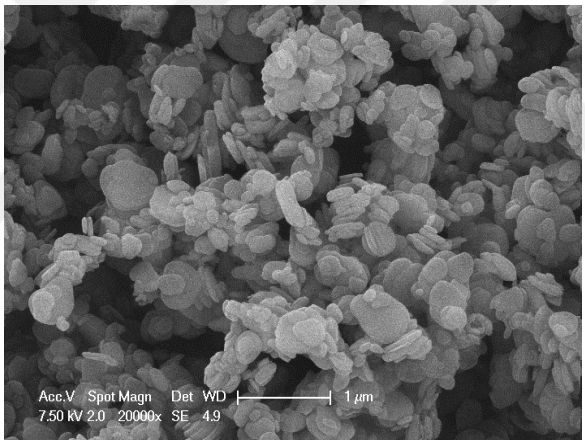
Çizelge 7.1 PHBV'nin özellikleri

Fiziksel Özellik	Değer	Birim	Test Metodu
Yoğunluk	1,25	g/cm^3	ISO 1183
Erime Akış Hızı (190 ^oC/2,16 kg)	15-30	g/10 dk	ISO 1133
Optik Özellikleri	Opak		
Erime Sıcaklığı	145-155	^oC	
Camsı Geçiş Sıcaklığı	5	^oC	
Bozunma Sıcaklığı	200	^oC	
Kopma Anındaki Çekme Direnci (50 mm/min)	35	MPa	ISO 527
Çekme Modülü (1 mm/min)	2950	MPa	ISO 527

Çizelge 7.1 PHBV'nin özellikleri (devamı)

Kopma Anındaki Çekme Gerilimi (50 mm/min)	2	%	ISO 527
Charp Etkisi un-notched	4,8	kJ/m^2	ISO 179
HDT A (1,2 MPa)	72,5	^oC	ISO 75-2
Erime Sıcaklığı (Data should not be used for specification work)	150	^oC	ISO 3146

Dolgu malzemesi olarak 2 farklı yerden tedarik edilen bor nitrür (BN) kullanılmıştır. Bunlar Fransa Montpellier 2 Üniversitesi Institut Européen des Membranes laboratuvarlarından ve Eskişehir BORTEK'ten alınan bor nitrürlerdir. Eskişehir BORTEK'ten alınan bor nitrürün 1 µm'deki SEM görüntüsü Şekil 7.1'de verilmiştir.



Şekil 7.1 BN SEM görüntüleri (BORTEK)

Eskişehir BORTEK'ten alınan BN'nin özellikleri Çizelge 7.2'de verilmiştir.

Çizelge 7.2 Hegzagonal bor nitrür özellikleri

Fiziksel Özellik	a-yönünde	c-yönünde
Isıl İletkenlik ($cal/s.cm^2.^oC.cm$)	0,15 (25-800 ^oC)	0,0035 (25 ^oC) 0,007 (800 ^oC)
Isıl Genleşme (mm/mm)	5.10^{-4} (250 ^oC) $1,1.10^{-3}$ (1100 ^oC)	4.10^{-2} (1100 ^oC)

Çizelge 7.2 Hegzagonal bor nitrür özellikleri (devamı)

Elektrik Direnci (Ω.cm)	3.10^7 (1000 ^oC) 6.10^3 (1500 ^oC)	3.10^9 (1000 ^oC) 3.10^5 (1500 ^oC)
Dielektrik Sabiti (25 ^oC) (V/mm)	5,12	3,49
Yoğunluk	2 g/cm^3	
Yüzey Alanı	20 m^2/g	
Kristal Boyutu	120 nm	

Fransa Montpellier 2 Üniversitesi Institut Européen Des Membranes laboratuvarlarından sağlanan H.C. Starck firmasından temin edilen beyaz toz halindeki bor nitrürün özellikleri Çizelge 7.3'te verilmiştir.

Çizelge 7.3 Institut Européen Des Membranes'tan temin edilen BN

	Değer	Birim
Ortalama Partikül Boyutu (d_{50} µm)	9-12	µm
Spesifik Yüzey Alanı (BET)	4-8	m^2/g

7.2 Silanizasyon Deneyi

Kullanılacak polimer ve dolgu maddesi için uygun silanlama ajanını seçmek önemlidir. Bu çalışmada kullanılan silanlama ajanı Sigma Aldrich'ten temin edilen sıvı formda 3-(trimetoksisilil)propil metakrilat (≥ %98) olup yoğunluğu 1,045 g/mL ve lineer yapısı $H_2C=C(CH_3)CO_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$'tür.

Silanlama işlemi sırasında kullanılan etanol (C_2H_5OH) ve pH ayarı için kullanılan asetik asit (CH_3COOH) Merck firmasından sağlanmıştır.

Dolgu maddesi olan BN'nin silanlanma prosedüründe öncelikle 1,5 gr BN (%1,5 (ağ/hacim)) için 100 ml etanol-su karışımı (90 ml etanol-10 ml su) hazırlanmıştır. Hazırlanan etanol su karışımı asetik asit ile pH metre yardımıyla pH 5,05'e ayarlanmıştır. pH ayarlandıktan sonra 2,5 gr silan (%2,5 (ağ/hacim)) eklenmiştir. Beherin ağzı parafilmle kaplanmış ve silanın hidrolize olması amacıyla karışım yarım

saat ultrasonik karıştırıcıya (Elma E30H Elmasonic) konulmuştur. Ultrasonik karıştırıcı sadece saf suyla dolu olmalıdır. 30 dakika bitince içine BN eklenmiş ve 30 dakika daha ultrasonik karıştırıcıda bekletilmiştir. Daha sonra reaksiyonun tamamlanması için çözelti, sıcaklığı 50 ^{o}C'ye ayarlı çalkalamalı su banyosuna (GFL 1083) konulmuştur. Burada silanla BN 2 saat reaksiyona girmiştir.

BN'nin aglomere yapısını kırmak amacıyla Şekil 7.2 a)'daki ultrasonik prob (SONICS Vibra Cell) kullanılmıştır. Ultrasonik prob uygulandıktan sonra BN ile çözeltinin ayrılması amacıyla Şekil 7.2 b)'deki santrifüj cihazı (Sigma 3-16 p) kullanılmıştır.



Şekil 7.2 a)Ultrasonik prob b)Santrifüj cihazı

Elde edilen SEM görüntülerinde silanlı ve silansız bor nitrürün yapraksı yapısının aglomere olduğu görülmüştür. Bu nedenle bu aglomerizasyonu kırmak amacıyla 6 dk ve 15 dk ultrasonik prob uygulanmıştır. Silanlama işlemindeki reaksiyon bittikten sonra bu işlem için ultrasonik prob deney düzeneği kurularak amplitude değeri % 40, ultrasonik uygulama süresi 30 sn on 20 sn off olarak ayarlanmıştır. Ultrasonik uygulanarak aglomere yapısı kırılan BN'nin çözeltiden ayrılması amacıyla santrifüj uygulanmıştır. Santrifüj cihazında 4000 rpm'de 12 dk santrifüj uygulandıktan sonra katı kısım aşağı çökerken sıvı kısım üstte kalmıştır. Üstte kalan sıvı kısmı dekante edilerek katı kısım olan ıslak BN saat camına alınmış ve 50 ^{o}C vakum etüvünde 24 saat ile 48 saat arası bekletilmiştir. Zamanın sonunda aglomere yapısı kırılmış kuru BN tozu elde edilmiştir.

7.3 Nanokompozit Hazırlama

Deneysel çalışmada kullanılan PHBV, farklı yüzdelerde eklenen BN ile çeşitli koşullarda, eriyik harmanlama yöntemiyle birleştirilerek kompozitler hazırlanmıştır. Çeşitli yüzdeler ve farklı BN elde edilen kompozit türleri Çizelge 7.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 7.4 Kompozit türleri

Numune Kodu	Kullanılan BN	BN (%)	Silanlama	Ultrasonik
PHBV	-	-	-	-
PHBV/0,5BN	BORTEK	0,5	-	6 dk
PHBV/0,5sBN	BORTEK	0,5	✓	6 dk
PHBV/1BN	BORTEK	1	-	6 dk
PHBV/1BNnu	BORTEK	1	-	-
PHBV/1sBN	BORTEK	1	✓	6 dk
PHBV/1sBNnu	BORTEK	1	✓	-
PHBV/3BN	BORTEK	3	-	6 dk
PHBV/3sBN	BORTEK	3	✓	6 dk
PHBV/3fBN	Institut Européen Des Membranes	3	-	15 dk
PHBV/3fsBN	Institut Européen Des Membranes	3	✓	15 dk

PHBV ve BN ekstrüdere beslenmeden önce Binder marka vakumlu etüvde 50 ˚C 'de 1 saat kurutulmuştur. Nanokompozitler Rondol marka Microlab model laboratuvar ölçekli çift vidalı ekstrüderde (co-rotating, D: 10 mm, L/D: 20) hazırlanmıştır. Ekstrüder

sıcaklıkları besleme bölümünden bitiş noktasına doğru sırasıyla 90-135-160-160-150°C olarak uygulanmış ve 80 devir/dakika vida hızında çalışılmıştır. Proses sırasında erime sıcaklığı yaklaşık 160 ˚C civarındadır. Malzeme ekstrüderden 2 kez geçirilip homojen bir dağılım olması sağlanmıştır. Sıcak ekstrüdat (PHBV), kristalizasyonunu tamamlaması için soğutma banyosunda soğutulmadan hava ile kurutulmuş ve kesme bölümünden geçerek ufak parçalara ayrılmıştır. PHBV/BN kompoziti de soğutma banyosundan geçirilmeden Şekil 7.3'teki gibi hava ile kurutulup Rondol marka kesici ile ufak parçalara kesilmiştir.



Şekil 7.3 Ekstrüderden çıkan kompozit

Bu çalışmada PHBV-BN nanokompozit hazırlamada kullanılan ekstrüder Şekil 7.4'te verilmiştir.



Şekil 7.4 Çift vidalı ekstrüder

Çift vidalı ekstrüderde hazırlanan nanokompozit numuneleri öncelikle Binder maka vakumlu etüvde 50 ^{o}C'de 12 saat kurutulmuş ve daha sonra Şekil 7.5'te gösterilen sıcak-soğuk izostatik pres makinesi ile film haline getirilmiştir.

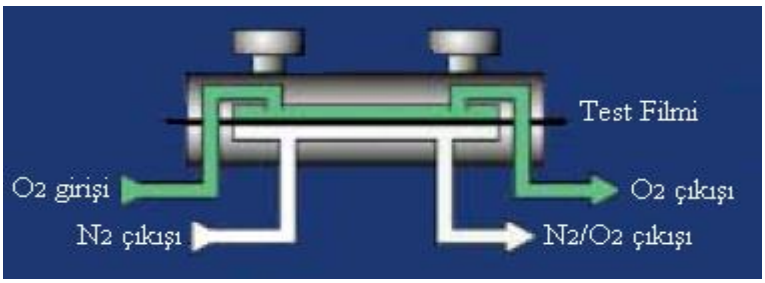


Şekil 7.5 Sıcak-soğuk izostatik pres

18,44 gr nanokompozit tartılıp, teflon tabakalar arasına yerleştirilerek pres makinasına konulmuştur. Ekstrüder şartları 90-135-160-160-150°C ve karıştırma hızı 80 rpm olan nanokompozit için 165˚C'ye ayarlanan pres makinesinde, sıcak preste sırasıyla 40 bar-90 saniye, 60 bar-30 saniye ve 80 bar-30 saniye, soğuk preste 120 barda 60 saniye süreyle muamele edilerek levha haline getirilmiştir.

7.4 PHBV/BN Nanokompozitlerinin Oksijen Geçirgenliğinin Ölçülmesi

Oksijen geçirgenlik cihazının difüzyon bölmesine yerleştirilen numunelerin üst yarısından saf oksijen (%99,9) geçirilirken, alt yarısından oksijen içermeyen inert saf azot (%99,9) geçirilmiştir. Film boyunca oksijen alt bölmeye doğru difüze olur. Azot tarafından taşınan oksijen sensörden geçirilerek OTR (Oksijen Transfer Hızı) hesaplanır. Cihazın çalışma prensibi Şekil 7.6'da gösterilmiştir.



Şekil 7.6 Oksijen geçirgenliği analiz cihazı çalışma prensibi

Pres makinesinden elde edilen film örnekleri Şekil 7.7'deki gibi yaklaşık 5 cm çapında olacak şekilde daireler halinde kesilmiş ve kesilen kompozitlerin kalınlıkları Mutitoyo Marka Kalınlık Ölçme Komparatörü (0-25 mm) ile ölçülmüştür.



Şekil 7.7 Oksijen geçirgenliğini ölçmek için hazırlanan numune

Hazırlanan numuneye makine içinde havayla temasını tamamen kesmek için gres yağı sürülerek Şekil 7.8'deki Systech marka 8001 Model Oksijen Geçirgenliği Analiz Cihazı'na konulmuş ve analiz programı başlatılmıştır. Analiz programı 30 dakikada bir sonuç almaya ayarlanmıştır. Cihazdan elde edilen oksijen transfer hızı (OTR) sonuçları $cc.m^{-2}.day^{-1}$ biriminde elde edilmiştir.



Şekil 7.8 Oksijen geçirgenliği analiz cihazı

Alınan sonuçlardan OTR değerleri numune kalınlıklarıyla çarpılarak (7.1) denklemiyle OP değerleri bulunur [74].

$$OP = OTR \cdot L / \Delta P \qquad (7.1)$$

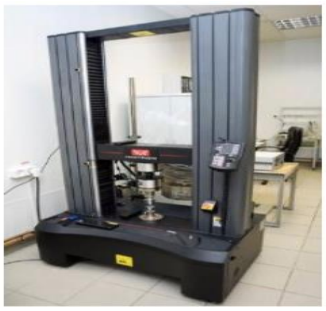
OP= Oksijen geçirgenlik katsayısı ($cc.mm.m^{-2}.day^{-1}$)

L= Kalınlık

ΔP= Numune boyunca oksijen kısmi basıncı farkı (bar)= 1 bar [74]

7.5 PHBV/BN Nanokompozitlerinin Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi

Hazırlanan kompozitlerin Young Modülü, çekme dayanımı, kopma uzaması gibi mekanik özellikleri Şekil 7.9'da verilen INSTRON (5982) marka cihazda papyon şekilli örneklerin test edilmesi ile ASTM D638 standartlarına göre belirlenmiştir.



Şekil 7.9 Çekme testi analiz cihazı

Şekilli örnek elde etmek amacıyla ekstrüderde elde edilen kompozitler 2 metal plaka arasına papyon şeklinde şekil kesiciyle birlikte konularak 55 barda 3 saniye tutularak papyon şeklinde elde edilmiştir.

Elde edilen şekilli örnekler Test 5 mm/dk çekme hızında, 1 N ön yük ile işleyen çekme cihazında yapılmıştır. Testler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucu Çekme Dayanımı (MPa), Maksimum Kuvvet (N), Kopma Kuvveti (N), Kopma Uzaması (%), Kopma Uzaması (mm), Young Modülü (GPa) değerleri elde edilmiş ayrıca kuvvet-uzama grafikleri ve gerilim-birim uzama grafikleri çizilmiştir.

7.6 PHBV/BN Nanokompozitlerinin FTIR Analizi

Bu çalışmada Şekil 7.10'da verilen Thermo Electron Corporation Nicolet Nexus FTIR cihazı kullanılarak 650-4000 cm^{-1} dalgaboyları arasında numunelerin piklerine bakılmıştır.



Şekil 7.10 FTIR cihazı

7.7 PHBV/BN Nanokompozitlerinin SEM ve EDX Analizi

Hazırlanan nonakompozitten ince kesit alınarak morfolojileri yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu (SEM, FESEM Hitachi S-4800) ile elde edilmiştir. Ayrıca nanokompozitin kimyasal kompozisyonu EDX (Silicon Drift Detector (SDD), X-MaxN,

Oxford Instrument) analizi ile belirlenmiştir. Ultrasonik probtan geçirilerek elde edilen nano tabakalı bor nitrür yapısının sahip olduğu birbirinden ayrılmış hekzagonal bor nitrür tabakaları görüntülemek amacıyla FEI-Philips XL30 ESEM-FEG görüntülerinden yararlanılmıştır. BN ve 6 dk ultrasonik uygulanmış silansız BN numuneleri ince toz halinde elde edildikten sonra iyice öğütülüp analiz için SEM cihazına verilmiştir.

7.8 PHBV/BN Nanokompozitlerinin DSC Analizi

Çalışmada PHBV ve PHBV/BN kompozitlerinin termal özelliklerini incelemek amacıyla TA Instruments (DSC Q20 V24.11 Build 124 marka) DSC cihazıyla analiz yapılmıştır. Analiz 50 mL/dk azot atmosferinde, alüminyum krozede, 10 ^{o}C/dk ısıtma hızında 3 kademeli olarak gerçekleştirilmiştir. 1. ısıtma adımında numune termal geçmişini silmek amacıyla 0 ^{o}C'den 200 ^{o}C'ye ısıtılmış ve 2 dk bekletilmiş böylece tüm numuneler aynı termal geçmişe sahip olmuştur, 1. soğutma adımında 200 ^{o}C'den 0 ^{o}C'ye soğutulmuş ve 2 dk bekletilmiş ve 2. ısıtma adımında tekrar 0 ^{o}C'den 200 ^{o}C'ye ısıtılmıştır. Bu analiz sonuçları numunelerin erime ve kristallenme sıcaklıkları, entalpileri, kristalizasyon yüzdeleri ve her ısıtma adımındaki başlangıç, bitiş ve maksimum sıcaklıkları belirlemiştir.

7.9 PHBV/BN Nanokompozitlerinin TGA Analizi

Bu çalışmada PHBV/BN kompozitleri için TA Instruments (TGA Q500 V 20.13 Build 39) cihazı kullanılarak yaklaşık 10 mg numune platinyum krozede 40 ml/dk azot-60 ml/dk hava ortamında, 800 ^{o}C'ye kadar 10 ^{o}C/dk ısıtma hızında ısıtılarak numunede kalan madde miktarını bulmak amacıyla TGA analizi yapılmıştır.

7.10 PHBV/BN Nanokompozitlerinin XRD Analizi

Bu çalışmada 2-2,5 cm arasında kesilen PHBV/BN kompozitleri kullanılarak PHILIPS marka (X'pert Pro (Pan Analytical)) XRD cihazı ile (40 kV, 20 mA, λ=1,54) 2θ=2-80° arasında oda sıcaklığında XRD analizi yapılmıştır. Analizler sonucunda 2θ (derece), şiddet, relatif şiddet (%), d (°A), FWHM (Full Width at Half Maximum) ve alanlar belirlenmiştir.

BÖLÜM 8

SONUÇLAR

Bu çalışmada PHBV/BN nanokompozitlerinin oksijen geçirgenlik ve mekanik özelliklerine bakılmış, SEM, FTIR, XRD, DSC ve TGA analizleri yapılmıştır.

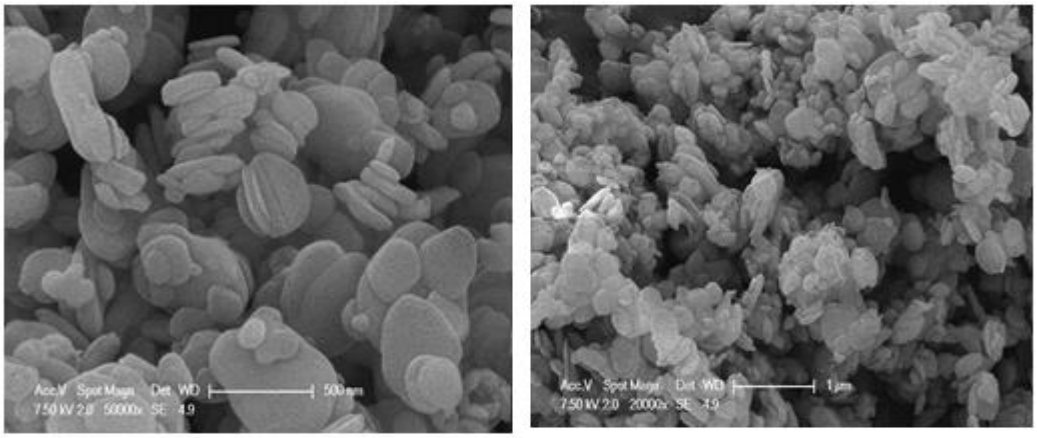
Ticari olarak temin edilen BN ve PHBV ile hazırlanan nanokompozitlerin kodlamalarının açıklamaları Çizelge 8.1'de verilmiştir.

Çizelge 8.1 Nanokompozitlerin kodlamaları ve açıklamaları

Numune Kodu	**İçeriği**
BN	Bor nitrür
sBN	Silanlı bor nitrür
PHBV	Poli-3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat
PHBV/0,5BN	29,85 gr PHBV + 0,15 gr silansız BN
PHBV/0,5sBN	29,85 gr PHBV + 0,15 gr silanlı BN
PHBV/1BN	29,7 gr PHBV + 0,3 gr silansız BN
PHBV/1BNnu	29,7 gr PHBV + 0,3 gr silansız ultrasoniksiz BN
PHBV/1sBN	29,7 gr PHBV + 0,3 gr silanlı BN
PHBV/1sBNnu	29,7 gr PHBV + 0,3 gr silanlı ultrasoniksiz BN
PHBV/3BN	29,1 gr PHBV + 0,9 gr silansız BN
PHBV/3sBN	29,1 gr PHBV + 0,9 gr silanlı BN
PHBV/3fsBN	29,1 gr PHBV + 0,9 gr silanlı BN (Fransa)

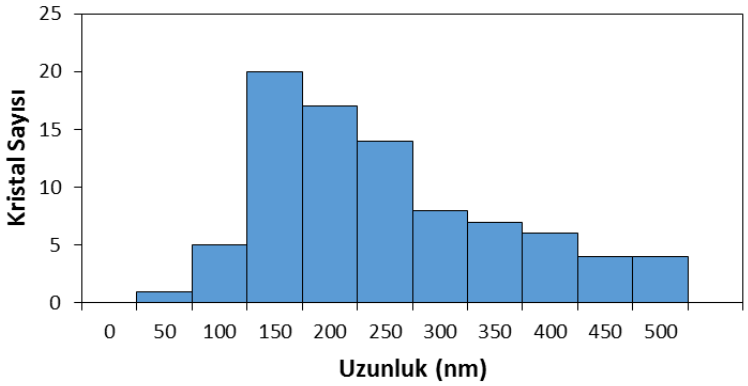
8.1 PHBV/BN Nanokompozitlerinin SEM Sonuçları

Bu çalışmada ultrasonik etkisini incelemek amacıyla boş BN ve 6 dk ultrasonik uygulanmış BN'nin SEM sonuçları verilmiştir. Şekil 8.1'de görüldüğü gibi BORTEK'ten alınan BN'nin farklı ölçeklerdeki SEM sonuçlarında BN nanopartikülleri hegzagonal şekildedir.



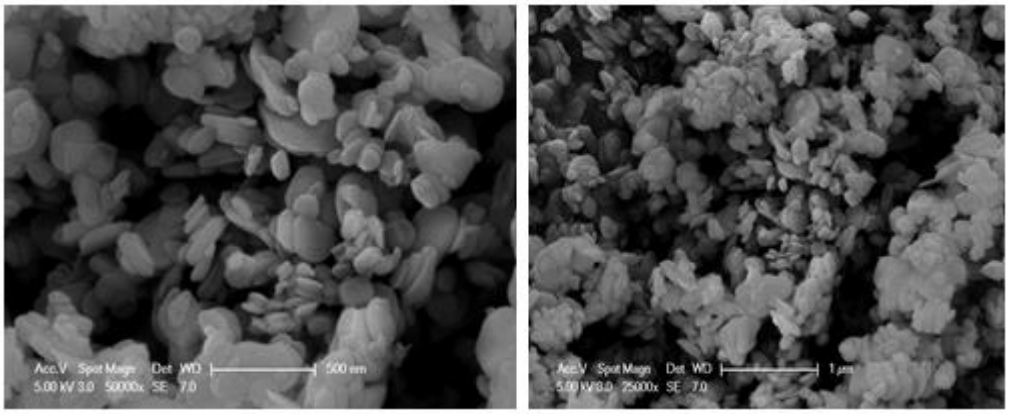
Şekil 8.1 BORTEK'ten alınan BN'nin SEM görüntüleri

BORTEK'ten alınan BN'nin histogram grafiği Şekil 8.2'de verilmiştir.



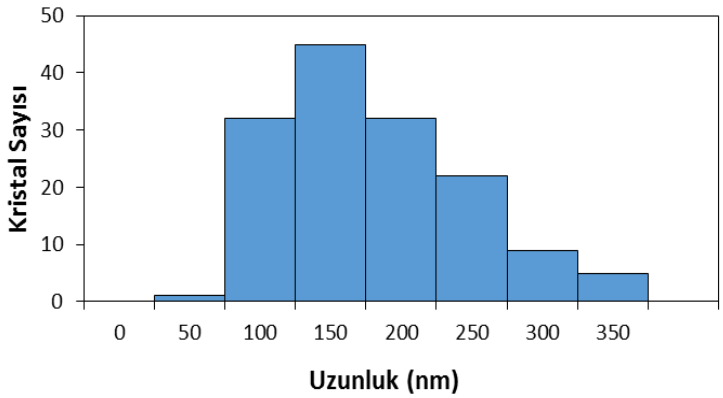
Şekil 8.2 BORTEK'ten alınan BN'nin histogram grafiği

BORTEK'ten alınan BN'nin 6 dk ultrasonik uygulanarak farklı ölçeklerdeki SEM sonuçları Şekil 8.3'te verilmiştir.



Şekil 8.3 BORTEK'ten alınan 6 dk ultrasonik uygulanmış BN'nin SEM görüntüleri

BORTEK'ten alınan 6 dakika ultrasonikli BN'nin histogram grafiği Şekil 8.4'te verilmiştir.



Şekil 8.4 BORTEK'ten alınan 6 dakika ultrasonikli BN'nin histogram grafiği

BORTEK'ten alınan BN'nin ve 6 dakika ultrasonik uygulanarak elde edilen BN'nin SEM görüntülerine baktığımızda 6 dakika uygulanan ultrasonun aglomere bor nitrür tabakaları üzerindeki etkisi gözlenmiştir. Görüntüler incelendiğinde 6 dakika ultrasonik uygulamanın, BN taneciklerinin az da olsa aglomere yapısının dağılmasını sağladığı gözlenmiştir.

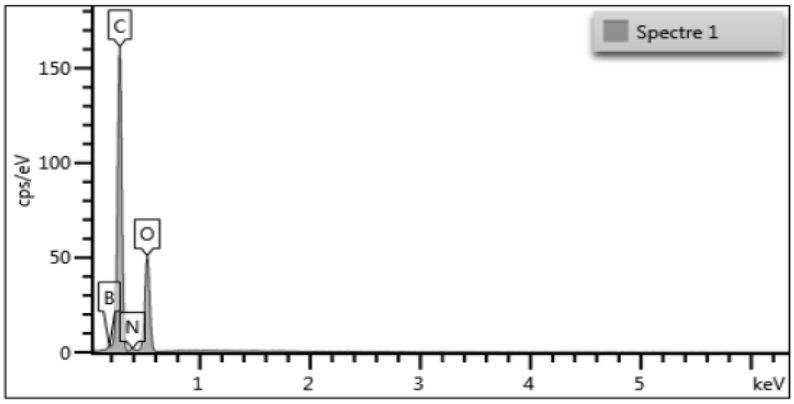
BN ve 6 dk ultrasonik uygulanmış BN'nin ortalama en, boy ve kalınlık değerleri Çizelge 8.2'de verilmiştir.

Çizelge 8.2 BN ve 6 dk ultrasonik uygulanmış BN'nin ortalama en, boy ve kalınlık değerleri

	BN	6 dk US BN
Ortalama boy (nm)	225,00±108,94	152,99±66,53
Ortalama en (nm)	177,22±83,95	113,00±60,83
Ortalama kalınlık (nm)	61,61±25,77	37,86±11,87

BN'nin ve 6 dk ultrasonik uygulanarak elde edilen BN'nin SEM analizinden elde edilen sonuçlarına göre BN numunesinin en, boy ve kalınlık değerleri Çizelge 8.2'de görüldüğü gibi küçülmüştür. Böylece aglomere halde olan plakalar az da olsa dağıtılmış, ultrasonik probun belirtilen deaglomerasyon, dağılma ve tane küçülmesi gibi amaçlara başarılı bir şekilde ulaşılmıştır.

PHBV/3BN kompozitine ait EDX element analizi sonuçları Şekil 8.5 ve Çizelge 8.3'te verilmiştir.



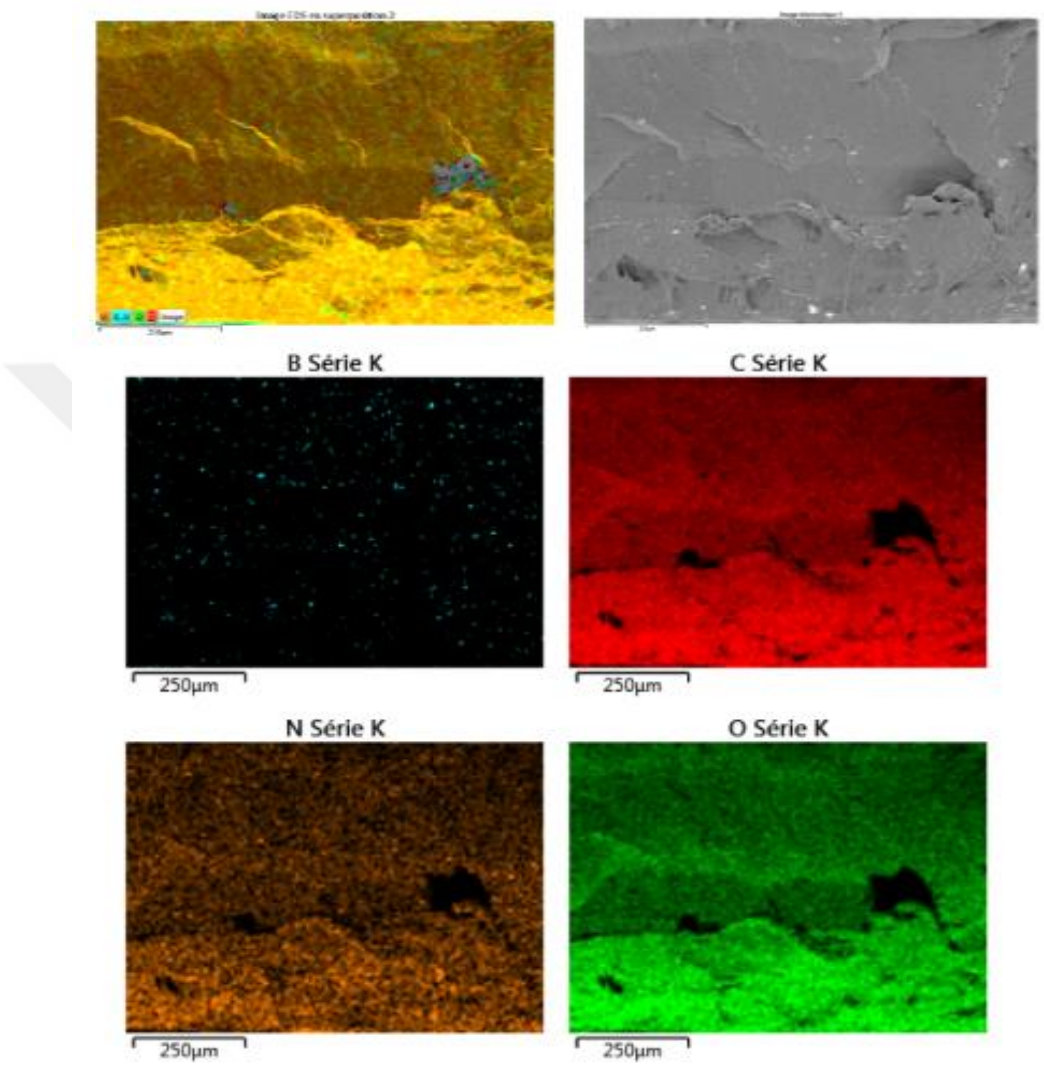
Şekil 8.5 EDX element analizi sonuçları

Çizelge 8.3 EDX element analizi sonuçları

Element	Kütle (%)	Sigma Kütle (%)	Atomik (%)
B	4,97	0,21	5,94
C	63,75	0,25	68,55
N	2,22	0,21	2,05
O	29,06	0,18	23,46
Toplam	100,00		100,00

PHBV/3BN nanokompozitine ait EDX element analizi sonuçlarına bakıldığında görülen B ve N elementleri nanokompozitteki bor nitrür varlığının kanıtıdır.

PHBV/3BN kompozitine ait SEM analizi sonuçları Şekil 8.6'da verilmiştir.



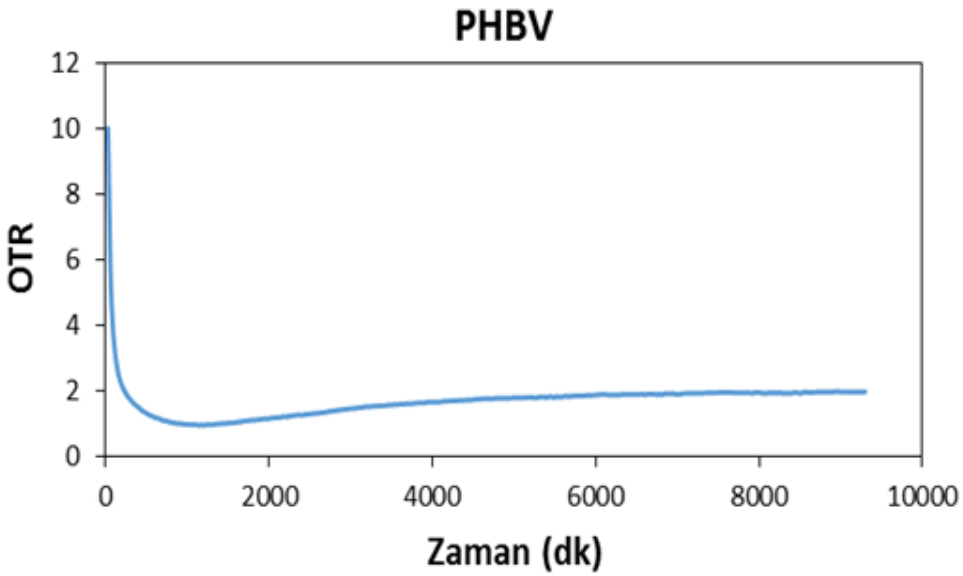
Şekil 8.6 SEM analizi sonuçları

Şekil 8.6'ya bakıldığında SEM EDX kesit alanında BN'nin PHBV matriksinde homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştür.

8.2 PHBV/BN Nanokompozitlerinin Oksijen Geçirgenlik Sonuçları

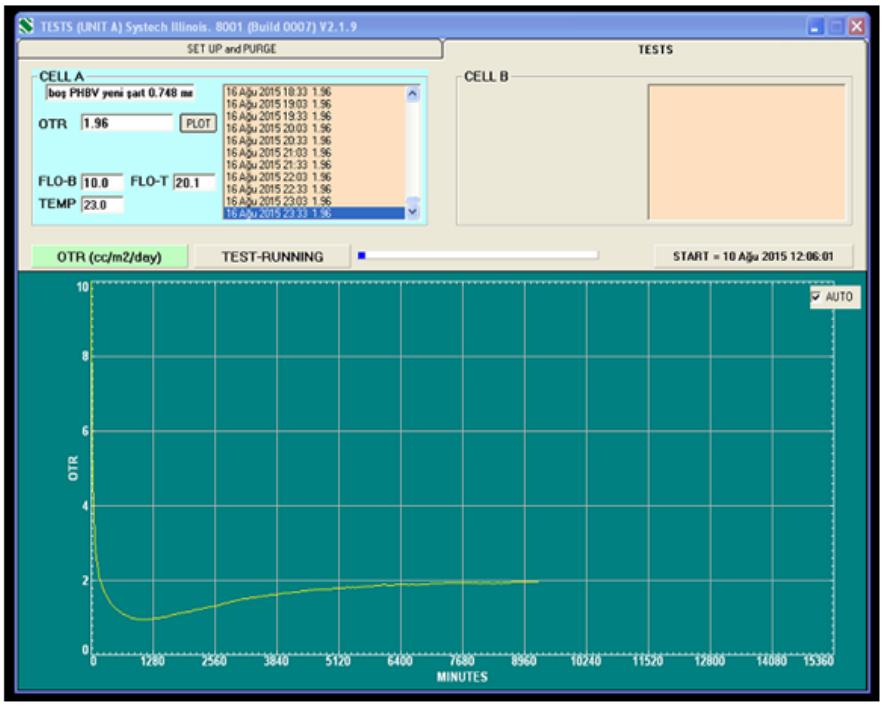
Yapılan çalışmada PHBV'ye eklenen BN'nin, kompozitlerin oksijen geçirgenliğine olan etkisi incelenmiştir.

Boş PHBV'nin zamana karşı OTR değerleri grafiği Şekil 8.7'de verilmiştir.



Şekil 8.7 PHBV'nin zamana karşı OTR değerleri

Boş PHBV'nin oksijen analiz cihazından alınan grafiği Şekil 8.8'de verilmiştir.



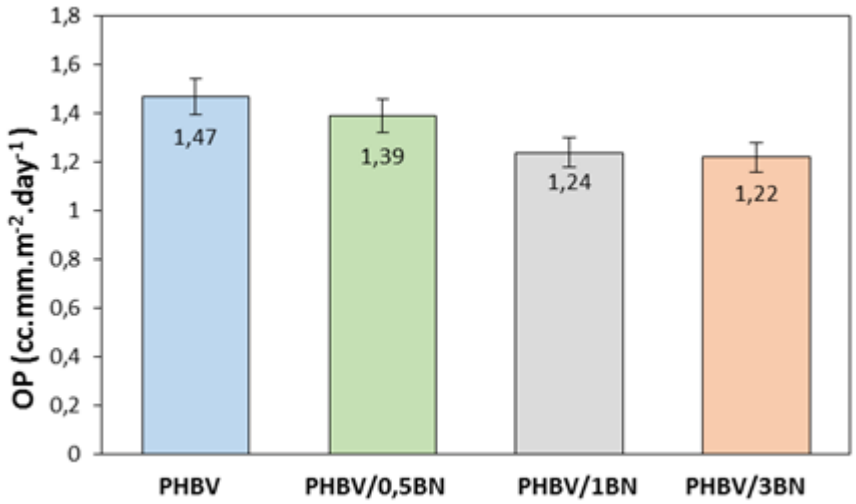
Şekil 8.8 PHBV'nin oksijen analiz cihazından alınan grafiği

Oksijen analiz cihazından elde edilen OTR değerleri kalınlık ile çarpılarak OP değerleri elde edilmiştir. Elde edilen OP değerleri Çizelge 8.4'te verilmiştir.

Çizelge 8.4 PHBV/BN nanokompozitlerinin değerleri

Numune Adı	Kalınlık (mm)	OTR ($cc.m^{-2}.day^{-1}$)	OP ($cc.mm.m^{-2}.day^{-1}$)	Yüzde Düşüş
PHBV	0,748	1,96±0,09	1,47±0,07	-
PHBV (30 °C)	0,755	2,91±0,14	2,19±0,11	-
PHBV (40 °C)	0,755	6,06±0,30	4,57±0,23	-
PHBV (50 °C)	0,755	11,92±0,59	8,99±0,45	-
PHBV/0,5BN	0,764	1,83±0,09	1,39±0,07	%4,63
PHBV/0,5sBN	0,762	2,21±0,11	1,68±0,08	Etki yok
PHBV/1BN	0,776	1,60±0,08	1,24±0,06	%15,31
PHBV/1BNnu (ultrasoniksiz)	0,732	1,90±0,09	1,39±0,07	%5,44
PHBV/1sBN	0,772	1,77±0,09	1,37±0,07	%6,79
PHBV/1sBNnu (ultrasoniksiz)	0,761	1,91±0,09	1,45±0,07	%0,86
PHBV/3BN	0,737	1,65±0,08	1,22±0,06	% 17,05
PHBV/3BN (30 °C)	0,737	2,39±0,12	1,76±0,09	%19,63
PHBV/3BN (40 °C)	0,737	5,26±0,26	3,88±0,19	%15,09
PHBV/3BN (50 °C)	0,737	11,25±0,56	8,29±0,41	%7,78
PHBV/3fBN	0,722	1,72±0,09	1,24±0,06	%15,29

Silansız kompozitlerin OP grafiği Şekil 8.9'da verilmiştir.



Şekil 8.9 Silansız kompozitlerin OP grafiği

Oksijen geçirgenlik sonuçlarına bakıldığında 23 °C'de boş PHBV numunesinin OP değeri 1,47 cc.mm.m^{-2}.day^{-1} olarak bulunmuştur. %0,5'lik silansız BN eklenmesiyle elde edilen PHBV/0,5BN kompozitinin OP değeri 1,39 cc.mm.m^{-2}.day^{-1} bulunmuş olup boş PHBV'ye göre %4,63'lik bir düşüş elde edilmiştir. %0,5'lik silanlı BN eklenmesiyle elde edilen PHBV/0,5sBN kompozitinde ise boş PHBV numunesine göre herhangi bir etki görülmemiştir. %1'lik silansız BN eklenmesiyle elde edilen PHBV/1BN kompozitinin OP değeri 1,24 cc.mm.m^{-2}.day^{-1} bulunmuş olup boş PHBV'ye göre %15,31'lik bir düşüş elde edilmiş, %1'lik silanlı BN eklenmesiyle elde edilen PHBV/1sBN kompozitinin OP değeri 1,37 cc.mm.m^{-2}.day^{-1} bulunmuş olup boş PHBV'ye göre %6,79'lık bir düşüş elde edilmiştir. %3'lük silansız BN eklenmesiyle elde edilen PHBV/3BN kompozitinin OP değeri 1,22 cc.mm.m^{-2}.day^{-1} bulunmuş olup boş PHBV'ye göre %17,05'lik bir düşüş elde edilmiştir. Bu durumda en iyi sonucu PHBV/3BN kompoziti vermiştir ki bu sonuç da XRD sonuçlarıyla paraleldir çünkü en büyük d mesafesi bu numunede görülmüştür. Sonuçlara bakıldığında artan BN yüzdesine göre kompozitlerin oksijen geçirgenliğinde düşme görülmüş ancak silansız numunelerde elde edilen yüzde düşüşün silanlılara göre daha fazla olduğu gözlenmiştir. Bu durum silanlı BN'nin polimerde iyi dağılmaması olarak gösterilebilir. Kullanılan silanlama ajanının kompozitler üzerinde olumlu etkisi olmadığı ancak artan BN yüzdesinin kompozitlerin oksijen geçirgenliğini olumlu yönde düşürdüğü gözlenmiştir.

Boş PHBV'ye göre eklenen %3'lük silansız BN ile elde edilen nanokompozit PHBV/3BN en iyi oksijen geçirgenlik sonucunu vermiştir. Eklenen BN'nin difüze olan gaz moleküllerine karşı bariyer oluşturduğu söylenebilir. Gaz molekülleri yarı kristalin malzemenin amorf fazının serbest hacminde difüze olurken, kristalin fazda difüzyonun gerçekleşmediği söylenebilir. Böylece gaz difüzyonunun düşmesiyle kristalinitenin artışı beklenir.

Cretois vd. [75] tarafından PHBV/C3OB üzerine yapılan çalışmada, eklenen %7,5 (wt) kil oranının azot geçirgenliğini 0,033 Barrerden 0,014 Barrere düşürdüğü belirlenmiştir. Bariyer özelliklerindeki gelişmeyi de, eklenen dolgu maddesiyle geçirgen olmayan alanın artmasıyla artan difüzyon yolu kıvrımı (tortuous pathway) olarak açıklamışlardır. Yapılan çalışmaya bakıldığından eklenen en yüksek yüzde oranında BN ile nanokompozitlerin kıvrımlı difüzyon yolu artmış ve gaz geçirgenliğinde en fazla düşüş %3'lük silansız PHBV/3BN nanokompozitinde elde edilmiştir.

PHBV/1sBN numunesinde düşüş değeri %6,79 iken ultrasoniksiz PHBV/1sBN numunesinde düşüş değeri %0,86 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara paralel olarak ultrasonik uygulamasının bor nitrürün aglomerasyonunu dağıtmasıyla oksijen geçirgenliğinde daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Numunelerin OTR değerleri beklenildiği gibi sıcaklıkla birlikte artmıştır. OP değerleri Arrhenius eşitliğini kullanarak sıcaklığın bir fonksiyonu olarak yazılmak istenildiğinde (8.1) eşitliğindeki gibi [74] gösterilebilir.

$$OP = P_0.e^{\{-E_P/RT\}} \quad (8.1)$$

$OP(cc.mm.m^{-2}.day^{-1})$ = Oksijen geçirgenliği

P_0 $(cc.mm.m^{-2}.day^{-1})$ = Arrhenius ön üstel faktörü

Ep (J/mol) = Arrhenius aktivasyon enerjisi

R (8,314 J/mol/K) = İdeal gaz yasası sabiti

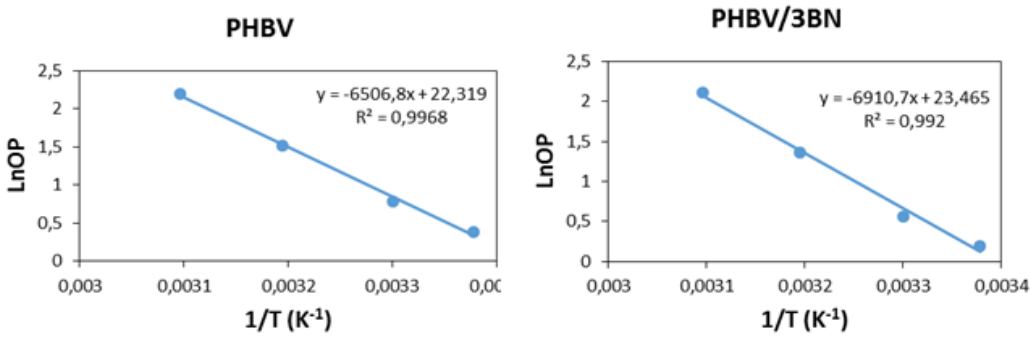
T (K) = Mutlak sıcaklık [74]

Eşitliği (8.2) eşitliğindeki gibi düzenlemek mümkündür [74].

$$Ln\ OP = ln\ P_0 - E_P/RT \quad (8.2)$$

Yukarıdaki eşitliği kullanarak 1/T'ye karşılık lnOP grafikleri çizildiğinde grafiğin eğimi -Ep/R'yi verirken, grafiğin kesim noktası ln P_0 değerini vermektedir. Eğimden elde edilen -Ep/R değeri R= 8,314x10^{-3} değeriyle çarpılarak Arrhenius aktivasyon enerjisi (E_p) elde edilmiş olur.

Boş PHBV ve PHBV/3BN'nin aktivasyon enerjisi hesabı Şekil 8.10'da verilmiştir.



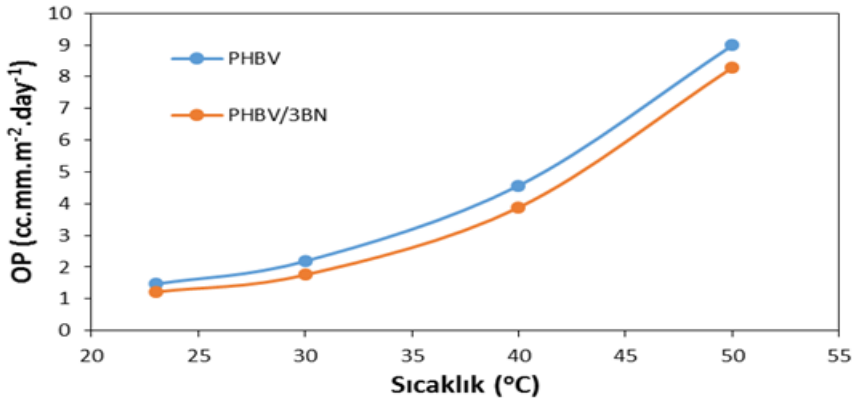
Şekil 8.10 PHBV ve PHBV/3BN'nin aktivasyon enerjisi grafiği

(-Ep / R) = -6506,8 (-Ep / R) = -6910,7

R = 8,314x10^{-3} R = 8,314x10^{-3}

Ep =54,09 kJ/mol Ep = 57,46 kJ/mol

PHBV ve PHBV'nin sıcaklığa karşı OP değerleri Şekil 8.11'de verilmiştir.



Şekil 8.11 PHBV ve PHBV'nin sıcaklığa karşı OP değerleri

Geçirgenlik sıcaklıktan etkilenir. Arrhenius kanununa göre artan sıcaklıkla difüzyon hızı da artar. Artan difüzyon hızı, yüksek sıcaklıktaki polimer zincirlerinin daha iyi hareket etmesiyle açıklanabilir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında boş PHBV'nin aktivasyon

enerjisi 54,09 kJ/mol, %3 silansız BN eklenerek elde edilen PHBV/3BN nanokompozitinin aktivasyon enerjisi 57,46 kJ/mol olarak bulunmuştur. Eklenen %3'lük BN PHBV'nin aktivasyon enerjisini %6,23 arttırmıştır. Bu da kompozitteki oksijen geçirgenliğinin kompozitin içerdiği BN partikülleri nedeniyle, boş polimerin oksijen geçirgenliğine göre sıcaklık değişimine daha fazla duyarlı olmasıyla açıklanabilir.

8.3 PHBV/BN Nanokompozitlerinin Mekanik Analiz Sonuçları

BN'nin PHBV'nin mekanik özelliklerine olan etkisini incelemek amacıyla PHBV/BN kompozitlerine çekme testi uygulanmıştır.

Silansız kompozitlere ait mekanik analiz sonuçları Çizelge 8.5'te verilmiştir.

Çizelge 8.5 Silansız kompozitlerin mekanik analiz sonuçları

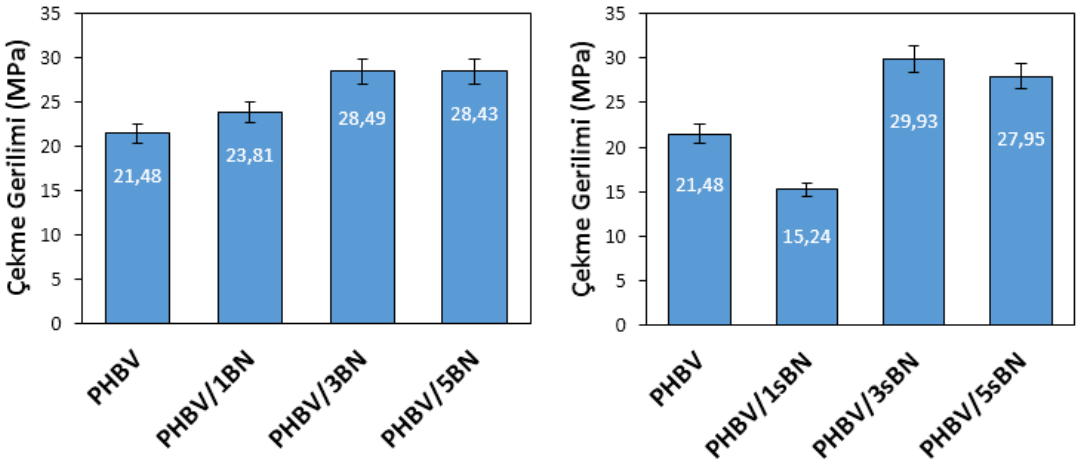
Örnek	Maksimum Kuvvet (N)	Maks Kopma Uzaması (mm)	Kopma uzaması (mm/mm)	Maks Çekme Gerilimi (MPa)	Young Modülü (MPa)
PHBV	167,78±8,39	0,65±0,03	$0,016\pm8.10^{-4}$	21,48±1,07	1648,02±82,40
PHBV/1BN	185,96±9,29	0,75±0,04	$0,018\pm9.10^{-4}$	23,81±1,19	1816,55±90,83
PHBV/3BN	230,85±11,54	0,99±0,05	$0,025\pm1,2.10^{-3}$	28,49±1,42	2003,14±100,16
PHBV/5BN	240,33±12,02	0,68±0,03	$0,017\pm8,5.\ 10^{-4}$	28,43±1,42	2526,87±126,34

Silanlı kompozitlere ait mekanik analiz sonuçları Çizelge 8.6'da verilmiştir.

Çizelge 8.6 Silanlı kompozitlerin mekanik analiz sonuçları

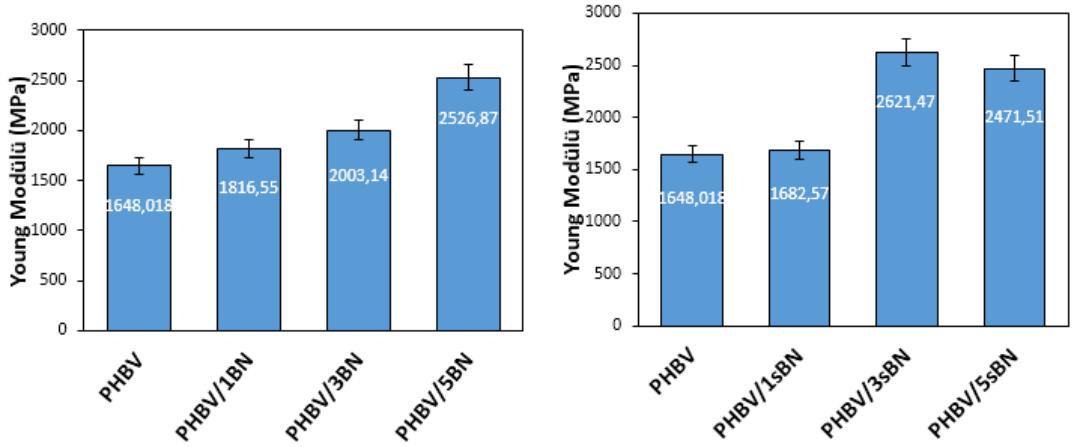
Örnek	Maksimum Kuvvet (N)	Maks Kopma Uzaması (mm)	Kopma uzaması (mm/mm)	Maks Çekme Gerilimi (MPa)	Young Modülü (MPa)
PHBV	167,78±8,39	0,65±0,03	$0,016\pm8.10^{-4}$	21,48±1,07	1648,02±82,40
PHBV/1sBN	125,93±6,29	0,59±0,03	$0,015\pm7,5.10^{-4}$	15,24±0,76	1682,57±84,13
PHBV/3sBN	239,95±11,99	0,76±0,04	$0,019\pm9,5.10^{-4}$	29,92±1,49	2621,47±131,07
PHBV/5sBN	225,08±11,25	0,61±0,03	$0,015\pm7,5.10^{-4}$	27,95±1,39	2471,51±123,57
PHBV/3fsBN	268,33±13,42	0,84±0,04	$0,021\pm1,1.10^{-3}$	31,17±1,56	2370,25±118,51

Silansız ve silanlı kompozitlerin çekme gerilimleri Şekil 8.12'de verilmiştir.



Şekil 8.12 Silansız ve silanlı kompozitlerin çekme gerilimleri

Silansız ve silanlı kompozitlerin Young Modülleri Şekil 8.13'te verilmiştir.

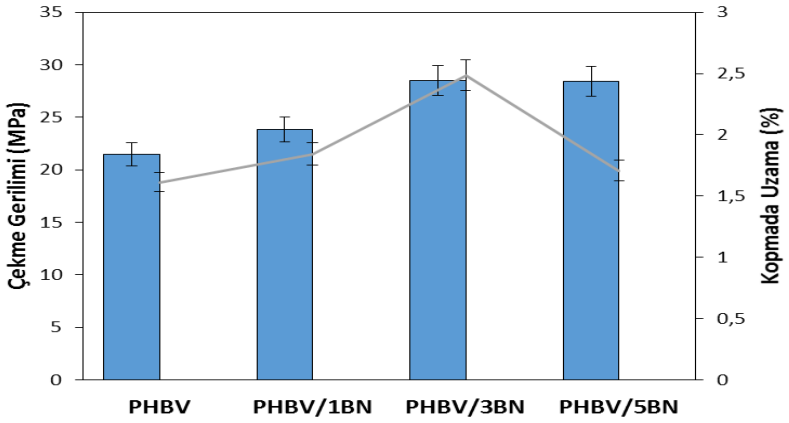


Şekil 8.13 Silansız kompozitlerin Young Modülleri

Alvarado vd. [76] tarafından PHBV, PHBV/kemik tozu (PHBV-BM) ve PHBV/süngertaşı (PHBV-P) kompozitleriyle yapılan çalışmaya bakıldığında numunelerin mekanik özellikleri incelenmiştir. Deneyler sonucunda PHBV-P kompozitinin Young modülünün saf PHBV'ye göre %12,35 arttığı ve eklenen süngertaşının polimerin sertliğini (stiffness) arttırdığı belirlenmiştir.

Sultana vd. [77] tarafından PHBV/hidroksiapatit kompozitleriyle yapılan çalışmada eklenen hidroksiapatitin Young modülünü arttırdığı gözlenmiştir. Ayrıca çalışmada verilen SEM görüntülerinde kompozitteki kapalı porlar boş polimere göre daha fazla olmuş ve bu nedenle daha dayanıklı, yüksek modüle sahip kompozitler elde edilmiştir.

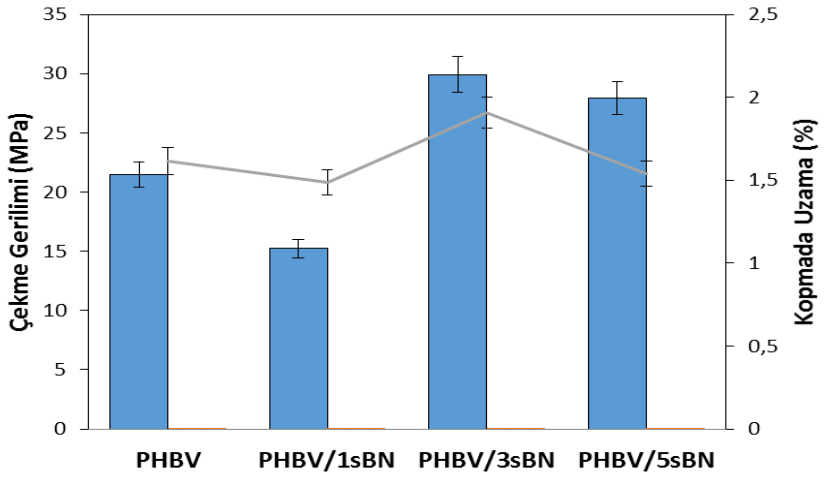
Silansız kompozitlerin çekme gerilimleri ve kopmada uzamaları Şekil 8.14'te verilmiştir.



Şekil 8.14 Silansız kompozitlerin çekme gerilimleri ve kopmada uzamaları (%)

Sridhar vd. [78] tarafından PHBV/grafen nanokompozitleriyle yapılan çalışmada grafen içeriğinin nanokompozitlerin gerilim-gerinim grafikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Eklenen %2,4 ve 6 (wt%) oranındaki grafenin kopma modüllerini boş PHBV'ye göre arttırdığı belirlenmiştir. Kopma modülü değerindeki bu artışın, PHBV matriksindeki grafen takviyesiyle sağlandığının açıkça görüldüğü vurgulanmıştır. Modül değerindeki gelişmenin, grafenin daha iyi ıslanabilirlik (wettability) ve geliştirilmiş polimer-dolgu maddesi etkileşimi sağlayan katmanlı (lamellar) yapısından kaynaklandığı bu sayede daha iyi gerilim transferine (stress transfer) yol açtığı belirtilmiştir. Yapılan çalışmadaki silansız kompozitlere bakıldığında kopmada uzama (%) değerleri eklenen BN (%) oranıyla giderek artmış ve PHBV/3BN nanokompozitinde en yüksek değerine ulaşmıştır. Böylece eklenen BN'nin dolgu maddesi olarak nanokompozitlerde iyi gerilim transferi sağladığı söylenebilir. Ancak daha sonra eklenen %5'lik BN ile elde edilen PHBV/5BN numunesinde boşa göre artış olmasına rağmen PHBV/1BN ve PHBV/3BN numunesine göre daha düşük değer elde edilmiştir. Bunun nedeni eklenen %5'lik BN'nin nanokompozit içinde aglomerasyona yol açması olarak gösterilebilir.

Silanlı kompozitlerin çekme gerilimleri ve kopmada uzamaları Şekil 8.15'te verilmiştir.



Şekil 8.15 Silanlı kompozitlerin çekme gerilimleri ve kopmada uzamaları (%)

Çizelge 8.5'te verilen sonuçlara bakıldığında boş PHBV'ye göre, eklenen %1'lik BN ile elde edilen PHBV/1BN nanokompozitinin sonuçları karşılaştırıldığında, PHBV/1BN'nin maksimum kuvvet (N), maksimum kopma uzaması (mm), kopma uzaması (mm/mm), maksimum çekme gerilimi (MPa) ve Young Modülü (MPa) değerlerinde artış görülmüştür. Eklenen %3'lük BN ile elde edilen PHBV/3BN nanokompozitinin maksimum kuvvet (N), maksimum kopma uzaması (mm), kopma uzaması (mm/mm), maksimum çekme gerilimi (MPa) ve Young Modülü (MPa) değerlerinde boş PHBV ve PHBV/1BN nanokompozitine göre artış elde edilmiştir. PHBV/5BN'nin maksimum kuvvet (N) ve Young Modülü (MPa) değerleri PHBV/3BN'ye göre artmış ancak maksimum kopma uzaması (mm), kopma uzaması (mm/mm), maksimum çekme gerilimi (MPa) değerleri PHBV/3BN'ye göre azalmıştır. Bunun nedeni bazı bölgelerde kırılamayan aglomerasyon olarak görülebilir. Sonuç olarak eklenen BN'nin boş PHBV'nin mekanik özelliklerini iyileştirdiği gözlenmiştir.

Çizelge 8.6'da verilen sonuçlara bakıldığında PHBV/1sBN'nin boş PHBV'ye göre maksimum kuvvet (N) ve Young Modülü (MPa) değerleri artmış, maksimum kopma uzaması (mm), kopma uzaması (mm/mm), maksimum çekme gerilimi (MPa) değerleri azalmıştır. PHBV/3sBN'nin boş PHBV ve PHBV/1sBN'ye göre maksimum kuvvet (N), maksimum kopma uzaması (mm), kopma uzaması (mm/mm), maksimum çekme gerilimi (MPa) ve Young Modülü (MPa) değerlerinde artış görülmüştür. PHBV/5sBN'nin PHBV/3sBN'ye göre maksimum kuvveti (N) artmış, maksimum kopma uzaması (mm),

kopma uzaması (mm/mm), maksimum çekme gerilimi (MPa) ve Young Modülü (MPa) değerleri azalmıştır.

Elastisite (Young) Modülü (E), iki atom arasındaki bağ kuvvetidir ve numunenin mukavemetinin ölçüsüdür. Her malzemenin Young Modülü değerleri farklıdır. Young Modülü arttıkça, atomlar arası bağ kuvvetinin yükseldiği ve ayrıca mukavemetin ve akma gerilmesinin de arttığı söylenebilir [79]. Deney sonuçlarına bakıldığında silansız numunelerde PHBV/5BN'nin Young Modülünün en yüksek olduğu görülür. Bunun nedeni artan BN yüzdesinin polimerin mekanik özelliklerini iyileştirmesi olarak açıklanabilir. Silanlı numunelerde PHBV/3sBN'de Young Modülü en yüksektir. Bunun nedeni eklenen BN yüzdesinin polimerin mekanik özelliklerini iyileştirmesi ancak PHBV/5sBN nanokompozitinin Young Modülü PHBV/3sBN'ye göre daha düşük çıkması BN'nin aglomerasyonundan kaynaklandığı söylenebilir. Kompozitlerin elastisite modulü sonuçlarına bakarak PHBV/5BN ve PHBV/3sBN'nin rijit olduğu, boş PHBV'nin elastik olduğu yani eklenen BN'nin PHBV'nin rijitliğini arttırdığı söylenebilir.

Çekme gerilimi, numunenin kopmadan önceki dayanabildiği maksimum gerilimdir [80]. Sonuçlara bakıldığında PHBV/1BN, PHBV/3BN, PHBV/3sBN, PHBV/5BN ve PHBV/5sBN'nin çekme gerilimlerinin boş PHBV'ye göre arttığı görülmüştür. Ancak PHBV/1sBN kompozitinin çekme dayanımının boş PHBV'ye göre azaldığı görülmüştür. Bunun nedeni eklenen %1'lik silanlı BN ile yer yer kırılamayan aglomerasyonlar olduğu söylenebilir.

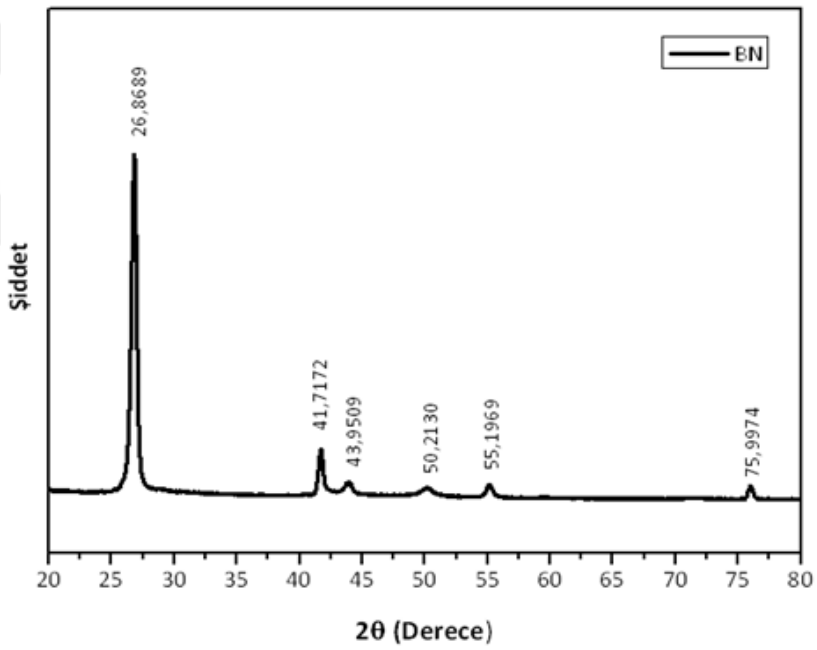
Choi vd. [81] tarafından PHBV/plastikleştirici ile yapılan çalışmada kopma uzaması yüksek kompozitin daha esnek (flexible) olduğu belirtilmiştir. Buna göre PHBV/3BN ve PHBV/3sBN'nin kompozitler içinde en esnek oldukları söylenebilir.

8.4 PHBV/BN nanokompozitlerinin XRD sonuçları

Elde edilen XRD analizlerinde Çizelge 8.7'deki verilere ve Şekil 8.16'da verilen grafiğe göre BN'nin ana pikleri olan 26,78 (002); 41,7 (100); 43,89 (101); 50,19 (102); 55,0 (004) pikleri görülmüştür [82,83,84].

Çizelge 8.7 BN'nin XRD sonuçları

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

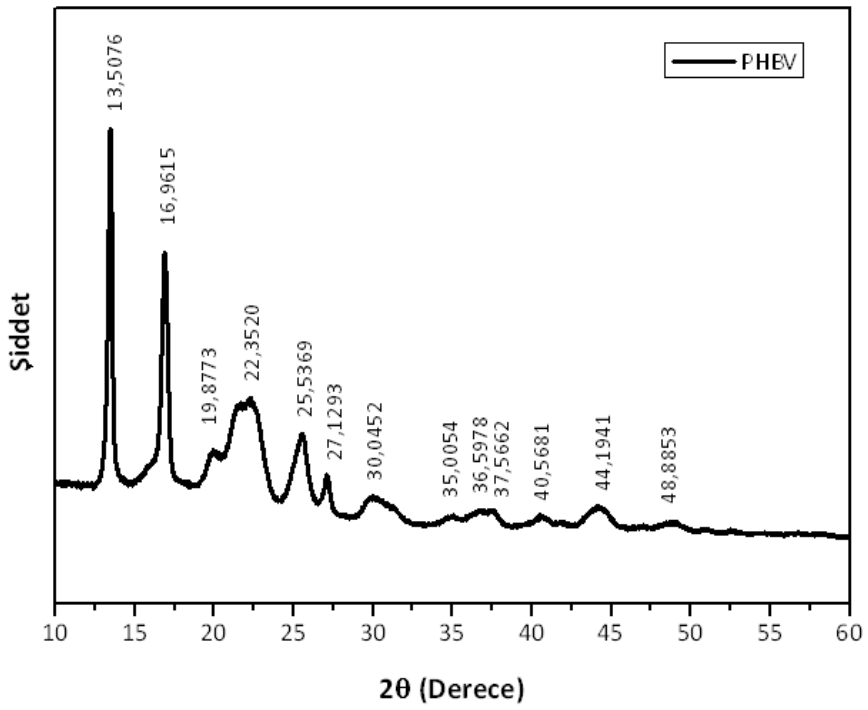


Şekil 8.16 BN'nin XRD grafiği

Çizelge 8.8 ve Şekil 8.17'de verilen XRD analizi sonuçlarına göre PHBV'nin ana pikleri olan 13,442 (020); 16,889 (110); 19,872 (101); 22,082 (111); 25,469 (121); 27,102; 29,969; 37,218; 40,621; 44,178 görülmüştür [73,85].

Çizelge 8.8 PHBV'nin XRD sonuçları

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



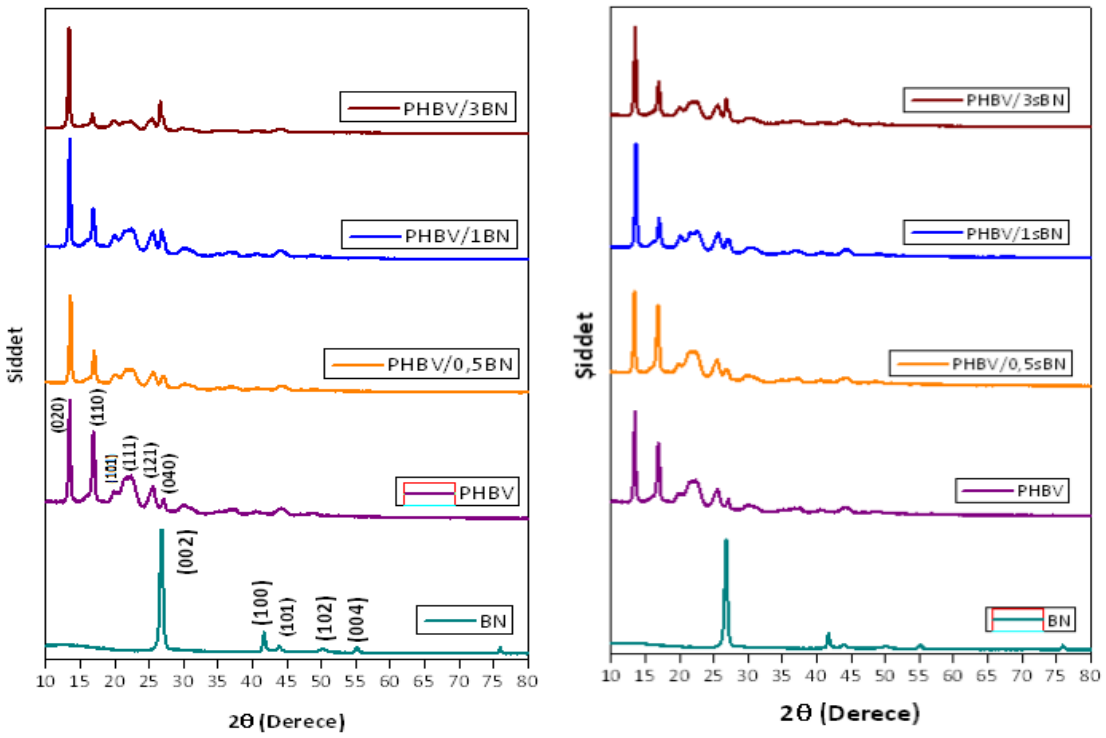
Şekil 8.17 PHBV'nin XRD grafiği

PHBV/3BN nanokompozitinin XRD analizi sonucu Çizelge 8.9'da verilmiştir.

Çizelge 8.9 PHBV/3BN'nin XRD sonuçları

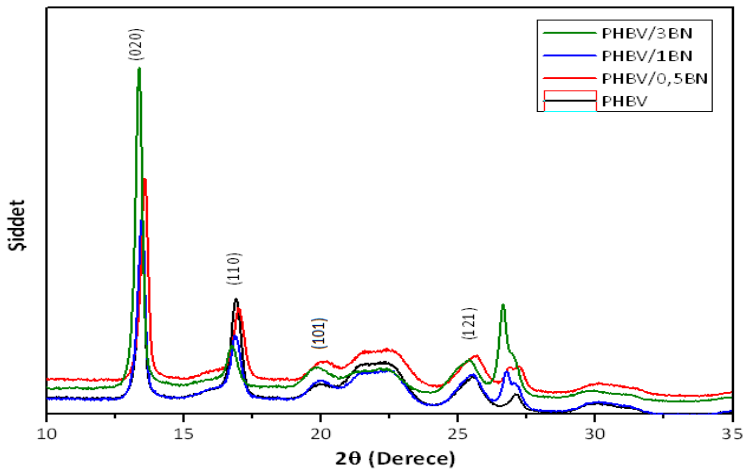
PHBV/3BN					
2 θ (Derece)	Şiddet	Relatif Şiddet (%)	d (°A)	FWHM	Alan
13,35	29602,8	100	6,62	0,24	11490
16,74	5689	19,22	5,29	0,44	2494
19,81	3745,1	12,65	4,48	0,99	2504
22,22	3573	12,07	3,99	2,63	10287
25,33	4395,1	14,85	3,51	1,52	10043
26,68	8666,5	29,28	3,34	0,67	7661
29,97	1808,5	6,11	2,98	4,60	13401
34,79	1222	4,13	2,57	0,98	511
37,03	1212	4,09	2,42	3,71	5683
40,52	1136,2	3,84	2,22	0,93	446
44,01	1632,2	5,51	2,05	1,83	3208
54,99	824,9	2,79	1,67	0,54	247

PHBV/BN nanokompozitlerinin XRD grafikleri Şekil 8.18 a) ve b)'de verilmiştir.



Şekil 8.18 a) Silansız b) Silanlı kompozitlerin XRD sonuçları

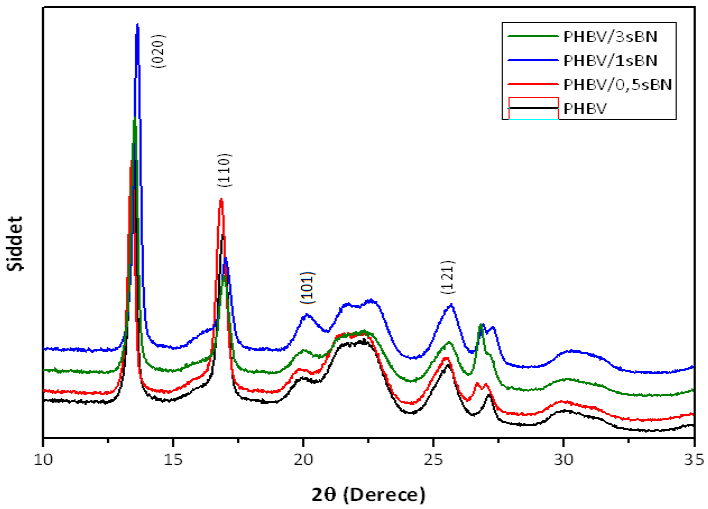
PHBV'ye ait olan (020), (110), (101) ve (121) PHBV piklerinin silansız kompozitlerde karşılaştırmalı grafiği Şekil 8.19'da verilmiştir.



Şekil 8.19 PHBV'ye ait (020), (110), (101) ve (121) PHBV piklerinin silansız kompozitlerde grafiği

Şekil 8.19'a bakıldığında PHBV'ye ait olan 13,44 (020) ve 25,47 (121) piklerinde en yüksek şiddet ağırlıkça en fazla BN içeren PHBV/3BN kompozitinde görülmüştür. Aynı zamanda DSC analizinde silansız kompozitler içinde kristalinite değeri en yüksek olan kompozit de PHBV/3BN'dir (kristalinite değeri %70,02). Bu durumda XRD'de pik şiddeti artan kompozitin kristalinite değerinin de arttığı söylenebilir.

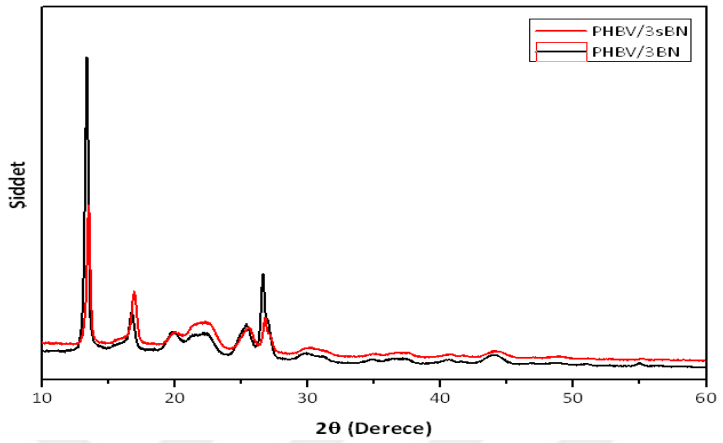
Şekil 8.20'de PHBV'ye ait olan (020), (110), (101) ve (121) piklerinin silanlı kompozitlerde karşılaştırmalı grafiği verilmiştir.



Şekil 8.20 PHBV'ye ait olan (020), (110), (101) ve (121) piklerinin silanlı kompozitlerde karşılaştırmalı grafiği

Şekil 8.20'ye bakıldığında PHBV'ye ait olan (020), (101) ve (121) piklerinde en yüksek şiddet PHBV/1sBN kompozitinde ve PHBV'ye ait olan (110) pikinde en yüksek şiddet PHBV/0,5sBN kompozitinde görülmüştür.

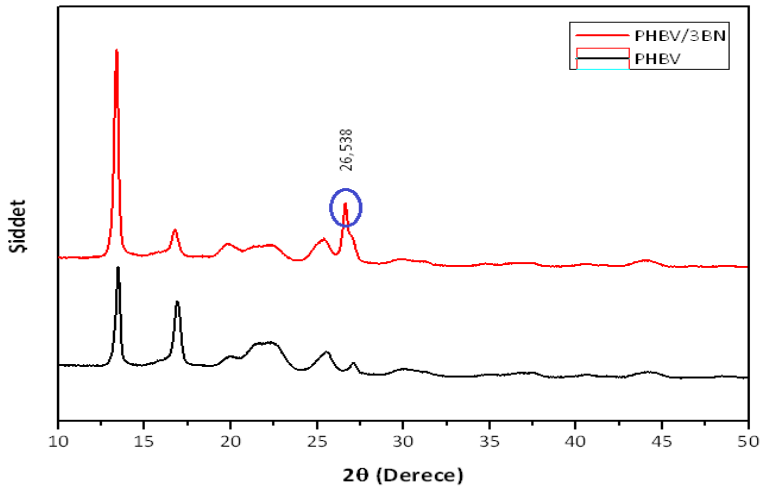
PHBV/3BN ve PHBV/3sBN'nin karşılaştırmalı grafiği Şekil 8.21'de verilmiştir.



Şekil 8.21 PHBV/3BN ve PHBV/3sBN'nin karşılaştırmalı grafiği

Şekil 8.21'de verilen grafiğe göre PHBV'ye ait olan 13,44 (020) pikinin şiddeti silanlı numune olan PHBV/3sBN'ye göre silansız numune olan PHBV/3BN'de daha yüksek çıkmıştır.

Şekil 8.22'de PHBV ile oksijen geçirgenliğinde en iyi sonuç veren PHBV/3BN nin karşılaştırmalı grafiği verilmiştir.

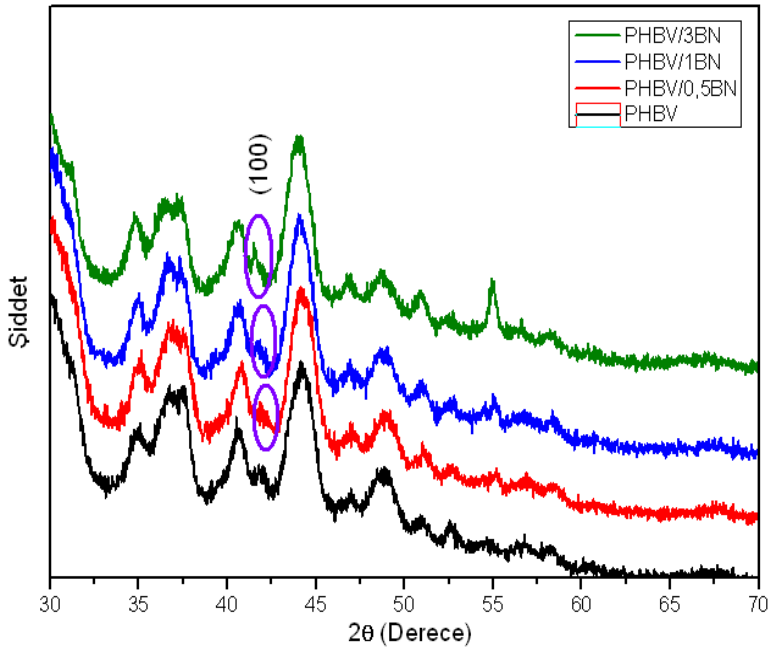


Şekil 8.22 PHBV ile PHBV/3BN nin grafiği

Şekil 8.22'de verilen grafiğe göre PHBV ile PHBV/3BN nin genel olarak pik yapısı benzer ancak şiddetleri farklıdır. Aynı zamanda BN'nin karakteristik piki olan 26,54 (002) piki

kompozitte belirgin bir şekilde görülmüştür. PHBV'ye ait olan 13,44 (020) pik şiddeti PHBV/3BN de PHBV'ye göre daha fazla çıkmıştır. PHBV'nin kristalinite değeri %65,20 iken PHBV/3BN'nin değeri %70,02'dir. XRD pik şiddeti arttıkça kristalinite arttığından bu sonuçlarla paralellik göstermiştir.

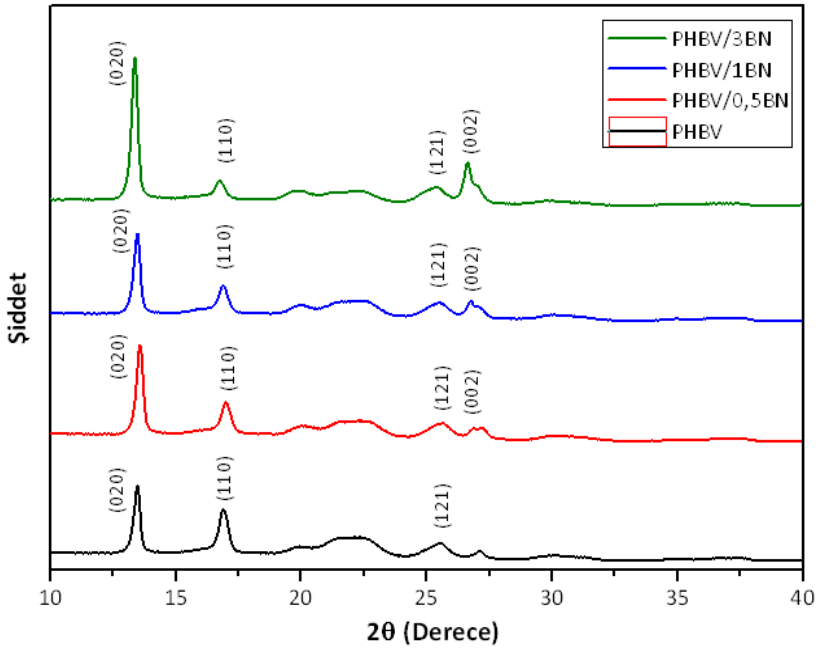
Silansız kompozitlerin BN'ye ait olan 41,7 (100) piki Şekil 8.23'te verilmiştir.



Şekil 8.23 Silansız kompozitlerin BN'ye ait 41,7 (100) piki

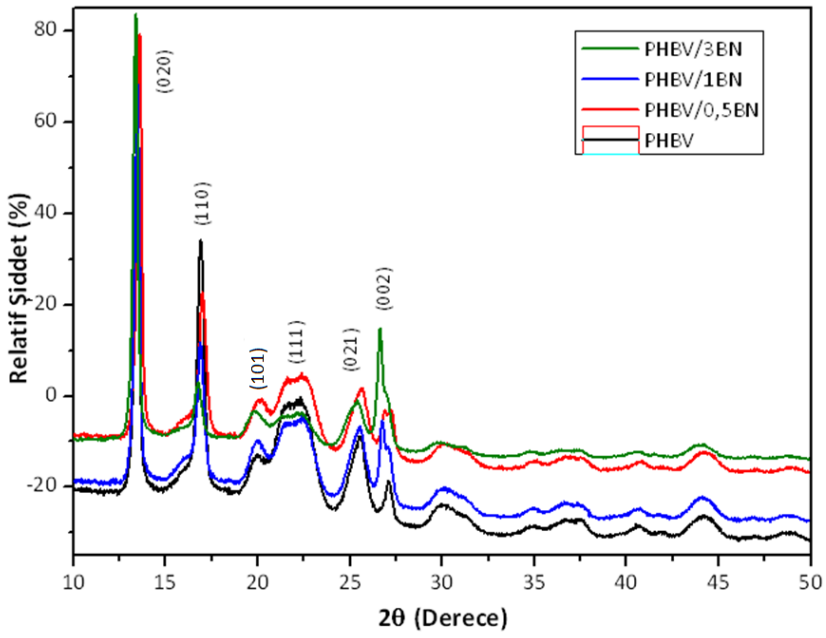
Şekil 8.23'e bakıldığında silansız kompozitlerde BN'ye ait 41,7 (100) piki şiddetinin artan BN oranıyla arttığı görülmüştür. Bu nedenle BN'nin silansız nanokompozitlerde iyi dağıldığı söylenebilir.

Silansız kompozitlerin ana pikleri Şekil 8.24'te verilmiştir.



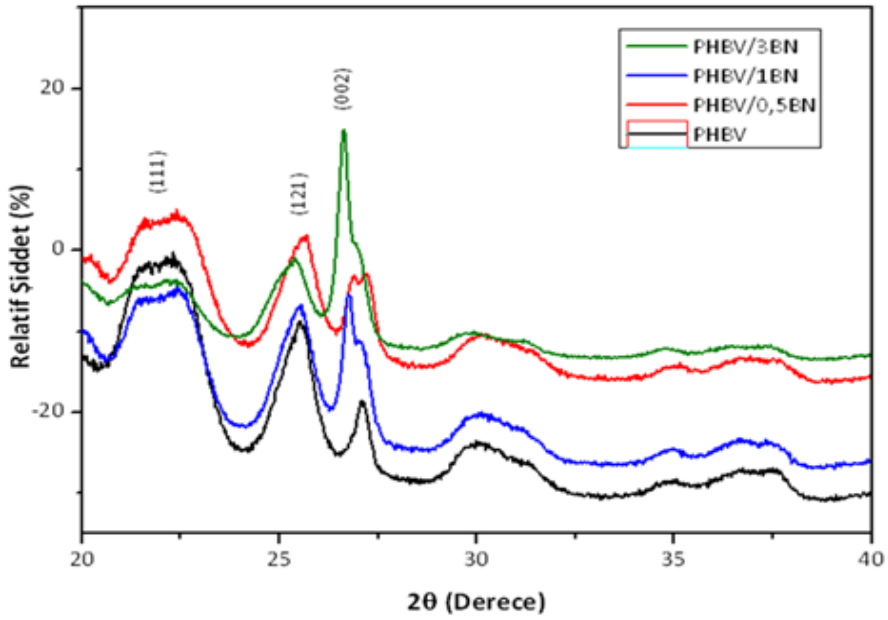
Şekil 8.24 Silansız kompozitlerin ana pikleri

Silansız kompozitlerin relatif şiddet (%) değerleri Şekil 8.25'te verilmiştir.



Şekil 8.25 Silansız kompozitlerin relatif şiddet (%) değerleri

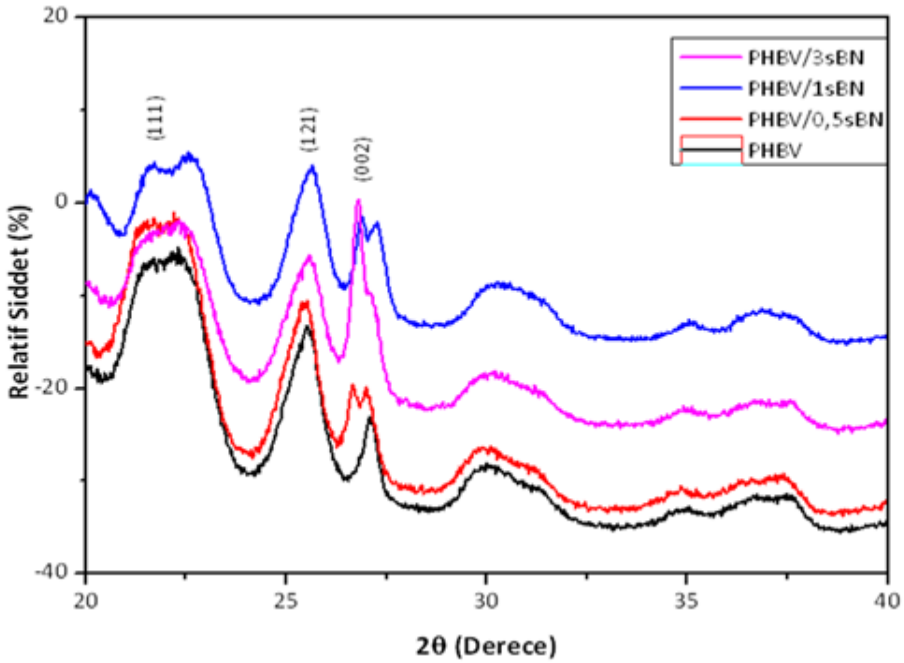
Silansız kompozitlerin relatif şiddet (%) değerleri Şekil 8.26'da verilmiştir.



Şekil 8.26 Silansız kompozitlerin relatif şiddet (%) değerleri

Şekil 8.26'ya bakıldığında BN'ye ait olan (002) piki en yüksek BN içeriğine sahip PHBV/3BN nanokompozitinde görülmüştür.

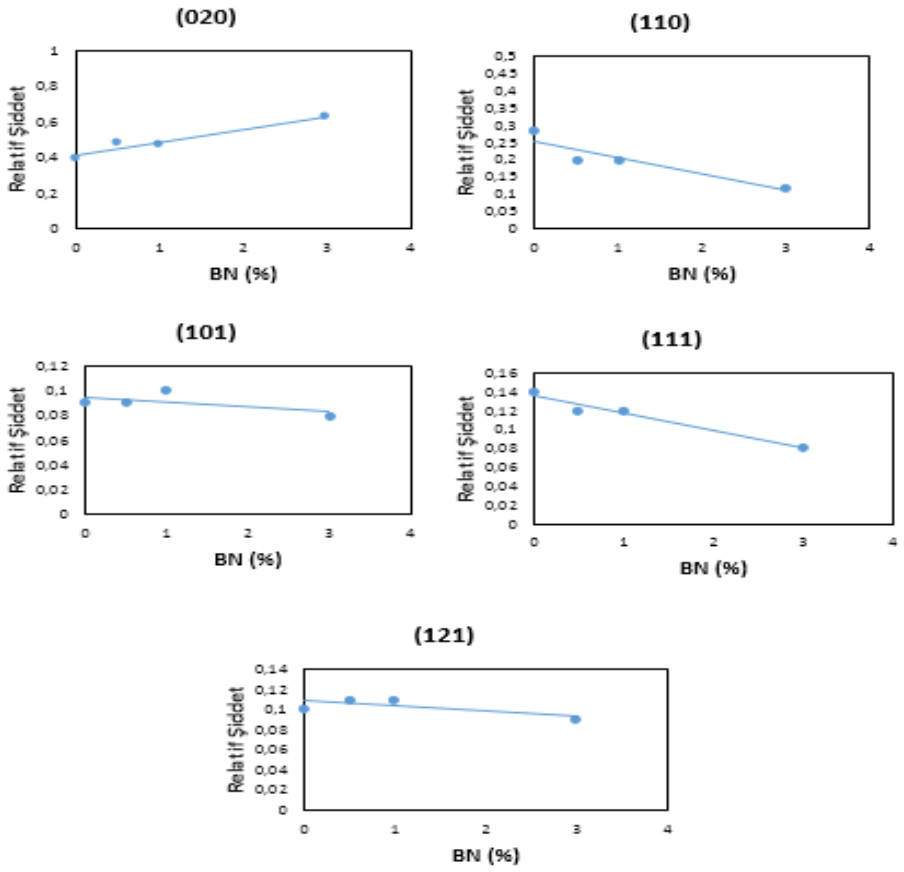
Silanlı kompozitlerin relatif şiddet (%) değerleri Şekil 8.27'de verilmiştir.



Şekil 8.27 Silanlı kompozitlerin relatif şiddet (%) değerleri

Kompozitlerin PHBV'ye ait olan 13,442 (020); 16,889 (110); 19,872 (101); 22,082 (111); 25,469 (121) pikleri için relatif şiddet (%) grafikleri Şekil 8.28'de verilmiştir.

Polimerin relatif siddet değeri PHBV ve BN piklerinin çakışmadığı sadece polimere ait olan 13,442 (020); 16,889 (110); 19,872 (101); 22,082 (111); 25,469 (121) piklerine ait şiddet değerlerinden bulunmuştur.



Şekil 8.28 Kompozitlerin PHBV'ye ait olan olan 13,442 (020); 16,889 (110); 19,872 (101); 22,082 (111); 25,469 (121) pikleri için relatif şiddet değerleri

Kompozitlerin BN'ye ait olan (002) ve (100) pikleri için relatif şiddet (%) değerleri Çizelge 8.10'da verilmiştir.

Çizelge 8.10 Kompozitlerin BN'ye ait olan (002) ve (100) pikleri için relatif şiddet değerleri

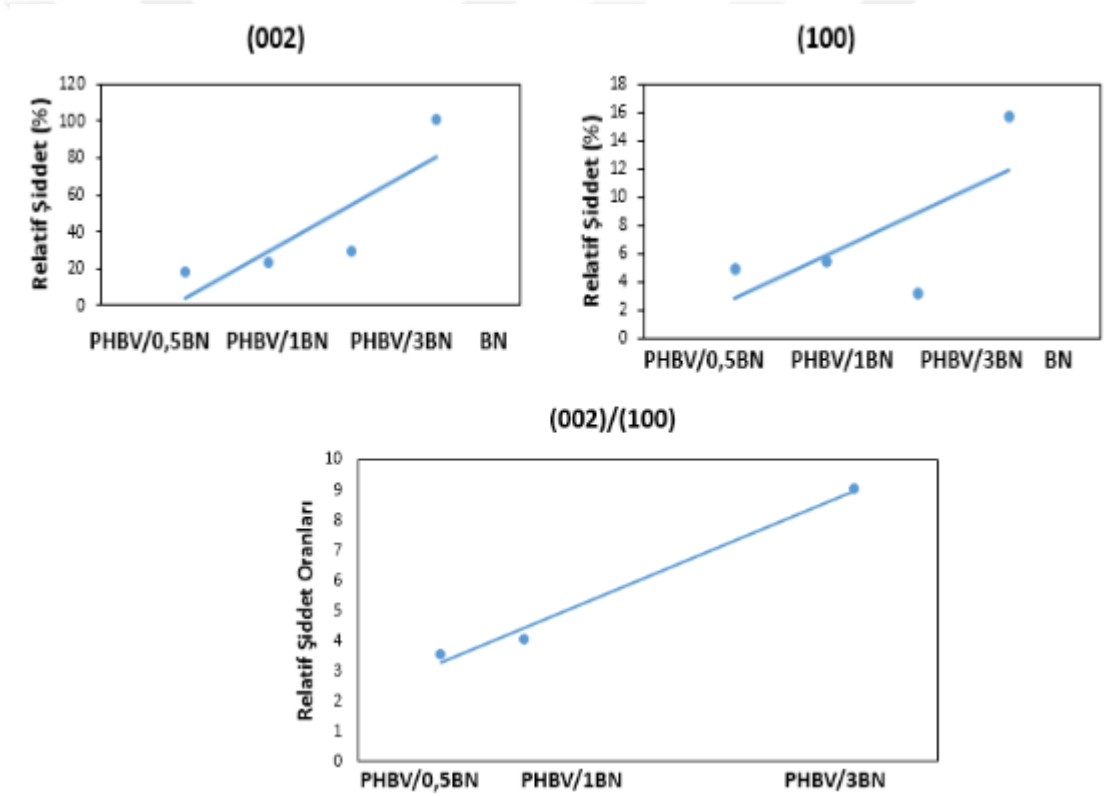
Numuneler	(002) için Relatif Şiddet	(100) için Relatif Şiddet
PHBV/0,5BN	17,39	4,88
PHBV/1BN	22,38	5,48
PHBV/3BN	29,28	3,23
BN	100	15,73

Kompozitlerin BN'ye ait (002) ve (100) piki relatif şiddetleri oranı Çizelge 8.11'de verilmiştir.

Çizelge 8.11 Kompozitlerin BN'ye ait (002) ve (100) pikleri relatif şiddetleri oranı

	(002) / (100)
PHBV/0,5BN	3,56
PHBV/1BN	4,08
PHBV/3BN	9,06

Kompozitlerin BN'ye ait olan (002) ve (100) pikleri için relatif şiddet (%) grafikleri ve (002)/(100) oranı için relatif şiddet oranı Şekil 8.29'da verilmiştir.



Şekil 8.29 Kompozitlerin BN'ye ait olan (002) piki için relatif şiddet değerleri

Çizelge 8.11'de görüldüğü gibi artan BN oranıyla silansız kompozitlerin (002) / (100) oranı da artmıştır.

Toury vd. [82] tarafından yapılan çalışmada poliborilborazin ve BN kullanılmıştır. c ekseniyle ilişkili (002) pikinin ve a ekseniyle ilişkili (100) pikinin relatif şiddetleri arasındaki oran hesaplandığında R(002)/(100) oranı fiber eksenlerine göre kristallerin

pozisyonu hakkında bilgi verdiği belirtilmiştir. Toury vd. [82] tarafından yapılan çalışmayla bu çalışmada benzer sonuç görülmüş olup artan R(002)/(100) oranının BN kristallerinin fiber eksenine paralel şekilde dizilmeleri olarak açıklanmıştır.

Silansız ve silanlı kompozitlerin PHBV'ye ait olan 13,44 (020) piki için d ve FWHM değerleri Çizelge 8.12'de verilmiştir.

Çizelge 8.12 Silansız ve silanlı kompozitlerin PHBV'ye ait olan 13,44 (020) piki için d ve FWHM değerleri

Numune	Silansız (020)		Numune	Silanlı (020)	
	d (°A)	FWHM		d (°A)	FWHM
PHBV	6,58	0,26	PHBV	6,58	0,26
PHBV/0,5BN	6,53	0,27	PHBV/0,5sBN	6,61	0,26
PHBV/1BN	6,58	0,26	PHBV/1sBN	6,50	0,26
PHBV/3BN	6,62	0,24	PHBV/3sBN	6,56	0,27

Silansız ve silanlı kompozitlerin PHBV'ye ait olan 16,89 (110) piki için d ve FWHM değerleri Çizelge 8.13'te verilmiştir.

Çizelge 8.13 Silansız ve silanlı kompozitlerin PHBV'ye ait olan 16,89 (110) piki için d ve FWHM değerleri

Numune	Silansız (110)		Numune	Silanlı (110)	
	d (°A)	FWHM		d (°A)	FWHM
PHBV	5,24	0,38	PHBV	5,24	0,38
PHBV/0,5BN	5,21	0,44	PHBV/0,5sBN	5,27	0,38
PHBV/1BN	5,25	0,45	PHBV/1sBN	5,21	0,45
PHBV/3BN	5,29	0,44	PHBV/3sBN	5,23	0,43

Elde edilen sonuçlara bakıldığında oksijen geçirgenliğini en çok düşüren kompozit olan PHBV/3BN'nin d değeri de en yüksek çıkmış olup OTR sonuçlarıyla paraleldir.

Silansız kompozitlerin PHBV'ye ait olan (020), (110), (101) ve (111) pikleri için Scherrer eşitliğinden hesaplanan ortalama kristal boyutları Çizelge 8.14'te verilmiştir.

Çizelge 8.14 Silansız kompozitlerin PHBV'ye ait olan (020), (110), (101) ve (111) pikleri için Scherrer eşitliğinden hesaplanan ortalama kristal boyutları

	D(020) nm	D(110) nm	D(101) nm	D(111) nm
PHBV	30,52	21,18	9,90	2,53
PHBV/0,5BN	29,29	18,12	7,70	2,76
PHBV/1BN	30,17	17,76	8,03	2,15
PHBV/3BN	32,63	18,12	8,17	3,08

Sridhar vd. [78] tarafından yapılan çalışmada PHBV'ye ait olan (020) piki için Scherrer eşitliğinden hesaplanan kristal boyutu D (nm), boş PHBV 14,19 için PHBV/grafen kompozit için 18,22 bulunmuştur. Böylece PHBV zincirlerinin kristalizasyonunun grafen varlığında artması olarak yorumlanmıştır. Bu çalışmada da (020) piki için hesaplanan D (nm) artan BN yüzdesiyle artmış olup, eklenen BN PHBV'nin kristalizasyonunu arttırmıştır.

(020) piki çin PHBV'nin Scherr eşitliğinden hesaplanan kristal boyutu (D(020)) 30,52 nm iken, PHBV/3BN'nin Scherr eşitliğinden hesaplanan kristal boyutu (D(020)) 32,63 nm'dir. Eklenen BN ile artan kristal boyutu kristalizasyon derecesinin artmasına neden olmaktadır.

Silanlı kompozitlerin PHBV'ye ait olan (020), (110), (101) ve (111) pikleri için Scherrer eşitliğinden hesaplanan ortalama kristal boyutları Çizelge 8.15'te verilmiştir.

Çizelge 8.15 Silanlı kompozitlerin PHBV'ye ait olan (020), (110), (101) ve (111) pikleri için Scherrer eşitliğinden hesaplanan ortalama kristal boyutları

	D(020) nm	D(110) nm	D(101) nm	D(111) nm
PHBV	30,52	21,18	9,90	2,53
PHBV/0,5sBN	30,29	20,85	9,72	2,27
PHBV/1sBN	30,76	17,69	9,23	8,41
PHBV/3sBN	29,73	18,58	8,93	2,67

Silansız ve silanlı kompozitlerin BN'ye ait olan (002) piki için Scherrer eşitliğinden hesaplanan ortalama kristal boyutları Çizelge 8.16'da verilmiştir.

Çizelge 8.16 Silansız ve silanlı kompozitlerin BN'ye ait olan (002) piki için Scherrer eşitliğinden hesaplanan ortalama kristal boyutları

	D(002)		D(002)
BN	21,71	**BN**	21,71
PHBV/0,5BN	20,99	**PHBV/0,5sBN**	7,66
PHBV/1BN	7,58	**PHBV/1sBN**	15,46
PHBV/3BN	12,13	**PHBV/3sBN**	9,67

Çizelge 8.16'ya bakıldığında silansız ve silanlı kompozilerin D(002) boyutunda boş BN'ye göre genel bir düşüş vardır.

Silansız kompozitlerin PHBV pikleri için alan oranları Çizelge 8.17'de verilmiştir.

Çizelge 8.17 Silansız kompozitlerin PHBV pikleri için alan oranları

	(020)/(110)	(020)/(101)	(020)/(111)
PHBV	1,06	5,52	0,19
PHBV/0,5BN	1,82	3,41	0,40
PHBV/1BN	1,77	2,90	0,20
PHBV/3BN	4,61	4,59	1,12

Silanlı kompozitlerin PHBV pikleri için alan oranları Çizelge 8.18'de verilmiştir.

Çizelge 8.18 Silanlı kompozitlerin PHBV pikleri için alan oranları

	(020)/(110)	(020)/(101)	(020)/(111)
PHBV	1,06	5,52	0,19
PHBV/0,5sBN	0,84	5,12	0,15
PHBV/1sBN	2,23	3,35	2,79
PHBV/3sBN	1,69	4,81	0,34

8.5 PHBV/ BN Nanokompozitlerinin TGA Sonuçları

Silansız kompozitlerin TGA analizine ait değerler Çizelge 8.19'da verilmiştir.

Çizelge 8.19 Silansız kompozitlerin TGA analizine ait değerler

Örnek	T_i (^oC)	T_{10} (^oC)	T_{50} (^oC)	T_{max} (^oC)	Char Residue (%)
PHBV	234,45	243,50	256,04	275,08	1,81
PHBV/0,5BN	248,30	259,75	272,52	283,72	2,56
PHBV/1BN	250,50	262,10	274,04	283,85	2,59
PHBV/3BN	251,11	263,26	275,51	285,28	4,18
BN					98,97

Çizelge 8.19'a göre artan BN yüzdesiyle numunelerin başlangıç sıcaklıkları T_i (^oC), 10 ^oC'deki sıcaklıkları T_{10} (^oC), 50 ^oC'deki sıcaklıkları T_{50} (^oC) ve maksimum sıcaklıkları T_{max} (^oC) giderek artmıştır.

Silanlı kompozitlerin TGA analizine ait değerler Çizelge 8.20'de verilmiştir.

Çizelge 8.20 Silanlı kompozitlerin TGA analizine ait değerler

Örnek	T_i (^oC)	T_{10} (^oC)	T_{50} (^oC)	T_{max} (^oC)	Char Residue (%)
PHBV	234,45	243,50	256,04	275,08	1,81
PHBV/0,5sBN	251,88	262,78	274,64	283,38	1,92
PHBV/1sBN	252,15	263,85	276,02	285,28	0,99
PHBV/3BN	251,11	263,26	278,19	285,28	4,18
BN					98,97

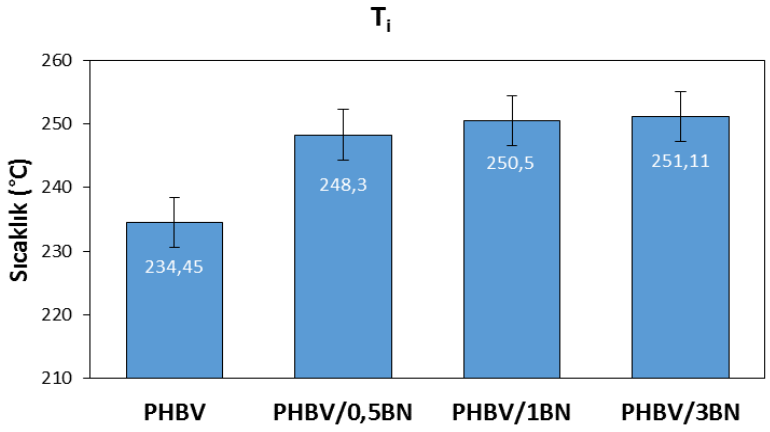
Termal bozunmaya başlangıç sıcaklığı olan T_i (^oC), malzemenin termal zarara uğramadan çalışılabilen maksimum proses sıcaklığını belirlemede çok önemlidir. Çizelge 8.20'ye göre göre artan BN yüzdesiyle numunelerin başlangıç sıcaklıkları T_i (^oC), 10 ^oC'deki sıcaklıkları T_{10} (^oC), 50 ^oC'deki sıcaklıkları T_{50} (^oC) ve maksimum sıcaklıkları T_{max} (^oC) giderek artmıştır.

Sharma vd. [86] tarafından ligninin piroliz edilmesiyle kalan charın analizi yapılan çalışmada yüksek char veriminin eklenen inorganik maddeden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Camargo vd. [87] tarafından PHBV/lignin kompozitleri üzerine yapılan

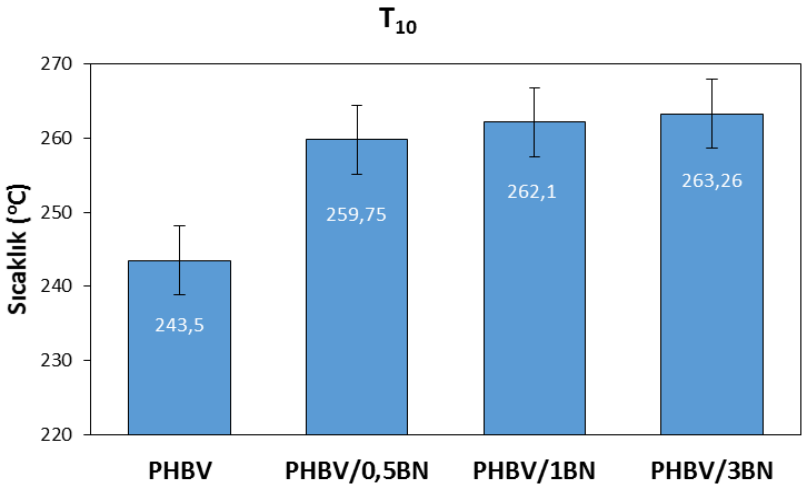
çalışmada char veriminin inorganik madde varlığında yüksek olduğu ve eklenen lignin miktarıyla char residue değerinin yükseldiği belirtilmiştir.

Yapılan çalışmada silansız ve silanlı nanokompozitlerin char residue miktarı eklenen inorganik madde artışıyla genel olarak artmıştır.

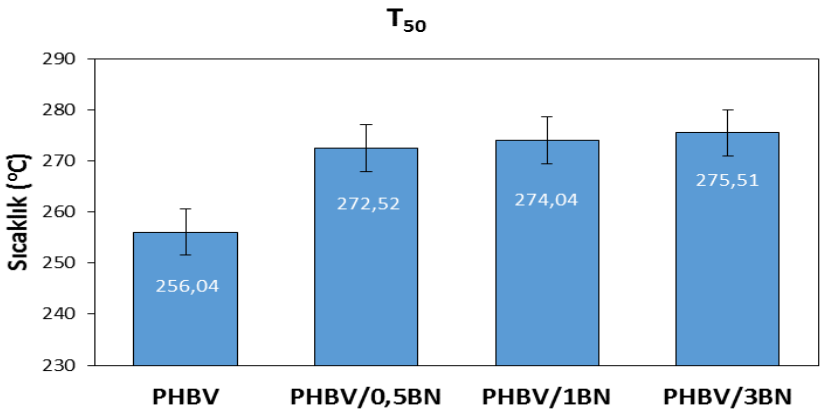
Silansız kompozitlerin T_i, T_{10}, T_{50} ve T_{max} grafikleri Şekil 8.30, Şekil 8.31, Şekil 8.32 ve Şekil 8.33'te verilmiştir.



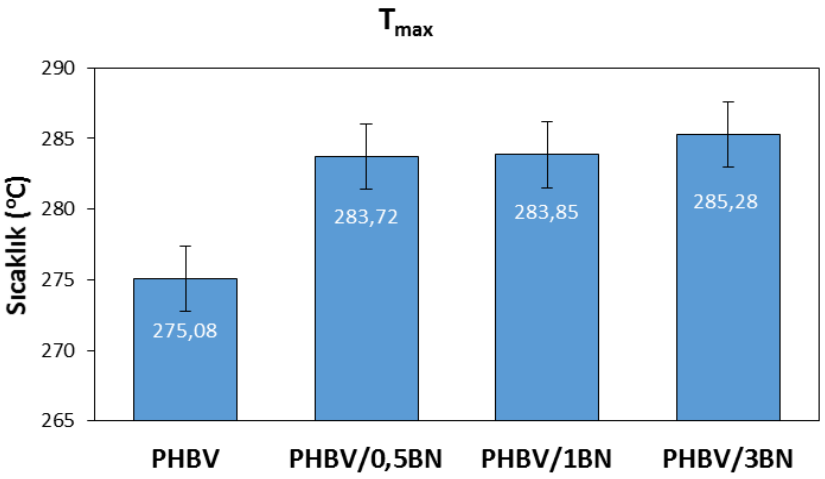
Şekil 8.30 Silansız kompozitlerin T_i grafiği



Şekil 8.31 Silansız kompozitlerin T_{10} grafiği

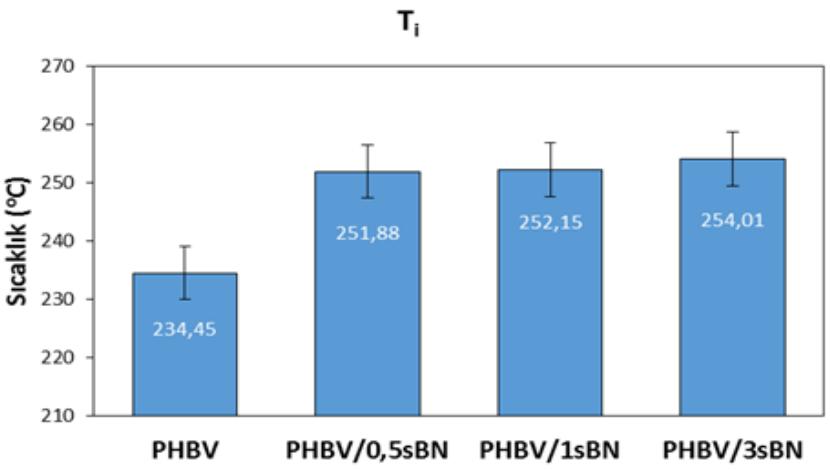


Şekil 8.32 Silansız kompozitlerin T_{50} grafiği

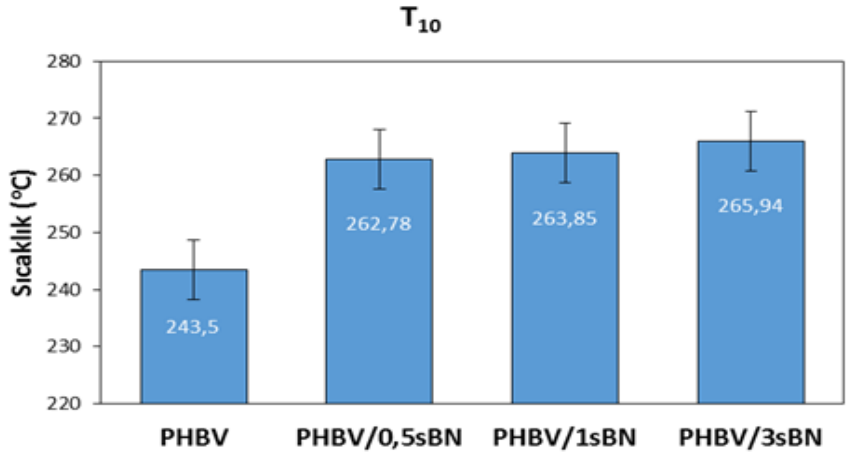


Şekil 8.33 Silansız kompozitlerin T_{max} grafiği

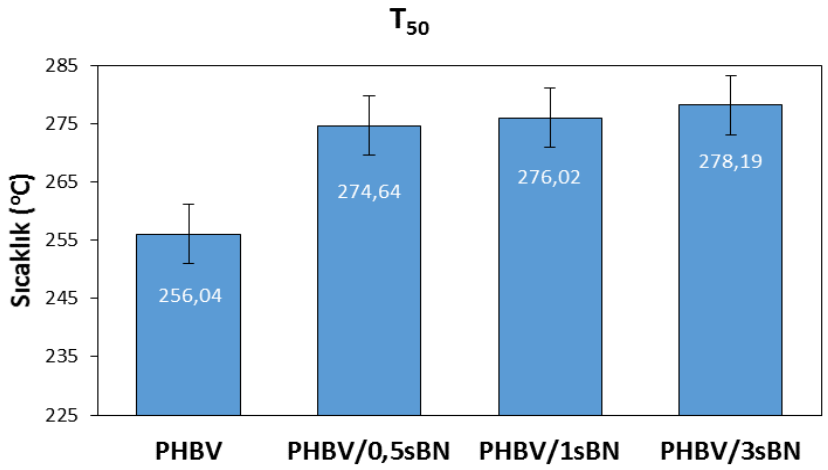
Silanlı kompozitlerin T_i, T_{10}, T_{50} ve T_{max} grafikleri Şekil 8.34, Şekil 8.35, Şekil 8.36 ve Şekil 8.37'de verilmiştir.



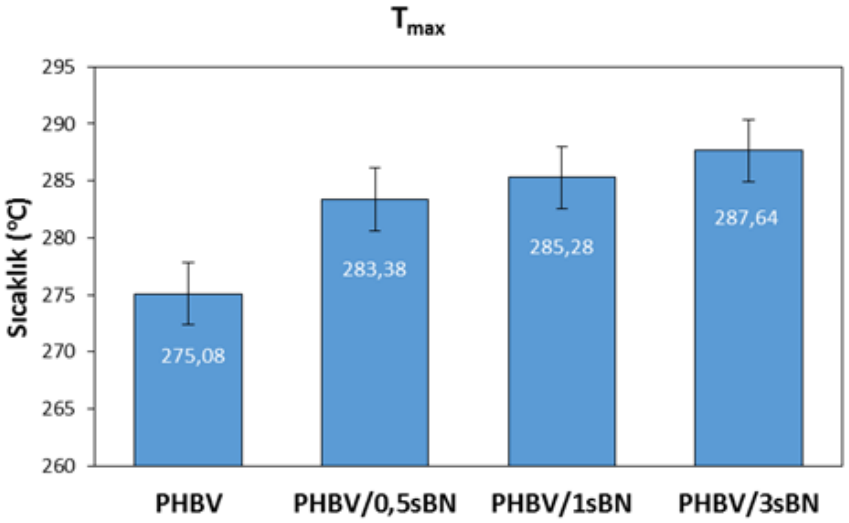
Şekil 8.34 Silanlı kompozitlerin T_i grafiği



Şekil 8.35 Silanlı kompozitlerin T_{10} grafiği



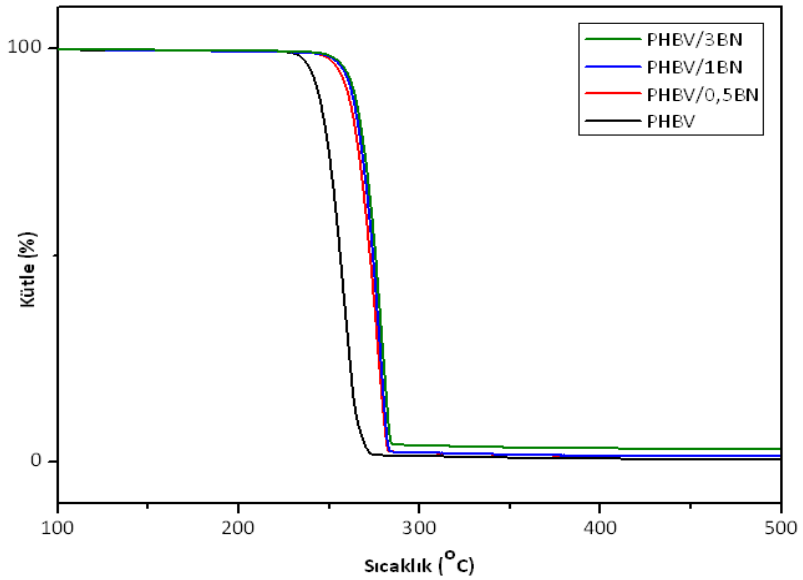
Şekil 8.36 Silanlı kompozitlerin T_{50} grafiği



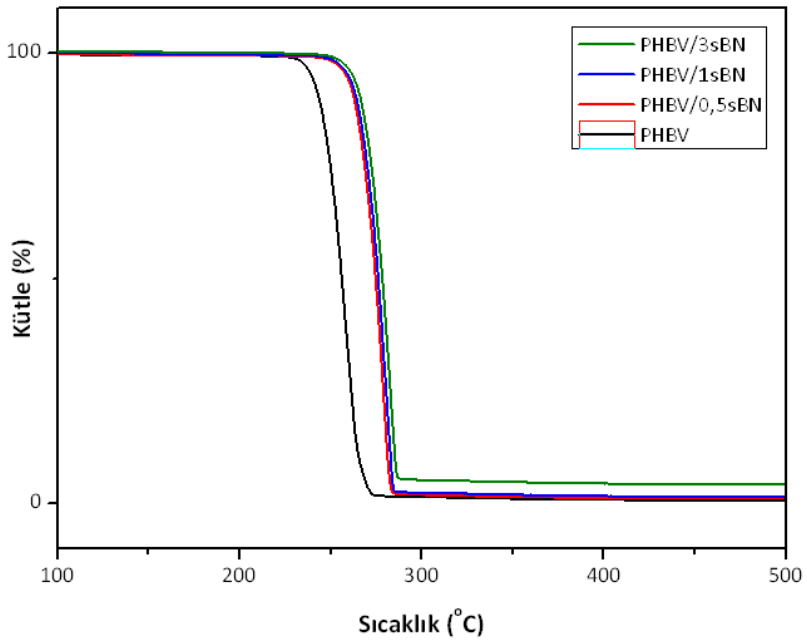
Şekil 8.37 Silanlı kompozitlerin T_{max} grafiği

Verilen grafiklere göre kompozitlerin yüzde BN oranı arttıkça T_i, T_{10} ve T_{max} değerleri artmıştır. Aynı zamanda char residue değerleri artan BN içeriğiyle BN'nin erime sıcaklığı yüksek olması nedeniyle artmıştır.

Silansız ve silanlı numunelerin TGA analizine ait grafikler Şekil 8.38 ve Şekil 8.39'da verilmiştir.



Şekil 8.38 Silansız numunelerin TGA analizine ait grafikler



Şekil 8.39 Silanlı numunelerin TGA analizine ait grafikler

Şekil 8.38 ve Şekil 8.39'a bakıldığında eklenen BN yüzdesiyle sıcaklıklar artmış ve grafikler sağa kaymıştır. Bu grafikler gösteriyor ki artan dolgu maddesi yüzdesiyle, BN'nin termal stabilitesinin matrikse göre daha yüksek olması nedeniyle kompozitlerin temal davranışı artmıştır.

Ye vd. [88] tarafından PTA (politriazol)/kil nanokompozitleri üzerine yapılan çalışmada TGA analiziyle nanokompozitlerin T_{d10} ve T_{d60} sıcaklık değerleri incelenmiştir. Artan kil oranıyla nanokompozitlerin T_{d10} sıcaklıkları az oranda artarken, T_{d60} sıcaklıkları boş polimere göre yüksek bir artış göstermiştir. Bunu da yanma esnasında kil charının, polimer ve yüzey arasında kütle aktarım bariyeri ve yalıtkan görev görmesi ile PTA polimerinin termal stabilitesinin gelişmesine dayandırmışlardır. Ayrıca kil geçitlerine (clay galleries) yerleşmiş kısıtlı termal harekete (thermal motion) sahip polimer zincirlerinin polimerin termal stabilitesine katkı sağladığı da belirtilmiştir.

Yang vd. [89] tarafından PI (poliimid)/m-BN (modifiye edilmiş h-BN) kompozitleriyle yapılan çalışmadaki TGA analizine göre artan bor nitrür oranıyla nanokompozitlerin T_{10} ve T_{max} sıcaklıkları boş polimere göre artmıştır. Bu durumu bor nitrür parçacıklarının yüksek ısı kapasitesi ve termal iletkenliğe sahip olmaları ve ısıl direnç tabakaları oluşturup kütle aktarım bariyeri gibi davranmasıyla açıklamışlardır. Ayrıca m-BN nanoparçacıklarının PI/m-BN nanokompozitinin termal stabilitesini arttırmasına neden olduğunu belirtmişlerdir.

Yapılan çalışmada silansız ve silanlı nanokompozitlerde T_i, T_{10}, T_{50} ve T_{max} sıcaklıkları eklenen BN oranı arttıkça artmıştır. Bu nedenle eklenen bor nitrürün boş polimerin termal stabilitesini arttırdığı söylenebilir.

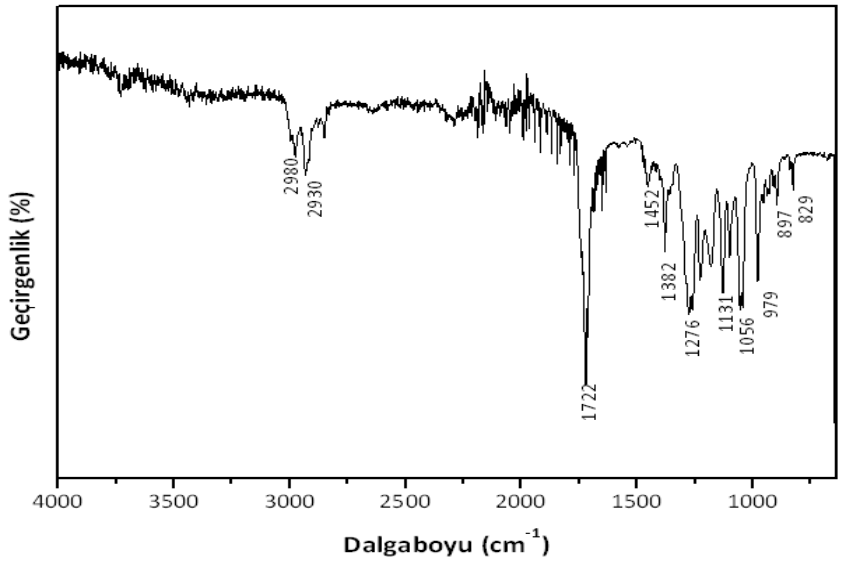
8.6 PHBV/ BN Nanokompozitlerinin FTIR Sonuçları

Hazırlanan PHBV/BN nanokompozitlerinde bağlar arası etkileşimi incelemek amacıyla FTIR analizi yapılmıştır. İlk önce PHBV polimeri ve BN dolgu maddesinin literatürde olan ve çalışmada görülen pikleri verilmiş, daha sonra da silanlı ve silansız kompozitlerin literatürde olan ve çalışmada görülen pikleri belirtilmiştir.

Literatürde olan ve çalışmada görülen PHBV pikleri Çizelge 8.21'de ve çalışmada görülen PHBV pikleri Şekil 8.40'ta verilmiştir [90].

Çizelge 8.21 Literatürde olan ve çalışmada görülen PHBV pikleri [90]

Pik (cm^{-1})	Belirttiği Grup	Çalışmada Görülen Pikler
2979-2975	CH_3 (asimetrik strecthing)	2980
2933-2936	CH_2 (C-H asimetrik strecthing)	2930
1725-1738	C=O strecting	1722
1451	CH_2 Scissoring (makaslama)	1452
1264-1281	CH_2 Wagging (Sallanma)	1276
1058-1134	C-O-C asimetrik strecthing	1131
1057-1058	C-O simetrik strecthing	1056
979	C-C strecthing	979
828-980	C-O-C simetrik strecthing	897-829

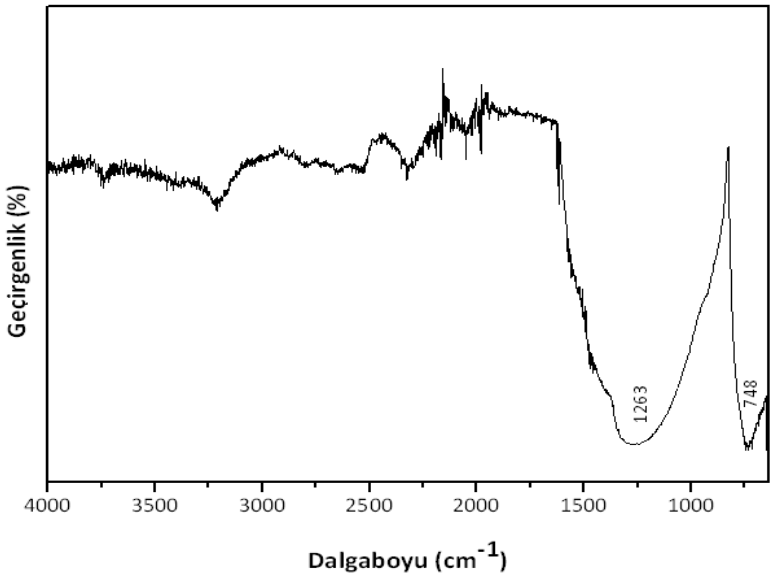


Şekil 8.40 Çalışmada görülen PHBV pikleri

Literatürde olan ve çalışmada görülen BN pikleri Çizelge 8.22'de ve çalışmada görülen BN pikleri Şekil 8.41'de verilmiştir [91,92].

Çizelge 8.22 Literatürde olan ve çalışmada görülen BN pikleri [91,92]

Pik (cm^{-1})	Belirttiği Grup	Çalışmamızda Görülen Pikler
1300-1500	Strecthing Vibrations B-N Bond	1263
775-810	B-N-B Bond	748
1700-1710	Silan Bağlayıcı Ajan	1710



Şekil 8.41 Çalışmada görülen BN pikleri

Çizelge 8.23'te silansız kompozitlerin, Çizelge 8.24'te silanlı kompozitlerin literatürde olan ve çalışmada görülen PHBV ve BN pikleri verilmiştir.

Çizelge 8.23 Silansız kompozitlerin literatürde olan ve çalışmada görülen PHBV ve BN pikleri

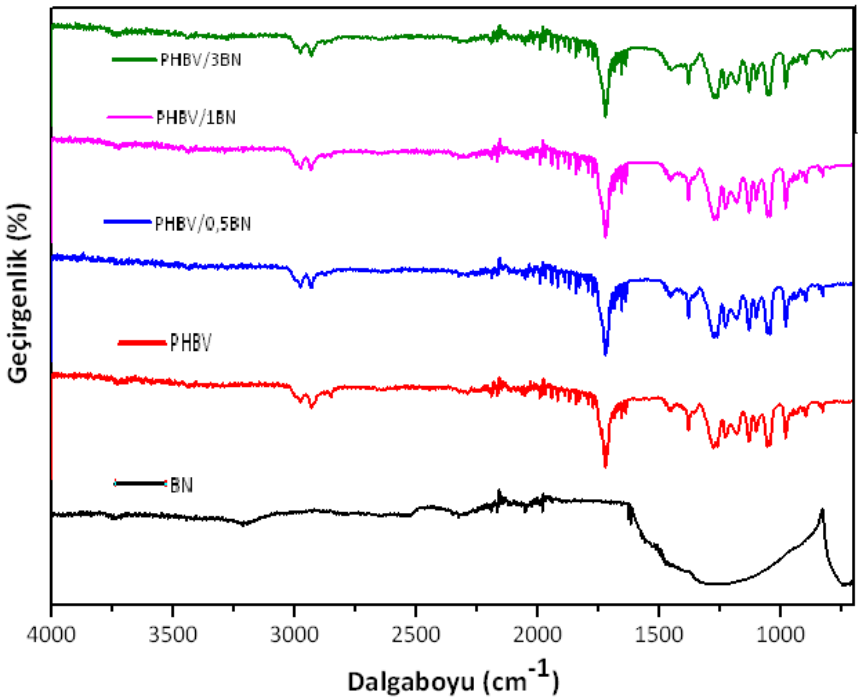
	SİLANSIZ NUMUNELER					
PİK	(Literatür)	PHBV	PHBV/0,5BN	PHBV/1BN	PHBV/3BN	BN
	2979-2975 (PHBV)	2980	2981	2972	2980-2974	-
	2933-2936 (PHBV)	2930	2930	2932	2937	-
	1725-1738 (PHBV)	1722	1722	1722	1723	-
	1451 (PHBV)	1452	1451	1451	1451	-
	1300-1500 (BN)	-	1382-1408	1380	1376	1263
	1264-1281 (PHBV)	1276	1276	1277-1262	1278-1259	-
	1058-1134 (PHBV)	1131	1131	1134-1099	1129	-
	1057-1058 (PHBV)	1056	1056	1058	1055	-
	979 (PHBV)	979	979	976	975	-
	828-980 (PHBV)	897-829	898-829	894	980	-
	775-810 (BN)	-	797	823	795	748

Çizelge 8.24 Silanlı kompozitlerin literatürde olan ve çalışmada görülen PHBV ve BN pikleri

PİK	SİLANLI NUMUNELER					
	(Literatür)	PHBV	PHBV/0,5sBN	PHBV/1sBN	PHBV/3sBN	sBN
	2979-2975 (PHBV)	2980	2980	2980	2980	-
	2933-2936 (PHBV)	2930	2931	2931	2937	-
	1725-1738 (PHBV)	1722	1724	1724	1724	-
	1700-1710 (Silan Bağlayıcı Ajan)	-	1711	1705	1705	1710
	1451 (PHBV)	1452	1451	1451	1451	-
	1300-1500 (BN)	-	1383	1383	1376	1263
	1264-1281 (PHBV)	1276	1272	1278-1259	1278-1365	-
	1058-1134 (PHBV)	1131	1135	1136	1135	-
	1057-1058 (PHBV)	1056	1055	1055	1055	-
	979 (PHBV)	979	980	980	975	-
	828-980 (PHBV)	897-829	893-826	893	893	-
	775-810 (BN)	-	820	826	826	748

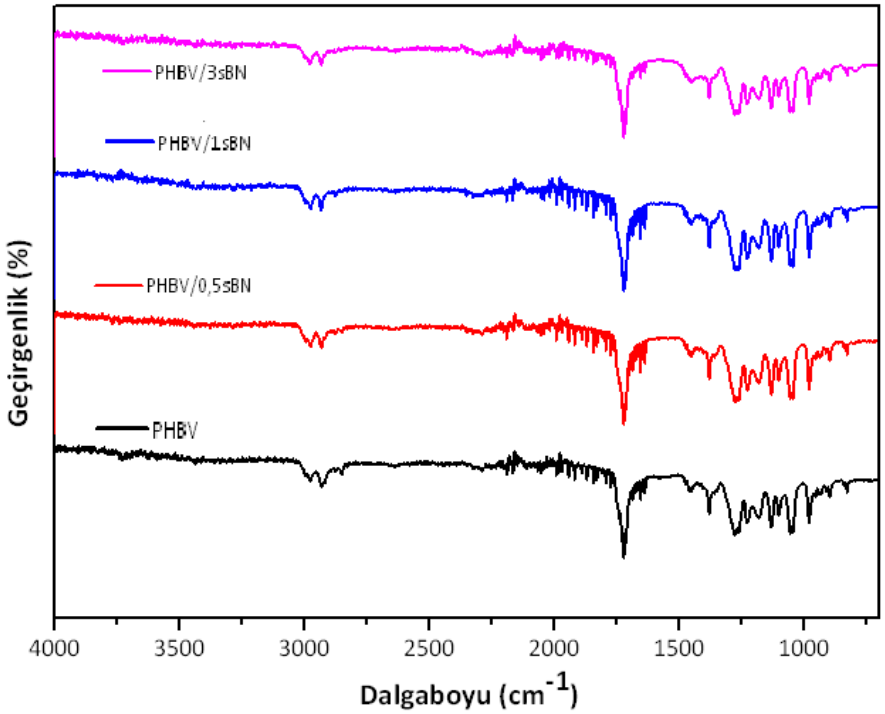
Silansız kompozitlerden farklı olarak silanlı kompozitlerde 1700-1710 cm^{-1} arası pik görülmüştür. Bu da silan moleküllerinin varlığından kaynaklanmaktadır [93]. Ayrıca 1100-1000 cm^{-1} pikleri Si-O-Si ve Si-O-C bağlarından kaynaklanmaktadır [94].

Silansız numunelerin FTIR grafikleri Şekil 8.42'de verilmiştir.



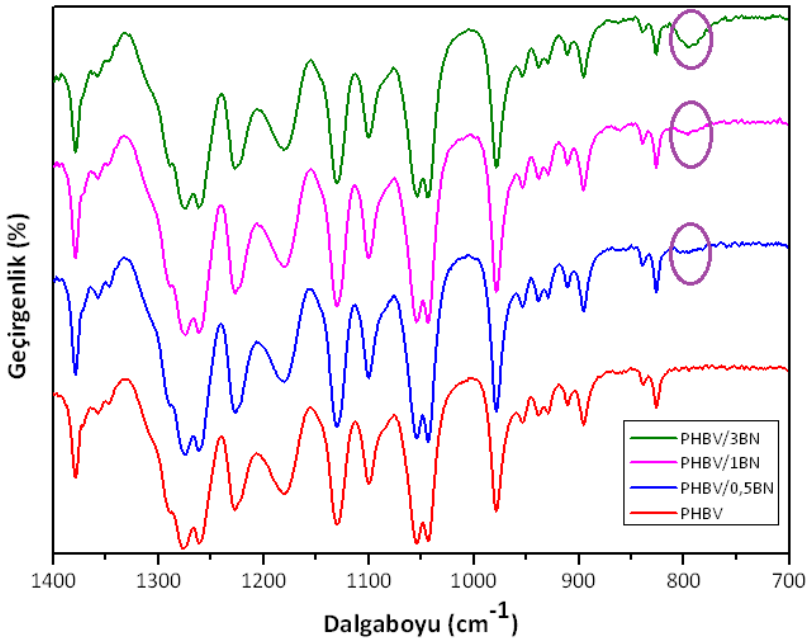
Şekil 8.42 Silansız numunelerin FTIR grafikleri

Silanlı numunelerin FTIR grafikleri Şekil 8.43'te verilmiştir.



Şekil 8.43 Silanlı numunelerin FTIR grafikleri

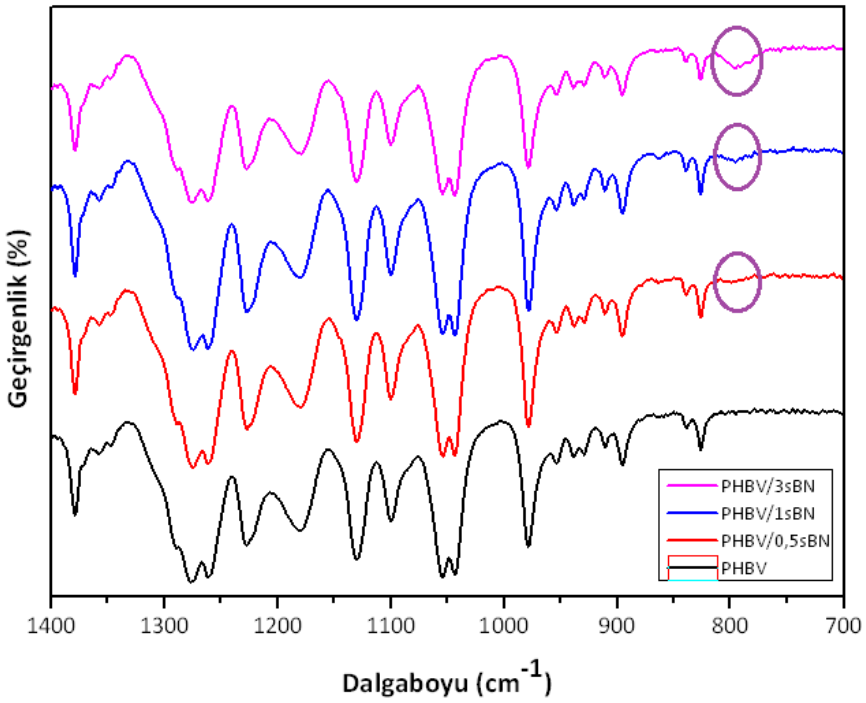
Silansız numunelerin karşılaştırmalı grafiği Şekil 8.44'te verilmiştir.



Şekil 8.44 Silansız numunelerin karşılaştırmalı grafiği

Verilen grafiğe göre BN'nin 775-810 cm^{-1} karakteristik pikleri silansız kompozitler olan PHBV/0,5BN, PHBV/1BN ve PHBV/3BN numunelerinde belirgin bir şekilde görülmüştür ki bu da silansız kompozitlerde BN'nin varlığının kanıtıdır. Ayrıca yüzde BN oranı attıkça pikin şiddetlendiği gözlenmiştir.

Silanlı numunelerin karşılaştırmalı grafiği Şekil 8.45'te verilmiştir.

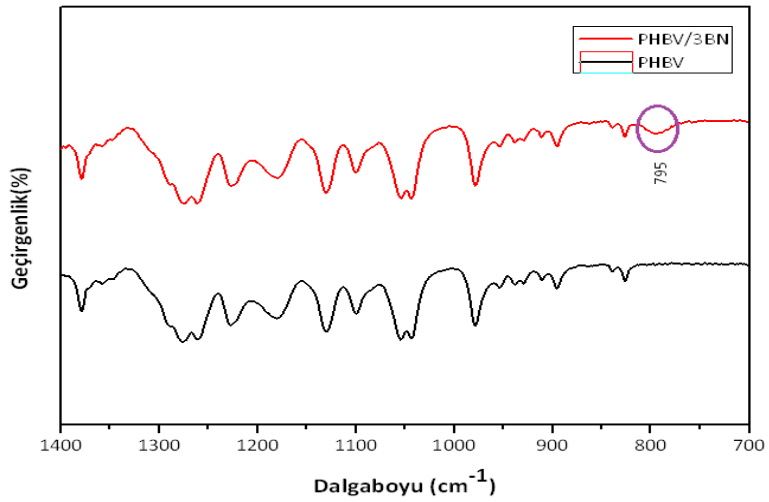


Şekil 8.45 Silanlı numunelerin karşılaştırmalı grafiği

Verilen grafiğe göre BN'nin 775-810 cm^{-1} karakteristik pikleri silanlı kompozitler olan PHBV/0,5sBN, PHBV/1sBN ve PHBV/3sBN numunelerinde belirgin bir şekilde görülmüştür ki bu da silanlı kompozitlerde BN'nin varlığının kanıtıdır. Ayrıca yüzde BN oranı arttıkça pikin şiddetlendiği gözlenmiştir.

Chen vd. [92] tarafından grafen benzeri BN/AgBr ile yapılan çalışmada grafen benzeri BN'nin karakteristik absorpsiyon bağları 1378 ve 805 cm^{-1}'de görülmüştür. Farklı oranlardaki grafen benzeri BN/AgBr için, artan grafen benzeri BN oranıyla B-N bağlarının giderek arttığı gözlenmiştir. Bunu da grafen benzeri BN'nin AgBr parçacıklarını tahrip etmediği ancak etkilediği sonucuna varmışlardır. Yapılan çalışmaya bakıldığında silansız ve silanlı nanokompozitlerde BN'nin karakteristik piki olan 795 cm^{-1} pik şiddetinin artan BN oranıyla arttığı görülmüştür. Bu durumda eklenen BN'nin PHBV'yi tahrip etmediği ancak etkilediği söylenebilir.

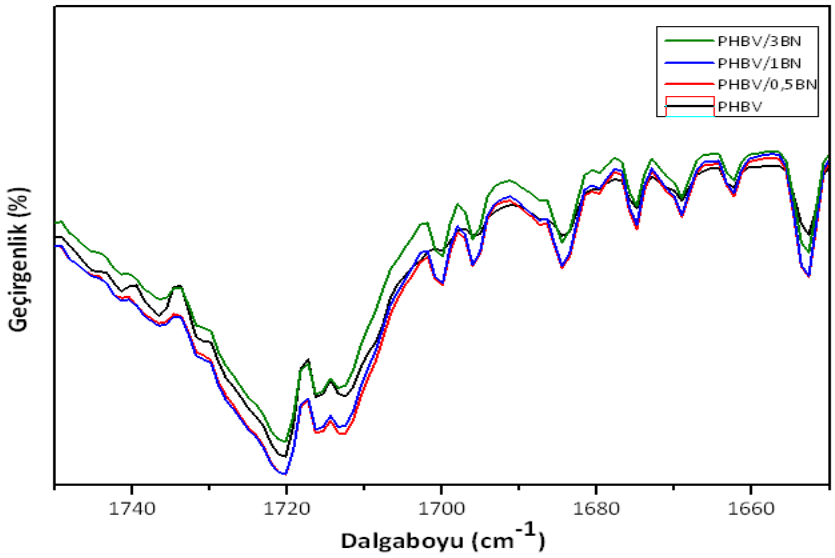
PHBV-PHBV/3BN numunelerinin karşılaştırmalı grafiği Şekil 8.46'da verilmiştir.



Şekil 8.46 PHBV-PHBV/3BN numunelerinin karşılaştırmalı grafiği

Suttiwijitpukdee vd. [95] tarafından yapılan çalışmada PHB/Selüloz Asetat Bütirat (PHB/CAB) karışımının FTIR analizi yapıldığında, PHBV'nin C=O grupları ve CAB'nin O-H grupları arasındaki intermoleküler hidrojen bağlarının fiziksel çapraz bağlar oluşturduğu belirtilmiştir. Bu etkileşimin PHB'nin kristalizasyon hızının ve kristalinitesinin düşmesine neden olduğu gözlenmiştir. Dahası bu etkileşimler PHB kristalinde, hareketliliği ve intermoleküler hidrojen bağlarını bastırıcı bir rol oynar.

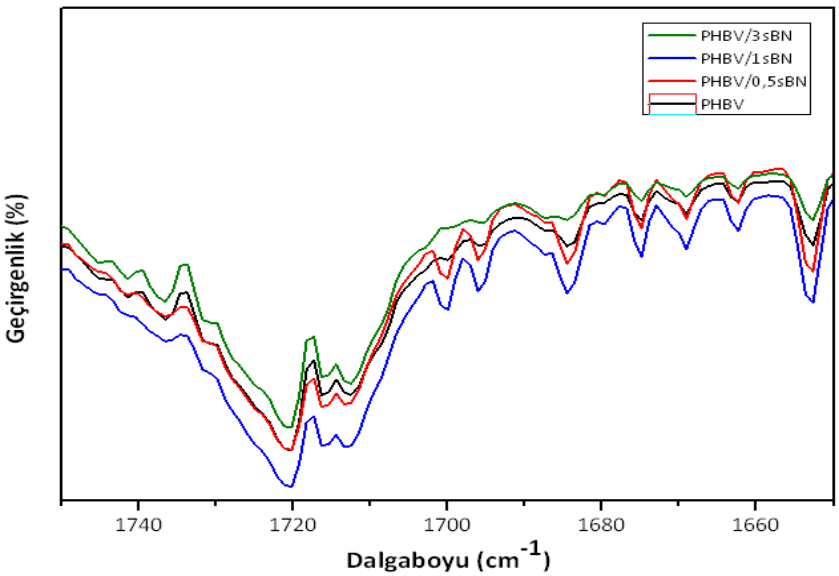
Silansız BN kullanılarak hazırlanan kompozitlerde PHBV'ye ait 1721 cm^{-1} pikinin değişimi Şekil 8.47'de verilmiştir.



Şekil 8.47 Silansız BN kullanılarak hazırlanan kompozitlerde PHBV'ye ait 1721 cm^{-1} pikinin değişimi

Bu grafiğe göre en şiddetli pik PHBV/0,5BN ve PHBV/1BN kompozitinde çıkmıştır. Ancak kristalinite değerlerine bakılırsa PHBV/3BN'nin en yüksek olduğu görülmüştür.

Silanlı BN kullanılarak hazırlanan kompozitlerde PHBV'ye ait 1721 cm^{-1} pikinin değişimi Şekil 8.48'de verilmiştir.

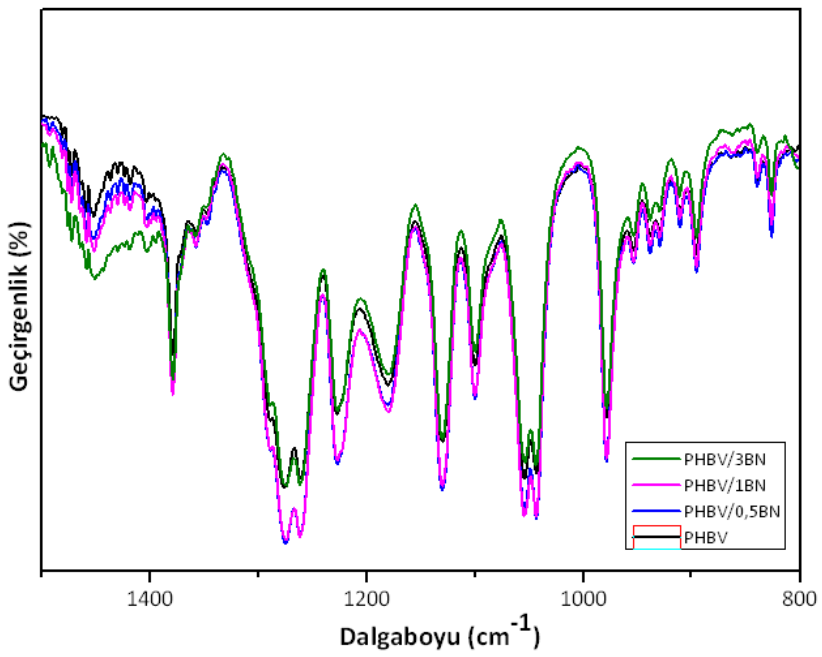


Şekil 8.48 Silanlı BN kullanılarak hazırlanan kompozitlerde PHBV'ye ait 1721 cm^{-1} pikinin değişimi

Bu grafiğe göre en şiddetli pik PHBV/1sBN kompozitinde çıkmıştır. Ancak kristalinite değerlerine bakılırsa PHBV/3sBN'nin en yüksek olduğu görülmüştür.

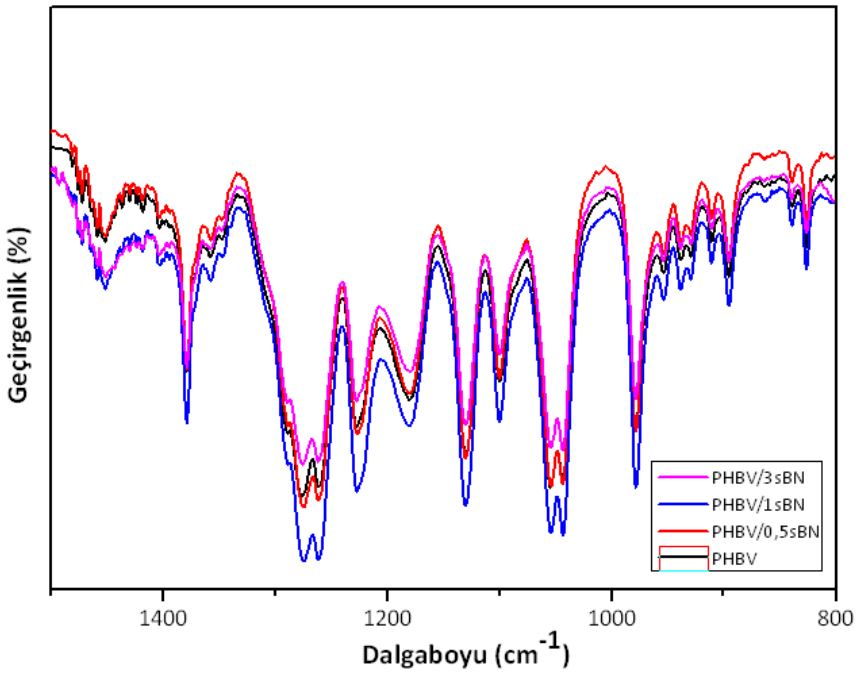
Naphade ve Jog [96] tarafından yapılan çalışmada belirtildiği üzere 1721 cm^{-1} piki C=O kristalin stretchingi belirtir. C=O stecthing titreşimlerinin pozisyonu, bir helikstеki C=O grubu arasındaki C-H---C=O bağlanmasına ve diğer helikstеki bir veya iki CH_2 grubuna bağlıdır. Yapılan çalışmada %7 ZnO katkısıyla elde edilen kompozitin boş PHBV'ye göre 1721 cm^{-1} pikinin şiddeti çok değişmemiş ancak %3 ZnO katkısıyla elde edilen kompozitin 1721 cm^{-1} pikinin şiddeti fazla çıkmıştır. Bunu da %7'lik eklenen ZnO'nun boş PHBV'nin kristalizasyonunu fazla değiştirmediği, %3 eklenen ZnO'nun ise boş PHBV'nin kristalizasyonunu arttırması olarak açıklamışladır. Ancak yapılan çalışmaya bakıldığında silansız kompozitlerde en yüksek kristalinite oranı PHBV/3BN (%70,02) nanokompozitinde, silanlı kompozitlerde en yüksek kristalinite oranı PHBV/3sBN (%67,50) numunesinde görülmüştür.

Silansız BN kullanılarak hazırlanan kompozitlerde PHBV'ye ait amorf bölge piklerinin değişimi Şekil 8.49'da verilmiştir.



Şekil 8.49 Silansız BN kullanılarak hazırlanan kompozitlerde PHBV'ye ait amorf bölge piklerinin değişimi

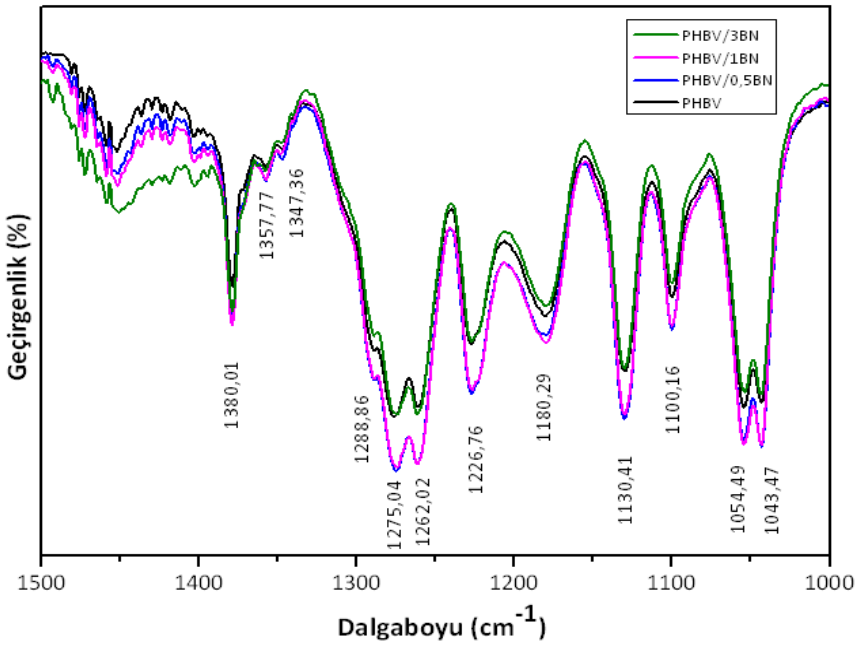
Silanlı BN kullanılarak hazırlanan kompozitlerde PHBV'ye ait amorf bölge piklerinin değişimi Şekil 8.50'de verilmiştir.



Şekil 8.50 Silanlı BN kullanılarak hazırlanan kompozitlerde PHBV'ye ait amorf bölge piklerinin değişimi

Naphade ve Jog [96] tarafından yapılan çalışmada 1453 cm^{-1} ve 1379 cm^{-1} pikleri PHBV'nin amorf bölgesi olduğu belirtilmiştir. Yaptıkları çalışmada piklerin daha yüksek değerlere kaydığı, bunun da elektrospiningten kaynaklanan elektrik dipollerinin bölgesel yönlenmeleriyle değişmesinden kaynaklanmasıyla açıklanmıştır. Ancak yapılan çalışmaya bakıldığında amorf bölge piki olan 1379 cm^{-1}'da en şiddetli pik silansız nanokompozitlerde PHBV/1BN nanokompozitinde, silanlı nanokompozitlerde PHBV/1sBN nanokompozitinde görülmüştür. Amorf bölge piki olan 1453 cm^{-1} pikinde ise silansız nanokompozitlerde en şiddetli pik PHBV/3BN nanokompozitinde, silanlı nanokompozitlerde en şiddetli pik PHBV/1sBN nanokompozitinde görülmüştür.

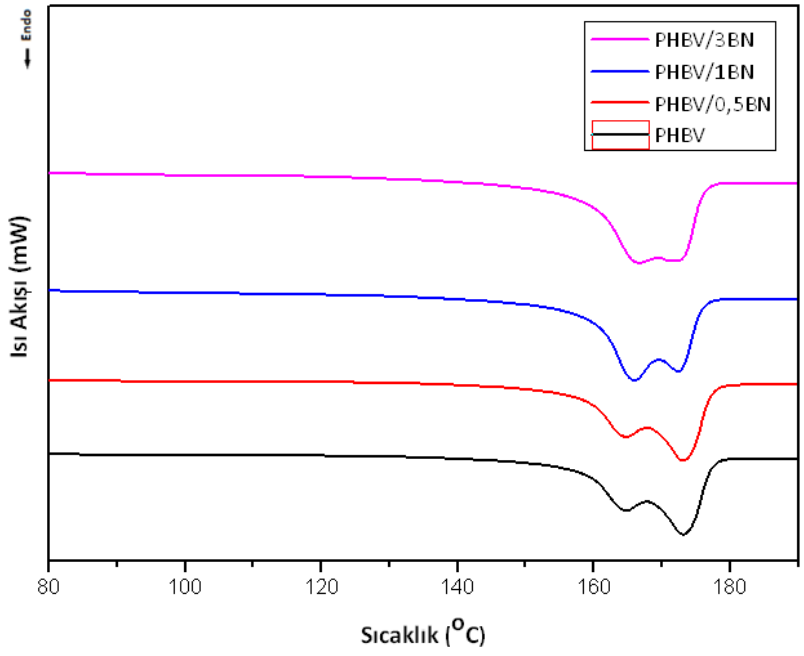
Silansız kompozitlerin 1000-1500 cm^{-1} arası FTIR sonuçları Şekil 8.51'de verilmiştir.



Şekil 8.51 Silansız kompozitlerin 1000-1500 cm^{-1} arası FTIR sonuçları

8.7 PHBV/BN Nanokompozitlerinin DSC Sonuçları

BN'nin PHBV'nin ısıl karakterine etkisini incelemek amacıyla yapılan DSC analizinde silansız kompozitlerin 1. ısıtma grafikleri Şekil 8.52'de verilmiştir.



Şekil 8.52 Silansız kompozitlerin 1. ısıtma grafikleri

PHBV, PHBV/0,5BN, PHBV/1BN ve PHBV/3BN için 1. ısıtma grafiklerinde 2 erime piki görülmüştür. 1. ısıtma için kompozitlerin başlangıç sıcaklıkları yüzde BN oranı arttıkça

artarken, bitiş sıcaklıkları azalmıştır. Yine artan BN yüzdesiyle maksimum sıcaklıkları azalmış ve entalpi değerleri sabit kalmıştır.

Wang vd. [97] tarafından PHBV/OMMT (organofilik montmorillonit) üzerine yapılan çalışmada, DSC analizinde görülen iki erime pikinin nanokompozitte iki kristal fazı gösterdiği belirtilmiştir. Daha düşük sıcaklıktaki erime piki, PHBV'nin kendiliğinden oluşan zincir kümelenmesiyle gerçekleşen PHBV'nin homojen nükleasyonuyla ilişkilidir. Yüksek sıcaklıktaki erime piki ise heterojen nükleasyonu temsil etmektedir. PHBV/OMMT nanokompozitlerinde PHBV'den çok daha fazla nüklei olduğu belirtilmiştir.

Brunel vd. [98] tarafından yapılan çalışmada hazırladıkları tüm numunelerde iki erime piki gözlemişlerdir. DSC analizinde elde edilen ilk ve düşük olan sıcaklıktaki erime piki kristalin polihidroksivaleratın, ikinci erime pikinin ise polihidroksibütiratın erimesinden kaynaklandığını belirtmişlerdir.

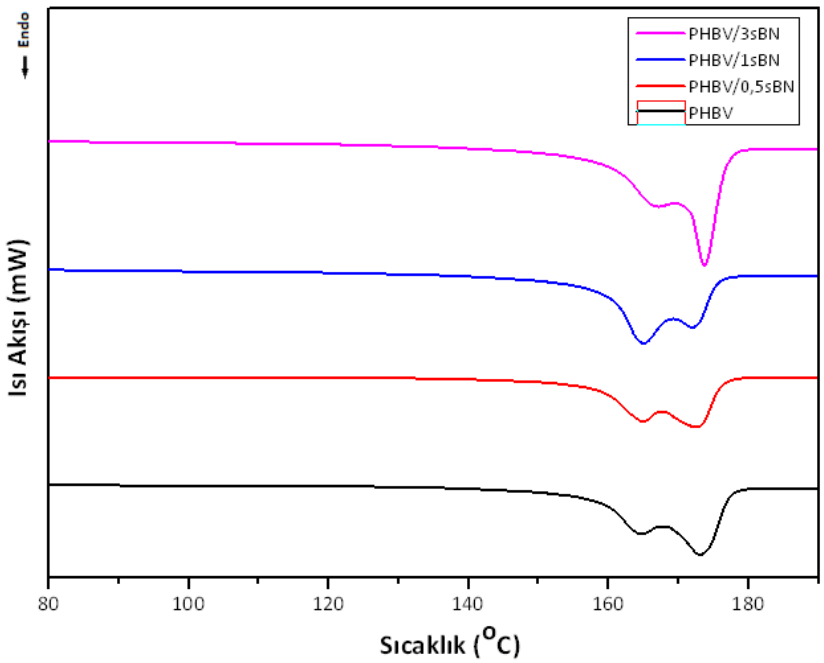
Ten vd. [99] tarafından yapılan çalışmada boş PHBV ve PHBV kompozitlerinin DSC grafiğinde çift erime piki görülmüştür. Bunun nedeni erime-rekristalizasyon-erime prosesi olarak açıklanmıştır. PHBV kristallerinin düşük sıcaklıkta eridiği daha sonra rekristalizasyona uğradığı ve bunun neticesinde tekrardan yüksek sıcaklıkta erimesi gösterilmiştir.

Ambrosio-Martin vd. [100] tarafından PHBV/FGS (işlevsel grafen nanotabakaları) kompozitleri üzerine yapılan çalışmaya bakıldığında 1. ısıtma esnasında PHBV'nin 150-180 ^{o}C arasında çift erime piki verdiği gözlenmiştir. PHBV kopolimerinin verdiği çift erime piki davranışını da oluşan erime-rekristalizasyon olayıyla açıklamışlardır.

Sridhar vd. [78] tarafından PHBV/grafen kompozitleriyle yapılan çalışmada 1. ısıtma sırasında endotermik erime piki, çeşitli kalınlıklarda ve farklı boyutlardaki ince tabakalarla tüm numunelerde çift kristal faz oluşumuna karşılık gelmektedir. Artan grafen konsantrasyonuyla erime piki sıcaklıklarında önemli bir düşüş kaydedilmiştir. Bu durum da, PHBV'nin heterojen ve homojen nükleasyonuyla açıklanmıştır. PHBV'nin çift erime piki zincir aglomerasyonundan kaynaklanan heterojen nükleasyona karşılık gelmekte olup daha yüksek sıcaklık piki homojen nükleasyonla ilişkilidir. Yapılan çalışmada eklenen grafenin iki tip nükleasyonu da etkilediği gözlenmiştir. Bu çalışmada

silansız nanokompozitlerde 1. ısıtma sırasında genel olarak artan BN yüzdesiyle T_{m2}'de azalma gözlenmiştir.

Silanlı kompozitlerin 1. ısıtma grafikleri Şekil 8.53'te verilmiştir:

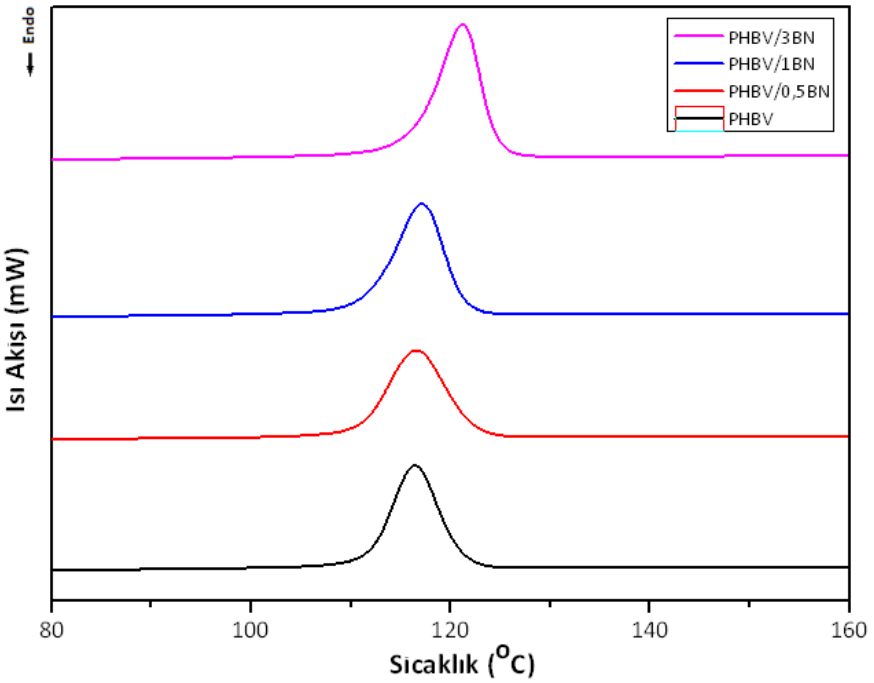


Şekil 8.53 Silanlı kompozitlerin 1. ısıtma grafikleri

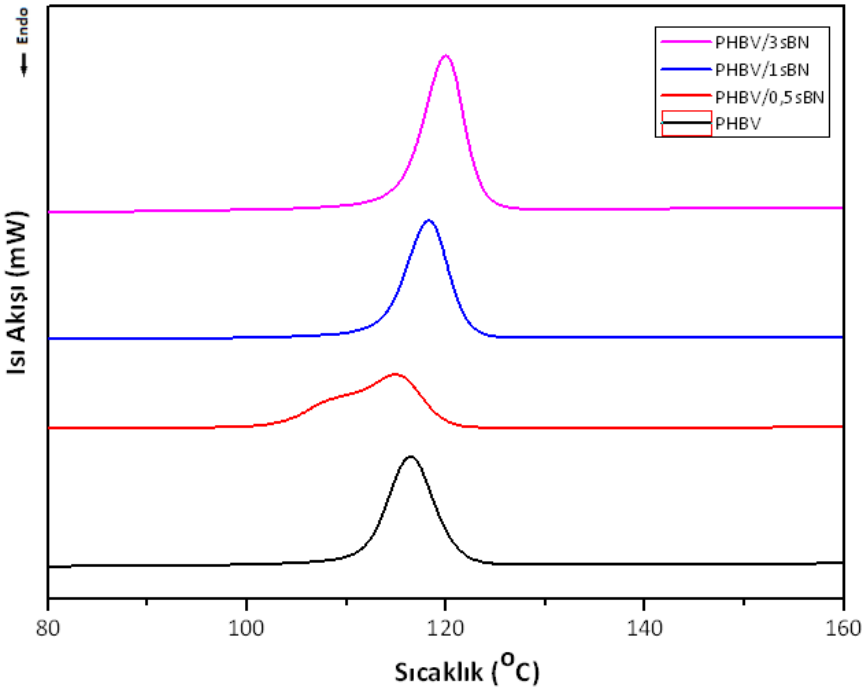
Verilen grafiğe göre silanlı kompozitlerin 1. ısıtma çevriminde boş polimer ve kompozitlerin iki adet erime piki verdiği görülmüştür. 1. ısıtma için kompozitlerin başlangıç sıcaklıkları yüzde BN oranı arttıkça artarken, bitiş sıcaklıkları azalmıştır. Yine artan BN yüzdesiyle maksimum sıcaklıkları azalmış ve entalpi değerleri sabit kalmıştır.

PHBV ve kompozitlerin ilk ısıtma grafiklerinde çift erime piki görülmüştür. Kompozitlerin erime sıcaklıkları morfoloji, kristalizasyon ve kompozit yapısı gibi birçok faktöre bağlıdır. Çift erime piki yarı kristalin polimerlerde görülür ve erime-yeniden kristalizasyon-yeniden erime modeliyle açıklanır. Aynı zamanda çift erime piki şunları da içerebilir: a) erime sırasında yeniden düzenlenme, b) tek kristal modifikasyondan daha fazlasının varlığı, c) farklı morfolojiler ve d) rijit amorf fraksiyonun gevşemesi.

Silansız ve silanlı kompozitlerin 1. soğutma grafikleri Şekil 8.54 ve Şekil 8.55'te verilmiştir.



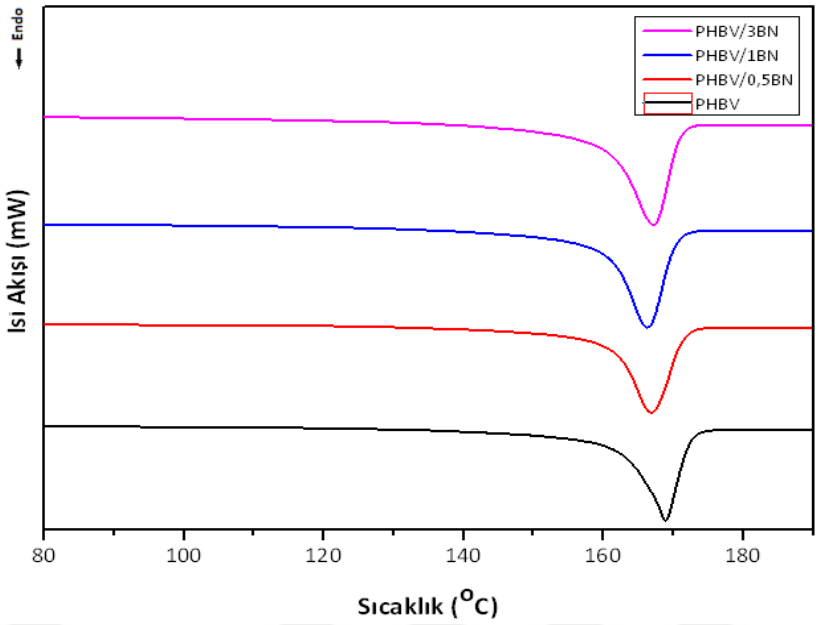
Şekil 8.54 Silansız kompozitlerin 1. soğutma grafikleri



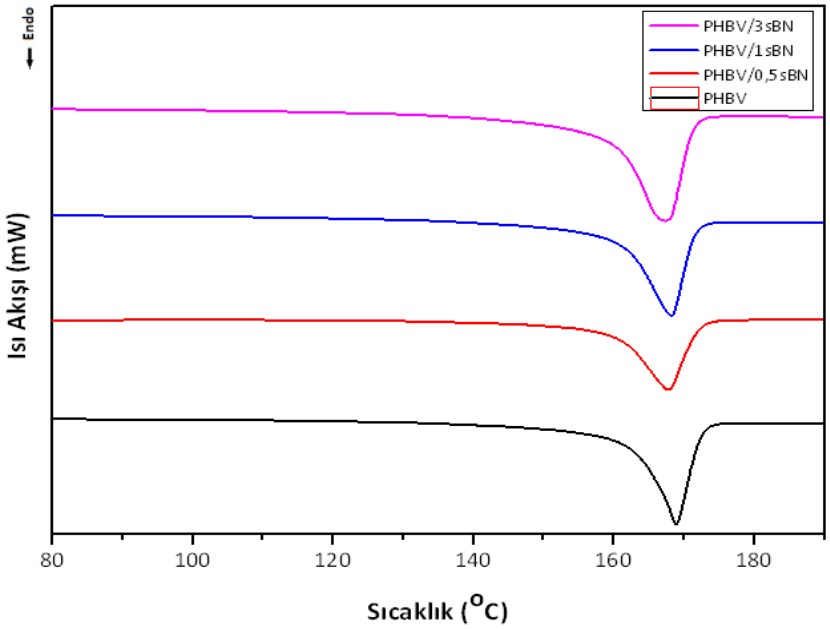
Şekil 8.55 Silanlı kompozitlerin 1. soğutma grafikleri

Verilen grafiklere göre kompozitlerin başlangıç sıcaklıkları, bitiş sıcaklıkları, maksimum erime sıcaklıkları ve entalpileri artan BN yüzdesiyle artmıştır.

Silansız ve silanlı kompozitlerin 2. ısıtma grafikleri Şekil 8.56 ve Şekil 8.57'de verilmiştir.



Şekil 8.56 Silansız kompozitlerin 2. ısıtma grafikleri



Şekil 8.57 Silanlı kompozitlerin 2. ısıtma grafikleri

Verilen grafiklere göre numunelerin 2. ısıtma çevriminde başlangıç sıcaklıkları artan BN yüzdesiyle artmış, bitiş sıcaklıkları artan BN yüzdesiyle azalmıştır. Birinci ısıtma çevriminde tüm numunelerde iki erime piki görülürken 2. ısıtma çevriminde tüm kompozitlerde bir erime piki görülmüştür. Kennouche ve arkadaşları [101] yaptığı çalışmada bu durumu düşük termal stabiliteye sahip kristallerin oluşmasıyla açıklamışlardır.

2. erime piklerinde 1. erime piklerine göre, 1. erime sırasında termal ve gerilme geçmişinin çoğu silindiğinden daha fazla termal geçiş (değişme) ortaya çıkmıştır.

Nanokompozitlerin kristalinitesi (X_c) aşağıdaki formülden hesaplanır [73].

$$Xc\ (\%) = [\frac{\Delta H_f}{W_{PHBV} \cdot \Delta H_f^{ref}}] \cdot 100 \quad (8.3)$$

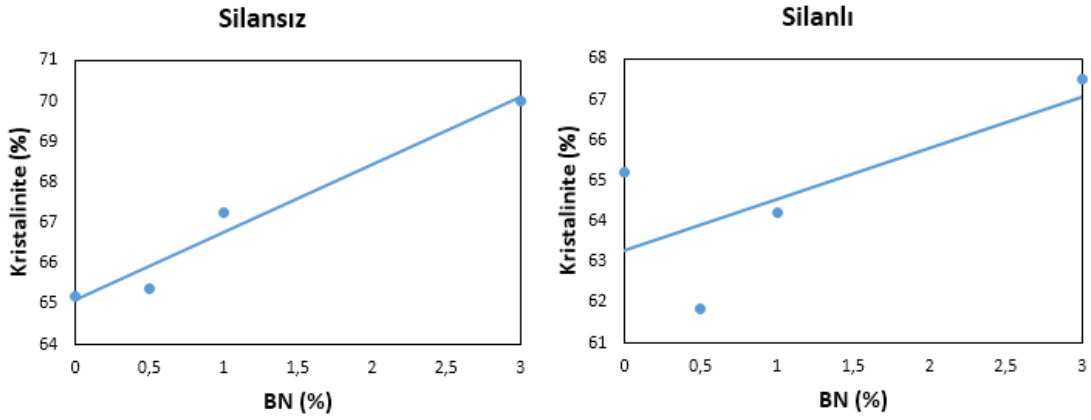
ΔH_f = Numunenin füzyon entalpisi

W_{PHBV} = Numunedeki PHBV'nin ağırlık fraksiyonu

ΔH_f^{ref} = %100 kristalinite durumundaki PHBV'nin füzyon entalpisi, 146 $J.g^{-1}$ [73]

Yapılan çalışmada PHBV/0,5BN nanokompoziti hariç diğer silansız nanokompozitlerde erime sıcaklığı (T_m) boş PHBV'ye göre düşmüştür. Thire ve arkadaşlarının [73] yaptığı çalışmada PHBV/1%MAT nanokompoziti hariç diğer nanokompozitlerin erime sıcaklıklarında (T_m) boş PHBV'ye göre düşüş olmuştur. Bunu da, kilin varlığının kristal bozukluklara yol açması ve/veya kristalit boyutunu düşürmesi olarak açıklamışlardır.

Silansız ve silanlı numunelerin kristalinite grafikleri Şekil 8.58'de verilmiştir.



Şekil 8.58 Silansız ve silanlı numunelerin kristalinite grafikleri

Kristalinite biyobozunur polimerlerin, termal ve mekanik özellikleri gibi fiziksel özellikleri üzerinde önemli bir rol oynar ve biyobozunurluğu da etkiler [102]. Ayrıca kristalizasyon sıcaklığı ve kristalizasyon hızı mekanik özelliklerde temel değişikliklere yol açar. Yarıkristalin polimerlerde, kristalizasyon davranışı özellikle düşük konsantrasyondaki dolgu maddelerinin katılmasından etkilenir [103].

Li vd. [104] tarafından yapılan çalışmaya bakıldığında polimer kristalizasyon teorisine göre, eklenen dolgu maddesinin saf polimerin kristalinitesini iki yönde değiştirdiği belirtilmiştir. Bunlardan ilki nükleasyon etkisidir. Bu etkiyle eklenen dolgu maddesi polimerin kristalizasyon hızını ve nükleasyon kapasitesini arttırdığı, saf PHBV kristallerinin kusursuzluğunu ve katman kalınlığını (lamellar thickness) arttırdığı açıklanmıştır. Dolgu maddesinin daha iyi nükleasyon etkisi sağlaması daha yüksek T_m ile gerçekleşir.

Zhao vd. [105] tarafından yapılan PLA/PHBV/kil nanokompozitleri üzerine yaptıkları çalışmaya bakıldığında nanokompozitlerin PHBV içeriğini %15'ten %30'a arttırmanın kristalinite derecesini etkilemediği ancak eklenen kilin PHBV'nin kristalinitesini önemli ölçüde değiştirdiği belirlenmiştir. Bunun nedeninin eklenen kilin PHBV üzerinde nükleasyon ajanı olarak davranması gösterilmiştir. Yapılan çalışmada silansız nanokompozitlere bakıldığında eklenen %0,5'lik, %1'lik ve %3'lük BN'nin boş PHBV üzerinde nükleasyon ajanı olarak görev yapıp kristaliniteyi arttırdığı aynı zamanda BN yüzdesinin artmasıyla kristalinitenin de giderek arttığı belirlenmiştir.

Eklenen BN yüzdesiyle kompozitlerin kristalinitesinin artması eklenen BN'nin polimer matriksinin kristalizasyonunda nükleasyon etkisi yaratması olarak açıklanabilir.

DSC analizinde boş polimerin ve silanlı-silansız kompozitlerin 1. ısıtma, 1. soğutma, 2. ısıtma, entalpi ve kristalinite (%) değerleri Çizelge 8.25 ve Çizelge 8.26'da verilmiştir.

Çizelge 8.25 Silansız kompozitlerin DSC değerleri

	Birinci Isıtma								Birinci Soğutma				İkinci Isıtma				
Numune Kodu	T_{in1} (°C)	T_{out1} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{in2} (°C)	T_{out2} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH (J/g)	Krist (%)	T_{in} (°C)	T_{out} (°C)	T_c (°C)	ΔH (J/g)	Krist (%)	T_{in} (°C)	T_{out} (°C)	T_m (°C)	ΔH (J/g)	Krist (%)
PHBV	156,41	167,64	164,78	167,64	177,56	173,23	83,50	57,19	110,06	121,98	116,39	-84,62	57,96	160,37	172,95	168,87	95,19	65,20
PHBV/0,5BN	160,52	169,25	165,75	169,25	176,74	173,37	84,03	57,84	111,23	121,31	116,09	-85,49	58,85	162,79	171,59	167,05	94,95	65,36
PHBV/1BN	162,03	170,42	166,09	170,42	175,06	172,24	78,81	54,53	112,16	122,75	117,12	-87,14	60,29	162,19	169,74	166,30	97,23	67,27
PHBV/3BN	162,33	169,08	166,69	169,08	175,61	172,44	87,77	61,98	116,66	123,93	121,19	-90,03	63,57	162,77	171,34	167,19	99,17	70,02

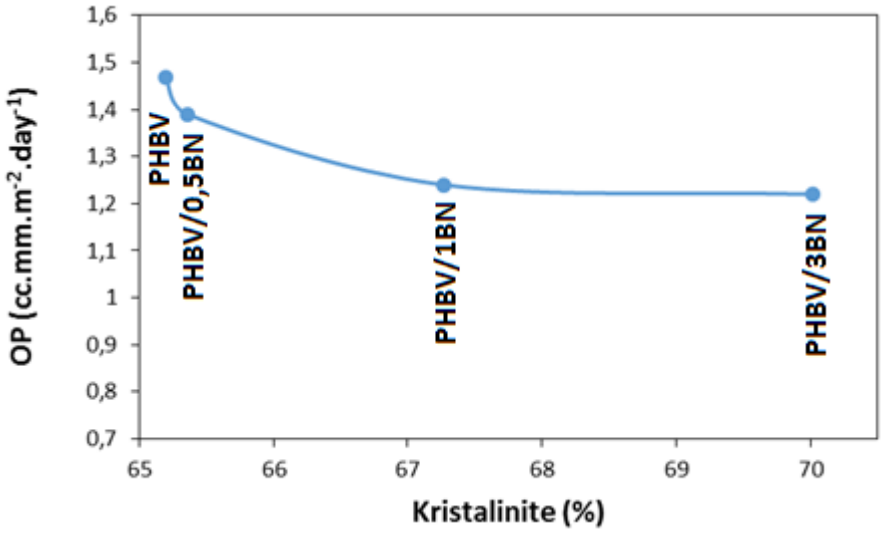
Çizelge 8.26 Silanlı kompozitlerin DSC değerleri

	Birinci Isıtma								Birinci Soğutma				İkinci Isıtma				
Numune Kodu	T_{in1} (°C)	T_{out1} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{in2} (°C)	T_{out2} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH (J/g)	Krist (%)	T_{in} (°C)	T_{out} (°C)	T_c (°C)	ΔH (J/g)	Krist (%)	T_{in} (°C)	T_{out} (°C)	T_m (°C)	ΔH (J/g)	Krist (%)
PHBV	156,41	167,64	164,78	167,64	177,56	173,23	83,50	57,19	110,06	121,98	116,39	-84,62	57,96	160,37	172,95	168,87	95,19	65,20
PHBV/0,5sBN	156,54	168,56	165,88	168,56	175,67	172,77	80,09	55,13	104,71	120,26	115,27	-77,41	53,29	160,95	170,18	167,73	89,83	61,84
PHBV/1sBN	160,41	169,52	165,13	169,52	174,45	172,07	82,00	56,73	113,26	123,82	117,81	-83,81	57,98	161,76	170,16	168,38	92,83	64,22
PHBV/3sBN	160,45	170,28	167,18	170,28	175,44	173,68	95,03	67,10	117,33	126,38	120,19	-85,36	60,27	160,16	170,18	167,65	95,60	67,50

Tao vd. [106] tarafından yapılan çalışmada, T_m sıcaklığının sistemin karıştırılabilir olup olmadığının belirlenmesinde kullanıldığı ve kristalin bir polimer olan saf PHBV'nin T_m sıcaklığı 163 ^oC civarında olduğu belirtilmiştir. Ayrıca eklenen dolgu maddesi olan PPC ile T_m sıcaklığının çok değişmediği bu da PHBV/PPC nin karıştırılamaz olduğunun ölçüsü olarak verilmiştir. Bu çalışmada DSC analizinde 2. ısıtma sonucunda elde edilen T_m sıcaklıklarının çok fazla değişmediği ve bu nedenle sistemin karıştırılamaz olduğu belirlenmiştir.

Cretois vd. [75] tarafından yapılan çalışmada, nanokompozitlerin bariyer özelliklerini belirlemede nanokompozitlerin mikroyapılarını analiz etmenin gerekli olduğu belirtilmiştir. Eklenen nanokilden ve/veya nanokompozit hazırlama yönteminden etkilenen PHBV matriksinde kristalin fazın modifikasyonu, bariyer özelliklerini etkileyebildiği çünkü malzemenin kristalin fazının küçük moleküllerin difüzyonuna karşı bariyer özelliği gösterdiği belirlenmiştir.

Silansız numunelerin kristalinite (%) ve OP (oksijen geçirgenliği) arasındaki ilişkiyi ifade eden grafik Şekil 8.59'da verilmiştir



Şekil 8.59 Silansız numunelerin kristalinite (%) ve OP (oksijen geçirgenliği) değerleri arasındaki ilişki

Şekil 8.59'a bakıldığında eklenen BN yüzdesiyle azalan OP değerleri kristaliniteyle ters orantılıdır. OP değerleri düştükçe numunelerin kristalinite (%) değerleri artmaktadır.

BÖLÜM 9

TARTIŞMA ve ÖNERİLER

Bu çalışmada çevre kirliliğine neden olan plastiklerin yerini alabilecek yenilenebilir ve biyobozunur polimer olan polihidoksibütirat-ko-3-hidroksivalerat (PHBV) ve üstün özellikleri nedeniyle nanokompozit hazırlamada tercih edilen dolgu maddelerinden biri olan nano boyutlu hegzagonal bor nitrür (BN) kullanılarak biyopolimer nanokompozitler hazırlanmıştır. Öncelikle nano boyutlu dolgu maddelerinin sorunlarından biri olan aglomerasyonu kırmak amacıyla bor nitrür ön işlemlerden geçmiş ve ultrasonik uygulanmıştır. Daha sonra nano boyutlu bor nitrür ile PHBV uygun koşullarda ekstrüderden iki kere geçirilerek homojen bir nanokompozit oluşturulması sağlanmıştır. Ekstrüderden çıkan polimer kesicide kesilerek sıcak-soğuk pres makinesinde levha haline getirilmiş ve yapılacak analize uygun şekilde kesilmiştir. Çalışmada %0,5; %1; %3 ve %5 olmak üzere farklı kütlece yüzde oranlarında BN kullanılarak PHBV/BN nanokompozitleri hazırlanmış ve böylece eklenen BN oranının nanokompozitin özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Yine bor nitrür silanlama ajanıyla ön işlemden geçirilerek polimer ile dolgu maddesi arasındaki etkileşim arttırılmaya çalışılmıştır.

SEM analiz sonuçlarında ultrasonik uygulamanın etkisini incelemek amacıyla ticari olarak temin edilen BN ve 6 dakika ultrasonik uygulanmış BN incelenmiştir. 500 nm ve 1 µm'deki SEM görüntülerinde 6 dakika ultrasonik uygulamanın BN taneciklerinin aglomerasyonunu az da olsa kırdığı görülmüştür. Yine SEM görüntülerinden okunan en, boy ve kalınlık değerleriyle oluşturulan histogramlarda 6 dakika uygulanan ultrasoniğin BN taneciklerinin ortalama en, boy ve kalınlık değerlerini düşürdüğü gözlenmiştir.

Oksijen geçirgenlik sonuçlarında, ultrasoniğin, eklenen dolgu maddesi miktarının ve silanlama ajanının nanokompozitin bariyer özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Bariyer özelliklerini incelemek amacıyla hazırlanan levha halindeki nanokompozitler oksijen geçirgenlik cihazına konulmuş ve oksijen transfer hızı (OTR) elde edilmiştir. OTR de kalınlıkla çarpılarak oksijen geçirgenlik (OP) sonuçlarına ulaşılmıştır. Ultrasonik uygulanmamış PHBV/1BN oksijen geçirgenliğini %5,44 düşürmüş, ultrasonik uygulanmış PHBV/1BN oksijen geçirgenliğini %15,31 düşürmüştür. Silanlı numunelerden de ultrasonik uygulanmamış PHBV/1sBN oksijen geçirgenliğini %0,86, ultrasonik uygulanmış PHBV/1sBN oksijen geçirgenliğini %6,79 düşürmüştür. Bu sonuçlara bakıldığında SEM sonuçlarıyla paralel olarak ultrasonik etkisiyle aglomerasyonu kırılan nano boyuttaki BN'nin nanokompozitlerin oksijen geçirgenliğini daha fazla düşürdüğü gözlenmiştir.

Eklenen dolgu maddesinin oranının oksijen geçirgenliği üzerine etkisini görmek amacıyla sonuçlara bakıldığında %0,5 BN eklenen PHBV/0,5BN nanokompoziti oksijen geçirgenliğini %4,63, %1 BN eklenen PHBV/1 BN nanokompoziti oksijen geçirgenliğini %15,31, %3 BN eklenen PHBV/3BN nanokompoziti oksijen geçirgenliğini %17,05 düşürmüştür. Bu sonuçlara göre artan BN içeriğiyle birlikte oksijen geçirgenlikleri giderek düşürülmüş ve en yüksek düşüş PHBV/3BN nanokompozitinde görülmüştür. Bu sonuçları iyileştirmek amacıyla BN'ye daha fazla ultrasonik uygulanarak aglomerasyonunun daha fazla kırılması sağlanabilir.

PHBV ile BN arasında etkileşimi arttırmak amacıyla eklenen silanlama ajanının oksijen geçirgenlik sonuçlarına bakıldığında boş polimere göre eklenen silanlı BN nanokompozitlerin oksijen geçirgenliklerini düşürmüştür. Ancak bu düşüşler silansız nanokompozitlere göre daha azdır. Bunun nedeni silanlama ajanının BN veya polimerle uyum göstermemesi ya da eklenen silanın BN'nin aglomerasyonunu arttırması olabilir. Bu sebeplerle sonuçları iyileştimek amacıyla farklı silanlama ajanı kullanılabilir, silan miktarı değiştirilebilir veya farklı silanlama prosedürü uygulanabilir.

Boş PHBV'nin ve PHBV/3BN nanokompozitinin oksijen geçirgenlik sonuçları 30 ^{o}C, 40 ^{o}C ve 50 ^{o}C'de de analiz edilerek Arrhenius eşitliğiyle aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Hem PHBV'de hem de PHBV/3BN nanokompozitinde artan sıcaklıkla birlikte OP

değerleri de artmıştır. Artan sıcaklıkla numunelerin oksijen geçirgenlikleri de artmıştır. PHBV'nin aktivasyon enerjisi 54,09 kJ/mol, PHBV/3BN'nin aktivasyon enerjisi 57,46 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu durumda eklenen BN, polimerin aktivasyon enerjisini arttırmıştır.

Silansız nanokompozitlerin mekanik özelliklerine bakıldığında artan BN oranı ile nanokompozitlerin maksimum kuvvet (N), maksimum kopma uzaması (mm), kopma uzaması (mm/mm), maksimum çekme gerilimi (MPa) ve Young Modülü (MPa) değerleri genel olarak artmıştır. Bu durumda eklenen BN'nin, PHBV'nin mekanik özelliklerini iyileştirdiği söylenebilir.

XRD sonuçlarında literatürden elde edilen BN'nin ana pikleri olan 26,78 (002); 41,7 (100); 43,89 (101); 50,19 (102); 55,0 (004) ve PHBV'nin ana pikleri 13,442 (020); 16,889 (110); 19,872 (101); 22,082 (111); 25,469 (121); 27,102; 29,969; 37,218; 40,621; 44,178 incelenmiştir. PHBV ve BN'nin ana pikleri çalışmada görülmüştür. Aynı zamanda PHBV ve BN'nin ana pikleri nanokompozitlerde de görülmüş ve böylece nanokompozitlerdeki BN varlığı kanıtlanmıştır. PHBV'ye ait 13,44 (020) ve 25,47 (121) piklerinde en yüksek şiddet PHBV/3BN kompozitinde görülmüştür. Aynı zamanda DSC analizinde silansız kompozitler içinde kristalinite değeri en yüksek olan kompozit de PHBV/3BN'dir (kristalinite değeri %70,02). Bu durumda XRD'de pik şiddeti artan kompozitin kristalinite değerinin de arttığı söylenebilir. PHBV'ye ait olan 13,44 (020) pikinin şiddeti silanlı numune olan PHBV/3sBN'ye göre silansız numune olan PHBV/3BN'de daha yüksek çıkmıştır. Silansız kompozitlerde BN'ye ait 41,7 (100) piki şiddetinin artan BN oranıyla arttığı görülmüştür. Bu nedenle BN'nin silansız nanokompozitlerde iyi dağıldığı söylenebilir.

TGA sonuçlarına bakıldığında analizde kütle kaybına başlangıç sıcaklığı olan T_i, %10'luk kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık T_{10}, %50'lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık T_{50}, maksimum kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık T_{max}, ve char residue (%) miktarları hesaplanmıştır. Artan BN yüzdesiyle numunelerin başlangıç sıcaklıkları T_i (^oC), 10 ^oC'deki sıcaklıkları T_{10} (^oC), 50 ^oC'deki sıcaklıkları T_{50} (^oC), maksimum sıcaklıkları T_{max} (^oC) ve char residue (%) giderek artmıştır. Bunun nedeni yüksek erime sıcaklığına sahip BN'nin artan yüzdesiyle nanokompozitlerin de erime sıcaklıklarının artmasıdır.

FTIR sonuçlarına bakıldığında literatürde olan ve çalışmada görülen PHBV ile BN pikleri örtüşmüştür. Ayrıca silanlı nanokompozitlerde görülen silan piki de silanlama işleminin başarıyla sonuçlandığının kanıtıdır. BN'nin nanokompozitlerdeki varlığının kanıtı olarak 775-810 cm^{-1} arasındaki karakteristik piki nanokompozitlerde görülmüştür. Aynı zamanda artan BN oranıyla BN'nin karakteristik pikinin şiddetinin arttığı da gözlenmiştir.

DSC sonuçlarında 1. ısıtma grafiklerine bakıldığında silansız nanokompozitlerde PHBV'nin karakteristik özelliği olan erime-rekristalizasyon-erime prosesi gerçekleşmiş ve 2 erime piki gözlenmiştir. Hesaplanan kristalinite değerlerine bakıldığında silansız nanokompozitlerde artan BN oranıyla kristalinite değerleri de artmıştır. OP ile kristalinite arasındaki ilişkiye bakıldığında, artan BN oranıyla oksijen geçirgenlik değerleri azalmış buna ters orantılı olarak kristalinite değerleri artmıştır.

Tüm sonuçlar incelendiğinde ambalajlamada kullanılmak amacıyla hazırlanan biyopolimer nanokompozitlerin mekanik, termal ve oksijen bariyer özellikleri eklenen BN katkısı ile iyileştirilmiştir.

KAYNAKLAR

[1] Yılmaz, M. ve Beyatlı, Y. (2003). “Biyoplastik: Poli-β-Hidroksibütirat (PHB)”, Orlab On-Line Mikrobiyoloji Dergisi, 01(09):1-33.

[2] Raman, C. ve Meneghetti, P. (2008). “Boron nitride finds new applications in thermoplastic compounds”, Plastics, Additives and Compounding, 10(3):26-31.

[3] Braunegg, G., Gilles L. ve Klaus F.G. (1998). "Polyhydroxyalkanoates, biopolyesters from renewable resources: physiological and engineering aspects." Journal of Biotechnology 65(2):127-161.

[4] Page, W. J. (1992). “Production of polyhydroxyalkanoates by Azotobacter vinelandii UWD in beet molasses culture”, FEMS microbiology reviews, 9(2-4):149-157.

[5] Reddy, M. M., Vivekanandhan, S., Misra, M., Bhatia, S. K. ve Mohanty, A. K. (2013). “Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities”, Progress in Polymer Science, 38(10):1653-1689.

[6] Gross, R. A. ve Kalra, B. (2002). “Biodegradable polymers for the environment”, Science, 297(5582):803-807.

[7] Paul, D. R. ve Robeson, L. M. (2008). “Polymer nanotechnology: nanocomposites” Polymer, 49(15):3187-3204.

[8] Twardowski, T., (2007). Introduction to Nanocomposite Materials: Properties, Processing, Characterization, DEStech Publications.

[9] Kurtuldu, G., (2007). Mechanical Properties Of Boron Nitride Nanotube / Epoxy Polymer Composites, Yüksek Lisans Tezi, Boğaziçi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[10] Khan, A., Huq, T., Khan, R. A., Riedl, B. ve Lacroix, M. (2014). “Nanocellulose-based composites and bioactive agents for food packaging”, Critical reviews in food science and nutrition, 54(2):163-174.

[11] Sorrentino, A., Gorrasi, G. ve Vittoria, V. (2007). “Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications”, Trends in Food Science & Technology, 18(2):84-95.

[12] Nitro Professional, http://www.polerfiber.com/images/kataloglar/3eb2331a-4.pdf , 14 Mayıs 2016.

[13] Rhim, J. W., Park, H. M. ve Ha, C. S. (2013). "Bio-nanocomposites for food packaging applications", Progress in Polymer Science, 38(10):1629-1652.

[14] Özdemir, M. ve Floros, J. D. (2004). "Active food packaging Technologies", Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 44(3):185-193.

[15] Jung, J., Kim, J., Uhm, Y. R., Jeon, J. K., Lee, S., Lee, H. M. ve Rhee, C. K. (2010). "Preparations and thermal properties of micro-and nano-BN dispersed HDPE composites", Thermochimica acta, 499(1):8-14.

[16] Camargo, P. H. C., Satyanarayana, K. G. ve Wypych, F. (2009). "Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities", Materials Research, 12(1):1-39.

[17] Zor M., http://kisi.deu.edu.tr//mehmet.zor/composite%20materials/2-Genel_bilgiler.pdf , 8 Nisan 2016.

[18] Duan, Z. Q., Liu, Y. T., Xie, X. M. ve Ye, X. Y. (2013). "A simple and green route to transparent boron nitride/PVA nanocomposites with significantly improved mechanical and thermal properties", Chinese Chemical Letters, 24(1):17-19.

[19] Durukan O., (2012). Bor Nitrür Nano Tabakaları İçeren Polietilen Filmlerin Üretimi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

[20] Gumel, A. M. ve Annuar, M. S. M. (2014). "Nanocomposites of polyhydroxyalkanoates (PHAs). Polyhydroxyalkanoate (PHA) Based Blends", Composites and Nanocomposites, 98:118.

[21] Lee, S. Y. (1996). "Bacterial polyhydroxyalkanoates. Biotechnology and bioengineering", 49(1):1-14.

[22] Avérous, L. ve Pollet, E. (2012). "Biodegradable polymers. In Environmental Silicate Nano-Biocomposites", Springer London, 13-39.

[23] Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., ve Dalla Rosa, M. (2008). "Biodegradable polymers for food packaging: a review" Trends in Food Science & Technology,19(12):634-643.

[24] https://yesilintakipcisi.wordpress.com , 18 Haziran 2015.

[25] Tharanathan, R. N. (2003). "Biodegradable films and composite coatings: past, present and future", Trends in Food Science & Technology, 14(3):71-78.

[26] Yee, L. H. ve Foster, L. J. (2014). "Polyhydroxyalkanoates as packaging materials: current applications and future prospects", Polyhydroxyalkanoate (PHA) based Blends, Composites and Nanocomposites, 30:183.

[27] Bugnicourt, E., Cinelli, P., Lazzeri, A. ve Alvarez, V. (2014). "Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging", Express Polym. Lett, 8(11):791-808.

[28] Naranjo, J. M., Cardona, C. A. ve Higuita, J. C. (2014). "Use of residual banana for polyhydroxybutyrate (PHB) production: Case of study in an integrated biorefinery", Waste management, 34(12):2634-2640.

[29] 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(12):2652-2660.

[30] Dawes, E. A. ve Senior, P. J. (1972). "The role and regulation of energy reserve polymers in micro-organisms", Advances in microbial physiology, 10:135-266.

[31] Berezina, N. ve Martelli, S. M. (2014). "Polyhydroxyalkanoates: Structure, Properties and Sources. Polyhydroxyalkanoate (PHA) based Blends", Composites and Nanocomposites, 30:18.

[32] Breuer, U. (2010). "Plastics from Bacteria–Natural Functions and Applications", By Guo-Qiang Chen (Editor), Alexander Steinbüchel (Series Editor), Biotechnology Journal, 5(12):1351-1351.

[33] Ojumu, T. V., Yu, J. ve Solomon, B. O. (2004). "Production of polyhydroxyalkanoates, a bacterial biodegradable polymers", African Journal of Biotechnology, 3(1):18-24.

[34] Chodak, I. (2008). "Polyhydroxyalkanoates: origin, properties and applications", Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, 451-477.

[35] Mergaert, J., Webb, A., Anderson, C., Wouters, A. ve Swings, J. (1993). "Microbial degradation of poly (3-hydroxybutyrate) and poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in soils", Applied and environmental microbiology, 59(10):3233-3238.

[36] Weber, C. J., Haugaard, V., Festersen, R. ve Bertelsen, G. (2002). "Production and applications of biobased packaging materials for the food industry", Food Additives & Contaminants, 19(S1):172-177.

[37] Swain S. K. (2014). "The use of nano-boron nitride reinforcements in composites for packaging applications", DOI: 10.1533/9780857098825.3.678

[38] Holmes, P. A. (1985). "Applications of PHB-a microbially produced biodegradable thermoplastic", Physics in technology, 16(1):32.

[39] Liu, W. J., Yang, H. L., Wang, Z., Dong, L. S. ve Liu, J. J. (2002). "Effect of nucleating agents on the crystallization of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)", Journal of Applied Polymer Science, 86(9):2145-2152.

[40] Xue, Y., Jin, X., Fan, Y., Lin, J., Li, J., Ren, C. ve Zhang, J. (2014). "Boron Nitride Quasi-Nanoscale Fibers: Controlled Synthesis and Improvement on Thermal Properties of PHA Polymer", International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 63(15):794-799.

[41] Levinshtein, M. E., Rumyantsev, S. L. ve Shur, M. S. (2001). Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AIN, InN, BN, SiC, SiGe, John Wiley & Sons.

[42] Ishigami, M., Aloni, S. ve Zettl, A. (2003). "Properties of boron nitride nanotubes", In AIP Conference Proceedings, 696:94-99.

[43] Kim, K., Kim, M. ve Kim, J. (2014). "Fabrication of UV-curable polyurethane acrylate composites containing surface-modified boron nitride for underwater sonar encapsulant application", Ceramics International, 40(7):10933-10943.

[44] Zhi, C., Bando, Y., Tang, C., Kuwahara, H. ve Golberg, D. (2009). "Large-scale fabrication of boron nitride nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved thermal and mechanical properties", Advanced Materials, 21(28):2889-2893.

[45] Cheewawuttipong, W., Fuoka, D., Tanoue, S., Uematsu, H. ve Iemoto, Y. (2013). "Thermal and mechanical properties of polypropylene/boron nitride composites", Energy Procedia, 34:808-817.

[46] Yu, J., Huang, X., Wu, C., Wu, X., Wang, G. ve Jiang, P. (2012). "Interfacial modification of boron nitride nanoplatelets for epoxy composites with improved thermal properties", Polymer, 53(2):471-480.

[47] Shen, C., Mayorga, S. G., Biagioni, R., Piskoti, C., Ishigami, M., Zettl, A. ve Bartlett, N. (1999). "Intercalation of hexagonal boron nitride by strong oxidizers and evidence for the metallic nature of the products", Journal of Solid State Chemistry, 147(1):74-81.

[48] Zhong, W., Wang, S., Li, J., Bechelany, M. C., Ghisleni, R., Rossignol, F. ve Miele, P. (2013). "Design of carbon fiber reinforced boron nitride matrix composites by vacuum-assisted polyborazylene transfer molding and pyrolysis", Journal of the European Ceramic Society, 33(15):2979-2992.

[49] Zhou, W., Qi, S., Li, H. ve Shao, S. (2007). "Study on insulating thermal conductive BN/HDPE composites", Thermochimica Acta, 452(1):36-42.

[50] Kai, W., He, Y. ve Inoue, Y. (2005). "Fast crystallization of poly (3-hydroxybutyrate) and poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) with talc and boron nitride as nucleating agents", Polymer international, 54(5):780-789.

[51] Aslıyürek Z., (2014). Bor Nitrür İçerikli Nemsiz Proton İletken Polimer Membranların Sentezi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fatih Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

[52] Kemaloğlu, Ş. (2009). Termal Ara Yüzey Malzemesi Olarak Kullanılabilecek Polimer/Bor Nitrür Mikro Ve Nano Kompozitlerinin Üretim Teknolojilerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli

[53] Arkles, B. (2006). "Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries", Gelest Inc. Second Edition

[54] Jo, H. ve Blum, F. D. (1999). "Characterization of the interface in polymer-silica composites containing an acrylic silane coupling agent", Chemistry of materials, 11(9):2548-2553.

[55] Arkles, B. (2014). "Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries", Gelest Inc. Third Edition

[56] Park, S. J., Jin, J. S. ve Lee, J. R. (2000). "Influence of silane coupling agents on the surface energetics of glass fibers and mechanical interfacial properties of glass fiber-reinforced composites". Journal of adhesion science and technology, 14(13):1677-1689.

[57] Ishida, H. ve Koenig, J. L. (1978). "The reinforcement mechanism of fiber-glass reinforced plastics under wet conditions: A review", Polymer Engineering & Science, 18(2):128-145.

[58] Rauwendaal, C., (2002). Extrusion, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, Inc., DOI: 10.1002/0471440264.pst126

[59] Vlachopoulos, J. ve Strutt, D. (2003). "Polymer processing. Materials science and technology", 19(9):1161-1169.

[60] Akdoğan, A., 2009, Plastiklerin Şekillendirilme Yöntemleri, http://www.yildiz.edu.tr/~akdogan/lessons/plastikmalzeme/Plastiklerin_Sekillendirme_Yontemleri_Son.pdf , 14 Haziran 2016

[61] Karaduman, A., 2014, Plastik ve Yapay Elyaf Teknolojisi, http://chem.eng.ankara.edu.tr/files/2013/03/Polimer-%C4%B0%C5%9Fleme-Teknikleri.pdf , 14 Haziran 2016

[62] Siracusa, V. (2012). "Food packaging permeability behaviour: A report", International Journal of Polymer Science, 2012.

[63] Cui, Y., Kundalwal, S. I. ve Kumar, S. (2016). "Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites," Carbon, 98:313-333.

[64] Dadfar, S. R., Ramazani, S. A. ve Dadfar, S. A. (2009). "Investigation of oxygen barrier properties of organoclay/HDPE/EVA nanocomposite films prepared using a two-step solution method", Polymer Composites, 30(6):812.

[65] Crosby, A. J. Ve Lee, J. Y. (2007). "Polymer nanocomposites: the "nano" effect on mechanical properties", Polymer reviews, 47(2):217-229.

[66] İnci, S. (2006). Elyaf Takviyeli Polipropilen/Elastomer Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

[67] Immanuel, C. D. (2008). Principles of Polymerization, Fourth Edition By George Odian, AIChE Journal, *54*(11):3029-3029.

[68] Çayıroğlu, M., http://www.ibrahimcayiroglu.com/Dokumanlar/StatikMukavemet/StatikMukavemet-8.Hafta.pdf , 19 Haziran 2016

[69] Aran, A., 2007-2008, Malzeme Bilgisi, http://www2.isikun.edu.tr/personel/ahmet.aran/mal201.pdf , 16 Haziran 2016

[70] University of Virginia, http://people.virginia.edu/~lz2n/mse209/Chapter15c.pdf , 19 Haziran 2016

[71] Huang, M. ve Yu, J. (2006). "Structure and properties of thermoplastic corn starch/montmorillonite biodegradable composites", Journal of applied polymer science, 99(1):170-176.

[72] Material Science and Engineering, http://ocw.mit.edu/courses/materials-science-and-engineering/3-063-polymer-physics-spring-2007/lecture-notes/lec18_07.pdf , 19 Haziran 2016

[73] Thiré, R. M. D. S. M., Arruda, L. C., ve Barreto, L. S. (2011). "Morphology and thermal properties of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/attapulgite nanocomposites", Materials Research, 14(3):340-344.

[74] Atayev, P., ve Oner, M. (2013). "Effect of incorporation of clay and zinc oxide nanoparticles on oxygen barrier properties of polypropylene sheet. Journal of Plastic Film and Sheeting", 8756087913503652.

[75] 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.

[76] Alvarado, A., Morales, K., Srubar, W., Billington, S. (2011). "Effects of natural porous additives on the tensile mechanical performance and moisture absorption behavior of PHBV-based composites for construction", Stanford Research Journal, 10:30-35.

[77] Sultana, N. ve Wang, M. (2008). "Fabrication of HA/PHBV composite scaffolds through the emulsion freezing/freeze-drying process and characterisation of the scaffolds", Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 19(7):2555-2561.

[78] Sridhar, V., Lee, I., Chun, H. H. ve Park, H. (2013). "Graphene reinforced biodegradable poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) nano-composites", Express Polymer Letters, 7(4): 320-328.

[79] Celal Bayar Üniversitesi, http://www2.bayar.edu.tr/muhendislik/malzeme/dersler/malzeme_lab/%C3%A7ekme.pdf , 8 Temmuz 2015

[80] Bağcı, İ., (2006). "Epoksi reçinesi ile nanokompozit sentezi", Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

[81] Choi, J. S. ve Park, W. H. (2004). "Effect of biodegradable plasticizers on thermal and mechanical properties of poly (3-hydroxybutyrate)", Polymer testing, 23(4):455-460.

[82] Toury, B., Cornu, D., Chassagneux, F. ve Miele, P. (2005). "Complete characterisation of BN fibres obtained from a new polyborylborazine. Journal of the European Ceramic Society", 25(2):137-141.

[83] Ansaloni, L. M. S. ve de Sousa, E. M. B. (2013). "Boron Nitride Nanostructured: Synthesis", Characterization and Potential Use in Cosmetics.

[84] Biscarat, J., Bechelany, M., Pochat-Bohatier, C. ve Miele, P. (2015). "Graphene-like BN/gelatin nanobiocomposites for gas barrier applications", Nanoscale, 7(2):613-618.

[85] Xu, Y., Zou, L., Lu, H., Wei, Y., Hua, J. ve Chen, S. (2016). "Preparation and characterization of electrospun PHBV/PEO mats: The role of solvent and PEO component", Journal of Materials Science, 51(12):5695-5711.

[86] Sharma, R. K., Wooten, J. B., Baliga, V. L., Lin, X., Chan, W. G. ve Hajaligol, M. R. (2004). "Characterization of chars from pyrolysis of lignin", Fuel, 83(11):1469-1482.

[87] Camargo, F. A., Innocentini-Mei, L. H., Lemes, A. P., Moraes, S. G., & Duran, N. (2012). "Processing and characterization of composites of poly (3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and lignin from sugar cane bagasse", Journal of Composite Materials, 46(4):417-425.

[88] Ye, Y. S., Yen, Y. C., Cheng, C. C., Syu, Y. J., Huang, Y. J. ve Chang, F. C. (2010). "Polytriazole/clay nanocomposites synthesized using in situ polymerization and click chemistry", Polymer, 51(2):430-436.

[89] Yang, N., Xu, C., Hou, J., Yao, Y., Zhang, Q., Grami, M. E. ve Qu, X. (2016). "Preparation and properties of thermally conductive polyimide/boron nitride composites", RSC Advances, 6(22):18279-18287.

[90] Haris, P. I. Ve Chapman, D. (1998). "New biomedical materials: basic and applied studies" (Vol. 16). IOS Press.

[91] Swain, S. K., Dash, S., Behera, C., Kisku, S. K. ve Behera, L. (2013). "Cellulose nanobiocomposites with reinforcement of boron nitride: study of thermal, oxygen barrier and chemical resistant properties", Carbohydrate polymers, 95(2):728-732.

[92] Chen, J., Zhu, J., Da, Z., Xu, H., Yan, J., Ji, H. ve Li, H. (2014). "Improving the photocatalytic activity and stability of graphene-like BN/AgBr composites", Applied Surface Science, 313:1-9.

[93] Wang, X., Song, G. ve Lou, T. (2010). "Fabrication and characterization of nano-composite scaffold of PLLA/silane modified hydroxyapatite", Medical engineering & physics, 32(4):391-397.

[94] Muratov, D. S., Kuznetsov, D. V., Il'inykh, I. A., Burmistrov, I. N. ve Mazov, I. N. (2015). "Thermal conductivity of polypropylene composites filled with silane-modified hexagonal BN", Composites Science and Technology, 111:40-43.

[95] Suttiwijitpukdee, N., Sato, H., Unger, M. ve Ozaki, Y. (2012). "Effects of hydrogen bond intermolecular interactions on the crystal spherulite of poly

(3-hydroxybutyrate) and cellulose acetate butyrate blends: studied by FT-IR and FT-NIR imaging spectroscopy", Macromolecules, 45(6):2738-2748.

[96] Naphade, R. ve Jog, J. (2012). "Electrospinning of PHBV/ZnO membranes: Structure and properties", Fibers and Polymers, 13(6):692-697.

[97] Wang, S., Song, C., Chen, G., Guo, T., Liu, J., Zhang, B., ve Takeuchi, S. (2005). "Characteristics and biodegradation properties of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/organophilic montmorillonite (PHBV/OMMT) nanocomposite", Polymer Degradation and Stability, 87(1):69-76.

[98] Brunel, D. G., Pachekoski, W. M., Dalmolin, C., ve Agnelli, J. A. M. (2014). "Natural additives for poly (hydroxybutyrate-CO-hydroxyvalerate)-PHBV: effect on mechanical properties and biodegradation", Materials Research, 17(5):1145-1156.

[99] 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(12):2652-2660.

[100] Ambrosio-Martín, J., Gorrasi, G., Lopez-Rubio, A., Fabra, M. J., Mas, L. C., López-Manchado, M. A., ve Lagaron, J. M. (2015). "On the use of ball milling to develop PHBV–graphene nanocomposites (I)—Morphology, thermal properties, and thermal stability", Journal of Applied Polymer Science, 132(24).

[101] Kennouche, S., Le Moigne, N., Kaci, M., Quantin, J. C., Caro-Bretelle, A. S., Delaite, C. ve Lopez-Cuesta, J. M. (2016). "Morphological characterization and thermal properties of compatibilized poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)(PHBV)/poly (butylene succinate)(PBS)/halloysite ternary nanocomposites", European Polymer Journal, 75:142-162.

[102] Miao, L., Qiu, Z., Yang, W., ve Ikehara, T. (2008). "Fully biodegradable poly (3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)/poly (ethylene succinate) blends: Phase behavior, crystallization and mechanical properties", Reactive and Functional Polymers, 68(2):446-457.

[103] Chen, J., Li, X., ve Wu, C. (2007). "Crystallization behavior of polypropylene filled with modified carbon black", Polymer journal, 39(7):722-730.

[104] Li, J., Lai, M. F., ve Liu, J. J. (2004). "Effect of poly (propylene carbonate) on the crystallization and melting behavior of poly (β-hydroxybutyrate-co-β-hydroxyvalerate)", Journal of applied polymer science, 92(4):2514-2521.

[105] Zhao, H., Cui, Z., Wang, X., Turng, L. S., ve Peng, X. (2013). "Processing and characterization of solid and microcellular poly (lactic acid)/polyhydroxybutyrate-valerate (PLA/PHBV) blends and PLA/PHBV/clay nanocomposites", Composites Part B: Engineering, 51:79-91.

[106] Tao, J., Song, C., Cao, M., Hu, D., Liu, L., Liu, N. ve Wang, S. (2009). "Thermal properties and degradability of poly (propylene carbonate)/poly (β-

hydroxybutyrate-co-β-hydroxyvalerate)(PPC/PHBV) blends", Polymer Degradation and Stability, 94(4):575-583.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ayben Asena ÇÖL

Doğum Tarihi ve Yeri : 06.01.1992 Kırklareli

Yabancı Dili : İngilizce (İyi), Almanca (Başlangıç), Fransızca (Başlangıç)

E-posta : aybenasenacol@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2016
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2014
Lise	Sayısal	Remzi Yapıcı AÖL	2010

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	**Firma/Kurum**	**Görevi**
2012	Yıldız Teknik Üniversitesi	Stajyer
2013	Arçelik A.Ş.	Stajyer
2015	Institut Européen des Membranes	Stajyer

YAYINLARI

Bildiri

1. Effect of incorporation of boron nitride nanoparticles on oxygen barrier properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), 1st International Conference on Engineering Technology and Applied Science, Afyonkarahisar, 21-22 Nisan 2016

2. Fabrication of renewable bionanocomposites from bioplastics and boron nitride, 1st International Conference on Engineering Technology and Applied Science, Afyonkarahisar, 21-22 Nisan 2016