T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOBOZUNUR PHBV-HİDROKSİAPATİT NANOKOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

FATMA BERNA İLHAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF. DR. MUALLA ÖNER

İSTANBUL, 2015

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOBOZUNUR PHBV-HİDROKSİAPATİT NANOKOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Fatma Berna İLHAN tarafından hazırlanan tez çalışması 30.09.2015 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. Neşet KADIRGAN

Marmara Üniversitesi _____

Yrd. Doç. Dr. Emel AKYOL

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

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

ÖNSÖZ

Gelişmekte olan nanoteknoloji ile, pek çok malzemenin üretiminde nano ölçekli yapılar kullanılmaya başlamıştır. Bu çalışmada, nano hidroksiapatit kristalleri ve biyobozunur PHBV polimerile biyo-nanokompozitler hazırlanmış ve özellikleri incelenmiştir.

Çalışmalarım süresince her konuda öneri ve yardımlarını esirgemeyen, beni sabırla destekleyen ve yönlendiren Sayın Prof. Dr. Mualla ÖNER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Her türlü yardım ve destekleri ile yanımda olan Yrd. Doç. Dr. Emel AKYOL, Arş. Gör. Tuğçe Bekat, ve Arş. Gör.Meral Yıldırım'a, bugünlere gelmemde emeği bulunan tüm hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans vesilesiyle tanıştığım ve bu süreçte bana destek olan sevgili arkadaşlarım Özge ULU, Başak Otsukarcı ve Çağla Çubuk'a, tez yazımı süresince desteğini hiç eksik etmeyen Erdem İnanç'a teşekkür ederim.

Tüm yaşantım boyunca olduğu gibi bu çalışmam sırasında da maddi ve manevi desteğini esirgemeyen sevgili annem Gülcan İLHAN, babam Metin İLHAN, ablam Büşra İNAN ve eniştem Taha İnan'a hürmet ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamı Öncelik Alanlara Yönelik Burs Programı (2210-C) kapsamına kabul eden TÜBİTAK BİDEB'e sağladıkları maddi destekten dolayı çok teşekkür ediyorum.

Eylül, 2015

Fatma Berna İLHAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ viii

KISALTMA LİSTESİ x

ŞEKİL LİSTESİ x

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

BİYOBOZUNUR POLİMERLER 4

2.1 Biyobozunur Polimerlerin Sınıflandırılması 8
2.1.1 Tarımsal Kaynaklı Polimerler 8
2.1.1.1 Biyokütle Ürünleri 8
2.1.2 Biyobozunur Polyesterler 10
2.1.2.1 Petrol Türevli Biyobozunur Polimerler 10
2.1.2.2 Tarımsal Kaynaklı Biyobozunur Polyesterler 11
2.2 Polihidroksialkanoatlar 12
2.2.1 Polihidroksialkanoatların Tarihçesi 13
2.2.2 Polihidroksialkanoatların Üretimi 14
2.2.3 In Vitro PHA Sentezi 16
2.2.4 Polihidroksialkanoatların Kimyasal Özellikleri 16
2.2.5 Polihidroksialkanoatların Fiziksel Özellikleri 18
2.2.6 Polihidroksialkanoatların Çözünürlüğü 19
2.2.7 Polihidroksialkanoatların Bariyer Özellikleri 19
2.2.7.1 Gaz Geçirgenliği Teorisi 20
2.2.8 Polihidroksialkanoatların Termal Özellikleri 21
2.2.9 Polihidroksialkanoatların Mekanik Özellikleri 22
2.2.10 Polihidroksialkanoatların Biyobozunurluğu 22

2.2.11 Polihidroksialkanoatların Uygulama Alanları 24
2.2.11.1 Biyomedikal İmplant Malzemeleri 24
2.2.11.2 İlaç Salınım 25
2.2.11.3 Gıda uygulamaları 26
2.2.12 Polihidroksialkanoatların Ticari Kullanımı 28

BÖLÜM 3

POLİMER NANOKOMPOZİTLER 29

3.1 Biyonanokompozitler 30
3.2 Biyonanokompozitler İçin Güncel Nano-Dolgu Malzemeleri 31
3.2.1 Nanokil 31
3.2.2 Metal nanopartiküller 33
3.2.3 Karbon nanotüpler 33
3.2.4 Nanoselüloz 34
3.2.5 Hidroksiapatit 35
3.3 Biyonanokompozit Hazırlamada Kullanılan Bağlayıcı Ajanlar 37
3.3.1 Silan Bağlayıcı Ajanlar 38
3.4 Biyonanokompozit Hazırlama Yöntemleri 40
3.4.1 Eş-Anlı (In-situ polimerizasyon) 41
3.4.2 Çözeltide Harmanlama (Solution Casting) 41
3.4.3 Eriyik Harmanlama (Melt Processing) 42
3.4.3.1 Ekstrüzyon Prosesi 42
3.5 Polimer Nanokompozitlerde Gaz Difüzyonu 44
3.5.1 Polimer Nanokompozitler için Oksijen Geçirgenlik Modelleri 45
3.5.1.1 Nielsen Model 45
3.5.1.2 Bharadwaj Model 46
3.5.1.3 Cussler Modeli 46
3.5.1.4 Lape Modeli 47
3.6 Polimer Nanokompozitlerin Mekanik Özellikleri 47
3.6.1 Nanokompozitlerin Young Modülü Tahmini için Kullanılan Modeller 51
3.6.1.1 Halpin-Tsai Modeli 51
3.6.1.2 Hui-Shia Modeli 53
3.7 Polimer Nanokompozitlerin Termal Özellikleri 53

BÖLÜM 4

DENEYSEL YÖNTEMLER 56

4.1 Kullanılan Malzemeler 56
4.2 Hidroksiapatit Nanokristallerinin Üretimi 57
4.2.1 Kristalizasyon Deneylerinde Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar 57
4.2.2 Kristalizasyon Deneyi 58
4.3 Hidroksiapatit Kristallerinin Silanizasyonu 59
4.3.1 Silanizasyon Deneyinde Kullanılan Malzemeler 59
4.3.2 Silanizasyon Deneyi 59
4.4 Nanokompozit Hazırlama 60
4.5 PHBV/sHAP Nanokompozitlerinin X-ışınları (XRD) Analizleri 63

4.6 PHBV/sHAP Nanokompozitlerinin Fourier Transform Infrared (FT-IR) Analizi 64
4.7 PHBV/sHAP Nanokompozitlerinin SEM Analizi 64
4.8 PHBV/sHAP Nanokompozitlerinin Oksijen Geçirgenlik Özelliklerinin Belirlenmesi 64
4.9 PHBV/HAP Nanokompozitlerinin Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi 65
4.10 PHBV/HAP Nanokompozitlerinin Termal Özelliklerinin Belirlenmesi 66

BÖLÜM 5

SONUÇLAR 68

5.1 XRD Karakterizasyonu 69
5.1.1 Hidroksiapatit Kristallerinin XRD Analizi Sonuçları 69
5.1.2 PHBV Polimer ve PHBV/sHAP Nanokompozitleri XRD Analiz Sonuçları 70
5.2 SEM Karakterizasyonu 83
5.2.1 HAP Kristallerinin SEM Analizi Sonuçları 83
5.2.2 PHBV/sHAP Nanokompozitlerinin SEM Analizi Sonuçları 86
5.3 FT-IR Karakterizasyonu 90
5.3.1 Hidroksiapatit ve Silan Kaplama Yapılmış Hidroksiapaitit Kristallerinin FT-IR Analizi Sonuçları 90
5.3.2 PHBV polimer ve PHBV/sHAP nanokompozitlerinin FT-IR analizi sonuçları 92
5.4 PHBV/sHAP Nanokompozitlerinin Oksijen Geçirgenliği Test Sonuçları 96
5.4.1 Polimer Nanokompozitler için Uygulanmış Oksijen Geçirgenlik Modelleri Sonuçları 99
5.4.1.1 Nielsen Model 99
5.4.1.2 Bharadwaj Model 100
5.4.1.3 Cussler Modeli 101
5.4.1.4 Lape Modeli 102
5.5 PHBV/sHAP Nanokompozitlerin Mekanik Analiz Sonuçları 105
5.5.1 PHBV/sHAP Nanokompozitlerin Young Modülü Değerleri 108
5.5.2 PHBV/sHAP Nanokompozitlerine Uygulanan Young Modülü Modellerine ait Sonuçlar…109
5.5.2.1 Halpin-Tsai Modeli 109
5.5.2.2 Hui-Shia Modeli 111
5.6 PHBV/sHAP Nanokompozitlerin Termal Analiz Sonuçları 113
5.6.1 PHBV/sHAP Nanokompozitlerin DSC Analiz Sonuçları 113

BÖLÜM 6

SONUÇLAR ve ÖNERİLER 122

KAYNAKLAR 125

EK-A

OKSİJEN GEÇİRGENLİK ANALİZİ 133

EK B

MEKANİK ANALİZ SONUÇLARI 135

EK-C
SEM ANALİZİ SONUÇLARI 138
ÖZGEÇMİŞ 143

SİMGE LİSTESİ

A_0	Kesit alanı
C	Konsantrasyon
D	Difüzyon Katsayısı
Da	Dalton
E_c	Kompozitin Young Modülü
E_m	Matrisin Young Modülü
F	Kuvvet
J	Permeat Akısı
nm	Nanometre
M_w	Molekül Ağırlığı
p	Kısmi Basınç
P	Kompozitin Geçirgenliği
P_0	Polimerin Geçirgenliği
S	Çözünürlük Faktörü
X_c	Kristalinite
ΔC	Konsantrasyon Farkı
ΔH_f	Erime Entalpisi
ΔH_c	Kristalizasyon Entalpisi
$\Delta H_{\%100}$	Tamamen Kristal Polimerin Erime Entalpisi
ϕ_f	Dolgu Maddesi Hacim Fraksiyonu
α	Boy/En oranı (aspect ratio)
ε	Birim uzama
λ	Dalga Boyu
σ	Gerilme

KISALTMA LİSTESİ

ASTM	Amerikan Test ve Malzeme Enstitüsü
CNT	Karbon Nanotüp
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FTIR	Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi
HAP	Hidroksiapatit
MFI	Melt Flow Index (eriyik akış hızı)
MMT	Montmorillonit Kil
OP	Oksijen Geçirgenliği
OTR	Oksijen Geçirgenlik Hızı
PCL	Polikaprolakton
PGA	Poliglikolik asit
PHA	Polihidroksialkanoat
PHB	Polihidroksibütirat
PHBV	Polihidroksibütirat
PLA	Polilaktik Asit
sHAP	Silan Kaplamalı Hidroksiapatit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
STD	Standart Sapma
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
XRD	X-Işını Difraksiyon spektroskopisi

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 Biyobozunur polimerlerin yaşam döngüsü 5
Şekil 2. 2 Küresel biyoplastik üretim kapasitesi-2013 yılı verileri 6
Şekil 2. 3 Kullanıldıkları pazara göre biyoplastiklerin üretim kapasitesi 2013 yılı verileri 7
Şekil 2. 4 Kullanıldıkları pazara göre biyoplastiklerin üretim kapasitesi 2018 yılı tahmin değerleri 7
Şekil 2. 5 Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması 9
Şekil 2. 6 Proteinlerin kimyasal yapısı 10
Şekil 2. 7 PCL kimyasal yapısı 11
Şekil 2. 8 Polilaktik asitin yapısı 11
Şekil 2. 9 Mevcut ve gelişmekte olan biyobazlı plastikler ve biyobozunurlukları 13
Şekil 2. 10 PHA granülleri içeren bakteri hücrelerinin SEM görüntüleri 14
Şekil 2. 11 PHB'nin bakteriyel sentezi 15
Şekil 2. 12 Polihidroksialkanoatların genel yapısı, R1/R2 alkil grupları 16
Şekil 2. 13 Yaygın olarak kullanılan PHA'lar ve şematik yapıları 17
Şekil 2. 14 P3HB-3HV polimeri için erime sıcaklığının komonomer içeriğinin fonksiyonu olarak değişimi 18
Şekil 2. 15 Plastik bir filmden gaz ve su buharı geçişinin genel mekanizması 20
Şekil 2.16 P(3HB-3HV)'nin kanalizasyon çamurunda bozunması 23
Şekil 2.17 Gıda paketleme malzemelerinde gerekli olan özellikler 26
Şekil 2. 18 Küresel polimer pazarı 27
Şekil 2. 19 a)PHB ambalaj numunelerinin başlangıçtaki görüntüleri b)foseptik çukuruna gömülen PHB numuneleri c) Kuş gübresine gömülen PHB numuneleri 28
Şekil 3. 1 Polimer-kil nanokompozitlerin morfolojik sınıflandırılması şeması 32
Şekil 3. 2 Montmorillonitin şematik yapısı 33
Şekil 3. 3 (a)Kristalin ve amorf bölgeri ile yapılandırılmış ideal selüloz mikrofibrili şematik gösterimi, (b) selüloz nanokristalleri şematik gösterimi 35
Şekil 3. 4 Hidroksiapatit yapısı 35
Şekil 3. 5 HAP/polisiloksan kompozitlerinin TEM görüntüleri (a)homojen dağılmış partiküller (b) HAP aglomerasyonu 37
Şekil 3. 6 Silan kaplama mekanizması 38
Şekil 3. 7 Silanlama süreci ve reaksiyonları 39

Şekil 3. 8 Silanlanmış inorganik dolgu yüzeyinin şematik görünümü 40
Şekil 3. 9 Eş-anlı polimerizasyon yöntemi ile nanokompozit sentezi..... 41
Şekil 3. 10 Çözelti harmanlama metodu 42
Şekil 3. 11 Ekstrüder şematik gösterimi 43
Şekil 3. 12 Vida kanalı içinde erime. 43
Şekil 3. 13 Permeantın kil nanokompozit içerisindeki zorlanmış difüzyon yolu 44
Şekil 3. 14 Parçacıkların dağılımına göre S faktörünün değerleri 46
Şekil 3. 15 Mineral dolgulu kompozitlerde dolgu maddesinin çatlak ilerleme üzerindeki etkisi a.) Çatlak ilerlemesi dolgu maddelerince engellenmekte, b.)Çatlak daha düzgün bir ilerleme sergilenmekte 48
Şekil 3. 16 Mineral dolgulu kompozitlerde matrisin dolgu maddesi ile ilişkisi 49
Şekil 3. 17 Farklı polimer çeşitleri için verilen Gerilme-Uzama eğrileri 49
Şekil 3. 18 Halpin-Tsai Modeli ile Young Modulu'nun dolgu maddesi hacim fraksiyonu ile değişimi 52
Şekil 3. 19 Yarı-kristalin polimerlerde termal geçişler (a)ısıtma çevriminde kristalizyon piki yer alması (b)ısıtma çevriminde kristalizyon piki yer almaması 54
Şekil 3. 20 a)Saf polimer, b)ZnO/PHBV kompozit 55
Şekil 4. 1 Silika dopantlı hidroksiapatitin TEM resmi 57
Şekil 4. 2 HAP kristallerinin elde edilmesi için kullanılan deney düzeneği 58
Şekil 4. 3 3-(trimetoksisilil)propil metakrilat silanın kimyasal yapısı 59
Şekil 4. 4 a)Vakum etüv b)Çift vidalı ekstrüder 60
Şekil 4. 5 a)Ekstrüzyon sonrası elde edilen filament, b) Hazırlanan filamentin pelet haline getirildiği kesici 61
Şekil 4. 6 Oksijen geçirgenlik cihazı hücreleri ölçüsünde kesilmiş nanokompozit numunesi 62
Şekil 4. 7 Mekanik Pres cihazı 63
Şekil 4. 8 Oksijen geçirgenliği analiz makinası çalışma prensibi 65
Şekil 4. 9 Mekanik analiz için hazırlanan numune örnekleri 66
Şekil 5. 1 Hidroksiapatit kristalleri XRD diyagramı 70
Şekil 5. 2 PHBV polimerin XRD diyagramı 70
Şekil 5. 3 PHBV/1sHAP Nanokompozitinin XRD diyagramı 72
Şekil 5. 4 PHBV/5sHAP nanokompozitinin XRD diyagramı 73
Şekil 5. 5 PHBV/10sHAP nanokompozitinin XRD diyagramı 74
Şekil 5. 6 HAP nanokristalleri ve PHBV/sHAP nanokompozitleri XRD diyagramları 76
Şekil 5. 7 PHBV/10HAP numunelerinin X-ışınları difraktometre diagramı 78
Şekil 5. 8 PHBV/10sHAP nanokompozitleri XRD sonuçlarına silan kaplamanın etkisi 79
Şekil 5. 9 Hidroksiapatit kristallerinin SEM analiz sonuçları 250X büyütme a)HAP, b)silan kaplama uygulanmış HAP (sHAP) 84
Şekil 5. 10 Hidroksiapatit kristallerinin SEM analiz sonuçları 500X büyütme a)HAP, b)silan kaplama uygulanmış HAP 85
Şekil 5. 11 HAP kristalleri morfolojisi 85
Şekil 5. 12 Silan kaplama uygulanmış HAP kristalleri morfolojisi 86
Şekil 5. 13 Silan kaplamalı HAP kristalleri için yapılan boyut analiz histogramları 86
Şekil 5. 14 PHBV/5sHAP numunesi SEM görüntüleri 88
Şekil 5. 15 PHBV/10sHAP numunesinde gerçekleşen topaklanmanın SEM görüntüleri a) 500x büyütme oranında b) 2000x büyütme oranında 89
Şekil 5. 16 Silika dopantlı PHBV/5sidopedHAP nanokompoziti (5000x) 89

Şekil 5. 17 Silika dopantlı PHBV/5sidopedHAP nanokompoziti (20000x) 90
Şekil 5. 18 Laboratuvarımızda üretilen hidroksiapatit kristallerinin FT-IR diyagramı ... 91
Şekil 5. 19 HAP ve sHAP kristalleri FTIR spektrumları 92
Şekil 5. 20 PHBV polimere ait FTIR spektrumu..... 93
Şekil 5. 21 PHBV/5sHAP nanokompozit numunesine ait FT-IR spektrumu 94
Şekil 5. 22 PHBV/10sHAP nanokompozit numunesine ait FT-IR spektrumu 94
Şekil 5. 23 sHAP, PHBV polimer ve PHBV/sHAP nanokompozitlerinin FT-IR sonuçları (4000-400 cm-1)..... 95
Şekil 5. 24 Silan kaplama yapılmış hidroksiapatit kristalleri, PHBV polimer ve PHBV/sHAP nanokompozitlerinin FT-IR sonuçları (1800-400 cm-1) 96
Şekil 5. 25 PHBV polimer ve PHBV/sHAP nanokompozitlerine ait OP değerleri..... 98
Şekil 5. 26 PHBV/sHAP nanokompozitlerine uygulanan Nielsen Modeli 100
Şekil 5. 27 PHBV/sHAP nanokompozitlerine uygulanan Bharadwaj Modeli..... 101
Şekil 5. 28 PHBV/sHAP nanokompozitlerine uygulanan Cussler Modeli 102
Şekil 5. 29 PHBV/sHAP nanokompozitlerine uygulanan Lape Modeli 103
Şekil 5. 30 PHBV/sHAP nanokompozitlerine uygulanan modellerden elde edilen relatif geçirgenlik değerlerinin deneysel verilerle karşılaştırılması..... 104
Şekil 5. 31 PHBV/sHAP nanokompozitlerine uygulanan modellerden elde edilen relatif geçirgenlik değerleri ile deneysel verilerin dağılım grafiği 105
Şekil 5. 32 PHBV polimer ve PHBV/5sHAP nanokompozitlerine ait Gerilim-Birim Uzama eğrileri 106
Şekil 5. 33 PHBV/sHAP nanokompozitlerin çekme dayanımı değerleri 107
Şekil 5. 34 PHBV ve PHBV/sHAP nanokompozitleri Young Modülü değerleri 108
Şekil 5. 35 PHBV/sHAP nanokompozitlerine uygulanan Halpin-Tsai modeli sonucu elde edilen Ec/Em değerleri..... 110
Şekil 5. 36 PHBV/sHAP nanokompozitlerine uygulanan Hui-Shia modeli sonucu elde edilen Ec/Em değerleri..... 112
Şekil 5. 37 PHBV/sHAP nanokompozitlerinin deneysel Ec/Em değerlerinin Hui-Shia ve Halpin Tsai modelleri ile karşılaştırılması..... 112
Şekil 5. 38 PHBV/sHAP nanokompozitlerinin deneysel Ec/Em değerlerinin Hui-Shia ve Halpin Tsai modelleri ile dağılım grafiği..... 113
Şekil 5. 39 PHBV polimer ve PHBV/sHAP nanokompozitlerinin DSC analizi eğrileri (1.Isıtma Çevrimi)..... 114
Şekil 5. 40 PHBV/sHAP nanokompozitlerinin DSC analizi eğrileri (Soğutma Çevrimi) 116
Şekil 5. 41 PHBV polimer ve PHBV/sHAP nanokompozitlerinin DSC analizi eğrileri (2.Isıtma Çevrimi)..... 117

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Başlıca PHA'lar ve kısaltmaları 17
Çizelge 2.2 PHB nin çeşitli çözücülerde çözünürlüğü 19
Çizelge 2.3 PHA'nın tıpta potansiyel uygulamaları 25
Çizelge 3. 1 Hidroksiapatite ait bazı fiziksel, mekanik ve biyolojik özellikler 36
Çizelge 4. 1 Deneylerde kullanılan PHBV polimerin özellikleri 56
Çizelge 4. 2 Pres cihazı basınç ve süre değerleri 61
Çizelge 4. 3 Oksijen geçirgenlik analizlerinin gerçekleştirildiği test koşulları 65
Çizelge 5. 1 Kullanılan kodlandırmalar ve formül içerikleri 68
Çizelge 5. 2 HAP kristallerinin X-ışını difraktometre değerleri 69
Çizelge 5. 3 PHBV polimerin X-ışınları difraktometre değerleri 71
Çizelge 5. 4 PHBV/1sHAP nanokompoziti X-ışınları difraktometre değerleri 72
Çizelge 5. 5 PHBV/5sHAP nanokompozitinin X-ışınları difraktometre değerleri 73
Çizelge 5. 6 PHBV/10sHAP nanokompozitinin X-ışınları difraktometre değerleri 74
Çizelge 5. 7 PHBV/10HAP numunesinin X-ışınları difraktometre değerleri 77
Çizelge 5. 8 HAP kristaline ait karakteristik piklerdeki d uzunluğunun, 2θ (Derece) ve şiddet (%) değerlerinin PHBV/sHAP nanokompozitlerindeki değerleri 80
Çizelge 5. 9 Hidroksiapatit ilavesinin PHBV ortalama kristal boyutuna etkisi 82
Çizelge 5. 10 PHBV Polimere ait literatürde ve çalışmamızda görülen FTIR pikleri ve belirttiği gruplar 93
Çizelge 5. 11 HAP, sHAP ve sidopedHAP kristallerinin PHBV polimerin oksijen geçirgenlik değerlerine etkisi 97
Çizelge 5. 12 PHBV/sHAP nanokompozitlerine uygulanmış olan Nielsen Modeli sonucu elde edilen relatif geçirgenlik değerleri ve hata yüzdeleri 99
Çizelge 5. 13 PHBV/sHAP nanokompozitlerine uygulanmış olan Bharadwaj Modeli sonucu elde edilen relatif geçirgenlik değerleri ve hata yüzdeleri 100
Çizelge 5. 14 PHBV/sHAP nanokompozitlerine uygulanmış olan Cussler Modeli (rastgele dizilim) sonucu elde edilen relatif geçirgenlik değerleri ve hata yüzdeleri 101
Çizelge 5. 15 PHBV/sHAP nanokompozitlerine uygulanmış olan Lape Modeli ile elde edilen relatif geçirgenlik değerleri ve hata yüzdeleri 103
Çizelge 5. 16 PHBV/sHAP nanokompozitlerine uygulanan Nielsen, Bharadwaj, Lape ve Cussler (rastgele) geçirgenlik modelleri karşılaştırılması 104
Çizelge 5. 17 Hazırlanan nanokompozitlerinin mekanik analiz değerleri 109
Çizelge 5. 18 PHBV/sHAP nanokompozitlerinin Halpin-Tsai Model ve deneysel verilerden elde edilmiş Ec/Em değerleri 110

Çizelge 5. 19 PHBV/sHAP nanokompozitlerinin Hui-Shia Model ve deneysel verilerden elde edilmiş Ec/Em değerleri 111
Çizelge 5. 20 PHBV/sHAP nanokompozitlerinin Halpin –Tsai Modeli ve deneysel verilerden elde edilmiş Ec/Em değerleri 113
Çizelge 5. 21 PHBV polimer ve PHBV/sHAP nanokompozitlerine ait DSC analiz sonuçları 118
Çizelge 5. 22 Birinci ısıtma çevrimi verileri kullanılarak hesaplanmış kristalinite derecesi değerleri..... 119
Çizelge 5. 23 İkinci ısıtma çevrimi verileri kullanılarak hesaplanmış kristalinite derecesi değerleri..... 120

ÖZET

BİYOBOZUNUR PHBV-HİDROKSİAPATİT NANOKOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI ve ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Fatma Berna İlhan

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mualla ÖNER

Poli(hidroksialkanoatlar), PHA'lar üstün fiziksel ve biyobozunurluk özellikleri nedeniyle bilimsel ve endüstriyel toplumlarda büyük ilgi çekmektedir. PHA'lar biyomedikal sanayi, her türlü kalıplanmış ürün, ambalaj, kaplama, film, elektronik, sensör, köpük ve enerji uygulamaları dahil olmak üzere çok çeşitli alanlarda kullanılabilmektedir. Fakat, petrol bazlı polimerlerin ucuzluğu sebebiyle, PHA'ların kullanımı sınırlanmaktadır. Bu nedenle, biyopolimerlerin yaygın olarak kullanılan bozunmayan termoplastikler ile yarışır hale gelebilmesi için özelliklerinin iyileştirilmesi önemli bir ihtiyaç haline gelmiştir. Küçük miktarlarında, malzeme özelliklerinde gösterdikleri iyileşmeler sebebiyle, polimerlerde nano ölçekli dolgu malzemelerinin kullanımı akademik ve endüstriyel alanda son yıllarda büyük ilgi yaratmıştır. Hidroksiapatit (HAP), yüksek biyouyum ve biyoaktiflik gösteren kalsiyum fosfatlardan biridir.

Bu çalışmada, sürdürülebilir bir şekilde hazırlanan biyolojik olarak parçalanabilir "yeşil" kompozit geliştirmeyi amaçladık. Bu kompozit sistem için, içsel biyobozunurluk ve biyouyumluluk özellikleri sebebiyle, yarı kristal matris olarak Poli(3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat) (PHBV) polimer, partikül dolgu olarak ise hidroksiapatit (HAP) seçilmiştir. Araştırmanın temel karakterizasyonu için, HAP takviyeli PHBV biyobazlı kompozit numuneleri ekstrüzyon prosesi kullanılarak üretilmiştir. Kompozitlerin özellikleri, ilave edilen HAP miktarının fonksiyonu olarak incelenmiştir. Aynı zamanda silan yüzey modifikasyonunun HAP üzerine etkisi de incelenmiştir. Kompozitlerde, PHBV polimere göre iyileştirilmiş mekanik ve bariyer özellikler elde edilmesiyle potansiyel uygulamalarda kullanımı önerilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Polihidroksialkanoatlar, biyobozunur kompozitler, biyomalzemeler, gıda paketleme, mekanik, bariyer özellikler.

ABSTRACT

PREPARATION AND CHARACTERIZATION BIODEGRADABLE PHBV-HYDROXYAPATITE NANOCOMPOSITES

Fatma Berna İLHAN

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Mualla ÖNER

Poly(hydroxyalkanoates), PHAs have attracting considerable interest in scientific and industrial communities because of their remarkable physical properties and biodegradability. PHAs can be used in numerous applications, including the biomedical industry, molded articles of all sorts, packaging, coatings, films, electronics, sensor, foams and energy applications. However, the use of PHAs is limited due to availability of cheap petroleum based polymers. There is a therefore a critical need to evaluate and improve the properties of the biopolymers to make them fully competitive with common non-degradable thermoplastics. In recent years, nanoscale fillers in polymers have generated enormous interest in academia and industry because they exhibit improvements in material properties at small loading levels. Hydroxyapatite (HA) is

one of the bioactive calcium phosphates, which exhibits excellent biocompatibility and bioactivity.

In this work we aimed to develop biodegradable “green” composites prepared in a sustainable way. A composite system consisting of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) polymers as the semicrystalline matrix and the mineral hydroxyapatite (HAP) as particulate filler was chosen because of their intrinsic biodegradability and biocompatibility properties. For the primary characterization phase of this investigation, biobased composite specimens of PHBV with a reinforcing filler of HAP were fabricated using an extrusion process. The properties of the composites were characterized as a function of HAP loading. The effects of a silane treatment for surface modification of HAP were also investigated. Improved mechanical and barrier properties were observed for the composites compared to the individual PHBV suggesting potential applications for the new biodegradable materials.

Keywords: Poly(hydroxyalkanoates), biodegredable composites, biomaterials, food packaging, mechanical, barrier properties.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Plastikler, otomotivden ilaç endüstrisine kadar hemen hemen her üretim endüstrisinde yararlanılan malzemelerdir. Sentetik polimerlerin yapıları kimyasal olarak değiştirilebildiği için kullanımları oldukça avantajlıdır. Molekül ağırlıkları 50,000 ile 1,000,000 (Da) Dalton arasında değişmektedir. Plastiklerin üretiminde sentetik polietilen, polivinilklorür ve polistiren yaygın olarak kullanılmaktadır. Plastikler, liften ince filme kadar hemen hemen istenilen her şekile kolayca sokulabilir olmanın yanısıra yüksek kimyasal dirence sahiptirler. Bu sayede dayanıklı, esnek veya sıkı malzemelerin özellikle paketleme malzemelerinin yapımında oldukça sık kullanılmaktadırlar [1].

Dünya çapında yıllık plastik üretiminin 2015 yılı ile birlikte 300 milyon tonu aşması beklenmektedir. Plastiklerin üretiminde yaygın olarak petrol kaynakları kullanılmaktadır ki bu durum hem çevresel hem ekonomik açıdan sürdürülebilirlik sorununu beraberinde getirmektedir [2].

Petrol kaynaklı plastikler ayrışamaz ve çevre kirliliğine katkıda bulunurlar. Birçok canlı için tehlikeli bir ortam oluştururlar. Mevcut olan plastiklerin geri dönüşümü ise, dönüşüm sonrası düşük kalitede plastik üretimi ile sonuçlanmaktadır. Diğer yandan plastiklerin yakılması karbondioksit ve diğer toksik gazların çevreye yayılmasına sebep olmaktadır [3].

Petrol rezervlerinin azalmasıyla, ham petrol fiyatları 1970 li yılların ortalarında artmaya başlamıştır. Bundan dolayı petrol kökenli plastiklerin yerine alternatif malzemeler aranmaya başlanmıştır. Selüloz, nişasta ve bunların sentetik polimerlerle karışımları,

polilaktat, polyester-amit ve polihidroksialkanoatlar önerilmiş, endüstriyel uygulamaları ve biyobozunurlukları test edilmiştir [4].

Araştırmacılar alternatif malzeme araştırmaları yaparken bu sorun, 1920'lerde Fransız mikrobiyolog Maurice Lemoigne tarafından poli(3-hidroksibütirat), P(3HB) polyesterinin keşfedilmesiyle çözülmüştür. Bu polimer Gram-pozitif Bacillus megaterium bakterisi hücre içi granüllerinde oluşmaktadır. Poli(3-hidroksibütirat), P(3HB), polihidroksialkanoat ailesine ait ilk ve en sık görülen biyopolimerdir. Diğer PHA türevlerinin keşfedilmesi uzun yıllar sürmüştür [5].

1.2 Tezin Amacı

Toplumlar büyümeye devam ederken, malzemelerin sürdürebilirliği üzerindeki önem de artmaktadır. Sera gazı emisyonları, toksisite ve kaynakların tükenmesi gibi konular malzeme üreticileri tarafından dikkate alınmaya başlanmıştır. Bu durum çeşitli regülasyonlar ve tüketici talepleri ile desteklenmektedir. Malzeme sistemlerinin sürdürülebilirliğinin artması sadece yeni malzeme geliştirmek ile değil mevcut yeşil malzemelerin uygulamalarını arttırmakla sağlanabilir [6].

Biyobozunur plastik üretim ve kullanımı petrolden plastik (petroplastik) üretimine kıyasla daha sürdürülebilir bir faaliyet olarak görülmektedir, çünkü karbon kaynağı olarak fosil yakıta daha az dayanırken, biyobozunur olduğundan düşük sera gazı emisyonuna neden olmaktadır. Petrolden türetilmiş, toprakta on yıllarca kalan plastiklerin neden olduğu tehlikeyi önemli ölçüde azaltmakta ve ambalaj teknolojisi ve endüstrisinde yeni bir dönem başlatmaktadır [7].

Bu çalışmada mekanik, fiziksel, termal yönden sahip oldukları özellikler ile geleneksel plastiklere alternatif olabilecek, çevreye duyarlı biyobozunur polimer PHBV'nin nano-hidroksiapatit kristalleri ile nanokompozitleri hazırlanmış ve termal, mekanik ve bariyer özellikleri incelenmiştir.

Literatürde HAP kristallerinin geleneksel polimer matrisler ile oluşturduğu kompozitlerin biyomalzeme olarak kullanımı geniş yer tutmaktadır. Son yıllarda bunlara eklenen biyobozunur polimer matrisler de olmuş fakat onlar da yine sentetik orijinli olmuşlardır. Bu çalışmada amaç bakterilerde sentezlenen tamamen doğal polimer

matris olan PHBV'nin kullanımı ile petrol kökenli maddelerden uzaklaşıp, yenilenebilir kaynaklara yönelerek amaca uygun malzemeler hazırlamaktır.

Araştırma sonucunda elde edilmiş biyobozunur polimer nanokompozit ürün, malzeme alanında özellikle sağlık alanına yüksek biyouyumlu bir biyomalzeme olması bakımından yarar sağlayacaktır. Diğer yandan gaz geçirgenlik, biyobozunurluk ve mekanik dayanımın oldukça önemli olduğu gıda ve ilaç sektörlerinde ambalaj malzemesi olarak kullanımı ile ürünün raf ömrünü artırma ve kalitesini koruma konusunda hizmet edecek ve çevreci bir malzeme olacaktır.

1.3 Hipotez

Bu çalışmada, polimer ve nano boyutta katkı maddesi kullanılarak biyobozunur polimer nanokompozitler hazırlanmıştır. Katkı maddesi olarak nano hidroksiapatit kristalleri kullanılmıştır. Hidroksiapatit kristalleri üretimi laboratuvarlarımızda yapılmıştır. Polimer ile hidroksipatit arasındaki bağlanmayı etkinleştirmek için silan bağlayıcı ajan kullanılmıştır.

Nanokompozit hazırlama yöntemi olarak sanayide sıkça kullanılan çift vidalı ekstrüzyon metodu seçilmiştir. Ardından hazırlanan numuneler pres cihazında sıcak/soğuk pres ile film haline getirilmiştir. Numuneler, karakterizasyon işlemleri için test standartlarına uygun ölçüde kesilmiştir. Hidroksiapatit kristalleri, PHBV polimer ve PHBV/hidroksiapatit nanokompozitlerin XRD, SEM, FT-IR, DSC analizleri ile karakterizasyonu yapılmış, ardından oksijen geçirgenlik ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Farklı ağırlıkça yüzdelerde hazırlanmış kompozitlerde elde edilen farklı dağılımlar SEM ve XRD ile incelenmiş bu durumun kompozitlerin mekanik ve oksijen geçirgenlik analiz sonuçları üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Hazırlanan nanokompozitlerde tüm özelliklerin paralel doğrultuda iyileştiği bir optimum değer bulunmalıdır. Bu yüzden yapılan literatür taramasında en sık gözlenen dolgu ağırlık yüzdelerinde kompozitler hazırlanmış ve analiz davranışları incelenmiştir. Silan kaplama yapılmış hidroksiapatit kristalleri, silan kaplama yapılmamış kristallere göre kompozit yapı içerisinde daha iyi dağılım göstermiştir. Diğer yandan kompozit özelliklerinde maksimum iyileşme ağırlıkça %5 oranında silanlı hidroksiapatit kristali içeren örnekte elde edilmiştir.

BÖLÜM 2

BİYOBOZUNUR POLİMERLER

1970'li yıllarda petrol fiyatlarının aşırı artması ile petrokimyasal olmayan hammaddelere olan ilginin artışı başlamıştır. Fakat petrokimyasal polimerlerin gelişim hızından çok daha yavaş bir şekilde ilerlemeler gerçekleşmiştir. Bu konuda ilk girişimler 1980'lerde yapılmış, ilerlemeler 1990'larda devam etmiş, genel anlamda biyobazlı kimya alanına ve biyobazlı plastiklere olan ilgi 2000'li yılların başında sağlanmıştır. Özellikle 1990'larda artan atık problemine karşı sınırlı olan depolama alanı sorunu biyobozunur plastik pazarının gelişmesinde sürücü kuvvet olmuştur [8].

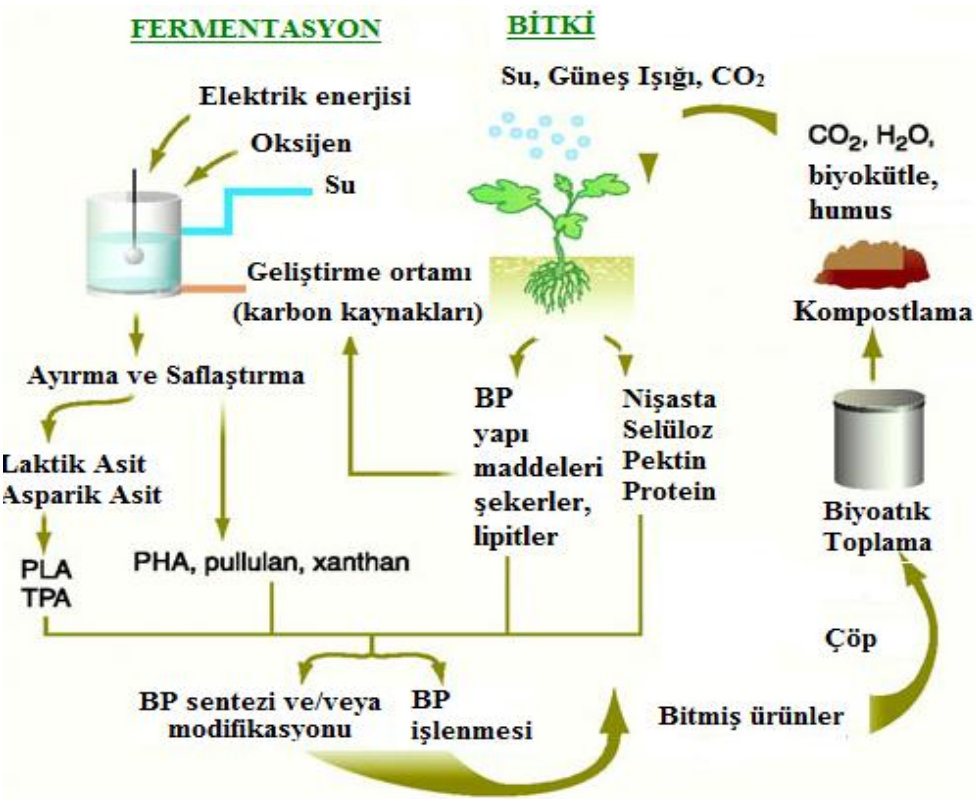
Amerikan Test ve Materyaller Topluluğu (ASTM) tarafından yapılan tanıma göre, biyobozunur polimerler, doğada bulunan bakteri, mantar, alg, maya ve diğer mikroorganizmaların etkisi ile çözünebilen polimerlere denir. Biyobozunur polimerler, hayvan, bitki, bakteri gibi canlı organizmalar tarafından doğal olarak üretilen selüloz, nişasta, deri, çitin, çitosan, bakteriyel polyesterler (PHA) olabileceği gibi sentetik olarak üretilen ama biyobozunurluğu kanıtlanmış polilaktik asit (PLA), polikaprolakton (PCL), poliglikolik asit (PGA) da olabilir [7].

Biyobozunma, biyolojik aktiviteyi içeren bir bozunma türüdür. Biyobozunma süreci polimerlerin canlı mikroorganizmalar tarafından asimilasyonu sonucu bozunma ürünlerini üretmesidir. Biyobozunmada en önemli mikroorganizmalar mantarlar, bakteriler ve yosunlardır. Proteinler, polisakkaritler ve nükleik asitler gibi doğal polimerler oksidasyon ve hidroliz prosesleri ile bozunma gerçekleşir. Polimerlerin bozunması sonrasında biyokütle, karbondioksit ve su açığa çıkar. Biyosentetik

polimerlerde ise gerekli olan karbon kaynağı, polimerin karbon omurga yapısının mikrobiyel kullanımı ile sağlanmaktadır [9].

Biyobozunmanın gerçekleşmesi için temel olarak üç ana koşulun sağlanması gerekir. Bu koşullar organizma, substrat ve çevre etkisidir. Bunlardan herhangi biri sağlanamadığı zaman biyobozunma gerçekleşemez [7].

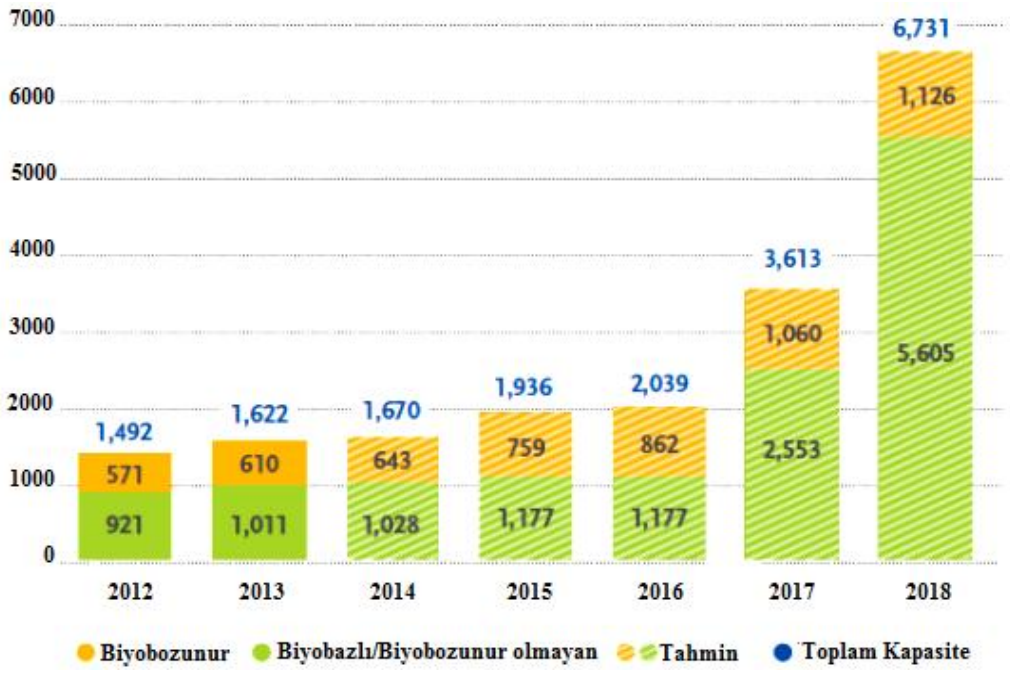
Şekil 2.1'de biyobozunur polimerlerin yaşam döngüsü betimlenmiştir. Nişasta ve selüloz bitkisel olarak üretilen biyopolimerlerdir ve bikilerden ekstrakte edilip sentetik polimerler ile karıştırılıp biyobozunur polimer üetimine de katılırlar. Karışım içindeki nişasta, selüloz ve sentetik polimer miktarının değiştirilmesi ile farklı plastik özellikleri elde edilebilir. Paket ve ambalaj malzemeleri, dişfırçası kolu, yapışkan bantlar gibi birçok farklı alanda kullanımı sağlanır. Kullanımları bitince biyo atık toplama merkezine veya kompostlama alanlarına getirilir ve orada mikroorganizmalar tarafından karbondioksit su biyokütle ve humik maddeye dönüşür ki tüm bunlar bitki örtüsünün yaşaması için gerekli olan maddelerdir. Güneş ışığının da eklenmesiyle yaşam döngüsü tekrar başlar bitkiler büyür ve başka bir biyobozunur polimer partisi elde edilir.



Şekil 2. 1 Biyobozunur polimerlerin yaşam döngüsü [10]

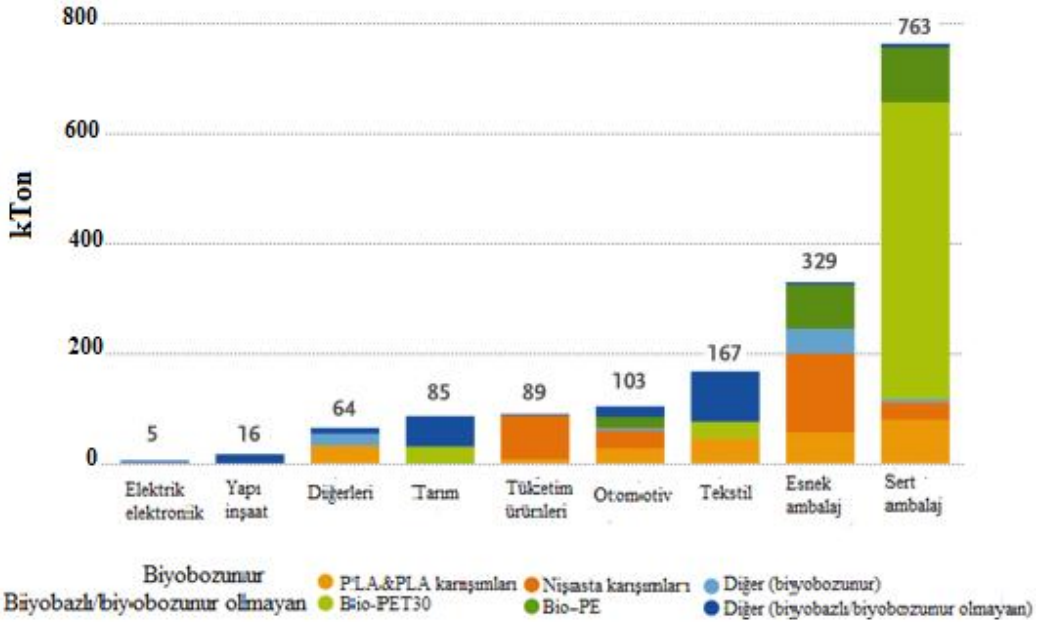
Yine Şekil 2.1'de görüldüğü üzere biyopolimer üretmenin diğer bir yolu ise, bitkilerden elde edilen şekerler ve lipidlerin bakteriyel fermantasyonu ile polyesterlerin üretimidir. Fermantasyon prosesi sonucu beş çeşit polyester elde edilebilmektedir. Bunlar, doğrudan elde edilebilen PHA, pullulan, xanthan ve fermantasyonda üretilen laktik asit ve aspartik asitten ekstrakte edilen PLA ve TPA'dır. Bu polimerler tek başlarına ya da sentetik veya doğal polimerler ile modifiye edilerek şampuan şişeleri, ambalajlar, elyaflar, çöp torbaları gbi birçok alanda kullanılabilirler ve kullanımı biten ürenler tekrar biyobozunma sürecine katılırlar. Bu sayede bozunur olmayan ve çevreye saldıkları insan sağlığına zararlı toksik bileşenler sebebiyle depolama tehlikesi taşıyan plastiklerin yerini alan biyopolimerler uzun soluklu bir çözüm sağlamaktadır.

Dünya çapında biyoplastiklerin üretim kapasitesi sürekli artan bir grafik vermektedir. Şekil 2.2'de 2012-2013 yılları küresel biyoplastik üretim kapasitesi verileri ve 2018 yılı üretim kapasitesi tahmini değerleri gösterilmektedir.



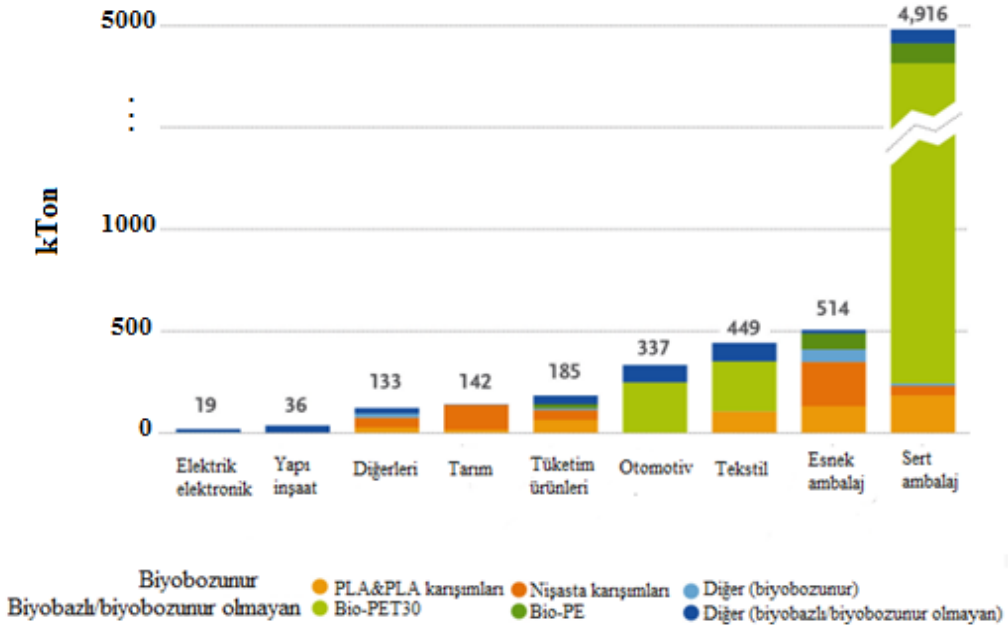
Şekil 2. 2 Küresel biyoplastik üretim kapasitesi-2013 yılı verileri [11]

Görüldüğü gibi 2012 yılında 1,492 kTon, 2013 yılında 1,622 kTon olan biyoplastik üretim kapasitesinin 2018 yılına gelindiğinde yaklaşık dört katına çıkarak 6,731 kTon olacağı tahmin edilmektedir. Kullanıldıkları pazara göre biyoplastiklerin üretim kapasitesi 2013 yılı verileri ise Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2. 3 Kullanıldıkları pazara göre biyoplastiklerin üretim kapasitesi 2013 yılı verileri[11]

Biyoplastiklerin kullanıldıkları pazara göre 2018 yılı üretim kapasitesi tahmin değerleri ise Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2. 4 Kullanıldıkları pazara göre biyoplastiklerin üretim kapasitesi 2018 yılı tahmin değerleri [11]

2.1 Biyobozunur Polimerlerin Sınıflandırılması

Biyobozunur polimerler gelişmekte olan bir alandır. Birçok biyobozunur polimer (nişasta, kitin, polihidroksialkanoatlar, polilaktid, selüloz, polikaprolakton vb.) sentezlenmekte ya da çevrede doğal çevrim içerisinde oluşmaktadır. Biyobozunur polimerlerin farklı çeşitlerde sınıflandırılmaları bulunmaktadır. Burada ise sentez yöntemlerine göre sınıflandırılmışlardır (Şekil 2.5): (i)biyokütleden elde dilen polimerler (nişasta, selüloz vb.), (ii)mikrobiyal üretim ile elde edilen polimerler (polihiroksialkanoatlar, PHA), (iii)biyomonomerlerin geleneksel kimyasal sentezi ile üretilen polimerler (polilaktik asit, PLA), (iv) fosil kaynaklardan elde edilen polimerler (polikaprolakton, PCL). Ancak sadece ilk üç kategori (i-iii) yenilenebilir kaynaklardan elde edilmektedir [12].

2.1.1 Tarımsal Kaynaklı Polimerler

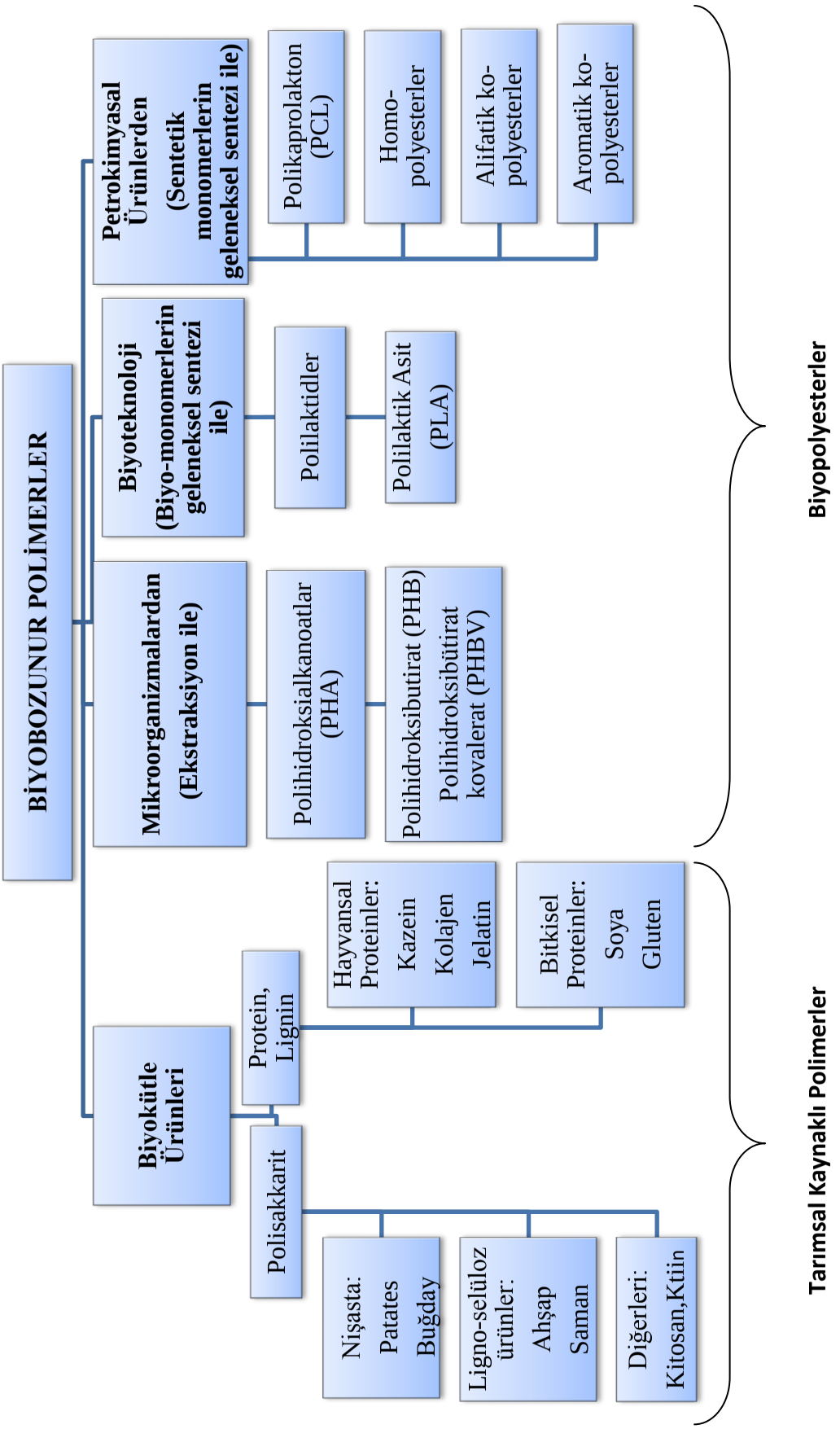
2.1.1.1 Biyokütle Ürünleri

Biyokütle ürünlerinden elde edilen polimerler, polisakkarit, lignin ve proteinlerdir. Polisakkaritler, biyosferde en çok bulunan makromoleküllerdir. Glikosidik bağların oluşturduğu bu kompleks karbohidratlar, genellikle bitki ve hayvan iskeletinin ana yapısal unsurunu oluştururlar. Nişasta, termoplastik nişasta, kitin ve kitosan bu gruba girer.

Nişasta özellikle tahıl (buğday, mısır, pirinç...) ve patates gibi yumru kökler arasından çıkarılır. Tohumlarında veya köklerinde stoklanmış olup ve bitkinin ana enerji rezervini temsil etmektedir [12].

Termoplastik Nişasta (TPS) ise sıcaklık ve plastikleştiricilerin varlığında nişasta molekül yapısının bozulması ile üretilir. Su ve gliserol burada en sık kullanılan plastikleştiricilerdir [13].

Sentetik plastikler ile karşılaştırıldığında nişasta kendi başına düşük mekanik özelliklere sahiptir. Bu sebeple nişastanın daha sık görülen kullanım alanı dolgu maddesi olarak kompozit yapılara katılmasıdır. Düşük maliyetli olması bu konuda önem taşımaktadır. Diğer yandan, PLA-PCL-nişasta kompozitleri ile yapılmış çalışmalar göstermiştir ki saf PLA'ya göre PLA-PCL-nişasta kompozitlerinin toprakta biyobozunurluları artmıştır [13].

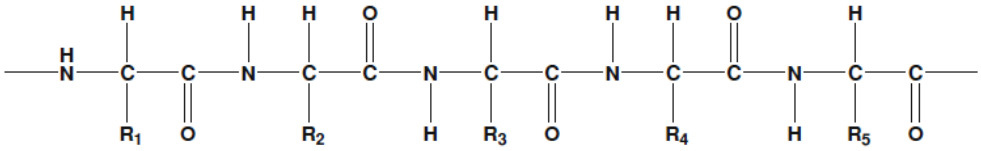


Şekil 2. 5 Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması [12]

Kitin ise suda çözünmeyen bir polisakkarit türü olup, yapısı selüloza çok benzemektedir. Kitin, genel olarak yengeç, karides, midye gibi bazı deniz kabuklularının, istiridye kabuğu, mürekkep balığı iskeleti gibi bazı deniz yumuşakçalarının ve sinek, çekirge, örümcek gibi bazı böceklerin kabuklarında yer almaktadır.

Kitosan, kitinin alkalin deasetilasyonu ile elde edilen amorf yapıda bir poliaminosakkarit olup mantar hücre duvarlarında bulunmaktadır. Kitin, diyaliz membranları, bakteriyostatik maddeler, yara pansuman sargıları dahil olmak üzere, pek çok biyomedikal uygulamalarda kullanılır [14].

Biyokütle ürünlerinden edilen diğer polimer sınıfı ise proteinlerdir. Proteinler, aminoasitlerin rasgele dizilimiyle oluşmuş kopolimerler olup önemli bir yenilenebilir kaynaktır. Proteinler, bitkisel (gluten, patates, soya) ya da hayvansal (keratin, kazein, kolajen) kaynaklı protinler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Şekil 2.6'da kimyasal yapısı verilmiş olan proteinler 20 çeşit aminoasitten oluşmuş lineer polimerlerdir. Amino asit yan zincirleri büyük kimyasal çeşitlilik taşırlar. Bu sayede yan zincirlerin çeşidi oluşacak olan proteinin nihai yapısının belirleyicisidir [12].



Şekil 2. 6 Proteinlerin kimyasal yapısı [12]

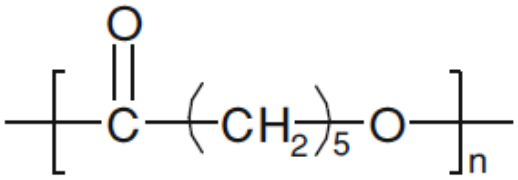
Yüksek gaz bariyer özellikleri sayesinde protein bazlı malzemeler paketleme malzemesi olarak kullanıma uygundur. Ancak protein bazlı plastiklerin en büyük dezavantajı, bağıl neme olan hassasiyetleridir. Diğer biyo-bazlı malzemeler ile karıştırarak kullanımları bu sorunun üstesinden gelmede çözüm olabilmektedir. Ancak bugüne kadar bu konuda yapılmış az sayıda çalışma vardır [15].

2.1.2 Biyobozunur Polyesterler

2.1.2.1 Petrol Türevli Biyobozunur Polimerler

Petrol türevli biyobozunur polimerler ailesinin en önemli üyesi polikaprolaktonlardır. Şekil 2.7'deki gibi kimyasal yapıya sahip Polikaprolaktonun eldesi ε-kaprolaktonun

halka açılması polimerizasyonu ile metal alkoksitlerin (örneğin, aluminyum izopropoksit) varlığında gerçekleşmektedir. PCL biyobozunur özelliğiyle biyomedikal (kontrollü ilaç salımı) ve çevre (ambalaj) uygulamalarında yer almaktadır [12].

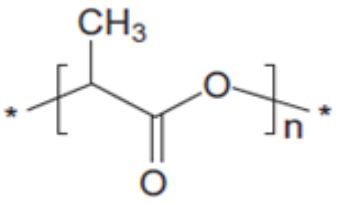


Şekil 2.7 PCL kimyasal yapısı [12]

2.1.2.2 Tarımsal Kaynaklı Biyobozunur Polyesterler

Tarımsal kaynaklı biyobozunur polyesterler içinde en sık kullanılan polimerler PLA ve PHA aileleridir. Polilaktik asit mısır, şeker pancarı ve patates nişastası gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilen termoplastik, kompostlanabilen ve biyouyumlu bir polimerdir. Polilaktik asit monomeri olan laktik asit, karbonhidrat besin stoğununun fermantasyonu ile kolayca üretilebilir. Karbonhidrat besin stoğu, mısır ve buğday gibi bir tarım ürünü olabileceği gibi melas ve peynir altı suyu gibi tarım ve gıda endüstrisi atıkları da olabilir. PLA ambalaj uygulamalarında, biyomedikal alanda, yara kapakları, protez implantlar, kemik cerrahisi ve kontrollü salım sistemlerinde oldukça sık olarak kullanılmaktadır [13],[15].

PLA, yapısındaki ester gruplarının hidrolizi ile bozunmaya uğrar ve bu bozunma PLA'nın molekül ağırlığına, kristalinitesine, morfolojisine, polimer içerisine su difuzyon hızına bağlıdır.



Şekil 2.8 Polilaktik asitin yapısı [13]

Şekil 2.8'de kimyasal yapısı görülen PLA'yı sentezlemenin birçok yöntemi vardır ancak en çok kullanılanı halka açma polimerizasyon yöntemidir. Laktidin polimerizasyonu yarı-kristalin PLA polimerlerini oluşturur. PLA üç farklı yapı çeşidine sahip olabilir;

poli(L-laktid) (PLLA), poli(D-laktid)(PDLA) ve poli(D,L-laktid). Paketleme endüstrisinde %90 L-laktid içeren poli(D,L-laktid) sıkça kullanılmaktadır. D-laktid konsantrasyonunun artması PLA polimerin kristalinitesini arttırmaktadır. Fakat yüksek maliyeti sebebiyle yüksek D-laktid konsantrasyonlu PLA'nın ticari olarak uygulanabilirliği düşüktür [13].

Tarımsal kaynaklı biyobozunur polyesterlerin diğer yaygın örnekleri ise Polihidroksialkanoatlardır.

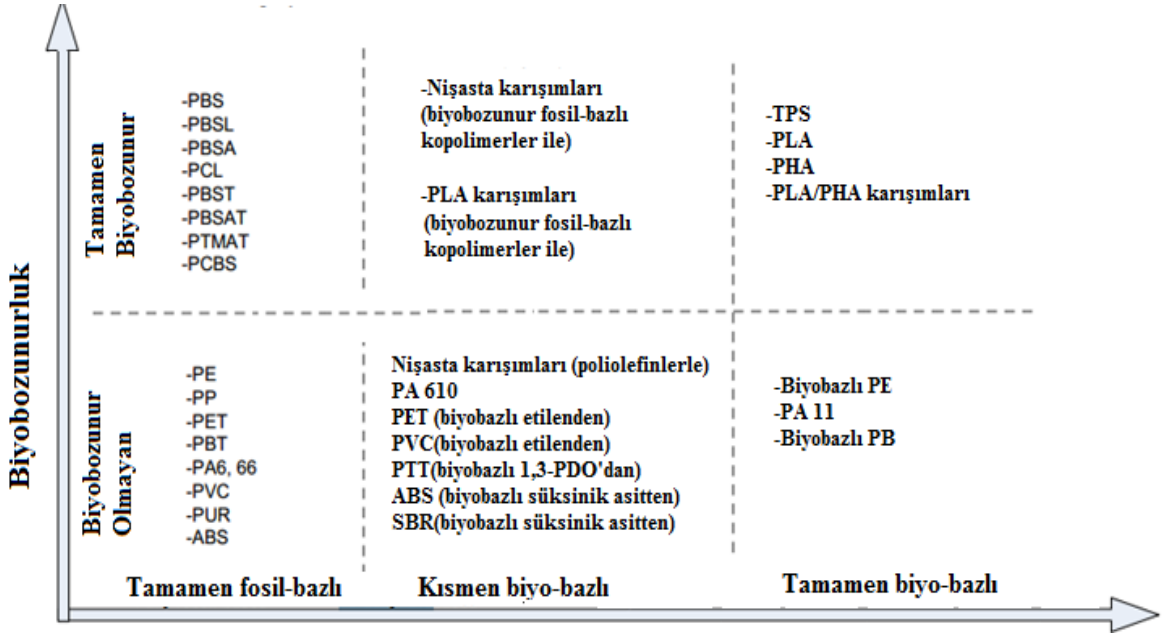
2.2 Polihidroksialkanoatlar

Polihidroksialkanoatlar, çok çeşitli mikroorganizmalar tarafından üretilen biyobozunur termoplastik polimerlerdir. Mikrobiyal hücrelerde fermentasyon yoluyla üretilir. Daha sonra, kloroform, metilen klorür ya da propilen klorür gibi çözücüler kullanılarak toplanır. Bilinen 100'den fazla PHA vardır. Bunların arasında en yaygını PHB'dir. PHA'lar benzer kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip oldukları için birçok geleneksel polimere alternatif olma potansiyeline sahiptir [16].

PHA'lar biyobozunurluk ve biyouyumluluk özelliklerinden dolayı endüstride kolayca kullanım alanı bulmaktadırlar. PHA'ların özellikleri onları oluşturan monomerlerin kompozisyonuna bağlıdır. Bu sebeple PHB'ye ilave olarak çok çeşitli PHA'lar mikrobiyal fermantasyon sonucu üretilebilmektedir. PHA'ların monomer kompozisyonu ise karbon kaynağının doğası ve kullanılan mikroorganizmanın çeşidine bağlıdır [15].

Sadece PHA'lar %100 biyoparçalanır polimerleri içermektedir. Bunlar çok çeşitli mikroorganizmalar tarafından, azot ve fosfor gibi temel besinlerin sınırlı konsantrasyonlarında ve karbon kaynağının fazlalığında enerji depo materyali olarak sentezlenen çeşitli hidroksialkanoat polimerleridir. PHA'lar toprak, deniz, göl ve atık sulardaki mikroorganizmalar tarafından aerobik şartlarda karbondioksit ve suya kadar kadar tamamen parçalanabilmektedirler [17].

Geçtiğimiz yıllar içerisinde tamamen ya da kısmen biyo-kaynaklı üretilen ve yine tamamen ya da kısmen biyobozunmaya uğrayan polimerlerin çeşitlerinde büyük artış olmuştur. Şekil 2.9'da görüldüğü üzere mevcut ve gelişmekte olan biyobazlı polimerler içinde PHA'lar tamamen biyobozunur biyopolyesterler oldukları için en çok ilgi gören sınıftır [8],[18].



Şekil 2.9 Mevcut ve gelişmekte olan biyobazlı plastikler ve biyobozunurlukları [8]

2.2.1 Polihidroksialkanoatların Tarihçesi

Fransız mikrobiyolog Maurice Lemoigne tarafından 1927 yılında Bacillus Megaterium bakterisinde keşfedilen PHB ilk PHA ailesi üyesidir. Bu tarihten itibaren PHA'ların endüstriyel, medikal ve diğer alanlarda uygulamaları araştırılmaya başlanmıştır. Çoğu PHA çeşidi, polipropilen gibi geleneksel petrol kökenli polimerlere benzer termal ve mekanik özellikler göstermektedir. Polimer zincir uzunluğu bu özelliklere etkiyen önemli bir faktördür [19].

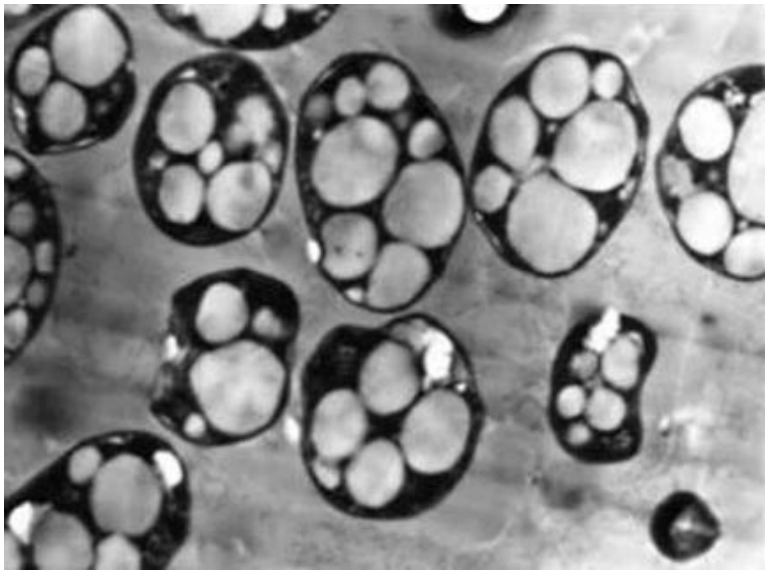
İlk keşfedilen ve üzerinde en çok çalışılan PHA çeşidi PHB olsa da, yüksek kristalinitedeki yapısından kaynaklanan kırılganlık özelliği onun uygulama alanlarını kısıtlamaktadır. PHBV Poli(3-hidroksi Butirat ko-3-hidroksivalerat) kopolimeri, değişen 3-hidroksi valerat (HV)içeriği ile en çok kullanılan PHA üyesi olmuştur. PHBV, PHB'ye göre daha düşük kristalliğe sahip olduğu için daha esnek ve daha kolay işlenebilmektedir. PHBV yapısındaki 3-hidroksibutirat (HB) ve 3-hidroksivalerat (HV) oranları ayarlanmasıyla malzemenin kristal yapısı, termal, mekanik ve bozunurluk özellikleri değiştirilebilmektedir [20].

2.2.2 Polihidroksialkanoatların Üretimi

PHA üretiminin ilk ve doğal olan yolu bakteriyel sentezdir. Bu sürecin mekanizmasını, ilkelerini ve değiştirilebilme olasılıklarını çözmek üzere birçok çalışma yapılmıştır, böylece temel prensipleri ve istenilen ürünü elde etmek için yapılması gereken değişiklikler anlaşılmıştır [21].

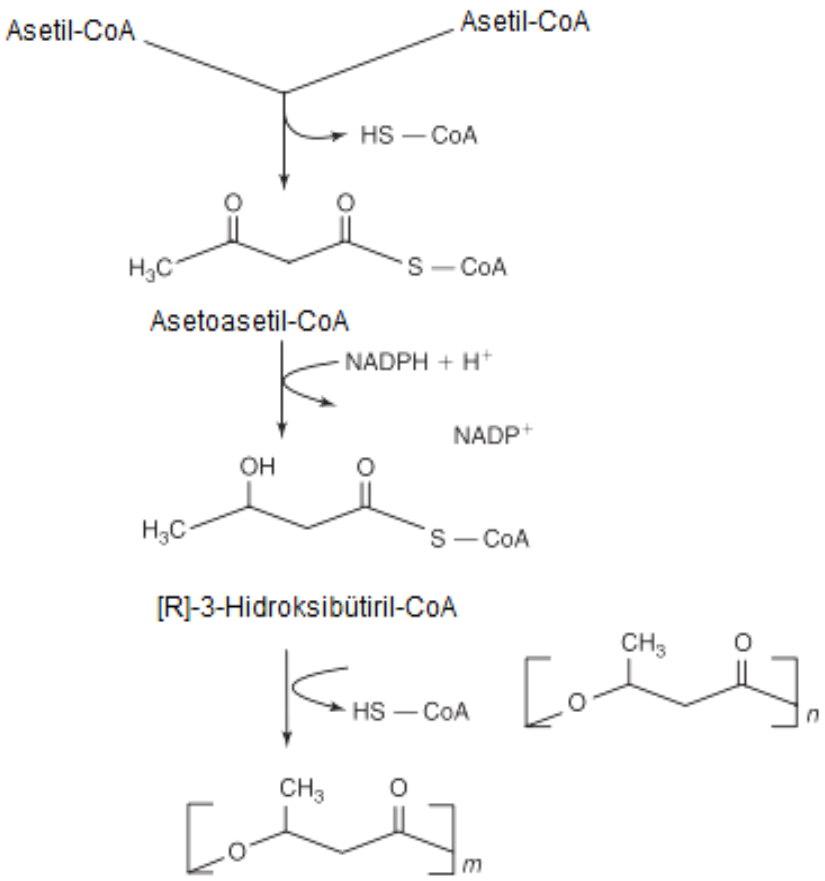
Endüstriyel ölçekte PHA üretimi için herhangi bir mikroorganizmanın seçimi; ucuz karbon kaynağı kullanabilme kabiliyeti, büyüme hızı, polimer sentez hızı ve oluşturabildiği polimer miktari gibi faktörlere bağlıdır [22].

Gram negatif ve gram pozitif bakterilerin birçok çeşidi (Pseudomonas, Bacillus, Ralstonia, Aeromonas, Rhodobacter, Archaea, Halobactericeae, Haloferax sulfurifontis) polihidroksialkanoatları sentezler ve sitoplazma içerisinde çözünmeyen granüller halinde depolar (Şekil 2.10) [23].



Şekil 2.10 PHA granülleri içeren bakteri hücrelerinin SEM görüntüleri [23]

Biyokimyasal PHB sentezinin ilk adımı seçilen karbon kaynağının asetata dönüşümüdür. Sonra, oluşan tiyoester bağı üzerinden kofaktör enzimi bağlanır. Biyosentezde, Koenzim A (CoA) şeklinde adlandırılan enzim açil gruplarının taşıyıcısıdır. Asetil-CoA ise, PHA üreten tüm organizmalarda bulunan temel metabolik bir moleküldür. Asetoasetil-CoA dimeri tersinir yoğunlaşma ile oluşur ve sonra [R]-3-Hidroksibütiril-CoA monomer birimine indirgenir. Bu monomerin polimerizasyonu ile PHB polimeri oluşmaktadır. Üretim prosesinin basitleştirilmiş şeması Şekil 2.11'de verilmektedir [21].



Şekil 2.11 PHB'nin bakteriyel sentezi [21]

Araştırmacılar, PHB'nin birçok mikroorganizma tarafından, uygun olmayan üreme koşullarında oluşturulduğunu ve PHB birikiminin genellikle, fazlaca karbon kaynağı varlığında, ancak büyüme için gerekli azot kaynağı, oksijen ve temel elementler (N, P, S, Mg, K, Fe vb.) gibi besleyici maddelerin eksikliğinde gerçekleştiğini bildirmektedirler [24].

PHA üretiminde maliyetin büyük bir kısmını besi maddesi oluşturmaktadır. Fermantasyon performansı değişmeden rekombinant E. coli'den PHB üretimi için glikoz yerine hidrolize tahıl nişastası kullanılmasıyla PHB üretim maliyeti 1.19 $ daha düşürülmüştür. Kamış ve şekerpancarı melası, peynir suyu, nişasta hidrolizatları, selülöz ve hemiselülöz gibi ham karbon besi maddeleri düşük fiyatlarından dolayı onları kullanan bakteriler için mükemmel besi maddeleri olabilir. Bazı bakteriler bu düşük maliyetli besi maddelerinden PHB üre-tebilmektedir. Ancak, PHB muhtevası ve PHB üretim verimliliği oldukça düşüktür. Ayrıca, atıksuda bulunan çeşitli organik maddelerin

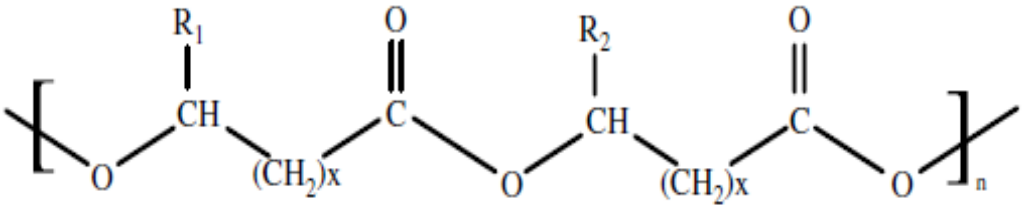
PHA üretiminde kullanılabilmesi durumunda, hem atıksu arıtımı gerçekleşmiş olacak hem de PHA gibi yararlı bir ürün oluşacaktır [22].

2.2.3 In Vitro PHA Sentezi

PHA'ların in vitro sentezi, in vivo sentezlerine göre birçok avantaja sahip olduğu için araştırmacılar yoğun olarak bu konuda çalışmaktadır. Bu avantajlardan bazıları, PHA öncüleri ve kofaktörlerinin ilavesi sayesinde sentezin kontrollü olarak gerçekleştirilebilmesidir. Diğer yandan hücreden ekstraksiyona gerek kalmaması PHA izolasyonunu kolaylaştıran bir etkendir. Burada kofaktörlerin geri kullanımı ve pahalı ve problemli olarak görülebilir. In vitro yöntem ile substratların ardışık bir şekilde tedarik edilmesiyle blok-kopolimerlerin oluşumu da sağlanmış olmaktadır [4].

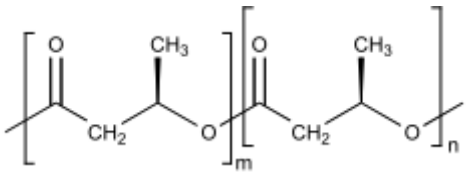
2.2.4 Polihidroksialkanoatların Kimyasal Özellikleri

Polihidroksialkanoatlar, bakteriler tarafından şekerlerin, yağların, alkan, alken ve alkanoik asitlerin fermentasyonu ile sentezlenen 3,4,5 & 6 hidroksiasitlerin lineer polyesterleridir. PHA'ların genel molekül formülü Şekil 2.12'de verilmektedir [25].

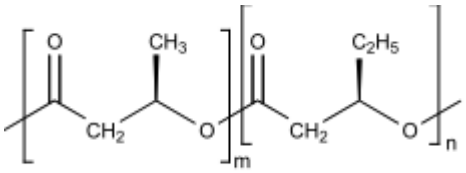


Şekil 2.12 Polihidroksialkanoatların genel yapısı, R_1/R_2 alkil grupları C_1-C_{13}, x=1-4, n=100-30000 [25]

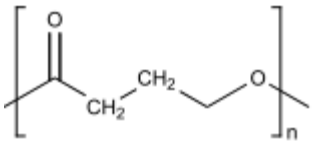
En yaygın kullanılan PHB, (P(HB-co-HV)), (P4HB) ve (P(HB-co-HHx)) polimer yapılarının şematik olarak gösterimi Şekil 2.13'te verilmiştir. PHA'lar, 150'den fazla monomer çeşidi ile biyopolyesterler arasında en büyük ve en ilgi çeken gruptur. Bu sayede özellikleri potansiyel uygulamalar için ayarlanabilir niteliktedir. PHA'lar, monomer birimlerindeki karbon atomu sayılarına göre iki ana gruba ayrılmaktadır: monomer biriminde 3 ile 5 karbon atomu bulunanlar kısa zincir uzunluklu (small chain length, (scl)-PHA) olarak, 6 ile 14 karbon atomu bulunanlar orta zincir uzunluklu (medium chain length (mcl)-PHA) olarak adlandırılırlar [26].



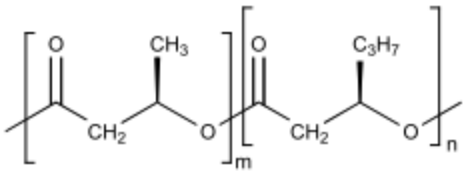
Polihidroksibutirat



Poli(hidroksibutirat-ko-hidroksivalerat



Poli(4-hidroksibutirat)



Poli(hidroksibutirat-ko-hidroksihekzanoat)

Şekil 2.13 Yaygın olarak kullanılan PHA'lar ve şematik yapıları [19]

Kısa zincirli PHA'lar yüksek kristaliniteye sahip olup, sert ve kırılgan iken, orta zincir uzunluklu PHA'lar daha düşük kristalinite ve erime noktasına sahip esnek polimerlerdir. Fiziksel özellikleriyle ilişkili olarak, mcl-PHA'ların kopma uzaması değeri %100 gibi oldukça yüksek iken, scl-PHA'larda bu değer %6'larda kalmaktadır [25],[27].

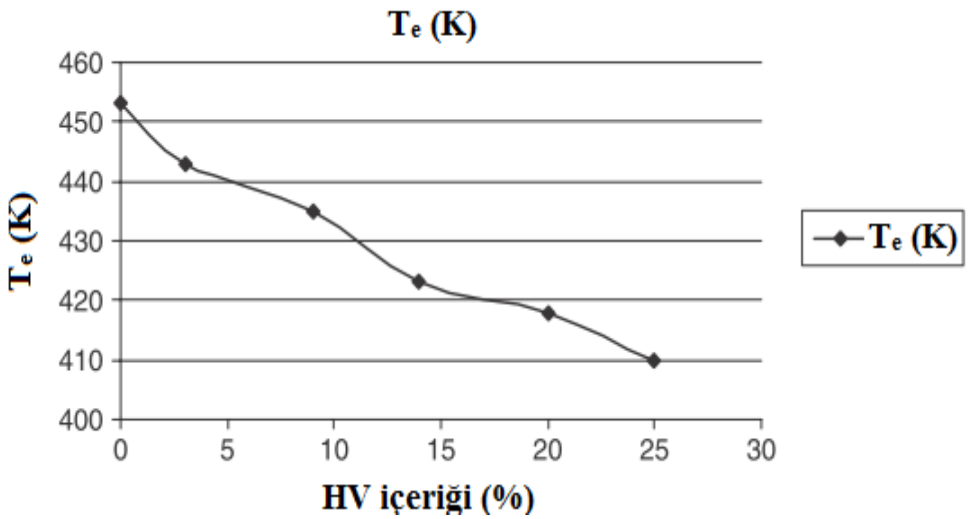
PHA ailesinin başlıca üyesi polihidroksibütirat (PHB) homopolimeridir. Bunun dışında poli(hidroksibütirat-ko-hidroksivalerat) (PHBV), poli(hidroksibutirat-ko-hidroksihekzanoat) (PHBHx) gibi çeşitli poli(hidroksibutirat-ko-hidroksialkanoat) kopolyesterleri bulunmaktadır (Çizelge 2.1) [12]

Çizelge 2.1 Başlıca PHA'lar ve kısaltmaları [12]

Bilinen kısaltma	**Tam kısaltma**	**Kimyasal isim**	**Yapı**
PHB	P(3HB)	Poli(3-hidroksibütirat)	Homopolimer
PHV	P(3HV)	Poli(3-hidroksivalerat)	Homopolimer
PHBV	P(3HB-co-3HV)	poli(hidroksibütirat-ko-hidroksivalerat)	Kopolimer
PHBHx	P(3HB-co-3HHx)	poli(hidroksibutirat-ko-hidroksihekzanoat)	Kopolimer
PHBO	P(3HB-co-3HO)	poli(hidroksibutirat-ko-hidroksioktanoat)	Kopolimer

2.2.5 Polihidroksialkanoatların Fiziksel Özellikleri

Bakteriler tarafından sentezlenen PHB polimer yarı-kristal yapıda olup, %80'e varan oldukça yüksek bir kristaliniteye sahiptir. Bakterilerin kristalin yapıda polimer üretebilmesi ve bunu besin stoğu olarak depolayabilmesi oldukça şaşırtıcı bulunmuştur. P3HB ve P3HV ile kopolimerleri için bir dizi veri mevcuttur. Polimerin erime noktası, molekül ağırlığına bağlı olarak geniş bir yelpazede değişmektedir. Polimerin molekül ağırlığı artarken erime noktası değerleri de genellikle doğrusala yakın bir şekilde artmaktadır. Hidroksivelarat içeriğinin P3HB-3HV kopolimerinin erime noktasına olan etkisi Şekil 2.14'deki gibi olup için artan HV içeriği ile erime noktasındaki düşüşe ait fonksiyonun lineere yakın olduğu görülmektedir [21].



Şekil 2.14 P3HB-3HV polimeri için erime sıcaklığının komonomer içeriğinin fonksiyonu olarak değişimi [21]

Molekül ağırlığı dağılımı biyopolimerlerin son kullanım özellikleri üzerinde oldukça geniş etkisi olan bir parametredir. Biyolojik olarak üretilen PHA'ların molekül ağırlıkları, kimyasal olarak üretilen PHA'ların molekül ağırlıklarından daha yüksektir. PHA'ların mekanik özellikleri ortalama molekül ağırlıkları (M_w) $0.4x10^6$ Da'nın altına düştüğü zaman bozulabilmektedir. Farklı bakteriler farklı molekül ağırlıklı PHA'lar üretmektedir [18].

2.2.6 Polihidroksialkanoatların Çözünürlüğü

PHB polimerin çeşitli çözücülerdeki çözünürlük davranışı hem üretimi ve işlenmesi, hem de bakteriden ayrılması ve hazırlanması için önemli bir konudur. Çizelge 2.2'de PHB'nin iyi ve kısmen çözündüğü çözücüler ile çözünmediği çözücülerin listesi verilmiştir.

Çizelge 2.2 PHB nin çeşitli çözücülerde çözünürlüğü [21]

İyi	Kısmen	Çözünmez
Kloroform	Toluen	Su
Diklorometan	Dioksan	Metanol
Asetik asit	Piridin	Etanol
Etilen karbonat	Benzen	İzopropanol
Propilen karbonat		n-Hekzan
N,N-dimetilformamid		Dietil eter
		Etil asetat

2.2.7 Polihidroksialkanoatların Bariyer Özellikleri

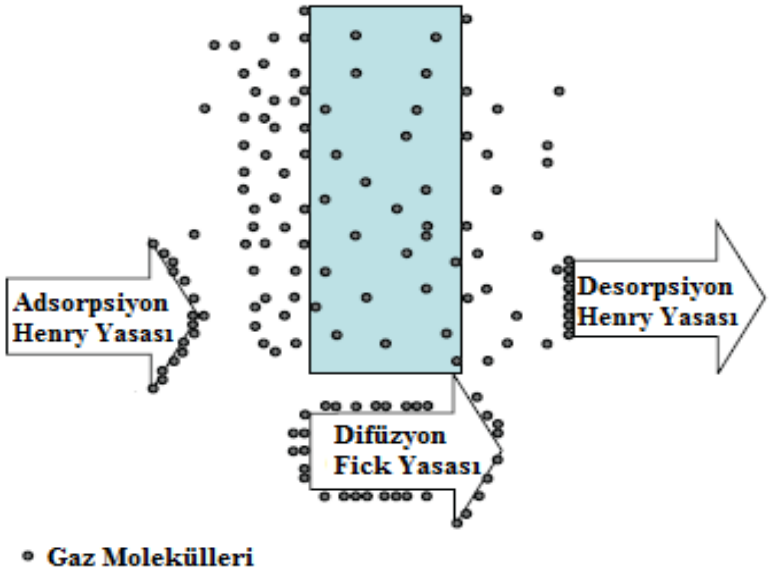
Gıda malzemeleri üretimlerinin hemen ardından tüketilmeyecekler ise, bunların sayısız fonksiyonlar sunabilen bir paket içinde bulunması gerekir. Gıdaları kir, toz, ışık, oksijen, patojenik mikroorganizmalar, nem ve diğer çeşitli tahrip edici ve zararlı etkilerden korumaya ek olarak, ambalaj, tasarlandığı kullanım koşulları altında güvenli olmalı, hafif, inert, üretimi ucuz, imhası ya da yeniden kullanılması kolay olmalı, işleme veya dolum sırasında oluşabilecek zorlu koşullara dayanabilmeli, depolama ve taşıma gibi çevresel şartlardan ve fiziksel darbelerden etkilenmemelidir [28].

Atmosferik gazlara ya da su buharına karşı hiçbir malzeme tam olarak geçirimsiz değildir. Fakat gıda ambalajlama gibi bazı alanlarda gaz difüzyonu istenmeyen bir durumdur. Örneğin, gazlı içecek kutularının oksijen ve karbondioksit geçirmesi, içecek içeriğinde oksidasyon ve dekarbonizasyona yol açtığı için istenmemektedir [28].

Gıda ambalajlama endüstrisinin geleneksel malzemeleri olan kağıt, cam, metal ve seramikler hala kullanılıyor olsa da, hafif, ucuz, kolay işlenebilir ve fiziksel özelliklerinde çok büyük çeşitlilikler olan polimerik malzemeler dikkatleri üzerine çekmektedir [28].

2.2.7.1 Gaz Geçirgenliği Teorisi

Polimerlerden gaz geçişi Henry ve Fick kanunları kullanılarak oluşturulan bir difüzyon modeli ile tanımlanmaktadır. Bu modele göre gaz geçişi, filmin kalınlığı ve yüzey alanı ile ilişkilendirilmektedir ve gaz geçiş mekanizması Şekil 2.15'te görülen yol üzerinden ilerlemektedir [29].



Şekil 2.15 Plastik bir filmden gaz ve su buharı geçişinin genel mekanizması [29]

Polimer filmin kalınlığı L, permeant basıncı p ve permeant konsantrasyonu C olmak üzere, permeat akısı J, 1.Fick kanunu olarak adlandırılan (2.1) eşitliği ile ifade edilir.

$$J = -D \times \Delta C \qquad (2.1)$$

Bu denklem bir polimer membrandan tek boyutta ve sabit koşullarda difüzyon için yazılırsa (2.2) haline dönüşür.

$$J = -D \times \frac{\Delta C}{L} \qquad (2.2)$$

Burada D; difüzyon katsayısı, ΔC; membran boyunca konsantrasyon farkı, L; membran kalınlığıdır. D, polimer membrandan geçen permeantın difüzyon hızını yansıtır.

Difüzyon mekanizması kararlı hale geldiğinde, gazın denge konsantrasyonu C, gazın kısmi basıncı p, Henry Kanununa uymaktadır.

$$\Delta c = S \times \Delta p \tag{2.3}$$

Burada S; çözünürlük faktörüdür ve polimer içerisindeki permeant miktarını yansıtır. Δp ise filmin iki tarafındaki basınç farkını belirtmektedir. Böylece (2.1) denklemi aşağıda verilen Denklem (2.4) haline gelir.

$$J = -D \times \frac{(S \times \Delta p)}{L} \tag{2.4}$$

Geçirgenlik katsayısı veya sabiti (P), D x S şeklinde ifade edilir ve Denklem (2.5)'deki gibi hesaplanır.

$$P = -\frac{(J \times L)}{\Delta p} = D \times S \tag{2.5}$$

2013 yılında Zembouai ve arkadaşlarının PHBV ve PLA ile yapmış oldukları bir çalışmada, PHBV polimerin gaz bariyer özelliğinin oldukça iyi olduğu ve bu sayede PLA polimeri ile birlikte kullanıldığında onun geçirgenlik özelliğini iyileştirdiği görülmüştür. Ağırlıkça %25 oranında PHBV ilavesi ile PLA'ya ait oksijen geçirgenlik değeri %35,3 oranında azalmış, %50 oranında PHBV ilavesi ile ise geçirgenlik değerinde %43,2 oranında azalma elde edilmiştir [30].

2.2.8 Polihidroksialkanoatların Termal Özellikleri

3-hidroksivalerat gibi monomerlerin eklenmesi ile monomer parça sayısının artmasıyla bozunma sıcaklığında bir değişiklik olmadan erime sıcaklığı düşmektedir. Bu ise termal parçalanma olmadan kopolimerin termal işlenmesine olanak tanımaktadır [31].

PHBV kopolimerinin işlenmesi sırasında sıcaklık kontrolü oldukça dikkat gerektirmektedir çünkü 195°C'nin üzerinde polimer bozunmaya uğrayacaktır. Bu yüzden, proses sıcaklıkları her zaman 180°C'nin altında seçilmeli ve işlem süresi mümkün olduğunca kısa tutulmalıdır. Düşük hidroksivalerat içeriğine sahip polimerlerde gerekli olan yüksek sıcaklıklardan dolayı işlem yapmak daha zordur [32].

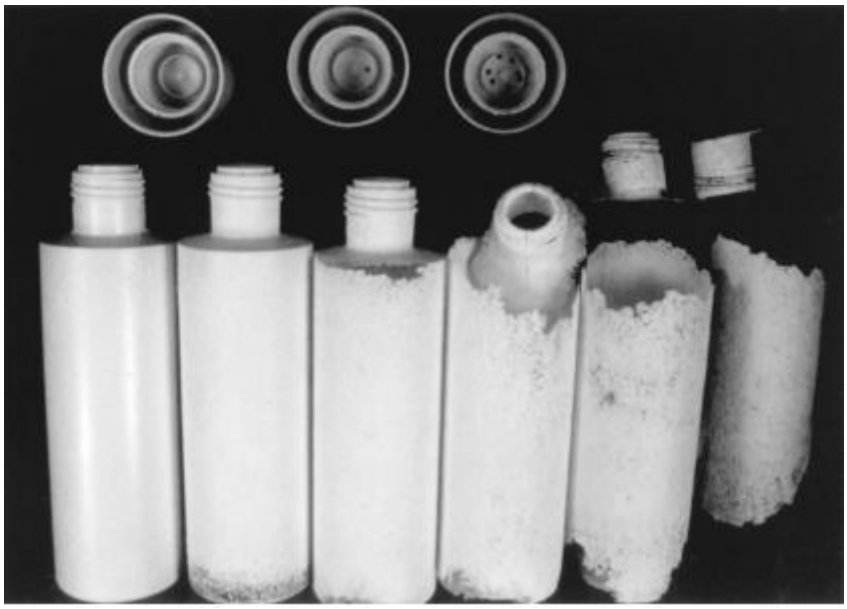
2.2.9 Polihidroksialkanoatların Mekanik Özellikleri

Polimerler genel olarak viskoelastik malzemeler olarak tanımlanır, bu tanım viskoz sıvı ile elastik katı arasındaki bir durumu ifade eder. Lineer elastik bir katı malzeme Hooke Yasasına uyar yani gerilim ile uzama arasındaki ilişki doğrusaldır. İdeal bir viskoz sıvı ise Newton Yasasına uyar ve deformasyon hızı gerilim ile doğru orantılıdır [33].

PHB homopolimeri ve düşük HV içeriğine sahip P(3HB-ko-HV) kopolimerin yüksek kristaliniteye sahip yapılarından dolayı oldukça sert ve kırılgan olduğu bu yüzden darbe dayanımının düşük olduğu bilinmektedir. Kırılganlık, bu malzemelerin pratik uygulamaları için bir engel oluşturmaktadır. Bu yüzden mekanik özellikleri geliştirmek adına birçok araştırma ve çalışma yapılmaktadır. PHA'ların mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için en doğrudan uygulanabilecek çözümlerden biri, yüksek HV içeriğine sahip P(3HB-ko-HV) kopolimer malzemeleri kullanmaktır. P(3HB) ile kıyaslandığı zaman P(3HB-ko-HV) kopolimerinin daha düşük sertlik ve kırılganlığa, daha yüksek esnekliğe (yüksek kopma uzaması) ve yüksek çekme dayanımına sahip olduğu görülmüştür. Bu gelişmiş özeliklerin sebebi olarak ise, 3-Hidroksivalerat birimlerinin P(3HB) yapısına eklenmesiyle birlikte HV birimlerinin HB kristal yapısında kusur gibi davranması, dislokasyon oluşturması ve daha küçük kristalitler oluşturması olarak sunulmuştur [18].

2.2.10 Polihidroksialkanoatların Biyobozunurluğu

Tipik polimer özelliklerine sahip olmasının yanı sıra PHA'ların karakteristik özellikleri biyobozunurluktur. Doğada bozunma, birçok mikroorganizmanın işbirliği ile salgıladıkları PHA hidrolaz ve PHA depolimeraz enzimleri ile gerçekleşmektedir. Bu enzimlerin aktivitesi polimerin yapısına, fiziksel durumuna (amorf ya da kristalin), numunenin boyutlarına ve en önemlisi çevre şartlarına bağlıdır. Tipik olarak bir parça P(3HB)'nin anaerobik kanalizasyon ortamında bozunması birkaç ay, deniz suyunda bozunması yıllar sürmektedir (Şekil 2.16) [34].



Şekil 2.16 P(3HB-3HV)'nin kanalizasyon çamurunda bozunması. Şişeler P(3HB-3HV)'den yapılmış ve yaz ayı boyunca kanalizasyon çamurunda bekletilmiş (ortalama sıcaklık, 20°C). Şişelerin 0, 2, 4, 6, 8, ve 10. Haftalardaki degradasyon dereceleri (soldan sağa) resimde gösterilmiştir [34]

Bir polimerin biyobozunma özelliği onun fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Örneğin düşük molekül ağırlığına sahip PHA'lar biyobozunmaya daha yatkındırlar. Erime sıcaklığı da PHA'ların biyobozunurluğunu çalışırken göz önünde bulundurulması gereken başka bir konudur. Erime noktası artışı, biyobozunmayı azaltmaktadır. Tokiwa ve arkadaşları, yüksek kristaliniteye sahip polimerlerin daha düşük biyobozunurluğa sahip olduklarını ileri sürmüşlerdir [25].

Polimerlerde bozunma hücre dışı ve hücre içi olmak üzere iki temel işleyiş üzerinden yürümektedir. Hücre dışı parçalanmada polimer, aerobik ya da anaerobik koşullarda mikroorganizmaların ürettiği endo ve ekzoenzimlerce katalizlenen biyokimyasal tepkimeler ile bozunmaya uğrar. Endoenzimler, polimer zincirinin iç kısımlarındaki tekrarlayan birimlerden başlayarak parçalar, bu polimerin molekül ağırlığında ani düşmeler gözlenir. Ekzoenzimler ise, polimer molekülünü uç birimlerinden başlayarak parçalar bunda ise bozunma yavaş ilerler [7].

Enzimler, karboksil (-COOH), hidroksil (-OH) ve amin ($-NH_2$) gibi hidrofilik gruplar taşıyan yüksek molekül ağırlığına proteinlerdir. Böylelikle, enzim etkisiyle polimer zincirindeki parçalanma çoğunlukla hidrolizlenme ya da yükseltgenme mekanizması üzerinden yürür. Bu tür bozunma için mikroorganizmaların, oksijen, nem ve

minerallerin organizmaya göre sıcaklığı 20–60°C arasında, pH'nın ise 5–8 arasında olması gerekmektedir. Biyobozunmanın ikinci aşamasında ise, hücre içine girebilecek kadar küçülmüş oligomerler mineralize edilir. Mineralizasyon ile organizma enerji kazanırken CO_2, CH_4, N_2 gibi gazlar, H_2O, tuzlar, mineraller ile organik atıklar açığa çıkar [7].

Literatürde biyobozunurluk çalışmaları için dört temel yaklaşım geliştirilmiştir [35].
-Mikrobiyal büyümeyi izleme

-Substratların tükenmesini izleme

-Reaksiyon ürünlerini izleme

-Substrat özelliklerindeki değişimleri izleme

2.2.11 Polihidroksialkanoatların Uygulama Alanları

Son yıllarda PHAların uygulamaları hem sayı hem çeşit olarak oldukça genişlemiştir. İlk kullanımları ağırlıklı olarak paketleme alanında (örn. kozmetik ve şampuan paketleri, karton ve kağıtların kaplamasında, hijyenik havlu ve çocuk bezi için nem bariyerleri) olmuştur. Daha sonraki çalışmalar ise tıpta medikal uygulamalar üzerine odaklanmıştır (Çizelge 2.3). Bu uygulamalar, kardiyovasküler ürünleri (stentler, kalp kapakçıkları), ilaç salınımı (tabletler, implantlar), ameliyat dikiş iplikleri, ürolojik işlemler ve yara yönetimi gibi alanları kapsamaktadır [5].

2.2.11.1 Biyomedikal İmplant Malzemeleri

İnsan ya da memeli hayvanlarda kullanılacak medikal malzemeler için aranan en temel özellik biyouyumluluktur. Malzemenin kimyası, şekli, yüzey pürüzlülüğü ve ekleneceği dokunun özellikleri gibi faktörler bir malzemenin biyouyumluluğu için aranan özelliklerden bazılarıdır. Silikon gibi geleneksel bir şekilde kullanılan malzemelerin zararlı etkileri olduğu ve kansere sebebiyet verdiği şüphesi ile yerine yenilerinin arayışı başlamıştır. Bu noktada PHA'lar medikal uygulamalarda kullanılmak üzere yüksek potansiyele sahip hale gelmişlerdir [4].

PHA ailesi üyelerinden sadece bazılarının uygulamaları için yeterli sayıda araştırma vardır, bunlar PHB, PHBV, P4HB, PHBHHx, ve PHO polimerleridir. Bu yüzden doku

mühendisliği ve kontrollü ilaç salınımı için yukarıda sayılan PHA polimerleri kullanılmaktadır.

Son 20 yılda, PHA ve kompozitleri, ameliyat dikiş iplikleri, sütür bağlayıcıları, menisküs onarım cihazları, ameliyat çivileri, zımbaları ve vidaları, kemik plakaları ve kemik kaplama sistemleri, damar kapakçıkları, kardiyovasküler yamalar, ortopedik iğneler, stentlerde kullanılmaktadır. Değişen PHA bileşimleri ile belli fizyolojik koşullar altında uygun mekanik özellikler, biyouyumluluk ve bozunma süresi elde etmek mümkündür [36].

2.2.11.2 İlaç Salınım

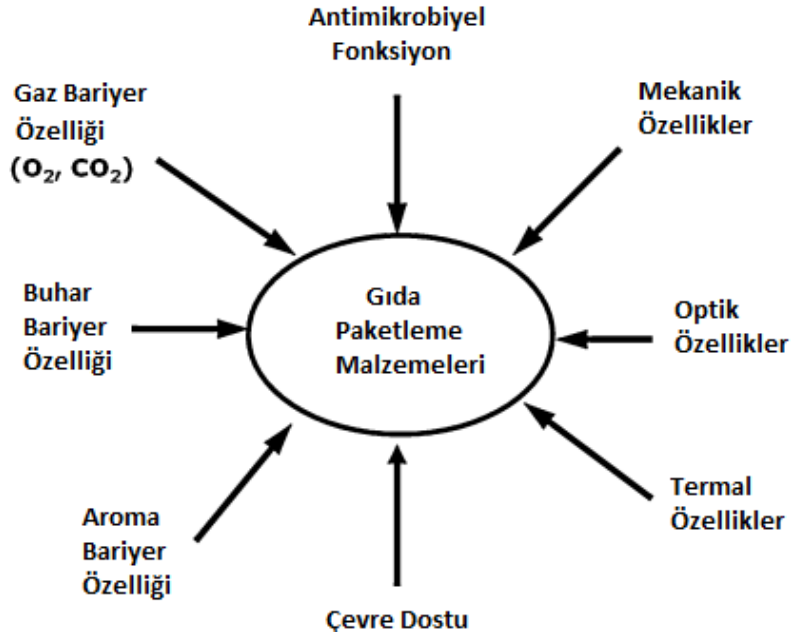
Laktat ve glikolatın kopolimerleri ve homopolimerleri kontrollü ilaç salınımında yaygın bir şekilde ticari olarak kullanılmaktadır. Fakat, laktat ve glikolatın yığın halinde hidrolize uğraması sebebiyle ilaç salınımı tam olarak kontrollü yapılamamaktadır. 1990'lı yılların başında Polihidroksialkanoatlar sahip oldukları biyouyum ve yüzey erozyonu ile bozunma özellikleri sayesinde ilaç taşıyıcı sistemlerde kullanılmaya başlanmıştır [4].

Çizelge 2.3 PHA'nın tıpta potansiyel uygulamaları [4]

Uygulama	Ürün
Yaraların tedavisi	Ameliyat ipliği, yapay deri, cerrahi yama ve bezler
Vasküler sistem	Kalp kapakçıkları, kardiyovasküler ve perikardiyal yapılar
Ortopedi	Kıkırdak dokusu mühendisliği için yapılar, omurga kafesi, menisküs rejenerasyonu
İlaç salınım sistemleri	Anti-kanser terapisi için mikro ve nanoküreler
Üroloji	Ürolojik stent
Dental	Yönlendirilmiş doku rejenerasyonu için bariyer malzemesi
Tomografi ve ultrason	Kontrast maddeler

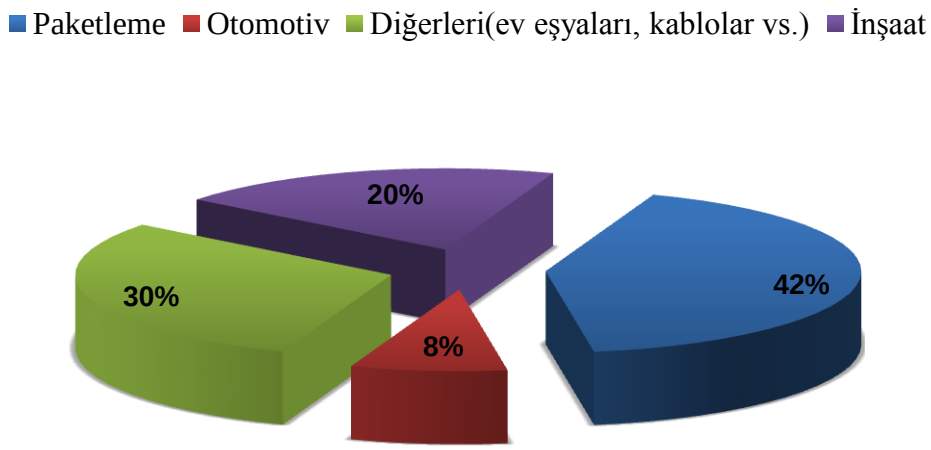
2.2.11.3 Gıda uygulamaları

Gıda paketlemenin ana amacı, gıda ürünlerini dış etkilere karşı korumak, taşıma ve depolama süreçleri boyunca kalitelerini muhafaza etmelerini sağlamak, bozucu mikroorganizmalar, kimyasal kontaminasyon, nem, oksijen, koku, ışık gibi istenmeyen koşulları önleyerek raf ömrünü artırmaktır. Gıda pakedi mekanik, optik ve termal özellikler gibi temel özelliklerin yanında nem çekmeyi ve kaybetmeyi engelleyebilmeli, mikrobik kontaminasyonu önlemeli ve gıdanın rengini ve tadını bozan oksijen, buhar, karbondioksit gibi uçucu bileşenlerin geçişine karşı bariyer özelliği taşımalıdır (Şekil 2.17) [37].



Şekil 2.17 Gıda paketleme malzemelerinde gerekli olan özellikler [37]

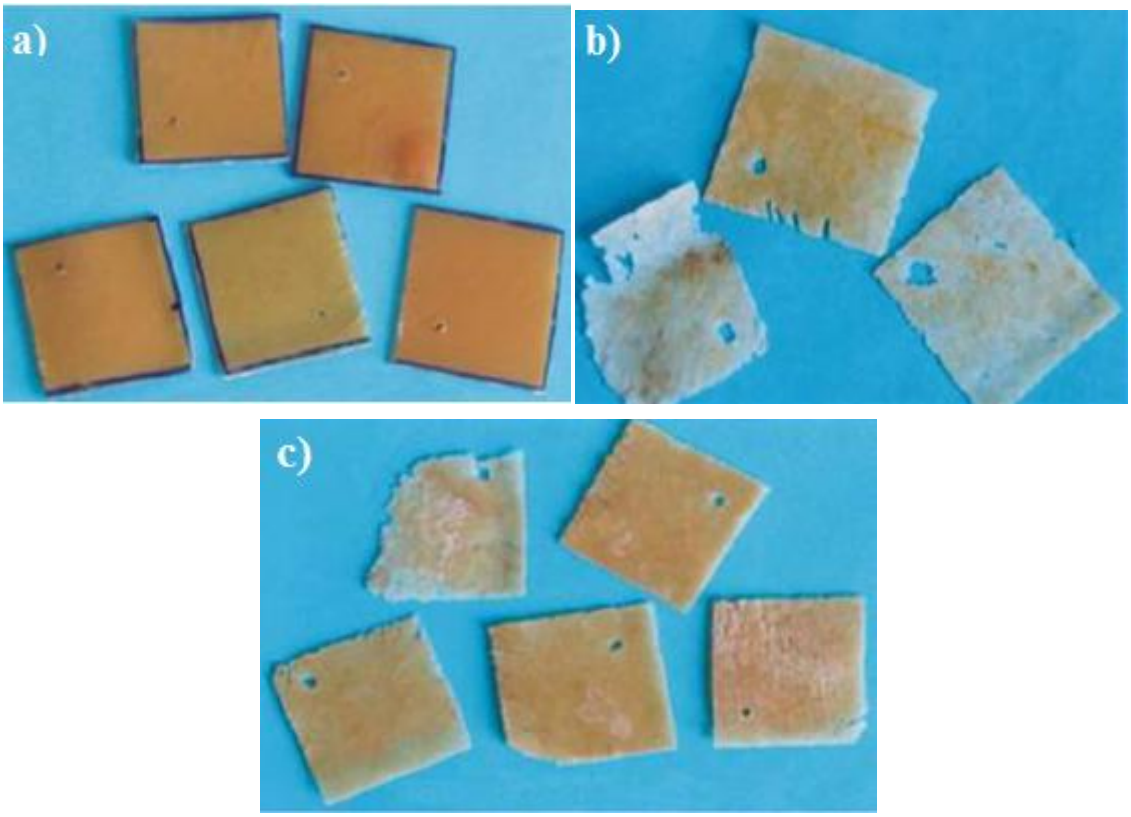
Şekil 2.18'den de görüldüğü üzere ambalaj sektörü polimer işleme endüstrisinin en büyük müşterisidir. Çevre sorunlarına rağmen, Avrupa polimer ambalaj pazarı yılda milyonlarca ton artmaktadır. Bu ürünlerde ağırlık ve hacim azaltmaya dair gelecek olan yasalar ile birlikte ucuz ve biyobozunur polimerik malzemeler dikkat çekmeye başlamıştır. Ambalaj uygulamaları için kullanılan maddeler çoğu zaman, kısa bir servis süresine sahip olup, bu süre sonunda çöplüklere atılmakta ve yaklaşık 100 yıl orada kalmaktadır. Bazı durumlarda torba ve şişeler gibi ürünleri toplamak mümkün değildir, bunların atılmasıyla kanalizasyonlar tıkanır, ciddi bir atık yönetimi sorunu oluşur [38].



Şekil 2.18 Küresel polimer pazarı [39]

Plastik atıkların azalmasının tek yolu biyobozunur malzemelerin kullanılmasıdır. Biyobozunmaya sebep olan çevresel koşullar, ürünün depolanma süresince engellenmeli, yalnızca ambalajın atık olması durumunda var olmalıdırlar [40].

Bucci ve arkadaşlarının 2007 yılında yapmış oldukları bir çalışmada PHB'den yapılmış kapların özellikleri ve hazırlanan farklı ortamlardaki biyobozunurluk performansları incelenmiştir (Şekil 2.19). PHB numuneleri öncelikle tartılmış sonra hazırlanan bu ortamlara gömülmüştür. Bozunmaları 6 ay süresince gözlemlenmiştir. Arzu edildiği gibi içme suyu ortamında biyobozunma gözlenmemiştir. Bu durumun sebebi suyun düşük aktivitesi olarak açıklanmaktadır. Fakat kanalizasyon gibi organik materyalleri içeren ortamlarda numuneler 90 gün içinde bozunmuşlardır. Yağ tankı içerisindeki numunelerde de herhangi bir bozunma gözlenmemiştir. Bu durumun sebebi ise düşük pH (4.5) değerinin sistemin çalışmasını durdurmasıdır [40].



Şekil 2.19 a)PHB ambalaj numunelerinin başlangıçtaki görüntüleri b)foseptik çukuruna gömülen PHB numuneleri (60 gün) c) Kuş gübresine gömülen PHB numuneleri (180 gün) [40]

2.2.12 Polihidroksialkanoatların Ticari Kullanımı

PHB'nin ticari kullanımıyla ilgili iki sorun bulunmaktadır. PHB düşük erime stabilitesine sahip olup erime noktasına yakın bir sıcaklık olan yaklaşık 200°C'de parçalanmaktadır. İkinci sorun ise, PHB'nin kırılganlığıdır. Bu nedenle, PHB'nin kırılganlığını azaltmak için 3-hidroksivalerat gibi ortak monomeri birleştirerek veya diğer polimerlerle karıştırılarak çalışmalar yapılmıştır [22].

Dünyada birçok şirket PHA'dan ürün geliştirmektedir. ZENECA biyo ürünler, PHB ve P(3HB-3HV)'ın tek üreticisidir. BİOPOL ticari isim altında üretim yapılmaktadır. BİOPOL'ün yıllık üretimi sentetik polimerden çok azdır. Doğal PHA' nın maliyeti polipropilen gibi fiyatı 1 dolardan daha az olan sentetik plastiklerle karşılaştırıldığında ol-dukça yüksektir. BIOPOL ilk üretime geçtiği tarihten itibaren az da olsa sürekli olarak PHA'nın fiyatını düşürmesine rağmen halen sentetik polimer fiyatlarından yaklaşık 70 kat daha pahalıya satılmaktadır [22].

BÖLÜM 3

POLİMER NANOKOMPOZİTLER

İki ya da daha fazla malzemenin bir araya getirilmesiyle, tek başlarına kullanımlarından elde edilenden daha iyi özelliklere sahip olan yeni malzemeye kompozit denilmektedir. Metalik alaşımların aksine, kompozitlerde her malzeme kendi kimyasal, fiziksel ve mekanik özelliklerini korumaktadır. Kompozit, bir matris ve bir takviye olmak üzere iki bileşene sahiptir. Kompozit malzemelerin en büyük avantajları, düşük yoğunluklarına rağmen yüksek mukavemet ve sertlik gibi özelliklere sahip olmalarıdır [41].

Birçok araştırmacı metal, seramik ve polimer malzemeleri birleştirerek farklı özellikte kompozit malzemeler üzerinde çalışmalar yapmıştır. Genel olarak kompozitler bir matris faz ve bir takviye faz içerirler. Matris fazı kompozit bileşenleri bir arada tutan bir yapıştırıcı görevi görür. Ayrıca son ürünün fiziksel özelliklerini de etkiler. Takviye edici faz ise kompozit yapıya mekanik dayanıklılık verir. Ayrıca kompozit malzemelere çeşitli katkı maddeleri de katılabilir. Bu katkı maddeleri son ürüne istenilen özellikleri verebilmek ya da performans özelliklerini arttırabilmek amacıyla kullanılır [42].

Kompozit malzemeler matris fazının çeşidine göre genel olarak üç şekilde sınıflandırılabilir: metal matris kompozit malzemeler, seramik matris kompozit malzemeler ve polimer matris kompozit malzemeler. Metal matris kompozit malzemelerde matris fazı alüminyum, magnezyum, demir gibi metallerden oluşur. Seramik matris kompozitlerde ise matris fazı seramik bir malzemedir. Polimer matris kompozitlerde matris fazı termoplastik veya termoset polimerlerden oluşur [42].

Nanoteknoloji, en az bir boyutunun uzunluğu yaklaşık 1-100 nm olan yapıların üretimini ve/veya geliştirilmesini içerir. Parçacık boyutu bu eşik değerinin altında düştüğünde, elde edilen malzeme, aynı maddeden oluşan makro ölçekli malzeme

özelliklerinden önemli ölçüde farklı fiziksel ve kimyasal özellikler sergilemektedir. 2008 yılında, nanoteknoloji, dünya çapında araştırma ve geliştirmede dünya genelinde 400.000 den fazla araştırmacıya istihdam sağlamıştır [28].

Nanoteknolojinin en aktif olduğu alan gıda olmuştur fakat bazı çalışmalar göstermiştir ki, halkın nanoteknolojiye olan ilgisi, gıdaya direkt ekleme yönünde değil gıdanın dışından olan uygulamalarda artmaktadır. Akla gelebilecek tüm gıda ambalaj uygulamaları için istenen tüm mekanik ve bariyer özelliklerini sergileyebilen hiçbir bilinen polimer olmadığı için kompleks çok tabakalı filmler ya da polimer karışımları sık sık kullanılmaktadır. Polimer nanokompozit malzemeler bu sorunlar ışığında üretilen yeni malzemelerdir [28].

3.1 Biyonanokompozitler

Nano terimi uzunluk biriminden gelmektedir ve nanometre metrenin milyarda biridir. Bu derece küçük yapıların benzersiz ve yeni fonksiyonel özellikler taşıdıklarının belirlenmesi ile nanoteknolojiye gösterilen ilgi ve bu araştırma alanında yapılan çalışmalar son yıllarda giderek artmaktadır. Bu derece küçük materyallerin, daha büyük materyallerle karşılaştırıldıklarında, farklı özelliklere sahip oldukları görülmektedir. Fiziksel güç, kimyasal reaktivite, elektrik iletkenliği, manyetizma ve optik etkiler bu farklılıklar arasında sayılabilir [43].

Bugünlerde, geliştirilmekte olan biyonanokompozitlere duyulan ilgi oldukça artmaktadır. Biyonanokompozitler, matrisleri bir biyopolimerden oluşan ve dolgu malzemelerinin ise en az bir boyutunun 100 nm'nin altında olduğu kompozitlerdir. Geleneksel ve biyobozunur olmayan petrol bazlı plastik malzemelerin yerini alması ve özellikle gıda ambalajı olarak kullanımlarında çevreye verdikleri zararlı etkileri önlemek amacıyla geliştirilmektedirler. Bozunma prosesinin en az bir adımının mikroorganizmalar tarafınfan gerçekleştirildiği polimerik malzemeler biyopolimer yada biyobozunur plastik olarak tanımlanabilmektedir. Uygun nem, sıcaklık, oksijen koşullarında biyobozunma herhangi bir toksik kalıntı bırakmadan sonuçlanmaktadır [44].

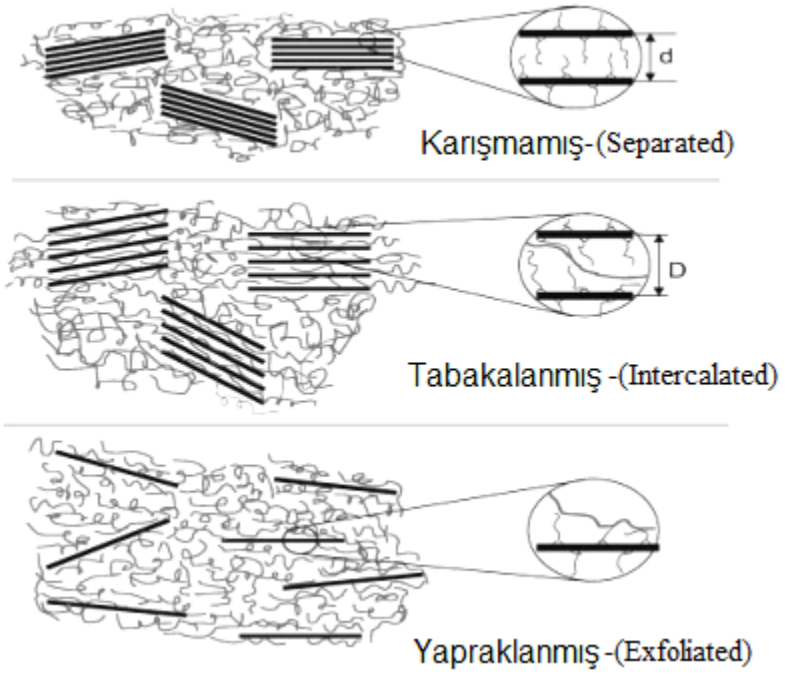
3.2 Biyonanokompozitler İçin Güncel Nano-Dolgu Malzemeleri

Son birkaç yılda, farklı biyobozunur polimer matrislere sahip biyonanokompozitlerin hazırlanması için değişik çeşitlerde nano dolgu malzemeleri geliştirilmiştir. Bu dolgu malzemelerinin başında kil, karbon nanotüpler (CNT)s, grafen, silika, hidroksiapatit, gümüş ve organik nanomalzemeler gelmektedir. Organik nanomalzemeler, biyonanokompozit teknolojisi ile gündeme gelen tamamen yeşil dolgular olup nanokristal/nanolif selüloz örnek olarak verilebilir. Nanomalzeme ve biyobozunur polimer matristen oluşan biyonanokompozitler araştırmacılar tarafından büyük ilgi görmektedir çünkü bu sayede ham polimerin istenilen özellikleri önemli ölçüde iyileştirilebilmektedir. Bu özelliklerin başında, artan mekanik ve termal dayanım, biyobozunur polimerlerin artış gösteren bozunurluğu, düşen gaz/buhar geçirgenliği ve yanıcılık özellikleri verilebilir [45].

3.2.1 Nanokil

Polimer performansını geliştirdiği kabul edilmiş çok sayıda nanopartikül olmasına rağmen, ambalaj endüstrisi ilgisini daha yoğun bir şekilde tabakalı inorganik katılardan olan kil ve silikatlara vermiştir. Çünkü bunlar kolay elde edilebilir, uygun fiyatlı ve kolay işlenenebilir malzemelerdir. Polimer-kil nanokompozitler 1980'lerin sonlarında geliştirilmiş ve ilk olarak Toyota tarafından ticarileştirilmiştir. Fakat gıda ambalajlama konusunda Polimer-kil nanokompozitlerdeki gelişmeler ancak 1990'ların sonlarından itibaren araştırmacılar tarafından yayınlanmıştır [46].

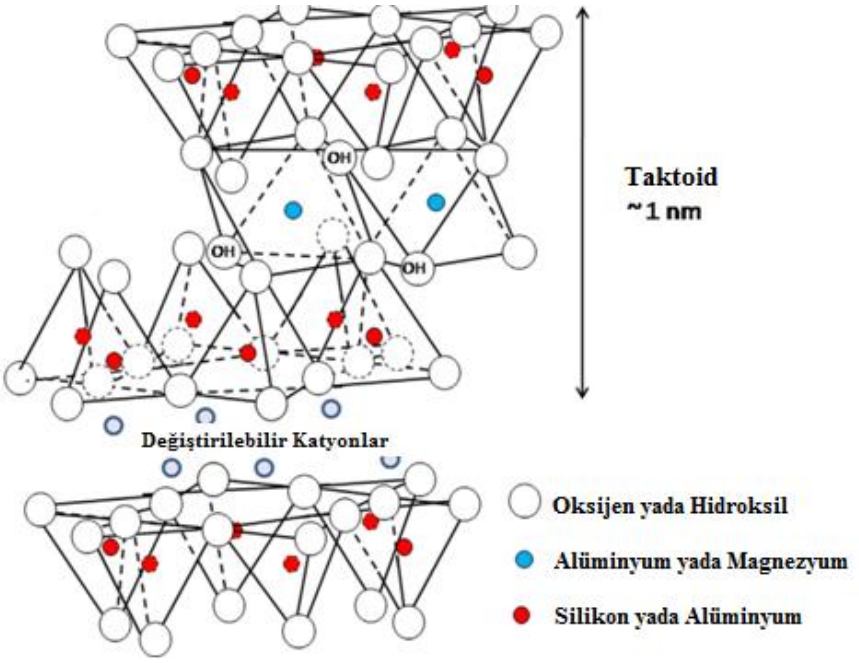
Polimer-kil nanokompozitleri Şekil 3.1'de görüldüğü gibi morfolojik olarak (a)karışmamış-(separated), (b)tabakalanmış-(intercalated), (c)yapraklanmış-(exfoliated) durum olarak üç sınıfa ayrılmaktadır. Bunların arasında nanokompozitler için en çok istenilen durum yapraklanmış hal olup, onu tabakalanmış hal takip etmektedir [47].



Şekil 3. 1 Polimer-kil nanokompozitlerin morfolojik sınıflandırılması şeması [47]

Yapıya katılan bu katkıların amacı; matrisin dayanımının artırılmasını sağlamak, ısıl özelliklerini iyileştirmek, alev geciktiricilik özelliği kazandırmak, gaz geçirgenliğinin düşürülmesine yardımcı olmak ve bunların yanı sıra polimerlerin düşük sıcaklıklardaki esneklikleri, oksidasyona karşı dirençleri ve çeşitli sertlik derecelerine sahip olmaları gibi bilinen avantajlarını daha da iyileştirmektir. Diğer yandan, nanokiller ve diğer nanopartiküller kullanılarak hazırlanan yapılarda, nanopartiküller uygulama esnasında kimyasal bir etkileşim geçirmediklerinden yapısal olarak bozunmazlar ve işlenebilirlikleri değişmez. Bu nedenle fiziksel özelliklerinde önemli bir değişme görülmeden geri dönüştürülebilirler ve tekrar işlenebilirler [48].

Nanokompozitlerin üretiminde en sık kullanılan kil çeşidi Montmorillonit-MMT'dir. MMT kilin kökeni volkanik külün değişimi ile oluşmuş bentonit kilidir. Bentonit MMT'nin yanı sıra cam, karışık katmanlı killer, kuvarz, zeolit ve kaolinit içermektedir. MMT'nin ana bileşenleri silika ve alüminadır. MMT'nin yapısı Şekil 3.2'de verilmiştir. Kimyasal formulü ise $Na_{1/3}(Al_{5/3}Mg_{1/3})Si_4O_{10}(OH)_2$'dir [49].



Şekil 3. 2 Montmorillonitin şematik yapısı [50]

3.2.2 Metal nanopartiküller

Soy metal nanopartiküllere olan ilgi, onların yığın hallerinden oldukça farklı olan fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri sayesinde oldukça artmıştır. Geçtiğimiz on yıl içerisinde yapılan çalışmalar ile altın, platin, gümüş gibi soy metallerin optik, elektromanyetik ve katalitik özelliklerinin büyük ölçüde şekil ve büyüklükten etkilendiği kanıtlanmıştır. Bu durum, şekil ve büyüklük kontrolü üzerine yapılan çalışmaları motive edici yönde etkilemiştir [51].

Gümüşün dezenfekte edici etkisi olduğu bilinmekte olup, tıp uygulamalarında oldukça geniş yer almaktadır. Birçok gümüş tozu ve türevleri antimikrobiyel ajan olarak ticarileşmiş ve kullanılmıştır. Bu yüzden Ag nanopartikülleri de antimikrobiyel özellikleri için incelenmiştir ve çok sayıda bakteriye karşı antimikrobiyel etkide bulundukları gözlemlenmiştir. Bu durum nano yapılı gümüş taneciklerinin yüksek kapasiteyle inhibitör olarak davrandığını göstermektedir. Bunun sebebi ise nano yapı sayesinde temas eden yüzey alanındaki artış olarak açıklanmaktadır [51].

3.2.3 Karbon nanotüpler

Karbon nano-tüpler nanometre boyutlarında oluşturulmuş oldukça küçük karbon lifleridir. Nano-tüplerin boyutları, genellikle 2-50 nm arasındadır ve en çok 1 mm'ye

kadar değişmektedir. Kristal yapı ve yüksek iletkenlik özellikleri sebebiyle kompozitler için uygun materyaller olarak nitelendirilebilmektedir [52].

Karbon, periyodik tablodaki en ilgi çekici elementlerden biri olup doğada önemli bir rol oynamaktadır. Karbon atomunun en önemli özelliği, bilinen tüm canlı formlarında var olmasıdır. Karbon ile çok sayıda farklı çeşitte ve davranışta yapı kurulabilir. Bunlardan nano yapıda olanlar fullerenler, karbon nanotüpler, grafen tabakaları 10-20 yıl önce keşfedilmiş ve fizikçi ve kimyacılar için halen bir ilgi odağı noktası olmuştur [50].

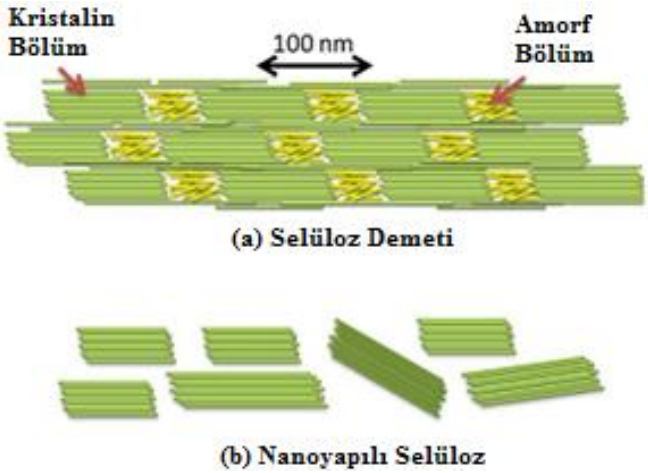
Karbon nanotüpler, tek tabakalı (Single Wall Carbon Nano Tubes, SWCNTs) ya da çok tabakalı (Multi Wall Carbon Nano Tubes, MWCNTs) grafenden yapılmaktadır.

Vidhate vd., PHBV/MWCNT nanokompozitlerini eriyik karıştırma yöntemiyle hazırlamışlar, mekanik ve elektrik özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmaya göre MWCNT eklenmesi ile rekristalizasyon sıcaklığı önemli ölçüde azalmıştır. Azalmanın oranı saf PHBV'ye göre %70 olmakla beraber MWCNT içeriği ile değişim göstermektedir [53].

3.2.4 Nanoselüloz

Uzun fibröz hücrelerin yapı materyali olan selüloz, son derece güçlü bir doğal polimerdir. Selüloz nanofiberleri düşük fiyatlıdır ve kolay şekilde elde edilebilen malzemelerdir. Ayrıca, çevre dostu olup yanmayla kolayca geri dönüştürülürler, üretimleri düşük enerji tüketimi gerektirmektedir. Tüm bunlar selüloz nanofiberlerini düşük fiyatlı, düşük ağırlıklı ve çok güçlü nano-kompozitlerin hazırlanması için kullanılan nano-materyallerin ilgi çekici bir sınıfı haline getirmiştir. Selülozdan, mikrofibriller ve kılsı yapılar olmak üzere iki tip nanodolgu çeşidi elde edilmektedir [46].

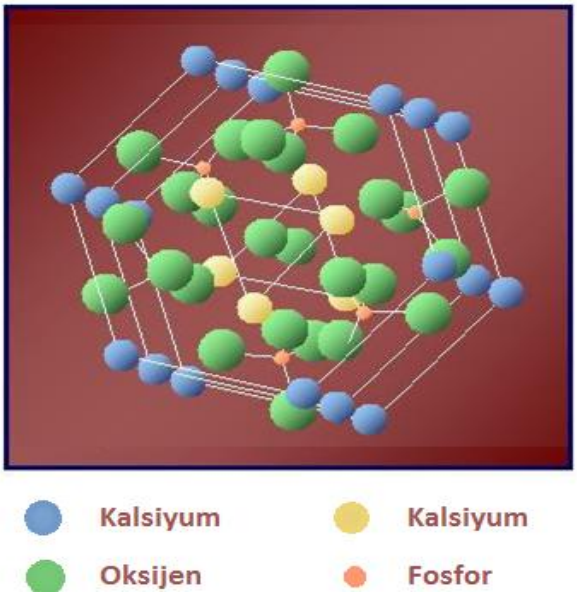
Polimer filmlerin nem bariyer özelliklerinin selüloz nanodolgu ilavesi ile geliştiği gözlemlenmiştir. Kristalin fiberlerin varlığı ile materyallerde dolambaçlı yolun artması ve difüzyon prosesinin zorlaşması ile daha düşük geçirgenlik oluşturmaktadır. Eğer dolgu malzemesi polimer matriste iyi dağılım ve yüksek en boy oranı gösterirse bariyer özelliklerini geliştirmektedir [46].



Şekil 3. 3 (a)Kristalin ve amorf bölgeri ile yapılandırılmış ideal selüloz mikrofibrili şematik gösterimi, (b) selüloz nanokristalleri şematik gösterimi [2]

3.2.5 Hidroksiapatit

Kemik, yapısında gömülü, iyi dağılmış kollajen lifleri içeren doğal bir organik- inorganik seramik kompozittir. Genel formülü $Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$ olup kimyasal yapısı Şekil 3.4'deki gibidir. Hidroksiapatit, oldukça karmaşık bir doku olan kemik matrisin inorganik bileşiminin yapısı ile kimyasal olarak çok benzerdir. Hidroksiapatitin, doğal kemik yapısı ile olan bu yüksek benzerliği, biyomedikal uygulamalarda kemik yerine kullanılması konusunda geniş kapsamlı araştırmalara yol açmıştır [54].



Şekil 3. 4 Hidroksiapatit yapısı [55]

Hidroksiapatit, kalsiyum fosfat bazlı seramikler sınıfındandır ve doğal kemik mineraline kimyasal ve yapısal benzerliğinden dolayı kemik aşı malzemesi olarak kullanılmaktadır. HAP sadece biyoaktif değil aynı zamanda osteokondüktif, toksik olmayan bir maddedir. Hidroksiapatite ait bazı fiziksel, mekanik ve biyolojik özellikler Çizelge 3.1'de verilmiştir [56].

Çizelge 3. 1 Hidroksiapatite ait bazı fiziksel, mekanik ve biyolojik özellikler [56]

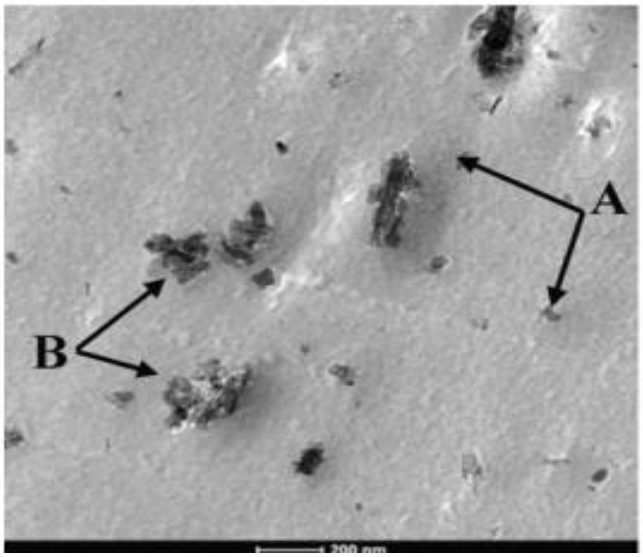
Özellik	**Değer**
Molekül formülü	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
Ca/P oranı	1.67
Kristal yapı	Hegzagonal
Young modülü (GPa)	80 – 110
Elastiklik modülü (GPa)	114
Baskı dayanımı (MPa)	400 – 900
Bozunma sıcaklığı (^oC)	> 1000
Erime noktası (^oC)	1614
Dielektrik sabiti	7.40
Biyoaktiflik	Yüksek
Biyouygunluk	Yüksek
Biyobozunma	Düşük
Hücresel uygunluk	Yüksek

Klinik uygulamalarda, allogreftlerin ya da metalik implantların yerine sentetik hidroksiapatit (HAP) kullanımı birçok avantaj sağlar. Bunlardan bazıları, biyouyumluluk, osteokondüktif ve osteoindüktif kapasite, kemik büyümesine ve yenilenmesine destek olma yönündedir. Fakat düşük mekanik dayanım özellikleri yük taşıyan uygulamalarda kullanımını sınırlandırmaktadır. Nanoteknolojiideki son gelişmeler ile nano boyutlu

hidroksiapatit üretimi ve özellikleri üzerine çalışmalar yapılmış ve artan yüzey alanının mekanik özellikler dahil diğer özellikler üzerine olumlu etkisi olduğu görülmüştür [54].

Araştımacılar, doku mühendisliği için geliştirilen birçok çalışmada hidroksiapatiti, kolajen kitin, kitosan, jelatin, polilaktik, polikaprolakton, PHBV, polivinilalkol gibi polimerler ile hazırlanan kompozitlerde inorganik faz olarak kullanmıştır [57].

Yüksek kalite ve performansta seramik kompozitler oluşturmak için, iri taneciklerin aglomerasyonunun kırılması gerekir. Partikül dağılımının verimliliğini görebilmek için, SEM ve TEM gibi görüntüleme yöntemleri kullanılmaktadır. Örneğin tanecik boyutu 20-70 nm aralığında olan hidroksiapatit tanecikleri ile hazırlanan HAP/polisiloksan kompozitlerinin homojen dağılımlı ve aglomere olmuş haldeki TEM görüntüsü Şekil 3.5'te verilmiştir [58].



Şekil 3. 5 HAP/polisiloksan kompozitlerinin TEM görüntüleri (a)homojen dağılmış partiküller (b) HAP aglomerasyonu [58]

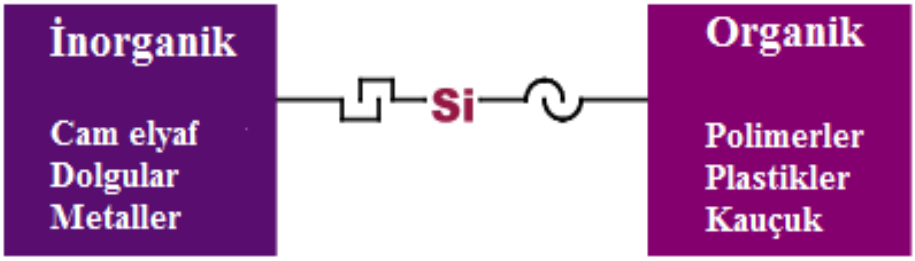
3.3 Biyonanokompozit Hazırlamada Kullanılan Bağlayıcı Ajanlar

Partikül dolgulu kompozit malzemelerde, inorganik dolgu malzemeleri ile organik matris arasındaki arayüzey, malzemenin mekanik özelliklerini etkileyen önemli bir unsurdur. Yapılan birçok çalışma, kullanılan dolgu malzemesi ile matris arasındaki yapışmanın iyileştirilmesinin kompozitin mekanik özellikleri üzerine olumlu etkisi olduğunu göstermiştir [59].

3.3.1 Silan Bağlayıcı Ajanlar

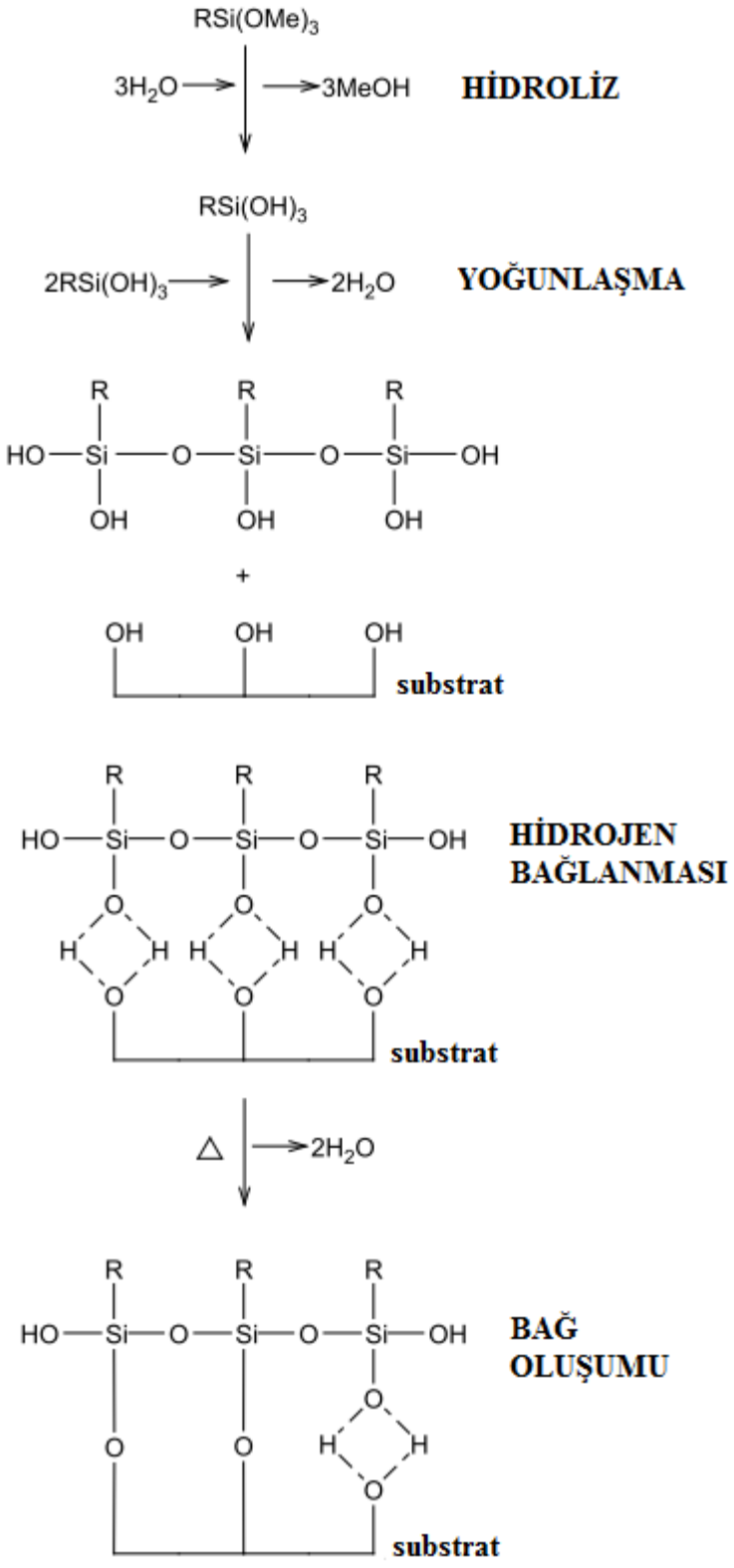
Silanlar, organik ve inorganik maddeler arasında dayanıklı bir bağ oluşturma yeteneğine sahip bağlayıcı ajanlardır (Şekil 3.6). Genel olarak formülleri $R\text{-}(CH_2)_n\text{-}Si\text{-}X_3$ şeklinde olup iki fonksiyonel gruba sahiptirler. X; alkoksi, açiloksi, halojen ya da amin gibi hidroliz olabilen bir grubu temsil etmekte olup inorganik substrat ile bağlanmaktadır. R grubu ise, hidrolize olmayan organik radikal grubu temsil etmekte olup, organik faz (polimer) ile bağlanmaktadır [60].

Silan yüzey kaplama işleminin ilk basamağı hidrolizdir bu aşamada diğer silanol grupları ile yoğunlaşabilen reaktif bir silanol grubu oluşmaktadır. Hidroliz için gerekli olan su çeşitli kaynaklardan temin edilebilir, dışarıdan ilave edilebilir, substrat yüzeyi üzerinde mevcut olabilir ya da atmosferden gelebilir [60].



Şekil 3. 6 Silan kaplama mekanizması [61]

Silan kaplama süreci Şekil 3.7'de görüldüğü üzere 4 temel adımda gerçekleşmektedir. İlk adım kararsız X_3 grubunun hidrolizidir. Hidrolizden sonra oligomerlerin kondensasyonu gerçekleşir. Daha sonra oligomerler substrat yüzeylerindeki –OH iyonları ile hidrojen bağıyla bağlanırlar. Son olarak da kurutma ya da kürleştirme sırasında su kaybıyla eş zamanlı olarak substrata kovalent bağ ile bağlanırlar. Bu sayede silanollerin dolgu yüzeylerine kimyasal olarak bağlanmaları gerçekleşir. Arayüzeyde silan ile substrat arasında genellikle sadece bir bağ bulunur. Kalan iki silanol grubu ise ya serbest halde bulunur ya da silan bağlama ajanının diğer silikon atomlarına bağlanır. Burada sırayla anlatılmış olsa da, gerçekte ilk hidroliz adımından sonra bu reaksiyonlar eş zamanlı olarak gerçekleşmektedir [60].

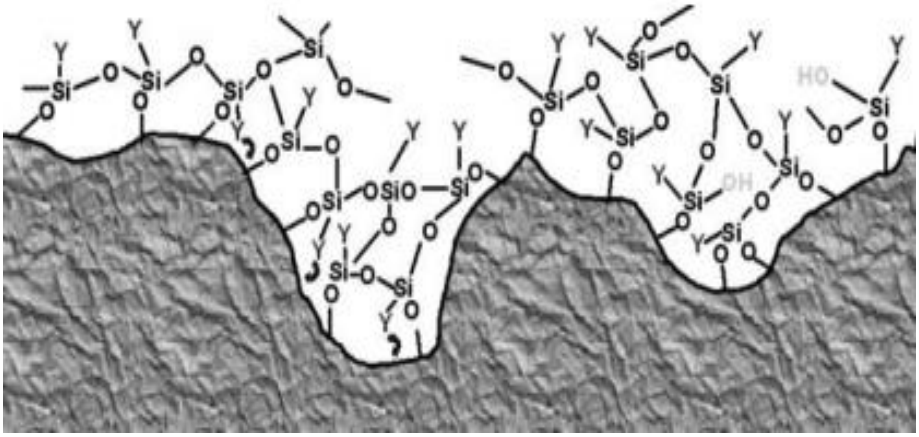


Şekil 3. 7 Silanlama süreci ve reaksiyonları [60]

Silanların hidroliz reaksiyon hızı, içerdiği organo- ve silikon- fonksiyonel gruplara ve pH değerine bağlıdır. Organo-silanların dolgu maddelerinin yüzeyleriyle kararlı kovalent

bağlar oluşturması, dolgu yüzeylerindeki hidroksil grupları ile reaksiyonları sonucu gerçekleşir. Bu nedenle silanlar, yüksek konsantrasyonlarda reaktif hidroksiller içeren dolgu maddeleriyle yeterli miktarda su içinde muamele edildiklerinde çok etkindirler [42].

Şekil 3.8'de görülen yüzeydeki silan tabakası kimyasal ve fiziksel olarak adsorblanmış silanların bir karışımını içermektedir. Fiziksel olarak adsorblanmış silanlar bir çözücü ile yıkanarak yüzeyden ayrıştırılabilirken, kimyasal olarak adsorblanmış silanlar ayrıştırılamazlar [42].



Şekil 3. 8 Silanlanmış inorganik dolgu yüzeyinin şematik görünümü [42]

Literatür taramasına göre, hidroksiapatitin yüzey özelliklerini değiştirmek için en sık kullanılan bağlayıcı ajanlar silanlardır. Bağlanma verimini etkileyen en önemli parametreler ise, bağlayıcı ajanın çeşidi ve konsantrasyonu, pH ve çözücü çeşididir. Bu bakımdan, sahip oldukları organofonksiyonel grupların biyomedikal alandaki monomer/polimer yapısıyla iyi eşleşmesinden dolayı bu alandaki uygulamalarda en sık kullanılan silan çeşidi 3-(trimetoksisilil) propil metakrilat (3-metakriloyloksipropil trimetoksisilan)'dır. Siklohekzan,aseton, aseton/su, metanol/su, etanol/su gibi çözücüler MPS silanizasyonu prosesinde en çok kullanılan çözücülerdir [62].

3.4 Biyonanokompozit Hazırlama Yöntemleri

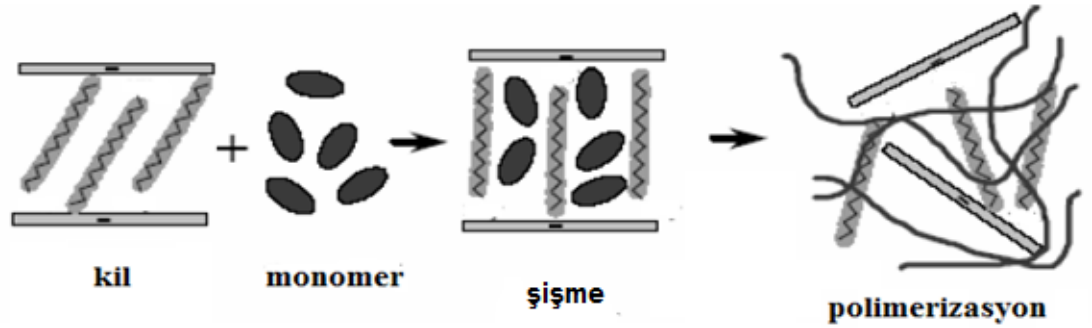
Biyonanokompozitler genellikle üç ana yöntem kullanılarak hazırlanmaktadır : (i) eş anlı (in situ) polimerizasyon, (ii) çözeltide harmanlama (solution casting), (iii) eriyik harmanlama (melt processing). Son zamanlarda elektro-eğirme (electrospinning) ve

süperkritik koşullar altında işleme (örn. süperkritik karbondioksit) yöntemleri de ilgi çekmeye başlamıştır [45].

Üretim yönteminin seçimi, kullanılan biyopolimerin ve nanomalzemenin çeşidine bağlıdır fakat verilen üç ana yöntemin arasında en sık tercih edilen eriyik harmanlama (melt processing) yöntemidir. Çünkü bu yöntem hali hazırda kurulmuş olan endüstriyel işleme metodları ile oldukça iyi uyum sağlamaktadır [45].

3.4.1 Eş-Anlı (In-situ polimerizasyon)

Bu yöntemde nanopartiküller öncelikle likit monomer veya monomer çözeltisi ile karıştırılır ve bunların kil tabakaları arasına difüzyonu sağlanır. Kil tabakaları arasındaki monomer veya monomerlerin uygun reaksiyon şartları (sıcaklık, radyasyon vs.) ve/veya kimyasallar (başlatıcı sistemleri vs.) etkisiyle Şekil 3.9'daki gibi polimerizasyonu gerçekleştirilir. Böylece elde edilen polimerin, zincir büyüme reaksiyonları sırasında kil tabaklarını zorlayarak açması sağlanarak kil tabakalarının polimer matrisi içinde dağıtılması mümkün olmaktadır [45][63].

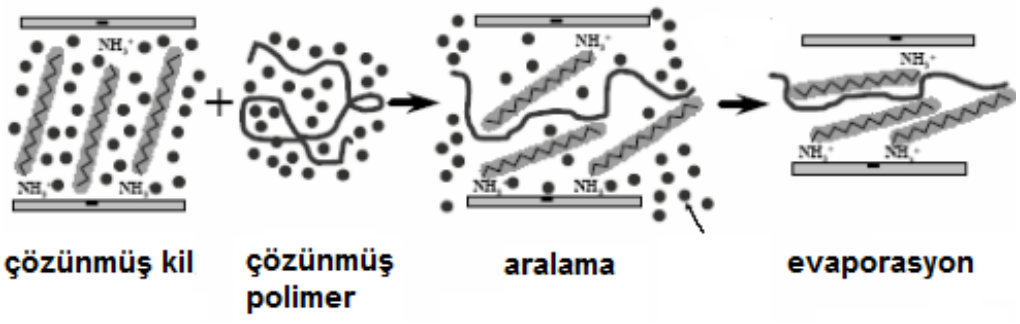


Şekil 3. 9 Eş-anlı polimerizasyon yöntemi ile nanokompozit sentezi şematik gösterimi [64]

3.4.2 Çözeltide Harmanlama (Solution Casting)

Bu yöntem, polimerin çözünebilir olduğu durumda çözücüye dayalı bir sistemdir. Polimer uygun bir çözücü içinde çözündürülmüş olup, nanopartiküller de aynı ya da farklı bir çözücüde çözülüp karıştırılır. Örneğin, kil ile hazırlanacak bir biyonanokompozitte, kilin önceden şişirilmesi için çözücü kullanılmaktadır. Şişme işlemi tamamlandığında polimer ile karıştırılır. Polimer zincirleri açılarak, kil tabakaları ile etkileşim gerçekleşir (Şekil 3.10). Bu etkileşim için gerekli itici güç, çözücü

moleküllerinin desorpsiyonu ile kazanılan entropidir. Çözelti uzaklaştırıldığı zaman tabakalanmış (intercalated) yapıda nanokompozit elde edilmiş olur [45].



Şekil 3. 10 Çözelti harmanlama metodu [64]

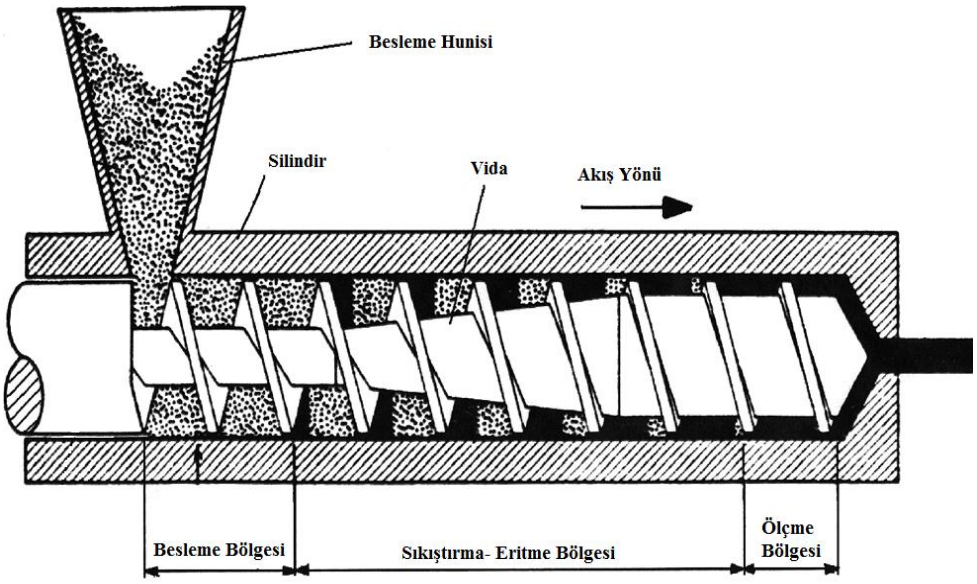
3.4.3 Eriyik Harmanlama (Melt Processing)

Eriyik harmanlama prosesinde nanopartiküller polimer ile eriyik halinde karıştırılır. Bu proses, nanopartiküllerin polimer ile karıştırılıp, karışımın polimerin yumuşama noktasının üstünde bir sıcaklığa ısıtılmasını içerir. Bu yöntem diğer kompozit hazırlama yöntemlerine göre birçok avantaj içerir. Öncelikle, organik çözücü içermediği için çevre dostu bir yöntemdir, diğer yandan endüstride kullanılmakta olan ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama gibi prosesler ile uyumludur. Eş-anlı polimerizasyon için uygun olmayan biyopolimerler için uygun bir metoddur [45].

Eriyik harmanlama metoduyla üretilen biyonanokompozitlerin yapısı, nanopartiküller ile polimer arasındaki termodinamik etkileşimlere bağlıdır. Düzgün dağılım sağlanması için, polimer ile nanopartikül yüzeyinin uyumlu olması gerekmektedir. Üç yöntemde de proses boyunca amaç, nanopartiküllerin iyi dağılımının sağlanmasıdır [45].

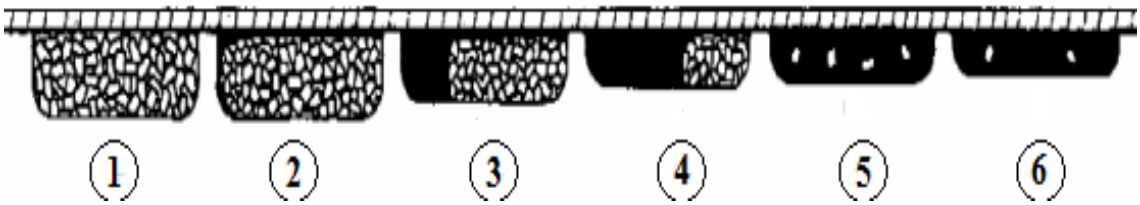
3.4.3.1 Ekstrüzyon Prosesi

Saf polimerler nadiren kendi başlarına işlenir. Çoğu zaman polimerler, sonraki işlemlerde kullanılmak üzere granül veya toz eldesi için diğer malzemeler ile mekanik karıştırma ya da eriyik halde karıştırma yolu ile birleştirilir. Bu şekilde katkılı ürünler elde edilir. Bu bileşikler maliyeti azaltmak için dolgu maddelerini, diğer polimerleri, renklendiricileri, alevlenme geciktiricileri, ışık, ısı veya diğer çevresel faktörlerden bozulmasını önlemek için stabilizatörleri ve diğer çeşitli proses yardımcılarını içerebilmektedir [65].



Şekil 3. 11 Ekstrüder şematik gösterimi [65]

Şekil 3.11'de görüldüğü gibi ekstrüzyon prosesinin gerçekleştiği ekstrüderin ilk bölümü yani besleme bölümünde polimer granülleri bir araya gelerek vida kanalında vidanın dönme hareketi vasıtasıyla sıkıştırılır ve malzemeden katı bir yatak oluşturulur. Ekstrüderin diğer bölümü olan erime bölgesinin başında, ısıtıcı sayesinde eriyik halde polimerden meydana gelen ince bir film oluşur. Eriyik burada yoğun bir kesmeye tabi tutulur. Daha sonra kısa mesafe içerisinde ısının etkisiyle katı yatak erimeye başlar. Şekil 3.12 bu prosesi temsil etmektedir. Ekstrüderin son kısmı olan ölçme –dozajlama bölgesinde, eriyik akışı vida kanalı içinde stabilize edilir. Son olarak malzeme ekstrüderden çıkar [65].

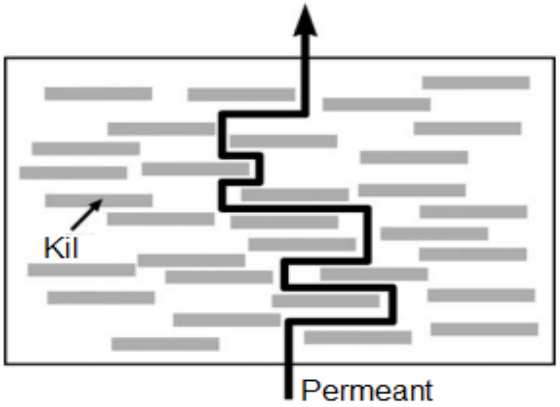


Şekil 3. 12 Vida kanalı içinde erime [65].

Vida mekanizması, kovan içerisinde yer alır ve kovanla eşmerkezli olarak dönme hareketi yapar. Vida yüzeyi oldukça pürüzsüz olmalıdır. Dolayısıyla vida üzerine üretilmesi istenen malzemenin karakteristiklerini karşılayan kaplama işlemleri yapılabilir. Kovan içerisinde artan sıcaklık ve basıncın etkisiyle vida mekanizması çeşitli zorlamalara maruz kalır. Bunlardan en önemlileri eğilme ve burulma etkisidir. Bu yüzden; vida mekanizması dayanımı yüksek çelik malzemeden imal edilmelidir [66].

3.5 Polimer Nanokompozitlerde Gaz Difüzyonu

Polimer nanokompozitlerde nano dolgu malzemelerinin varlığı ile penetrant molekülünün izlediği difüzyon yolunun zorlaştırılması ve bu sayede nanokompozitin iyi bir bariyer özelliği göstermesi sağlanmaktadır (Şekil 3.13) [46].



Şekil 3. 13 Permeantın kil nanokompozit içerisindeki zorlanmış difüzyon yolu [46]

Oksijen geçirgenlik katsayısı (OP), malzemenin bariyer özelliğinin bir ölçüsüdür. Oksijen geçirgenlik katsayısı, birim alandan birim zamanda malzemeden geçen oksijen miktarı ile tanımlanır. Bu sebeple, düşük oksijen geçirgenlik katsayısı, malzemenin iyi bariyer özelliğine sahip olduğunu göstermektedir. Oksijen geçirgenlik hızı (OTR) da aynı şekilde bir malzemenin oksijen bariyer özelliklerini belirlemede kullanılmaktadır. OTR ile OP arasındaki ilişki denklem (3.1) ile verilmektedir [29].

$$OP = OTR \times \frac{L}{\Delta P} \tag{3.1}$$

Burada L: film kalınlığı, ΔP: numuneden geçen oksijenin kısmi basınç değişimini (p_1-p_2) ifade etmektedir.

Díez-Pascual ve Díez-Vicente'nin 2014 yılında Poli(3-hidroksibutirat)/ZnO biyonanokompozitleriyle yapmış oldukları bir çalışmada, ağırlıkça %5 oranında ZnO ilavesi ile PHB polimerin oksijen geçirgenlik özelliğinde %53 oranında iyileşme sağlanmıştır. Fakat artan ZnO ilavesiyle geçirgenlik özelliğinde bu değerden daha fazla bir düşüş elde edilememiştir. Bunun sebebi ise kompozit içerisine ZnO dağılımının optimum değere %5 konsantrasyonunda ulaşmasıdır. Daha yüksek konsantrasyonlarda homojen bir karışım sağlanamamıştır [44].

PLA/kil kompozitlerinin özellikleri optimum konsantrasyonda uygun nanokilin kullanılması ile iyileştirilebilir. PLA'nın oksijen bariyer özelliği kimyasal modifiye edilmiş kaolinit kullanılarak %50 oranında artırılmıştır.

Sanchez-Garcia ve Lagaron'ın 2010 yılında yapmış oldukları bir çalışmada poli(3-hidroksibutirat-hidroksivalerat) (PHBV) polimere mika bazlı kil ilavesinden sonra su buharı geçirgenliği ağırlıkça %1, %5 ve %10 kil içeriğinde sırasıyla %61, %76 ve %47 oranında düşüş göstermiştir. Oksijen geçirgenlik değerlerindeki düşüş ise ağırlıkça %5 kil içeriğinde %32 oranında elde edilmiştir. Kil içeriğini daha fazla artırmak oksijen geçirgenliği değerinde daha fazla düşmeye sebep olmamıştır [67].

PHBV polimere ağırlıkça %1, %3, %5 ve %10 oranında karbon nanolif ilavesi ile oksijen geçirgenlik değerinde sırasıyla %14, %5 ,% 21 ve %58 oranında düşüş elde edilmiştir, diğer yandan ağırlıkça %1, %5 ve %10 oranında karbon nanotüp ilavesi ile oksijen geçirgenlik değerinde sırasıyla %62, %10 ve %33 oranında düşüş elde edilmiştir [16].

Zenkiewicz ve arkadaşlarının 2008 yılında organomodifiye kil/PLA nanokompozitleri ile su buharı, oksijen ve karbon dioksit geçirgenlik hızları üzerine yapmış oldukları çalışmada ise ilgili geçirgenlik hızlarının nanokompozitlerde sırasıyla %43, %39 ve %82 oranında düştüğünü gözlemlemişlerdir [68].

3.5.1 Polimer Nanokompozitler için Oksijen Geçirgenlik Modelleri

3.5.1.1 Nielsen Model

Nielsen modeli, dolgu malzemesinin polimer matrise eklenmesiyle gazın alacağı dolambaçlı difüzyon yolunun geçirgenliğe etkisi temeline dayanır. Bu modelde parçacıkların geçirgen olmadığı ve gazın dolgu parçacıklarının çevresinden dolaşmak zorunda olduğu kabulu vardır. Böylelikle gaz molekülleri daha uzun ve dolambaçlı bir yol almış olmaktadır. Bu modelin diğer bir kabulu ise dolgu malzemesinin eşit büyüklükte ve polimer içerisinde kompozit yüzeyine paralel bir şekilde dağılmış olmasıdır [69].

Bu şartlar altında relatif geçirgenlik (3.2) eşitliği ile hesaplanmaktadır.

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1-\phi_f}{1+{}^{\alpha\phi_f}/_2} \tag{3.2}$$

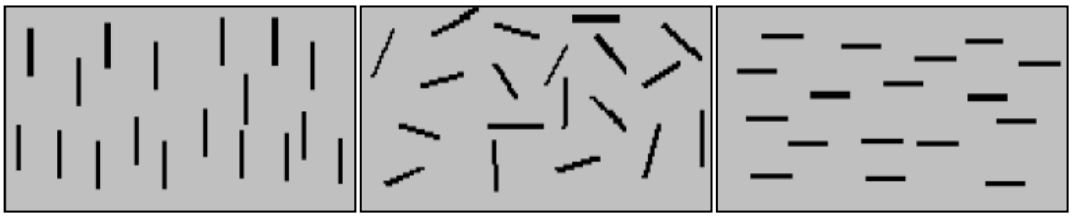
Şeklinde tanımlanır. Burada P; kompozitin geçirgenliği, P_0, saf polimerin geçirgenliği, ϕ_f; dolgu maddesinin hacim fraksiyonu, α ise, parçacığın boy-en oranıdır [69].

3.5.1.2 Bharadwaj Model

Bharadwaj Model de Nielsen Modeli gibi dolambaçlı yol ilkesini temel alır. Ana farkları ise parçacıkların yayılımı ve yönelimi konusudur. Nielsen Modelinde, parçacıkların mükemmel bir şekilde hizalanmış olduğu varsayımı yapılırken, Bharadwaj Modelinde böyle bir yaklaşım yapılmamıştır. Bharadwaj modelinde relatif geçirgenlik (3.3) eşitliği ile verilmektedir [69].

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1-\phi_f}{1+{}^{\alpha\phi_f}/_2 \times \left(\frac{2}{3}\right) \times \left(S+\frac{1}{2}\right)} \tag{3.3}$$

Burada, gaz akımına dik dağılım sergileyen parçacıklar için S faktörü 1 olarak alınır. Bu değer formülde yerine koyulunca model Nielsen Model'ine dönüşmektedir. Parçacıkların rastgele yönelimde bulundukları durumda ise S faktörü 0 olarak alınır (Şekil 3.14) [69].



S=1/2 **S=0** **S=1**

Şekil 3. 14 Parçacıkların dağılımına göre S faktörünün değerleri [69]

3.5.1.3 Cussler Modeli

Nielsen ve Bharadwaj Modellerindeki tüm varsayımlar Cussler modelinde de geçerlidir [69].Partiküllerin rastgele dizilime sahip olduğu kompozit için relatif geçirgenliği veren Cussler Modeli denklemi (3.4) eşitliği ile verilir [70].

$$R_p = \frac{P}{P_0} = \frac{1-\phi_f}{\left(1+\frac{\alpha\phi_f}{3}\right)^2} \quad (3.4)$$

Partiküllerin düzenli dizilime sahip olduğu kompozitler için relatif geçirgenliği veren Cussler Modeli denklemi ise (3.5) eşitliği ile verilir [70].

$$R_p = \frac{P}{P_0} = \frac{1-\phi_f}{\left(1+\frac{\alpha^2\phi_f^2}{4}\right)} \quad (3.5)$$

3.5.1.4 Lape Modeli

Lape ve arkadaşları, permeantın dolgu etrafında alabileceği en uzun ve en kısa yolu hesaba katarak bir geçirgenlik modeli oluşturmuşlardır. Bu sayede yönlenmiş dolgu maddelerinin sebep olduğu yol uzunluğunu 2/3 oranında azaltır. Lape Modeli (3.6) eşitliği ile verilmektedir [71].

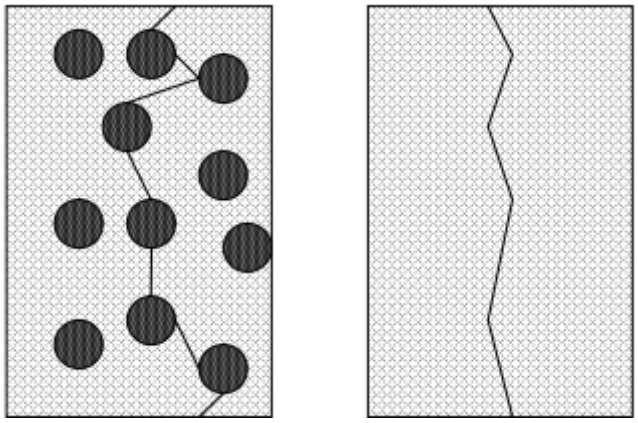
$$R_p = \frac{P}{P_0} = \frac{1-\phi_f}{\left(1+\frac{2}{3}\alpha\phi_f\right)^2} \quad (3.6)$$

3.6 Polimer Nanokompozitlerin Mekanik Özellikleri

Parçacık dolgulu polimer kompozitler daha çok genel amaçlı malzemeler olarak tanımlanabilir. Bu tip malzemeler ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama yöntemleri ile çabuk ve ucuz bir şekilde üretilmektedirler. Kırılmış cam elyaf, karbon siyahı, kireç tozları ve benzeri dolgu malzemeleri bazen kuvvet artışı, sertlik, yanmazlık ve ısı genleşmesini etkileyeceği gibi bazen de maliyet düşürücü bir etkisi olması sebebiyle kullanılır. Özellikle partikül dolgulu kompozit malzemelerde üretilen kompozitin elastiklik modülü ve çekme mukavemeti dolgu tarafından önemli ölçüde etkilenmektedir. Dolgu maddesi miktarı arttıkça kompozitin elastiklik modülü yükselmektedir. Ancak polimer kompozit yapıyı oluşturan elamanların birbiri ile olan etkileşimleri çok önemlidir. Bunun için farklı yapılardan oluşan elemanların etkileşimini

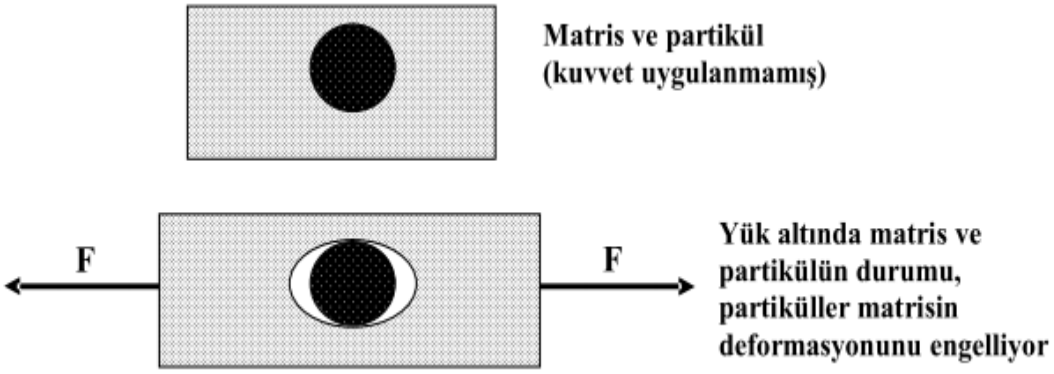
ve de mekanik özelliklerini yükseltmek için ara yüzey özelliklerini geliştiren maddelerin kullanılması zorunludur. Burada yapıyı oluşturan elemanların birbiri içindeki oranları oldukça önemlidir. Yapıyı oluşturan elemanların oranlarının yanında dolgu maddelerinin boyut ölçüleri de çok önemlidir. Mineral dolgunun boyutu küçüldükçe kompozitin özellikleri iyileşmektedir [72].

Mineral dolgunun boyutunun yanında dolgu maddesinin yüzey alanı da önemli bir faktördür. Özellikle mineral dolgulu kompozitlerde çekme mukavemetleri mineral dolgunun çapı küçüldükçe azalmaktadır. Bunda arafaz alanının etkisinin önemi büyüktür. Bu sayede matris ile dolgu arasında bağlanma artmakta ve de mukavemet yükselmektedir. Mineral dolgulu polimer kompozitlerde çatlak ilerlemesi oldukça zordur. Burada mineral dolgunun şekli önemli rol oynar. Şekil 3.15'de mineral dolgulu kompozitlerde dolgu maddesinin çatlak ilerleme üzerindeki etkisi görülmektedir [72].



Şekil 3. 15 Mineral dolgulu kompozitlerde dolgu maddesinin çatlak ilerleme üzerindeki etkisi a.) Çatlak ilerlemesi dolgu maddelerince engellenmekte, b.)Çatlak daha düzgün bir ilerleme sergilenmektedir) [72]

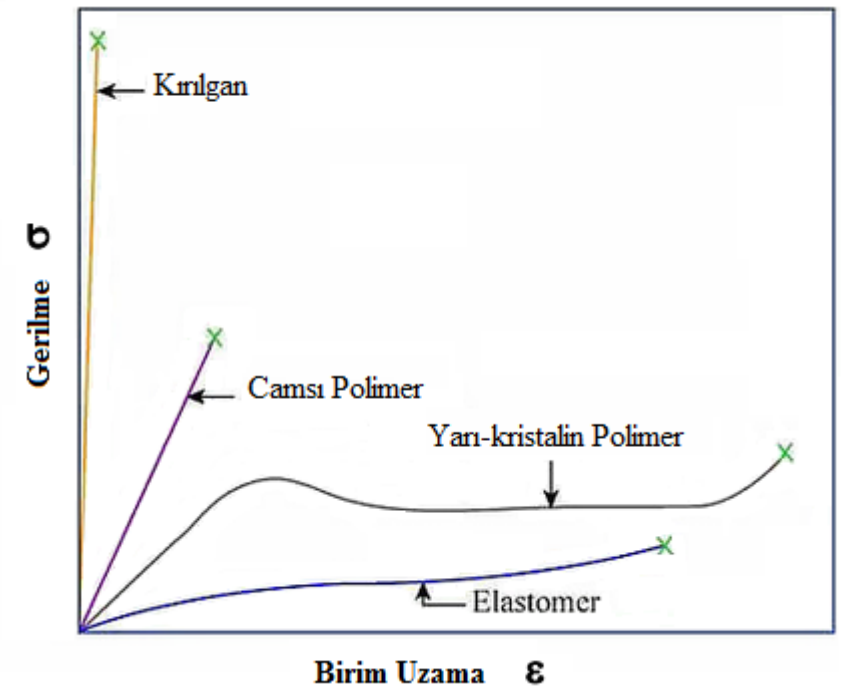
Parçacık dolgulu malzemede performansı etkileyen çok değişik unsurlar vardır. Bunların içinde, parçacık boyutları, boyut dağılımları, yüzey enerjileri (yapışma etkisi nedeniyle), matris hacmine olan oranları, dağılım şekilleri (homojen olup olmamaları) eksen oranı denilen parçacığın iki ana eksen uzunluğunun oranı, üretim sırasında eksenlerin yönlenme miktarı, birer birer ve birbiriyle bağımlı olarak kompozit özelliklerini etkiler. Şekil 3.16'da matrisin partiküller olan ilişkisi görülmektedir [72].



Şekil 3. 16 Mineral dolgulu kompozitlerde matrisin dolgu maddesi ile ilişkisi [72]

Kompozisyon dağılımı, kristalliği, mikro yapısı, karışım bileşimi ve moleküler ağırlığı kontrolü gibi işlemler polimer kompozitlerin mekanik özelliklerini değiştirmek için geliştirilen tekniklerdir. Polimerler ile çalışılacak uygulamalarda üç temel mekanik özellik göz önüne alınmalıdır: kopma uzaması, polimerdeki kırılma öncesi dayanıklılığın ölçüsüdür Young Modülü, sertliğin ölçüsüdür, çekme dayanımı, kalıcı plastik deformasyon başlamasından önceki dayanımı ölçer [18].

Bu üç temel özelliğin test edildiği çekme deneyi sonucu Kuvvet (N)-Uzama (mm) eğrileri elde edilmektedir. Malzemelerin mekanik özelliklerini belirlemede Şekil 3.17'de verildiği gibi Gerilme-Birim Uzama grafiği kullanılmaktadır.



Şekil 3. 17 Farklı polimer çeşitleri için verilen Gerilme-Uzama eğrileri[73]

Gerilme-Birim Uzama grafiğini elde edebilmek için numuneye uygulanan kuvvet değerleri (3.7) denklemi yardımıyla, numunenin ilk kesit alanına (A_0) bölünerek gerilme değerlerine dönüştürülür.

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \tag{3.7}$$

Burada, A_0: kesit alanı ve F: kuvvet (N) olarak belirtilmektedir.

Birim uzama değerleri (ε) ise (3.8) denklemi ile numunenin ilk (L_0) ve son (L_1) boyları arasındaki farkın ilk boya(L_0) bölünmesiyle bulunur. Birimi yoktur, oranı ifade eder. Böylelikle Gerilme- Birim uzama grafiği elde edilmiş olur.

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{L_0} = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \tag{3.8}$$

Gerilme-birim uzama grafiğinden çekme dayanımı veya maksimum gerilme σ_{max} (N/mm^2) değeri, kopmada uzama değerleri (ε) ve grafiğin ilk lineer kısmının eğimi alınarak bulunan Young Modülü değerleri elde edilir.

Çekme dayanımı veya maksimum gerilme σ_{max} (N/mm^2) (3.9) denklemi yardımıyla hesaplanır. Burada F_{max} numunenin yük altında dayanabildiği maksimum kuvveti belirtmektedir.

$$\sigma_{max} = \frac{F_{max}}{A_0} \tag{3.9}$$

Numunenin kopma anındaki uzunluğunun, ilk uzunluğuna oranı olan kopmada uzama değeri ise (ε) ile ifade edilir ve denklem (3.10) ile hesaplanır.

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{L_0} = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \tag{3.10}$$

Burada Δl ifadesi, L_1:numunenin son boyu, L_0: numunenin ilk boyu olmak üzere, çekme testi sonucu numunede meydana gelen boy farkını vermektedir.

PHA'lar ile yapılan ilk çalışmalar PHB üzerine yoğunlaşmıştır fakat PHB'nin yüksek kristallik özelliğinden doğan kırılganlığı, onun uygulamalarını kısıtlamıştır. Onun yerine farklı HV içeriklerine sahip daha esnek olan ve daha kolay işlenebilen PHBV

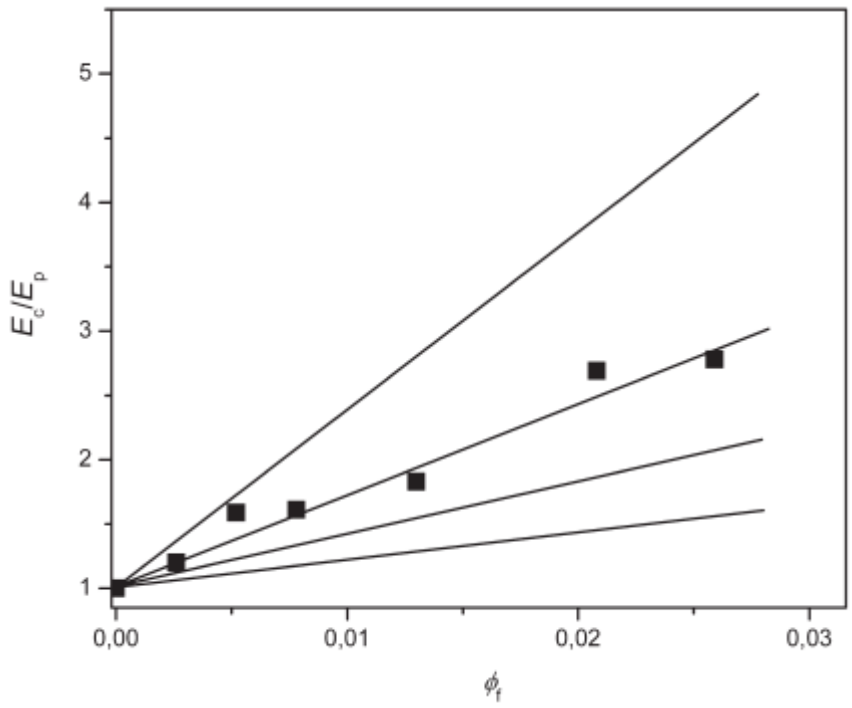
kopolimerleri kullanılmaktadır. Kristalin yapısı, termal özellikler ve mekanik özellikler HB (3-hidroksibutirat) ve HV (3-hidroksivalerat) içeriği değiştirilerek ayarlanabilmektedir. PHBV polimerin özelliklerini geliştirmek amacıyla fonksiyonel katkılar kullanılarak kompozit yapılar oluşturulmaktadır. Örneğin organik modifiye Montmorillonit-OMMT ilave edilerek PHBV polimer kompozitleri hazırlanmıştır. Ağırlıkça %3 oranında OMMT içeren kompozitte ait çekme dayanımı değerinde, PHBV polimere göre %32'lik br artış sağlanmıştır [20].

3.6.1 Nanokompozitlerin Young Modülü Tahmini için Kullanılan Modeller

3.6.1.1 Halpin-Tsai Modeli

Apatit kristalleri gerilim doğrultusuna yönelmeye eğilim gösterirler. Bu nedenle, dolgu morfolojisini hesaba katıp dolgu ve matriste düzenlemelerin yapıldığı ve her iki faza ait hacim fraksiyonunu kapsayan mikromekanik modeller aranmaktadır. Halpin-Tsai denklemleri, çubuk, tabaka vb. gibi birçok takviye geometrisindeki dolgular için, dolgu boy-en oranı (α=Uzunluk/Genişlik) açısından pratik bir çözüm olmaktadır [74].

Kompozitlerde Young Modülündeki iyileşme, dolgu maddesi miktarı ve l/d oranın bir fonksiyonu olara Halpin-Tsai (H-T) mikromekanik model ile modellenmektedir. Şekil 3.18'deki gibi $E_{c,}$ artan dolgu maddesi hacim fraksiyonu ile büyük ölçüde lineer olarak artmaktadır [75].



Şekil 3. 18 Halpin-Tsai Modeli ile Young Modulu'nun dolgu maddesi hacim fraksiyonu ile değişimi [75]

E_C; Kompozite ait Young Modülü değeri, E_M; Matris malzemesinin Young Modülü değeri, ϕ_f: dolgu maddesinin hacim fraksiyonu olmak üzere Halpin-Tsai modeli (3.11) eşitliği ile verilmektedir [76].

$$\frac{E_c}{E_m}=\frac{3}{8}\times\left(\frac{1+\xi\eta_L\phi_f}{1-\eta_L\phi_f}\right)+\frac{5}{8}\times\left(\frac{1+2\eta_T\phi_f}{1-\eta_T\phi_f}\right) \tag{3.11}$$

Burada; η_L ve η_T sabitleri sırasıyla (3.12) ve (3.13) eşitlikleriyle verilmiştir.

$$\eta_L=\frac{\left(\frac{E_f}{E_m}\right)-1}{\left(\frac{E_f}{E_m}\right)+\xi} \tag{3.12}$$

$$\eta_T=\frac{\left(\frac{E_f}{E_m}\right)-1}{\left(\frac{E_f}{E_m}\right)+2} \tag{3.13}$$

Burada $E_{F;}$ Dolgu maddesinin Young Modülü değeridir, ξ ise, şekil faktörü olup dolgu maddesinin geometrisine bağlı olarak (3.14) eşitliği ile verilmektedir [76].

$$\xi=2\left(\frac{L}{W}\right) \tag{3.14}$$

Burada, L: Dolgu maddesinin uzunluğunu (boy), W: Dolgu maddesinin enini (genişlik) ifade etmektedir.

Kompozitler ağırlıkça yüzde bileşimler kullanılarak hazırlanmış olup (3.15) numaralı eşitlik yardımıyla hacim fraksiyonuna geçiş yapılmıştır.

$$\phi_f = \frac{w_f/\rho_f}{w_f/\rho_f + (1-w_f)/\rho_m} \tag{3.15}$$

Burada, w_f, dolgu maddesinin kompozit içerisindeki ağırlık fraksiyonu, ρ_f, dolgu maddesinin yoğunluğu, ρ_m, matris malzemesinin yoğunluğunu ifade etmektedir [77].

3.6.1.2 Hui-Shia Modeli

Hui Shia modelinde ise kompozitlere ait Young Modülü değeri aşağıdaki eşitlikler ile verilmektedir [78].

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1}{1-\frac{\phi_f}{4}\left[\frac{1}{\xi}+\frac{3}{\xi+\Lambda}\right]} \tag{3.16}$$

$$\xi = \phi_f + \frac{E_m}{E_f-E_m} + 3\left(1-\phi_f\right)\left[\frac{(1-g)\alpha^2-\frac{g}{2}}{\alpha^2-1}\right] \tag{3.17}$$

$$g = 1-\frac{[\ln(2\alpha)-1]}{\alpha^2} \qquad (\alpha>1) \tag{3.18}$$

$$\Lambda = \left(1-\phi_f\right)\left[\frac{3(\alpha^2+0.25)g-2\alpha^2}{\alpha^2-1}\right] \tag{3.19}$$

Burada α, nanodolgu malzemesinin L/W (boy/en) oranıdır [78].

3.7 Polimer Nanokompozitlerin Termal Özellikleri

Polimerlerin işlenme ve birçok alanda kullanımları açısından termal özellikleri büyük önem taşımaktadır. Biyobozunma sonucu uçucu ürünlerin oluşmasının, sıcaklığın bir fonksiyonu olduğu gözlemlenmiştir. Isınma, inert gaz akımı ortamında oksidatif olmayan bozunma ile, oksijen ya da hava ortamında ise oksidatif bozunma ile sonuçlanmaktadır. Genellikle, polimer matrise kil ilavesi ile hazırlanan

nanokompozitler, bozunma sırasında oluşan uçucu ürünlerin kütle transferine karşı bir bariyer olarak davranarak termal kararlık özelliğini geliştirmektedir. Yine de, literatürde bu durumun istisnaları vardır [79].

Çok katmanlı karbon nanotüpler-Multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) ile hazırlanmış PHBV kompozitlerde nanopartiküllerin matrikse homojen bir şekilde dağılarak PHBV polimer üzerinde çekirdeklendirici etki yaratmaları sayesinde kompoziti termal olarak PHBV polimerden daha kararlı hale getirmiştir [20].

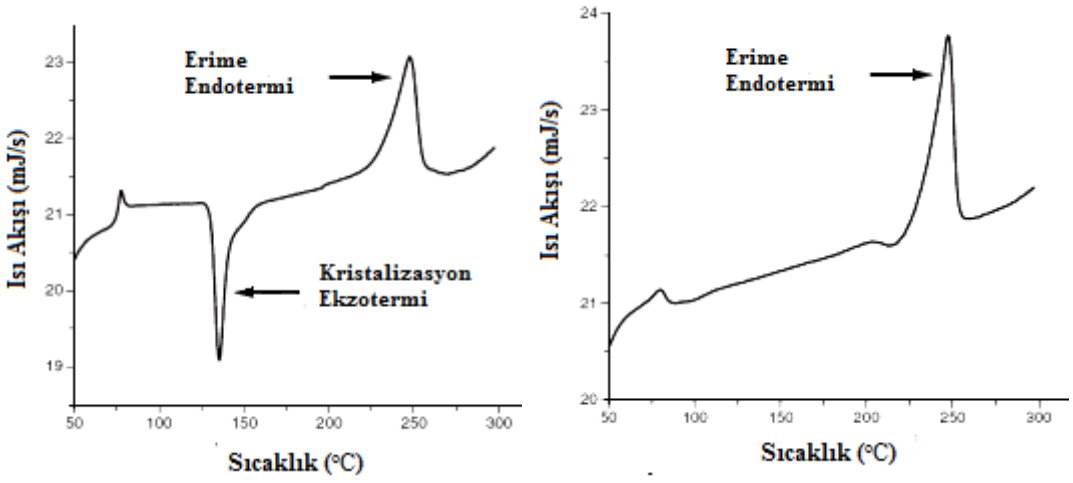
Termal özelliklerden biri olan kristalinite kavramı da yarı-kristal polimerler için oldukça önemlidir. Proses şartlarına bağlı olarak yarı-kristalin polimerler erime çevriminde kristalizasyon piki gösterebilirler (Şekil 3.19(a)). Bu durumda kristalinite derecesi olan X_c, (3.20) eşitliği ile ifade edilir. [80]

$$\chi_C(\%) = \left(\frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_{\%100}}\right) 100 \qquad (3.20)$$

Burada, ΔH_f; erime entalpisi (J /g), ΔH_c; kristalizasyon entalpisi (J /g), $\Delta H_{\%100}$ tamamen kristal polimerin erime entalpisi (J /g) olarak ifade edilmiştir [80].

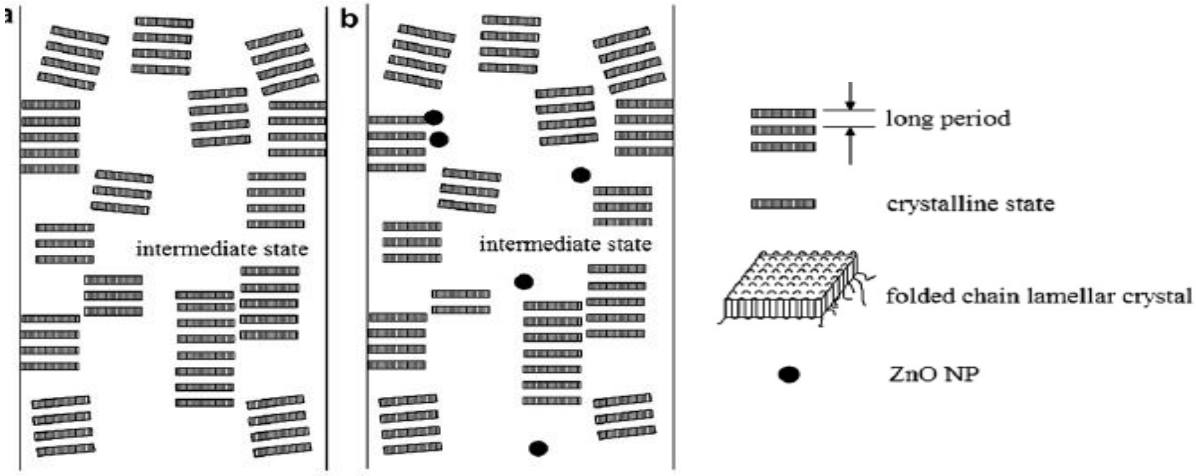
Şekil 3.19 (b)'deki gibi ısıtma çevriminde kristalizasyon piki yer almadığı zaman ise kristalinite derecesi erime piki üzerinden (3.21) eşitliği yardımıyla hesaplanmaktadır.

$$\chi_C(\%) = \left(\frac{\Delta H_f}{\Delta H_{\%100}}\right) 100 \qquad (3.21)$$



Şekil 3. 19 Yarı-kristalin polimerlerde termal geçişler (a)ısıtma çevriminde kristalizyon piki yer alması (b)ısıtma çevriminde kristalizyon piki yer almaması [80]

ZnO partikülleri PHBV molekül zincirlerinin düzgün dizilimini bozmakta ve PHBV'nin kristalinitesini azaltmaktadır. Makromoleküler zincirlerin hareket yeteneği saf polimere göre daha azalmakta ve ZnO nanopartiküllerinin ilavesiyle bu durum artmaktadır (Şekil 3.20), [20].



Şekil 3. 20 a)Saf polimer, b)ZnO/PHBV kompozit [20].

BÖLÜM 4

DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu bölümde biyobozunur polimer hidroksiapatit nanokompozit malzemelerin hazırlanması sırasında kullanılan malzeme ve cihazlar hakkında bilgi verilmiş, deney sistemleri tanıtılmış ve elde edilen numunelerin karakterizasyonu için yapılan çalışmalar anlatılmıştır.

4.1 Kullanılan Malzemeler

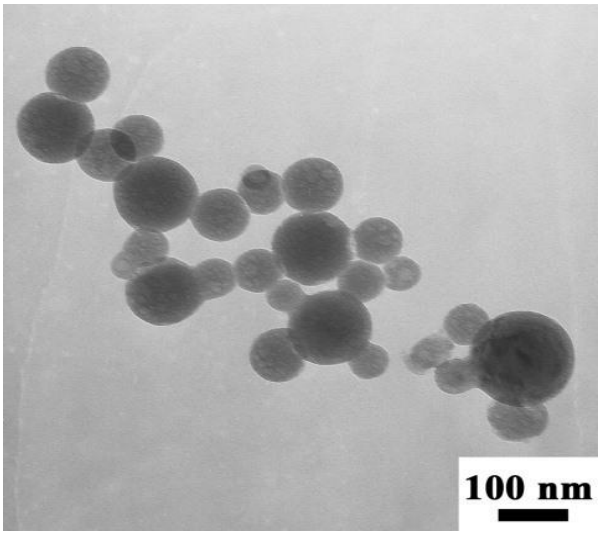
Tez çalışmasının yürütülmesi için Ad Majoris firmasından temin edilen biyobozunur PHBV (polihidroksibütirat-ko-hidroksivalerat) polimeri kullanılmıştır. Bu polimerin çeşitli özellikleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4. 1 Deneylerde kullanılan PHBV polimerin özellikleri

Fiziksel Özellikler	Değer	Birim	Test Metodu
Yoğunluk	1,25	g/cm^3	ISO 1183
Eriyik akış hızı (MFI) (190 ^oC/ 2.16 kg)	15-30	g/10 dk	ISO 1133
Erime Noktası	145-155	^oC	ISO 3146
Degradasyon Sıcaklığı	200	^oC	

Polimer nanokompozit hazırlamada kullanılan nano dolgu maddesi ise hidroksiapatit kristalleridir. Bu kristaller YTÜ –Kimya Mühendisliği Laboratuvarlarında üretilmiştir.

Ayrıca morfolojinin etkisini incelemek için Sigma-Aldrich firmasından ticari olarak temin edilen ağırlıkça %5 oranında silika dopantlı hidroksiapatit (sidopedHAP) nanokristalleri kullanılmıştır (693863-ALDRICH) . Molekül formülü $[Ca_5(OH)(PO_4)_3]x$, molekül ağırlığı 502,31 g/mol, erime noktası 1100 ^oC, yoğunluğu ise 2-6 g/cm^3 olup, BET analizi değeri <200 nm ve yüzey alanı 10-15m^2/g (tipik) değerindedir. SidopedHAP kristalleri için firmadan sağlanan TEM görüntüsü Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4. 1 Silika dopantlı hidroksiapatitin TEM resmi

4.2 Hidroksiapatit Nanokristallerinin Üretimi

Bu çalışmada, Hidroksiapatit $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ kristalleri üretimi için, kalsiyum klorür dihidrat ($CaCl_2.2H_2O$) (Merck), Potasyum dihidrojen fosfat (KH_2PO_4) (Merck) ve Potasyum hidroksit (KOH)(Merck) kullanılmıştır.

4.2.1 Kristalizasyon Deneylerinde Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar

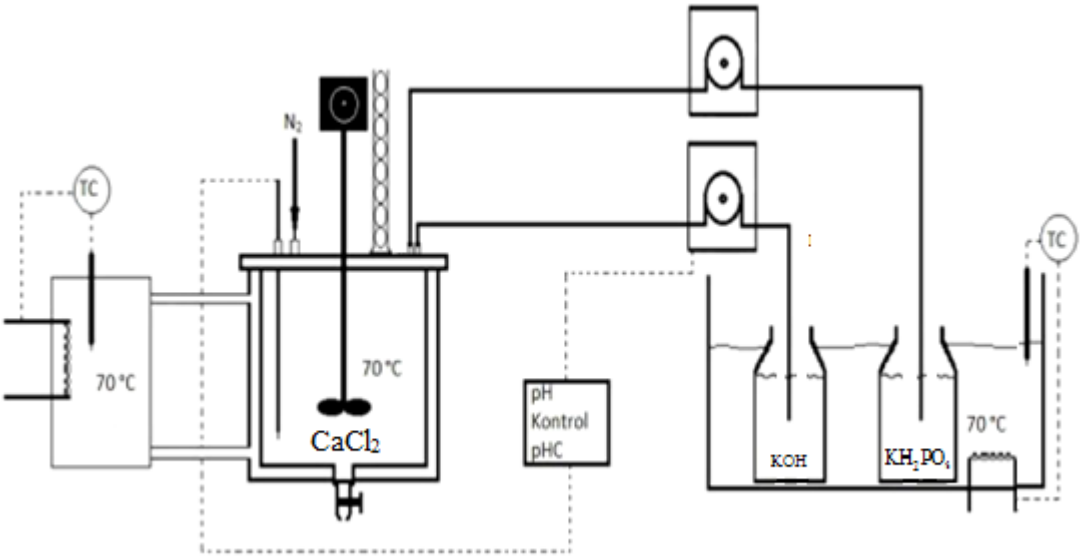
Hidroksiapatit kristalleri üretimi sırasında, distile su cihazı (TKA), manyetik karıştırıcılı ısıtıcı (Heidolph, MR Hei Standart), otomatik kontrollü sirkülasyonlu su banyosu (POLYSCIENCE 9106) kullanılmıştır. Çözeltilerin akış hızları peristaltik pompalar (Cole-Parmer Masterflex L/S) yardımıyla, pH kontrolü ise Eutech Instruments Alpha-pH800 cihazı ile sağlanmıştır. Süzme ve yıkama işlemleri için vakum pompası, kurutma işlemleri için için vakum etüvü (Binder) kullanılmıştır.

4.2.2 Kristalizasyon Deneyi

Toz halindeki hidroksiapatit ($Ca_{10}(PO4)_6(OH)_2$, HAP) kristalleri; 75 mL eşit hacimdeki 0,5 mol/l kalsiyum klorür ($CaCl_2$) ve 0,3 mol/L potasyum dihidrojen fosfat (KH_2PO_4) çözeltilerinin 1000 mL hacimli çift cidarlı cam bir reaksiyon kabında sürekli olarak manyetik karıştırıcı ile karıştırılması ile elde edilmiştir. $CaCl_2$ çözeltisi içine KH_2PO_4 çözeltisinin 1 ml/dk debisinde beslendiği reaksiyon boyunca, pH 9 - 9,5 aralığında pH kontrol ünitesi yardımıyla, 0,1 mol/L potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi beslemesi ile sabit tutulmuştur.

Şekil 4.2'de verilen deney düzeneğinde görüldüğü üzere deney süresince ortamdaki CO_2'yi uzaklaştırmak için sistemden sürekli azot gazı geçişi sağlanmıştır. Reaktör içindeki sıcaklık su banyosu yardımıyla reaksiyon boyunca 70 °C'de sabit tutulmuştur. Reaktöre beslenen çözeltiler yine su banyosu yardımıyla 70 °C'ye ısıtılmış ve bu şekilde reaktöre beslenmiştir. Karıştırma hızı, 600 dev/dk olarak ayarlanmıştır.

HAP kristalleri deney sonrasında bir gece boyunca kendi çözeltisinde bekletilmiştir. Elde edilen kristaller 0,2 µm gözenekli membran filtreden vakum yardımıyla süzülüp ana çözeltisinden uzaklaştırılmıştır. Daha sonra vakum etüvde kurutularak karakterizasyon işlemleri için desikatörde saklanmıştır.

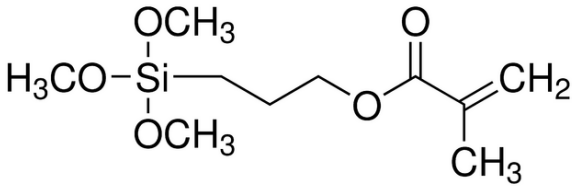


Şekil 4. 2 HAP kristallerinin elde edilmesi için kullanılan deney düzeneği

4.3 Hidroksiapatit Kristallerinin Silanizasyonu

4.3.1 Silanizasyon Deneyinde Kullanılan Malzemeler

Silan kaplama yapılacak olan hidroksiapatit kristalleri laboratuvarımızda üretilmiştir. Silan bağlayıcı ajan olarak ise Sigma Aldrich firmasından temin edilen sıvı formda 3-(trimetoksisilil)propil metakrilat ≥ %98 kullanılmıştır. Yoğunluğu 1,045 g/mL olup lineer formülü $H_2C=C(CH_3)CO_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ ve kimyasal yapısı Şekil 4.3'deki gibidir. Silanlama prosesinde etanol (C_2H_5OH) (Merck) ve pH ayarı için asetik asit (CH_3COOH) kullanılmıştır.



Şekil 4. 3 3-(trimetoksisilil)propil metakrilat silanın kimyasal yapısı

4.3.2 Silanizasyon Deneyi

Etanol-su karışımı hacimsel olarak 90:10 oranında hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımın pH değeri 5 olacak şekilde asetik asit yardımıyla ayarlanmış olup pH ölçümleri Eutech – Alpha-pH800 pHmetre ile gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, 2,5 gr. (%2.5 (ağ/hacim)) konsantrasyonundaki MPS silan, etanol-su karışımına ilave edilmiştir. Silanın hidrolizine imkan sağlamak amacıyla, çözelti yarım saat boyunca ultrasonik karıştırıcıda (Elma) karıştırılmıştır. Daha sonra %1.5 (ağ/hacim) konsantrasyonundaki nano-hidroksiapatit kristali silanlı çözeltiye eklenmiş ve yine yarım saat boyunca ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra reaksiyonların tamamlanması için çözelti 50°C'de çalkalamalı su banyosunda (GFL) 2 saat süresince bekletilmiştir. Daha sonra üstteki çözelti dekante edilerek, geri kalan karışım saat camına aktarılmış ve etüvde 110 ^{o}C'de bir gece bekletilmiştir. Fiziksel olarak bağlanan silan fazlasını almak amacıyla kuruyan karışım saat camından kazınarak behere alınmış ve etanol-su karışımıyla yıkanmıştır. Tekrar dekante edilip saat camına aktarılmış, etüvde 110 ^{o}C'de 4 saat bekletilmiş ve daha sonra 65°C'de 12 saat vakum etüvde bekletilerek tamamen

kuruması sağlanmıştır. Elde edilen silanlanmış hidroksiapatit kristallerinin (sHAP) karekterizasyonu FT-IR ile yapılmıştır.

4.4 Nanokompozit Hazırlama

Biyobozunur polimer PHBV/sHAP nanokompozitleri eriyik harmanlama metodu kullanılarak Şekil 4.4 (a)'da görülen Rondol marka çift vidalı ekstrüder (L/D: 20) yardımıyla hazırlanmıştır. Örneklerin hazırlanmasında, ekstrüder sıcaklıkları girişten kafa çıkışına doğru 90-130-150-150-150°C olarak uygulanmış ve 60 rpm vida hızında çalışılmıştır. Karıştırma işleminden önce kullanılacak polimer ve hidroksiapatit kristalleri Şekil 4.4 (b)'deki Binder marka vakumlu etüvde kurutulmuştur. Daha sonra ekstrüdere beslenmiştir.

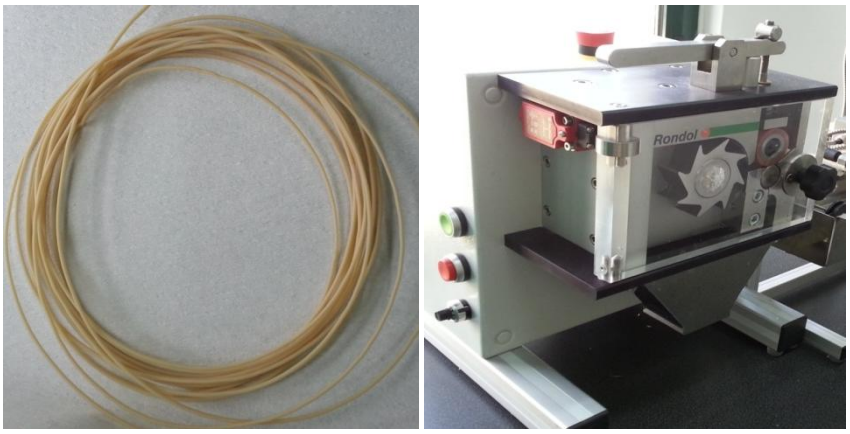


Şekil 4. 4 a)Vakum etüv b)Çift vidalı ekstrüder

Ekstrüzyon sonrası Şekil 4.5 (a)'da görüldüğü formda elde edilen filament soğutma suyundan geçirilmeden kendiliğinden soğumasına izin verilmiş daha sonra Şekil 4.5 (b)'deki kesiciye beslenmiştir. Filamentin soğutma suyundan geçirilmemesinin sebebi, hızlı soğutmanın hazırlanan nanokompozitlerin kristalizasyon davranışını etkileyecek olmasıdır. Bu durum hem mekanik hem termal sonuçlara etkili olacağı için önem taşımaktadır. Thellen ve arkadaşları da yapmış oldukları bir çalışmada ekstrüzyon sonrası düşük sıcaklığa tabi tutulmasının PHBV polimerin kristalizasyon sürecini tamamlaması için yeterli olmadığını belirtmişlerdir [81].

Numuneler yavaş soğuma koşullarında hazırlanırsa, moleküller düzgün kristalleri oluşturmak için yeterli zamanı bulabilirler. Ancak soğutma hızı artınca, kristalize olmuş olan kısım içerisinde kusurlu kristaller yer alacaktır [82].

Elde edilen filament, daha homojen bir karışımın sağlanması amacıyla tekrar kesilip ekstrüdere beslenmiş, soğutulmuş ve daha sonra tekrar kesilmiştir. Kesilen filamentler, basılmış her numunede benzer kompozit kalınlığını sağlayabilmek için 18,5 g ağırlığında olacak şekilde tartılmış ve plaka olarak basılmak üzere teflon kalıpların arasına yerleştirilmiştir.



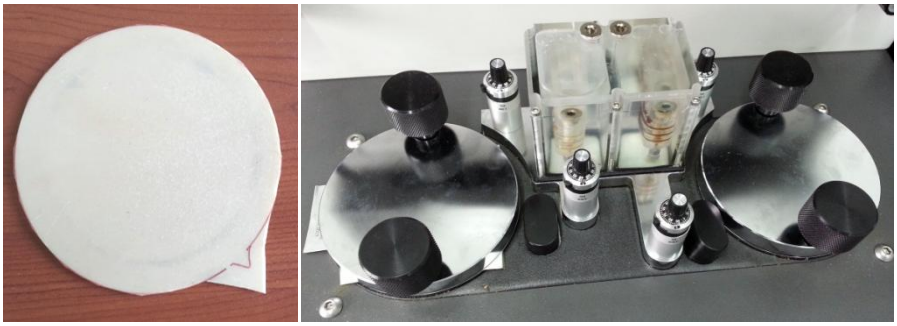
Şekil 4. 5 a)Ekstrüzyon sonrası elde edilen filament, b) Hazırlanan filamentin pelet haline getirildiği kesici

Şekil 4.7'deki pres cihazı 160 ^{o}C'ye ayarlanmış ve basılacak numune cihaza yerleştirilmiştir. Burada numuneye önce sıcak pres sonra soğuk pres uygulanmıştır. Pres makinesinde basınç artışı kademeli bir şekilde kontrollü olarak gerçekleşmektedir. Çizelge 4.2'de üç kademede artan basınç değerleri ve süreleri verilmiştir.

Çizelge 4. 2 Pres cihazı basınç ve süre değerleri

	Kademe	**Basınç (bar)**	**Süre (sn)**
Sıcak Pres	1	40	60
	2	60	30
	3	80	90
Soğuk Pres	1	120	60

Elde edilen nanokompozit malzeme oksijen geçirgenliği ölçüm cihazının test hücre ölçülerine göre çapı 100 mm olacak şekilde şablon yardımıyla yuvarlak bir biçimde kesilmiştir (Şekil 4.6).



Şekil 4. 6 Oksijen geçirgenlik cihazı hücreleri ölçüsünde kesilmiş nanokompozit numunesi

Numunenin altı farklı noktasından mikrometre yardımıyla kalınlık ölçümü yapılmış ve elde edilen sonuçların ortalaması alınmıştır. Numunelerimizde bu değer 0,76 mm olarak hesaplanmıştır. Mekanik analizler için kullanılacak numuneler ise yine aynı ekstrüzyon ve pres şartları altında hazırlanmış, ancak çekme cihazı standart numune tipi ölçülerinde kesilmiştir.



Şekil 4. 7 Mekanik pres cihazı

4.5 PHBV/sHAP Nanokompozitlerinin X-ışınları (XRD) Analizleri

Üretimi yapılan hidroksiapatit kristallerinin ve PHBV/sHAP nanokompozitlerinin karakterizasyonunda Bruker marka X-Ray diffraction cihazı (Cu K α radyasyonu, λ=1,54 nm, 36 kV, 36 mA) kullanılmıştır. Tarama 2° ile 50° (2Θ) arasında ve 25°C sıcaklıkta yapılmıştır. Analiz sonucunda piklere ait 2Θ açı değerleri (Derece), kristal düzlemleri arasındaki uzaklık d (Å), yarı maksimumda tam genişlik-FWHM (Full Width at Half Maximum), relatif şiddet (%) değerleri elde edilmiştir.

XRD analizinde küçük kristaller, geniş difraksiyon pikleri verirken, belirgin ve keskin pikler daha iyi kristallik derecesini ifade eder [83].

Dolgu malzemesinin polimer matrise dağılımının yorumu da XRD testi ile yapılır. Dolgu maddesinin düzlemleri arasındaki uzaklığı olan d boyutu Bragg denkleminden

hesaplanır. Bu değerdeki artma ve pikin düşük açılara kayması, polimer zincirinin dolgu malzemesi içine girdiğini ve interkale (intercalated) sistem oluşturduğunu gösterir. Dolgu malzemesinin, polimer içerisinde rastgele dağılımı sonucunda ise pik gözlenemez ve eksfoliye (exfoliated) sistem oluşur [84].

4.6 PHBV/sHAP Nanokompozitlerinin Fourier Transform Infrared (FT-IR) Analizi

Üretilen hidroksiapatit kristallerinin ve PHBV/sHAP nanokompozitlerin FTIR analizi için Bruker Optics Alpha marka FT-IR Spektrometresi kullanılmıştır. FTIR spektrumu 4000-400 cm^{-1}'lik bölgede alınmıştır. Numunelerin infrared (IR) spektrumundan elde edilen bantlardan faydalanılarak yapısında hangi fonksiyonel grupların bulunduğuna ve molekül içindeki bağ türlerinin neler olduğuna bakılmıştır. Cihazdan, dalga boyu değerlerine karşılık absorbans ve transmitans (geçirgenlik) değerlerinin yer aldığı spektrum elde edilir.

4.7 PHBV/sHAP Nanokompozitlerinin SEM Analizi

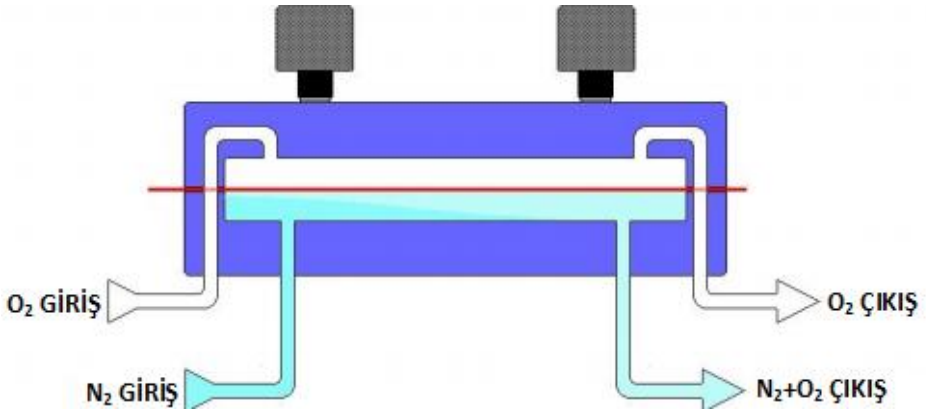
Hazırlanan polimer nanokompozitlerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Philips XL30 SEM markalı cihaz ile alınmıştır. Nanokompozitlerden numune alımı sıvı azotta kırma işlemi yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Daha sonra alınan numunelere iletkenlik kazandırmak için platin kaplama yapılıp SEM analizi başlatılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Günümüz modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip daha sonra bilgisayar monitörüne verilmektedir [85].

4.8 PHBV/sHAP Nanokompozitlerinin Oksijen Geçirgenlik Özelliklerinin Belirlenmesi

PHBV/sHAP nanokompozitlerinin oksijen geçirgenliği özelliklerinin belirlenmesinde Oksijen Geçirgenliği Analizi Cihazı (Systech 8001) kullanılmıştır. Düz bir plaka şeklinde hazırlanan numuneler cihazın difüzyon çemberlerlerine yerleştirilip kapaklar kapatılır.

Saf oksijen (%99.9) çemberin üst kısmından sisteme verilirken taşıyıcı azot gazı (%99,999) çemberin alt kısmından geçer (Şekil 4.8). Numune içerisinden difüze olup alt bölüme geçen oksijen molekülleri, taşıyıcı gaz ile sensöre iletilir. Bu sayede doğrudan oksijen geçirgenlik hızı (OTR) ölçümü yapılabilmektedir. Numuneye ait oksijen geçiş hızı değerleri cc/m^2/gün ya da cc/100in^2/gün birimlerinde verilmektedir.



Şekil 4. 8 Oksijen geçirgenliği analiz makinası çalışma prensibi [86]

PHBV/sHAP nanokompozitlerinin oksijen geçirgenlik analizlerinde kullanılan test koşulları cihaz yazılımında belirtildiği şekliyle Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4. 3 Oksijen geçirgenlik analizlerinin gerçekleştirildiği test koşulları

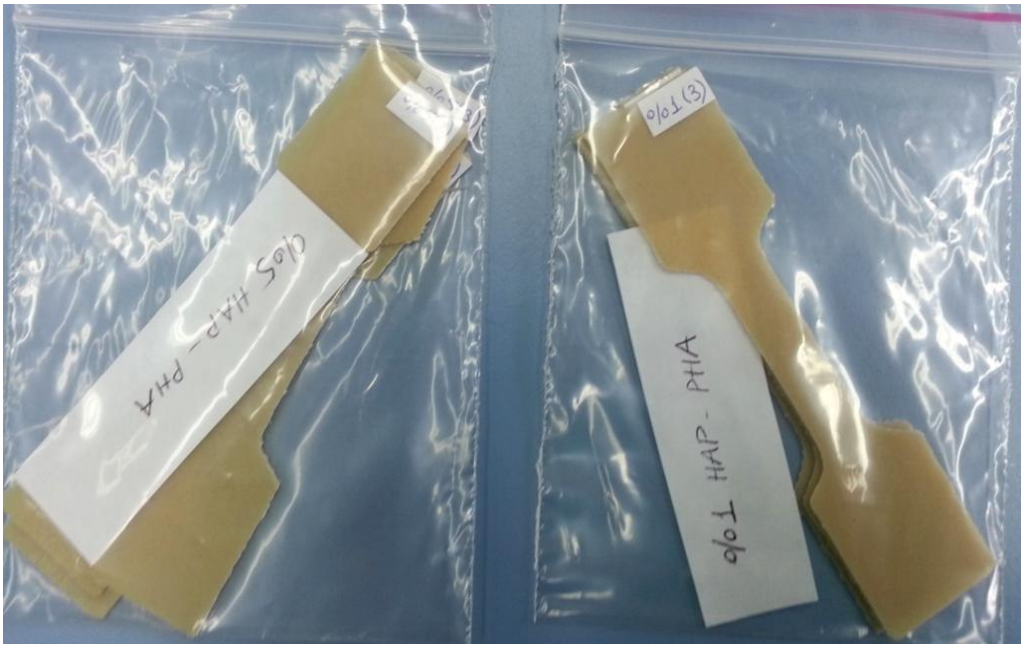
Özellik	Değeri
Bypass Time	10 dk.
Purge Level	10
Sample Rate	30 dk.
Temperature	23°C
Bottom Flow	10
Top Flow	20

4.9 PHBV/HAP Nanokompozitlerinin Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi

Hazırlanan nanokompozitlerin çekme dayanımı, Young Modülü, kopmada uzama yüzdesi gibi mekanik özelliklerini veren analizleri Devotrans DVT- GE4 Çekme Cihazı ile TS EN ISO 3376:2011 standartlarına göre gerçekleştirilmiştir.

Çekme cihazı esas olarak; birbirine göre aşağı ve yukarı hareket edebilen, deney parçasının bağlandığı iki çene ve bunlara hareket veya kuvvet veren, bu iki büyüklüğü ölçen ünitelerden oluşur. Çenelerden birisi sabit hızda hareket ettirilerek deney parçasına değişken miktarlarda çekme kuvveti uygulanır ve bu kuvvete karşılık gelen uzama kaydedilir.

Malzemenin mekanik özelliklerini ortaya çıkarmak için en yaygın kullanılan deney çekme deneyidir. Çekme testleri 10 mm/dk hız ile gerçekleştirilmiştir. Numuneler, ölçüleri standartlara uygun olarak Şekil 4.9'daki papyon şeklinde hazırlanmıştır.



Şekil 4. 9 Mekanik analiz için hazırlanan numune örnekleri

4.10 PHBV/HAP Nanokompozitlerinin Termal Özelliklerinin Belirlenmesi

Hazırlanan PHBV/sHAP nanokompozitlerin termal özelliklerini incelemek için Diferansiyel Taramalı Kalorimetri-DSC analizleri gerçekleştirilmiş olup PHBV polimer ve nanokompozitlerin nonizotermal kristalizasyon davranışları incelenmiş, erime ve kristallenme sıcaklıkları, entalpileri ve kristallik oranları belirlenmiştir.

Diferansiyel taramalı kalorimetri, numune ve referansa ısı akışı arasındaki farkı, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen termal bir yöntem olup numunenin erime sıcaklığı ve kristallenme sıcaklığı bilgisini vermektedir.

Numunelerimiz DSC analizi için 10 mg ağırlığında hazırlanmış olup analiz azot ortamında ve 10 ^{o}C/dk ısıtma-soğutma hızında gerçekleştirilmiştir. Numuneler öncelikle 0°C'den 200 ^{o}C'ye ısıtılmış, termal geçmişin silinmesi için 2 dakika bekletilmiş, daha sonra sıcaklık tekrar 0°C'ye düşürülmüş 2 dakika beklenilmiş ve tekrar 200°C'ye çıkarılmıştır. Bu şekilde üç çevrimli analiz işlemi tamamlanmıştır

BÖLÜM 5

SONUÇLAR

Üretilen ve ticari olarak temin edilen kristaller ile hazırlanan polimer nanokompozitler için kullanılmış olan kodlandırılmalar içerik açıklamaları ile birlikte Çizege 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5. 1 Kullanılan kodlandırmalar ve formül içerikleri

Numune Kodu	Formülasyonu
PHBV	Poli(3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat)
HAP	Hidroksiapatit
sHAP	Silan kaplama yapılmış hidroksiapatit
sidopedHAP	Ticari olarak temin edilen silika dopantlı hidroksiapatit
PHBV/0.5sHAP	29,85 gr. PHBV + 0.15gr. HAP
PHBV/1sHAP	29.7 gr. PHBV + 0.3 HAP
PHBV/5sHAP	28.5 gr. PHBV +1.5 HAP
PHBV/10sHAP	27 gr. PHBV+ 3 HAP
PHBV/5sidopedHAP	28.5 gr. PHBV +1.5 sidopedHAP

PHBV polimer ve hidroksiapatit kristalleri ile hazırlanan nanokompozitlerde polimer zincirleri ve hidroksiapatit kristalleri arasında gerçekleşen etkileşimi incelemek amacıyla XRD, SEM ve FT-IR yapısal analizleri yapılmıştır. Daha sonra HAP kristallerinin nanokompozitlerin oksijen geçirgenlik ve mekanik özelliklerine etkisini incelenmiştir.

5.1 XRD Karakterizasyonu

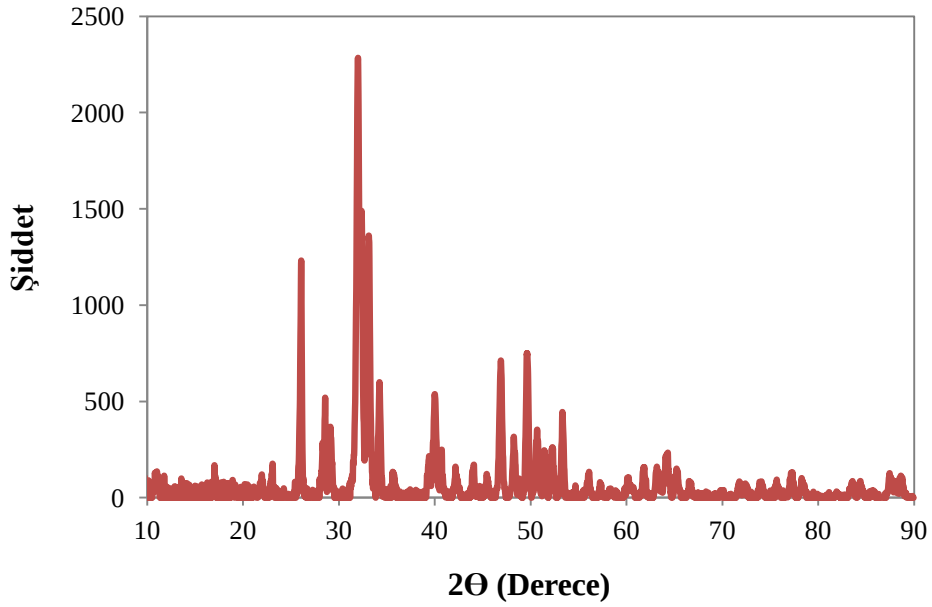
5.1.1 Hidroksiapatit Kristallerinin XRD Analizi Sonuçları

Öncelikle kristalizasyon deneylerinde üretilen kristallerin X-ışınları analizleri sonucunda hidroksiapatit ($Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$) kristalleri olduğu doğrulanmıştır. Referans HAP şablonu JCPDS 98-008-9679 kart numaralı XRD analiz referansından alınmıştır. Elde edilen hidroksiapatit kristallerinin X-ışınları difraktometre sonuçları referans ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5. 2 HAP kristallerinin X-ışını difraktometre değerleri

HAP Kristali			**JCPDS 98-008-9679**		
2θ	**d[Å]**	**Relatif Şiddet (%)**	**2θ**	**d[Å]**	**Relatif Şiddet (%)**
26,0976	3,41454	52,73	25,925	3,43400	34,9
32,0094	2,79613	100	31,85	2,80746	100
32,4096	2,76251	63,49	32,99	2,71297	59,8
34,2520	2,61801	26,22	34,136	2,62445	20,7
40,0361	0,2047	23,25	39,905	2,25733	22,5
46,9591	1,93338	28,86	46,813	1,93908	31,8
48,2661	1,88403	13,76	48,205	1,88628	12,8
49,6249	1,83558	32,90	49,597	1,83656	34,2
50,7255	1,79830	13,63	50,620	1,80179	18,5
52,2636	1,74894	11,30	52,241	1,74963	11,6
53,3445	1,71602	19,44	53,312	1,71700	15,5

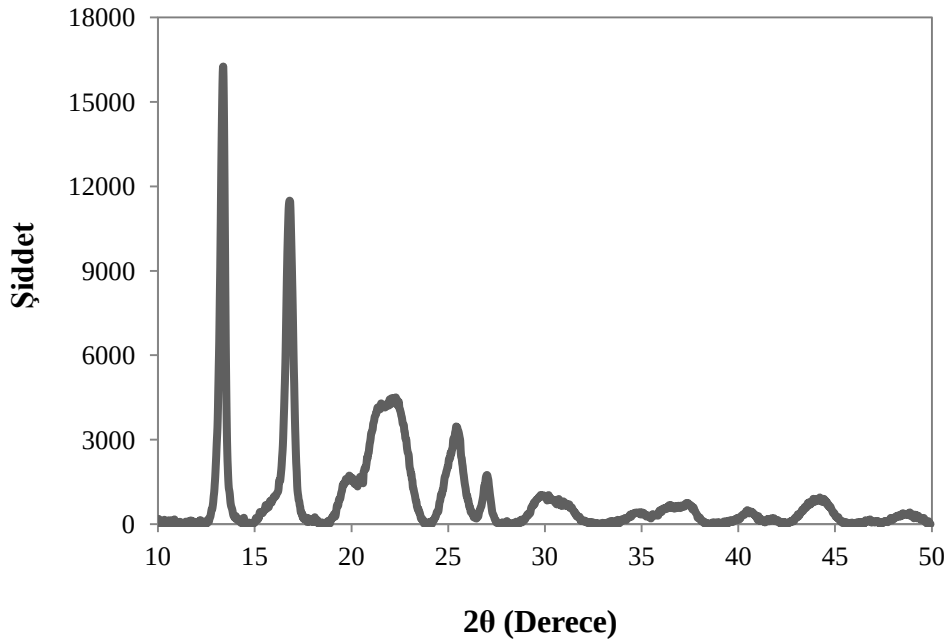
Şekil 5.1'de görülen keskin kırınım piklerinden anlaşıldığı üzere laboratuvarımızda üretimi gerçekleştirilen hidroksiapatit nanopartikülleri oldukça iyi kristalleşmiştir.



Şekil 5. 1. Hidroksiapatit kristalleri XRD diyagramı

5.1.2 PHBV Polimer ve PHBV/sHAP Nanokompozitleri XRD Analiz Sonuçları

PHBV polimerin X-ışınları analizi sonucunda ise Şekil 5.2'deki diyagram elde edilmiştir.



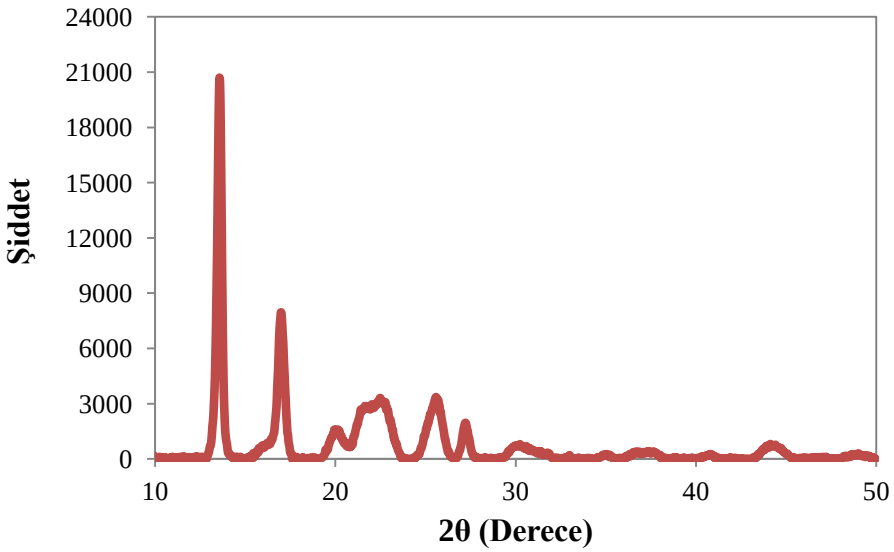
Şekil 5. 2 PHBV polimerin XRD diyagramı

PHBV polimerin X-ışınları difraktometre sonuçları Çizelge 5.3'de verilmektedir. Çizelgeden de görüldüğü üzere PHBV polimere ait en şiddi pikler, %100 relatif şiddet ile 13,3961 ve %72,26 relatif şiddet ile 16,8211 derecelerinde görülmektedir.

Çizelge 5. 3 PHBV polimerin X-ışınları difraktometre değerleri

2θ	**d[Å]**	**Relatif Şiddet (%)**
13,3961	6,60970	100,00
16,8211	5,27081	72,26
19,6136	4,52624	8,90
19,9706	4,44611	10,04
22,3819	3,97227	27,09
21,2946	4,17257	24,84
25,5966	3,48022	19,45
22,8863	3,88586	17,03
27,0084	3,30142	10,96
29,7858	2,99960	6,32
31,4096	2,84814	3,51
32,5505	2,75087	0,27
33,7427	2,65636	0,74
46,7655	1,94093	0,68

PHBV/1sHAP nanokompozit numunesine uygulanan X-ışınları analizi sonucunda ise Şekil 5.3'deki diyagram elde edilmiştir.



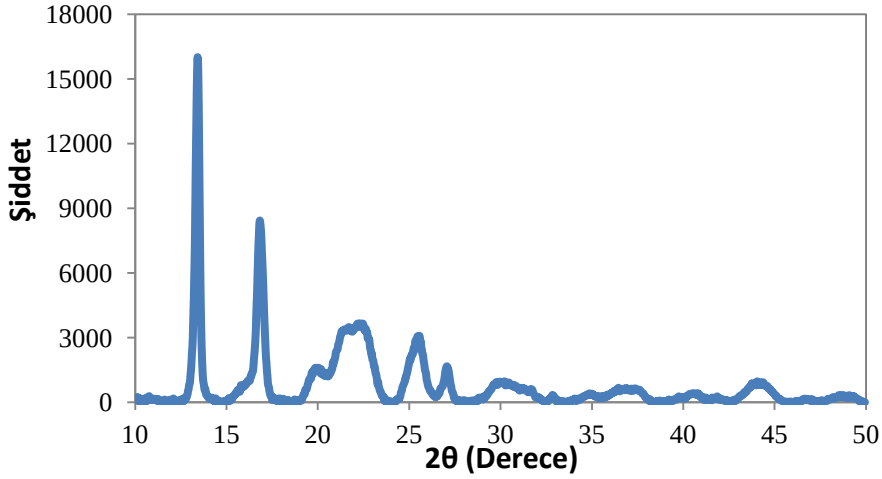
Şekil 5. 3 PHBV/1sHAP Nanokompozitinin XRD diyagramı

PHBV/1sHAP nanokompozitinin XRD sonuçları Çizelge 5.4'de verilmektedir. Görüldüğü üzere %100 relatif şiddet ile en kuvvetli pik 13,6024 derece değerinde çıkmıştır.

Çizelge 5. 4 PHBV/1sHAP nanokompoziti X-ışınları difraktometre değerleri

2θ	d[Å]	Relatif Şiddet (%)
13,6024	6,50992	100
17,0088	5,21308	38,55
21,4129	4,14980	12,67
22,4896	3,95350	15,76
22,8389	3,89381	13,39
23,1330	3,84498	8,47
24,9826	3,56435	6,34
25,6385	3,47463	15,85
27,2288	3,27520	9,48
31,8878	2,80651	1,08
33,0047	2,71405	0,97
46,6845	1,94411	0,17

PHBV/5sHAP nanokompozitinin XRD analizi sonucu Çizelge 5.5'deki difraktometre ve Şekil 5.4'deki diyagram elde edilmiştir.

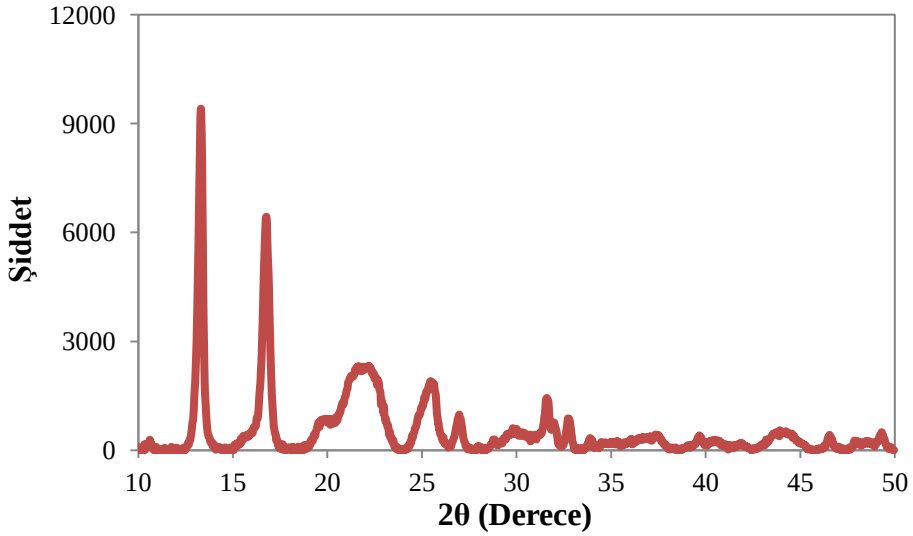


Şekil 5. 4 PHBV/5sHAP nanokompozitinin XRD diyagramı

Çizelge 5. 5 PHBV/5sHAP nanokompozitinin X-ışınları difraktometre değerleri

2θ	d[Å]	Relatif şiddet (%)
13,4545	6,58117	100,00
16,8231	5,270191	52,52
22,4329	3,96336	22,60
21,3058	4,17041	20,32
22,7511	3,90865	19,06
25,6056	3,47901	18,58
25,0440	3,55574	12,07
19,9649	4,44738	9,94
31,7244	2,82059	3,69
32,8922	2,72307	1,87
32,5181	2,75354	0,36
46,6501	1,94707	0,88
49,3857	1,84391	1,43

PHBV/10sHAP nanokompozitine uygulanan XRD analizi sonucunda Çizelge 5.6'daki difraktometre değerleri ve Şekil 5.5'deki diyagram elde edilmiştir.



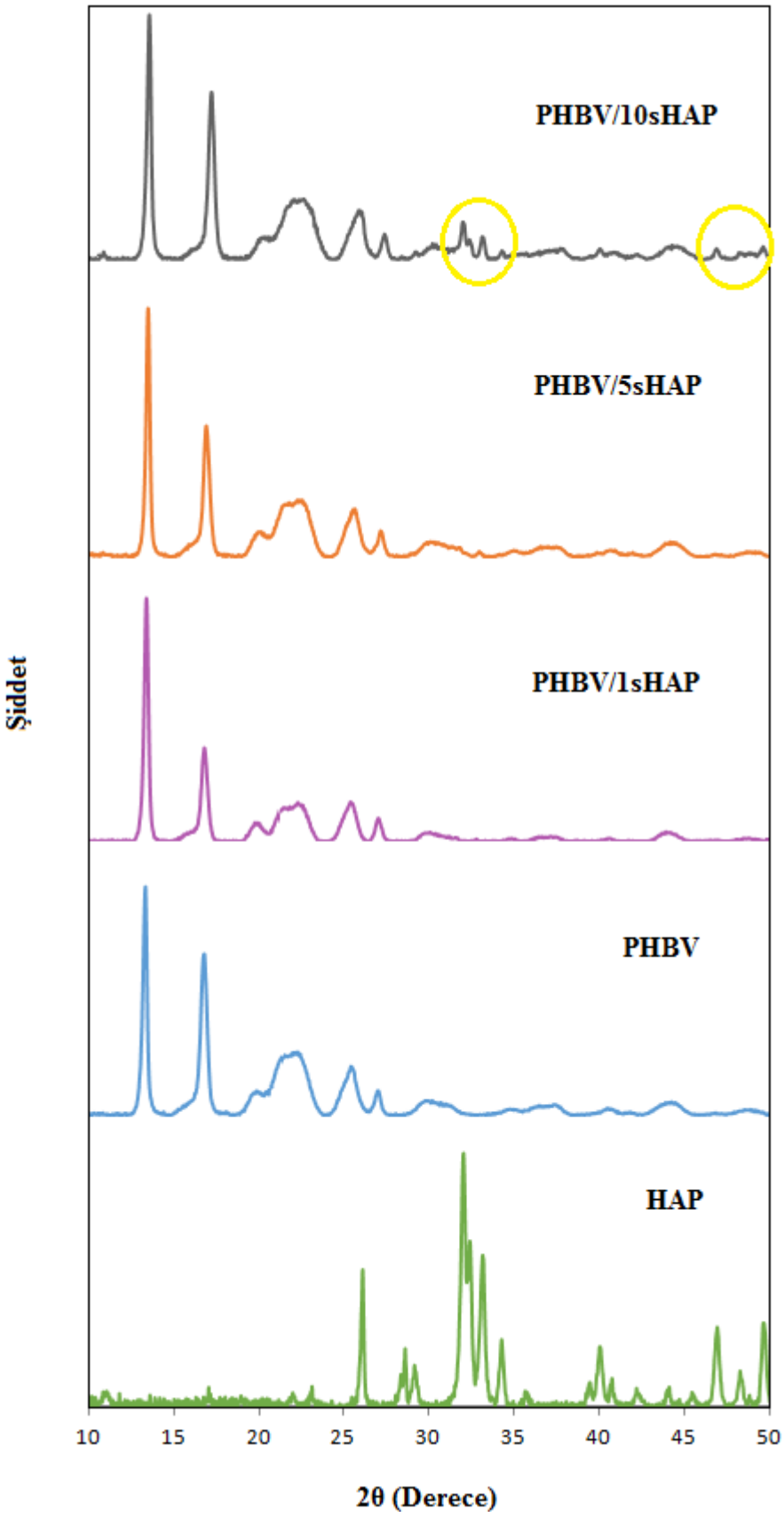
Şekil 5. 5 PHBV/10sHAP nanokompozitinin XRD diyagramı

Çizelge 5. 6 PHBV/10sHAP nanokompozitinin X-ışınları difraktometre değerleri

2θ	d[Å]	Relatif şiddet (%)
13,3534	6,63073	100,00
16,7852	5,28201	70,68
16,9320	5,23654	47,78
21,1850	4,19392	21,36
22,7059	3,91632	20,55
25,7173	3,46416	17,36
27,0055	3,30178	10,12
32,8327	2,72787	8,54
32,0195	2,79527	7,81
33,8887	2,64525	3,45
39,6901	2,27095	4,31
46,5111	1,95256	3,87
49,3392	1,84554	4,71

PHBV/sHAP nanokompozitlerinin Çizelge 5.5 ve Çizelge 5.6 ile verilen XRD diyagramları incelendiğinde ağırlıkça %5 oranında sHAP içeren PHBV/5sHAP numunesinde 31, 32, 33, 46 ve 49 derece civarındaki hidroksiapatit karakteristik piklerinin şiddetleri oldukça düşük iken ağırlıkça %10 oranında sHAP içeren PHBV/10sHAP numunesinde bu derecelerdeki karakteristik HAP piklerinin şiddetinin arttığı görülmektedir (Şekil 5.6). Bu durum, ağırlıkça %5 oranında sHAP içeren nanokompozitte hidroksiapatititn polimer matris içerisine iyi dağılmış olup, %10 oranında sHAP içeren kompozitte dağılımın iyi sağlanamadığının bir göstergesidir.

Özcan'ın 2010 yılında biyonanoimplantların uyumluluğu konusunda yapmış olduğu bir çalışmada farklı hidroksiapatit konsantrasyonlarında üretilen PMMA/HAP kompozitlerinin XRD desenleri incelenmiş ve ilave edilen HAP miktarının fazla olduğu kompozitlerin desenlerinde hidroksiapatit kristallerine ait karakteristik piklerin yer aldığı görülmüştür. Bu durum, HAP'ın polimer matrisi içerisinde iyi bir şekilde disperse olmadığı ve aglomeratlar oluşturduğu yönünde yorumlanmıştır [87].



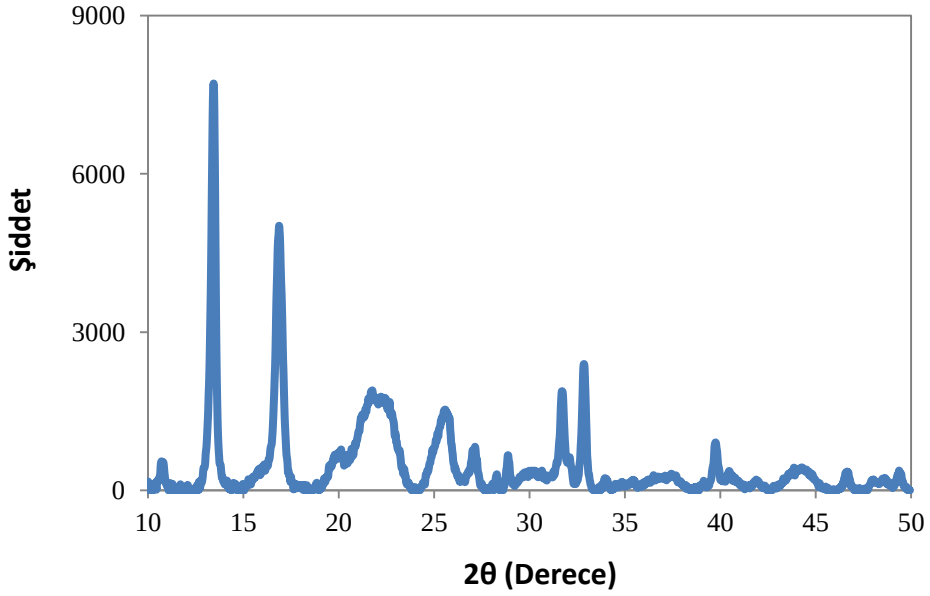
Şekil 5. 6 HAP nanokristalleri ve PHBV/sHAP nanokompozitlerinin XRD diyagramları

Ağırlıkça %10 oranında ve silan kaplama işlemi yapılmadan çalışılmış hidroksiapatit kristallerini içeren PHBV/10HAP nanokompozit numunesinin XRD sonuçları ise Çizelge 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5. 7 PHBV/10HAP numunesinin X-ışınları difraktometre değerleri

2θ	**d[Å]**	**Relatif Şiddet (%)**
13,4907	6,56358	100,00
16,9232	5,23924	64,64
19,5376	4,54367	6,31
21,7634	4,08375	25,02
22,8567	3,89083	18,44
24,8708	3,58011	7,81
25,8451	3,44732	17,83
31,7457	2,81874	24,60
32,8806	2,72400	31,39
32,1432	2,78479	8,13
32,8806	2,72400	31,39
39,7673	2,26672	11,57
46,7078	1,94480	4,47
49,4005	1,84339	4,79

PHBV/10HAP numunesinin X-ışınları difraktometre diyagramı ise Şekil 5.7'deki gibidir.

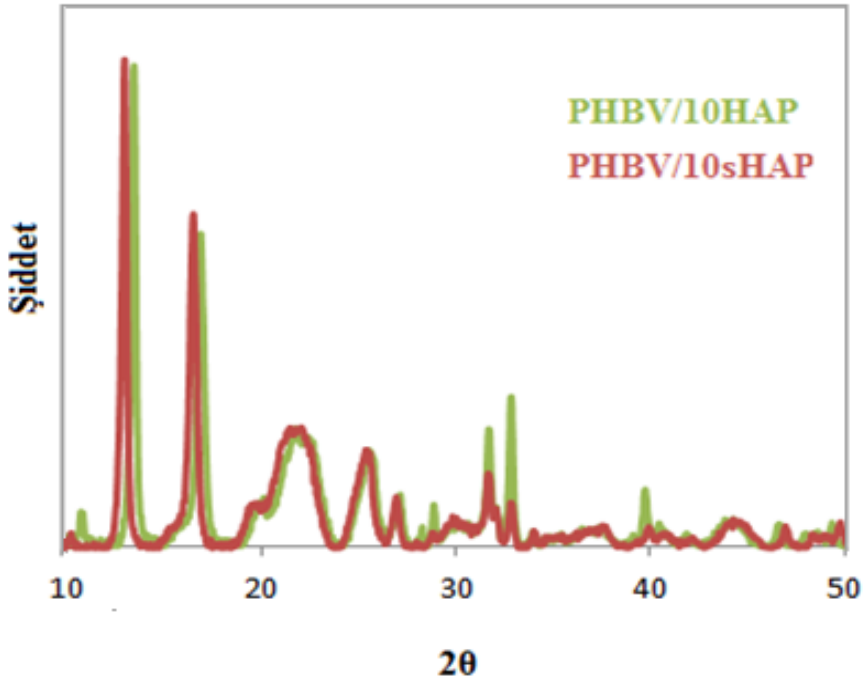


Şekil 5. 7 PHBV/10HAP numunelerinin X-ışınları difraktometre diagramı

Şekil 5.8'e bakıldığında ise, 2θ açısı 31, 32, 33, 39 ve 40 derece civarında olan HAP pikleri PHBV/10HAP kompozitinde, PHBV/10sHAP kompozitine göre daha keskin bir şekilde görülmektedir. Silan kaplama uygulanmış hidroksiapatit numunesindeki hidroksiapatit piklerinin şiddetinde azalma görülmektedir. Bu sonuç ile silan kaplama yapılmış hidroksiapatit kristallerinin polimer matrise dağılımının daha iyi sağlandığı görülmektedir.

Cisneros ve arkadaşlarının HAP silanlanması prosesi ile ilgili yapmış oldukları bir çalışmada MPS silan ve HAP partikülleri arasındaki etkileşim ile silicon-doped HAP oluşumu gözlemlemişlerdir. Bu oluşum ile kalsiyum atomlarının yerini silikon atomlarının almasıyla Ca/P oranında azalma olduğunu belirtmişlerdir [62].

Cretois vd.'nin 2014 yılında PHBV/kil nanokompozitleri ile yapmış oldukları bir çalışmada sırasıyla %2.5, %5, %7.5 ve %10 şeklinde artan C30B nano kil içeriği ile pik şiddetinin de arttığı XRD diyagramlarında görülmüş ve bunun artan kil kristali topaklanmasının bir göstergesi olduğu açıklanmıştır. Yüksek miktarlı nanokil içeriğinin yüksek oranda aglomerasyon oluşturduğu ve bu nedenle iyi dağılımın sağlanamadığını ileri sürmüşlerdir [88].



Şekil 5. 8 PHBV/10sHAP nanokompozitlerin XRD sonuçlarına silan kaplamanın etkisi

Yine aynı şekilde Wang vd.'nin PHBV/OMMT kompozitleri ile yapmış oldukları bir çalışmada ağırlıkça %1, %3 ve %7 oranında OMMT içeren kompozitlerde iyi dağılım sağlanırken ağırlıkça %10 OMMT içeren kompozitte dağılım iyi sağlanamamış olup sebebi yüksek miktarda dolgunun aglomerasyona yol açması olarak verilmiştir [89].

XRD sonuçlarından elde edilen ve d ya da d_{001} ile ifade edilen kristalin düzlemler arasındaki mesafe değeri, polimer matris içerisine HAP dağılımı hakkında bilgi vermektedir. Polimer zinciri veya zincirleri dolgu maddesinin katmanları arasına girerse bu durum tabakalar arası mesafenin artmasına sebep olur [93]. Literatürde d değerinin artışı ve 2θ açısının düşük açı değerlerine kayması, polimer zincirlerinin dolgu düzlemleri içerisine katıldığına kanıt olarak gösterilmektedir. (intercalation) [49],[88],[89].

Çizelge 5.8'de HAP kristaline ait karakteristik piklerdeki d mesafesi değişimi PHBV/1sHAP, PHBV/5sHAP ve PHBV/10sHAP numuneleri için incelenmiştir. Çizelgeden de görüldüğü üzere HAP kristallerine ait d mesafesi PHBV/5sHAP nanokompozitinde en büyük değeri vermiştir. Bu durum en iyi karışmanın PHBV/5sHAP numunesinde elde edildiğini göstermektedir.

Çizelge 5. 8 HAP kristaline ait karakteristik piklerdeki d uzunluğunun, 2θ (Derece) ve şiddet (%) değerlerinin PHBV/sHAP nanokompozitlerindeki değerleri

Numune	d (nm)	2θ (Derece)	Şiddet (%)
HAP kristali	2,79613	32,0094	100
PHBV/1sHAP	2,80651	31,8878	1,08
PHBV/5sHAP	2,82059	31,72	3,69
PHBV/10sHAP	2,79527	32,0195	7,81
Numune	**d (nm)**	**2θ (Derece)**	**Şiddet (%)**
HAP kristali	3,41454	26,0976	52,73
PHBV/1sHAP	3,47463	25,6385	15,85
PHBV/5sHAP	3,47901	25,6056	18,58
PHBV/10sHAP	3,46416	25,7173	17,36
Numune	**d (nm)**	**2θ (Derece)**	**Şiddet (%)**
HAP kristali	1,83558	49,6249	32,90
PHBV/1sHAP	1,85528	49,0630	1,14
PHBV/5sHAP	1,87149	48,6532	1,74
PHBV/10sHAP	1,84554	49,3392	4,71
Numune	**d (nm)**	**2θ (Derece)**	**Şiddet (%)**
HAP kristali	1,93338	46,9591	28,86
PHBV/1sHAP	1,94411	46,6845	0,17
PHBV/5sHAP	1,94707	46,6501	0,88
PHBV/10sHAP	1,93263	47,0196	0,84

Çizelge 5. 9 HAP kristaline ait karakteristik piklerdeki d uzunluğunun, 2θ (Derece) ve şiddet (%) değerlerinin PHBV/sHAP nanokompozitlerindeki değerleri (devam)

Numune	d (nm)	2θ (Derece)	Şiddet (%)
HAP kristali	2,28442	39,4464	9,49
PHBV/1sHAP	2,29071	39,2997	0,20
PHBV/5sHAP	2,29953	39,1765	0,36
PHBV/10sHAP	2,27095	39,6901	4,31

Cretois vd.'nin PHBV/kil nanokompozitleri ile yapmış oldukları çalışmada 1,8 nm d uzunluğuna sahip C30B nanokilin kompozit içerisindeki d uzunluğu değerleri sırasıyla %2,5, %5, %7,5 ve %10 nanokil içeriği için, 3,4, 3,7, 3,6, ve 3,6 olarak bulunmuştur [88].

Wang ve diğerlerinin PHBV/OMMT nanokompozitleri üzerine yaptıkları bir çalışmada ise 1,8 nm olan OMMT kiline ait d uzunluğunun PHBV/OMMT nanokompozitleri içerisinde 2,4 nm'ye kadar çıktığı görülmüştür. Fakat OMMT içeriği %10'a ulaşınca d uzunluk değeri 2,4 nm'den 1,9 nm'ye düşmüştür [89].

PHBV polimerinin kristalizasyonuna HAP kristallerinin etkisini incelemek için Scherrer denkliğinden faydalanılarak kristalit boyutu hesaplamaları yapılmıştır. Scherrer denkliği x-ışınının kristal bölgelerdeki yansımasıyla oluşan piklerin genişliğini esas alan bir yöntemdir. D:kristal çapı (nm), θ: Bragg açısı, k: şekil faktörü (~ 0.9), λ: X ışını dalga boyu (nm), B: pikin yarı yükseklikteki tam genişliğinin radyan cinsinden ifadesi olmak üzere Scherrer eşitliği (5.1) denklemi ile ifade edilir [90].

$$D=\frac{k\times\lambda}{B\times\cos\theta} \qquad (5.1)$$

XRD sonuçlarına göre PHBV polimerinin temel pikleri (2θ) 13,3961°, 16,8211°, 21,2946°, 22,3819°, 25,5966° ve 29,7858° değerlerinde görülmüştür. Literatürde bu açılara paralel olarak 13.6°, 17.1°, 21.7°, 22.7°, 25,6° ve 30,7° açıları verilmiştir, bunların yansıma veren düzlemleri (020), (110), (101), (111), (121) ve (002) düzlemleridir [91].

.

Çizelge 5. 10 Hidroksiapatit ilavesinin PHBV ortalama kristal boyutuna etkisi

Numune Kodu	**FWHM 020 (2θ)**	**Kristalit Boyutu D_{020} (nm)**
PHBV (13,3961°)	0,2303	34,72
PHBV/1sHAP	0,2558	31,26
PHBV/5sHAP	0,2047	39,06
PHBV/10sHAP	0,2303	34,72
Numune Kodu	**FWHM 110 (2θ)**	**Kristalit Boyutu D_{110} (nm)**
PHBV (16,8211°)	0,2814	28,53
PHBV/1sHAP	0,3582	22,39
PHBV/5sHAP	0,2814	28,53
PHBV/10sHAP	0,2558	31,38
Numune Kodu	**FWHM 101 (2θ)**	**Kristalit Boyutu D_{101} (nm)**
PHBV (21,2946°)	0,6140	13,16
PHBV/1sHAP	0,2047	39,48
PHBV/5sHAP	0,3070	26,32
PHBV/10sHAP	0,2558	31,58
Numune Kodu	**FWHM 111 (2θ)**	**Kristalit Boyutu D_{111} (nm)**
PHBV (22,3819°)	0,4093	19,76
PHBV/1sHAP	0,2558	31,67
PHBV/5sHAP	0,4605	17,58
PHBV/10sHAP	0,1535	52,76

Çizelge 5.9'da %1, %5 ve %10 oranında HAP ilavesinin PHBV'nin karakteristik piklerini veren açılardaki kristal boyutuna etkisi görülmektedir. Kristal boyutu değerleri, kompozitteki HAP içeriği ile belirli bir ilişki vermemiş, farklı davranış göstermiştir.

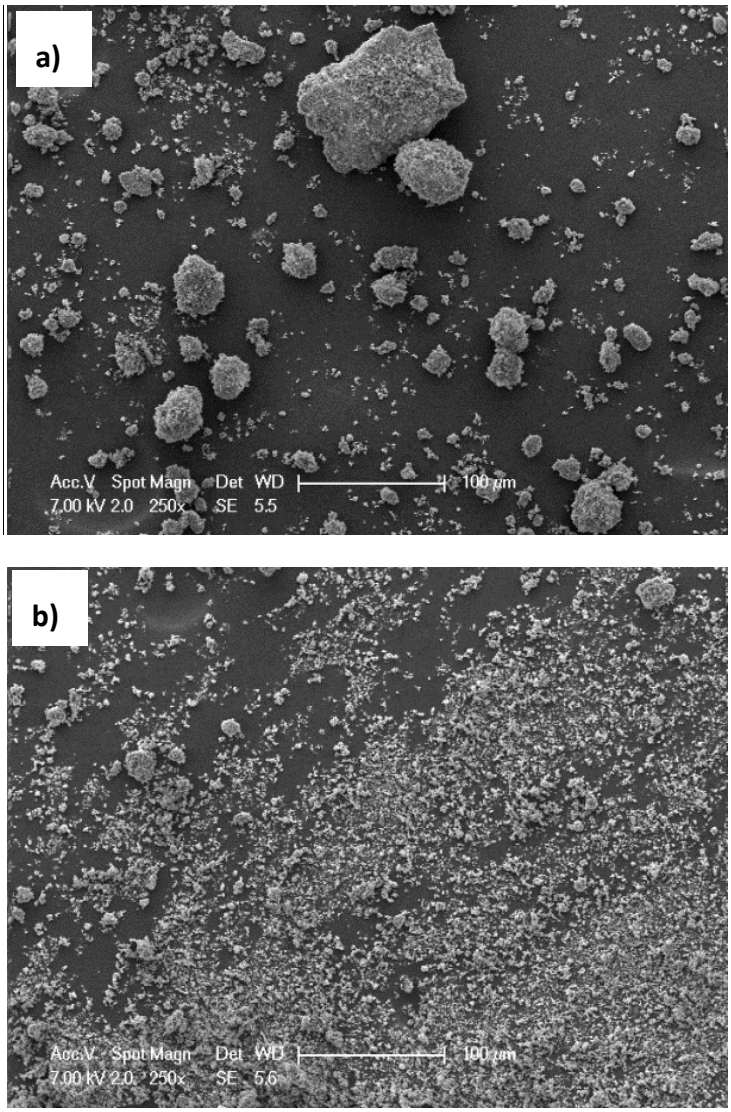
Xu ve arkadaşlarının PP–PP-g-MAH–Org-MMT nanokompozitleri ile yapmış oldukları bir çalışmada, kristal boyutu Scherrer eşitliği ile hesaplanmış olup, optimum dolgu oranı olan %20 oranında kristalit boyutunda azalma bulmuşlardır. Bu durum şu şekilde açıklanmaktadır: dolgu maddesi polimerin eriyik halinden itibaren kristalizasyon süreci boyunca heterojen çekirdeklendirici olarak davranarak, hareketi kısıtlandırılmış makromolekül segmentlerni absorblamaya ve kristalizasyonu başlatmaya eğilimlidirler [92].

Pascual ve Díez-Vicente'nin ZnO-Poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidrosivalerat) biyonanokompozitleri ile yapmış oldukları bir çalışmada ZnO partiküllerinin nukleici ajan gbi davranması ile kompozitlerin PHBV polimere göre daha dar ve yoğun pikler verdiğini, optimum dolgu oranında ise kristalit boyutunun en küçük değerde bulunduğunu, uygun miktarda nanodolgu ilavesinin kristal boyutunu küçülttüğünü bildirmişlerdir [44].

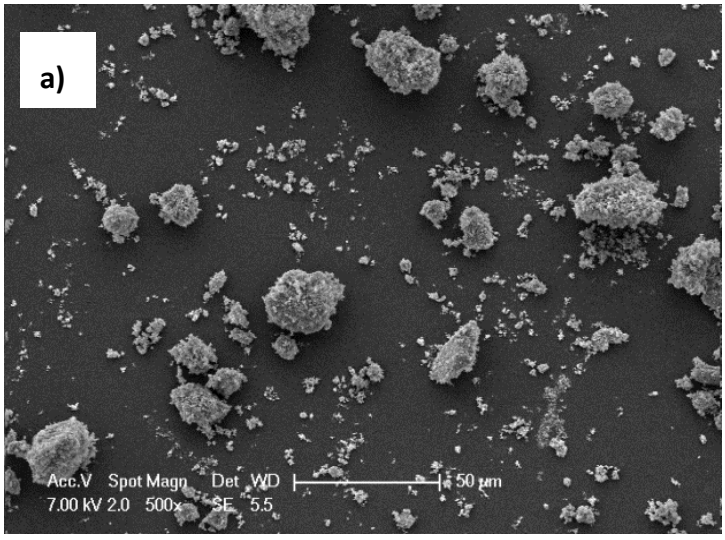
5.2 SEM Karakterizasyonu

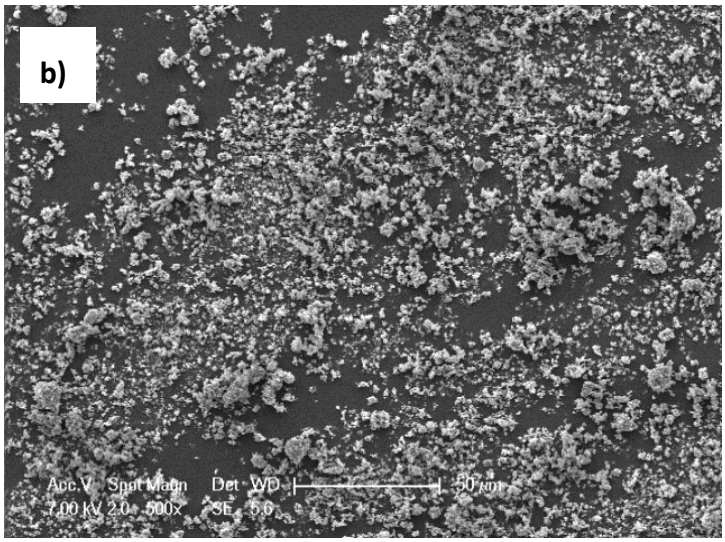
5.2.1 HAP Kristallerinin SEM Analizi Sonuçları

Kristalizasyon deneyleri sonucu laboratuvarımızda üretilmiş olan saf haldeki hidroksiapatit ve silan kaplama yapılmış hidroksiapatit tozlarının SEM analizi sonuçları 250 kat büyütme ile Şekil 5.9'da, 500 kat büyütme ile Şekil 5.10'da verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü üzere saf haldeki hidroksiapatit tozları topaklanmaya daha yatkın iken, silan kaplama uygulanmış hidroksiapatit tozları daha iyi bir dağılıma sahip olmuşlardır.

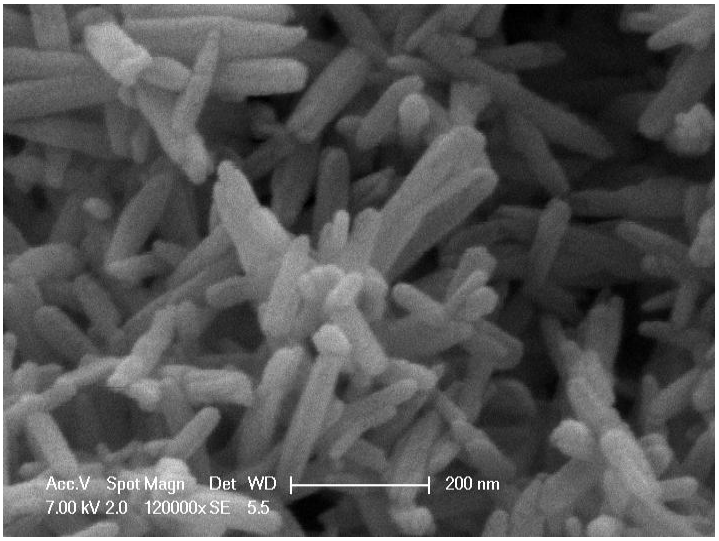


Şekil 5. 9 Hidroksiapatit kristallerinin SEM analiz sonuçları 250X büyütme a)HAP, b)silan kaplama uygulanmış HAP (sHAP)





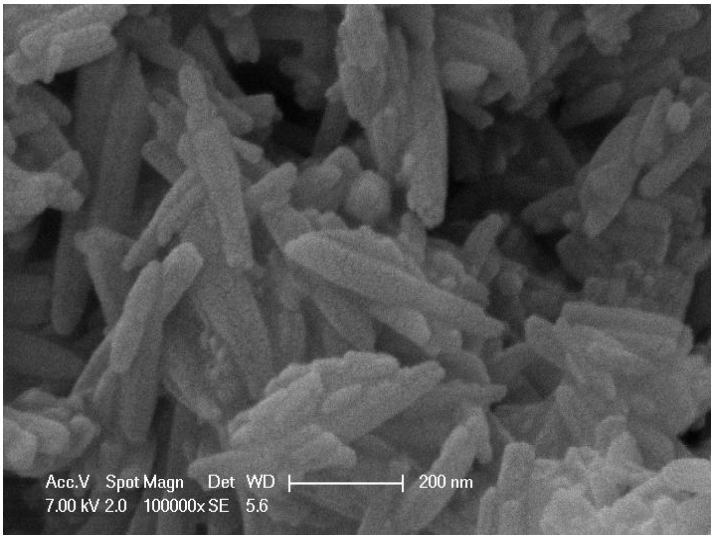
Şekil 5. 10 Hidroksiapatit kristallerinin SEM analiz sonuçları 500X büyütme a)HAP, b)silan kaplama uygulanmış HAP



Şekil 5. 11 HAP kristalleri morfolojisi

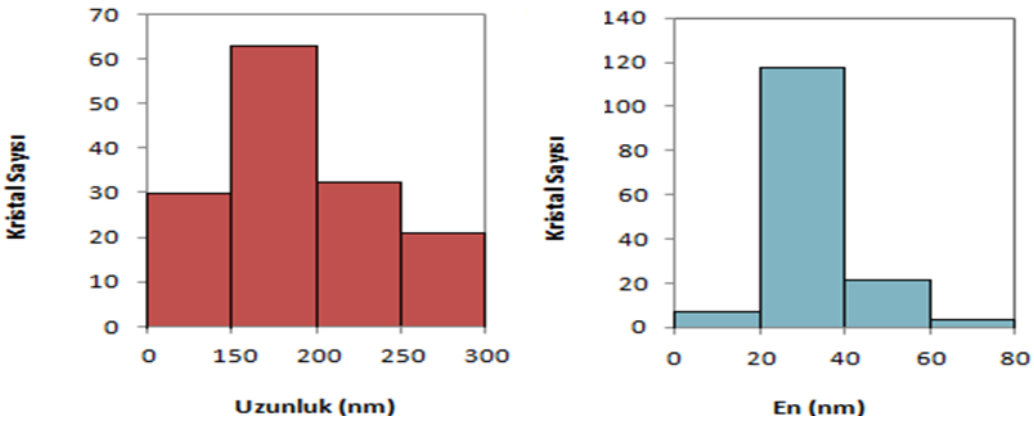
HAP kristallerinin Şekil 5.11'deki SEM fotoğrafı incelendiğinde ise elde edilen kristallerin çubuk şeklinde ve nanometre boyutunda olduğu görülmektedir. Çalışmamızda hazırlanan nanokompozitlerde kullanılmış olan silan kaplama yapılmış hidroksiapatit kristallerine ait Şekil 5.12'deki SEM fotoğrafı incelendiğinde de elde edilen kristallerin çubuk şeklinde ve nanometre boyutunda olduğu görülmektedir. Image J programı kullanılarak SEM fotoğraflarından 150 adet kristal boyut ölçümü yapılmış, elde edilen uzunluk değerlerinin ortalaması 196,30 nm, (standart sapma (STD):58,41), en değerlerinin ortalaması 32,71 nm, (standart sapma (STD:9,65) olarak

bulunmuştur. Bu durumda kristallerin boy/en oranları (α)=6 olarak bulunmuştur. EK-C'de ölçümü yapılan krstallerin en-boy değerleri verilmiştir.



Şekil 5. 12 Silan kaplama uygulanmış HAP kristalleri morfolojisi

SEM analizi sonucu silan kaplamalı HAP kristalleri için hazırlanmış olan kristal sayısına karşılık en ve boy histogramları Şekil 5.13'de verilmiştir.



Şekil 5. 13 Silan kaplamalı HAP kristalleri için yapılan boyut analiz histogramları (uzunluk (SEM) ve en (SEM))

5.2.2 PHBV/sHAP Nanokompozitlerinin SEM Analizi Sonuçları

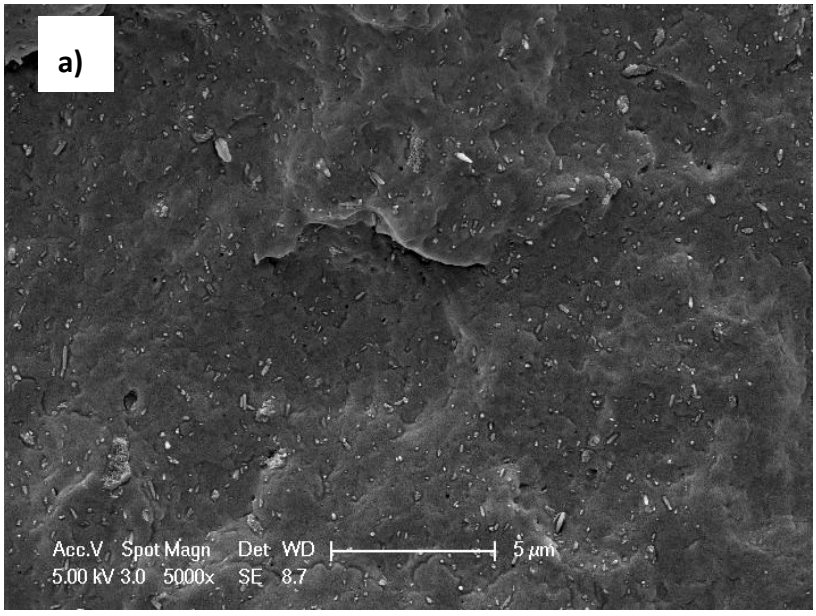
SEM görüntüleri üzerinden kompozitler içerisindeki silanlı hidroksiapatit kristallerinin boyut analizi yapıldığında Image J programı ile elde edilen uzunluk ve genişlik değerleri Ek B'de verilmiştir. Bu değerlerden boy/en oranı (α)= 3,75 olarak bulunmuştur. Ancak, kompozitlere ait SEM görüntülerinden 18 adet ölçüm alınabilmiş olup bu sayı yeterli

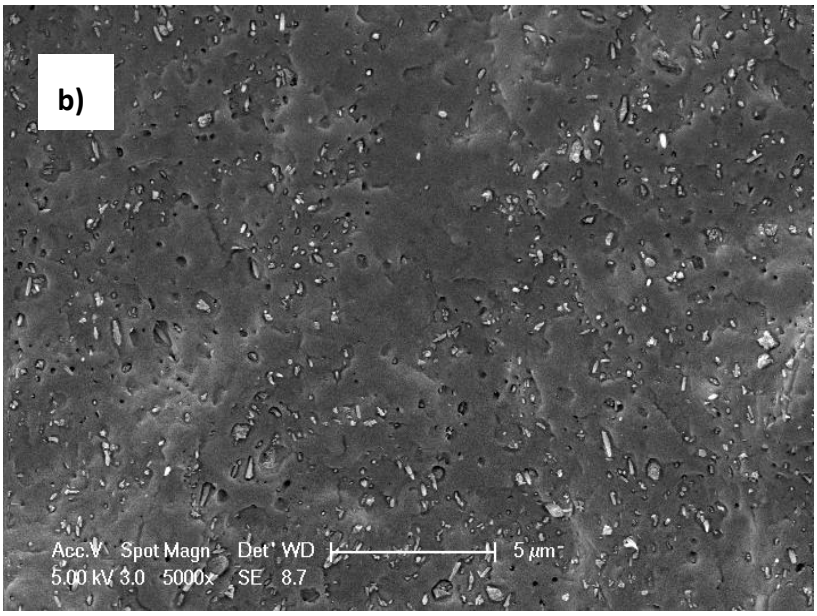
olmadığı için ilgili değer çalışmada kullanılamamıştır. Fakat, bu sonuçtan kristallerin en/boy oranı değerlerinin kompozit yapı içerisinde azaldığı görülmektedir.

Literatürde bu azalmanın sebebi; ekstrüzyon prosesinde kompozit hazırlama işlemi sırasında ekstrüderin parçacıkları kesmesi olarak yer almaktadır. Örneğin, kolay bulunması, kompozit içerisine iyi dağılımı gibi özellikleri sebebiyle MMT kilin polimer nanokompozitlerde çok sık kullanıldığını belirten Olad, nanokompozit hazırlama prosesi sırasında kil parçacıklarının kırılması sonucu boy/en oranlarında azalma olduğunu bildirmiştir [93].

Ekstrüzyon prosesi sonucunda selüloz lifin kalınlığı değişmeden boyunda meydana gelen kısalma sebebiyle kesit oranında (α, aspect ratio) düşme elde edilmektedir. Örneğin çift vidalı ekstrüderde selüloz ile polipropilen kompoziti hazırlanması sırasında lif uzunluğunun kısaldığını ve küçük en/boy oranına sahip partikül sayısı yüzdesinin arttığı belirtilmiştir. İkinci ekstrüzyon sonucunda ise bu yüzdenin daha da arttığı bildirilmiştir [94].

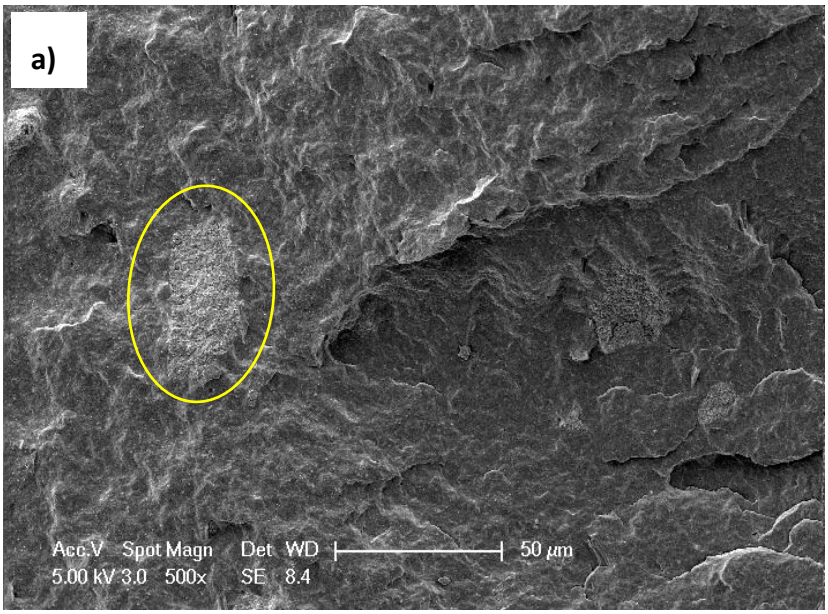
Hazırlanan nanokompozitler içerisinde analiz sonuçlarının en iyi değerleri gösterdiği PHBV/5sHAP numunesinin SEM görüntüsü Şekil 5.14'deki gibidir. Buradan da görüldüğü üzere hidroksiapatit kristalleri polimer kompozit yapı içerisine gayet iyi bir dağılım göstermiştir.

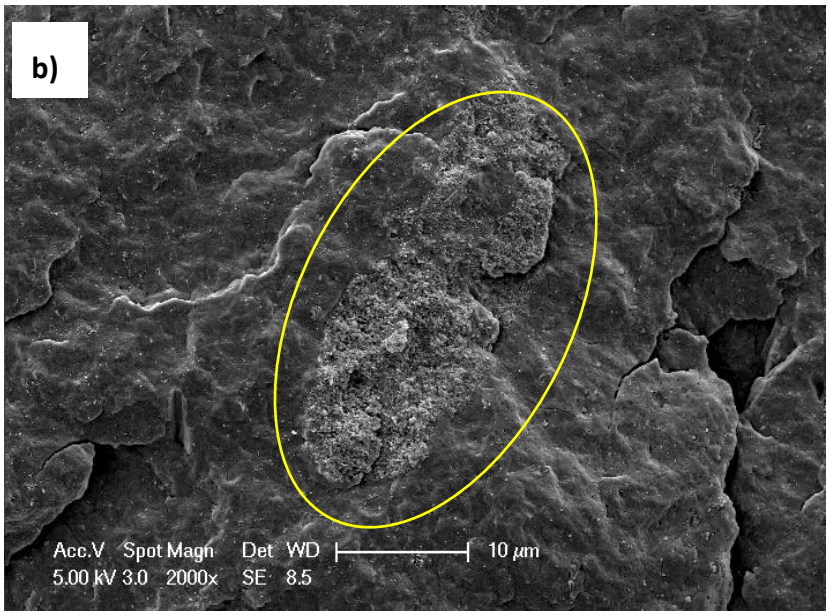




Şekil 5. 14 PHBV/5sHAP numunesi SEM görüntüleri

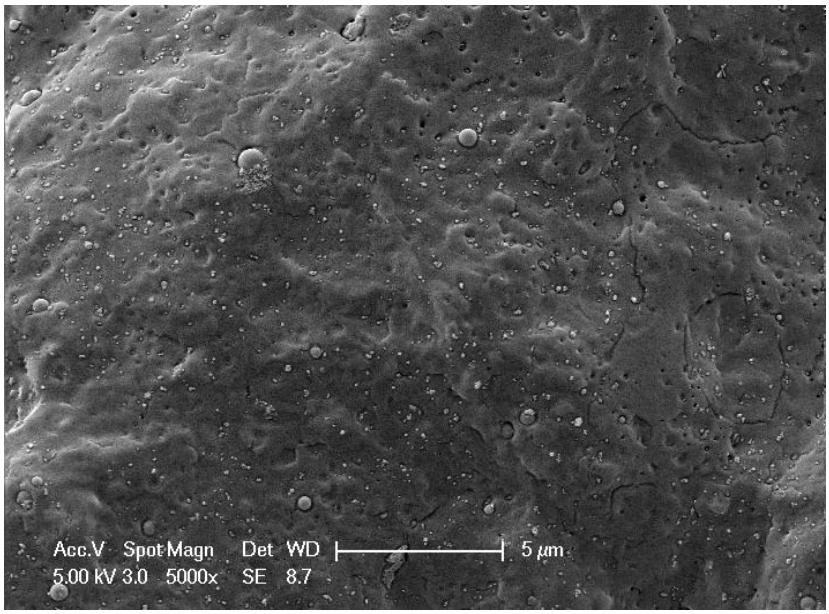
Diğer yandan, polimer kompozit yapı içerisine dağılımın iyi sağlanamadığı ağırlıkça %10 oranda hidroksiapatit kristali içeren numunenin SEM görüntüsü Şekil 5.15'de verilmiş olup yer yer topaklanmaların olduğu görülmektedir.





Şekil 5. 15 PHBV/10sHAP numunesinde gerçekleşen topaklanmanın SEM görüntüleri a) 500x büyütme oranında b) 2000x büyütme oranında

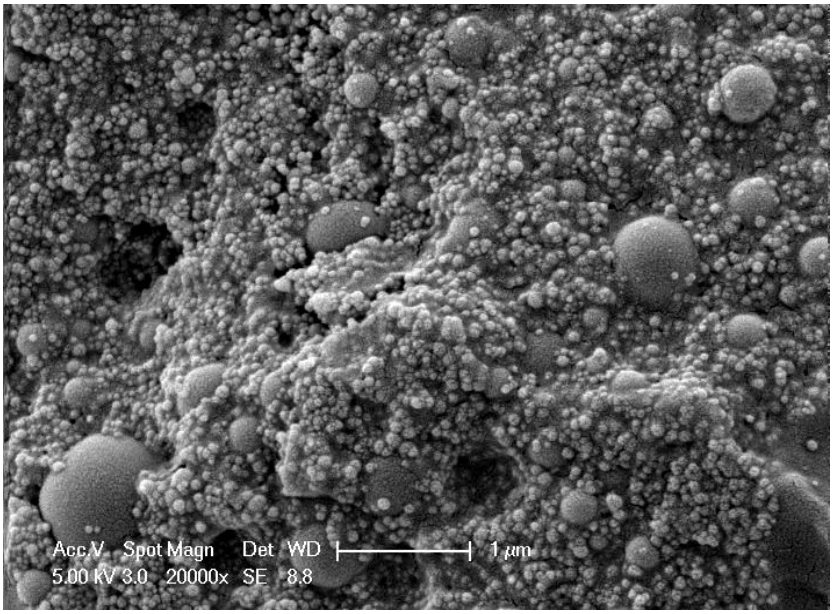
Ticari olarak temin edilen silika dopantlı hidroksiapatit kristalleri ile hazırlanmış PHBV/5sidopedHAP polimer kompozit numunesinin 5000x büyütme oranı ile çekilmiş SEM görüntüsü ise Şekil 5.16'daki gibidir.



Şekil 5. 16 Silika dopantlı PHBV/5sidopedHAP nanokompoziti (5000x)

Şekil 5.17'de PHBV/sidopedHAP numunesi için 20000 büyütme ile verilen SEM görüntüsünde daha net bir şekilde görülen küresel morfolojiye sahip yapılar silika dopantlı hidroksiapatit kristalleridir. Yapılan boyut analizi sonucu en büyük kristalin

çapı 0,87 µm, en küçük kristalin çapı 0,052 µm bulunmuştur. Kristallerin sahip oldukları ortalama çap ise 0,15 µm olarak bulunmuştur.



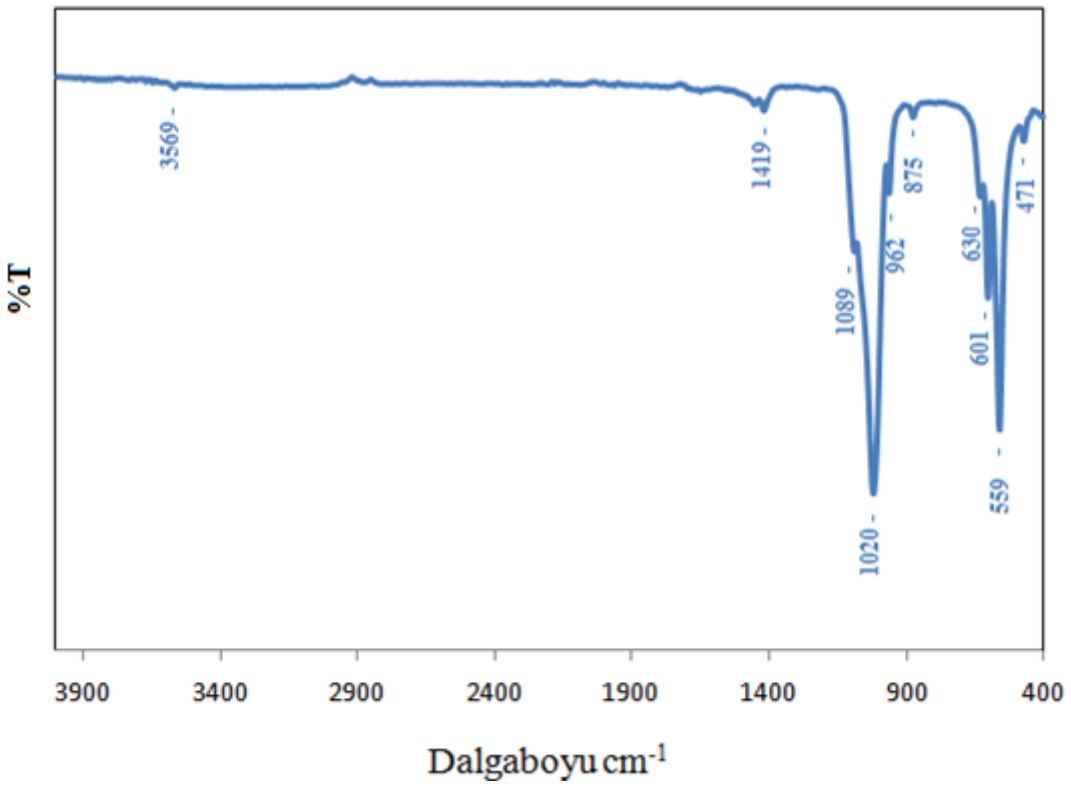
Şekil 5. 17 Silika dopantlı PHBV/5sidopedHAP nanokompoziti (20000x)

Silika dopantlı hidroksiapatit ile hazırlanan kompozitlerde kristaller PHBV polimer yapısı ile tam olarak etkileşime girememiş ve bunun sonucunde Şekil 5.17'de görülen boşluklar oluşmuştur. Bu durum oksijen geçirgenlik analizi sonuçlarını olumsuz yönde etkilemiştir.

5.3 FT-IR Karakterizasyonu

5.3.1 Hidroksiapatit ve Silan Kaplama Yapılmış Hidroksiapaitit Kristallerinin FT-IR Analizi Sonuçları

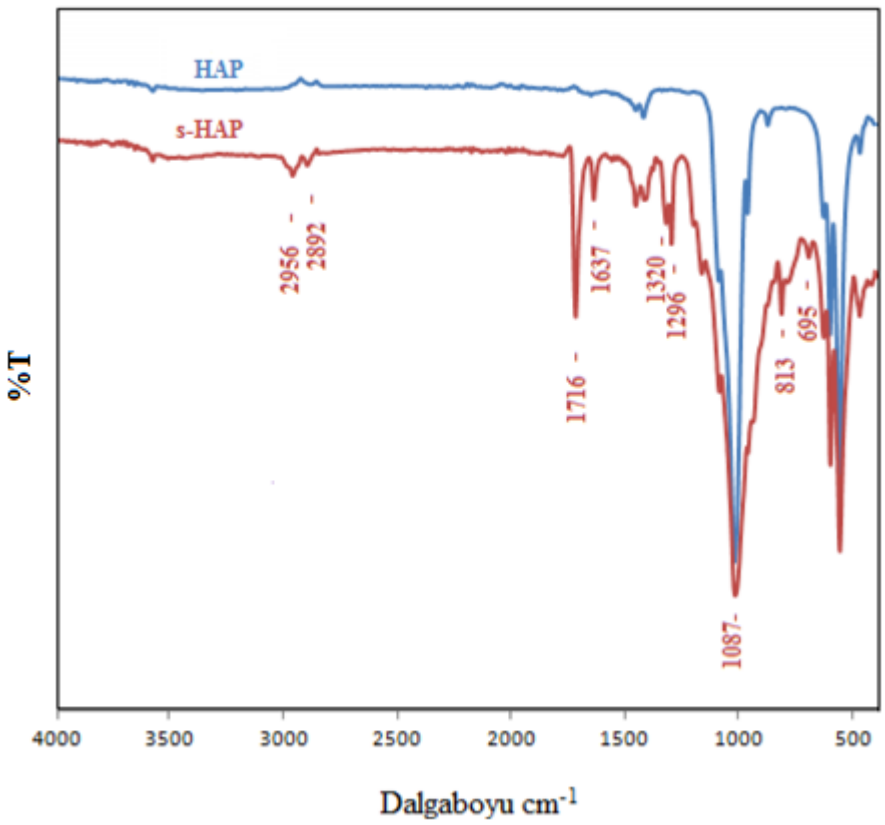
Hazırlanan PHBV/sHAP nanokompozitlerde gerçekleşen bağ etkileşimleri ve oluşumları hakkında bilgi almak için FTIR analizleri yapılmıştır. Öncellikle laboratuvarımızda üretimi yapılan hidroksiapatit kristallerinin (Şekil 5.18), daha sonra silanlanmış hidroksiapatit kristallerinin FTIR analizi sonucu elde edilen pikleri incelenmiştir (Şekil 5.19).



Şekil 5. 18 Laboratuvarımızda üretilen hidroksiapatit kristallerinin FT-IR diyagramı

Laboratuvarımızda üretimi gerçekleştirilen hidroksiapatit numunemizin FTIR analizi sonucu elde edilen spektrumda görülen 3569 cm^{-1} piki O-H grubunun, 1419 cm^{-1} piki CO_3 grubunun, 1020 cm^{-1} ve 1089 cm^{-1} pikleri PO_4^{-3} grubunun, 875 ve 962 cm^{-1} pikleri ise PO_4^{-3} grubunun, 630 cm^{-1} piki OH- grubunu, 559 cm^{-1} ve 601 cm^{-1} pikleri ise O-P-O bağının varlığını işaret etmektedir [83],[95].

Silanlama işleminden sonra elde edilen silan kaplamalı hidroksiapatit (sHAP) kristalleri için FTIR spektrumu ise Şekil 5.19'da kaplamasız hidroksiapatit spektrumu ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil incelendiğinde, silan kaplama uygulanmış numune spektrumunda hidroksiapatit piklerinin yanı sıra 2956 cm^{-1} ve 1716 cm^{-1} piklerinin var olduğu görülmektedir ki bu pikler silan moleküllerinden kaynaklanmaktadır [96].



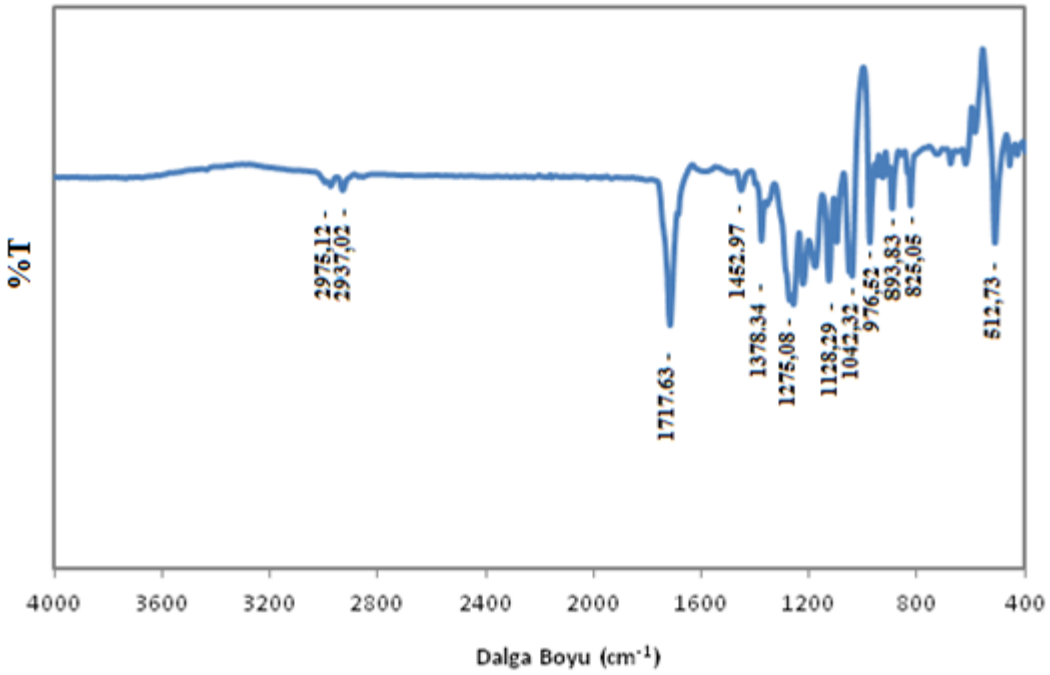
Şekil 5. 19 HAP ve sHAP kristalleri FTIR spektrumları

Moldovan ve diğerleri HAP dolgu maddesinin silanlanmasından sonra 1088 cm^{-1} ve 817 cm^{-1} piklerinin Si-O-CH_3 bağlarından, 1638 cm^{-1} pikinin C=C bağından, 2800-3000 cm^{-1} arası alanı CH_3 ve CH_2 gerilmelerinden, 3000 ile 3800 cm^{-1} arası piklerin ise Si-OH bağından gelmekte olduğunu bildirmişlerdir [97].

Literatüre paralel olarak, silanlanmış hidroksiapatit numunesinde 1087 cm^{-1} ve 813 cm^{-1} pikleri Si-O-CH_3 bağlarının, 1637 cm^{-1} piki C=C bağının, 2892 cm^{-1} ve 2956 cm^{-1} pikleri CH_3 ve CH_2 bağlarının ve 3500 cm^{-1} -3800 cm^{-1} arasındaki zayıf pikler ise Si-OH bağlarının varlığını göstermektedir.

5.3.2 PHBV polimer ve PHBV/sHAP nanokompozitlerinin FT-IR analizi sonuçları

PHBV polimer için FTIR analizi spektrumu Şekil 5.20'deki gibi elde edilmiş olup pik değerleri literatür ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.10'da verilmiştir.

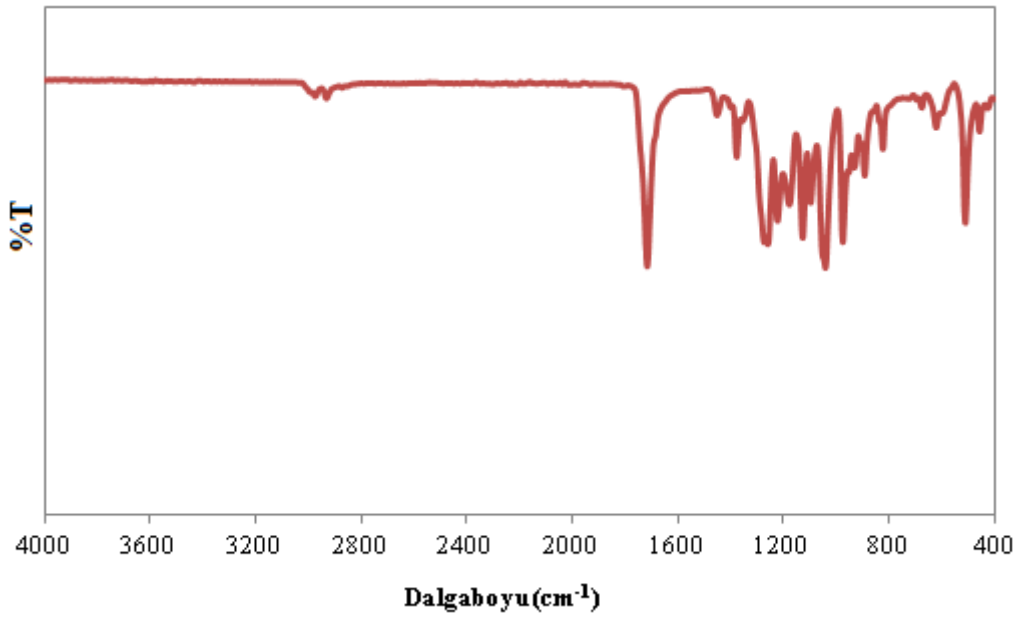


Şekil 5. 20 PHBV polimere ait FTIR spektrumu

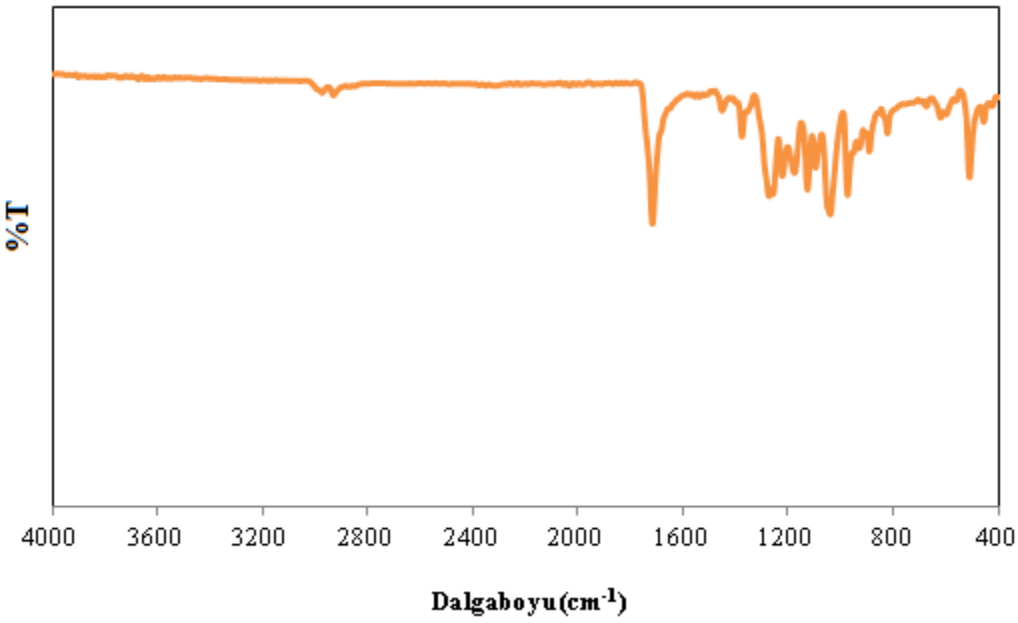
Çizelge 5. 11 PHBV Polimere ait literatürde ve çalışmamızda görülen FTIR pikleri ve belirttiği gruplar

Pik (cm^{-1})	**Belirttiği Grup**	**Çalışmamızda Görülen Pikler (cm^{-1})**	**Kaynaklar**
2977	CH_3 (C-H asimetrik gerilme)	2975,12	[98], [99]
2935	CH_2 (C-H asimetrik gerilme)	2937,02	
1725-1720	C=O gerilmesi	1717,63	
1453	CH_2	1452,97	
1381	CH_3	1378,34	
1281	CH_2	1275,08	
1060-1150	C-O-C antisimetrik	1128,29	
1058	C-O simetrik gerilme	1042,32	
979	C-C gerilmesi	976,52	
800-975	C-O-C simetrik	825,05	
		893,83	

Daha sonra PHBV/5sHAP ve PHBV/10sHAP nanokompozitleri için FTIR analizi uygulanmış ve elde edilen spektrumlar Şekil 5.21 ve Şekil 5.22'de verilmiştir.



Şekil 5. 21 PHBV/5sHAP nanokompozit numunesine ait FT-IR spektrumu

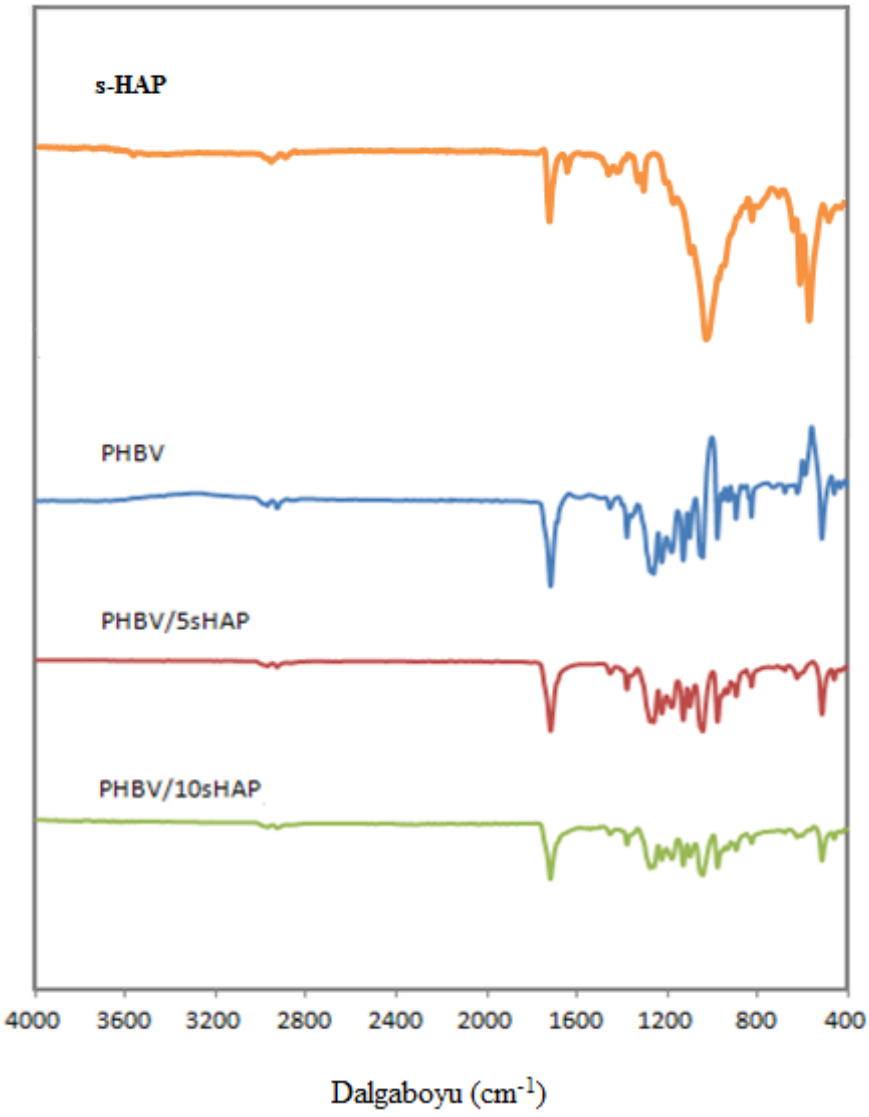


Şekil 5. 22 PHBV/10sHAP nanokompozit numunesine ait FT-IR spektrumu

Çizelge 5.10'da belirtildiği gibi, PHBV polimerde ester bağlarından gelen C=O gerilmesi 1725-1720 cm^{-1} bant aralığı ile anlaşılmaktadır. Örneğimizde ise kuvvetli 1717,63 cm^{-1} piki elde edilmiştir, bu durum C=O gerilmelerinin ispatıdır. 800-975 cm^{-1} arası karakteristik pikler –C-O-C- simetrik titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Örneğimizde

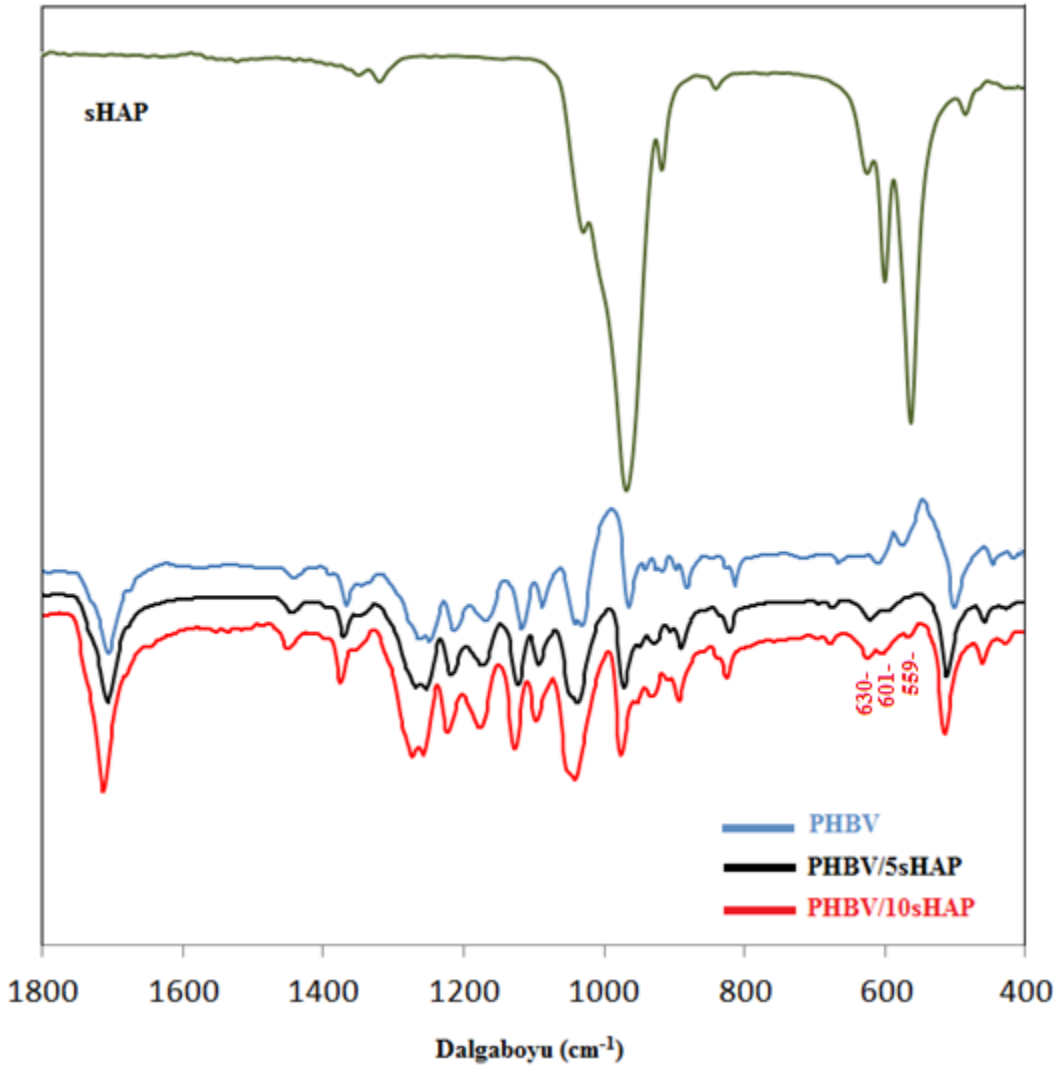
ise bu aralıkta 825,05 cm^{-1} ve 893,83 cm^{-1} pikleri görülmüş olup C-O-C simetrik bağlarının varlığını işaret etmektedir. 1060-1150 cm^{-1} aralığındaki pikler ise antisimetrik –C-O-C- gerilmelerinden kaynaklanmaktadır, FTIR spektrumuzda ilgili aralıkta 1128,29 cm^{-1} piki görülmüş olup, antisimetrik –C-O-C- gerilmelerini işaret etmektedir. Çalışmamızda görülen 1452,97 cm^{-1} piki ise literatürde 1453 cm^{-1} piki ile ifade edilen CH_2 grubunun, 1378,34 cm^{-1} piki ise 1381 cm^{-1} ile belirtilen CH_3 grubunun, 1275,08 cm^{-1} piki ise 1281 cm^{-1} ile belirtilen CH_2 grubunun varlığını işaret etmektedir [98], [99].

Silan kaplamalı HAP kristalleri, PHBV polimer ve PHBV/sHAP nanokompozitlerinin FTIR analizi spektrumlarının birarada gösterimi Şekil 5.23'de verilmiştir.



Şekil 5. 23 sHAP, PHBV polimer ve PHBV/sHAP nanokompozitlerinin FT-IR sonuçları (4000-400 cm^{-1})

HAP kristaline ait 559 cm^{-1}, 601 cm^{-1} ve 630 cm^{-1} karakteristik pikleri Şekil 5.24'de verildiği gibi PHBV/10sHAP kompozitinde bir miktar görülürken ağırlıkça %5'lik PHBV/5sHAP kompozitinde pek belirgin değildir. Yine Şekil 5.24'de görüldüğü üzere sHAP kristallerine ait diğer karakteristik pikler ile PHBV polimerine ait pikler çakışmış olduğu için burada yorum yapılamamaktadır.



Şekil 5. 24 Silan kaplama yapılmış hidroksiapatit kristalleri, PHBV polimer ve PHBV/sHAP nanokompozitlerinin FT-IR sonuçları (1800-400 cm^{-1})

5.4 PHBV/sHAP Nanokompozitlerinin Oksijen Geçirgenliği Test Sonuçları

Gıda ambalaj uygulamalarında, ambalaj malzemesinin geçirgenlik özellikleri ürünün çeşidine bağlıdır. Plastikler, genellikle küçük moleküllü gazlara karşı geçirgendir. Oksijen geçirgenliği, ambalaj malzemesi için en önemli özelliklerden biridir.

PHBV filmlerin, oksijen ve su buharı geçirgenliği açısından PHB filmler ile kıyaslandığında daha iyi bariyer özelliğine sahip oldukları görülmüştür [81].

Bu bölümde hidroksiapatit ilavesinin PHBV polimerinin gaz geçirgenliğine etkisi incelenmiştir. Numunelerin kalınlıkları 0.76 mm olup, Systech oksijen geçirgenlik analizi cihazından elde edilen OTR (oxygen transmission rate) değerleri ve hesaplanan OP (oxygen permeability) değerleri Çizelge 5.11'de verilmiştir.

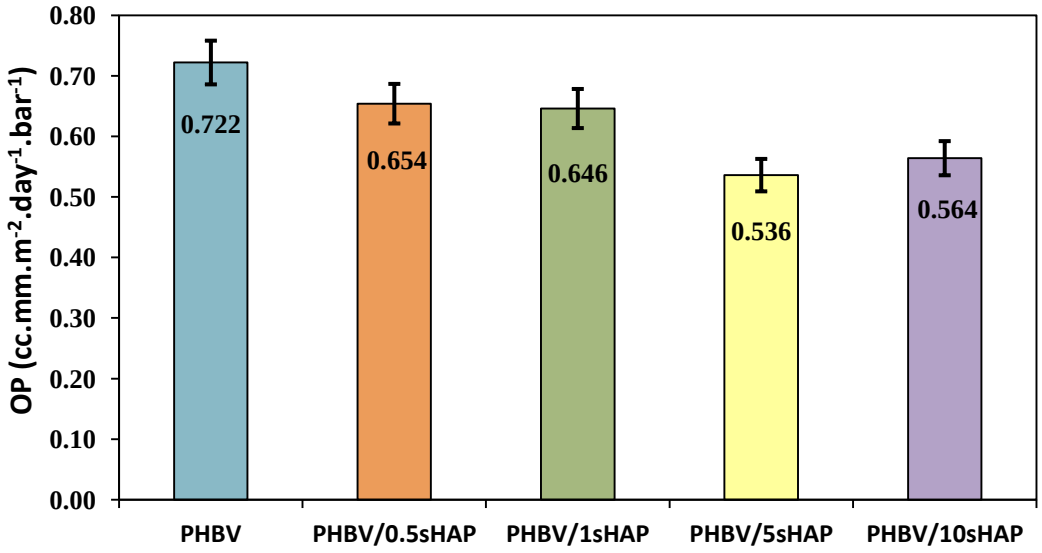
Çizelge 5. 12 HAP, sHAP ve sidopedHAP kristallerinin PHBV polimerin oksijen geçirgenlik değerlerine etkisi

Numune Adı	**OTR ($cc.m^{-2}.day^{-1}.bar^{-1}$)**	**OP ($cc.mm.m^{-2}.day^{-1}.bar^{-1}$)**	**% azalma**
PHBV	0,950±0,040	0,722±0,030	-
PHBV/0.5sHAP	0,860±0,036	0,654±0,028	9,4
PHBV/1sHAP	0,850±0,035	0,646±0,027	10,5
PHBV/5sHAP	0,706±0,029	0,536±0,023	25,7
PHBV/10sHAP	0,742±0,031	0,564±0,024	21,8
PHBV/5HAP	1,270±0,053	0,960±0,040	-
PHBV/5sidopedHAP	1,460±0,061	1,110±0,047	-

Çizelgeden de görüleceği üzere PHBV polimere ait OTR değeri 0,95 $cc.m^{-2}.day^{-1}.bar^{-1}$ bulunmuşken PHBV/5sHAP kompozitine ait OTR değeri 0,706 $cc.m^{-2}.day^{-1}.bar^{-1}$ değerinde bulunmuştur. Bu sonuçlar ile kompozitin oksijen geçirgenlik özelliğinde %25 civarında bir azalma elde edilmiştir. İlgili analizler için OTR değerleri Systech cihazından elde edilmiş olup, örnek olarak PHBV/5sHAP numunesine ait ekran görüntüsü EK-A da verilmiştir.

Yine Çizelge 5.11'den görüldüğü gibi ağırlıkça %5 oranında silan kaplama yapılmadan kullanılan HAP ile hazırlanmış olan PHBV/5HAP nanokompozitinin oksijen bariyer özelliğinde herhangi bir iyileşme elde edilememiştir. Bu durum silan uyumulaştırıcı ajan

kullanılmadığı için hidroksiapatit kristallerinin kompozit içerisine iyi dağılımının sağlamamasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5. 25 PHBV polimer ve PHBV/sHAP nanokompozitlerine ait OP değerleri

Şekil 5.25'de görüleceği üzere PHBV polimerin OP değeri 0,722 cc.mm.m^{-2}.day^{-1}.bar^{-1} bulunmuşken PHBV/5sHAP kompozitine ait OP değeri 0,536 cc.mm.m^{-2}.day^{-1}.bar^{-1} olarak bulunmuştur. Ancak PHBV/10sHAP kompozitine ait OP değeri, PHBV/5sHAP kompozitine göre bir miktar yükselmiş ve 0,564 cc.mm.m^{-2}.day^{-1}.bar^{-1} değerini vermiştir. Bu durumun sebebi ağırlıkça %10 oranında kullanılan sHAP kristalinin kompozit yapı içerisine iyi bir dağılım sağlayamamasıdır.

Şekil 5.25'den görüldüğü üzere bariyer özelliği en gelişmiş nanokompozit PHBV/5sHAP'tır. Bu sonuç XRD analiz sonuçları ile paraleldir çünkü PHBV/sHAP nanokompozitlerinde d mesafesinin en büyük değerleri PHBV/5sHAP numunelerinde elde edilmiştir.

Koh ve arkadaşlarının 2008 yılında biyobozunur polimer PLA/Kil nanokompozitleri ile yapmış oldukları bir çalışmada, en yüksek d mesafesine sahip numunenin en iyi bariyer özelliğine sahip olduğu görülmüştür. Bu durumun iki açıklaması vardır. Birincisi, artan d uzunluğu ile gazın alması gereken yolun dolambaçlı ve uzun hale gelmesi iken, ikincisi de d uzunluğunun artmasına polimer zincirlerinin dolgu maddesi arasına girmesinin sebep olmasıdır [100].

5.4.1 Polimer Nanokompozitler için Uygulanmış Oksijen Geçirgenlik Modelleri Sonuçları

5.4.1.1 Nielsen Model

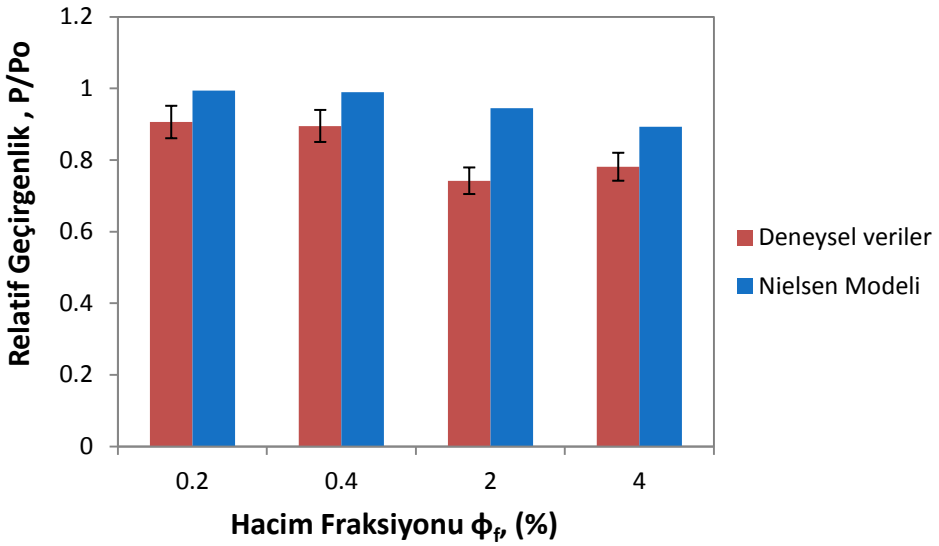
Çalışmanın üçüncü bölümünde açıklanan aşağıdaki (3.2) numaralı eşitlik ile tanımlanan Nielsen Modeli PHBV/sHAP nanokompozitlerine uygulanmış ve Çizelge 5.12'deki sonuçlar elde edilmiştir.

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1-\phi_f}{1+\alpha\phi_f/2} \tag{3.2}$$

Çizelge 5. 13 PHBV/sHAP nanokompozitlerine uygulanmış olan Nielsen Modeli sonucu elde edilen relatif geçirgenlik değerleri ve hata yüzdeleri

Numune Adı	Hacim Fraksiyonu ϕ_f (%)	Relatif Geçirgenlik P/P_0	Deneysel Veriler P/P_0	Hata Değerleri %
PHBV/0.5sHAP	0,2	0,994	0,906	8,8
PHBV/1sHAP	0,4	0,989	0,895	9,5
PHBV/5sHAP	2	0,945	0,742	21,4
PHBV/10sHAP	4	0,893	0,781	12,5

Relatif geçirgenlik değerlerinin, dolgu maddesi hacim fraksiyonu değerlerine karşı grafiği ise Şekil 5.26'daki gibi elde edilmiştir.



Şekil 5. 26 PHBV/sHAP nanokompozitlerine uygulanan Nielsen Modeli

5.4.1.2 Bharadwaj Model

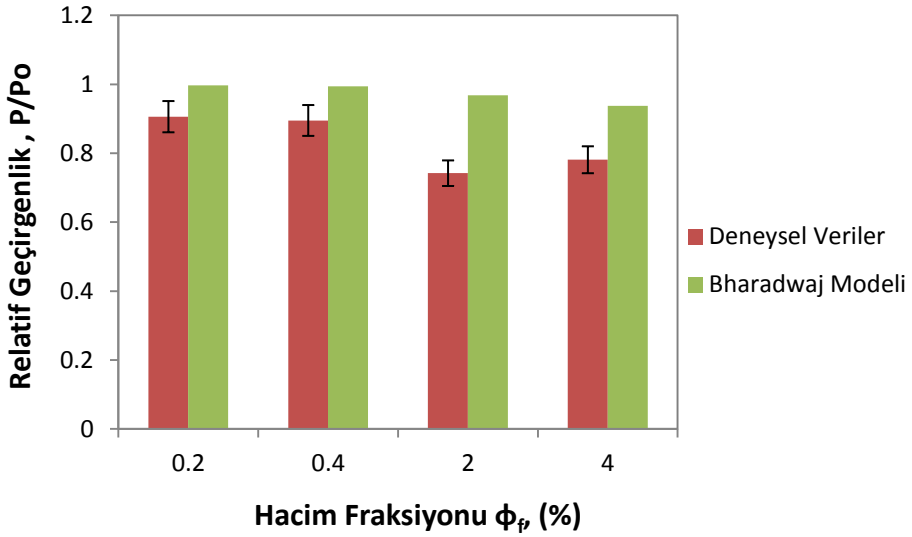
Aşağıda verilen eşitlik (3.3) ile üçüncü bölümde açıklanmış olan Bharadwaj Model denklemi PHBV/sHAP nanokompozitlerine uygulanmış ve Çizelge 5.13'deki sonuçlar elde edilmiştir. Hazırlanan nanokompozit numunelerinde parçacıklar rastgele yönelimde bulundukları için denklemde yer alan S faktörü 0 olarak alınmıştır.

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1-\phi_f}{1+{}^{\alpha\phi_f}/_{2} \times \left(\frac{2}{3}\right) \times \left(S+\frac{1}{2}\right)} \qquad (3.3)$$

Çizelge 5. 14 PHBV/sHAP nanokompozitlerine uygulanmış olan Bharadwaj Modeli sonucu elde edilen relatif geçirgenlik değerleri ve hata yüzdeleri

Numune Adı	Hacim Fraksiyonu ϕ_f (%)	Relatif Geçirgenlik P/P_0	Deneysel Veriler P/P_0	Hata Değerleri %
PHBV/0.5sHAP	0,2	0,996	0,906	9,1
PHBV/1sHAP	0,4	0,993	0,895	9,9
PHBV/5sHAP	2	0,968	0,742	23,3
PHBV/10sHAP	4	0,936	0,781	16,6

Bharadwaj geçirgenlik modelinin uygulandığı PHBV/sHAP nanokompozitlerinde relatif geçirgenliğin dolgu maddesi hacim fraksiyonuna karşı grafiği ise Şekil 5.27'deki gibidir.



Şekil 5. 27 PHBV/sHAP nanokompozitlerine uygulanan Bharadwaj Modeli

5.4.1.3 Cussler Modeli

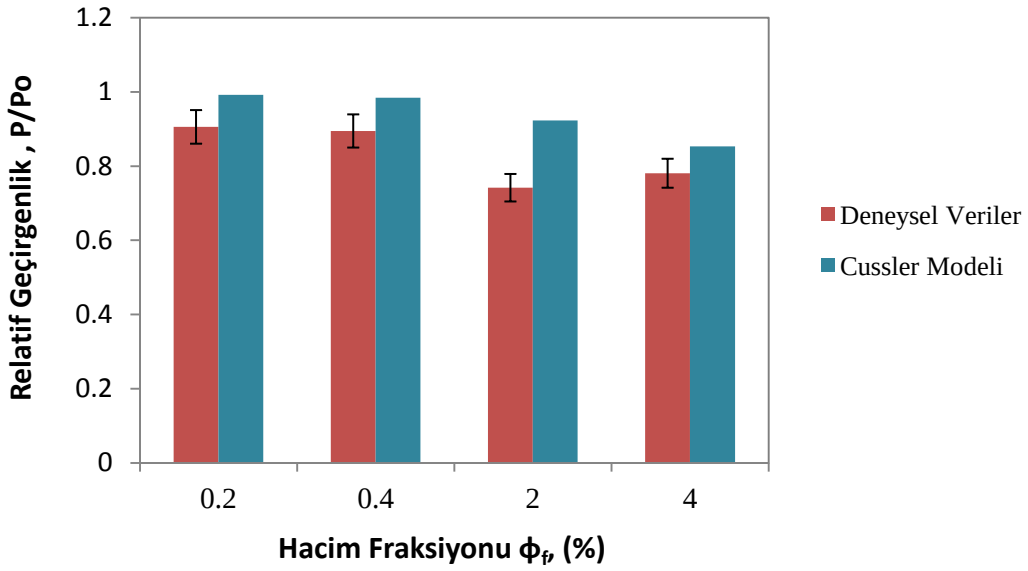
Partiküllerin rastgele dizilime sahip olduğu kompozitler için geliştiren aşağıdaki (3.4) numaralı Cussler model denklemi PHBV/sHAP nanokompozitlerine uygulanmıştır. Elde edilen relatif geçirgenlik sonuçları Çizelge 5.14'de verilmiştir.

$$R_p = \frac{P}{P_0} = \frac{1-\phi_f}{\left(1+\frac{\alpha\phi_f}{3}\right)^2} \qquad (3.4)$$

Çizelge 5. 15 PHBV/sHAP nanokompozitlerine uygulanmış olan Cussler Modeli (rastgele dizilim) sonucu elde edilen relatif geçirgenlik değerleri ve hata yüzdeleri

Numune Adı	Hacim Fraksiyonu ϕ_f (%)	Relatif Geçirgenlik P/P_0	Deneysel Veriler P/P_0	Hata Değerleri %
PHBV/0.5sHAP	0,2	0,992	0,906	8,7
PHBV/1sHAP	0,4	0,984	0,895	9,1
PHBV/5sHAP	2	0,923	0,742	19,6
PHBV/10sHAP	4	0,853	0,781	8,5

PHBV/sHAP nanokompozitlerine uygulanmış olan Cussler Modeli (rastgele dizilim) sonucu elde edilen relatif geçirgenliğin, dolgu maddesi yüzde hacim fraksiyonuna karşı grafiği ise Şekil 5.28'deki gibi elde edilmiştir



Şekil 5. 28 PHBV/sHAP nanokompozitlerine uygulanan Cussler Modeli

5.4.1.4 Lape Modeli

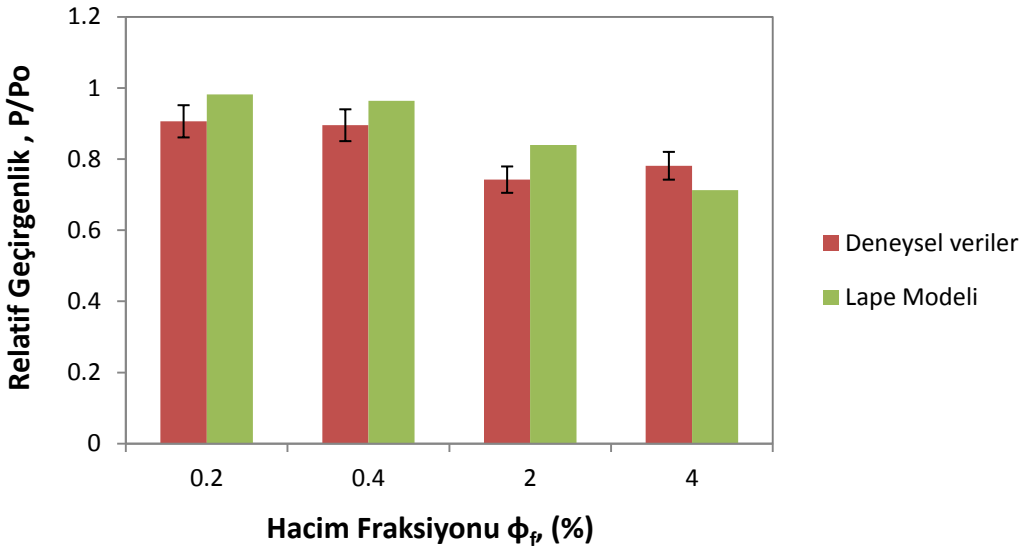
Kompozitler için geliştirilmiş olan aşağıdaki (3.5) numaralı denklem ile çalışmanın üçüncü bölümünde açıklanan Lape modeli PHBV/sHAP nanokompozitlerine uygulanmıştır. Elde edilen relatif geçirgenlik sonuçları ve hata yüzdeleri Çizelge 5.15'de verilmiştir.

$$R_p = \frac{P}{P_0} = \frac{1-\phi_f}{\left(1+\frac{2}{3}\alpha\phi_f\right)^2} \qquad (3.6)$$

Çizelge 5. 16 PHBV/sHAP nanokompozitlerine uygulanmış olan Lape Modeli ile elde edilen relatif geçirgenlik değerleri ve hata yüzdeleri

Numune Adı	Hacim Fraksiyonu, ϕ_f (%)	Relatif Geçirgenlik P/P_0	Deneysel Veriler P/P_0	Hata Değerleri %
PHBV/0.5sHAP	0,2	0,982	0,906	7,7
PHBV/1sHAP	0,4	0,964	0,895	7,2
PHBV/5sHAP	2	0,840	0,742	11,6
PHBV/10sHAP	4	0,713	0,781	9,5

Relatif geçirgenliğin dolgu maddesi hacim fraksiyonuna karşı grafiği Şekil 5.29'daki gibi elde edilmiştir.



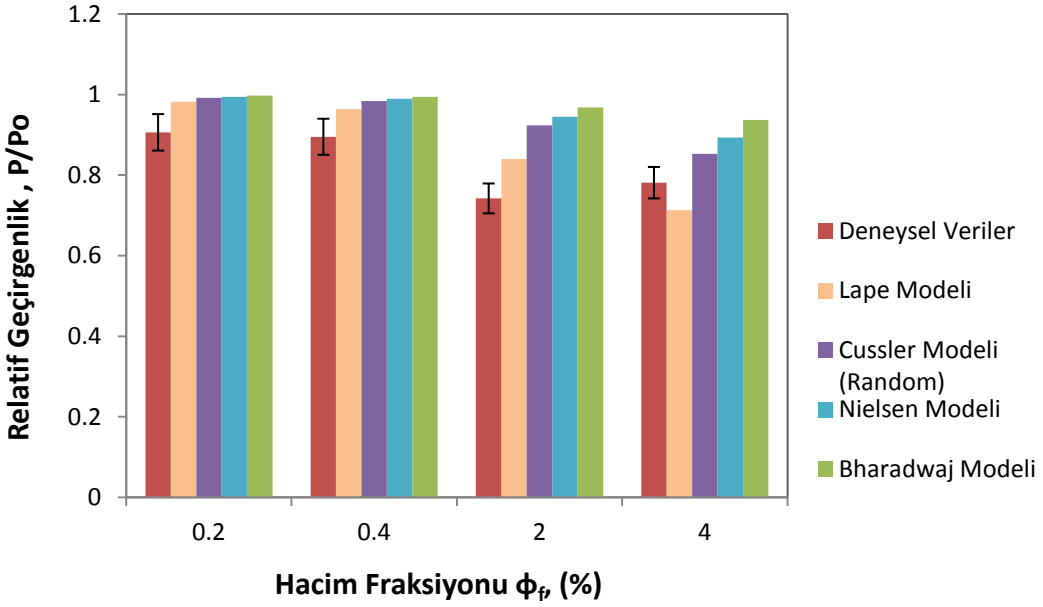
Şekil 5. 29 PHBV/sHAP nanokompozitlerine uygulanan Lape Modeli

PHBV/sHAP nanokompozitlerine uygulanan Nielsen, Bharadwaj, Cussler ve Lape geçirgenlik modelleri sonucu elde edilen relatif geçirgenlik değerleri, deneysel sonuçlar ile birlikte Çizelge 5.16'da ve Şekil 5.30'da birleştirilmiştir.

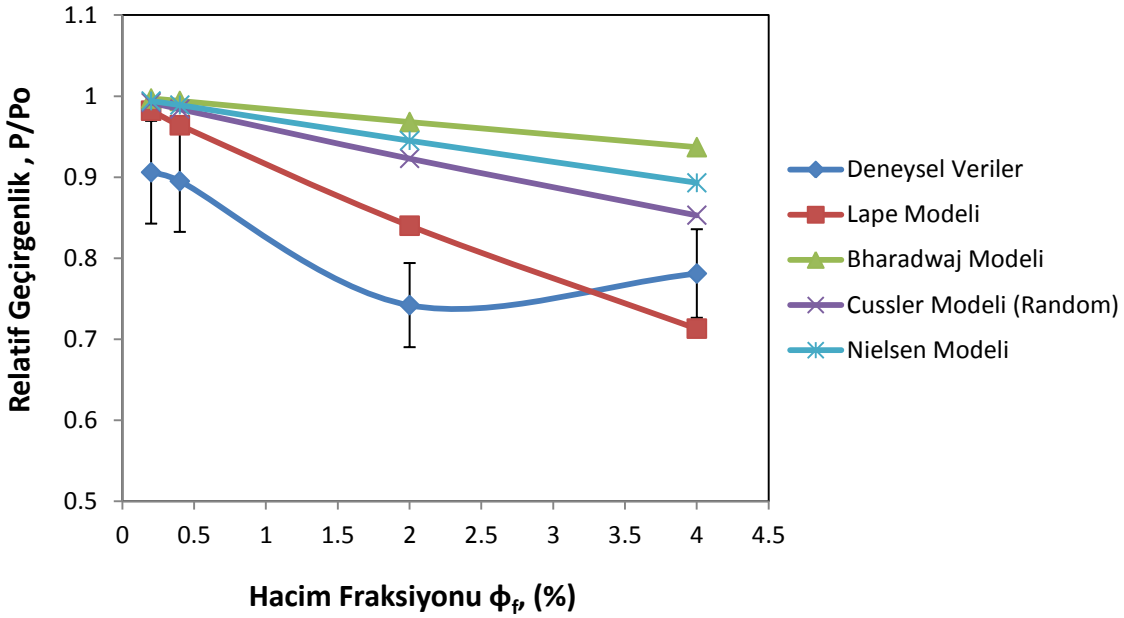
Çizelge 5. 17 PHBV/sHAP nanokompozitlerine uygulanan Nielsen, Bharadwaj, Lape ve Cussler (rastgele) geçirgenlik modelleri karşılaştırılması

Numune Adı	Hacim Fraksiyonu, ϕ_f (%)	Relatif Geçirgenlik, P/P_0				
		Nielsen Modeli	Lape Modeli	Cusler Modeli	Bharadwaj Modeli	Deneysel Veriler
PHBV/0.5sHAP	0,2	0,994	0,982	0,992	0,997	0,906
PHBV/1sHAP	0,4	0,989	0,964	0,984	0,994	0,895
PHBV/5sHAP	2	0,945	0,840	0,923	0,968	0,742
PHBV/10sHAP	4	0,893	0,713	0,853	0,937	0,781

Çizelge 5.16, Şekil 5.30 ve Şekil 5.31'deki grafik incelendiğinde, deneysel verilere en yakın modelin Lape modeli olduğu görülmektedir.



Şekil 5. 30 PHBV/sHAP nanokompozitlerine uygulanan modellerden elde edilen relatif geçirgenlik değerlerinin deneysel verilerle karşılaştırılması

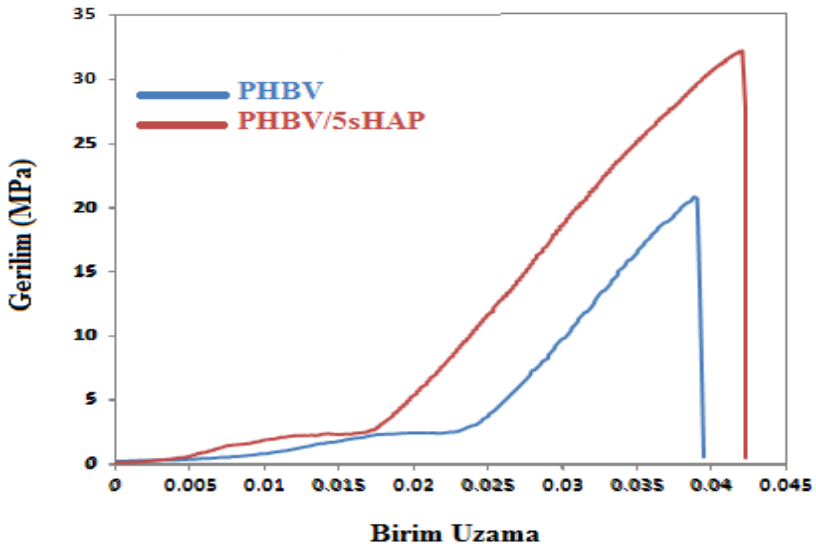


Şekil 5. 31 PHBV/sHAP nanokompozitlerine uygulanan modellerden elde edilen relatif geçirgenlik değerleri ile deneysel verilerin dağılım grafiği

5.5 PHBV/sHAP Nanokompozitlerin Mekanik Analiz Sonuçları

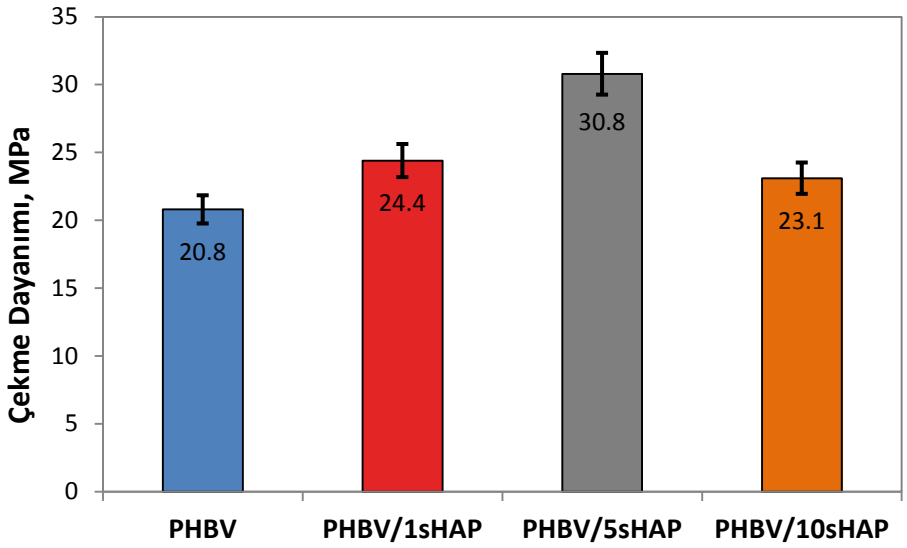
Nano-hidroksiapatit kristallerinin polimer kompozitlerin mekanik özelliklerine olan etkisini incelemek adına saf polimerin ve PHBV/sHAP nanokompozitlerinin çekme testi deneyleri yapılmıştır.

PHBV polimer matris ve ağırlıkça %1, %5 ve %10 oranında silan kaplanmış nano-HAP kristalleri ilavesi ile hazırlanmış PHBV/sHAP nanokompozitlerinin çekme deneyleri sonucu kuvvet-uzama eğrileri elde edilmiş ve bu sayede gerilim- birim uzama grafikleri çizdirilmiştir. PHBV polimer ve PHBV/5sHAP nanokompozitine ait gerilim- birim uzama grafikleri Şekil 5.32'de verilmiş olup, örnek hesaplama Ek B'e verilmiştir.



Şekil 5. 32 PHBV polimer ve PHBV/5sHAP nanokompozitlerine ait Gerilim-Birim Uzama eğrileri

Çekme deneyleri sonucu elde edilen çekme dayanımı (MPa) değerleri Şekil 5.33'te verilmiştir. PHBV polimer için çekme dayanımı değeri 20,8 MPa elde edilmiştir. PHBV/1sHAP nuunesinde bu değer 24,4 MPa'a çıkmış, PHBV/5sHAP numunesinde ise 30,8 MPa ile maksimum değere ulaşmış olmaktadır. Şekilden de anlaşıldığı üzere, ağırlıkça %5 oranında silanlanmış nano-HAP kristali içeren PHBV/5sHAP numunesi en yüksek çekme dayanımı sonucunu vermiştir. Bu sonuç ile saf PHBV polimerin çekme dayanımı değerine göre %48'lik bir oranda iyileşme sağlanmıştır. PHBV/10sHAP numunesinde ise çekme dayanımı 23,1 MPa değerine düşmüştür. Buradaki düşüşün sebebi PHBV/10sHAP nanokompozitinindeki yüksek sHAP içeriğinin topaklanmaya sebep olması ve bu nedenle yapı içerisinde iyi bir karışım sağlanamamasıdır.



Şekil 5. 33 PHBV/sHAP nanokompozitlerin çekme dayanımı değerleri

Yüksek HAP dolgu içeriğine sahip olan kompozitlerde çekme dayanımı düşüşünün sebebi literatürde HAP kristallerinin topaklanmış yapıya geçmeleri ve topaklar ile polimer matris arasındaki zayıf bağlanmaya yorulmaktadır. Bunlar, kompozit yapısında zayıf noktalar oluşturur ve uygulanan gerilme ile kolayca kırılırlar. Kırılmış topaklar, stres konsantratörü olarak görev yapar ve mikrokırılmaların oluşumuna yol açar. Böylelikle kompozitlerin mekanik dayanımını düşürürler [101].

Chen vd.'nin yapmış oldukları bir çalışmada, çekme dayanımı 26,9 MPa olan PHBV matrise %3 ve %10 oranlarında kil takviyesi yapılmış ve çekme dayanımları sırasıyla 35,6 ve 21,8 MPa olmuştur. Saf polimere göre %3 kil ilavesiyle çekme dayanımında %32'lik bir iyileşme elde edilmişken, %10 kil ilavesi ile iyileşme elde edilememiştir. Bu durumun sebebi kilin agromele olması ve kompozitin nanometrik özellikliğini yitirmesine yorulmaktadır [102].

Ağırlıkça %5 HAP yüzdesine sahip silanlı numuneler ile kıyaslandığında silan kaplama yapılmamış HAP ile hazırlanan numunenin çekme dayanımı değeri düşmüştür. Mekanik özelliklerde en fazla gelişme gösteren PHBV/5sHAP numunesinin çekme dayanımı 30,8 MPa iken, PHBV/5HAP numunesinde 23 MPa'ya düşmüştür.

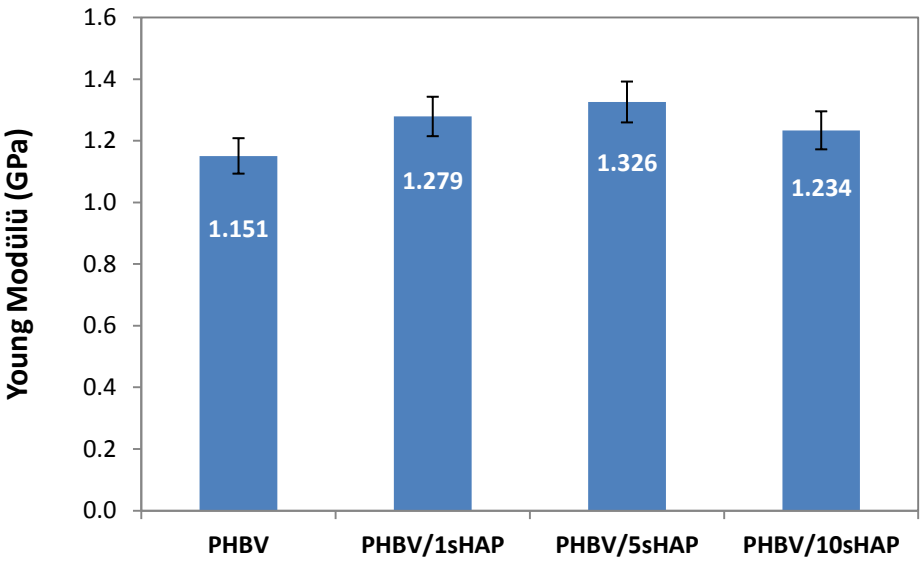
Zhuo ve arkadaşları da yapmış oldukları çalışmalarında silan yüzey kaplamalı hidroksiapatit kristallerin, PHB kompozitlerin mekanik özelliklerini iyileştirmede daha

etkili olduğunu bulmuşlardır. Bu iyileşme, silan kullanımı ile polimer-dolgu arayüzey etkileşiminin artması yönünde yorumlanmaktadır[103].

Silan yapısındaki öncü inorganik grup hidroksiapatit yapısındaki hidroksil iyonları ile bağlanırken, öncü organik grup ise PHB zincirine bağlanmaktadır. Bu sayede silan kaplamalı HAP/PHB kompozitlerinde dayanım özelliği iyileştirilmiş olmaktadır [103].

5.5.1 PHBV/sHAP Nanokompozitlerin Young Modülü Değerleri

PHBV polimer ve PHBV/sHAP nanokompozitlerinin Young Modülü değerleri gerilim-birim uzama eğrilerinden elde edilmiştir. Young Modülü değerleri, optimum değere kadar artan hidroksiapatit konsantrasyonu ile artmış ancak %10'luk nanokompozitte düşme gözlemlenmiştir (Şekil 5.34).



Şekil 5. 34 PHBV polimer ve PHBV/sHAP nanokompozitleri Young Modülü değerleri

Mekanik testlerden elde edilen diğer veriler ise kopma uzaması verileridir. Kopma uzaması değerleri %1 ve %5 oranında HAP içeren kompozitler için birbirlerine yakın iken, %10 HAP içeren numunede bu değerde %46'lık bir azalma olmuştur (Çizelge 5.17). Literatürde yüksek oranda dolgu içeren kompozitlerin kopma uzama değerlerinin düşmesi tipik bir davranış olarak yer almakta olup, sebebi artan dolgu içeriği ile polimer zincirlerinin süneklik (uzama) kabiliyetinin azalmış olmasıdır [44].

Mekanik analizler sonucu en iyi özellikleri sergileyen ağırlıkça %5'lik nanokompozit için ticari olarak temin edilen Silika dopantlı HAP dolgusu kullanılarak hazırlanan

PHBV/5sidopedHAP numunesinde yapılan mekanik analizlerin sonucu ise Çizelge 5.17'deki gibi elde edilmiştir.

Çizelge 5. 18 Hazırlanan nanokompozitlerinin mekanik analiz değerleri

Numune Adı	Çekme Dayanımı (MPa)	Max. Kuvvet (N)	Kopma Kuvveti (N)	Kopma Uzaması (%)	Kopma Uzaması (mm)	Young Modülü (GPa)
PHBV	20,8±1,1	171,0±8,6	169,6±8,5	3,99±0,20	1,76±0,09	1,151±0,060
PHBV/1sHAP	24,4±1,2	200,0±10,0	197,6±9,9	3,90±0,20	1,75±0,09	1,279±0,060
PHBV/5sHAP	30,8±1,5	261,2±13,1	260,7±13,0	3,80±0,19	1,71±0,09	1,326±0,070
PHBV/10sHAP	23,1±1,2	181,0±9,1	189,0±9,5	2,10±0,11	0,95±0,05	1,234±0,060
PHBV/5SidopedHAP	27,1±1,4	221,0±11,0	221,3±11,1	2,90±0,15	1,30±0,07	1,243±0,060
PHBV/5HAP	23,0±1,2	180,1±9,0	138,8±6,9	1,95±0,09	0,95±0,05	1,165±0,070

5.5.2 PHBV/sHAP Nanokompozitlerine Uygulanan Young Modülü Modellerine ait Sonuçlar

5.5.2.1 Halpin-Tsai Modeli

Çalışmanın üçüncü bölümünde aşağıdaki (3.10), (3.11) ve (3.12) denklemleri ile ifade edilen Halpin-Tsai mekanik modeli PHBV/sHAP nanokompozitlerine uygulanmıştır

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{3}{8} \times \left(\frac{1+\xi \eta_L \phi_f}{1-\eta_L \phi_f} \right) + \frac{5}{8} \times \left(\frac{1+2\eta_T \phi_f}{1-\eta_T \phi_f} \right) \tag{3.11}$$

$$\eta_L = \frac{\left(\frac{E_f}{E_m}\right) - 1}{\left(\frac{E_f}{E_m}\right) + \xi} \tag{3.12}$$

$$\eta_T = \frac{\left(\frac{E_f}{E_m}\right) - 1}{\left(\frac{E_f}{E_m}\right) + 2} \tag{3.13}$$

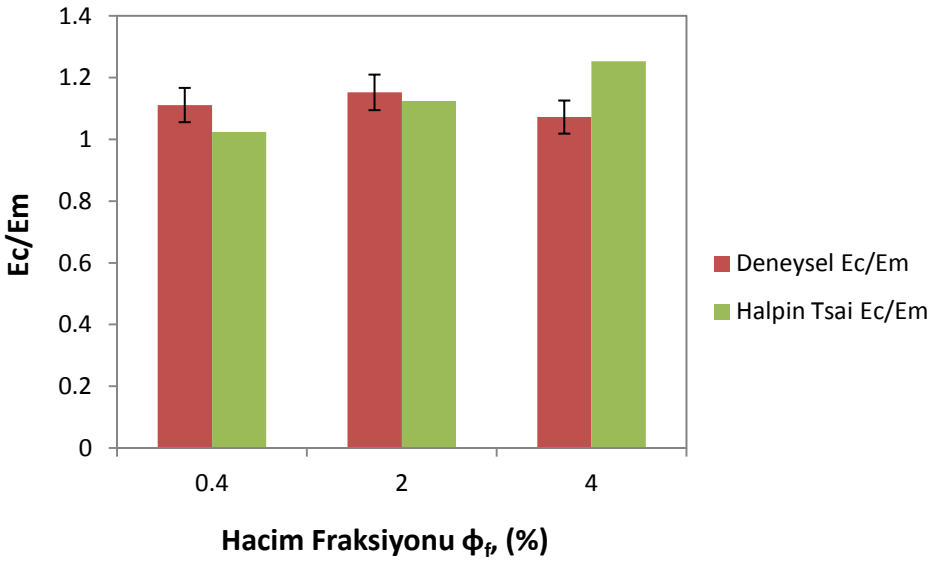
Polimer matrisin yoğunluğu, alındığı firmadan temin edilmiş olup değeri 1,25 g/cm^3'tür. Hidroksiapatit kristallerinin yoğunluğu ise 3,156 g/cm^3'tür. Polimer matrisin Young Modülü değeri 1,34 GPa olup, hidroksiapatit kristallerinin Young Modülü değeri 110

GPa'dır. Bu değer HAP kristalleri için literatürde verilmiş en yüksek değerdir [104]. Bu durumda ağırlıkça %1 , %5 ve %10 oranında hidroksiapatit kristali içeren nanokompozitlerdeki hidroksiapatit hacim fraksiyonu değerleri hesaplanmıştır. Bulunan değerler Halpin-Tsai denkleminde yerine koyulduğunda elde edilen Ec/Em değerleri PHBV/1sHAP kompoziti için 1,024, PHBV/5sHAP için 1,124, PHBV/10sHAP için 1,253 olarak bulunmuştur. Halpin-Tsai modelinden ve deneysel olarak hesaplanan sonuçlar karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.18'de verilmektedir.

Çizelge 5. 19 PHBV/sHAP nanokompozitlerinin Halpin-Tsai Model ve deneysel verilerden elde edilmiş Ec/Em değerleri

Numune Adı	η_L	η_T	ξ	Halpin-Tsai Modeli Ec/Em	Deneysel Ec/Em	Hata Yüzdeleri (%)
PHBV/1sHAP	0,88	0,97	12	1,024	1,111	7,8
PHBV/5sHAP				1,124	1,152	2,4
PHBV/10sHAP				1,253	1,072	16,8

Halpin-Tsai modeli ve deneysel olarak hesaplanan sonuçlar Şekil 5.35'te verilmektedir.



Şekil 5. 35 PHBV/sHAP nanokompozitlerine uygulanan Halpin-Tsai modeli sonucu elde edilen Ec/Em değerleri

5.5.2.2 Hui-Shia Modeli

Çalışmanın üçüncü bölümünde (3.16), (3.17), (3.18) ve (3.19) denklemleri ile verilen Hui-Shia modeli PHBV/sHAP nanokompozitlerine uygulanmıştır. Model hesaplamaları sonucu elde edilen değerler, deneysel veriler ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.19'da verilmiştir.

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1}{1-\frac{\phi_f}{4}\left[\frac{1}{\xi}+\frac{3}{\xi+\Lambda}\right]} \tag{3.16}$$

$$\xi=\phi_f+\frac{E_m}{E_f-E_m}+3\left(1-\phi_f\right)\left[\frac{(1-g)\alpha^2-\frac{g}{2}}{\alpha^2-1}\right] \tag{3.17}$$

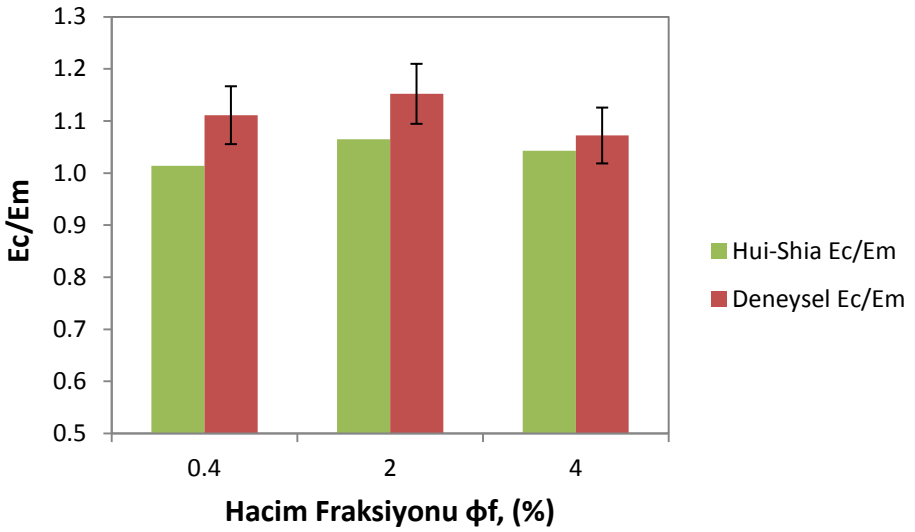
$$g=1-\frac{[\ln(2\alpha)-1]}{\alpha^2} \qquad (\alpha>1) \tag{3.18}$$

$$\Lambda=\left(1-\phi_f\right)\left[\frac{3(\alpha^2+0.25)g-2\alpha^2}{\alpha^2-1}\right] \tag{3.19}$$

Çizelge 5. 20 PHBV/sHAP nanokompozitlerinin Hui-Shia Model ve deneysel verilerden elde edilmiş Ec/Em değerleri

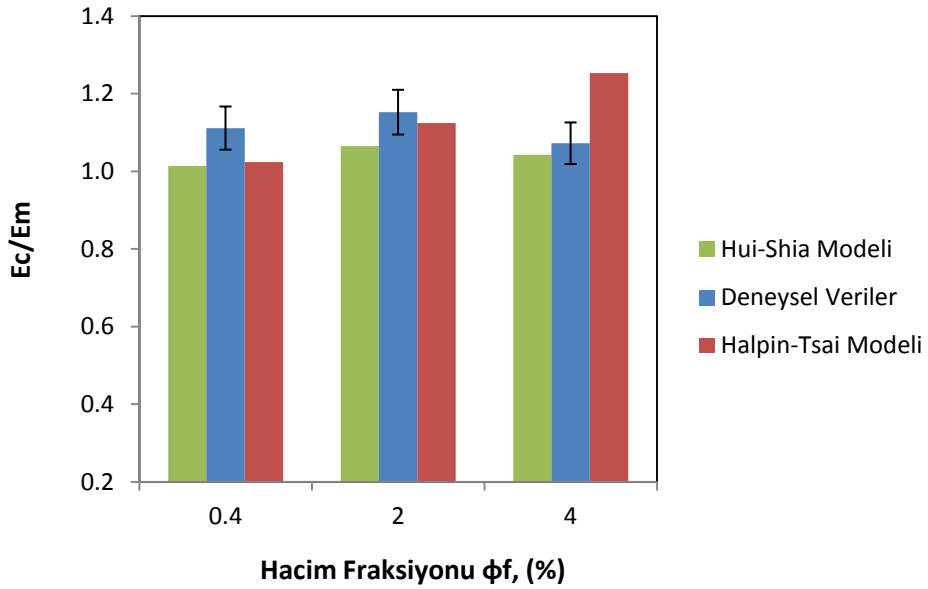
Numune Adı	Λ	ξ	g	Hui-Shia Modeli Ec/Em	Deneysel Ec/Em	Hata Yüzdeleri (%)
PHBV/1sHAP	0,922	0,09653	0,96	1,014	1,111	8,73
PHBV/5sHAP	0,907	0,11121		1,065	1,152	7,64
PHBV/10sHAP	0,888	0,12957		1,043	1,072	2,71

Hui-Shia modelinden ve deneysel olarak hesaplanan Ec/Em değerlerine ait graik Şekil 5.36'da verilmektedir.

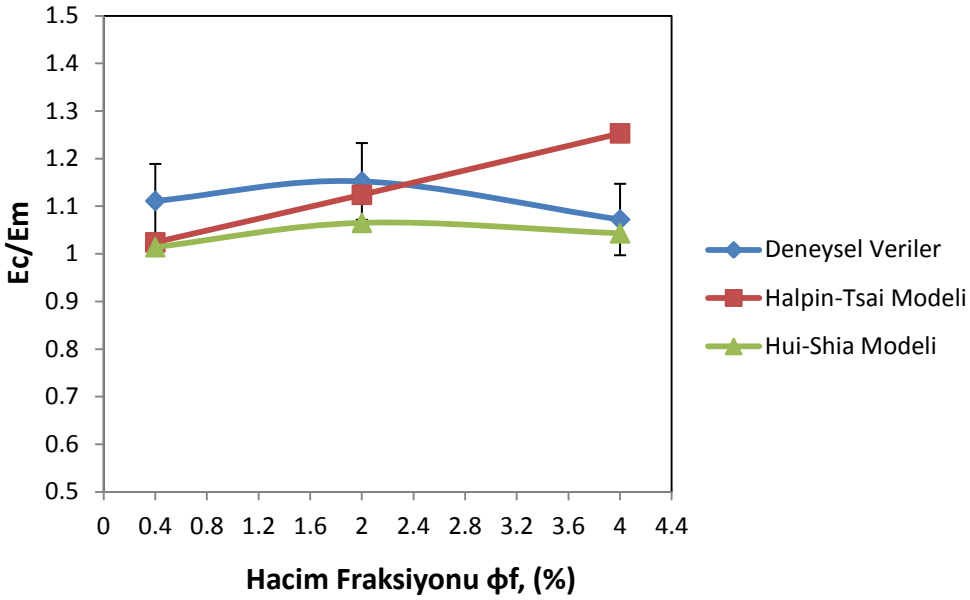


Şekil 5. 36 PHBV/sHAP nanokompozitlerine uygulanan Hui-Shia modeli sonucu elde edilen Ec/Em değerleri

Deneysel verilerin Halpin-Tsai ve Hui-Shia modellerinden elde edilen veriler ile karşılaştırıldığı grafikler aşağıdaki gibidir. Şekil 5.37'de sütun, Şekil 5.38'de dağılım grafiği ile verildiği üzere ağırlıkça %1 ve %5 oranında dolgu maddesi içeren nanokompozitlerde Halpin-Tsai modeli, %10 oranında dolgu maddesi içeren PHBV/10sHAP numunesinde ise Hui-Shia modeli deneysel verilerimize daha uygun görülmektedir.



Şekil 5. 37 PHBV/sHAP nanokompozitlerinin deneysel Ec/Em değerlerinin Hui-Shia ve Halpin Tsai modelleri ile karşılaştırılması



Şekil 5. 38 PHBV/sHAP nanokompozitlerinin deneysel Ec/Em değerlerinin Hui-Shia ve Halpin Tsai modelleri ile dağılım grafiği

Ticari olarak temin edilen silika dopantlı hidroksiapatit ile hazırlanan PHBV/5sidopedHAP numunesi için ise Halpin Tsai mekanik modeli yüsek oranda uygunluk göstermiş ve elde edilen Ec/Em oranları Çizelge 5.20'de verilmiştir.

Çizelge 5. 21 PHBV/sHAP nanokompozitlerinin Halpin –Tsai Modeli ve deneysel verilerden elde edilmiş Ec/Em değerleri

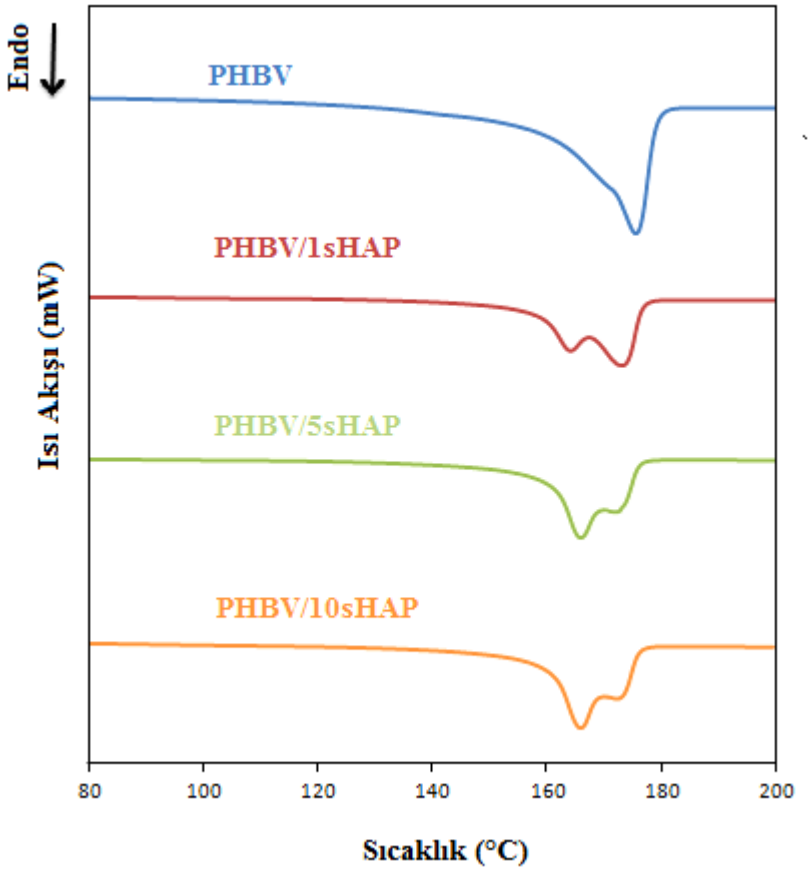
Numune Adı	Halpin Tsai Modeli Ec/Em	Deneysel Ec/Em	Hata (%)
PHBV/5sidopedHAP	1,057	1,079	2.0

5.6 PHBV/sHAP Nanokompozitlerin Termal Analiz Sonuçları

5.6.1 PHBV/sHAP Nanokompozitlerin DSC Analiz Sonuçları

Hidroksiapatit kristallerinin PHBV polimerinin ısıl karakterine olan etkisini incelemek için izotermal olmayan koşullarda DSC analizi yapılmıştır. Şekil 5.39'de görüldüğü gibi PHBV polimer birinci ısıtma çevriminde tek bir erime piki göstermiş ancak PHBV/sHAP

nanokompozit numuneleri birinci ısıtma adımında erime olayı sonucu iki adet karekteristik endotermik erime piki göstermişlerdir.

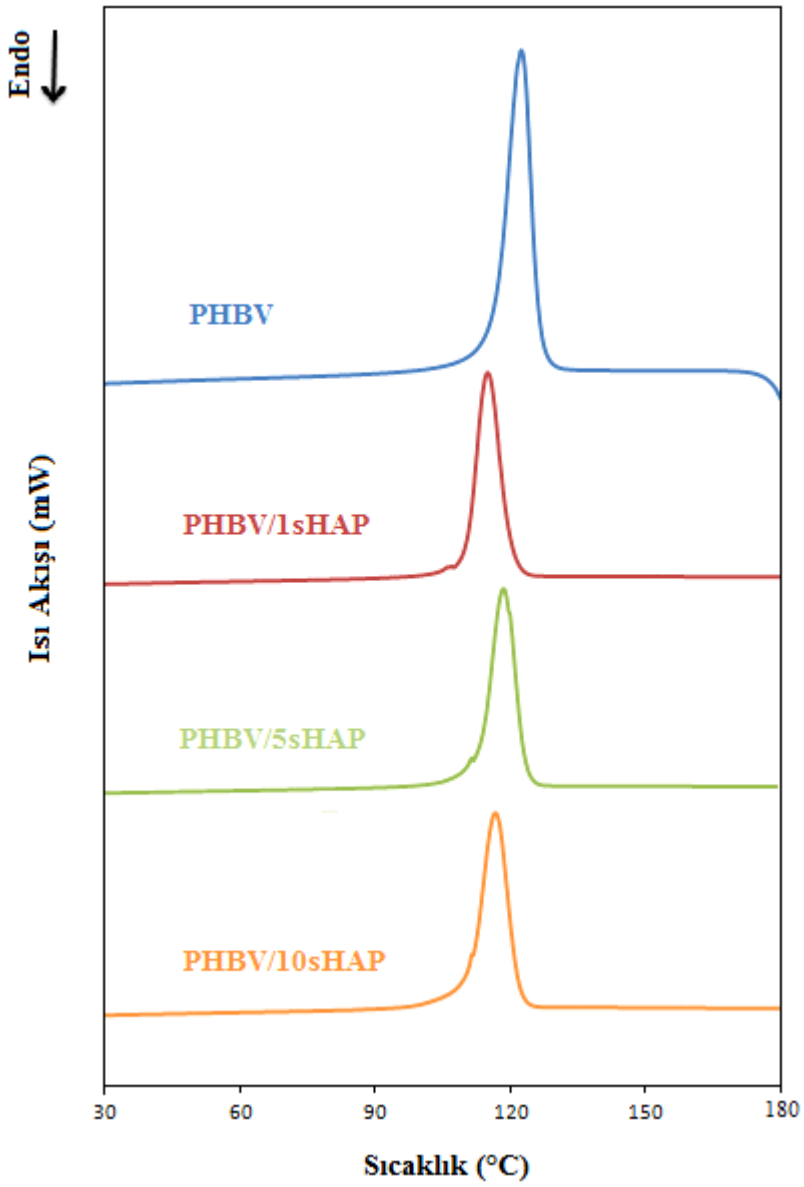


Şekil 5. 39 PHBV polimer ve PHBV/sHAP nanokompozitlerinin DSC analizi eğrileri (1.Isıtma Çevrimi)

Avella vd.'nin PHBV polimer ve buğday samanı kompozitleri ile yapmış oldukları bir çalışmada DSC analizi 1.ısıtma çevrimi sonuçlarında PHBV saf polimere ait tek bir erime piki elde edilmiş ancak PHBV/saman kompozitinde ikili erime piki davranışı görülmüştür. Bu durum için iki açıklama yapılmıştır. Bunlardan ilki, prosesler sırasında farklı mükemmellik derecesinde kristallerin oluşumudur. Daha az mükemmellikteki kristaller termodinamik açıdan daha az kararlı olup daha düşük sıcaklıklarda erirler. Bu kristaller eridikten sonra, daha kararlı kristaller üzerinde yeniden kristalleşirler (rekristalizasyon) ve tekrar erirler. Bu döngü sırasında çift erime pikine sebep olurlar. İkinci açıklama ise, kompozit yapısında farklı erime sıcaklıklarına sahip iki kristal populasyonun olduğu yönündedir [105].

Cretois vd.'nin 2014 yılında PHBV/organokil nanokompozitler ile yapmış oldukları bir çalışmada ise ikili endotermik pikin nanokompozit hazırlarken soğutma sırasında ortam koşullarında oluşan kristallerin erimesinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Bunu destekleyeci durum olarak ise ilk adımda görülen ikili erime piklerinin, ikinci ısıtma adımında görülmemesi sunulmaktadır [88].

Şekil 5.40'da görüldüğü gibi numunelerin soğutma çevrimlerinden elde edilen ekzotermik kristalizasyon pikleri PHBV ve PHBV/sHAP nanokompozitlerinin kristalizasyon sıcaklıkları hakkında bilgi vermektedir. PHBV polimerin kristalizasyon sıcaklığı 121.79 ^{o}C iken, diğer tüm PHBV/sHAP kompozitlerde bu değer düşme göstermiştir. Bu durum PHBV polimerin kristalleşme özelliğinin geliştirildiğinin göstergesidir. Bunun sebebi ise hidroksiapatit kristallerinin nonizotermal kristalizasyon prosesi sırasında nükleasyon ajanı olarak davranmasıdır.

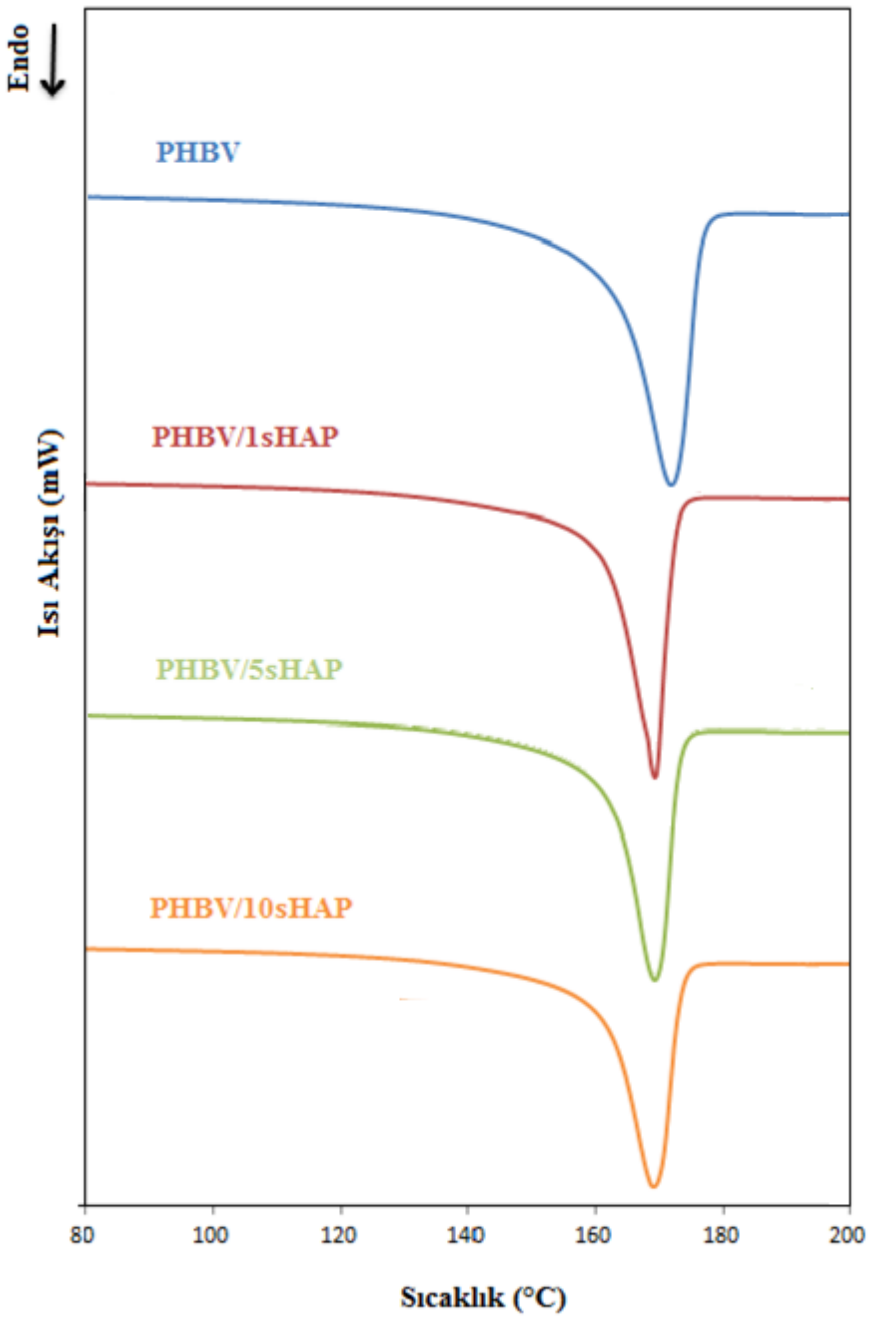


Şekil 5. 40 PHBV/sHAP nanokompozitlerinin DSC analizi eğrileri (Soğutma Çevrimi)

PHB ve PHBV için daha önce yapılmış çalışmalarda MMT (Cloisite 15B), nano selüloz, lignin gibi birçok nanodolgu maddesinin nükleasyon ajanı şeklinde davrandığı bildirilmiştir. Burada dolgu maddesi, kristalizasyon için aşılması gereken enerji bariyerini düşürür, çekirdeklenme yoğunluğunu artırır ve saf PHB ya da PHBV'den sayıca daha fazla ve daha küçük siferülit oluşumu sağlarlar [91].

Şekil 5.41'de PHBV ve PHBV/sHAP kompozitleri için DSC analizi ikinci ısıtma eğrileri görülmektedir. Saf PHBV polimer ile karşılaştırıldığında kompozit numunelerinin erime sıcaklıklarında düşüş olmuştur. Hidroksiapatit varlığı polimer kristal kusurlarını uyarır ve kristal boyutlarını azaltarak erime noktasında düşüşe sebep olmaktadır.

Wang ve diğerlerinin 2005 yılında PHBV/OMMT yapmış oldukları bir çalışmada artan OMMT içeriği ile nanokompozitlerin erime sıcaklıkları, erime entalpileri ve PHBV kristalinitesi düşmüştür [89].



Şekil 5. 41 PHBV polimer ve PHBV/sHAP nanokompozitlerinin DSC analizi eğrileri (2.Isıtma Çevrimi)

Çizelge 5.21'de PHBV polimer ve PHBV/sHAP polimer nanokompozitlerine ait DSC analiz sonuç verileri verilmektedir.

Çizelge 5. 22 PHBV polimer ve PHBV/sHAP nanokompozitlerine ait DSC analiz sonuçları

	1.Isıtma					1.Soğutma				2.Isıtma			
Numune Adı	**T_{onset} (°C)**	**T_{end} (°C)**	**T_{m1} (°C)**	**T_{m2} (°C)**	**ΔH_{m1} (J/g)**	**T_{onset} (°C)**	**T_{end} (°C)**	**T_{c1} (°C)**	**ΔH_{c1} (J/g)**	**T_{onset} (°C)**	**T_{end} (°C)**	**T_{m2} (°C)**	**ΔH_{m2} (J/g)**
PHBV	166,69	179,31		175,80	114,18	125,94	115,96	121,79	-94,04	162,32	176,09	171,36	104,99
PHBV/1sHAP	157,84	176,26	163,84	172,78	83,80	119,90	110,06	114,78	-81,79	164,10	172,50	169,62	87,54
PHBV/5sHAP	160,41	175,88	165,73	172,06	88,49	123,15	113,22	118,44	-82,56	162,01	173,05	169,33	86,55
PHBV/10sHAP	160,30	176,08	165,94	172,67	79,24	121,97	111,25	116,72	-76,92	161,24	173,23	169,03	81,04

DSC analizinden elde edilen veriler ile kristalinite yüzdeleri (5.2) denklemi ile hesaplanmıştır.

$$\chi_C(\%) = \left[\frac{\Delta H_f}{\left(W_{PHBV} \times \Delta H_f^{ref}\right)}\right] \times 100 \quad (5.2)$$

Denklemde, X_c; kristalinite derecesini, $\Delta H_{f;}$ erime entalpisi (J /g), W_{PHBV}; numunedeki PHBV polimerin ağırlık fraksiyonu, ΔH_m^0 ; %100 kristal polimerin erime entalpisi (J /g) olarak ifade edilmektedir. %100 kristalin PHBV polimer için ΔH_f^{ref} değeri 146 (J/g) olarak alınmıştır [91].

DSC eğrilerinden birinci ısıtma çevrimi verileri kullanılarak hesaplanmış olan kristalinite yüzdesi değerleri Çizelge 5.22'de verilmiştir.

Çizelge 5. 23 Birinci ısıtma çevrimi verileri kullanılarak hesaplanmış kristalinite derecesi değerleri

Numune Adı	**Kristalinite (%)**
PHBV	78,20
PHBV/1sHAP	57,98
PHBV/5sHAP	63,80
PHBV/10sHAP	60,30

İkinci ısıtma çevrimi verileri kullanılarak hesaplanmış kristalinite derecesi değerleri Çizelge 5.23'de verilmiştir.

Çizelge 5. 24 İkinci ısıtma çevrimi verileri kullanılarak hesaplanmış kristalinite derecesi değerleri

Numune Adı	Kristalinite (%)
PHBV	71,91
PHBV/1sHAP	60,57
PHBV/5sHAP	62,40
PHBV/10sHAP	61,68

Kompozit numunelerinde kristalizasyon sıcaklığı düşmekte, kristalinite dereceleri PHBV polimere göre daha düşüktür. Buradan, hidroksiapatit kristallerinin kristalizasyon üzerine iki çapraz etkisi olduğunu söyleyebiliriz. Birincisi kristalin nüklei sayısını artırmasıyla nükleasyona olan etkisi ve kristalizasyon hızının artması, diğeri ise HAP kristalleri ile PHBV zincirleri arasındaki etkileşimden kaynaklanan etkidir. HAP kristalleri PHBV zincirlerinin hareket kabiliyetini kısıtlamaktadır bu da PHBV'nin kristalizasyonunu engellemektedir.

Literatürde bu durum Wang ve diğerlerinin 2005 yılında PHBV/OMMT nanokompozitleri ile yapmış oldukları bir çalışmada yer bulmuştur. OMMT ilavesinin PHBV kristalizasyonuna çapraz iki etkisi olduğu belirtilmiştir. OMMT ilavesinin kristalin nüklei artırması ile kristalizasyon hızını artırdığı ancak PHBV polimerin OMMT kristallerinin arasına girmesiyle PHBV zincirlerinin bir kısmının hareketsiz kalması durumu meydana gelmiştir. Bu drumda kristalizasyon hızında artış olurken, kristalinite derecesinde düşme elde dilmiştir [89].

Nanomalzemelerin nükleasyon ajanı gibi davranması sebebiyle polimer matrise ilavesiyle birlikte polimer matrisin kristalinitesi genel olarak artmaktadır, ancak bu çalışmada PHBV polimer matrisin kristalinitesi nano-HAP ilavesiyle azalmıştır. Bu durumun iki açıklaması vardır, biri PHBV polimerin kendine özgü kristal yapısı ve diğeri ise polimer ve dolgu maddesi bileşenleri arasındaki etkileşimdir.

Yu ve arkadaşlarının 2010 yılında PHBV polimer ve ZnO ile yapmış oldukları bir çalışmada da aynı şekilde ZnO ilavesi ile PHBV polimerin kristallik değeri düşüş

göstermiş ve sebebi olarak iki malzeme arasındaki etkileşim ve PHBV polimerin kristal yapısı belirtilmiştir [20].

ZnO partikülleri PHBV molekül zincirlerinin düzgün dizilimini bozmakta ve PHBV'nin kristalinitesini azaltmaktadır. Makromoleküler zincirlerin hareket yeteneği saf polimere göre daha azalmakta ve ZnO nanopartiküllerinin ilavesiyle bu durum artmaktadır [20].

Frounchi ve arkadaşlarının 2006 yılında PP/EPDM-organokil nanokompozitleri ile yapmış oldukları bir çalışmada, nanokompozitlerin DSC analizleri sonucunda kristallik değerlerinin %27 oranında düştüğünü ancak, oksijen ve karbondioksit bariyer özelliğinin çok iyi bir şekilde geliştirildiğini bildirmişlerdir. Kristalliğin düşmesine rağmen kompozitin bariyer özelliğinin iyileşmesi bariyer özelliği konusunda dominant etkinin organokil plataletlerinden gelmesinden kaynaklanmaktadır [105].

Gaz geçirgenliği, polimerden geçen gazın difüzyon prosesine bağlıdır. Bu konuda nanokompozitler geçen gazın difüzyon yolunu zorlaştırılması konusunda öne teşkil ederler. Difüzyon katsayı D, büyük ölçüde polimer film numunensinin nanomorfolojinden etkilenmektedir. Oksijen bariyer özelliğindeki iyileşme kristalinite derecesinden ya da malzemenin kristal fazından bağımsız olarak nanopartiküllerin matriks içindeki dağılımı ve yönelimi ile ilgilidir [29].

Frounchi ve arkadaşlarının 2006 yılında PP/EPDM nanokompozitleri ile yapmış oldukları bir çalışmada DSC analiz sonuçlarından elde edilen verilere göre kompozitlerde siferülit azalmasıyla kristalinite değerlerinin düştüğü belirtilmiş ancak oksijen bariyer özelliklerinin arttığı gözlemlenmiştir [106].

Bu durum ile ilgili olarak ise geçirgenlik özelliğinin iyileştirilmesinde dominant rolün dolgu malzemesinin oynadığı yönünde yorumlama getirilmiştir.. Dolgu malzemesi geçirgenliği iki yönde etkilemektedir:

1) geçirgen olmayan nanopartikülün, geçirgen polimer bölümün yerini alarak difüzyon için elverişli alanı azaltmak;

2)geçirgen olmayan partikülün etrafından dolaşmak zorunda bırakarak polimer yüzeyden geçen gazın difüzyon yolunu zorlaştırmak [29].

BÖLÜM 6

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, biyobozunur PHBV polimer matrise nanohidroksiapatit kristalleri ilavesi ile hazırlanan biyonanokompozitlerin fiziksel, mekanik, geçirgenlik ve termal özellikleri incelenmiştir. Katkısız polimer PHBV ve ağırlıkça %0,5, %1, %5 ve %10 oranlarında nanohidroksiapatit ilave edilen kompozitlerin XRD diyagramları, DSC eğrileri, FTIR spektrumları, SEM görüntüleri, Kuvvet–Uzama, Gerilim –Birim Uzama grafikleri ve OTR-zaman grafikleri incelenmiştir.

Kompozit hazırlamada kullanılan hidroksiapatit kristalleri laboratuvarımızda üretilmiş ve XRD ile FTIR analizleri sonucunda hidroksiapatit ($Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$) kristalleri olduğu doğrulanmıştır. Kristallerin silan kaplama işlemi sonnrasında gerçekleştirilen FTIR analizinde gözlemlenen silan piki ile kristallerin silanlama prosesinin başarıya ulaştığı anlaşılmıştır. Kristallerin SEM görüntüleri alınması sonucunda ise kristallerin çubuk şeklinde ve nano boyutta olduğu doğrulanmıştır. Kristallerin sahip oldukları boy/en oranlarının ise kompozit yapıya katıldıklarında değiştiği gözlemlenmiştir.

Daha sonra hazırlanan nanokompozitler arasında ağırlıkça %5 oranında nanoHAP kristali içeren nanokompozitin tüm özellikleri bakımından diğerlerinden iyi sonuç verdiği bulunmuştur. Bunun sebebi ise dolgu maddesi ve polimer matrisin optimum karışmayı bu oranda vermiş olmasıdır. XRD diagramları ve SEM görüntüleri de bu durumu destekleyici nitelikte sonuçlar vermiştir.

PHBV/sHAP nanokompozitlerinin XRD diyagramları incelendiğinde ağırlıkça %5 oranında sHAP içeren PHBV/5sHAP numunesinde hidroksiapatit karakteristik piklerinin

şiddetleri oldukça düşük iken ağırlıkça %10 oranında sHAP içeren PHBV/10sHAP numunesinde karakteristik HAP piklerinin şiddeti artmıştır. Bu durum, ağırlıkça %5 oranında sHAP içeren nanokompozitte hidroksiapatititn polimer matris içerisine iyi dağılmış olup, %10 oranında sHAP içeren kompozitte dağılımın iyi sağlanamadığının bir göstergesidir.

Diğer yandan PHBV/5sHAP nanokompozitinin SEM görüntlerinde iyi bir dağılım gözlenmişken, PHBV/10sHAP kompozitinde yer yer iri topaklanmalar gözlenmiştir.

Optimum karışma oranında test edilmek üzere ticari olarak temin edilen silika dopantlı hidroksiapatit kristalleri ile hazırlanmış PHBV/5sidopedHAP polimer kompozit numunesinin SEM analizi yapıldığında, silikanın yapıya irili ufaklı küresel morfolojide katılıp kompozit içerisinde homojen bir dağılım sağlayamadığı gözlemlenmiştir. Bu sebeple PHBV/5sidopedHAP nanokompoziti, PHBV/5sHAP nanokompozitine göre daha zayıf mekanik özelliklere sahip olmuştur.

Çalışmalardan elde edilen diğer bir bulgu ise, silan bağlayıcı ajan kullanımı sayesinde HAP kristallerinin topaklanmasının önüne geçildiğidir. Örneğin; karakteristik HAP pikleri PHBV/10HAP kompozitinde, PHBV/10sHAP kompozitine göre daha keskin görülmüştür. Silan kaplama uygulanmış hidroksiapatit numunesindeki hidroksiapatit piklerinin şiddetinde azalma görülmektedir. Bu sonuç ile silan kaplama yapılmış hidroksiapatit kristallerinin polimer matrise dağılımının daha iyi sağlanmış olduğu görülmüştür. Diğer yandan, silan kaplama yapılmadan kullanılan HAP kristalleri ile hazırlanan nanokompozitlerin mekanik özelliklerinde iyileşme sağlanamamış olması da bu durumu doğrulamaktadır.

Yapılan oksijen geçirgenlik analizi sonuçlarında ise, PHBV polimere ait OTR değeri 0,95 $cc.m^{-2}.day^{-1}.bar^{-1}$ bulunmuşken PHBV/5sHAP kompozitine ait OTR değeri 0,706 $cc.m^{-2}.day^{-1}.bar^{-1}$ değerinde bulunarak, kompozitin geçirgenlik özelliğinde %25 oranında bir azalma elde edilmiştir. PHBV/10sHAP kompozitine ait OTR değeri ise, PHBV/5sHAP kompozitine göre bir miktar yükselmiş ve 0,742 $cc.m^{-2}.day^{-1}.bar^{-1}$ değerini vermiştir. Bu durumun sebebi ağırlıkça %10 oranında kullanılan sHAP kristalinin kompozit yapı içerisine iyi bir dağılım sağlayamamasıdır.

Nanokompozitlerin çekme deneyleri sonucu PHBV polimer için çekme dayanımı değeri 20,8 MPa iken, PHBV/1sHAP numunesinin 24,4 MPa, PHBV/5sHAP numunesinin ise 30,8 MPa bulunmuştur. Yani, ağırlıkça %5 oranında silanlanmış nano-HAP kristali içeren PHBV/5sHAP numunesi en yüksek çekme dayanımı sonucunu vermiştir. PHBV/10sHAP numunesinde ise çekme dayanımı 23,1 MPa değerine düşmüştür. Buradaki düşüşün sebebi PHBV/10sHAP nanokompozitindeki yüksek sHAP içeriğinin topaklanmaya sebep olması ve iyi bir karışım sağlanamamasıdır.

Tüm sonuçlar dikkate alındığında silan kaplama yapılmış nano hidroksiapatit kristallerinin ağırlıkça %5 oranda kullanıldığı PHBV/5sHAP nanokompoziti mekanik, geçirgenlik, termal ve kimyasal özelliklerin en çok iyileştirildiği kompozit olmuştur.

KAYNAKLAR

[1] Reddy, C.S.K., Ghai, R., Rashmi, V.C., (2003). "Polyhydroxyalkanoates: An Overview", Bioresource Technology, 87 :137–146.

[2] Reddy, M.M., Vivekanandhan, S., Misra, M., Bhatia,S., Mohanty,A., (2013). "Biobased Plastics and Bionanocomposites:Current Status and Future Opportunities", Polymer Science, 38 :1653–1689.

[3] Modi, S., Koelling, K., Vodovotz, Y., (2013). "Assessing the Mechanical, Phase Inversion, and rheologicalproperties of poly-[(R)-3-hydroxybutyrate-co-(R)-3-hydroxyvalerate] (PHBV) blended with poly-(L-lactic acid) (PLA)", European Polymer Journal 49, 3681–3690.

[4] Zinn, M., Witholt, B., Egli, T., (2001). "Occurrence, Synthesis and Medical Application of Bacterial Polyhydroxyalkanoate", Advanced Drug Delivery Reviews 53:5–21.

[5] Keshavarz, T. and Roy,I., (2010). "Polyhydroxyalkanoates: Bioplastics with a Green Agenda, Current Opinion in Microbiology", 13:321–326.

[6] Dicker, P.M., Duckworth, P.F., Baker, A.B., Francois, G., Hazzard, Hazzard, M.K., Weaver, P.M., (2014). "Green Composites: A Review of Material Attributes and Complementary Applications", Composites: Part A 56: 280–289.

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

[8] Shen, L., Haufe, J., Patel, M.K., (2009). Product Overview and Market Projection of Emerging Biobased Plastics, Fınal Report,Copernicus Institute for Sustainable Development and Innovation Utretch University.

[9] Leja, K., Lewandowicz, G. (2010). "Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers", Polish Journal of Environmental Studies, Vol. 19,2:255-266.

[10] Biyobozunur Plastikler: https://illumin.usc.edu/7/recycling-plastics-new-recycling-technology-and-biodegradable-polymer-development/fullView/ Erişim:10.02.2014

[11] European Bioplastics, Institute for Bioplastics and Biocomposites, nova-Institute (2014) euveriler 2013 İstatistiklri

[12] Averous, L., Pollet, E., (2012). Environmental Silicate Nano-Biocomposites, Green Energy and Technology, 10.1007/978-1-4471-4108-2-2

[13] Byun, Y., Kim, Y.T., (2014). Innovations in Food Packaging, Second Edition.

[14] Gümüşderelioğlu, M., Kesgin, D., (2004). "Çevreyle Dost Polimerler", Bilim ve Teknik, 438:82-84.

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

[16] Peelman, N., Ragaert, P., Meulenaer, B., Adons, D., Cardon, L., Devlieghere, F., (2013). "Application of Bioplastics for Food Packaging", Trends in Food Science & Technology, 32 :128-141.

[17] Khanna, S. and Srivastava, A.K., (2005). "Recent Advances in Microbial Polyhydroxyalkanoates", 40, 2, Process Biochemistry, 607–619, Application, The McGraw-Hill Companies.

[18] Laycock, B., Halley, P.,Pratt, S.,Werker, A.,Lant, P., (2013). The chemomechanical properties of microbial Polyhydroxyalkanoates, Progress in Polymer Science 38: 536– 583.

[19] Brigham, C.J., Sinskey, A.J., (2012). "Applications of Polyhydroxyalkanoates in the Medical Industry", 2012, International Journal of Biotechnology for Wellness Industries, 1: 53-60.

[20] Yu, W., Lan, C.H., Wang, S.J., Fang, P.F., Sun,Y.M., (2010). "Influence of Zinc Oxide Nanoparticles on the Crystallization Behavior of Electrospun Poly(3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate) Nanofibers", Polymer 51:2403-2409.

[21] Balgacem,M., Gandini, A.,(2008). Monomers, Polymers and composites from renewable Resources, Elsevier, Chapter 22.

[22] Gürtekin, E., Şekerdağ,N., (2008), Biyolojik Parçalanabilir Plastik: Polihidroksialkanoatlar, Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları.

[23] Chen, G.Q, Wu Q, Zhao, K., Yu, H.P., Chan, A., (2000). "Chiral Biopolyesters-Polyhydroxyalkanoates Synthesized by Microorganisms". Chinese Journal of Polymer Science, 18:389–396.

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

[25] Philip, S., Keshavarz, T., Roy, ı., (2007). "Polyhydroxyalkanoates: Biodegradable Polymers With a Range of Applications", Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 82:233–247.

[26] Corre, Y.M., Bruzaud, S., Audic, J.L., Grohens, Y., (2012). Morphology and Functional Properties of Commercial Polyhydroxyalkanoates: A Comprehensive and Comparative Study, Polymer Testing 31: 226–235.

[27] Kabasci, S., Bio-Based Plastics: Materials and Applications**,** (2014). Wiley Series in Renewable Resources.

[28] Duncan, T.V.,(2011). “Applications of Nanotechnology in food Packaging and Food Safety: Barrier materials, Antimicrobials and Sensors”, Journal of Colloid and Interface Science, 363:1–24.

[29] Siracusa,V., (2012). “Food Packaging Permeability Behaviour: A Report”, International Journal of Polymer Science, 2012:11.

[30] Zembouai, I., Kaci, M., Bruzaud, S., Benhamida, A.,Corre, Y.M., Grohens, Y., (2013). “A Study of Morphological, Thermal, Rheological and Barrier Properties of Poly(3-hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/Polylactide Blends Prepared By Melt Mixing”, Polymer Testing, 32:842–851.

[31] Ojumu, T.V., Solomon, B.O., Yu, J. (2004). “Production of Polyhydroxyalkanoates, a Bacterial Biodegradable Polymer”, African Journal of Biotechnology, 3(1):18-24.

[32] Harper, C.A., (2002). Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites, Fourth Edition, The McGraw-Hill Companie.

[33] Bhowmick A.K.,(2002). “Mechanical Properties of Polymers”, Metarial Science and Engineering, Vol 1.

[34] Madison, L.L., Huisman, G.W., (1999). “Metabolic Engineering of Poly(3-Hydroxyalkanoates): From DNA to Plastics”, Microbiology and Molecular Biology Reviews, 63(1):21.

[35] Platt, D. K. (2006). Biodegradable Polymers Market Report, Smithers Rapra Limited.

[36] Chen, G.Q., (2010). Plastics from Bacteria: Natural Functions and Applications.

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

[38] Bugnicourt, E., Cinelli, P., Lazzeri, A., Alvarez, V., (2014). Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of Synthesis, Characteristics, Processing and Potential applications in Packaging, Express Polymer Letters,.11: 791–808.

[39] Silvestre, C., Duraccio, D., Cimmino,S., (2011). “Food Packaging Based on Polymer Nanomaterials, Progress in Polymer Science 36:1766–1782.

[40] Bucci, D.Z., Tavares, L.B.B., Sell, I., (2007). “Biodegradation and Physical Evaluation of PHB Packaging”, Polymer Testing, 26:908–915.

[41] Campbell, F.C. (2010) Structural Composite Materials.

[42] Şahan, G.B., (2010). Hidroksiapatit Katkılı Yapay Kemik Kompozitlerin Mekanik Özelliklerine Bağlayıcı Ajanların Etkileri, Yüksek Lisans Tezi.

[43] Dursun, S., Erkan, N., Yeşiltaş, M., (2010). “Doğal Biyopolimer Bazlı (Biyobozunur) Nanokompozit Filmler ve Su Ürünlerindeki Uygulamaları”, Journal of Fisheries Sciences, 4(1): 50-77.

[44] Diez-Pascual, A.M., Diez-Vicente, A.L., (2014). “ZnO-Reinforced Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Bionanocomposites with

Antimicrobial Function for Food Packaging" , Applied Materials & Interfaces, 6:9822 – 9834.

[45] Ojijo, V., Ray, S.S., (2013). "Processing Strategies in Bionanocomposites", Progress in Polymer Science, 38: 1543-1589.

[46] Azeredo, H.M.C., (2009). "Nanocomposites for Food Packaging Applications", Food Research International, 42: 1240–1253.

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

[48] Benli, B., (2008). "Nanoteknoloji ve Antik Çağlara Uzanan Killi Nanoyapılar", Kil Bilimi ve Teknolojisi Dergisi, (3)143-162.

[49] Akın, O., (2012). Effect of Organo-Modıfıed Clay Addition on Propertıes of Polyhydroxy Butyrate Homo and Copolymers Nanocomposıte Fılms, Master of Science, İzmir Institute of Technology, İzmir.

[50] Peponi, L., Puglia , D., Torre, L.,Valentini, L., Kenny, J.M., (2014). "Processing of Nanostructured Polymers and Advanced Polymeric Based Nanocomposites", Materials Science and Engineering, 85:1-46.

[51] Armentano, I, Dottori, M., Fortunati, E.,Mattioli, S., Kenny, J.M., (2010). "Biodegredable Polymer Matrix Nanocomposites for Tissue Engineering; A Review", Polymer Degradation and Stability, 95: 2126-2146.

[52] Samatya, S., (2012). Yapay Liflerin Oluşumu, Önemli Yapay Liflerin Üretimi ve Yapay Lif Teknolojisindeki Gelişmeler, Çukurova Üniversitesi, Adana.

[53] Vidhate, S., Innocentini-Me L., D'Souza, N.A., (2012). "Mechanical and Electrical Multifunctional Poly(3-Hydroxybutyrate-*Co*-3-Hydroxyvalerate-Multiwall Carbon Nanotube Nanocomposites", Polymer Engineering & Science, 52:(6),1367-1374.

[54] Zhou, H., Lee, J., (2011). Nanoscale Hydroxyapatite Particles for Bone Tissue Engineering, Acta Biomaterialia, 7:2769-2781.

[55] Hidroksiapatit kristali: http://hydroxyapatite.wikispaces.com/ Erişim Tarihi: 10.09.2014.

[56] Murugan, R. ve Ramakrishna, S., (2005). "Development of Nanocomposites for Bone Grafting", Composite Science and Technology, 65(15-16):2385-2406.

[57] Ito, Y., Hasuda, H., Kamitakahara, M., Ohtsuki, C., Tanihara, M., Kang, I.,Kwon, O.H., (2005). A Composite of Hydroxyapatite With Electrospun.

[58] Supova, M., (2009). "Problem of Hydroxyapatite Dispersion in Polymer Matrices: A Review", Journal of Material Science: Mater Med, 20:1201-1213.

[59] Roether, J. A., Deb, S., (2004). "The Effect of Surface Treatment of Hydroxyapatite on The Properties of a Bioactive Bone Cement", Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 15(4): 413-418.

[60] Arkles, B., (2006). Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries v2.0. Gelest, Inc. pp 15.

[61] Dow Corning Corporation, (2005). “A Guide to Silane Solutions from Dow Corning”, USA, 4-13-15.

[62] Cisneros-Pineda, O.G., Kao, W.H., Loría-Bastarrachea, M.I., Veranes-Pantoja, Y., Cauich-Rodríguez, J.V., Cervantes-Uc, J.M., (2014). “Towards Optimization of the Silanization Process of Hydroxyapatite for its Use in Bone Cement Formulations”, Materials Science and Engineering C, 40:157–163.

[63] Tekin, V.O., (2007). Eş-Anlı Polimerizasyon ile Kil Modifikasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

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

[65] Vlachopoulos, J., Strutt, D., (2003). “Polymer processing: An Overview”, Materials Science and Technology, 19:1161-1169.

[66] Ekşi, O., (2007). Plastik Esaslı Malzemelerin Isıl Şekil Verme Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.

[67] Sanchez-Garcia M. D., Lagaron J. M., Hoa S. V. (2010). “Effect of Addition of Carbon Nanofibers and Carbon Nanotubes on Properties of Thermoplastic Biopolymers”, Composites Science and Technology, 70,1095–1105.

[68] Oğuzlu, H. (2011). Water Vapor and Gas Barrier Properties of Biodegradable Polymer Nanocomposıtes Films, A Thesis Submitted to the Graduate School of Engineering and Sciences of İzmir Institute, İzmir.

[69] Stretz, H.A., (2009). “Determination of Montmorillonite Nanocomposite Aggregation Rates Using Real Time X-Ray Diffraction Techniques at High Temperatures”, CreateSpace Independent Publishing Platform.

[70] Rooyen, L.J., Karger-Kocsis, J., Vorster, O.C., Kock, L.D., (2013). “Helium Gas Permeability Reduction of Epoxy Composite Coatings by Incorporation of Glass Flakes”, Journal of Membrane Science, 430:203–210.

[71] Martines-Hermosilla, G.A., Mesic, B., Bronlund, J. E., (2015). “A Review of Thermoplastic Composites Vapour Permeability Models: Applicability for Barrier Dispersion Coatings”, Microbiology and Molecular Biology Reviews, 63(1):21.

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

[73] Gerilim-Uzama Eğrisi: https://www.flickr.com/photos/mitopencourseware/3349144007 Erişim tarihi: 25.10.2014.

[74] Yue, W. Ve Roeder, R.K., (2006). “Micromechanical Model for Hydroxyapatite Whisker Reinforced Polymer Biocomposites”, Journal of Materials Research, 21(8).

[75] Durmus, A., Kaşgöz, A., Chrıstopher, W.M., (2008). “Mechanical Properties of Linear Low-Density Polyethylene (LLDPE)/Clay, Nanocomposites: Estimation of Aspect Ratio and Interfacial Strength by Composite Models”, Journal of Macromolecular Sciencew, Part B: Physics, 47:608–619.

[76] Coleman, J.N., Khan, U., Blau, W.J., Gunko, Y.K., (2006). “Small But Strong: A Review of The Mechanical Properties of Carbon Nanotube–Polymer Composites”, Carbon 44: 1624–1652.

[77] 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.

[78] Calderon, J.A., (2003). Melt Intercalation and/or Exfoliation of Polystyrene-Montmorillonite Nanocomposites, Master of Engineering Thesis, McGill University, Montreal.

[79] Pandey, J., (2014). Handbook of Polymernanocomposites. Processing, Performance and Application, Springer, New York.

[80] Kristalinite:http://home.engineering.iastate.edu/~mkessler/MAtE453/Lab%20Instructions/Lab%20%20DSC.docx, erişim tarihi: 14.10.2014.

[81] Thellen, C., Coyne, M., Froio, M., Auerbach, M., Wirsen, C., Ratto, J.,(2008). “A Processing, Characterization and Marine Biodegradation Study of Melt-Extruded Polyhydroxyalkanoate (PHA) Films”, Journal of Polym Environ, 16:1–11.

[82] Cho, K., Fengkui, L., Choi, J.,(1999). “Crystallization And Melting Behavior of Polypropylene and Maleated Polypropylene Blends”, Polymer 40: 1719–1729.

[83] Xiaoying, L, Yongbin, F., Dachun, G., Wei, C., (2007). "Preparation and Characterization of Natural Hydroxyapatite from Animal Hard Tissues", Key Engineering Materials, 342-343, 213-216.

[84] Yayla, S., (2007). Productıon and Characterızatıon of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites, Master Thesis, Mıddle East Techncal University, Ankara.

[85] XRD:https://www.selcuk.edu.tr/ileri_arge/yonetim/web/sayfa/ayrinti/5874/tr erişim tarihi 17.12.2014.

[86] Systech Oxygen Analyser, Covers All Models, Operator’s Instruction Manuel.

[87] Özcan,T., (2010), Biyoimplantların Uyumluluğu,Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.

[88] Cretois, R., Follain, N., Dargent, E., Soulestin, J., Bourbigot, S., Marais, S., Lebrun, L., (2014). “Microstructure and Barrier Properties of PHBV/Organoclays Bionanocomposites”, Journal of Membrane Science 467:56–66.

[89] Wang, X., Song,G.,Chen, T., Guo, T.,Liu, J.,Zhang, B.,Takaeuchi, S., (2005). “Characteristics and Biodegradation Properties of Poly(3-hydroxybutyrate-co-

3 hydroxyvalerate)/Organophilic Montmorillonite (PHBV/OMMT) Nanocomposite", Polymer Degradation and Stability 87, 69-76.

[90] Cullity, B.D., Stock, S.R., (2001). Elements of X-ray Diffraction, 3.Baskı, Prentice Hall.

[91] Thiré, R.M., Arrudaa, L.C., Barretoa, L.S., (2011). "Morphology and Thermal Properties of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/Attapulgite nanocomposites", Materials Research, 14(3): 340-344.

[92] Xu, W., Liang, G., Wang, W.,Tang, S., He, P., Pan, W., (2003). PP–PP-g-MAH–Org-MMT nanocomposites. I. Intercalation behavior and microstructure, Journal of Applied Polymer Science, 88:3225–3231, 28.

[93] Olad, A.(2011), Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites, Polymer/Clay Nanocomposites, Chapter 7, InTech Publisher.

[94] Kylosov, A.A., (2007). Wood-Plastic Composites, Wiley.

[95] Pandaa, R.N., Hsieha, M.F., Chunga, R.J., Chinb, T.S., (2003). FTIR, XRD, SEM and solid state NMR İnvestigations of Carbonate-Containing Hydroxyapatite Nano-Particles Synthesized by Hydroxide-Gel Technique, Journal of Physics and Chemistry of Solids 64:193–199.

[96] Wang, X., Song,G.,Lou, T., (2010), "Fabrication and Characterization of Nano-Composite Scaffold of PLLA/Silane Modified Hydroxyapatite" , Medical Engineering & Physics 32:391–397.

[97] Moldovan, M., Prejmerean, C., Colceriu, A., Tamas, C., Furtos, G., Prodan, D.,Trif, M.,Alb, C.,Neamt, S., Popescu, V., (2007). "Effect of Coupling Agents on the Local Mechanical Properties of Bioactive Dental Composites", Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 9(11):3415 – 3418.

[98] Haris,P.I., Chapman, D., (1998). New Biomedical Materials, The FTIR Studies of the PHB and PHBV, IOS Press, Amsterdam.

[99] Farago,P.V., Raffin, R.P., Pohlmann, A.R., Guterres, S.S. ve Zawadzki, S.F., (2008). Physicochemical Characterization of a Hydrophilic Model Drug-Loaded PHBV Microparticles Obtained by the Double Emulsion/Solvent Evaporation Technique, Journal of the Brazilian Chemical Society, 19(7):1298-1305.

[100] Koh, H.C., Park, J.S., Jeong, M.A., Hwangg, H.Y., Hong, Y.T., Ha, S.Y., Nam, S.Y., (2008). "Preparation and Gas Permeation Properties of Biodegradable Polymer/Layered Silicate Nanocomposite Membranes", Desalination, 233: 201-209.

[101] Hayati, A.N., Hosseinalipour, S.M., Rezaie, H.R., Shokrgozar, M.A., (2012)."Characterization of Poly(3-Hydroxybutyrate)/Nano-Hydroxyapatite Composite Scaffolds Fabricated Without The Use of Organic Solvents For Bone Tissue Engineering Applications", Materials Science and Engineering, 32:416-422.

[102] Chen, G. X., Hao, G. J., Guo, T. Y., Song, M. D., Zhang, B. H., (2004). "Crystallization Kinetics of Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-

Hydroxyvalerate)/Clay Nanocomposites", Journal of Applied Polymer Science, 93: 655–661.

[103] Zhuo, Z., Dong, L., Wang, C., Zan, Q.,Tian, J., (2010). Preparation and Mechanical Properties of HA/PHB Composites, Advanced Materials Research,105-106:104-107.

[104] Kaur, J., (2010). Properties of Biologically Relevant Nanocomposites: Effects of Calcium Phosphate Nanoparticle Attributes and Biodegradable Polymer Morphology, Georgia Institute of Technology, Atlanta.

[105] Avella, M., La Rota, G., Martuscelli, E., Raimo, M., (2000). "Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and Wheat Straw Fibre Composites: Thermal, Mechanical Properties and Biodegradation Behaviour", Journal of Materials Science, 35: 829– 836.

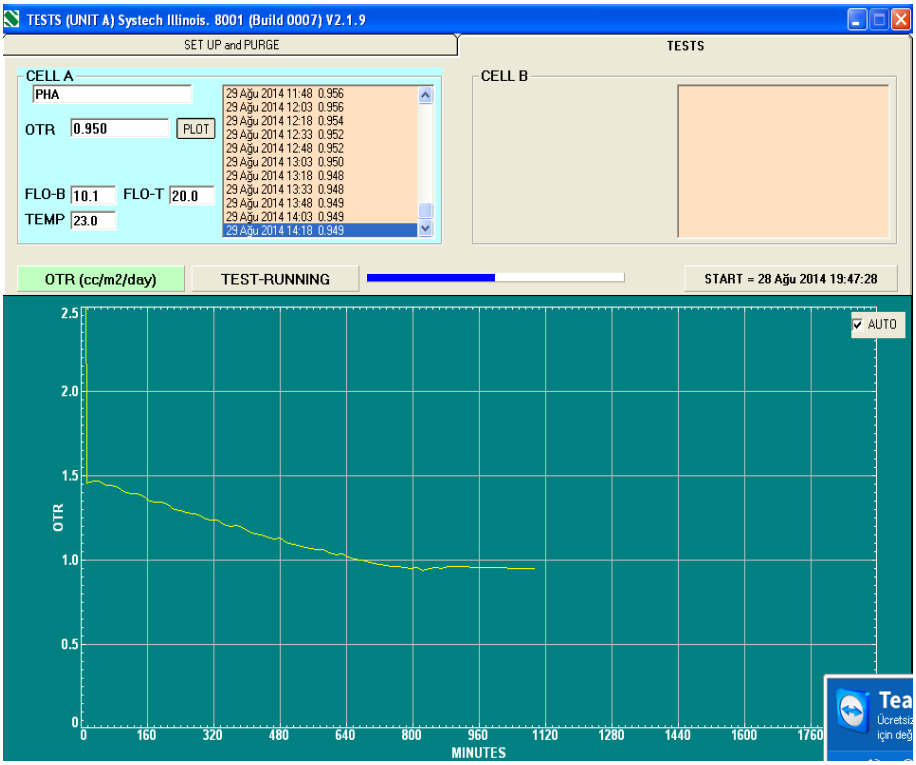
[106] Frounchi, M., Dadbin, S., Salehpour, Z., Noferesti, M., (2006). "Gas barrier properties of PP/EPDM Blend Nanocomposites", Journal of Membrane Science, 282: 142–148.

EK-A

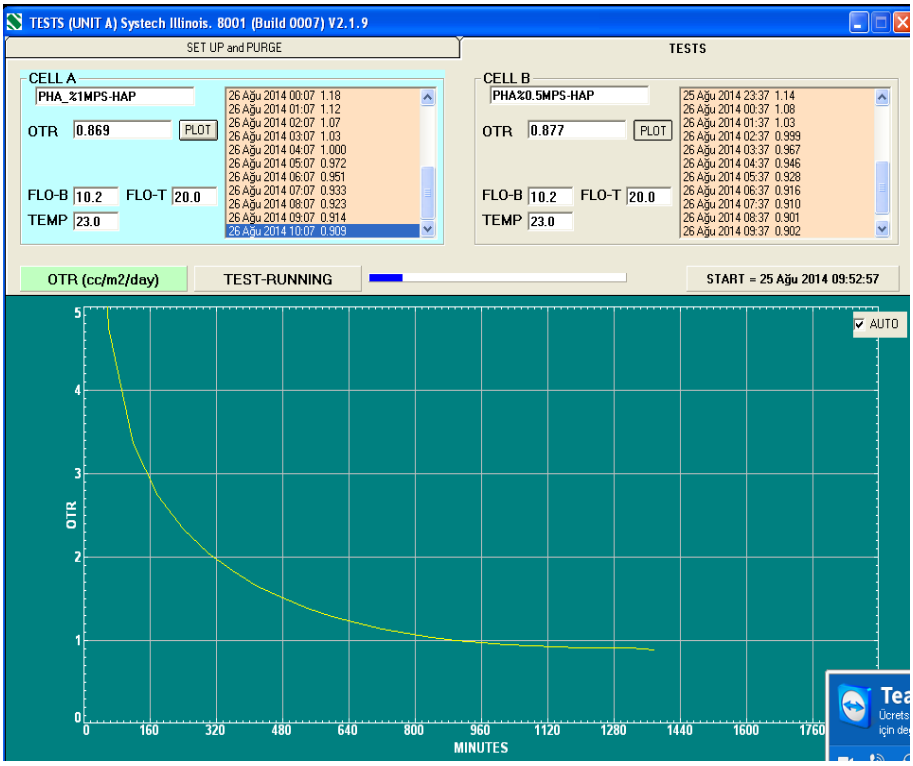
OKSİJEN GEÇİRGENLİK ANALİZLERİ

PHBV polimer ve PHBV/sHAP polimer nanokompozit numuneleri için Systech oksijen geçirgenlik cihazından elde edilen OTR sonuçlarına ait ekran görüntüleri aşağıdaki gibidir.

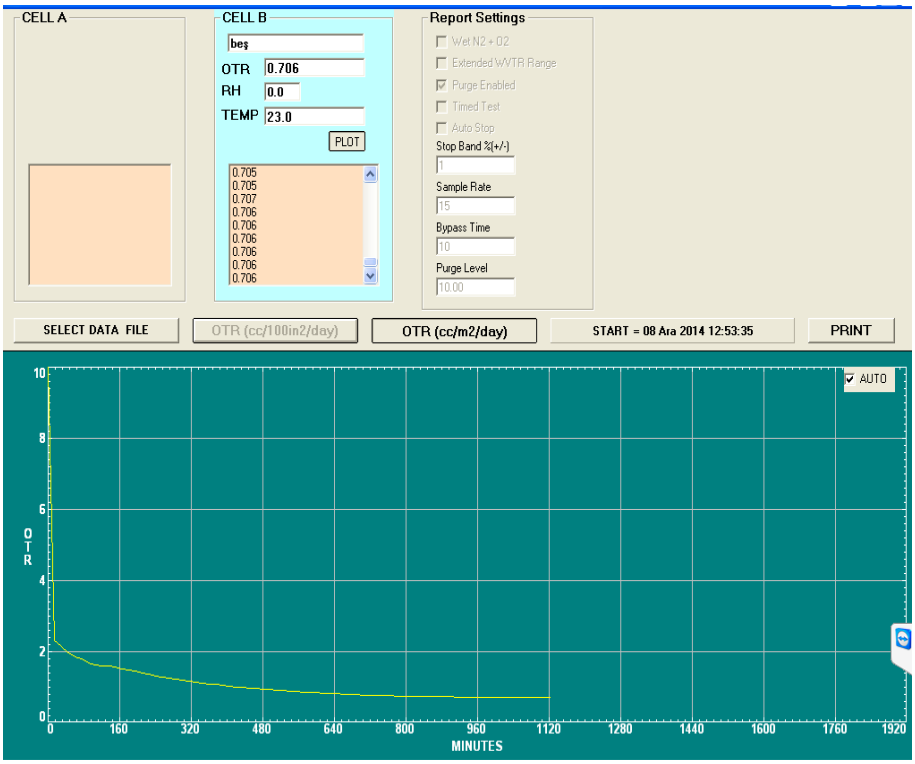
PHBV polimerine ait OTR analizi



PHBV/0.5sHAP ve PHBV/1sHAP polimer nanokompozitlerine ait OTR analizi



PHBV/5sHAP polimer nanokompozitine ait OTR analizi



EK B

MEKANİK ANALİZ SONUÇLARI

Mekanik analizler sonucu optimum değerlerin elde edildiği PHBV/5sHAP numunesine ait zamana bağlı Kuvvet-Uzama değerleri aşağıdaki gibidir. Bu değerler ile denklem (3.7) ve (3.8) denklemleri kullanılarak, Birim uzama ve Gerilme değerlerine geçilmiştir.

Kuvvet değerleri (3.7) denklemi yardımıyla, numunenin kesit alanına (A_0) bölünerek gerilme değerlerine dönüştürülür.

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \tag{3.7}$$

Birim uzama değerleri (ε) ise (3.8) denklemi ile numunenin ilk (L_0) ve son (L_1) boyları arasındaki farkın ilk boya(L_0) bölünmesiyle bulunur

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{L_0} = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \tag{3.8}$$

Burada;

Numune Kesit Alanı: 8.2079 mm^2

Numune ilk boy: 45 mm

Zaman (s)	Uzama (mm)	Kuvvet (N)	Birim uzama (ε)	Gerilim (Mpa)
0.20275	0	0.8	0	0.097467
0.28075	0	0.8	0	0.097467
0.42175	0	0.8	0	0.097467
0.49975	0	0.8	0	0.097467
0.63975	0.01	1	0.000222	0.121834
0.71875	0.01	1.2	0.000222	0.146201
0.81175	0.02	1	0.000444	0.121834
0.90575	0.02	1	0.000444	0.121834

1.03075	0.02	1.2	0.000444	0.146201
1.12475	0.02	1.2	0.000444	0.146201
1.24975	0.03	1.2	0.000667	0.146201
1.34375	0.03	1.2	0.000667	0.146201
1.48375	0.04	1.2	0.000889	0.146201
1.5617501	0.04	1.2	0.000889	0.146201
1.65575	0.04	1.2	0.000889	0.146201
1.74975	0.04	1.2	0.000889	0.146201
1.84375	0.05	1.4	0.001111	0.170567
1.9367501	0.05	1.4	0.001111	0.170567
2.0617499	0.05	1.4	0.001111	0.170567
2.15575	0.05	1.4	0.001111	0.170567
2.28075	0.06	1.4	0.001333	0.170567
2.3747499	0.06	1.4	0.001333	0.170567
2.51475	0.07	1.6	0.001556	0.194934
2.59375	0.07	1.6	0.001556	0.194934
2.71875	0.07	1.6	0.001556	0.194934
2.8117499	0.07	1.6	0.001556	0.194934
2.9367499	0.08	1.6	0.001778	0.194934
3.03075	0.08	1.6	0.001778	0.194934
3.1247499	0.08	1.8	0.001778	0.219301
3.21875	0.08	1.8	0.001778	0.219301
3.34375	0.09	1.8	0.002	0.219301
3.4367499	0.09	1.8	0.002	0.219301
3.57775	0.1	2	0.002222	0.243668
3.65575	0.1	2	0.002222	0.243668
3.78075	0.1	2	0.002222	0.243668
3.8747499	0.1	2	0.002222	0.243668
4.01475	0.11	2.2	0.002444	0.268034
4.09375	0.11	2.2	0.002444	0.268034
4.2337499	0.11	2.2	0.002444	0.268034
4.3117499	0.12	2.2	0.002667	0.268034
4.4057498	0.12	2.4	0.002667	0.292401
4.4997501	0.12	2.4	0.002667	0.292401
4.6247501	0.13	2.4	0.002889	0.292401
4.71875	0.13	2.4	0.002889	0.292401
4.8587499	0.13	2.6	0.002889	0.316768
4.9367499	0.13	2.6	0.002889	0.316768
5.0617499	0.14	2.6	0.003111	0.316768
5.8277502	0.16	3.2	0.003111	0.316768
5.9057498	0.16	3.2	0.003111	0.341135
5.96875	0.16	3.2	0.003111	0.341135
6.0307498	0.16	3.2	0.003556	0.389868
6.1087499	0.17	3.4	0.003556	0.389868

6.1717501	0.17	3.4	0.003556	0.389868
6.3117499	0.17	3.4	0.003556	0.389868
6.38975	0.17	3.4	0.003778	0.414235
6.5307498	0.18	3.6	0.003778	0.414235
6.6087499	0.18	3.6	0.003778	0.414235
6.7337499	0.18	3.8	0.003778	0.414235
6.8277502	0.18	3.8	0.004	0.438602
6.9217501	0.19	4	0.004	0.438602
7.01475	0.19	4	0.004	0.462969
7.13975	0.19	4	0.004	0.462969
7.2337499	0.19	4.2	0.004222	0.487335
7.3747501	0.2	4.2	0.004222	0.487335
7.4527502	0.2	4.2	0.004222	0.487335
7.59375	0.21	4.4	0.004222	0.511702
7.6717501	0.21	4.4	0.004444	0.511702
7.8117499	0.21	4.6	0.004444	0.511702
7.88975	0.21	4.6	0.004667	0.536069
8.0307503	0.22	4.8	0.004667	0.536069
8.1087503	0.22	4.8	0.004667	0.560436
8.2027502	0.22	5	0.004667	0.560436
8.2967501	0.22	5	0.004889	0.584802
8.4217501	0.23	5.2	0.004889	0.584802
8.5147495	0.23	5.4	0.004889	0.609169
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
71.999748	1.85	260.8	0.041111	31.77427
72.09375	1.85	260.8	0.041111	31.77427
72.233749	1.86	261.4	0.041333	31.84737
72.311752	1.86	261.4	0.041333	31.84737
72.452751	1.86	262	0.041333	31.92047
72.530746	1.86	262.2	0.041333	31.94483
72.624748	1.87	262.8	0.041556	32.01793
72.71875	1.87	262.8	0.041556	32.01793
72.780746	1.87	263	0.041556	32.0423
72.84375	1.87	263.2	0.041556	32.06667
72.921753	1.87	263.4	0.041556	32.09103
73.014748	1.87	263.4	0.041556	32.09103
73.108749	1.88	263.6	0.041778	32.1154
73.202751	1.88	264	0.041778	32.16413
73.296753	1.88	264.2	0.041778	32.1885
73.436752	1.88	264.6	0.041778	32.23723
73.514748	1.88	264.6	0.041778	32.23723
73.655746	1.89	264.8	0.042	32.2616

EK-C

SEM ANALİZİ SONUÇLARI

PHBV/sHAP nanokompozitlerinde kulanılan silan kaplamalı HAP kristallerine ait Image J programı ile ölçülmüş uzunluk (nm) ve en (nm) değerleri aşağıdaki gibidir.150 adet okuma yapılmıştır. Değerlerin oranı ise (l/d,aspect ratio) 6 olarak hesaplanmıştır.

Uzunluk (nm)	En (nm)
91.795	16.903
103.577	16.921
104.194	18.287
106.424	18.546
109.164	19.009
109.222	19.065
112.558	19.553
117.488	20.023
118.942	20.254
121.856	20.565
122.709	20.614
122.783	20.776
123.713	20.806
124.809	20.841
127.269	21.141
129.009	22.033
129.663	22.167
133.232	22.527
133.902	22.923
134.511	23.006
139.52	23.333
141.179	23.496
142.193	23.851

144.318	24.071
144.666	24.085
144.952	24.264
146.64	24.58
147.358	24.724
148.361	24.724
149.02	24.865
149.084	24.865
153.469	25.417
154.633	25.501
155.258	25.998
155.317	26.124
155.742	26.274
157.179	26.397
157.928	26.559
158.725	26.839
162.101	27.431
162.335	27.492
162.597	27.562
162.744	28.07
163.076	28.123
163.163	28.171
163.83	28.252
164.233	28.546
164.335	28.712
166.446	29.174
166.821	29.465
167.841	29.565
168.191	29.835
168.603	29.943
169.185	29.959
169.2	30.008
169.807	30.112
170.692	30.114
174.651	30.198
175.991	30.205
177.88	30.275
179.196	30.282
179.447	30.364
180.702	30.378
180.972	30.385
181.466	30.518
182.523	30.613
183.994	30.628

184.034	30.642
187.432	30.647
189.156	30.686
189.597	30.712
190.476	30.799
190.729	30.841
191.16	30.931
191.762	30.944
191.948	31.009
191.965	31.061
192.688	31.075
193.031	31.123
193.208	31.178
193.323	31.349
193.624	31.495
193.902	31.559
194.898	31.584
195.308	31.676
195.491	31.934
196.267	32.007
197.442	32.03
197.625	32.069
198.541	32.282
199.245	32.336
199.279	32.376
199.298	32.502
199.985	32.504
200.573	32.553
204.139	32.668
207.425	32.906
208.611	33.092
209.757	33.256
215.397	33.3
215.712	33.398
215.95	33.606
216.283	34.009
217.965	34.097
218.503	34.205
219.199	34.231
219.682	34.316
221.631	34.548
222.614	34.596
222.694	34.615
223.996	34.863

224.088	35.419
224.637	35.735
227.186	35.774
227.277	35.847
234.721	36.34
236.283	36.347
242.366	36.944
242.908	36.966
244.743	37.531
245.603	38.086
246.502	38.254
247.265	38.391
247.726	39.016
248.024	39.016
249.363	41.043
251.181	41.584
255.803	42.5
256.028	42.63
256.047	44.232
262.576	44.615
264.881	44.86
264.951	45.607
267.026	45.607
267.784	46.075
267.819	49.398
272.455	50.021
273.315	50.102
275.5	50.106
276.25	50.309
277.293	50.845
277.565	51.267
278.184	51.473
292.238	53.198
297.325	53.442
297.72	56.309
297.824	60.364
331.883	62.726
364.558	62.726
534.409	66.294

Silan kaplamalı HAP kristallerinin PHBV/sHAP nanokompozitleri içerisindeki SEM görüntüleri kulanılarak Image J programı ile ölçülmüş uzunluk (nm) ve en (nm) değerleri aşağıdaki gibidir.18 adet okuma yapılmıştır. Değerlerin oranı ise (l/d,aspect ratio) 3,75 olarak hesaplanmıştır.

Uzunluk (nm)	En (nm)
48.4	12
33.6	10.4
61.2	12
35.4	7
34.9	7
34.8	12
26.6	10.5
19.4	10.6
26.8	5.9
26	3.9
22.9	7.9
19.7	5.4
32.6	6.8
28.1	7.8
23.1	5.5
18	7.6
12.7	2.8
22.1	5.4

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	:Fatma Berna İLHAN
Doğum Tarihi ve Yeri	:08.10.1990 İstanbul
Yabancı Dili	:İngilizce
E-posta	:f.bernailhan@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Yüksek Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2015
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2013
Lise	Fen	Mustafa Saffet Anadolu Lisesi	2008

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	**Firma/Kurum**	**Görevi**
2015 –Devam ediyorum	İntertek Test Hizmetleri	Müşteri İlişkileri

YAYINLARI

Poster

1. İlhan, B., Öner, M., "Barrier and Mechanical Properties of Polyhydroxyalkanoate/Hydroxyapatite Composites" 2nd International Conference on Bioinspired and Biobased Chemistry & Materials, Nice, Fransa, October 15-17, 2014.

2. Öner, M., İlhan, F.B., Bekat, T., "Preparation and Characterization of Hydroxyapatite Reinforced Polyhydroxyalkanoate Composites" 39th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, Florida, ABD, January 25-30, 2015

Proje

1. TÜBİTAK BİDEB (2210-C) Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans burs programı Projesi ile desteklenmiştir.