T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYONANOKOMPOZİTLERİN BARİYER VE TERMAL ÖZELLİKLERİNE BOR NİTRÜRÜN ETKİSİ

RABİA SEYDİOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF. DR. MUALLA ÖNER

İSTANBUL, 2018

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYONANOKOMPOZİTLERİN BARİYER VE TERMAL ÖZELLİKLERİNE BOR NİTRÜRÜN ETKİSİ

Rabia SEYDİOĞLU tarafından hazırlanan tez çalışması 23.02.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Mualla ÖNER

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mualla ÖNER

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Yüksel AVCIBAŞI GÜVENİLİR

İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

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

ÖNSÖZ

Gıda ambalajlarında kullanılan geleneksel plastiklerin çevremize verdiği zararlardan dünyamızı kurtarabilmek için bir alternatif olarak biyolojik kaynaklı ve biyobozunur gıda ambalajı geliştirilmesi adına çalıştığım yüksek lisans tezimde bana engin bilgileri ve tecrübeleriyle her zaman destek olan saygıdeğer tez danışmanım Prof. Dr. Mualla ÖNER'e, bilgi ve deneyimleriyle ihtiyaç duyduğum her zaman bana destek olan Uzman Dr. Semra KIRBOĞA OKUMUŞ'a, Arş. Gör. Tuğçe BEKAT'a ve eğitim-öğretim hayatım boyunca bana katkıda bulunan tüm değerli hocalarıma;

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

Deneysel çalışmalarımda bana tüm bildiklerini öğreten Ayben Asena ÇÖL ve Gülnur KIZIL'a;

Laboratuvar çalışmalarımda tüm çalışmaları birlikte yürüttüğüm ve yüksek lisans eğitimim boyunca her zaman yanımda olup bana desteklerini esirgemeyen sevgili laboratuvar arkadaşlarım Melike ŞATIROĞLU ve Gizem ŞIDIM'a;

Tüm üniversite hayatımı birlikte geçirdiğim canım arkadaşlarım Begüm Barda, Merve Özyılmaz, Sibel İla ve Alev Akbaş'a;

Tüm hayatım boyunca bana koşulsuz destek olup, sevgisi ve sabrıyla her zaman yanımda olan değerli nişanlım Emre ÇELİKER'e;

Hayatımın her alanında her zaman arkamda duran, tüm kararlarımı destekleyip beni asla yalnız bırakmayan başta canım babam Ali SEYDİOĞLU, biricik annem Melahat SEYDİOĞLU ve değerli ablalarım Eda KIRIMLI ve Semahat ÇETİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Ocak, 2018

Rabia SEYDİOĞLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ viii

KISALTMA LİSTESİ x

ŞEKİL LİSTESİ xii

ÇİZELGE LİSTESİ xviii

ÖZET xxi

ABSTRACT xxiii

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 2
1.3 Hipotez 3

BÖLÜM 2

GIDA AMBALAJLAMA 4

2.1 Ambalajlamanın Fonksiyonları 6
2.2 Plastik Gıda Ambalajı 9
2.3 Biyoplastikler 10
2.4 Plastiklerin Gaz Bariyer Özelliklerinin İyileştirilme Yöntemleri 13

BÖLÜM 3

POLİMERİK BİYONANOKOMPOZİTLER 17

3.1 Polimerik matris: Poli (3-Hidroksibutirat-ko-3-Hidroksivalerat) (PHBV) 18
3.2 Nano Dolgu Malzemesi: Bor Nitrür (BN) 19
3.3 Bağlayıcı Ajan: Silan 21
3.4 PHBV ve BN ile Yapılan Kompozit Çalışmaları 22

BÖLÜM 4

DENEYSEL YÖNTEMLER 31
4.1 Kullanılan Malzemeler 31
4.2 Nanopartikül Hazırlanması ve Yüzey Geliştirme 33
4.2.1 Nanopartiküllerin Eksfoliyasyonu 34
4.2.2 Nanopartiküllerin Yüzey Muamelesi 37
4.3 Nanokompozitlerin Hazırlanması 40
4.4 Nanoparçacıkların ve Nanokompozitlerin Karakterizasyonu 44
4.4.1 Boyut Analizi 44
4.4.2 SEM Analizi 45
4.4.3 XRD Analizi 45
4.4.4 FTIR Analizi 45
4.4.5 TGA Analizi 46
4.4.6 DSC Analizi 47
4.4.7 Oksijen Geçirgenlik Analizi 48
4.4.8 Mekanik Analiz 49

BÖLÜM 5

SONUÇLAR 51
5.1 Boyut Analizi Sonuçları 51
5.1.1 Etanol ile Yapılan Çalışmalar 52
5.1.1.1 %90 Etanol ile Yapılan Çalışmalar 52
5.1.1.2 %40 Etanol ile Yapılan Çalışmalar 56
5.1.2 İzopropil Alkol ile Yapılan Çalışmalar 59
5.1.2.1 Çözücü Yüzdesinin Belirlenmesi İçin İzopropil Alkol ile Yapılan Çalışmalar 59
5.1.2.2 Amplitüd Etkisinin Belirlenmesi İçin İzopropil Alkol ile Yapılan Çalışmalar 61
5.1.2.3 Sürenin Etkisinin Belirlenmesi İçin İzopropil Alkol ile Yapılan Çalışmalar 65
5.1.2.4 10 Saat %80 Amplitüd Sonikasyon Denemeleri 70
5.2 SEM Analizi Sonuçları 75
5.3 XRD Analizi Sonuçları 85
5.3.1 İşlem Görmüş BN'e Ait XRD Analizi Sonuçları 88
5.3.2 Kompozit Numunelere Ait XRD Analizi Sonuçları 89
5.4 FTIR Analizi Sonuçları 99
5.4.1 İşlem Görmüş BN'e Ait FTIR Analizi Sonuçları 102
5.4.2 Kompozit Numunelere Ait FTIR Analizi Sonuçları 103
5.5 TGA Analizi Sonuçları 107
5.6 DSC Analizi Sonuçları 112
5.7 Oksijen Geçirgenlik Analizi Sonuçları 117
5.7.1 15US-k Numunesine Uygulanan Numunelerden Hazırlanan Kompozitlerin Oksijen Geçirgenlik Analizi Sonuçlarının Modellenmesi 119

5.7.2 10 Saat Ultrasonikasyon Uygulanan Numunelerden Hazırlanan Kompozitlerin Oksijen Geçirgenlik Analizi Sonuçlarının Modellenmesi 120
5.7.3 Difüzyon Katsayısı (D) ve Çözünürlük (S) Değerlerinin Hesaplanması 122
5.7.4 Oksijen Geçirgenlik Analizi Sonuçlarının Modellenmesi 125
5.7.4.1 Nielsen Modeli 125
5.7.4.2 Bharadwaj Modeli 127
5.7.4.3 Cussler Modeli 129
5.7.4.4 Lape Modeli 131
5.7.4.5 Gusev-Lusti Modeli 133
5.7.4.6 Fredrickson-Bicerano Modeli 135
5.7.4.7 Oksijen Geçirgenlik Analizi Modellerinin Karşılaştırılması 137
5.8 Mekanik Analiz Sonuçları 138
5.8.1 Mekanik Analiz Sonuçlarına Göre Tokluk Hesabı 141
5.8.2 Mekanik Analiz Sonuçlarının Modellenmesi 142
5.8.2.1 Halpin-Tsai Modeli 142
5.8.2.2 Hui-Shia Modeli 144
5.8.2.3 Mekanik Analiz Modellerinin Karşılaştırılması 146

BÖLÜM 6

SONUÇ VE ÖNERİLER 147

KAYNAKLAR 154

ÖZGEÇMİŞ 164

SİMGE LİSTESİ

O_2	Oksijen
CO_2	Karbon Dioksit
°C	Derece Celsius
dk	Dakika
MPa	Megapaskal
nm	Nanometre
µm	Mikrometre
P_c	Dolgu Maddesi Geçirgenliği
P_m	Polimer Matrisinin Geçirgenliği
ϕ_f	Hacim Fraksiyonunu
α	En/Boy Oranı (Aspect Ratio)
w	Dolgu Malzemesinin Eni
t_p	Dolgu Malzemesinin Kalınlığı
°A	Angstrom
ΔP	Kısmi Basınç Farkı
L	Numune Kalınlığı
d	Boşluk Boyutu
D	Kristal Boyutu
θ	Bragg Açısı
k	Düzeltme Faktörü
λ	X-Işınının Dalga Boyu
β	X-Işını Kırınımı Sonucunda Elde Edilen Pikin Yarı Yükseklikteki Genişliği (FWHM)
X_c	Kristalinite
I_{C-O}	C-O Bağına Göre Hesaplanan Kristalinite İndeksi
A	Alan
T_i	Bozunmanın Başladığı Sıcaklık
$T_{\%10}$	Kütlenin %10'unun Kaybedildiği Sıcaklık
$T_{\%50}$	Kütlenin %50'sinin Kaybedildiği Sıcaklık
T_{max}	Maksimum Bozunma Sıcaklığı
ΔH_f	Numunenin Füzyon Entalpisi
ΔH_f^{ref}	%100 Kristalinite Durumundaki PHBV'nin Füzyon Entalpisi
W_{PHBV}	Numunedeki PHBV'nin Ağırlık Fraksiyonu
OP	Oksijen Geçirgenliği
D_{O2}	Difüzyon Katsayısı

S_{O2}	Çözünürlük
$t_{1/2}$	OTR Dengesine Ulaşmak İçin Gereken Sürenin Yarısı
V	Hacim
R_p	Relatif Geçirgenlik
x	Geometrik Faktör
E_c	Kompozitin Young Modülü
E_m	Polimer Matrisin Young Modülü
E_f	Dolgu Maddesinin Young Modülü
ξ	Şekil Faktörü

KISALTMA LİSTESİ

amp	amplitüd
ATBC	Asetil Tribütil Sitrat
APTES	3-Aminopropil Trietoksi Silan
BC	Bakteriyel Selüloz
BN	Bor Nitrür
BNNS	Bor Nitrür Nano Tabakalar
a-BN	amorf bor nitrür
c-BN	kübik bor nitrür
h-BN	hekzagonal bor nitrür
o-BN	ortorombik bor nitrür
r-BN	rhombo-hedral bor nitrür
t-BN	turbostatik bor nitrür
w-BN	wurtzit bor nitrür
CNC	Selüloz Nanokristal
CS	Kalsiyum Silikat
DMF	Dimetilformamid
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
Et	Etanol
FGS	Fonksiyonelleştirilmiş Grafen Tabakaları
FTIR	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre
FWHM	Full Width at Half Maximum (Maksimum yarısı tam genişlik)
GO	Grafen Oksit
GTA	Gliserol Triasetat
HCl	Hidroklorik Asit
HDPE	Yüksek Yoğunluklu Polietilen
HV	Hidroksi Valerat
İPA	İzopropil Alkol
LDPE	Düşük Yoğunluklu Polietilen
MAP	Modifiye Atmosfer Paketleme
MK	Manyetik Karıştırma
MMT	Montmorillonit
OP	Oksijen Geçirgenliği

OTR	Oksijen Transfer Hızı
OTES	Oktil (Trietoksi) Silan
PA	Poliamid
PBAT	Polibütilen Adipat-Ko-Tereftalat
PBD	Parçacık Boyut Dağılımı
PBS	Polibütilen Süksinat
PCL	Polikaprolakton
PEO	Polietilen Oksit
PET	Polietilen Tereftalat
PHA	Polihidroksi Alkanoat
PHB	Polihidroksi Bütirat
PHBV	Poli-3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat
PLA	Polilaktik Asit
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PVC	Polivinil Klorür
rpm	Revolutions per minute (devir/dakika)
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
US	Ultrasonikasyon
WSF	Buğday Samanı Lifleri
XRD	X-Işını Kırınımı Spektroskopisi
ZnO	Çinko Oksit

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Biyoplastiklerin 3 kategorisi 11
Şekil 2.2 Plaka dolgulu dolambaçlı yol modeli 15
Şekil 3.1 PHBV'nin kimyasal yapısı 18
Şekil 3.2 Bir ve iki boyutlu bor nitrür yapıları 20
Şekil 3.3 Takviye modeli 21
Şekil 3.4 Organosilan molekülünün hidroliz, yoğunlaşma ve inorganik yüzeyle bağlanma tepkimeleri 22
Şekil 3.5 Oktil(trietoksi)silanın kimyasal yapısı 22
Şekil 4.1 Yüzey muamelesi reaksiyonları 33
Şekil 4.2 Ultrasonikasyon cihazı 34
Şekil 4.3 Santrifüj cihazı 34
Şekil 4.4 %40 İPA çözeltisi kullanıldığında çözeltinin görünümü A) Santrifüj öncesi, B) Santrifüj sonrası 35
Şekil 4.5 %100 DMF çözeltisi kullanıldığında çözeltinin görünümü A) Santrifüj öncesi, B) Santrifüj sonrası 36
Şekil 4.6 480dakika sonikasyon sonrası çözeltinin görünümü A) Santrifüj öncesi, B) Santrifüj sonrası 36
Şekil 4.7 Çift vidalı ekstrüder 40
Şekil 4.8 Sıcak-soğuk izostatik pres 41
Şekil 4.9 Ekstrüzyon ile hazırlanan a) OTR numunesi, b) mekanik numunesi 42
Şekil 4.10 Boyut analizlerinde kullanılan cihazlar a) Nano s boyut ölçüm cihazı b) Parçacık boyutu ölçüm cihazı 44
Şekil 4.11 XRD analizinde kullanılan cihaz 45
Şekil 4.12 FTIR analizinde kullanılan cihaz 46
Şekil 4.13 Termogravimetrik analiz cihazı 46
Şekil 4.14 Diferansiyel tarama kalorimetresi cihazı 47
Şekil 4.15 Oksijen geçirgenliği analiz cihazı 48
Şekil 4.16 Mekanik analiz cihazı 50
Şekil 4.17 Young modulü hesaplama grafiği şematik görünüm 50
Şekil 5.1 %90 etanol içeren çözeltideki BN'e, 15dk %40 amp ultrasonikasyon uygulandığında a) Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı, b) PBD ile elde edilen boyut dağılımı 53

Şekil 5.2 %90 etanol içeren çözeltideki BN'e, 15dk %50amp ultrasonikasyon uygulandığında a) Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı, b) PBD ile elde edilen boyut dağılımı 53
Şekil 5.3 %90 etanol içeren çözeltideki BN'e, 15dk %60amp ultrasonikasyon uygulandığında a) Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı, b) PBD ile elde edilen boyut dağılımı 54
Şekil 5.4 %90 etanol içeren çözeltideki BN'e, 15dk %70amp ultrasonikasyon uygulandığında a) Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı, b) PBD ile elde edilen boyut dağılımı 54
Şekil 5.5 %90 etanol içeren çözeltideki BN'e, 15dk %80amp ultrasonikasyon uygulandığında a) Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı, b) PBD ile elde edilen boyut dağılımı 55
Şekil 5.6 %90'lık Etanol çözeltisi ile 15dk farklı amplitude sonuçları 55
Şekil 5.7 %40 etanol içeren çözeltideki BN'e, 15dk %50amp ultrasonikasyon uygulandığında nano size ile elde edilen boyut dağılımı 56
Şekil 5.8 %40 etanol içeren çözeltideki BN'e, 15dk %60amp ultrasonikasyon uygulandığında a) Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı, b) PBD ile elde edilen boyut dağılımı 57
Şekil 5.9 %40'lık ve %90'lık Etanol çözeltisi ile hazırlanan 15dk %60 amplitude sonuçların karşılaştırılması 58
Şekil 5.10 15dk %50amp ultrasonikasyon uygulanmış %40 etanol içeren BN çözeltisinin santrifüj sonrası yüzen parçacıkların nano size ile elde edilen boyut dağılımı 58
Şekil 5.11 15dk %60amp ultrasonikasyon uygulanmış %40 etanol içeren BN çözeltisinin santrifüj sonrası yüzen parçacıkların nano size ile elde edilen boyut dağılımı 59
Şekil 5.12 %90 İPA içeren çözeltideki BN'e, 15dk %50amp ultrasonikasyon uygulandığında a) Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı, b) PBD ile elde edilen boyut dağılımı 60
Şekil 5.13 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 15dk %50amp ultrasonikasyon uygulandığında a) Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı, b) PBD ile elde edilen boyut dağılımı 60
Şekil 5.14 %40'lık ve %90'lık İPA çözeltisi ile hazırlanan 15dk %50 amplitude sonuçların karşılaştırılması 61
Şekil 5.15 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 15dk %40amp ultrasonikasyon uygulandığında a) Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı, b) PBD ile elde edilen boyut dağılımı 62
Şekil 5.16 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 15dk %50amp ultrasonikasyon uygulandığında a) Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı, b) PBD ile elde edilen boyut dağılımı 62
Şekil 5.17 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 15dk %60amp ultrasonikasyon uygulandığında a) Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı, b) PBD ile elde edilen boyut dağılımı 63
Şekil 5.18 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 15dk %80amp ultrasonikasyon uygulandığında a) Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı, b) PBD ile elde edilen boyut dağılımı 63

Şekil 5.19 %40 İPA çözeltisi içindeki BN'e uygulanan farklı amplitüdlerde 15 dakika ultrasonikasyon sonucunda elde edilen parçacık boyut dağılımı 64
Şekil 5.20 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 8dk %50amp ultrasonikasyon uygulandığında Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı 65
Şekil 5.21 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 15dk %50amp ultrasonikasyon uygulandığında Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı 65
Şekil 5.22 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 30dk %50amp ultrasonikasyon uygulandığında Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı 66
Şekil 5.23 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 60dk %50amp ultrasonikasyon uygulandığında Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı 66
Şekil 5.24 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 120dk %50amp ultrasonikasyon uygulandığında Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı 66
Şekil 5.25 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 180dk %50amp ultrasonikasyon uygulandığında Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı 67
Şekil 5.26 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 8dk %80amp ultrasonikasyon uygulandığında Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı 67
Şekil 5.27 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 15dk %80amp ultrasonikasyon uygulandığında Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı 67
Şekil 5.28 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 30dk %80amp ultrasonikasyon uygulandığında Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı 68
Şekil 5.29 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 60dk %80amp ultrasonikasyon uygulandığında Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı 68
Şekil 5.30 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 120dk %80amp ultrasonikasyon uygulandığında Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı 68
Şekil 5.31 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 180dk %80amp ultrasonikasyon uygulandığında Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı 69
Şekil 5.32 15dk %80amp ultrasonikasyon uygulanmış %40 İPA içeren BN çözeltisinin 20 dakika 500rpm santrifüj sonrası yüzen parçacıkların Nano-S cihazı ile elde edilen boyut dağılımı 70
Şekil 5.33 %100 İPA içeren çözeltideki BN'e, 10 saat %80amp ultrasonikasyon uygulandığında Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı 72
Şekil 5.34 10 saat %80amp ultrasonikasyon uygulanmış %100 İPA içeren BN çözeltisinin 5 dakika 4000rpm santrifüjü sonrası yüzen parçacıkların Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı 72
Şekil 5.35 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 8 saat %80amp ultrasonikasyon uygulandığında Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı 73
Şekil 5.36 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 9 saat %80amp ultrasonikasyon uygulandığında Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı 73
Şekil 5.37 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 10 saat %80amp ultrasonikasyon uygulandığında Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı 74
Şekil 5.38 10 saat %80amp ultrasonikasyon uygulanmış %100 İPA içeren BN çözeltisinin 5 dakika 4000 rpm santrifüj sonrası yüzen parçacıkların Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı 74
Şekil 5.39 İşlemsiz BN'e ait a) 50µm'lik görüntü, b) 10 µm'lik görüntü, c) 5 µm'lik görüntü, d) 1 µm'lik görüntü 76
Şekil 5.40 İşlemsiz BN'e ait boy, en ve kalınlık histogramları 77

Şekil 5.41 SEM görüntülerinin 50 µm karşılaştırılması a) işlemsiz BN, b) 15US-k, c) 120US-k, d)120US-kS 78
Şekil 5.42 SEM görüntülerinin 1 µm karşılaştırılması a) işlemsiz BN, b) 15US-k, c) 120US-k, d)120US-kS 78
Şekil 5.43 15US-k numunesine ait en, boy ve kalınlık histogramları..... 79
Şekil 5.44 120US-k numunesine ait en, boy ve kalınlık histogramları..... 79
Şekil 5.45 120US-kS numunesine ait en, boy ve kalınlık histogramları..... 80
Şekil 5.46 120US-kS numunesi ile hazırlanan kompozitler a) %0.5'lik kompozit (120US-kS-0.5COM), b) %1'lik kompozit (120US-kS-1COM) 80
Şekil 5.47 SEM görüntülerinin 50 µm karşılaştırılması a) işlemsiz BN, b) 600US-k, c) 600US-ıS, d)DMF600US-k, e) 480+120US-ı 81
Şekil 5.48 SEM görüntülerinin 1 µm karşılaştırılması a) işlemsiz BN, b) 600US-k, c) 600US-ıS, d)DMF600US-k, e) 480+120US-ı 82
Şekil 5.49 600US-k numunesine ait en, boy ve kalınlık histogramları..... 83
Şekil 5.50 600US-ıS numunesine ait en, boy ve kalınlık histogramları..... 83
Şekil 5.51 DMF600US-k numunesine ait en, boy ve kalınlık histogramları..... 83
Şekil 5.52 480+120US-ı numunesine ait en, boy ve kalınlık histogramları 84
Şekil 5.53 600US-ıS numunesinin %0.05'lik kompozitine ait SEM görüntüsü..... 84
Şekil 5.54 Deneylerde kullanılan işlemsiz BN'e ait XRD Grafiği..... 86
Şekil 5.55 PHBV'ye ait XRD grafiği 88
Şekil 5.56 Bor nitrür numunelerin XRD karşılaştırması a) İşlemsiz BN ile silanlı ve silansız numunelerinin XRD karşılaştırması, b)120US-k ve 120US-kS numunelerinde XRD piklerinin şiddetlerinin farkı 89
Şekil 5.57 120US-k-0.5COM numunesine ait XRD grafiği..... 90
Şekil 5.58 120US-kS-0.5COM numunesine ait XRD grafiği..... 91
Şekil 5.59 Farklı yüzdelerde silanlı BN içeren kompozitlerin XRD sonuçlarının katkısız .. PHBV'nin XRD sonucu ile karşılaştırması 92
Şekil 5.60 BN ve Silanlı BN eklenmesinin PHBV XRD'sine etkisinin karşılaştırılması.... 93
Şekil 5.61 Kompozitlerde bulunan BN'e ait (004) piki..... 93
Şekil 5.62 PHBV'ye ait (020), (110), (111), (121), (040) ve (002) piklerindeki %relatif ... şiddetin kompozitlerin içindeki %BN miktarıyla değişimi..... 95
Şekil 5.63 BN miktarıyla PHBV'ye ait (020) ve (110) piklerinin relatif şiddet oranlarının değişimi 96
Şekil 5.64 (020)/(110) relatif şiddet oranına göre a) OP değerlerinin değişimi, b) Young modülünün değişimi, c) Çekme geriliminin değişimi..... 96
Şekil 5.65 PHBV film numunesine ait FTIR grafiği 100
Şekil 5.66 Deneylerde kullanılan BN'e ait FTIR grafiği..... 101
Şekil 5.67 OTES silana ait FTIR grafiği..... 102
Şekil 5.68 Aynı işlemlerden geçirilerek üretilmiş silanlı 120US-kS ve silansız 120US-k numunelerin FTIR karşılaştırması..... 102
Şekil 5.69 Silanlı 600US-ıS ve silansız 600US-k numunelerin FTIR karşılaştırması 103
Şekil 5.70 Silanlı 480+120US-ıS ve silansız 480+120US-ı numunelerin FTIR karşılaştırması 103
Şekil 5.71 Silanlı 120US-kS ve silansız 120US-k BN numunelerinin eklenmesiyle hazırlanan PHBV nanokompozitlerine ait FTIR grafikleri..... 104

Şekil 5.72 120US-kS numunesi kullanılarak hazırlanan silanlı numunelerin FTIR grafikleri 104
Şekil 5.73 120US-k numunesi kullanılarak üretilen silanlı ve silansız hazırlanan numunelerin PHBV ile karşılaştırıldığı FTIR grafiklerinde kristalin ve amorf bölgenin görünümü..... 105
Şekil 5.74 Silanlı ve silansız BN numunelerine ait TGA grafiği..... 107
Şekil 5.75 Nanokompozitlere ait TGA grafiği..... 108
Şekil 5.76 Silanlı ve silansız %0.5'lik kompozitlere ait TGA grafiği 109
Şekil 5.77 Silanlı kompozitlerin TGA grafiği karşılaştırılması..... 110
Şekil 5.78 Nanokompozitlerin T_i değerleri 110
Şekil 5.79 Nanokompozitlerin T_{10} değerleri 111
Şekil 5.80 Nanokompozitlerin T_{50} değerleri 111
Şekil 5.81 Nanokompozitlerin T_{max} değerleri 112
Şekil 5.82 Nanokompozitlere ait 1.ısıtma eğrileri 113
Şekil 5.83 Nanokompozitlere ait 1.soğutma eğrileri..... 113
Şekil 5.84 Nanokompozitlere ait 2.ısıtma eğrileri 114
Şekil 5.85 Silanlı kompozitlerin DSC'ye göre hesaplanan kristalinite değerleri 115
Şekil 5.86 Hazırlanan nanokompozitlerin XRD ve FTIR sonuçlarından hesaplanan kristalinite indeksleri ve DSC'den hesaplanan kristalinite değerlerinin oksijen geçirgenliği ile değişimi..... 116
Şekil 5.87 120US-kS-0.5COM numunesinin oksijen geçirgenlik cihazından alınan OTR - zaman grafiği..... 117
Şekil 5.88 120US-kS-0.5COM numunesine ait OP-zaman grafiği..... 117
Şekil 5.89 Farklı prosedürler uygulanarak hazırlanan %0.5'lik numunelerin kıyaslanması..... 119
Şekil 5.90 120US-kS numunesi ile hazırlanan kompozit serisinin OP değerinin PHBV ile kıyaslanması..... 120
Şekil 5.91 Aynı serilere ait silansız ve silanlı numunelerin %OP düşüşü 121
Şekil 5.92 120US-kS-0.05COM, 600US-ıS-0.05COM ve 480+120US-ıS-0.05COM numunelerinin % OP düşüşü..... 122
Şekil 5.93 %BN değişimiyle a) geçirgenlik, b) difüzyon katsayısı, c) çözünürlük dağılım grafiği 124
Şekil 5.94 120US-kS numunesi kullanılarak hazırlanan numunelerin Nielsen modeli ve deneysel olarak hesaplanmış verilerin karşılaştırılması..... 126
Şekil 5.95 10 saat ultrasonikasyon uygulanarak hazırlanan numunelerin Nielsen modeli ve deneysel olarak hesaplanmış verilerin karşılaştırılması..... 127
Şekil 5.96 120US-kS numunesi kullanılarak hazırlanan numunelerin Bharadwaj modeli ve deneysel olarak hesaplanmış verilerin karşılaştırılması..... 128
Şekil 5.97 10 saat ultrasonikasyon uygulanarak hazırlanan numunelerin Bharadwaj modeli ve deneysel olarak hesaplanmış verilerin karşılaştırılması..... 129
Şekil 5.98 120US-kS numunesi kullanılarak hazırlanan numunelerin Cussler modeli ve deneysel olarak hesaplanmış verilerin karşılaştırılması..... 130
Şekil 5.99 10 saat ultrasonikasyon uygulanarak hazırlanan numunelerin Cussler ..... modeli ve deneysel olarak hesaplanmış verilerin karşılaştırılması..... 131
Şekil 5.100 120US-kS numunesi kullanılarak hazırlanan numunelerin Lape modeli ve deneysel olarak hesaplanmış verilerin karşılaştırılması..... 132

Şekil 5.101 10 saat ultrasonikasyon uygulanarak hazırlanan numunelerin Lape modeli ve deneysel olarak hesaplanmış verilerin karşılaştırılması 133
Şekil 5.102 120US-kS numunesi kullanılarak hazırlanan numunelerin Gusev-Lusti modeli ve deneysel olarak hesaplanmış verilerin karşılaştırılması 134
Şekil 5.103 10 saat ultrasonikasyon uygulanarak hazırlanan numunelerin Gusev-Lusti modeli ve deneysel olarak hesaplanmış verilerin karşılaştırılması 134
Şekil 5.104 120US-kS numunesi kullanılarak hazırlanan numunelerin Fredrickson-Bicerano modeli ve deneysel olarak hesaplanmış verilerin karşılaştırılması 135
Şekil 5.105 10 saat ultrasonikasyon uygulanarak hazırlanan numunelerin Fredrickson-Bicerano modeli ve deneysel olarak hesaplanmış verilerin karşılaştırılması 135
Şekil 5.106 120US-kS numunesi kullanılarak hazırlanan serinin numunelerinin tüm modellerin deneysel verilerle karşılaştırılması 137
Şekil 5.107 10 saat ultrasonikasyon uygulanarak hazırlanan numunelerin tüm modellerin deneysel verilerle karşılaştırılması 138
Şekil 5.108 Hazırlanan kompozitlerin Young modülü değerleri 139
Şekil 5.109 Nanokompozitlerin çekme gerilimi değerleri 140
Şekil 5.110 Silanlı nanokompozitlerin çekme gerilimi ve yüzde kopma uzaması (%) değerleri 140
Şekil 5.111 Tüm kompozitlerin gerilim-birim uzama grafikleri 141
Şekil 5.112 Nanokompozitlerin tokluk değerleri 142
Şekil 5.113 Halpin-Tsai modeli ile deneysel değerlerin karşılaştırılması 144
Şekil 5.114 Hui-Shia modeli ile deneysel değerlerin karşılaştırılması 145
Şekil 5.115 Tüm mekanik modellerin deneysel verilerle karşılaştırılması 146

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Farklı gıdalar için ambalaj malzemelerinin bariyer ihtiyacı 8
Çizelge 2.2 Biyobazlı ambalaj malzemelerinin kullanımı 11
Çizelge 2.3 PHBV'nin farklı kompozisyonlarının fiziksel özellikleri 13
Çizelge 4.1 ADmajoris'ten temin edilen PHBV'ye ait özellikler 31
Çizelge 4.2 H.C. Starck firmasından temin edilen bor nitrüre ait özellikler 32
Çizelge 4.3 OTES'e ait özellikler 32
Çizelge 4.4 Bu çalışmada üretilen tüm bor nitrür numunelerine ait kodlamalar 39
Çizelge 4.5 OTR ve mekanik numunelerini hazırlamak için gerekli koşullar 41
Çizelge 4.6 Bu çalışmada üretilen tüm kompozit numunelere ait kodlamalar 42
Çizelge 5.1 Farklı derişimlerde etanol içeren BN çözeltilerine uygulanan 15 dakika farklı amplitüdlerde ultrasonikasyon sonucu elde edilen boyutlar 57
Çizelge 5.2 %40 İPA çözeltisi içindeki BN'e uygulanan farklı amplitüdlerde 15 dakika ultrasonikasyon sonucunda elde edilen parçacık boyutları 64
Çizelge 5.3 %40 İPA çözeltisi içindeki BN'nin farklı amplitüd ve farklı sürelerde ultrasonikasyonu sonucunda elde edilen boyutlar 69
Çizelge 5.4 Farklı oranda İPA içeren çözeltilerdeki BN'e uygulanan farklı sürelerde %80amp sonikasyon sonrası boyut dağılımları 71
Çizelge 5.5 Nano-S cihazıyla elde edilen tüm boyut analiz sonuçları 75
Çizelge 5.6 Bor nitrür numunelerine ait ortalama boy, en ve kalınlık boyutları 85
Çizelge 5.7 Literatürdeki bor nitrüre ait XRD karakteristik pikleri 85
Çizelge 5.8 H.C. STARCK'dan temin edilen BN'e ait XRD sonuçları 86
Çizelge 5.9 PHBV'ye ait XRD referansları 87
Çizelge 5.10 PHBV'ye ait XRD pikleri 87
Çizelge 5.11 120US-k numunesine ait XRD pikleri 88
Çizelge 5.12 120US-kS numunesine ait XRD pikleri 89
Çizelge 5.13 120US-k-0.5COM numunesine ait XRD sonuçları 90
Çizelge 5.14 120US-kS-0.5COM numunesine ait XRD sonuçları 91
Çizelge 5.15 PHBV'ye ait (020), (110), (111), (121), (040) ve (002) piklerindeki %Relatif şiddetin %BN miktarıyla oranları 94
Çizelge 5.16 PHBV'ye ait (020) ve (110) piklerinin relatif şiddet oranları 95
Çizelge 5.17 Kompozitlerdeki PHBV'ye ait (020) ve (110) piki için d ve FWHM değerleri 97

Çizelge 5.18 Hazırlanan kompozitlerde PHBV'ye ait ait (020), (110), (101) ve (111) piklerinin kristal boyutları (D, nm) 97
Çizelge 5.19 PHBV numunesinin XRD sonucuna göre kristalinite hesabı..... 98
Çizelge 5.20 XRD sonuçlarına göre kristalinite indeksi hesabı 98
Çizelge 5.21 PHBV'ye ait FTIR pikleri 99
Çizelge 5.22 Bor nitrüre ait FTIR pikleri 100
Çizelge 5.23 OTES silana ait FTIR pikleri 101
Çizelge 5.24 FTIR piklerine göre kristalinite indeksleri 105
Çizelge 5.25 Nanokompozitlere ait FTIR pikleri 106
Çizelge 5.26 Nanokompozitlere ait TGA sonuçları 108
Çizelge 5.27 Nanokompozitlere ait DSC sonuçları..... 114
Çizelge 5.28 Hazırlanan nankompozitlerin XRD ve FTIR sonuçlarından hesaplanan kristalinite indeksleri ve DSC'den hesaplanan kristalinite değerleri..... 116
Çizelge 5.29 Nanokompozitlerin oksijen geçirgenlik sonuç tablosu 118
Çizelge 5.30 Difüzyon katsayısı değerleri 123
Çizelge 5.31 Çözünürlük değerleri 123
Çizelge 5.32 120US-kS numunesi kullanılarak hazırlanan numunelerin Nielsen modeline göre ve deneysel olarak hesaplanmış relatif geçirgenlik değerleri 126
Çizelge 5.33 10 saat ultrasonikasyon uygulanarak hazırlanan numunelerin Nielsen modeline göre ve deneysel olarak hesaplanmış relatif geçirgenlik değerleri 127
Çizelge 5.34 120US-kS numunesi kullanılarak hazırlanan numunelerin Bharadwaj modeline göre ve deneysel olarak hesaplanmış relatif geçirgenlik değerleri 128
Çizelge 5.35 10 saat ultrasonikasyon uygulanarak hazırlanan numunelerin Nielsen modeline göre ve deneysel olarak hesaplanmış relatif geçirgenlik değerleri 129
Çizelge 5.36 120US-kS numunesi kullanılarak hazırlanan numunelerin Cussler modeline göre ve deneysel olarak hesaplanmış relatif geçirgenlik değerleri 130
Çizelge 5.37 10 saat ultrasonikasyon uygulanarak hazırlanan numunelerin Cussler modeline göre ve deneysel olarak hesaplanmış relatif geçirgenlik değerleri 130
Çizelge 5.38 120US-kS numunesi kullanılarak hazırlanan numunelerin Lape modeline göre ve deneysel olarak hesaplanmış relatif geçirgenlik değerleri..... 132
Çizelge 5.39 10 saat ultrasonikasyon uygulanarak hazırlanan numunelerin Lape modeline göre ve deneysel olarak hesaplanmış relatif geçirgenlik değerleri 132
Çizelge 5.40 120US-kS numunesi kullanılarak hazırlanan numunelerin Gusev-Lusti modeline göre ve deneysel olarak hesaplanmış relatif geçirgenlik değerleri 133
Çizelge 5.41 10 saat ultrasonikasyon uygulanarak hazırlanan numunelerin Gusev-Lusti modeline göre ve deneysel olarak hesaplanmış relatif geçirgenlik değerleri 134

Çizelge 5.42 120US-kS numunesi kullanılarak hazırlanan numunelerin Fredrickson-Bicerano modeline göre ve deneysel olarak hesaplanmış relatif geçirgenlik değerleri 135
Çizelge 5.43 10 saat ultrasonikasyon uygulanarak hazırlanan numunelerin Fredrickson-Bicerano modeline göre ve deneysel olarak hesaplanmış relatif geçirgenlik değerleri 136
Çizelge 5.44 Nanokompozitlerin mekanik analiz sonuçları 139
Çizelge 5.45 Nanokompozitlerin tokluk değerleri 141
Çizelge 5.46 Halpin-Tsai modeli ile ve deneysel veriler ile hesaplanan E_c/E_m oranları 143
Çizelge 5.47 Hui-Shia modeli ile ve deneysel veriler ile hesaplanan Ec/Em oranları 145

ÖZET

BİYONANOKOMPOZİTLERİN BARİYER VE TERMAL ÖZELLİKLERİNE BOR NİTRÜRÜN ETKİSİ

Rabia SEYDİOĞLU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mualla ÖNER

Gıdaların besin değerlerini kaybetmeden dış etkilerden muhafaza edilmesi için tercih edilen ambalaj malzemesi çok önemlidir. Kullanılan ambalajın özelliklerinin iyi olmasının yanında, ambalaj malzemesinin üretiminde kullanılan hammaddeler ve kullanımdan sonra oluşan atık da çevre kirliliğine neden olmamalıdır. Oysa ki geleneksel fosil tabanlı sentetik polimerler atık olarak toprakta çok uzun süre parçalanamazlar ve çevre kirliliğine neden olurlar. Üstelik petrolden elde edilen bu sentetik polimerlerin tükenmekte olan bir kaynaktan elde ediliyor olması da ambalaj endüstrisi için alternatif arayışlar gerektirmiştir. Bu arayışlar sonucunda günümüzde alternatif olarak üzerinde en çok çalışılan konu biyopolimerlerin ambalaj malzemesi olarak kullanımıdır. Yenilenebilir karbon kaynaklarından veya biyolojik kökenli hammaddelerden elde edilen bu biyopolimerler, uygun koşullar sağlandığında CO_2, su ve biyokütleye parçalanarak doğaya zarar vermeden ömrünü tamamlayabilmektedir. Ancak biyopolimerler çevre adına büyük avantajlara sahip olsa da endüstriyel olarak kullanılmak için gerekli özellikleri taşımamaktadırlar. İstenilen özelliklerin kazandırılması için biyopolimerler çeşitli dolgu malzemeleriyle desteklenerek biyonanokompozitler hazırlanmakta ve endüstriyel kullanıma uygun hale getirilmektedir.

Gıda ambalajı olarak biyopolimerlerin önerildiği bu çalışmada biyolojik kaynaklı ve biyolojik olarak parçalanabilen çevre dostu bir termoplastik poliester çeşidi olan poli-3-

hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat (PHBV) kopolimeri kullanılmıştır. PHBV'nin gaz bariyer, mekanik ve termal özelliklerini geliştirmek için yüksek termal stabilite, yüksek mekanik dayanım, yüksek termal iletkenlik gibi üstün özelliklere sahip nano hekzagonal bor nitrür (h-BN) kullanılarak PHBV biyonanokompozitleri geliştirilmiştir. Kompozit hazırlanmadan önce h-BN çeşitli yöntemlerle eksfoliye edilmiş ve oktil(trietoksi)silan (OTES) kullanılarak yüzey geliştirme çalışmaları yapılmıştır. h-BN eksfoliyasyonu SEM, Nano-S ve Partikül Boyut Dağılımı analizleri ile incelenmiş ve en uygun koşullar tespit edilmiştir. Modifiye edilen h-BN'nin daha sonra XRD, FTIR, TGA, DSC ile karakterizasyonu yapılmış ve belirlenen yükleme yüzdelerine göre, eriyik harmanlama yöntemi kullanılarak PHBV ile birleştirilmiştir. Hazırlanan nanokompozitler XRD, SEM, FTIR, TGA, DSC analizleri ile karakterize edilmiş, oksijen geçirgenliği ve mekanik özellikleri ölçülmüştür.

PHBV/BN nanokompozitleri için ağırlıkça %0.05'den %1'e dolgu yüklemesi ile oksijen geçirgenliği, difüzivitesi ve çözünürlüğü belirlenmiştir. BN nanoparçacıklarının %0.5'e kadar polimere eklenmesiyle gaz bariyer özelliğinde artış gözlenlenmiştir. Silanla muamele edilen h-BN ile hazırlanan nanokompozitlerin silansız numunelere göre daha başarılı olduğu görülmüştür. En iyi bariyer özellikleri, katkısız PHBV'ye kıyasla oksijen geçirgenliğinin (OP) %27.4 düşürdüğü görülen %0.5 oranında silanlı BN içeren nanokompozit numunesi için elde edilmiştir. Kompozitlerin mekanik ve termal özelliklerinin de BN'nin biyopolimere ilavesiyle geliştirildiği gösterilmiştir. Termogravimetrik analiz (TGA), bileşiklerin termal stabilitesinin katkısız PHBV'den daha yüksek olduğunu göstermiştir. Kompozitin Young modülü, %0.5 oranında silanlı BN varlığında %12.7 oranında artmıştır. Daha yüksek yüklemede, PHBV matrisi içinde BN aglomerasyonu oluşmakta ve matris ile BN arasında uygun yapışmanın eksikliği yetersiz gerilim transferine neden olmaktadır. Halpin-Tsai ve Hui-Shia modelleri, kompozitlerin elastik modülü üzerindeki BN parçacıklarının takviye etkisini değerlendirmek için kullanılmıştır. Başlangıç kompozit sertliği için mikromekanik modeller, deneysel değerlerle iyi korelasyon göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyopolimer, poli-3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat (PHBV), hekzagonal bor nitrür (h-BN), oksijen geçirgenliği

ABSTRACT

THE IMPACT OF BORON NITRIDE ON THE BARRIER AND THERMAL PROPERTIES OF BIONANOCOMPOSITES

Rabia SEYDİOĞLU

Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Mualla ÖNER

The preferred packaging material is very important in order to keep the food from external influences without losing nutritional value. Besides the good properties of the packaging material, the packaging raw materials and waste after the use of the packaging should not cause environmental pollution. However, conventional fossil-based synthetic polymers can not decay into the soil as waste for too long and cause the environmental pollution. Moreover, the fact that these synthetic polymers obtained from petroleum are derived from a depleting source also requires alternative search for the packaging industry. As a result of these searches, nowadays the most studied subject is the use of biopolymers as packaging material. These biopolymers, obtained from renewable carbon sources or biologically derived raw materials, can break down CO_2, water and biomass when appropriate conditions are met, without harming the environment. However, although biopolymers have great advantages for the environment, they do not carry the necessary properties for industrial use. Biopolymers are supported by various filling materials to prepare bionanocomposites and made suitable for industrial use.

In this work, poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), PHBV, copolymer, which is a biobased and biodegradable, environmentally friendly thermoplastic biopolyester was used as food packaging material. Bionanocomposites have been developed using nano

hexagonal boron nitride (h-BN) which has superior properties such as high thermal stability, high mechanical strength and high thermal conductivity to improve the gas barrier, mechanical and thermal properties of PHBV. Before preparation of the composite, h-BN was exfoliated by various methods and surface modification studies were performed using octyl (triethoxy) silane (OTES). The h-BN exfoliation was examined by SEM, Nano-S and Particle Size Distribution analyzes and the optimal conditions were determined. The modified h-BN was then characterized by XRD, FTIR, TGA, DSC and combined with PHBV using the melt blending method with different loading percentages of BN. The prepared nanocomposites were characterized by XRD, SEM, FTIR, TGA, DSC analyzes, oxygen permeability and mechanical properties were measured.

Oxygen permeability, diffusivity and solubility were determined for PHBV/BN nanocomposites with 0.05 wt% to 1 wt% filler loading. An increase in the gas barrier property was observed by adding BN nanoparticles into polymeric systems up to 0.5% BN loading. The nanocomposites prepared with silane treated BN were found to be higher gas barrier property improvement than non-silanized samples. The best barrier properties are obtained for the nanocomposite sample containing 0.5 wt% the silanized BN for which a reduction of oxygen permeability (OP) up to 27.4% was observed in comparison to the neat PHBV. It was shown that mechanical and thermal properties of the composites were also improved by addition of the BN to biopolymer. Thermogravimetric analysis (TGA) showed that the thermal stability of the composites was higher than that of neat PHBV. The Young's modulus of the composite was increased by 12.7%, at 0.5 wt% in the presence of silanized BN. At higher loading, BN agglomeration takes place within the PHBV matrix and the lack of proper adhesion between the matrix and the BN results in insufficient stress transfer. The Halpin–Tsai and Hui-Shia models were used to evaluate the effect of reinforcement by BN particles on the elastic modulus of the composites. Micromechanical models for initial composite stiffness showed good correlation with experimental values.

Keywords: The biopolymer, poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV), hexagonal boron nitride (h-BN), oxygen permeability

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Günlük hayatta çok büyük miktarlarda plastik ambalaj kullanılmakta ve bu malzemelerin birçoğu bir defa kullanılıp atılmaktadır. Dünya petrol üretiminin yaklaşık %4'ü, plastik üretmek için bir hammadde olarak kullanılmakta ve bu işlemde enerji olarak benzer bir miktar kullanılmaktadır. Ancak mevcut üretiminin üçte birinden fazlası, hızlı bir şekilde atılan ambalaj malzemelerini yapmak için kullanılmaktadır. Azalmakta olan fosil yakıt rezervlerimiz ve atıkların dolum alanlarının sınırlı kapasitesi göz önüne alındığında, bu lineer hidrokarbon kullanımı, ambalajlama ve diğer kısa ömürlü plastik uygulamaları ile sürdürülebilir değildir [1].

Artan çevresel farkındalık, hem kullanıcı dostu hem de çevreye duyarlı özelliklerin ambalaj film proseslerine uygulanmasına dayanmaktadır. Ayrıca geleneksel plastiklerin geri dönüştürülmesi enerji gerektiren pahalı bir işlem iken, biyopolimerler kompostlanabilme özelliği ile toprağa bırakıldığında kendiliğinden toksik artık üretmeden sadece su, karbondioksit ve inorganik bileşiklere dönüşebilmektedir. Bu nedenle biyolojik bozunabilirlik sadece işlevsel bir gereklilik değil aynı zamanda önemli bir çevresel özelliktir. Çoğu biyopolimer bitmiş ürünün işlevsel özelliklerini geliştirmek ve uygulama aralığını genişletmek için katkı maddeleri ile harmanlanarak kompozitler halinde kullanılmaktadır [2].

Gıda ambalajında kullanılan malzemelerden beklenen performans, gıdaları dış çevreden korumak ve gıda kalitesini muhafaza etmektir. Bu işlevleri yerine getirmek için mekanik ve bariyer özelliklerini kontrol altında tutmak ve değiştirmek önemlidir [2]. Ancak

biyopolimerler nispeten zayıf mekanik ve bariyer özelliklerine sahiptir ve bu şu anda endüstriyel kullanımlarını sınırlamaktadır.

Biyopolimerler ile ilgili önemli üç problem bulunmaktadır: performans, işleme ve maliyet. Özellikle kırılganlık, düşük ısı bozulma sıcaklığı, yüksek gaz ve buhar geçirgenliği, uzun süren işleme işlemlerine karşı zayıf direnç, biyopolimer uygulamalarını oldukça kısıtlamıştır. Biyopolimer esaslı ambalaj malzemelerinin doğasında olan eksikliklerin nanokompozit teknolojisi ile aşılabileceği düşünülmektedir. Nanokompozitler, katkısız polimerler ve geleneksel kompozitlerle karşılaştırıldığında, arttırılmış bariyer özellikleri, arttırılmış mekanik mukavemet ve geliştirilmiş ısı direnci sergiler [3]. Nanopartiküllerin polimer matris içinde düzgün dağılımı, malzemenin moleküler hareketliliğini, gevşeme davranışını ve bunun sonucu olan termal ve mekanik özelliklerini değiştiren çok büyük bir matris/dolgu ara yüzey alanına yol açar [4].

Biyopolimerlerin her biri belirli alanlarda kullanılmasına izin veren bazı mekanik ve kimyasal özellikler sergilemektedir. Sadece PHA'lar, çok sayıda farklı özelliklere ve daha sonra farklı uygulama alanlarına neden olan çok yönlü yapısal değişkenliklere sahiptirler. Bu çok yönlü özelliklerin yanı sıra, PHA’lar, tam"yeşil" bir yaşam ömrüne sahip olan tek bioplastik sınıfıdır: yenilenebilir kaynaklar, hammadde olarak hareket ederler (biyo-bazlı), hem monomerik yapım bloklarının sentezi hem de bunların polimerleştirilmesi canlı hücreler tarafından biyolojik katalizörlenir (biyo-sentezlenir), biyosfer üzerinde herhangi bir olumsuz etki yaratmazlar (biyo-uyumluluk) ve canlıların hareketleri ile bozunurlar (biyo-bozunur) [5]. Bu bağlamda, polihidroksialkanoatlar, gıda ambalaj alanında umut verici bir seçenektir; özellikle PHBV ile, daha az kırılgan ve daha esneyebilir malzeme hazırlanabilir [6].

1.2 Tezin Amacı

Biyolojik olarak bozunabilir olmayan petrokimyasal esaslı plastik ambalaj malzemelerinin sebep olduğu çevresel atık sorunlarına ilişkin endişeler, yenilenebilir doğal biyopolimerleri kullanarak biyolojik olarak bozunabilir ambalaj malzemelerinin geliştirilmesine olan ilginin artmasına neden olmuştur. Ancak biyopolimerler düşük mekanik özellikler ve düşük bariyer özellikleri gibi eksiklikleri nedeniyle ambalaj malzemesi olmaya tek başına yeterli değildir. Doğal polimer esaslı ambalaj

malzemelerinin özündeki bu eksiklikler nanokompozit teknolojisi kullanarak polimere kazandırılabilmektedir. Polimer nanokompozitleri, büyük nanoparçacık yüzey alanına ve önemli boy oranlarına bağlı olarak belirgin şekilde geliştirilmiş paketleme özellikleri sergileyebilmektedir. Ayrıca doğal biyopolimer, mikroorganizmalara duyarlıdır ve iyi bir biyolojik olarak parçalanabilirliğe neden olur ve bu özelliği ambalaj malzemelerine ve endüstrilere dahil edilmesinin en umut verici yönlerinden biridir [7].

Bu çalışmada doğal bir biyopolimer olan PHBV'nin mekanik, termal ve bariyer özelliklerinin geliştirilmesi ve ambalaj malzemesi olarak uygun hale getirilmesi için seramik bir malzeme olan hekzagonal bor nitrür parçacıklar ile eriyik harmanlama yöntemi kullanılarak nanokompozitler hazırlanmıştır. Nanokompozitlerin hazırlanmasından önce h-BN parçacıklar eksfoliye edilmiş ve yüzey muamelesi işlemleri uygulanmıştır. h-BN parçacıkların kompozit içerisinde polimer matris ile uyumunu arttırmak amacıyla, bağlayıcı ajan olan oktil trietoksi silan (OTES) kullanılmıştır. BN'e uygulanan işlemler ve farklı yükleme içerikleri ile oksijen bariyer özelliğinin, mekanik ve termal özelliklerin optimum olarak geliştirilmesi hedeflenmiştir.

1.3 Hipotez

Bu çalışmada PHBV/BN nanokompozitlerin oksijen geçirgenliğinin azaltılması, mekanik ve termal özelliklerin arttırılarak daha dayanımlı malzeme üretilmesi hedeflenmiştir. Eriyik harmanlama yöntemi ile nanokompozitler hazırlanmadan önce bor nitrürün eksfoliye edilmesi için ultrasonikasyon çalışmaları yapılmış, optimum çözücü ve çözücü oranı, ultrasonikasyon süresi ve amplitüdü; Nano-S ve Partikül Boyut Dağılımı analizleri ile tespit edilmiştir. Daha sonra bor nitrürün yüzey geliştirilmesi için silanlama yöntemleri uygulanmıştır. Karakterizasyon için yapılan analizler sonucunda işlem görmüş BN'in başarılı şekilde eksfoliye olduğu görülmüştür. Farklı yüzdelerde BN içeren nanokompozitler hazırlanarak kompozitlerin yapısı, oksijen geçirgenliği, mekanik ve termal özellikleri incelenmiştir. Silanın varlığı tüm sonuçları olumlu yönde etkilemiştir. XRD, DSC ve FTIR analizleri sonucunda hesaplanan kristalinite değerinin en yüksek olduğu 120US-kS-0.5COM nanokompoziti; en az oksijen geçirgenliğine sahip, en yüksek mekanik ve termal dayanıma sahip nanokompozit olarak bulunmuştur.

BÖLÜM 2

GIDA AMBALAJLAMA

Polimerler, giydiğimiz kıyafetlerden sürdüğümüz otomobillere kadar hayatımızın her alanının bir parçasıdır. Her zaman ve her yerde bulunabilen polimerik malzemelerin bu kadar yaygın olarak kullanımının ana nedeni dayanıklı olmaları, paslanma veya çürüme gibi doğal olaylara karşı dirençleridir. Ancak polimerlere ait bu özellikler onları çevreye zararlı hale getirmiştir. Her alanda yaygın olarak kullanılan polimerlerin bozunmaya karşı direnç göstermesi, yıllar boyu çevrede kalıcı izler bırakmasına neden olmaktadır. Bunun en önemli örneği, ambalajlama için kullanılan polimerler miktarının büyüklüğüdür. Plastiklerin, gıda ve içecek ambalaj endüstrisindeki kullanımları özellikle 1980'li yıllarda inanılmaz yükselişe geçmiştir. II. Dünya Savaşı'ndan sonra gıda ve gıda kalitesi üzerine giderek daha fazla odaklanılmıştır. Savaş uygulamaları için geliştirilen plastikler de dahil olmak üzere birçok malzeme, savaş sonrasında gıda paketlemesi olarak hayatımıza girmiştir. İlk plastik sandviç torbası 1957'de piyasaya sürülmüştür. 1966 itibariyle, satılan ekmeğin % 25'inden fazlası LDPE'den üretilen plastik torba içinde satışa sunulmuştur. Bu paketler hala satılan ekmek ürünlerinin çoğunda yaygın olarak kullanılmaktadır [8].

Gazlı alkolsüz içecekler de kullanımı 1970'li yıllarda ortaya çıkmış ve bu eğilim artarak devam etmiştir [9]. Şu an plastik ambalaj malzemeleri günlük hayatımızın hemen hemen her yerine yer almaktadır. Ambalajlama plastiklerinin büyük bir kısmı faydalı kullanım ömrü bittikten sonra atık haline gelmekte ve imha edilmesi gerekmektedir. İmha edilmeyen plastikler onları besin olarak gören hayvan ve deniz canlılarına zarar verebilmektedir. Atık plastiklerin çevreden tamamen ortadan kaldırılması zordur. Bu nedenle atık gömme alanlarına konulmakta ya da yakılmaktadır. Toprağa gömerek

plastiklerin yok edilmeye çalışılması, çoğu gelişmiş ülkede yer yokluğunun yanı sıra yeraltı suyu kirliliğine yol açması nedeniyle imha seçeneği olarak kullanılması tercih edilmemektedir. Ayrıca yakma ile imha yöntemide, sera gazı üretimi ve küresel ısınmayla ilgili konular nedeniyle çevre dostu bir seçenek değildir.

Yukarıdaki kısaca anlatılan bu sorunlara en uygun çözüm, faydalı ömrünün sona ermesinden sonra parçalanabilen ve zamanla bozunabilen plastik malzemelerdir. Parçalanma, plastiğin kimyasal yapısındaki değişikliktir ve bu değişiklik polimerin özelliklerine zarar verecek şekilde oluşur [10]. Bu bozunma, foto-bozunum, termal bozunum gibi farklı türlerde olabilir, ancak en yaygın olanı biyobozunmadır. Biyobozunma, doğal bir prosestir ve temelde biyokimyasal mekanizmalar tarafından kolaylaştırılmış ayrıştırma olarak tanımlanır [11]. Belirli bir zaman çerçevesinde biyokimyasal yollarla bozunmaya uğrayan bu tür polimerler, biyolojik olarak bozunabilir polimerler olarak adlandırılır ve bozunmayan polimerlerle ilgili problemleri çözmek isteyen endüstriler ve çevre bilinci gelişmiş ülkelerce desteklenmektedir.

Çok büyük ilgi odağı haline gelmiş diğer bir malzeme sınıfı biyobazlı polimerlerdir. Bu polimerler tarımsal hammadde ve biyokütle gibi yenilenebilir doğal kaynaklardan üretilmektedir. Yenilenebilir kaynaklara dayanan bu tür polimerler, küresel petrol rezervlerinin tükenmesi nedeniyle petrol esaslı polimerlere stratejik bir alternatif olarak ortaya çıkmaktadır [12]. Dünya petrol arzının büyük bir kısmı, ham petrol fiyatlarını belirleyen, ancak son derece istikrarsız olan küçük bir grup ülke tarafından yapılmaktadır ve bu tür politikalar, ham petrolden sentezlenen polimerlerin fiyatlarını kontrol etmektedir. Plastikler, bir ülkenin ekonomisinin önemli bir parçasını oluşturmaktadır ve bu nedenle hem mevcut senaryo hem de uzun vadeli istikrar için petrol gibi istikrarsız bir kaynak ile plastikler arasındaki bağlantıyı kesmek ekonomik açıdan faydalı görünmektedir. Bu bağımsızlığın, günlük hayatımızda kullandığımız malzemelerin biyolojik kaynaklardan eldesini yavaşça ancak sürekli olarak arttırarak elde edilebileceği düşünülmektedir. Bu hedef göz önüne alındığında, birçok ülke biyobazlı materyal kullanımını artırmak ve bu tür ürünlerin kullanımına yönelik girişimlerde bulunmak için kanunlar hazırlamaktadır.

2.1 Ambalajlamanın Fonksiyonları

Paketleme, sayısız işlevleri sayesinde gıda endüstrisinde zorunlu bir unsur haline gelmiştir. Ambalajlamanın ilk sebebi taşıma kolaylığıdır. Meyve, sebze, un ve diğer ürünler kısa zaman öncesinde açıkta satılmasına rağmen, halen hijyen ve taşınma kolaylığı nedeniyle kaplarda, kavanozlarda ve kutularda ambalajlanmaktadır. Ürünler bu şekilde toplu olarak paketlenebilmekte ve daha büyük miktarda işlem yapılabilmektedir [13]. Pakette üzerinde yer alan yazılı metin, renk, şekil ve paket boyutu, ürünü tanımlamamızı sağlamaktadır. Etiketleme yoluyla paketlenmiş ürünle ilgili ek bilgiler sağlanabilmektedir. Pakete bileşen listesi, beslenme değerleri, ürün kullanımı, olası tehlikeler yazılmaktadır. Ambalaj ayrıca ürünlere müdahaleyi zorlaştırmaktadır. Bunun yanında paketleme, ürünün fiziksel olarak korunmasını sağlamaktadır. Nakliye ve saklama sırasında ürünler darbelere, titreşimlere, sıkışmalara, neme ve sıcaklığa karşı korunmaktadır. Ambalaj malzemeleri sayesinde bazı gıda ürünleri hava, ışık ve nem gibi maddelere karşı korunarak bozunmaya karşı korunmaktadır. Havaya, ışığa, neme ve diğer bileşenlere karşı koruyan bu malzemelere bariyer malzemeleri olarak adlandırılmaktadır [14].

Son yıllarda kalite koruma ambalajın en önemli fonksiyonlarından biri haline gelmiştir. Ürünler dünyanın her yerinden dağıtılmaktadır. Bazı gıda ürünleri için bu uygulama, ürün tüketilene kadar birkaç gün veya ay geçtiği anlamına gelmektedir. Yiyecek içeriğinde bulunan bileşenlerin kimyasal stabilitesi düşük olduğundan, çevreyle olan birçok reaksiyon bozulmaya neden olabilmektedir. Hava ve nemlilik gıdaların bozunmasında en önemli parametrelerdir. Havanın içinde bulunan özellikle oksijen (O_2) gıdanın kalitesinin düşmesine neden olmaktadır. Oksijen gıdaya birçok yönden zarar vermektedir. Örneğin, bir takım bakteriler, tüm küfler ve çoğu maya (aerob), büyümek için O_2'ye ihtiyaç duymaktadırlar. Ayrıca sadece O_2 yokluğunda büyüyen bakteriler de bulunmaktadır (anaerob) [15]. Polifenol oksidaz ve peroksidaz sebze ve meyvelerdeki iki oksitleyici enzimdir ve fenolik bileşiklerin oksidatif reaksiyonlarını hızlandırarak sebze ve meyvenin kahverengiye dönmesine neden olmaktadır [16]. Bu reaksiyon genellikle lezzet ve koku kaybına yol açmaktadır. O_2 yoluyla başka bir bozulma da oksidatif bozulmadır. Yağlı yiyeceklerde lipidler oksitlenmekte ve kısa zincirli karbon bileşikleri oluşmaktadır. Bu bileşikler kötü bir lezzet ve güçlü bir kokuya sahiptir. O_2'nin yanında, nem yiyeceklerin

bozulmasına neden olabilmektedir. Küf ve maya büyümek için suya ihtiyaç duymaktadırlar. Aşırı su küf ve maya büyümesini arttırmaktadır. Gıda ürünlerinin yüzeyindeki nem yoğunlaşması ıslak ürünler oluşturabilmekte, nem kaybı ise çok kuru ürüne yol açabilmektedir.

Raf ömrünü uzatmanın bir yolu modifiye atmosfer paketleme (MAP) yöntemi kullanmaktır. Bir paketin içindeki atmosferik hava, bir gaz karışımıyla değiştirilmektedir. Çoğunlukla oksijen içeriği azaltılmakta ve karbon dioksit (CO_2) artmaktadır. Yüksek seviyedeki CO_2, bakterilerin ve mantarların üremesini durdurmakta, küflerin büyümesini önlemektedir [17]. Kullanılan üçüncü gaz azottur (N_2) ve oksijenin yerini alması için kullanılmaktadır [13].

O_2 , CO_2 ve nemlilik ürünlerin raf ömrünü uzatmada en önemli faktörlerdir. Bu gazları ambalaj içinde veya dışında tutmak, ambalaj malzemelerinin bariyer özellikleri açısından önem göstermektedir. Çizelge 2.1'de görüleceği üzere, farklı ürünlerin farklı O_2, CO_2 ve su buharı bariyer özelliğine ihtiyacı bulunmaktadır. Örneğin, balıklar düşük bir su buharı bariyeri gerektirdiği halde, kırmızı etin yüksek bariyere ihtiyacı vardır [18]. Yüksek bir bariyer, O_2 ve CO_2 gazı için 1 cc.mm/m^2.gün.atm'den daha düşük ve su buharı için 1 g.mm/m^2.gün.atm'den daha düşük bir geçirgenliğe sahip olmalıdır. Düşük gaz bariyerlerinin geçirgenlik değeri 10 cc.mm/m^2.gün.atm'den yüksektir ve düşük su buharı bariyerlerinin geçirgenliği 10 g.mm/m^2.gün.atm'den yüksektir. Paketlenmiş gıdanın farklı ihtiyaçları, ambalaj olarak kullanılan malzemelerin O_2 , CO_2 ve su buharı geçirgenliğini bilmeyi gerekli kılmaktadır.

Çizelge 2.1 Farklı gıdalar için ambalaj malzemelerinin bariyer ihtiyacı [18]

Gıda	Koruma süresi	Koruma sıcaklığı	O_2	CO_2	Su Buharı
Kırmızı et	6-14 gün	0-5 °C	Yüksek bariyer	Yüksek bariyer	Yüksek bariyer
Diğer et	1gün-6 hafta	0-5 °C	Yüksek bariyer	Yüksek bariyer	Yüksek bariyer
Yağlı balık	1-7 gün	0-5 °C	Yüksek bariyer	Yüksek bariyer	Düşük bariyer
Az yağlı balık	1-7 gün	0-5 °C	Yüksek bariyer	Yüksek bariyer	Düşük bariyer
Fermente süt	16-18 gün	2-5 °C	Yüksek bariyer	Yüksek bariyer	Yüksek bariyer
Taze peynir	1-8 hafta	< 5 °C	Yüksek bariyer	Yüksek bariyer	Yüksek bariyer
Taze makarna	4 hafta	2-5 °C	Yüksek bariyer	Yüksek bariyer	Yüksek bariyer
Kuru makarna	1-6	Oda sıcaklığı	/	/	Yüksek bariyer
Sebzelerin çoğu	1 hafta	0-25 °C	Yüksek bariyer	Yüksek bariyer	Yüksek bariyer
Meyvelerin çoğu	1 hafta	0-18 °C	Yüksek bariyer	Yüksek bariyer	Yüksek bariyer
Un	3 yıl	2 °C-oda sıcaklığı	/	/	Yüksek bariyer
Kahvaltılık tahıllar	1 yıl	Oda sıcaklığı	Yüksek bariyer	Düşük bariyer	Yüksek bariyer

2.2 Plastik Gıda Ambalajı

Gıda endüstrisinde kağıt, tahta, cam ve metal gibi birçok farklı ambalajlama malzemesi kullanılmaktadır. Diğerlerinin yanı sıra plastiklerin hafifliği ve birçok farklı biçimde şekillendirilme kapasiteleri nedeniyle Batı Avrupa'da tüm ürünlerin yaklaşık % 50'si plastik ambalajla paketlenmektedir. Yıllık 45,9 milyon ton plastik Avrupa'da tek başına üretilmektedir. Toplam plastik talebinin %39,4'ü ambalajlama uygulamaları biçimindedir [19]. Ambalaj uygulaması için en sık kullanılmakta olan plastikler, polietilen tereftalat (PET), yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), polipropilen (PP), poliamid (PA) ve polivinil klorürdür (PVC). Her plastik farklı özelliklerine bağlı olarak kendine has özelliklerine sahiptir. Örneğin PET mükemmel su bariyeri özelliklerine sahiptir ve içki şişelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. PET şeffaf bir malzeme iken, PE daha opaktır ve süt kapları için kullanılmaktadır. Öte yandan PP, yüksek dayanım özelliklerine sahiptir ve poşetlerde kullanılmaktadır. Polistiren (PS), ısıya dayanıklıdır ve kahve gibi sıcak içecekler için bardaklar için kullanılmaktadır [20].

Bu harika özelliklere rağmen, plastikler pekçok dezavantaja sahiptirler. Plastik üretimi için ham petrol kullanılmaktadır. Ham petrol oluşumu milyonlarca yıl alan bir süreçtir. Ham petrol kaynağı sınırlıdır. Bu sınırlı miktardaki ham petrol, dengesiz bir fiyat piyasası yaratmaktadır. Halen plastik fiyatlarında devam eden bir enflasyon oluşmuştur. Ayrıca plastik pelet üretmek için enerji gerekir ve plastiklerin parçalanması CO_2 ve metan gazı salımına neden olmaktadır [21]. Bu sera gazları küresel ısınmaya katkıda bulunmaktadır. Bu nedenle 1997'de Kyoto protokolü yürürlüğe girmiştir. Protokol, sanayileşmiş ülkelerin 2008-2020 döneminde sera gazı emisyonlarını en az % 5 oranında azaltmak zorunda olduğunu belirtmektedir. Bu da, geleneksel plastik üretimiyle sera gazı emisyonunun azaltılması gerektiği anlamına gelmektedir. Plastikler ayrıca biyolojik olarak parçalanmazlar. 2012'de Avrupa'da 45.9 milyon ton üretilen plastikten 25.2 milyon ton atık olarak sonuçlanmıştır. Yalnızca %8'i geri dönüştürülmüş olan atıkların geri kalanı depolama sahalarında depolanmakta veya okyanusta birikmektedir. Bu atık plastikler deniz hayatına zarar vermekte ve deniz yaşayan canlıların ölümüne neden olmaktadır. Bu sorunun üstesinden gelmek için Avrupa Parlamentosu, sıfır plastik atığına 2020'ye kadar ulaşabilme kararı almıştır [19].

Petrol sıkıntısı ve çevresel sorunlar, diğer muhtemel çözümleri sorgulatmaktadır. Plastiklerin kapalı devre içinde tekrar kullanılması ve geri dönüştürülmesinin geliştirilmesinin yanında biyoplastikler bir çözüm olabilir.

2.3 Biyoplastikler

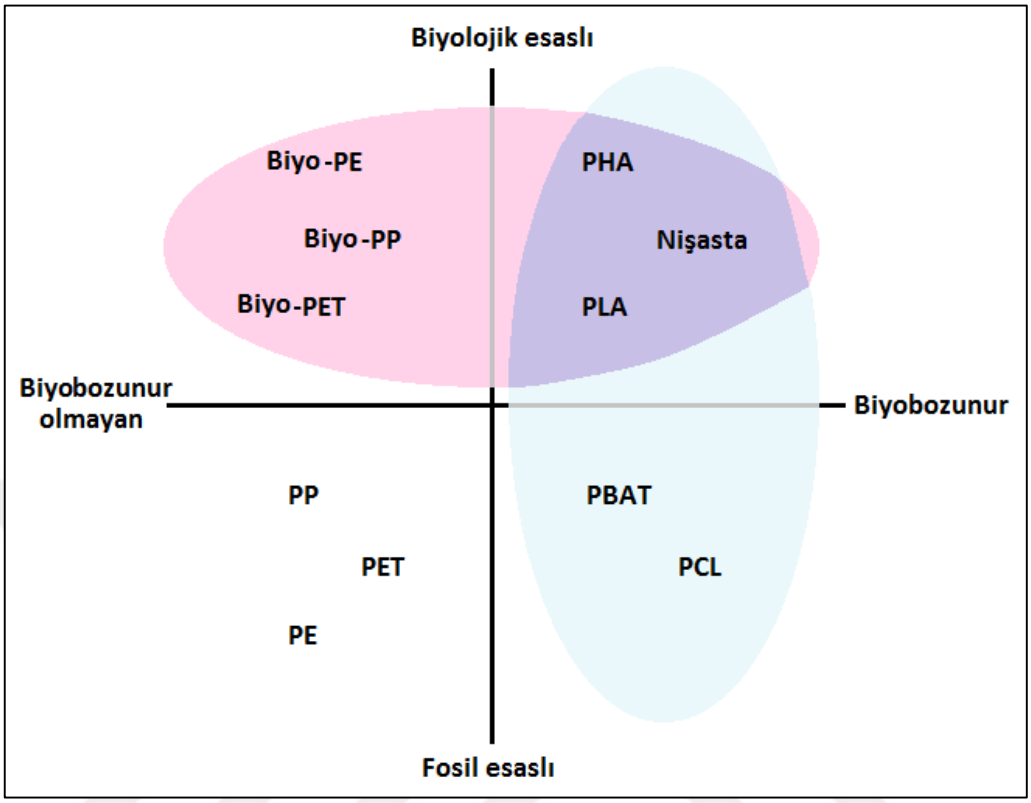
Biyoplastikler, biyolojik bazlı ve/veya biyolojik olarak bozunabilir polimerlerdir. Biyolojik bazlı ürünler biyokütleden elde edilmektedirler. Biyoplastikler için en çok kullanılan biyokütleler mısır, şeker kamışı ve odun hamurudur [22]. Biyokütle kullanımının birçok avantajı bulunmaktadır. Biyokütle bir yılda yetiştirilebilir ve ilk önce malzemeler için, daha sonra da enerji üretilmesi için kullanılabilir. Bazı malzemeler için sera gazı emisyonu azaltılabilir ve en önemlisi, ham petrol kullanımını terk etmek mümkün olabilir. Biyoplastiğin gıda hammaddesi ve hayvan yiyeceği gibi yenilenebilir kaynaklardan eldesi (örneğin; şeker ve nişasta) bazı endişelere yol açmaktadır ve bu endişeler yenilebilir olmayan biyokütle araştırmalarına yol açmıştır.

Biyobozunabilirlik atık sorunu için olası bir çözümdür. Biyolojik olarak parçalanabilir polimerler, ortamdaki mikroorganizmalarla su, CO_2 ve biyokütle haline dönüştürülmektedir. Çevresel koşullar, biyolojik bozunma sürecinde önemlidir. 2008'de biyolojik bozulma koşullarını tanımlayan ilk Avrupa ülkesi Belçika olmuştur. Bu koşullara göre bir materyal, oda sıcaklığında (20-30°C), 24 ay veya daha kısa bir sürede, % 90 oranında bozunursa biyolojik olarak parçalanabilir olarak adlandırılmaktadır [23].

Şekil 2.1'de gösterildiği gibi, biyoplastikler üç kategoriye ayrılmaktadır. Birinci kategori, biyolojik esaslı, ancak biyolojik olarak bozunmayan malzemelerdir (Biyo-PE, Biyo-PP, Bio-PET). Biyolojik olarak bozunabilen ancak biyolojik esaslı olmayan malzemeler ikinci kategoridir (PBAT, PCL). Üçüncü ve son kategori ise hem biyolojik esaslı hem de biyolojik olarak bozunabilen malzemelerdir (PHA, PLA, Nişasta).

Günümüzde, alternatif ambalajlama materyalleri olarak ağırlıklı olarak biobazlı PE, PP ve PET kullanılmaktadır. Çizelge 2.2'de belirtildiği gibi, biyolojik olarak hazırlanmış PE ve PET şişeler için, biyolojik olarak hazırlanmış PP ise şişelerin ve bardakların kapatılması için kullanılabilmektedir [25]. Bu malzemelerin en çok kullanılış nedeni, geleneksel PE ve PET ile hemen hemen aynı özelliklere sahip olmalarıdır. Bununla birlikte, bu materyallerin

dezavantajı, sadece biyolojik esaslıdırlar ve biyolojik olarak parçalanmıyor olmalarıdır [24].



Şekil 2.1 Biyoplastiklerin 3 kategorisi [24]

Çizelge 2.2 Biyobazlı ambalaj malzemelerinin kullanımı [25]

Ambalaj tipi	Uygulama	Malzeme seçimi	Alternatif malzeme seçimi
Şişeler	Gazlı alkolsüz içecekler	PET	Bio-PET
Şişeler, tuğlalar	İçecekler	PET	Bio-PET, PLA
Şişeler	Likit süt ürünleri, kişisel bakım ürünleri (şampuan, duş jeli)	HDPE, PET	Bio-HDPE, Bio-PET
Bardaklar	Yarı likit süt ürünleri (yoğurt gibi)	PP, PS	PLA, Bio-PP
Kapaklar	İçecekler	PP	Bio-PP

Hem biyolojik olarak parçalanabilen hem de biyolojik bazlı malzemelerden polilaktik asit (PLA) en yüksek üretim kapasitesine sahiptir. 2012 yılında üretilen 1.4 milyon ton biyo-plastikten % 13.4'ü PLA'dan oluşmaktaydı [26]. Bununla birlikte, PLA'nın bazı dezavantajları vardır. Termal kararsızlık PLA'nın işlenebilirliğini sınırlamakta ve PLA'nın kırılganlığı, gıda paketlemesinin çok az deformasyona uğramasına neden olmaktadır. Bu durum da esnek ambalaj malzemesi olarak kullanımını sınırlamaktadır [27]. Polihidroksialkanoat (PHA), PLA'ya uygun bir alternatif olarak düşünülmektedir.

2016 yılında dünya genelindeki biyo-plastik üretim kapasitesinin % 75'inden fazlası biyo esaslı, dayanıklı plastiktir. Bu payın 2021 yılında neredeyse yüzde 80'e yükselmesi beklenmektedir. PLA, PHA ve nişasta harmanları gibi biyolojik olarak parçalanabilir plastiklerin üretim kapasitesi 2016 yılına göre 0.9 milyon ton iken 2021'de yaklaşık 1.3 milyon ton olması beklenmektedir. Asya ve ABD'deki kapasitelerin hızlanması ve Avrupa'daki ilk PHA tesisinin faaliyete geçirilmesi nedeniyle PHA üretimi, 2016 yılına göre 2021 yılına kadar neredeyse dört katına çıkması beklenmektedir [26].

PHA'lar biyopolimerlerdir ve mikrobiyal üretimden elde edilmektedirler. Karbon kaynağının türüne bağlı olarak çeşitli PHA türleri oluşturulabilir. Hem homopolimerler hem kopolimerler sentezlenebilir [28]. Polihidroksibütirat (PHB) araştırılan ilk PHA'lardan biridir. PHB yarı kristalin bir polimerdir ve erime noktası yaklaşık 180°C'dir. PHB, suya dayanıklı olması, suda çözünmemesi ve PP ile benzer gerilme mukavemeti ve elastikiyet özelliklerine sahip olması gibi ilginç özelliklere sahiptir [29]. Bununla birlikte, PHB kırılgandır ve işlenmesi zordur. Bu sorunu çözmek için PHB, polibütilen adipat-ko-tereftalat (PBAT) ve polietilen oksit (PEO) gibi başka polimerlerle harmanlanabilir. Başka bir çözüm, poli (3-hidroksibutirat-ko-hidroksivalerat) kopolimerinin (PHBV) kullanılmasıdır [29],[30].

PHBV, PHB'den daha esnektir, daha yüksek darbe direncine ve gelişmiş bir işlenebilirliğe sahiptir. Çizelge 2.3'de görülebileceği gibi erime sıcaklığı, hidroksivalerat (HV) konsantrasyonunun artması ile azalmaktadır [31].

Çizelge 2.3 PHBV'nin farklı kompozisyonlarının fiziksel özellikleri [31]

% HV	Erime Sıcaklığı (°C)	Camsı Geçiş Sıcaklığı (°C)	Young Modülü (GPa)	Gerilme Direnci (MPa)
0	179	10	3.5	40
3	170	8	2.9	38
9	162	6	1.9	37
14	150	4	1.5	35
20	145	-1	1.2	32
25	137	-6	0.7	30

Çizelge 2.3' gösterildiği gibi, artan HV miktarı ile camsı geçiş sıcaklıklarının düşürülmesi yoluyla polimerlerin kırılganlığı azalmaktadır. Yüksek HV içeriğinde elastiklik modüldeki azalma, HV konsantrasyonu daha yüksek olan PHBV'nin esnekliğinin artmasına işaret etmektedir. PHBV'nin erime noktası %HV arttıkça azalır, ve bu şekilde işleme aralığı artar [31]. Kristallik % HV arttıkça yavaşca artar. PHBV'nin kimyasal ve mekanik özellikleri PP'nin özellikleriyle karşılaştırılabilir. PHBV ve PP benzer erime sıcaklığına, kristaliniteye ve gerilme direnci özelliklerine sahiptir. Dolayısıyla, PHBV, PP yerini alabilir [32].

PHBV, 5 cc.mm/m^2.gün.atm ve daha yüksek P_{O2} değerine sahiptir. Çizelge 1.1'de görüldüğü gibi, çoğu gıda ürünü, 1 cc.mm/m^2.gün.atm 'den düşük bir P_{O2}'ye sahip ambalajlama malzemesi gerektirir. Bu nedenle, PHBV'nin O_2 bariyer özelliklerini iyileştirmek gereklidir.

2.4 Plastiklerin Gaz Bariyer Özelliklerinin İyileştirilme Yöntemleri

Plastiklerin gaz bariyer özelliklerinin iyileştirilmesi için farklı yöntemler vardır. Kalın plastik filmler kullanılabilir. Ancak bu uygulama aralığını sınırlar ve maliyeti arttırır [33]. Bu nedenle, bariyer özelliklerini iyileştirmek için en çok kullanılan yöntemlerden biri, polimerin içine bariyer malzemesinin eklenmesidir. Bir polimerin içine bariyer

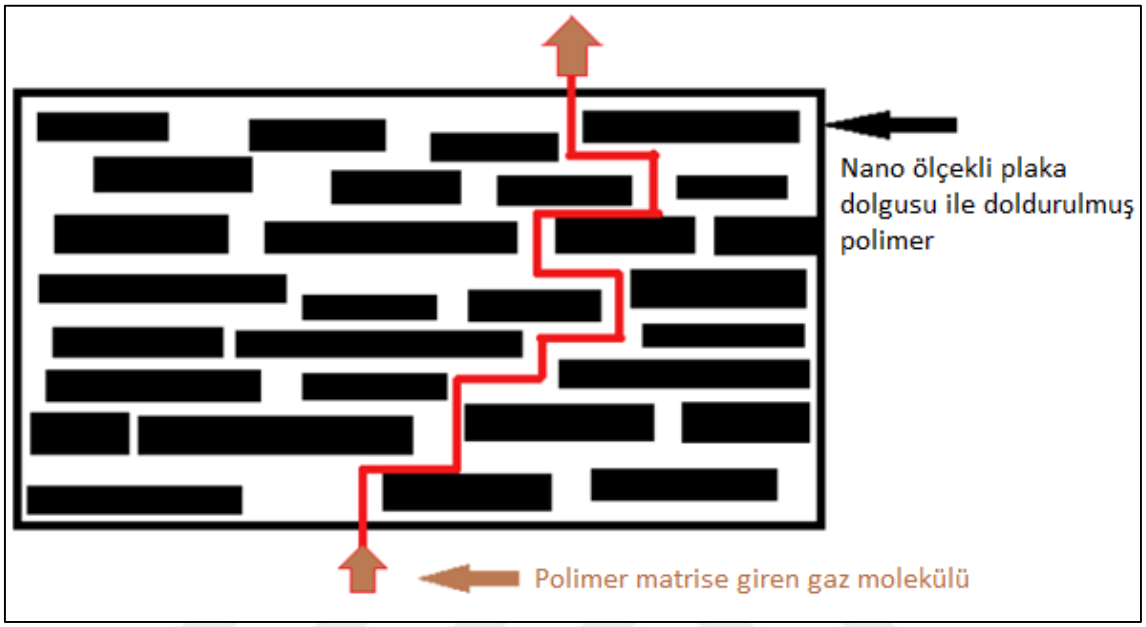
katmanları katılabilir veya bir bariyer malzemesini polimer matrisi içine karıştırılabilir [34].

Ambalaj endüstrisinde en çok kullanılan bariyer katmanlardan biri alüminyumdur. Alüminyum, ışık, gazlar ve neme karşı geçirimsiz bir malzemedir. Birkaç mikrometre kalınlığında levhalar plastik bir tabakaya lamine edilebilmekte veya metalize film plastik, üzerine birkaç nanometre kalınlığında bir tabaka halinde vakumla kaplanabilmektedir. 25µm'luk standart bir alüminyum levha neredeyse toplam oksijen bariyerini 0,2 cc.mm/m^2.gün.atm veya daha az olmasını sağlamaktadır [35]. Bununla birlikte, alüminyum laminasyonun ana dezavantajı yüksek maliyetidir. Plastikler üzerine aliminyum kaplanması maliyeti düşürebilir [36], ancak bu yöntem bariyer malzemesi olarak alüminyumun etkinliğini de düşürmektedir [37]. Alüminyumun diğer dezavantajları ise, alüminyumun asitli gıda ile reaksiyona girmesi ve alüminyum üretmek için çok fazla enerji harcanmasıdır [35]. Şeffaflık birkaç gıda uygulamasında gerekli olan bir kalitedir, alüminyum levhalar şeffaf değildir ve plastiklerin şeffaflığı azalmaktadır [38].

Bir bariyer katmanı oluşturmanın bir başka yolu da plastiklerin yüksek bariyer polimerleri ile laminasyon veya ko-ekstrüzyon yoluyla elde edilmesidir. Poliviniliden klorid (PVDC), etilen vinil alkol (EVOH), poli vinil alkol (PVOH) ve poliamid (PA) yüksek bariyer özellikleri olan polimerlere örnektir. Bu polimerler kuru şartlarda çok iyi oksijen bariyer karakteristiği gösterirler. Ancak bu yöntemlerin maliyeti oldukça yüksektir. Ambalaj üreticileri, ambalajda kullanılan PVDC miktarını sınırlamaktadır, çünkü PVDC ile birlikte yanan atıklar, dioksin oluşumuna neden olabilmektedir [35], [39], [40].

Yüksek bariyerli bir malzemenin polimer matrisi içine karıştırılması bariyer özelliklerini de artırabilmektedir. Bu yöntem harmanlamak (blending) olarak adlandırılır. Çoğunlukla, daha az miktarda bir bariyer polimeri, daha yaygın bir polimerin polimer matrisine karıştırılarak gerçekleştirilmektedir [41]. Son zamanlarda inorganik nanopartiküllerin polimer matrisi ile birlikte kompozit oluşturması oldukça ilgi çekmektedir. İnorganik nanopartiküllerin bir polimere eklenmesi iki nedenden dolayı bir polimerin bariyer özelliklerini artırabilmektedir. Birincisi, inorganik parçacıkların geçirimsiz olması ve geçirgen polimerin yerini almasıdır. İkinci neden ise, dolambaçlı yolda artış olmasıdır.

Geçebilen gaz, geçirimsiz inorganik nanopartiküllerin çevresinde dolaşmak zorundadır [42]. Nielsen, kıvrımlı yolu hesaplayan ilk modeldir ve difüzyon işleminin iki boyutlu görüntüsünde Şekil 2.2'de tasvir edildiği gibi plaka benzeri doldurucular dayanan orijinal kıvrımlı yol modeli önermiştir [43].



Şekil 2.2 Plaka dolgulu dolambaçlı yol modeli

Dolgulu bir sistemin geçirgenliği Nielsen denklemi (2.1) kullanılarak tahmin edilebilir, burada P_c kompozit geçirgenliği, P_m polimer matrisinin geçirgenliği, ϕ_f plakasal dolgunun hacim fraksiyonudur ve α, dolgu maddesinin boyut oranını (aspect ratio) ifade eder [43]. Bu oran değişik geometrideki parçacıklar için farklı şekilde tanımlanmaktadır.

$$\frac{P_c}{P_m} = \frac{1-\phi_f}{1+(\frac{\alpha}{2})\phi_f} \tag{2.1}$$

Nielsen'in modeli, polimer sistemlerinde yüksek boyut oranlı plakaların rolünü teorik olarak anlaşılmasını sağlamasına rağmen, plakaların Şekil 2.2'de gösterildiği gibi en büyük yüzey alanının kütle transferi yönüne dikey olarak hizalanmış bir şekilde düzenlendiğini varsaydığı için gerçekçi öngörü değeri çok sınırlı kalmaktadır. Aynı zamanda, plakaların çok az örtüşmesi olduğunu, tüm plakaların polimer matrisi içinde tek tek dağıldığını ve düzenli bir dizilimle hizalandığını varsayar. Bu tip morfolojilerin polimer nanokompozitler ile elde edilmesi oldukça zordur [44].

Nielsen'in modeli, dolambaçlı yolun nanoparçacıkların boyut oranı ile belirlendiğini göstermiştir [35]. Killer gibi iki boyutlu (2D) nano plakalar, sıfır boyutlu (0) nanopartiküllerden ve bir boyutlu (1D) nanoçubuklardan veya nanotüplerden daha yüksek bir boyut oranına sahiptir. Nano plakaların kullanılmasıyla, 50 veya daha fazla miktarda bariyer özelliklerinin geliştirilmesi mümkün olmaktadır [35]. Bununla birlikte, Nielsen modeli yalnızca %10'dan daha düşük yükleme yüzdesi için geçerlidir. Daha yüksek yükleme yüzdeleri parçacıkların aglomerasyonuna neden olmaktadır [11].

Boyut oranının yanı sıra nanoparçacıkların polimer matrisindeki dağılım derecesi geçirgenlikteki azalmayı belirlemektedir. Pul pul dökülmüş (eksfoliye) bir morfolojide maksimum dağılım derecesi olduğunda, geçirgenlik yalnızca boyut oranına bağlıdır ve önemli ölçüde azalmaktadır [45]. Dağılım derecesi polimer ve nanoparçacıklar arasındaki uyumluluğa bağlıdır. Polimer ve nanopartiküller arasındaki zayıf etkileşim aglomerasyona ve dolayısıyla düşük dağılım derecesine neden olmaktadır [46]. Nanoparçacıkların bir araya toplanması (aglomerasyonu), nanoparçacıklar arasındaki van der Waals duvar çekim kuvvetinin ve Brownian hareketinin bir kombinasyonunun sonucu oluşmaktadır. Bu problem, polietilen gibi polar olmayan polimerlerin, montmorillonit (MMT) gibi polar yapılarla birleştirilmesi sırasında ortaya çıkmaktadır [47].

MMT, polimerlerin gaz bariyerini iyileştirmek için en yaygın olarak kullanılan organofilik katmanlı silikatlardan biridir. PE, PA, PVC ve PLA, MMT kombinasyonunun kullanıldığı polimerlerden yalnızca bazılarıdır [47], [48].

BÖLÜM 3

POLİMERİK BİYONANOKOMPOZİTLER

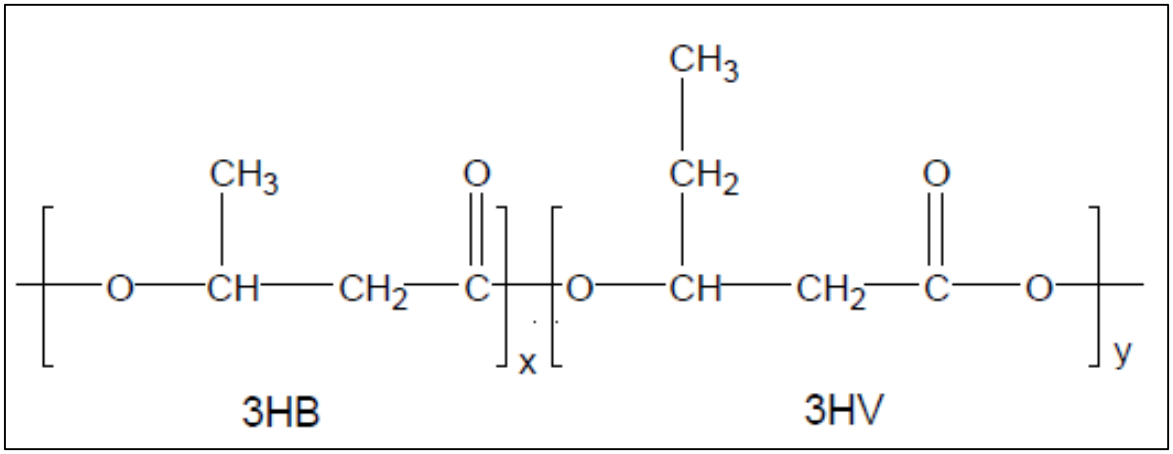
İnsan uygarlığının başlangıcından bu yana farklı amaçlar için kullanılan kompozit malzemeler, uygulama alanlarını hemen hemen tüm alanlara yaymıştır. Yaygın olarak kullanılan yenilenemez bazlı polimerik kompozitler birçok çevresel problem yaratmaktadır. Son yıllarda, biyo-hibrid materyal olarak adlandırılan yenilenebilir biyobazlı kompozit materyaller üzerine daha fazla çalışılmaktadır. Nanoteknolojideki son gelişmeler, disiplinlerarası yaklaşımı kullanarak biyo-nano-hibrid materyallerin veya biyo-nanokompozitlerin üretimine katkıda bulunmuştur. Geliştirilmiş işlevsel ve yapısal özelliklere sahip yeni malzemeler çok önemli alanlarda çok yönlü uygulamaları nedeniyle büyük ilgi çekmektedir. Üretilen malzemeler çevre dostu ve yenilenebilir olduğundan nanobiyokompozitler geleneksel polimer nanokompozitlerine ekolojik bir alternatiftir. Geçiş metalleri, karbon parçacıkları, metal oksitler, metal hidroksitler, silika, silikatlar, karbonatlar, fosfatlar ve nitrürler gibi inorganik parçacıkların biyolojik polimer türleriyle birleştirilmesiyle elde edilen nanobiyokompozitlerin özellikleri çeşitlilik göstermektedir. [49].

Bu çalışma da polihidroksialkanoat ailesinden biyo bazlı bir polimer olan PHBV içerisine grafene benzer yapısıyla son zamanlarda oldukça dikkat çeken hekzagonal bor nitrür katılarak kompozitler hazırlanarak bariyer, termal ve mekanik olarak özellikleri incelenmiştir.

3.1 Polimerik matris: Poli (3-Hidroksibutirat-ko-3-Hidroksivalerat) (PHBV)

Polihidroksialkonatlar, çeşitli mikroorganizmalarca sentezlenen doğal olarak oluşan biyopolimerlerin bir ailesidir. İlk kez 1926 yılında Lemogine tarafından keşfedilen PHA, biyolojik olarak bozunabilirliği, biyouyumluluk, kimyasal çeşitlilik ve yenilenebilir karbon kaynaklı imalatı nedeniyle çok fazla araştırmacının ilgisini çekmiştir. Yaklaşık 150 farklı PHA monomeri tanımlanmıştır ve bu sayı, doğal olarak oluşan PHA'nın kimyasal veya fiziksel olarak modifikasyonu yoluyla yeni PHA tipleri ile artmaya devam etmektedir. Bu özellikler, biyolojik olarak bozunabilir ambalaj malzemelerinden tıbbi ürünlere kadar değişen çeşitli uygulamalar için uyarlanabilen farklı PHA özelliklerine yol açmıştır [50].

İlk keşfedilen ve en çok çalışılan PHA, poli (3-hidroksibutirat) (PHB) 'dir. Bununla birlikte, PHB'nin uygulanması, kırılganlığının yüksek kristalinitesinden dolayı oldukça sınırlıdır. Değişken oranlardaki 3-hidroksivalerat (HV) bileşenine sahip poli (3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat) (PHBV) kopolimerleri, PHA'larda en çok kullanılan üyedir. PHBV daha esnektir ve daha ziyade kristalliği düşük olması nedeniyle PHB'den daha kolay işlenebilmektedir. Kristal yapı, termal özellikler, mekanik özellikler, bozunma özellikleri vb., PHBV'deki HB (3-hidroksibutirat) ve HV oranını buna göre ayarlayarak kolayca belirlenebilir [51]. Dolgu maddesi olarak düşük nanopartikül içeriği eklemek de, PHBV'nin bu temel özelliklerini geliştirmektedir [52]. Şekil 3.1'de PHBV'nin kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 3.1 PHBV'nin kimyasal yapısı [53].

Biyo bazlı bir polyester olan PHBV, bakteriler tarafından üretilir ve bakteriler tarafından sindirilebilir ve toprakta veya kompostlama koşullarında karbondioksit, su ve biyokütle ile tamamen ayrışabilmektedir. PHBV aynı zamanda yüksek biyolojik uyumluluğa sahip bir tür materyal olup, su, gaz ve aroma için büyük bir bariyer oluşturmaktadır [54].

PHBV olağanüstü gaz bariyeri özelliklerine ve sertliğe sahiptir. Poli (etilen tereftalat) (PET) 'den daha iyi oksijen bariyer özelliğine sahiptir ve PHBV'nin su buharı direnci PET kadar iyi ve polilaktik asit (PLA) gibi diğer biyopolimerlere göre çok daha iyidir [55]. Bu iyi bariyer özelliklerinin ardındaki ana neden, bazı durumlarda PHBV kopolimerlerinin %60 gibi yüksek kristalliğinin olmasıdır [56].

3.2 Nano dolgu malzemesi: Bor Nitrür (BN)

Bor nitrür (BN), geniş bir bant aralığına sahip çok önemli bir III-V grubu bileşiğidir. Hekzagonal BN (h-BN), rhombo-hedral BN (r-BN), kübik BN (c-BN), wurtzit BN (w-BN), ortorombik BN (o-BN), turbostratik BN (t-BN) ve amorf BN (a-BN) gibi birkaç BN polimorfu vardır [57].

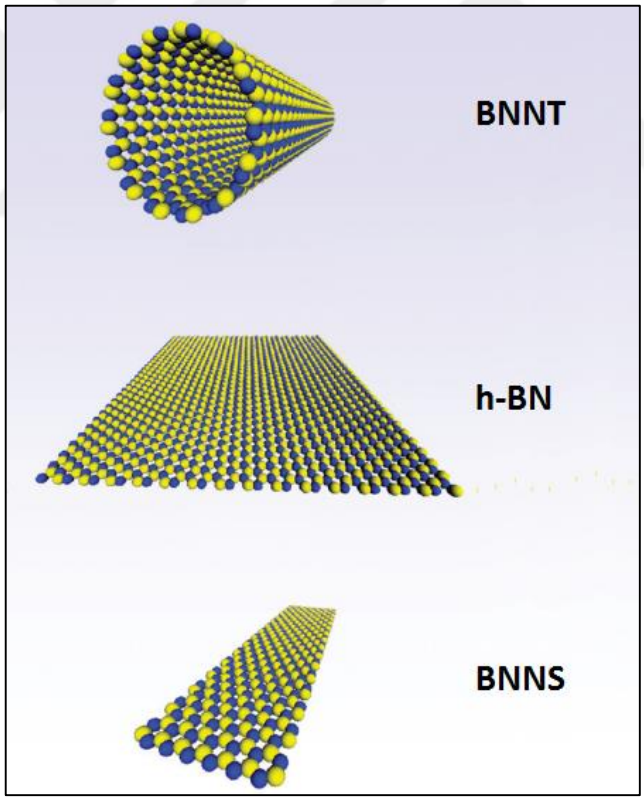
Hekzagonal bor nitrür (h-BN), düşük yoğunluğu (2.27 g/cm^3), yüksek sıcaklık kararlılığı ve iletkenliği, mükemmel mekanik özellikler ve katı yağlanma, düşük dielektrik sabiti ve kimyasal inertlik gibi çeşitli avantajlara sahip önemli gelişmiş seramiklerden biridir [57].

Sıcak presleme, kaplama ve araya ekleme (intercalation) ile farklı kompozitler sentezlemekte kullanılabilmektedir. Kaplama/karıştırma/birleştirme ile kompozit malzemelerin içinde bulunan bor nitrür süper aşındırıcılar için hammadde, kozmetik uygulamalar, termal yönetim, otomotiv endüstrisinde fonksiyonel kaplama ve cam endüstrisinde serbest bırakıcı ajan gibi çok sayıda uygulamaya sahiptir [49].

Hekzagonal Bor Nitrür (h-BN), grafit ile benzer bir konfigürasyona sahiptir. Grafit gibi, h-BN, birbirine bitişik katmanların zayıf bir şekilde van der Waals kuvvetleri ve yaklaşık 0.33 nm'lik ara katman ayrılması ile birbiri üzerine yığılmış kovalent bağlanmış B ve N (sp^2-hibridizasyon) altıgen tabakalardan oluşmaktadır. Tek bir grafit atomik tabaka olarak grafene benzeyen Bor Nitrür nano tabakaları (BNNS'ler) h-BN'nin tek katmanlı tabakalarından oluşmaktadır. BNNS'ler yığılmış tabakaları bölmek üzere h-BN komşu

tabakalar arasındaki çekim kuvvetlerinin aşılması ile elde edilir. Bu işleme eksfoliyasyon denir ve başarılı olarak gerçekleştirilmesi birçok ilginç uygulama için kritiktir [58].

h-BN eksfoliyasyonu için kullanılan temel methodlardan biri h-BN tozunu sonikasyon ve santrifüj kombinasyonunu ile muamele etmektir. Sonikasyon maddenin bir çözücü yoluyla hedefe aktarılmış ses dalgaları bombardımanına maruz bırakıldığı bir süreçtir. Ses dalgalarından enerjiye tekrar tekrar maruz kalma, komşu h-BN tabakaları arasındaki çekim kuvvetlerinin üstesinden gelmekte ve tabakaların parçalanmasını sağlamaktadır. İdeal olarak, h-BN tabaka yığınları tek tabakalar halinde ayrılmakta ve çözücü sonikasyondan sonra büyük oranda BNNS'ler içermektedir. Tek katmanlı materyal için tam eksfoliyasyonun ideal durumu her zaman mevcut olmadığından, h-BN'nin ince ve daha küçük tabakalarını eksfoliye edilmemiş kalan daha büyük tabakalardan ayırmak için santrifüj kullanılmaktadır [58].



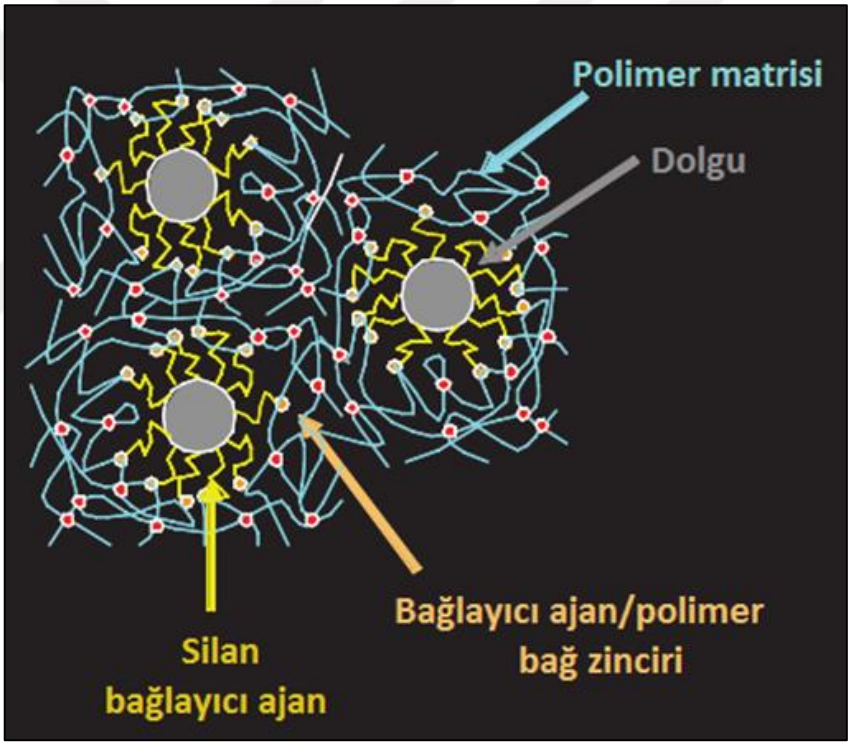
Şekil 3.2 Bir ve iki boyutlu bor nitrür yapıları [59]

Çözücü, eksfoliyasyonda önemli bir rol oynamaktadır ve birçok farklı yaygın çözücünün pul pul dökülmeyi sağlama konusunda diğerlerinden daha başarılı olduğu literatürde gösterilmiştir. DMF güçlü bir polar çözücüdür ve kutup molekülleri hBN katmanlarıyla

etkileşime girdiğinden BNNS'lerin daha kolay eksfoliye olmasına yol açar. hBN eksfoliyasyonunda çözücü olarak İPA'nın da oldukça etkili olduğu bilinmektedir [58].

3.3 Bağlayıcı ajan: Silan

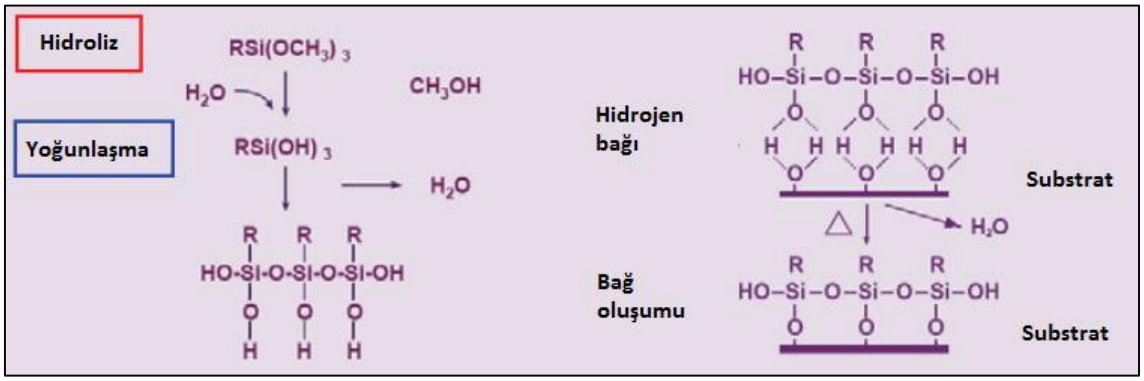
Nano bor nitrürün polimer matrisi ile olan etkileşimini iyileştirmek için, parçacık silan ile modifiye edilmektedir. Kullanılabilirliği, düşük maliyeti ve parçacık yüzeyinde -OH grupları ile kolayca hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarına girme kabiliyetleri nedeniyle, işlevselleştirilmiş organo silanlar ($R\text{-}Si\text{-}(OR')_3$) modifikasyon için yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Fonksiyonel R grubu, takviye edici element ile polimer arasındaki etkileşimden ve hatta aralarında kovalent bağların oluşumundan sorumludur [52]. Bağlayıcı ajan olarak silanın kullanıldığı takviye modeli Şekil 3.3' de gösterilmektedir.



Şekil 3.3 Takviye modeli [60]

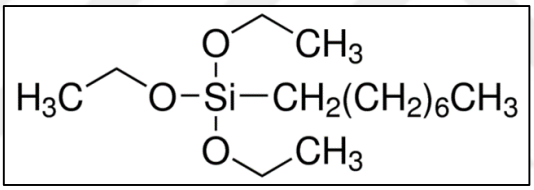
Organosilanlar, organik polimerleri inorganik malzemelere birleştirmek için bağlayıcı ajan olarak kullanılmaktadır. Organosilanların bulunduğu herhangi bir uygulama, silan molekülünün hidroliz ve yoğunlaşma tepkimelerinden geçmesini gerektirmektedir; bunlar Şekil 3.4'de gösterilmiştir. Karbon-hidrojen (C-H) bağının tersine, silikon hidrid (Si-H) yapısı reaktiftir. Reaktif silanol (Si-OH) türleri oluşturmak için su ile reaksiyona girer.

Karbon bileşiği üzerindeki metoksi grubu, metil eter olarak kararlıdır; silikona tutunması, reaktif ve hidrolize edilebilir bir metoksisilil yapıyı (Si-OCH_3) verir [60].



Şekil 3.4 Organosilan molekülünün hidroliz, yoğunlaşma ve inorganik yüzeyle bağlanma tepkimeleri [60]

Oktil(trietoksi)silan (OTES) Van de Waals kuvvetleri vasıtasıyla PHBV ile etkileşime girebilen sekiz atom karbon zincirine sahip bir organosilandır [52].



Şekil 3.5 Oktil(trietoksi)silanın kimyasal yapısı [52]

3.4 PHBV ve BN ile Yapılan Kompozit Çalışmaları

Martino ve ark. (2015) PHBV'nin buğday samanı lifleri (WSF) ile eriyik harmanlama prosesiyle birleştirilmesinde plastizer kullanarak mekanik özelliklerine olan etkisini incelemişlerdir. PHBV/plastikleştirici harmanlarının termal ve mekanik karakterizasyonu asetil tribütil sitrat (ATBC), gliserol triasetat (GTA) gibi hidrofobik maddeler kullanarak % 10'luk bir katkı maddesi içeriği ile kopma uzamasının % 1.8'den % 6'ya kadar arttığını göstermiştir [61].

Dangtungee ve ark. (2014), sıcak pres tekniği kullanılarak modifiye edilmemiş ve modifiye edilmiş sisal elyafla güçlendirilmiş PHBV imalatının uygulanabilirliğini göstermek için çalışma yapmıştır. Bu çalışma ayrıca elyaf boyutunun ve kil parçacıklarının hibrid kompozitlere etkisini ve mekanik özelliklerine olan etkisini kontrol etmek amacıyla da yapılmıştır. Hibrit kompozitlerin özelliklerini değiştirmek ve arttırmak için silan (Bis

(trietoksisililpropil) tetrasülfid) muamelesi uygulanmıştır. Sisal elyafın çekme mukavemeti, sertliği ve darbe mukavemetinin, artan elyaf içeriğiyle geliştirildiği bulunmuştur. Ağırlık olarak %20 yüklemede silanla muamele edilmiş uzun elyafların, saf PHBV'ye kıyasla çekme mukavemeti elyafını %10 arttırdığı ve darbe mukavemetini %750 arttırdığı bulunmuştur. Ayrıca PHBV/sisal kompozitlerin sertlik ve su direnci, kil parçacıkları ilavesi ile artmıştır. Ancak çekme ve darbe özelliklerinde azalma, PHBV hibrit kompozitlerinde kil aglomerasyonuna atfedilmiştir [62].

Singh ve ark, (2008) yaptıkları çalışmada yenilenebilir kaynak temelli yeşil biyo-kompozitleri, bakteriyel bir polyester olan PHBV ve doğal bambu elyafı kullanarak hazırlamıştır. Biyolojik bileşiklerin imalatı, PHBV ve bambu elyafının ağırlıkça %30 veya %40 elyaf ile ekstrüzyon kompozisyonundan sonra enjeksiyon kalıplama ile gerçekleştirilmiştir. Biyokompozitlerin mekanik, termo-mekanik ve morfolojik özellikleri değerlendirilmiştir. Elyaf içeriği değiştiğinde termo-mekanik ve darbe özelliklerinde küçük bir değişim gözlemlenirken ağırlıkça %40 elyaf içeren biyokompozitlerin gerilme modülü saf PHBV'ye kıyasla % 175 oranında iyileşmiştir [63].

Silva ve ark, (2014) PHBV matrisine eklenecek ağaç elyaf yüzdesini değerlendirmek ve bir işleme yardımcısı olarak Struktol®'un biyolojik bileşiklerin son özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak için çalışma yapmıştır. Bu nedenle, PHBV biyokompozitleri, Struktol® içeren veya içermeyen ağırlıkça %0-40 oranında ahşap tozu ilavesiyle işlenmiştir. Mekanik özellikler, morfoloji, su emme ve termal stabilite incelenmiştir. Struktol® varlığı, biyolojik bileşiklerin saf poli PHBV ile karşılaştırıldığında %104 oranında gerilme modülünü geliştirdiği, biyokompozitlerin su emilimini ağırlıkça % 20'ye kadar ahşap tozu düşürdüğü ve termal kararlılığın azaltıldığı belirtilmiştir. Struktol®'un varlığına bakılmaksızın, ağırlıkça % 10 odun atığı olan biyolojik bileşiklerin diğer oranlara göre en iyi özelliklere sahip olan biyokompozitler olduğunu bildirmişlerdir [64].

Zhou ve ark. (2014) yaptıkları çalışmada yassı hegzagonal bor nitrür parçacıkları takviyeli epoksi kompozitleri hazırlamıştır. Hegzagonal bor nitrür / epoksi kompozitlerinin termal, elektriksel ve mekanik özellikleri üzerine yapılan araştırmalar, silan bağlama maddesi ile işlemden geçirilmiş hegzagonal bor nitrürün epoksi içine dahil edilmesinin cam geçiş sıcaklığını ve kompozitlerin termal stabilitesini biraz daha geliştirdiğini göstermiştir. Silan

ile işlenmiş hegzagonal bor nitrür içeren epoksi, işlenmemiş olanlar ile karşılaştırıldığında daha yüksek termal iletkenlik göstermiştir. Bu çalışmada, doldurucu-matris arayüz bağlantı kuvvetini arttırmak için hBN ve epoksi matris arasındaki arayüzey yapışmayı arttırmak için bir silan birleştirme maddesi olarak, *γ*-glisidoksipropiltrimetoksisilan kullanılmıştır. Silan ile muamele edilen hBN'ye sahip epoksi, gelişmiş arayüz bağlanması ve faz arayüzünde boşluk hacminin azalması nedeniyle, muamele edilmemiş hBN/polimer ile karşılaştırıldığında daha iyi bir termal iletkenlik sergilemiştir [65].

Bittmann ve ark. (2013) yaptıkları çalışmada, PHBV farklı kil tipleri ile güçlendirilmiş ve özellik profiline etkisi araştırılmıştır. Doğal ve organomodifiye montmorillonit ve bentonit, eriyik harmanlama yöntemiyle PHBV matrisi içerisinde dağıtılmıştır. Nanokilinn dağılma halinin, malzeme performansının iyileştirilmesi için çok önemli olduğu ve iyi dağılmış organomodifiye killerin, PHBV matrisinin farklı özelliklerini aynı anda iyileştirdiği ortaya çıkarılmıştır. TGA ölçümlerinde, organo modifiye edilmiş her iki kilin termal stabilitenin düzelmesine yol açtığı gözlenmiştir. Bütün nanokiller, DSC analizinde ergime sıcaklıklarını düşürdüklerini ortaya çıkarılmış, ancak sadece iyi dağılan işlevsel dolgu maddeleri çekirdekleştirici ajanlar olarak hareket ettiği ve polimerlerin kristalleşmesini hızlandırdığı belirtilmiştir [66].

Sanchez-Garcia ve Lagaron, (2010) poli (laktik asit) (PLA), polihidroksibutirat-ko-valerat (PHBV) ve polikaprolaktan (PCL), UV ışığına, oksijene, suya ve limonene karşı arttırılmış bariyer özelliklerine sahip yeni biyolojik bileşimlerini, kil sınıfından organo mika esaslı olarak çözelti döküm yöntemiyle üretmeye çalışmışlardır. Ağırlıkça % 5 kil içeren eden PLA, PHBV ve PCL kompozitlerinin doldurulmamış malzemeye kıyasla yaklaşık % 54, %76 ve %63'lük bir su geçirgenlik azalmasına ve yaklaşık % 55, % 32 ve % 48 oranında oksijen geçirgenliğinde azalmaya neden olmuştur. PHBV örneğinde kil takviyesinin %10'a çıkarılmasının bariyer özelliğini artırmadığı belirtilmiştir [67].

Ambrosio-Martin ve ark. (2015) yaptıkları çalışmada yüksek enerjili bilyalı öğütme ile fonksiyonelleştirilmiş grafen tabakaları (FGS) içeren poli (3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat) (PHBV) nanokompozitleri hazırlamıştır. Geliştirilen nanokompozitlerin kristal yapısı, oksijen bariyeri, mekanik ve elektriksel özellikleri ve biyolojik olarak parçalanabilirliği analiz edilmiştir. FGS'nin PHBV matrisine eklenmesinin, malzemenin

kristal morfolojisini etkilemediği, ancak biraz daha fazla kristallik sağladığı belirtilmiştir. Polimerik matristeki nanodoldu arasındaki iyi dağılımın, FGS'nin mekanik takviye etkisi için çok önemli olduğu düşünüldüğü ve aynı zamanda yüksek nispi nem oranında gaz bariyeri özelliklerinin artmasına neden olduğu belirtilmiştir. %80 bağıl nemde ölçülen oksijen geçirgenliği değerlendirilmiştir. Tüm nanokompozitlerde saf PHBV ile karşılaştırıldığında oksijen geçirgenliğinde düzgün bir azalma gözlenmiştir. Genellikle, oksijen bariyerinin, FGS içeriği ile birlikte arttığı ve % 3'lük bir dolgu maddesi yükünde % 41'lik bir oksijen geçirgenlik azalması sergileyerek bariyer performansında maksimuma ulaştığı söylenmiştir [68].

Gonzalez-Ausejo ve ark (2017) kil / polimer nanokompozitleri elde etmek için biyopolyesterlere (PHBV/PLA) eriyik harmanlama ile sepiyolit ekleyerek, nihai materyallerin gaz bariyer performansını iyileştirmek ve erime viskozitesinde bir artış ile iyi dağılmış bir morfoloji elde etmek için bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. PHBV/PLA oranı ağırlıkça %75/%25 olarak belirlenerek ağırlıkça %1,2,3,4 oranlarında sepiyolit ekleyerek nanocompozitler hazırlamışlardır. Karışımları çift vidalı ekstrüder ile hazırlamışlardır. PLA ile PHBV'nin harmanlanmasının, hem PLA'nın oksijene özgü alt bariyeri hem de tercih edilebilir farklı difüzyon yollarına yol açan harmanlama sürecinin sonucu olarak harmanın oksijen geçirgenliğinde keskin bir artışa neden olduğu belirtilmiştir. Sepiyolitin de sisteme dahil edilmesiyle oksijen bariyer performansında bir artış görülmüştür. Geçirgenlik düşmesi, PHBV / PLA harmanına kıyasla %4 sepiyolit içeren nanokompozitte %15'e kadar yükselmiştir [56].

Kisku ve ark (2012), çitosan/bor nitrür kompozitlerini, değişken yüzdeli bor nitrür yüklemesiyle $CuSO_4$/glisin şelat kompleksi katalizörlüğünde çözelti yöntemi ile hazırlanmıştır. BN'nin kitosan polimeri ile dağılımı 120 W gücünde ve 80 kHz frekansta sonikasyon ile sağlanmıştır. Çitosan/BN kompozitlerinin oksijen bariyeri özellikleri, gaz geçirgenlik ölçeri kullanılarak ölçülmüştür. Sentezlenen kompozit malzemelerin ambalaj endüstrisinde uygulanabilmesi için artan bor nitrür konsantrasyonlarında, oksijen geçirgenliğinde önemli oranda bir azalma gözlemlenmiştir. Kitosan gözenekli bir polimer olduğu için, kitosan matrisindeki bor nitrür dağılımı, oksijen geçirgenliği için bakire kitozanın boşalabileceği oksijen girişinde biraraya gelme sağlayabilir. Kitosan / BN

kompozitlerinin oksijen geçirgenliği, kitosan matrisinde bor nitrür konsantrasyonlarının ölçülmesi için yürütülmüştür [69].

Abdalkarim ve ark (2017), selüloz nanokristal(CNC)-ZnO'den oluşan nanohibrit dolgu malzemesi kullanarak PHBV nanokompozitlerinin parçalanması ve antimikrobiyel özellikleri konusunda çalışmışlardır. Çözelti döküm yöntemiyle hazırladıkları numunelerde mükemmel antibakteriyel özellik elde etmişlerdir. Ağırlıkça % 10 CNC-ZnO içeren nanokompozitlerin, çekme mukavemetinde % 140.2, Young modülünde % 183.1 ve maksimum bozunma sıcaklığınında (T_{max}) değerinde 26.1°C artış gösterdiği gözlenmiştir [70].

Zhang ve ark (2017), çözelti döküm yöntemini kullanılarak selüloz nanokristaller / gümüş nanohibritler (CNC-Ag) ve PHBV içeren üçlü nanokompozitler hazırlamıştır. İkili PHBV/ CNC nanokompozit ile karşılaştırıldığında, yüksek Ag nanoparçacık içerikleri olan üçlü nanokompozitler, termal kararlılık, mekanik, bariyer ve antibakteriyel özelliklerinde daha fazla gelişme gösterdiği belirtilmiştir. Özellikle 1.7g $AgNO_3$ içeren üçlü kompozitlerde iyi bariyer özelliği, % 99.9'luk antibakteriyel oran ve MG-63 insan hücrelerine biyouyumluluk gösterdiği belirtilmiş, gıda ambalajı materyali olarak potansiyel uygulaması olduğu söylenmiştir [71].

Seoane ve ark. (2017) çözelti döküm yöntemi ile hidrolize selüloz nanokristaller (CNC) ve bakteriyel selüloz (BC) ile güçlendirilmiş nano polihidroksibutirat (PHB) filmleri hazırlamıştır. PHB özellikleri üzerine farklı selüloz nanopartikül içeriğinin (CNC'nin % 2, 4 ve 6'sı ve BC'nin % 2'si) etkisini inceleyen araştırmacılar, CNC nanokompozitlerde nanokristallerin iyi dağıldığını belirterek, PHB filmlerinin şeffaflığını, mekanik ve bariyer özelliklerini geliştirmişlerdir. Ancak BC ilavesi ile, BC nanofibrillerin düşük bozunma sıcaklığı ve uzunluğu nedeniyle CNC'ye kıyasla termal kararlılık ve mekanik özelliklerinde olumsuz etki gözlenmiştir. Dolgu maddesinin polimerik matris ile iyi dağılımı ve etkileşimi nedeniyle düşük yüzde de CNC ilavesi ile PHB'nin su buharı geçirgenliği, şeffaflığı, termal ve mekanik özelliklerini iyileştirmenin mümkün olduğu belirtilmiştir [72].

Shakil ve ark (2017) yaptıkları çalışmada saf sepiyoliti, 3-aminopropil trietoksi silan (APTES) ile muamele etmiştir. Çözelti döküm yöntemi ile poli-3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat (PHBV)/sepiyolit nanokompozit filmleri geliştirmek için APTES graftlı

sepiyolit (APTES-G-SP) kullanmışlardır. SEM, APTES-G-SP elyaflarının polimer matrisine iyi gömüldüğünü göstermiştir. FTIR ile, nanokompozit filmdeki APTES-G-SP ve PHBV arasındaki kovalent bağların oluşumu belirlenmiştir. %4 APTES içeren nanokompozit filmin termal ve su bariyeri özellikleri, APTES-G-SP'nin indüklediği çapraz bağlanma etkisinin sonucu olarak belirgin şekilde artmıştır [73].

Chikh ve ark. (2017) uyumlaştırıcının olduğu ve olmadığı durumlarda PHBV, PBS (poli bütilen süksinat), 50/50 PHBV/PBS harmanının ve PHBV/PBS/sepiyolit nanokompozitlerin yeniden işleme kabiliyeti incelemiştir. Hem sepiyolit hem de uyumlaştırıcının varlığının etkisi, tekrarlanan ekstrüzyon döngülerinin (6'ya kadar) malzemelerin morfolojisi ve işlevsel özellikleri üzerindeki etkisini değerlendirilmiştir. Bütün sonuçlar, PHBV'nin termomekanik bozulma nedeniyle geri dönüşümüne karşı daha duyarlı bir bileşen olduğunu, ancak PBS'nin yanı sıra sepiyolit ve uyumlaştırıcının, geliştirilmiş morfolojiye bağlı olarak PHBV üzerinde stabilize edici bir rol oynadığını belirtmişlerdir [74].

Montano-Leyva ve ark. (2017) poli (3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat) (PHBV)/ buğday samanı elyaflarının hazırlanması için yüksek enerjili ve titreşimli bilyalı değirmeni kullanarak birlikte öğütme işleminin potansiyelini incelemişlerdir. Saf PHBV'ye kıyasla, buğday samanı elyaflarının takviye edici etkisi, polimer matrisi içerisindeki elyafların birlikte öğütme ile iyi dağılmasına rağmen, çok zayıf bulunmuştur. Biyokompozitlerin artmış kırılganlık ve azalmış tokluğu, buğday samanı elyafları ile PHBV arasındaki zayıf arayüzey uyumluluğu ve PHBV'nin işlenmesi sırasında molekül ağırlığın azalmasıyla birlikte gözlenen bozunmasına atfedilmiştir [75].

Dasan ve ark (2017) yaptıkları araştırma ile, nanokristalin selüloz takviyeli PLA ve PHBV biyonanokompozitler geliştirmiştir. Nanokristalin selüloz, asit hidroliz işlemi ile atık yağ palmiyesinin boş meyve demeti liflerinden türetilmiştir. Elde edilen nanokristalin selüloz süspansiyonuna daha sonra yüzey muamelesi yapılmıştır. Ayrıca, PLA/PHBV/nanokristalin selüloz biyo-nanokompozitleri, solvent döküm yöntemi ile üretilmiştir. Sonuçta, geliştirilen biyonanokompozitler mekanik özellikleri geliştirmiş ve oksijen geçirgenlik oranı azaltmıştır. Ağırlıkça %0.25, %0.5 ve %0.75 nanokristalin selüloz içeren numunelerin OP değerleri, sırasıyla %27.64, %13.67 ve %5.17 oranında azalmıştır.

Bunun yanı sıra, XRD analizi ile elde edilen kristallik indisindeki azalmanın, ağırlıkça %1 ve %2 nanokristalin selüloz içeren numunelerde yüksek oksijen geçirgenliğinin başka bir nedeni olabileceği belirtilmiştir. Bunun nedeni, kristallikte azalmanın, malzemenin daha amorf olduğunu, dolayısıyla oksijen molekülleri için daha geçirgen olduğunu göstermesi olduğu söylenmiştir. Sonuçlar, Ağırlıkça % 1'in altındaki nanokristalin selüloz yükleme yüzdesinin, nanokristalin selüloz takviyeli bileşimlerin bariyer özelliklerini arttırmak için en iyisi olduğunu göstermiştir [76].

Malmir ve ark (2017) çözelti döküm yöntemini kullanarak selüloz nanokristaller (CNC) ile PHBV'nin biyolojik olarak parçalanabilir filmleri hazırlamıştır. SEM sonuçları, ağırlıkça % 4'e kadar CNC ilavesiyle matris gözenekliliğinde belirgin bir azalma göstermiştir. Ağırlıkça % 4 CNC içeren nanokompozitler, su buharı ve oksijene karşı saf PHBV'den yaklaşık dört kat daha iyi bariyer özellikleri sergilemiştir. PHBV'nin su buharı ve oksijen iletim hızı, CNC nanopartiküllerinin eklenmesiyle çarpıcı bir şekilde azaltılmıştır. Bu, PHBV'nin modifiye edilmiş kristalleşmesi, daha fazla kristal alanların varlığı ve dolayısıyla daha fazla dolambaçlılık ile açıklanmıştır. Bu bölgeler, matristeki dolambaçlılığı artırmış, su buharı ve oksijen moleküllerinin geçeceği yollarını sınırlamak için bariyerler gibi davranmıştır. Bu nedenle, nanokompozitlerin iletim hızı belirgin bir şekilde düşmüştür. Bu sonucun, gıda ambalajında istenmeyen bakteri ve mikrobik organizmaların büyümesi için gerekli parametrelerden birini ortadan kaldırmak veya azaltmak anlamına geldiği belirtilmiş ve bu biyolojik olarak parçalanabilir nanokompozitlerin sentetik plastik ambalaj malzemeleri için iyi bir alternatif olabileceği söylenmiştir [77].

Larsson ve ark. (2017) yaptıkları çalışmada poli (3-hidroksibutirat-ko-4-hidroksibutirat) [P(3,4HB)] ve hidrofobik olarak modifiye edilmiş grafen oksit (GO) nanokompozitlerini eriyik harmanlama yoluyla hazırlanmış; kompozitlerin işlenebilirlik ve polimer bozunması özellikleri incelenmiş, aynı zamanda hazırlanan kompozitlerin termal, reolojik ve mekanik özellikleri belirlenmiştir. GO, modifiye edilmiş Hummer yöntemi ile sırasıyla butil-, oktil- ve heksadesilamin reaksiyonları ile alkillenmiştir. Alkile edilmiş GO'lar, modifiye edilmemiş GO'ya kıyasla eriyik halindeki P(3,4HB) ile çok daha iyi bir uyumluluk göstermiş ve polimer matrisinde eşit bir dağılım göstermiştir. Bu çalışmanın sonuçları GO'nun alkillenmesinin polimer ile uyumluluğunu büyük ölçüde arttırdığını ve

nanokompozitlerin işlenebilirliği ve termo-mekanik özelliklerinin GO içeriği ve alkil zincir uzunluğu tarafından sistematik olarak etkilendiğini göstermiştir [78].

Shuai ve ark. (2017) biyolojik aktivitelerini ve mekanik özelliklerini iyileştirmek için PHBV'ye kalsiyum silikat (CS) eklemiş ve gözenekli PHBV/CS kompozit yapısı seçici lazer sinterleme (SLS) ile imal edilmiştir. Optimum CS içeriği ağırlıkça % 10 olan kompozit sıkıştırma dayanımı ve modülü sırasıyla 3.55 MPa ve 36.54 MPa bulunmuş ve bu değerleri saf PHBV'nin değerleri ile karşılaştırıldığında sırasıyla % 41.43 ve% 28.61 artış olduğu belirtilmiştir. Bu sonuçlar, PHBV/CS kompozit iskeletlerinin kemik dokusu mühendisliğinde yerini alma potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir [79].

Castro-Mayorga ve ark. (2017) yaptıkları çalışmada, gıda kaynaklı patojenlere karşı antimikrobik maddeler olarak değerlendirilen ve farklı morfolojilere sahip olan çinko oksit (ZnO) mikron ve nano boyutlu parçacıklarını sulu çökeltme yöntemi ile sentezleyerek en etkili bakterisid sistemini bulmak amacıyla PHBV kompozit filmlerini üç farklı yöntemle hazırlamışlardır. Bu yöntemler (i) doğrudan eritme-karıştırma, (ii) İçerisine ZnO yerleştirilmiş olan ve elektrospinning ile oluşturulan PHBV elyaflarının oluşturulması ve (iii) sıkıştırılarak kalıplanan PHBV üzerine tavlanmış elektrospinning PHBV/ZnO fiberinin kaplanmasıdır. ZnO nanoparçacıklarının PHBV matrisi içerisine dahil edilmesi, saf PHBV'ye kıyasla ZnO'nun yüksek hidrofilik özelliklerinin yanı sıra azalan kristallik derecesine atfedilebilen önemli bir bariyer azalmasına yol açmıştır [80].

Yu ve ark (2016), hidrojen bağı etkileşimleri ile selüloz nanokristal (CN) bazlı biyonanokompozit özelliklerinin iyileştirilmesi arasındaki ilişkiyi araştırmak için çalışma yapmıştır. Daha fazla hidroksil ve karboksil gruplara sahip selüloz nanokristal sitratlar, ticari mikrokristalin selülozdan sitrik/hidroklorik asit, ve sadece hidroklorik asit kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Daha az hidroksil gruplara sahip selüloz nanokristal formatlar, aynı şekilde ticari mikrokristalin selülozdan formik/hidroklorik asit kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Burada sözü geçen format (formate) kelimesi formik asitten elde edilen anyonu ($HCOO^-$) temsil etmektedir. Aynı yükleme içeriklerinde, selüloz nanokristal sitratın, selüloz nanokristal ve selüloz nanokristal formatlardan daha güçlü takviye kabiliyeti olduğu bulunmuştur [81].

Ambrosio-Martın ve ark. (2016) bakteriyel selüloz nanowhisker (BCNW) içeren PHBV nanokompozitlerini geliştirmek için yüksek enerjili bilyalı değirmen tekniğini kullanmışlardır. Sonuçta, BCNW'nin çekirdekleştirici ajan olarak hareket ettiğini ve dolayısıyla PHBV'nin kristalleşmesini arttığını gözlenmiştir. Oksijen geçirgenliğinde maksimum düşüş %22 ile %0.5 BCNW içeren nanokompozitte elde edilmiştir. Oksijen geçirgenliğindeki bu azalmanın, DSC sonuçlarından bulunan kristalinite değerlerinin yükselmesinden kaynaklandığı ve kristalinite artışının dolambaçlılık artışına neden olduğundan dolayı bariyer özelliğini iyileştirdiği belirtilmiştir. BCNW içeriği % 1 ve %3 olduğunda, bariyer özelliklerinde kötüleşme görülmüştür [82].

BÖLÜM 4

DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu bölümde deneylerde kullanılan malzemeler ve cihazlar hakkında bilgi verilmiş, bor nitrür nanoparçacıkların yüzey geliştirme ve eksfoliyasyon yöntemleri, nanokompozitlerin hazırlanması ve hazırlanan ürünlerin karakterizasyon yöntemleri açıklanmıştır.

4.1 Kullanılan Malzemeler

PHBV, Fransa üretimli ADmajoris Company tarafından MAJ'ECO FN000HA ticari adı altında pelet halinde tedarik edilmiştir. Polimere ait özellikler Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 ADmajoris'ten temin edilen PHBV'ye ait özellikler

ÖZELLİK	DEĞER
Yoğunluk	1.25 g/cm^3
Erime Akış Hızı (190 ^{o}C/2.16 kg)	15-30 g/10 dk
Optik Özellikleri	Opak
Erime Sıcaklığı	145-155 ^{o}C
Bozunma Sıcaklığı	200 ^{o}C
Kopma Anındaki Çekme Direnci (50 mm/min)	35 MPa
Çekme Modülü (1 mm/min)	2950 MPa
Kopma Anındaki Çekme Gerilimi (50 mm/min)	%2
Erime Sıcaklığı	150 ^{o}C
Hidroksivalerat içeriği	%8

Dolgu malzemesi olarak kullanılan H.C. Starck firmasından alınmış Grade A 01 ticari isimli hegzagonal bor nitrüre ait özellikler Çizelge 4.2'de gösterilmektedir. Grade A 01 polimerler için termal olarak iletken dolgu malzemesi olarak, yüksek sıcaklık uygulamaları için katı yağlayıcı olarak, kalıp dökümü ve enjeksiyon kalıplama için kalıp ayırıcı olarak, kübik BN için hammadde olarak, buharlaştırma teknelerinde kompozit seramikleri olarak, sıcak preslenmiş BN parçaları için başlangıç malzemesi olarak kullanılmaya uygundur [83].

Çizelge 4.2 H.C. Starck firmasından temin edilen bor nitrüre ait özellikler [83]

ÖZELLİK	**DEĞER**
Renk	Beyaz
Yoğunluk	2.37(g/cm^3)
Ortalama Partikül Boyutu	9-12 µm
Yüzey Alanı	4-8 (m^2/g)
B_2o_3 İçeriği	%0.15
Kristal Yapısı	Hekzagonal

Bor nitrürün yüzey geliştirme işlemleri için bağlayıcı ajan olarak kullanılan silan; trietoksi(oktil)silan (OTES) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiş olup sahip olduğu özellikler Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3 OTES'e ait özellikler [84]

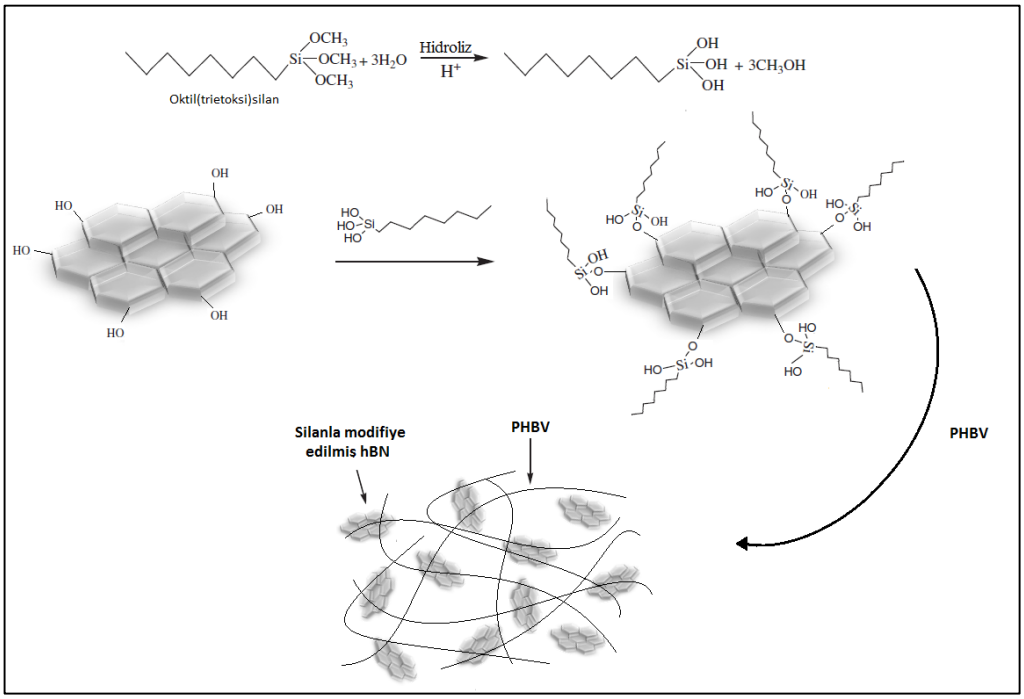
ÖZELLİK	**DEĞER**
Lineer Formül	$CH_3(CH_2)_7Si(OC_2H_5)_3$
Molekül Ağırlığı	276.49
Yoğunluk	0.88 g/mL (25 ^oC)
Form	Sıvı
Refraktif İndeks	1.417

Yapılan çalışmalarda kullanılan çözücüler (etanol, izopropil alkol, DMF) ve pH ayarı için kullanılan hidroklorik asit (HCl) Merck firmasından temin edilmiştir.

4.2 Nanopartikül Hazırlanması ve Yüzey Geliştirme

Bu çalışmada polimer matrisle birleştirmeden önce bor nitrür eksfoliye edilmeye ve eksfoliye olan parçacıklar silanla kaplanarak bor nitrürün polimer matrisle mükemmel birleşmesi sağlanmaya çalışılmıştır. Yapılan deneylerde gerçekleştirilen reaksiyonlar Şekil 4.1'de şematik olarak verilmiştir.

Hazırlanan numunelerin kodlanmasında ilk kısım dakika olarak işlem süresini ve işlem türünü (US: ultrasonikasyon, MK: manyetik karıştırma) ifade etmektedir. İkinci kısımda bulunan k, ı ve S harfleri santrifüj sonrası numunenin hangi halinin kullanıldığını belirtmektedir. k; santrifüjün üst kısmının kurutularak kullanıldığını, ı; santrifüjün üstünde kalan ıslak çözeltinin kurutulmadan kullanıldığını temsil ederken S harfi numunenin silan içerdiğini göstermektedir. Yüzey muamelesi işlemlerinde çalkalamalı banyonun kullanıldığı numunelerde üçüncü kısımda B kodu bulunmaktadır. Nanokompozitlerin kodlanmasında ise kullanılan nanopartikülün koduna ilave olarak BN yüzdesi sayı olarak eklenerek COM kodu eklenmiştir (Örneğin 600US-ıS-0.05COM; 600 dakika ultrasonikasyon uygulanan numunenin, santrifüjden sonra üstte kalan ıslak çözelti kısmının silanlanmasıyla üretilmiş nanopartikül kullanılarak %0.05'lik kompozit hazırlandığını ifade etmektedir.)



Şekil 4.1 Yüzey muamelesi reaksiyonları

4.2.1 Nanopartiküllerin Eksfoliyasyonu

- **15US-k numunesinin hazırlanması**

1 g BN tartılarak 40 ml izopropil alkol + 60 ml su karışımına eklenmiştir. BN çözeltisi 15dk %80 amp (5:1 pulse) ultrasonik probla sonike edilmiştir. Kullanılan ultrasonik prob Bandalin marka sonic vibra cell VCX 750 model sonikatördür (Şekil 4.2). Sonike edilen BN 500 rpm'de 20dk santrifüjlenmiştir. Deneylerde Sigma marka 3-16P model santrifüj cihazı (Şekil 4.3) kullanılmıştır. Santrifüjün üstünde kalan çözelti alınarak filtreden geçirilmiş ve 110°C'de kurutulduktan sonra yaklaşık 0.19 g eksfoliye BN elde edilmiştir. Kuru BN üretim işlemi silanlama işlemi için iki kez tekrarlanmıştır.



Şekil 4.2 Ultrasonikasyon cihazı



Şekil 4.3 Santrifüj cihazı

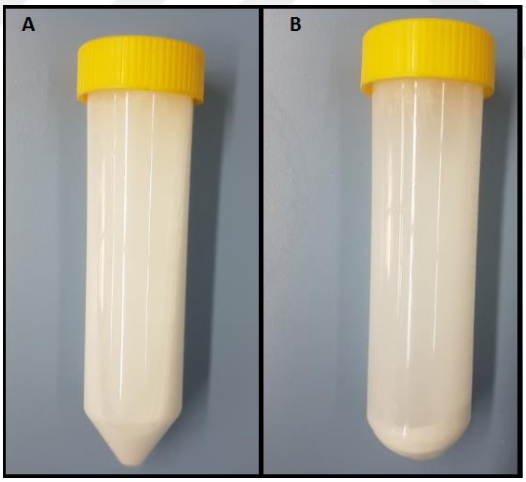
- **15US-k2 numunesinin hazırlanması**

1 g BN tartılarak 40 ml izopropil alkol + 60 ml su karışımına eklenmiştir. BN çözeltisi 15dk %80 amp (5:1 pulse) ultrasonik probla sonike edilmiştir. Sonike edilen BN 2000 rpm'de 20dk santrifüjlenmiştir. Santrifüjün üstünde kalan çözelti alınarak filtreden geçirilmiş ve 110°C'de kurutulmuştur.

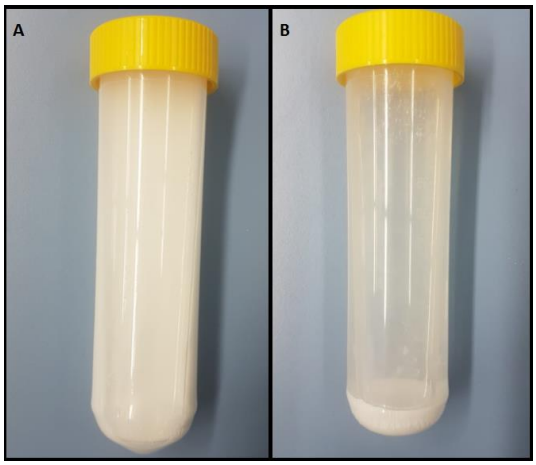
- **600US-k numunesinin hazırlanması**

Bor nitrürün eksfoliasyonu için, daha önceki deneylerde İPA için optimum çözücü/su oranı %40 olarak boyut analizi çalışmaları sırasında tespit edildiğinden %40'lık İPA çözeltisi ve %100 DMF (Dimetilformamid) çözeltisi kullanılmıştır.

Eksfoliasyon işleminde 40 ml hacimde çözücüye 1 gram bor nitrür eklenerek 10 saat boyunca %80 amplitüd (5:1 pulse) sistemiyle ultronikasyon uygulanmıştır. Ultrasonikasyon sonrası elde edilen karışım 4000 rpm hızda 5 dakika boyunca santrifüj edilip, yüzen parçalar toplanmıştır. Yüzen parçalar İPA ile çalışılırken filtre yardımıyla toplanırken, DMF ile çalışılırken ise sıvı halde dökülerek kurutulmuştur. Kurutma işlemleri 110°C'de 12 saat gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.4 %40 İPA çözeltisi kullanıldığında çözeltinin görünümü A) Santrifüj öncesi, B) Santrifüj sonrası

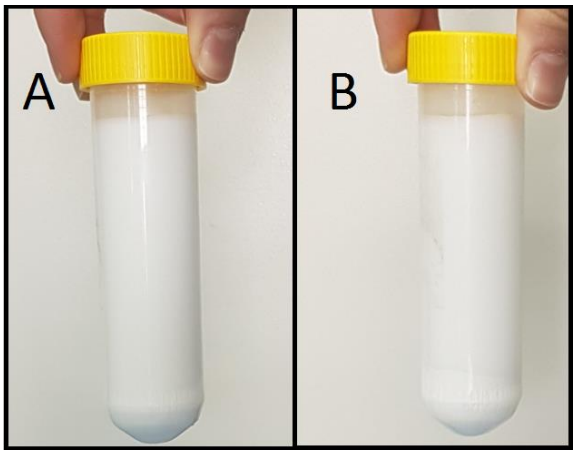


Şekil 4.5 %100 DMF çözeltisi kullanıldığında çözeltinin görünümü A) Santrifüj öncesi, B) Santrifüj sonrası

İPA denemesinden sonuç ürün olarak yaklaşık 0.004g elde edilirken, DMF denemesinden sadece 0.0007 g elde edilir. Sonuç ürün verimi açısından değerlendirilerek 600US-k olarak %40 İPA kullanılarak hazırlanan numunesi belirlenmiştir.

- **480+120US-ı numunesinin hazırlanması**

40 ml hacimde %40'lık İPA içerisine 1 gram bor nitrür eklenerek 8 saat boyunca %80 amplitüd (5:1 pulse) sistemiyle ultronikasyon uygulanmıştır. Ultrasonikasyon sonrası elde edilen karışım 500 rpm hızda 20 dakika boyunca santrifüj edilip, yüzen parçalar toplanmıştır. Yüzen parçaların üzerine 20 ml taze %40'lık İPA çözeltisi eklenerek 2 saat %80 amplitüd daha ultrasonikasyon uygulanmıştır. Sonike edilen BN 3200 rpm'de 12dk santrifüj edilmiş ve santrifüjün sonunda dibe çöken kısım alınarak 110°C'de 12 saat kurutulmuştur.



Şekil 4.6 480dakika sonikasyon sonrası çözeltinin görünümü A) Santrifüj öncesi, B) Santrifüj sonrası

4.2.2 Nanopartiküllerin Yüzey Muamelesi

Silanlama işlemlerinde öncelikli olarak %40 İPA çözücüsü kullanılarak silanol oluşumu sağlanmıştır. Bunun için gerekli miktarda OTES silan tartılarak 11mL izopropil alkol + 17 mL su karışımına eklenmiştir. Silan çözeltisinin pH'ı seyreltik HCl kullanılarak Mettler Toledo Seven Compact pH metre cihazıyla 5'e ayarlanmış ve silan çözeltisi 2 saat manyetik karıştırıcıda homojenize edilmiştir.

- **120 dk Ultrasonikasyon ile 15US-k BN'nin Silanlanması (120US-kS)**

Kurutulmuş yaklaşık 0.38 g 15US-k kodlu BN, 0.6g silanla hazırlanan silan çözeltisine eklenmiş ve silanlı BN çözeltisi 2 saat %80 amp (5:1 pulse) ultrasonik probla sonike edilmiştir. Sonike edilen silanlı BN 3200 rpm'de 12 dk santrifüj edilmiş ve %40lık taze İPA çözeltisi ile 1 kez yıkama yapılmıştır. Santrifüj sonunda dipten elde edilen numune 110°C'de 12 saat kurutulmuştur.

- **120 dk Ultrasonikasyon ve 18 saat çalkalamalı banyo ile 15US-k BN'nin Silanlanması (120US-kS-B)**

Kurutulmuş yaklaşık 0.38 g 15US-k kodlu BN, 0.6g silanla hazırlanan silan çözeltisine eklenmiş ve silanlı BN çözeltisi 2 saat %80 amp (5:1 pulse) ultrasonik probla sonike edilmiştir. Daha sonra 18 saat çalkalamalı banyoda 70°C'de karıştırılmıştır. Sonike edilen silanlı BN 3200 rpm'de 12 dk santrifüj edilmiş ve %40'lık taze İPA çözeltisi ile 1 kez yıkama yapılmıştır. Santrifüj sonunda dipten elde edilen numune 110°C'de 12 saat kurutulmuştur.

- **120 dk Manyetik Karıştırma ve 18 saat çalkalamalı banyo ile 15US-k BN'nin Silanlanması (120MK-kS-B)**

Kurutulmuş yaklaşık 0.38 g 15US-k kodlu BN, 0.6g silanla hazırlanan silan çözeltisine eklenmiş ve silanlı BN çözeltisi 2 saat 500 rpm'de Heidolph marka manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra 18 saat çalkalamalı banyoda 70°C'de karıştırılmıştır. Sonike edilen silanlı BN 3200 rpm'de 12 dk santrifüj edilmiş ve %40'lık taze İPA çözeltisi ile 1 kez yıkama yapılmıştır. Santrifüj sonunda dipten elde edilen numune 110°C'de 12 saat kurutulmuştur.

- **120 dk Ultrasonikasyon ile BN'nin Silanlanması (120US-ıS)**

1 g BN tartılarak 40 ml izopropil alkol + 60 ml su karışımına eklenmiştir. BN çözeltisi 15dk %80 amp (5:1 pulse) ultrasonik probla sonike edilmiştir. Sonike edilen BN 500 rpm'de 20dk santrifüjlenerek üstünde kalan çözelti alınmış ve 0.6g silanla hazırlanan silan çözeltisine eklenmiştir. Silanlı BN çözeltisi 2 saat %80 amp (5:1 pulse) ultrasonik probla sonike edilmiştir. Sonike edilen silanlı BN 3200 rpm'de 12 dk santrifüj edilmiş ve %40lık taze İPA çözeltisi ile 1 kez yıkama yapılmıştır. Santrifüj sonunda dipten elde edilen numune 110°C'de 12 saat kurutulmuştur.

- **30 dk Ultrasonikasyon ile 600US-k BN'nin Silanlanması (600US-ıS)**

%40 İPA içeren 40 ml hacimde çözücüye 1 gram bor nitrür eklenerek 10 saat boyunca %80 amplitüd (5:1 pulse) sistemiyle ultronikasyon uygulanmıştır. Ultrasonikasyon sonrası elde edilen karışım 4000 rpm hızda 5 dakika boyunca santrifüj edilip, yüzen parçalar sıvı halde toplanmıştır. Aynı işlem tekrar edilmiş ve iki kez toplanan sıvı parçalar birleştirilerek 1 saat %80 amp (5:1 pulse) sistemiyle ultrasonikasyon uygulanmıştır. 0.018g silanla hazırlanan silan çözeltisi, BN çözeltisine uygulanan sonikasyon bittiğinde BN ile birleştirilerek tekrar 30dk %80 amp (5:1 pulse) ultrasonik probla sonike edilmiştir. Sonike edilen silanlı BN 3200 rpm'de 12 dk santrifüj edilmiş ve santrifüj sonunda dipten elde edilen numune 110°C'de 12 saat kurutulmuştur.

- **120dk Ultrasonikasyon ile 480+120US BN'nin Silanlanması (480+120US-ıS)**

40 ml hacimde %40'lık İPA içerisine 1 gram bor nitrür eklenerek 8 saat boyunca %80 amplitüd (5:1 pulse) sistemiyle ultronikasyon uygulanmıştır. Ultrasonikasyon sonrası elde edilen karışım 500 rpm hızda 20 dakika boyunca santrifüj edilip, yüzen parçalar toplanmıştır. Yüzen parçaların üzerine 0.036g silan ile hazırlanmış olan 20 ml %40'lık İPA çözeltisi eklenerek 2 saat %80 amplitüd daha ultrasonikasyon uygulanmıştır. Sonike edilen BN 3200 rpm'de 12dk santrifüj edilmiş ve bir yıkama yapılmıştır. Santrifüjün sonunda dibe çöken kısım alınarak 110°C'de 12 saat kurutulmuştur.

Çizelge 4.4'de bu çalışmada hazırlanmış tüm BN numunelere ait kodlama ve açıklamalar verilmiştir.

Çizelge 4.4 Bu çalışmada üretilen tüm bor nitrür numunelerine ait kodlamalar

BN NUMUNELERİNE AİT KODLAMALAR

KODLAR	AÇIKLAMALAR
BN	İşlemsiz bor nitrür
15US-k	15dk %80amp US – 500rpm 20dk santrifüj ÜST kurutulmuş parçacık
15US-k2	15dk %80amp US -2000rpm 20dk santrifüj ÜST kurutulmuş parçacık
120US-k	15dk %80amp US – 500rpm 20dk santrifüj ÜST kurutulmuş parçacıktan üretilmiş – silansız – 120dk %80amp US uygulanmış parçacık
120US-kS	15dk %80amp US – 500rpm 20dk santrifüj ÜST kurutulmuş parçacıktan üretilmiş – 0.6g Silanlı – 120dk %80amp US uygulanmış parçacık
120US-ıS	15dk %80amp US – 500rpm 20dk santrifüj ÜST ıslak çözeltiden üretilmiş – 0.6g Silanlı – 120dk %80amp US uygulanmış parçacık
30US-kS	15dk %80amp US – 500rpm 20dk santrifüj ÜST kurutulmuş parçacıktan üretilmiş – 0.6g Silanlı – 30dk %80amp US uygulanmış parçacık
120US-kS-B	15dk %80amp US – 500rpm 20dk santrifüj ÜST kurutulmuş parçacıktan üretilmiş – 0.6g Silanlı -120dk %80amp US ve 18 saat shaker bath uygulanmış parçacık
120MK-kS-B	15dk %80amp US – 500rpm 20dk santrifüj ÜST kurutulmuş parçacıktan üretilmiş – 0.6g Silanlı -120dk 500rpm Manyetik karıştırma ve 18 saat shaker bath uygulanmış parçacık
600US-k	10saat %80amp US – 4000rpm 5dk santrifüj ÜST kurutulmuş parçacık
600US-ıS	10saat %80amp US – 4000rpm 5dk santrifüj ÜST ıslak çözeltiden üretilmiş – 0.018g Silanlı – 30dk %80amp US uygulanmış parçacık
480+120US-ı	8saat %80amp US – 500rpm 20dk santrifüj ÜST ıslak çözeltiden üretilmiş – 2 saat %80amp US uygulanmış parçacık
480+120US-ıS	8saat %80amp US – 500rpm 20dk santrifüj ÜST ıslak çözeltiden üretilmiş – 0.036g Silanlı - 2 saat %80amp US uygulanmış parçacık
DMF600US-k	DMF çözeltisi kullanılarak hazırlanan – 10saat %80amp US – 4000rpm 5dk santrifüj ÜST kurutulmuş parçacık

4.3 Nanokompozitlerin Hazırlanması

Nanoparçacıkların polimer matrisle birleştirilerek kompozitlerin üretimi Rondol marka Microlab model laboratuvar ölçekli çift vidalı ekstrüder (co-rotating, D:10 mm, L/D:20) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan cihaz Şekil 4.7'de görülmektedir. Ekstrüzyon işleminden önce polimer ve BN nemin giderilmesi için Binder marka vakumlu etüvde 50°C'de 18 saat vakum altında kurutulmuştur. Kurutulduktan sonra farklı yüzdelerde eklenen BN ve polimer ekstrüdere beslenmiştir. Besleme bölümünden bitiş noktasına doğru sıcaklıklar sırasıyla; 90-135-160-160-150°C olarak uygulanmış ve 80 devir/dakika vida hızında çalışılmıştır. Homojenliği sağlamak için ekstrüdat iki kez ekstrüderden geçirilmiştir. Sıcak ekstrüdat, kristalizasyonunun tamamlaması için hava ile kurutulmuş ve Rondol marka kesiciden geçerek ufak parçacıklara ayrılmıştır.



Şekil 4.7 Çift vidalı ekstrüder

Ekstrüderde hazırlanan nanokompozit numuneleri 50°C'de 18 saat vakum altında kurutulmuş daha sonra Gülnar marka sıcak-soğuk izostatik pres makinesi (Şekil 4.8) ile film haline getirilmiştir. Oksijen geçirgenliği analizi ve mekanik analiz için numuneler ayrı ayrı hazırlanmıştır.

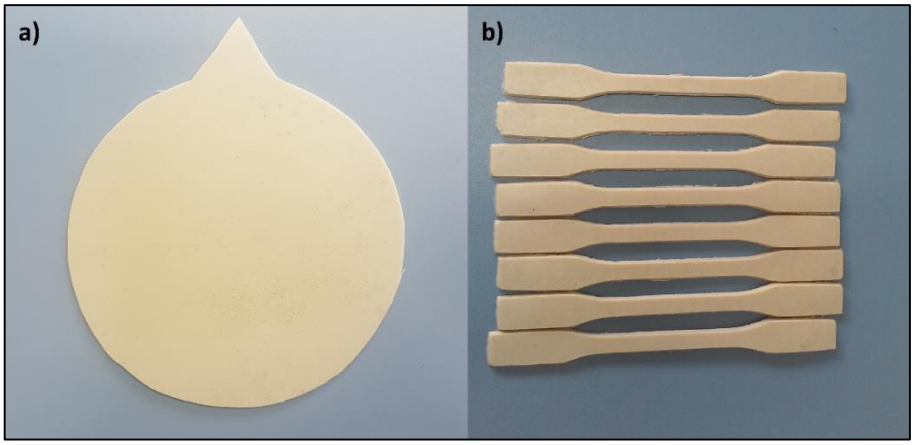


Şekil 4.8 Sıcak-soğuk izostatik pres

Numune hazırlamak için kullanılan pres koşulları Çizelge 4.5'de verilmiştir. Hem OTR hem mekanik numunelerini hazırlamak için gerekli miktarda granül nanokompozit teflon tabakalar arasına metal bir kare kalıpla konularak 30-70-90 bar basınçta 5 er saniye preslenerek ön eritme işlemi uygulanmıştır. Elde edilen hamur yuvarlak formda bir kalıba yerleştirilerek OTR ya da mekanik numunesi olma durumuna göre sıcak ve soğuk pres uygulanmıştır. OTR numuneleri dairesel bir kalıp ile ölçülerek çapı 10 cm olacak şekilde kesilmiştir. Mekanik numuneleri ISO 527-1BA [85] standardına göre hazırlanmış ve malzemenin kalıpla kesim işlemleri soğuk pres uygulanarak yapılmıştır. OTR numuneleri yaklaşık 0.7mm kalınlıkta, mekanik numuneleri ise 2mm kalınlıkta hazırlanmıştır. Hazırlanan OTR ve mekanik numuneleri Şekil 4.9'de verilmiştir.

Çizelge 4.5 OTR ve mekanik numunelerini hazırlamak için gerekli koşullar

	OTR numunesi	Mekanik numunesi
Miktar (gram)	18.44	20.5+20.5
Sıcaklık (°C)	168	168
Sıcak Pres Basınçları (bar)	30-70-90	30-70-90
Süreleri (saniye)	90-30-30	120-40-40
Soğuk Pres Basıncı (bar)	90	90
Süresi (saniye)	60	80



Şekil 4.9 Ekstrüzyon ile hazırlanan a) OTR numunesi, b) mekanik numunesi

Çalışmada üretilen tüm kompozitlere ait kodlamalar Çizelge 4.6' da verilmiştir.

Çizelge 4.6 Bu çalışmada üretilen tüm kompozit numunelere ait kodlamalar

KOMPOZİT NUMUNELERE AİT KODLAMALAR		
KODLAR	**% BN**	**AÇIKLAMALAR**
15US-k2-0.05COM	0.05	15dk %80amp US – 2000rpm 20dk santrifüj ÜST kurutulmuş parçacık kullanılarak hazırlanmış %0.05'lik kompozit
120US-k-O.5COM	0.5	15dk %80amp US – 500rpm 20dk santrifüj ÜST kurutulmuş parçacıktan üretilmiş – silansız – 120dk %80amp US uygulanmış parçacık kullanılarak hazırlanmış %0.5'lik kompozit
120US-kS-0.05COM	0.05	15dk %80amp US – 500rpm 20dk santrifüj ÜST kurutulmuş parçacıktan üretilmiş – 0.6g Silanlı -120dk %80amp US uygulanmış parçacık kullanılarak hazırlanmış %0.05'lik kompozit
120US-kS-0.1COM	0.1	15dk %80amp US – 500rpm 20dk santrifüj ÜST kurutulmuş parçacıktan üretilmiş – 0.6g Silanlı -120dk %80amp US uygulanmış parçacık kullanılarak hazırlanmış %0.1'lik kompozit
120US-kS-0.2COM	0.2	15dk %80amp US – 500rpm 20dk santrifüj ÜST kurutulmuş parçacıktan üretilmiş – 0.6g Silanlı -120dk %80amp US uygulanmış parçacık kullanılarak hazırlanmış %0.2'lik kompozit
120US-kS-0.5COM	0.5	15dk %80amp US – 500rpm 20dk santrifüj ÜST kurutulmuş parçacıktan üretilmiş – 0.6g Silanlı -120dk %80amp US uygulanmış parçacık kullanılarak hazırlanmış %0.5'lik kompozit

Çizelge 4.6 Bu çalışmada üretilen tüm kompozit numunelere ait kodlamalar(devam)

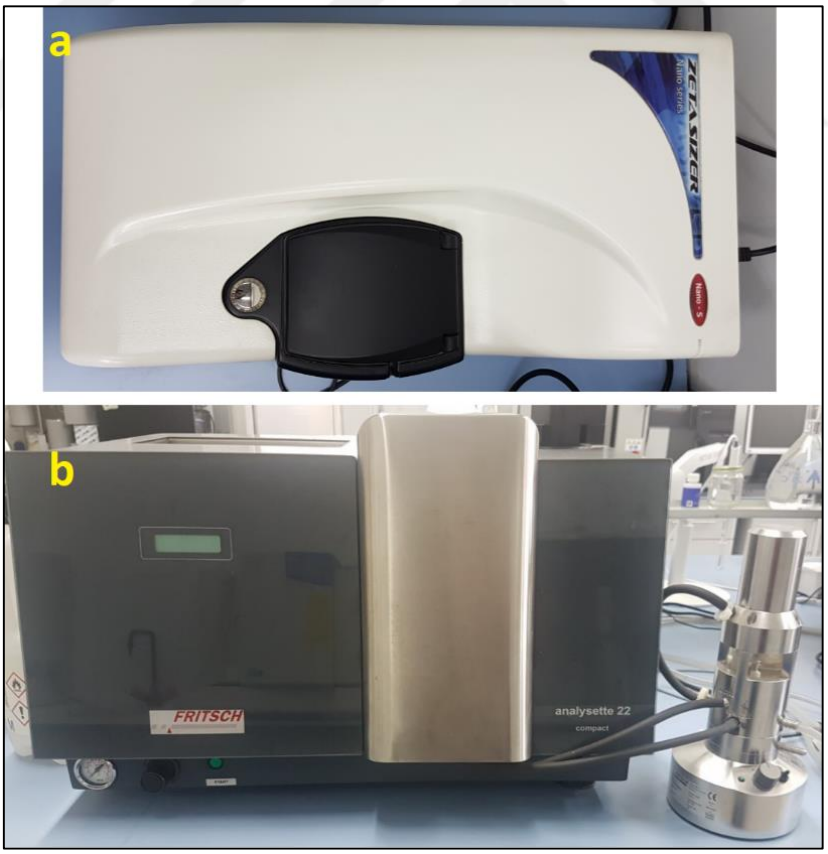
KOMPOZİT NUMUNELERE AİT KODLAMALAR		
KODLAR	**% BN**	**AÇIKLAMALAR**
120US-kS-1COM	1	15dk %80amp US – 500rpm 20dk santrifüj ÜST kurutulmuş parçacıktan üretilmiş – 0.6g Silanlı -120dk %80amp US uygulanmış parçacık kullanılarak hazırlanmış %1'lik kompozit
120US-kS-B-0.5COM	0.5	15dk %80amp US – 500rpm 20dk santrifüj ÜST kurutulmuş parçacıktan üretilmiş – 0.6g Silanlı -120dk %80amp US ve 18 saat çalkalamalı banyo uygulanmış parçacık kullanılarak hazırlanmış %0.5'lik kompozit
120MK-kS-B-0.5COM	0.5	15dk %80amp US – 500rpm 20dk santrifüj ÜST kurutulmuş parçacıktan üretilmiş – 0.6g Silanlı -120dk 500rpm Manyetik karıştırma ve 18 saat çalkalamalı banyo uygulanmış parçacık kullanılarak hazırlanmış %0.5'lik kompozit
30US-kS-0.5COM	0.5	15dk %80amp US – 500rpm 20dk santrifüj ÜST kurutulmuş parçacıktan üretilmiş – 0.6g Silanlı – 30dk %80amp US uygulanmış parçacık kullanılarak hazırlanmış %0.5'lik kompozit
120US-ıS-0.05COM	0.05	15dk %80amp US – 500rpm 20dk santrifüj ÜST ıslak çözeltiden üretilmiş – 0.6g Silanlı – 120dk %80amp US uygulanmış parçacık kullanılarak hazırlanmış %0.05'lik kompozit
600US-k-0.05COM	0.05	10saat %80amp US – 4000rpm 5dk santrifüj ÜST kurutulmuş parçacıktan üretilmiş – silansız %0.05'lik kompozit
600US-ıS-0.05COM	0.05	10saat %80amp US – 4000rpm 5dk santrifüj ÜST ıslak çözeltiden üretilmiş – 0.018g Silanlı – 30dk %80amp US uygulanmış parçacık kullanılarak hazırlanmış %0.05'lik kompozit
480+120US-ı-0.05COM	0.05	8saat %80amp US – 500rpm 20dk santrifüj ÜST ıslak çözeltiden üretilmiş - 2 saat %80amp US uygulanmış parçacık kullanılarak hazırlanmış %0.05'lik kompozit
480+120US-ıS-0.05COM	0.05	8saat %80amp US – 500rpm 20dk santrifüj ÜST ıslak çözeltiden üretilmiş – 0.036g Silanlı 2 saat %80amp US uygulanmış parçacık kullanılarak hazırlanmış %0.05'lik kompozit

4.4 Nanoparçacıkların ve Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

Hazırlanan nanoparçacıklara ve nanokompozitlere boyut analizi, SEM, XRD, FTIR, TGA, DSC analizleri, oksijen geçirgenlik analizi ve mekanik analiz yapılarak özellikleri incelenmiştir.

4.4.1 Boyut Analizi

Silanlamadan önce aglomerasyonun dağıtılması ve homojen boyut elde edilmesi için yapılan çalışmalarda farklı çözücülerde bor nitrür ultrasonikasyon ile dağıtılmış ve daha sonra çözeltilerden alınan numunelere nano size ve particle size analizleri yapılarak boyut dağılımı incelenmiştir. Analizlerde kullanılan Malvern marka Zetasizer Nano S model nano boyut ölçüm cihazı ve Fritsh marka Analysette 22 compact model parçacık boyutu ölçüm cihazı Şekil 4.10'da verilmiştir. Malvern marka Zetasizer Nano S cihazı 0.3nm ile 10µm arasında ölçüm yaparken, Fritsh marka Analysette 22 compact cihazı 0.3µm ile 300µm arasında ölçüm yapmaktadır.



Şekil 4.10 Boyut analizlerinde kullanılan cihazlar a) Nano s boyut ölçüm cihazı b) Parçacık boyutu ölçüm cihazı

4.4.2 SEM Analizi

Bu çalışmada hazırlanan nanoparçacık ve nanokompozit numunelerin SEM analizleri Boğaziçi Üniversitesi İleri Teknolojiler ArGe Merkez Laboratuvarında FEI-Philips XL 30 ESEM-FEG model cihaz ile yapılmıştır. SEM analiziyle nanoparçacık numunelerin parçacık boyutu ve dağılımı, nanokompozitlerin içerisinde bor nitrür parçalarının dağılımı gözlemlenmiştir.

4.4.3 XRD Analizi

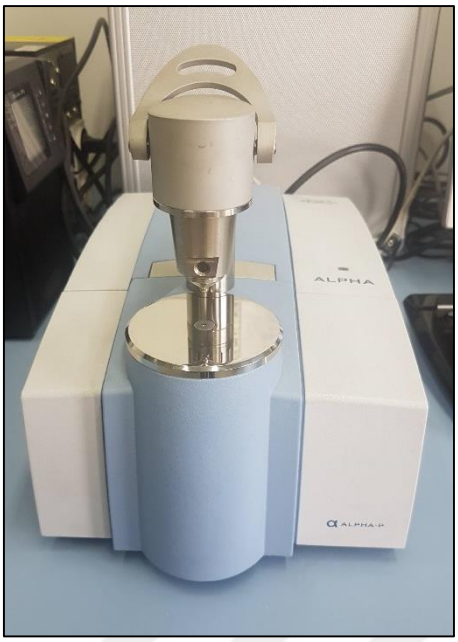
Nanoparçacık ve nanokompozit numunelerin XRD analizi Fransa'da Institut Europeén des Membranes enstitisünde PHILIPS X'pert Pro Pan Analytical cihazı (40 kV, 20 mA, λ=1,54 A˚) kullanılarak oda sıcaklığında yapılmıştır. Kullanılan cihaz Şekil 4.11'de verilmiştir. Analizle beraber 2θ (derece), şiddet, relatif şiddet (%), d (°A), FWHM (Full Width at Half Maximum) ve alanlar belirlenmiştir. Numunelerin kristal boyutu ve kristaliniteleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.11 XRD analizinde kullanılan cihaz

4.4.4 FTIR Analizi

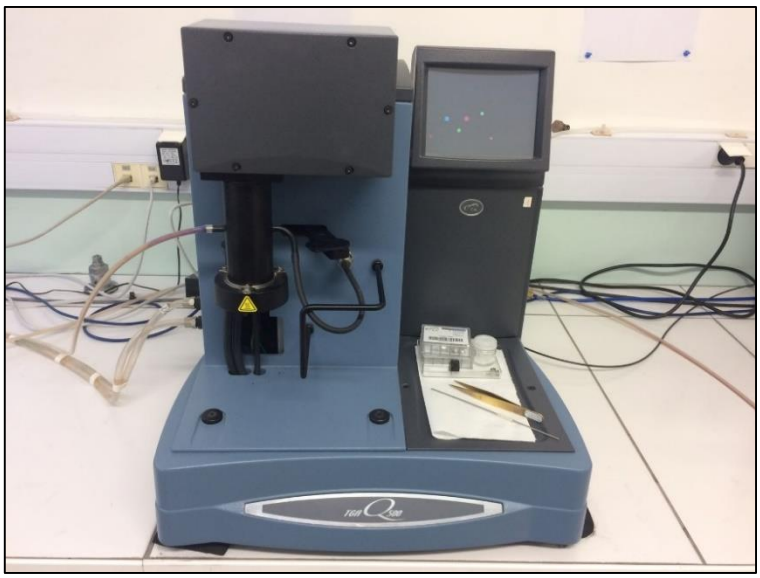
FTIR analizleri Şekil 4.12'de gösterilen BRUKER Alpha-P marka FTIR cihazında 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında yapılmıştır. Kullanılan cihaz Şekilde görülmektedir. FTIR analizi ile hazırlanan nanopartikül içerisinde silanın varlığı, nanokompozitler içerisindeki bor nitrür ve silan varlığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.12 FTIR analizinde kullanılan cihaz

4.4.5 TGA Analizi

Bu çalışmada nanoparçacık ve nanokompozit numunelere Fransa'da Institut Europeén des Membranes enstitisünde TA Instruments TGA Q500 V 20.13 Build 39 cihazı (Şekil 4.13) kullanılarak TGA analizi yapılmıştır. Yaklaşık 10 mg numune platinyum krozede 40 ml/dk azot-60 ml/dk hava ortamında, 800°C'ye kadar 10°C/dk ısıtma hızında ısıtılarak numunede kalan madde miktarını bulmak ve bozunma sıcaklıklarının değişimini gözlemlemek amacıyla TGA analizi yapılmıştır.



Şekil 4.13 Termogravimetrik analiz cihazı

4.4.6 DSC Analizi

Hazırlanan numunelerin termal davranışlarını incelemek amacıyla Fransa'da Institut Europeén des Membranes enstitisünde TA Instruments DSC Q20 V24.11 Build 124 marka cihazla (Şekil 4.14) DSC analizi yapılmıştır. Analiz 50 mL/dk azot atmosferinde, alüminyum krozede, 10°C/dk ısıtma hızında ısıtma-soğutma-ısıtma kademeleriyle 3 adımda gerçekleştirilmiştir. 1.ısıtma adımında numune termal geçmişini silmek amacıyla 0°C'den 200°C'ye ısıtılmış ve 2 dk bekletilmiş böylece tüm numuneler aynı termal geçmişe sahip olmuştur, 1. soğutma adımında 200°C'den 0°C'ye soğutulmuş ve 2 dk bekletilmiş ve 2. ısıtma adımında tekrar 0°C'den 200°C'ye ısıtılmıştır. Bu analiz sonuçları numunelerin erime ve kristallenme sıcaklıkları, entalpileri, kristalizasyon yüzdeleri ve her ısıtma adımındaki başlangıç, bitiş ve maksimum sıcaklıkları belirlenmiştir.



Şekil 4.14 Diferansiyel tarama kalorimetresi cihazı

4.4.7 Oksijen Geçirgenlik Analizi

Hazırlanan nanokompozitlerin oksijen geçirgenliği Şekil 4.15'de verilen Systech 8001 oksijen geçirgenliği analiz cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Cihazda oksijen geçirgenlik hızı ölçümü ASTM D1434-82 standardına [86] göre yapılmıştır.

Analiz öncesinde numuneler üzerindeki nemin uzaklaştırılması ve stabil olması amacıyla numuneler 4 saat 50°C'de vakumlu etüvde koşullandırılmış, daha sonra sıcaklık kapatılarak ortalama 1 hafta vakumda bekletilmiştir.

Oksijen geçirgenlik cihazının çalışması sırasında oksijen ve azot tüpleri kullanılmaktadır. Bu tüplerin değişimi sonrasında base line ve kalibrasyon yapılıp referans filmi cihazda okutularak her numunenin standart koşullarda analiz edilmesi sağlanmıştır. Base line için, hücreye uygun şekilde ayarlanmış olan metal bir plaka kullanılmıştır. Base line eğrisi sabitlendiğinde base line bitirilerek metal plaka çıkarılmıştır. Daha sonra 60.6 cc/gün.m^2 değerinde bir kalibrasyon filmi cihaza yerleştirilmiştir. Kalibrasyon eğrisinin lineer hale geldiği ve sabitlendiği görüldüğü zaman kalibrasyon tamamlanmıştır. Kalibrasyonun doğruluğunun belirlenmesi için 1.35 cc/gün.m^2 değerinde referans filmi kullanılmıştır. Referans numune kalibrasyonun doğru olduğunu gösterdikten sonra hazırlanan nanokompozit filmlerin oksijen geçirgenlik analizleri yapılmıştır.

Cihaza bağlı bu tüplerdeki oksijen ve azot gazları, üst kısımdan %99.9 saflıkta oksijen, alt kısımdan %99.9 saflıkta azot olmak üzere gaz geçirgenlik hücresinden geçirilmiştir. Film boyunca oksijen alt bölmeye doğru difüze olmuş ve azot tarafından taşınan oksijen sensörden geçirilerek OTR (Oksijen Transfer Hızı) hesaplanmıştır.



Şekil 4.15 Oksijen geçirgenliği analiz cihazı

Cihazın hesapladığı oksijen transfer hızı değerleri oksijen geçirgenliği değerine dönüştürülmek için numunenin kalınlığına ve oksijenin kısmi basıncına bağlı olan Denklem 4.1 ile hesaplama yapılmıştır. Burada oksijen transfer hızı OTR ($cm^3.m^{-2}.gün^{-1}$), oksijen geçirgenliği OP ($cm^3.mm.m^{-2}.gün^{-1}.atm^{-1}$), numune kalınlığı L (mm) ve numune boyunca oksijenin kısmi basınç farkı ΔP (atm)'yi ifade etmektedir. Yapılan analizlerde numune boyunca oksijenin kısmi basınç farkı 1 atm'dir.

$$\mathrm{OP} = \frac{\mathrm{OTR}\,.\mathrm{L}}{\Delta \mathrm{P}} \tag{4.1}$$

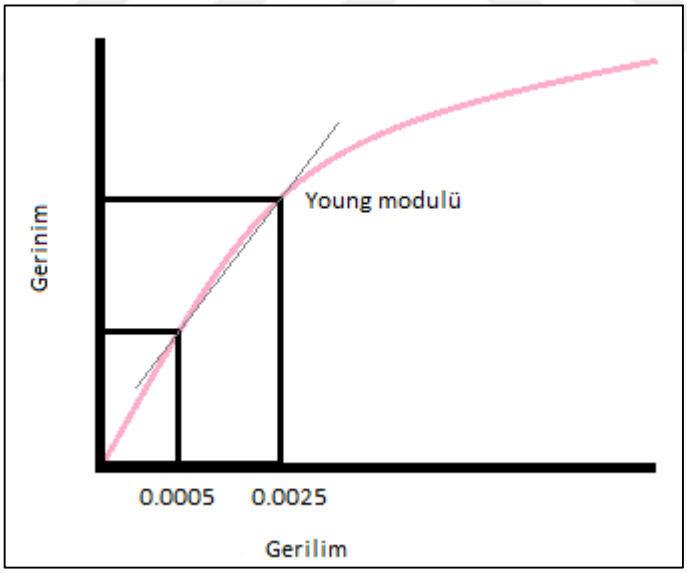
4.4.8 Mekanik Analiz

Hazırlanan kompozitlerin mekanik özellikleri Şekil 4.16'da görülen 2 kN kapasiteli Devotrans 161070 CKS GP cihazında test edilmiş ve numunelerin dayanabildikleri maksimum kuvvetleri, kopma uzamaları, çekme gerilimleri, young modulleri ölçülmüştür.

Mekanik analiz için numuneler kesildikten sonra ASTM D618 - 13 Procedure B - Condition 48/50 + Des- standardına göre [87]; 48 saat 50°C'de hava sirkülasyonlu etüvde, ardından 5 saat desikatörde oda sıcaklığında koşullandırılmıştır. Burada "condition 48/50" ile 48 saat 50°C'de koşullandırıldığı ve "Des" ile de desikatörde 5 saat daha tutulduğu ifade edilmektedir. Mekanik analiz 1 N ön yük uygulanarak 5 mm/dak çekme hızıyla ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Analiz sonrasında birim uzama-gerilim grafikleri çizilerek bu grafiklerin eğiminden Young modulü hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar ISO 527 standartlarına [85] uygun olarak şematik olarak Şekil 4.17'da gösterildiği gibi gerilim (stress)-gerinim (strain) grafiğinde gerinim değerlerinin %0,05 ve %0,25 olduğu aralığın eğimi bulunarak yapılmıştır.



Şekil 4.16 Mekanik analiz cihazı



Şekil 4.17 Young modulü hesaplama grafiği şematik görünüm

BÖLÜM 5

SONUÇLAR

Bölüm 4'te açıklanan numune analizlerinin sonuçları bu bölümde verilmiştir. Çalışmalarda öncelikle sabit konsantrasyon ve sabit sıcaklıkta ultrasonikasyon uygulanan BN çözeltilerine farklı çözücülerin (etanol ve izopropil alkol), çözücü yüzdelerinin, sonikasyon süresinin ve sonikasyonda uygulanan amplitüdün etkileri incelenmek üzere boyut analizi çalışmaları yapılmış ve sonuçlar Bölüm 5.1'de açıklanmıştır. Boyut analizi sonuçlarına göre optimum koşullar belirlenmiş, bu boyut ve dağılımın en uygun görüldüğü koşullarda BN için Bölüm 4.2.2'de açıklandığı şekilde yüzey muamelesi işlemleri uygulanmıştır. Daha sonra hazırlanan bu parçacıklar Bölüm 4.2.3'te açıklandığı şekilde polimer matrise ilave edilerek nanokompozitler oluşturulmuştur.

Hazırlanan nanoparçacıkların ve nanokompozitlerin karakterizasyonu için SEM, XRD, FTIR analizleri, termal özelliklerinin belirlenmesi için TGA ve DSC analizi, oksijen bariyer özelliğinin belirlenmesi için oksijen geçirgenlik analizi ve mekanik özelliklerinin belirlenmesi için mekanik analiz yapılmıştır.

5.1 Boyut Analizi Sonuçları

Boyut analizi çalışmalarında ilk olarak ultrason varlığında parçacık boyutunun ve dağılımının en uygun olduğu çözücünün ve çözücü oranının belirlenmesi için çalışmalar yapılmıştır.

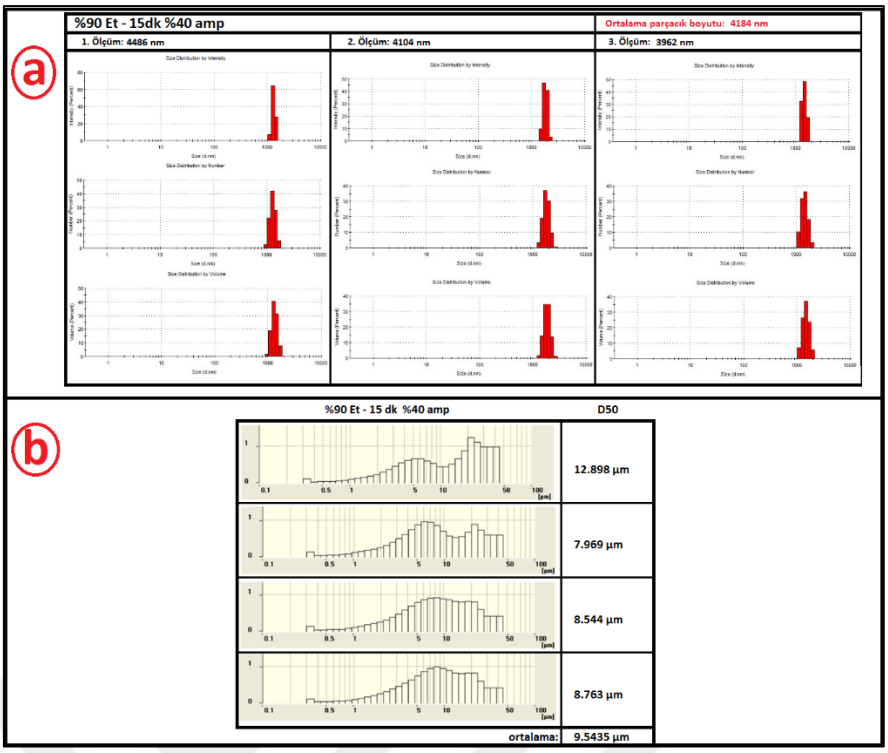
Lee vd., (2015) tarafından yapılan çalışmada BN eksfoliasyonu için su, metanol, etanol, izopropilalkol, DMF, NMP, kloroform ve ksilen gibi çözücüler kullanılmış ve yapılan çalışmada en iyi dağılım sırasıyla NMP, İPA, DMF ve etanolde gözlenmiştir [88].

Bu çalışmada da yeşil kimya açısından daha uygun çözücüler olan İPA ve etanol kullanılmıştır. İlk olarak 25 ml çözücü-su çözeltileri hazırlanarak 18 mg/ml BN eklenmesiyle örnek çözeltiler oluşturulmuştur. Bu çözeltilere farklı süre ve amplitüdler uygulanarak ultrasonikasyon uygulanmış daha sonra numune alınarak boyut ölçümü yapılmıştır.

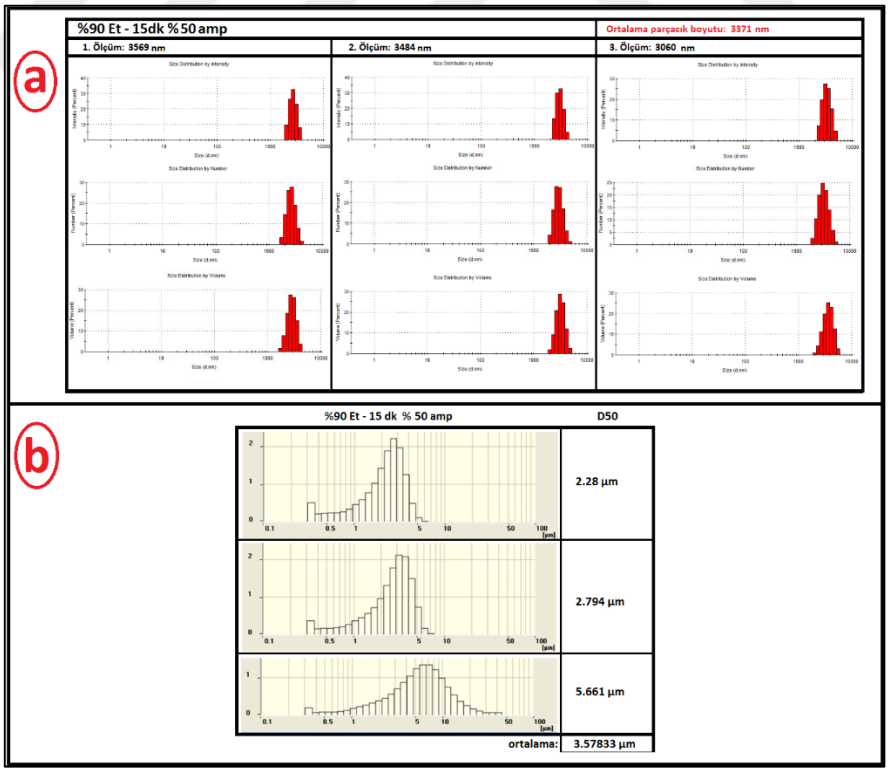
5.1.1 Etanol ile Yapılan Çalışmalar

5.1.1.1 %90 Etanol ile Yapılan Çalışmalar

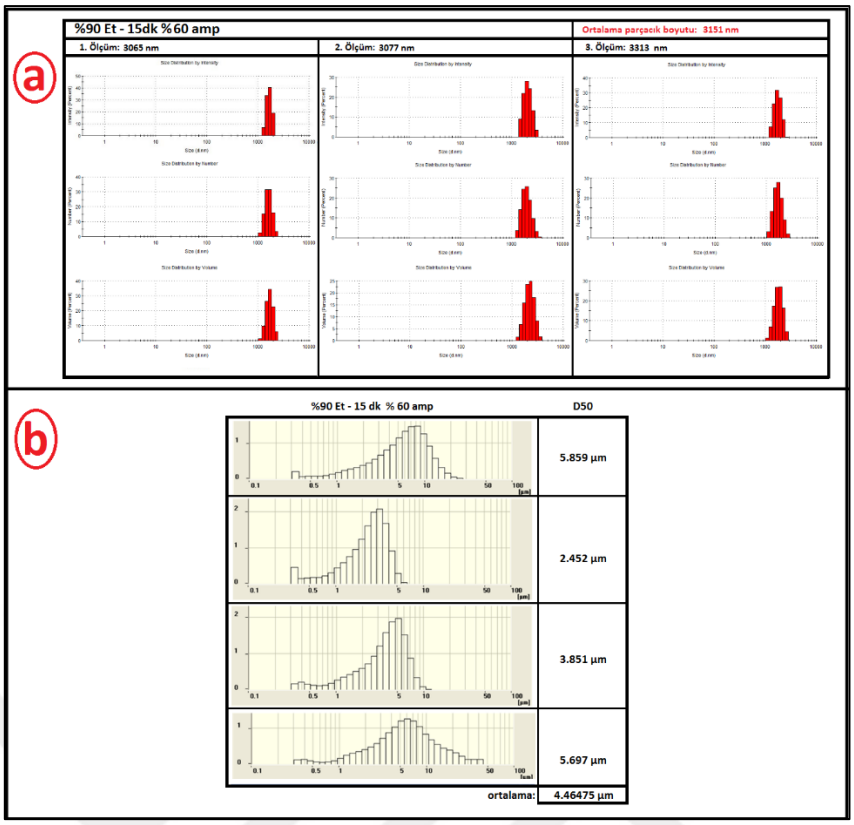
25 ml, 90/10 (%v/v) etanol-su çözeltisi hazırlanarak 18 mg/ml BN eklenmesiyle örnek çözeltiler oluşturulmuştur. Bu çözeltilere 15'er dakika sırasıyla %40, %50, %60, %70 ve %80 amplitüd şiddetinde ultrasonikasyon uygulanmıştır. Daha sonra çözeltilerden alınan numunelere Nano-S ve Parçacık Boyut Dağılımı (PBD) analizleri yapılarak boyut dağılımı incelenmiştir. Amplitüd şiddetinin parçacık boyut dağılıma etkisi Nano-S ve Partikül Boyut Dağılımı cihazlarında ölçülmüş ve sonuçlar Şekil 5.1-5.5 arasında verilmiştir. Nano-S sonuçları incelendiğinde; %40 amplitüd uygulandığında ortalama parçacık boyutu 4184 nm iken, %60 amplitüd uygulandığında bu değer 3151 nm olarak bulunmuştur. Amplitüdün daha fazla artırılması ise partikül ortalama parçacık boyutunun artışına neden olmuştur. Partikül Boyut Dağılımı cihazı kullanılarak yapılan sonuçlarda ortalama parçacık boyutunun Nano-S cihazından elde edilen sonuçlara göre farklı olmasına rağmen, amplitüd arttıkça benzer bir eğilim gözlenmiştir. %40 amplitütde ortalama parçacık çapı 9543 nm iken, bu değer %60 amplitüd uygulandığında Nano-S sonuçlarına benzer şekilde 4464 nm'ye inmiş, %70 amplitüd uygulandığında ise 6701 nm'ye yükselmiştir. %90 etanol çözeltisi için yapılan farklı amplitüdlerin etkisinin gözlendiği çalışmaya göre partikül boyut dağılım sonuçları toplu halde Şekil 5.6 da verilmiştir.



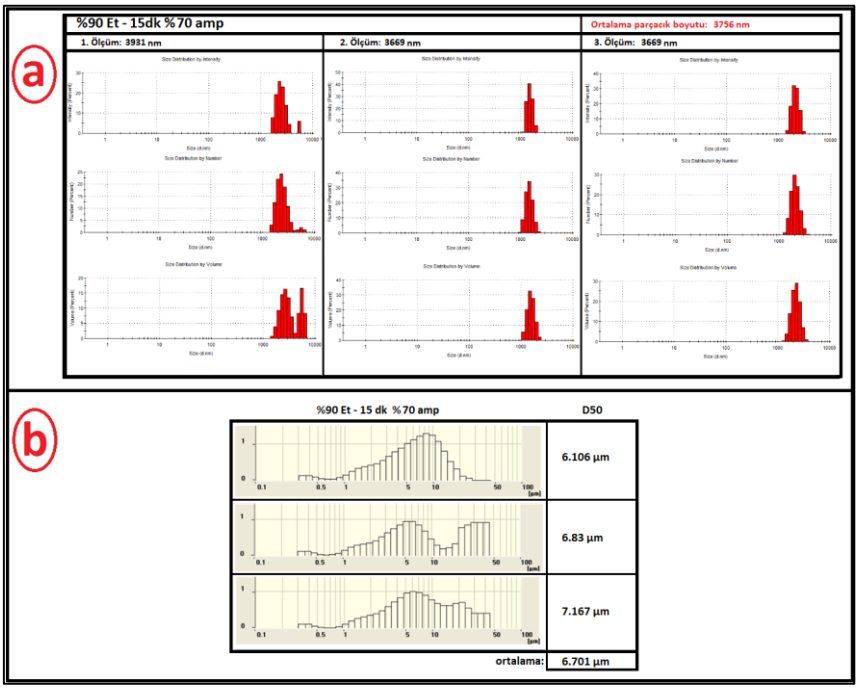
Şekil 5.1 %90 etanol içeren çözeltideki BN'e, 15dk %40 amp ultrasonikasyon uygulandığında a) Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı, b) PBD ile elde edilen boyut dağılımı



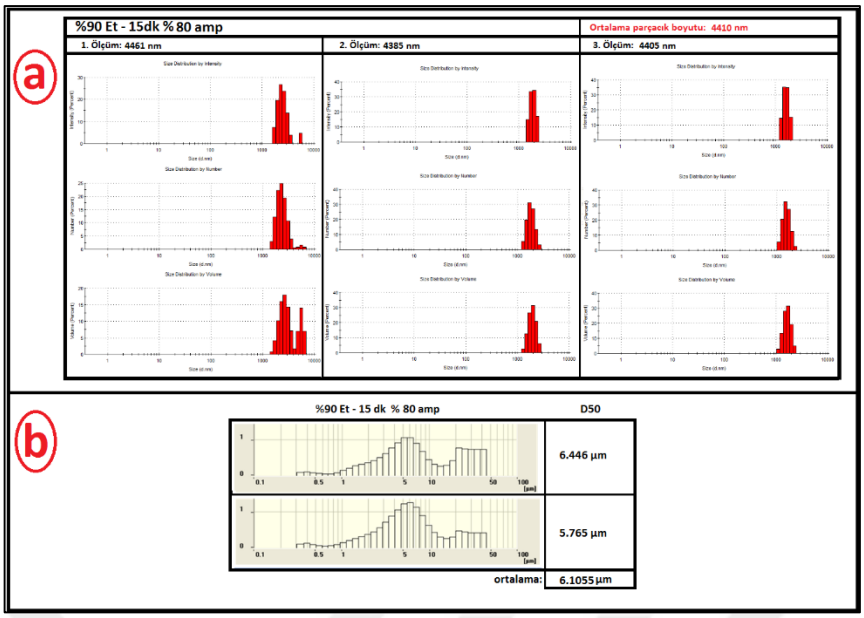
Şekil 5.2 %90 etanol içeren çözeltideki BN'e, 15dk %50amp ultrasonikasyon uygulandığında a) Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı, b) PBD ile elde edilen boyut dağılımı



Şekil 5.3 %90 etanol içeren çözeltideki BN'e, 15dk %60amp ultrasonikasyon uygulandığında a) Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı, b) PBD ile elde edilen boyut dağılımı

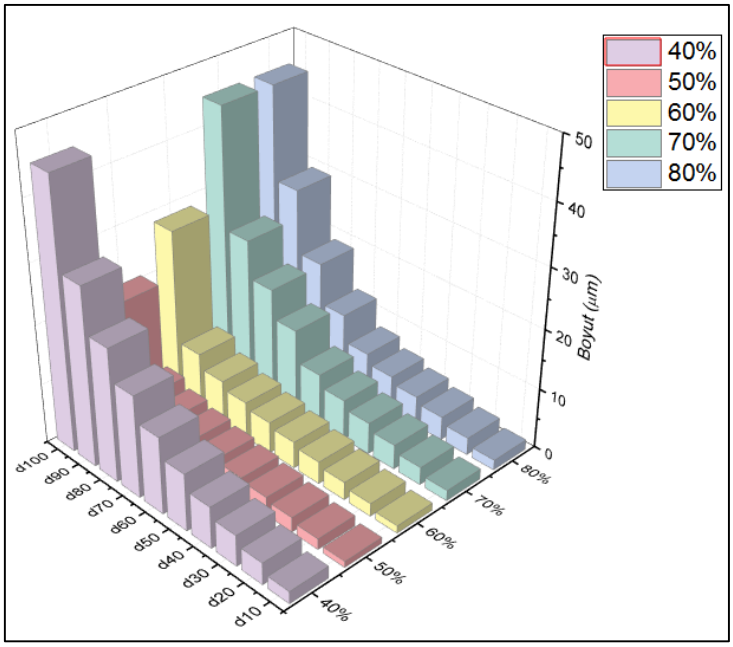


Şekil 5.4 %90 etanol içeren çözeltideki BN'e, 15dk %70amp ultrasonikasyon uygulandığında a) Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı, b) PBD ile elde edilen boyut dağılımı



Şekil 5.5 %90 etanol içeren çözeltideki BN'e, 15dk %80amp ultrasonikasyon uygulandığında a) Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı, b) PBD ile elde edilen boyut dağılımı

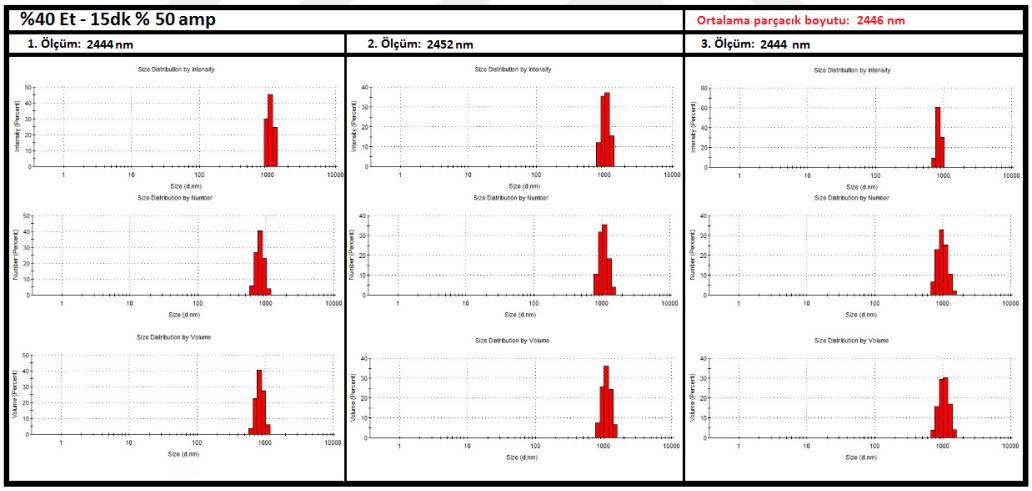
En küçük boyutlar Nano-S ile yapılan çalışmada %60 amplitüd değerinde görülmesine rağmen (Şekil 5.3), PBD ile yapılan çalışmalarda %50 amplitüd ile bulunmuştur (Şekil 5.2). Ancak PBD sonuçlarının tüm amplitüd değerleri için grafiksel olarak kıyaslandığı Şekil 5.6'da %50 ve %60 amplitüd uygulandığında birbirine oldukça yakın değerler elde edildiği görülmüştür.



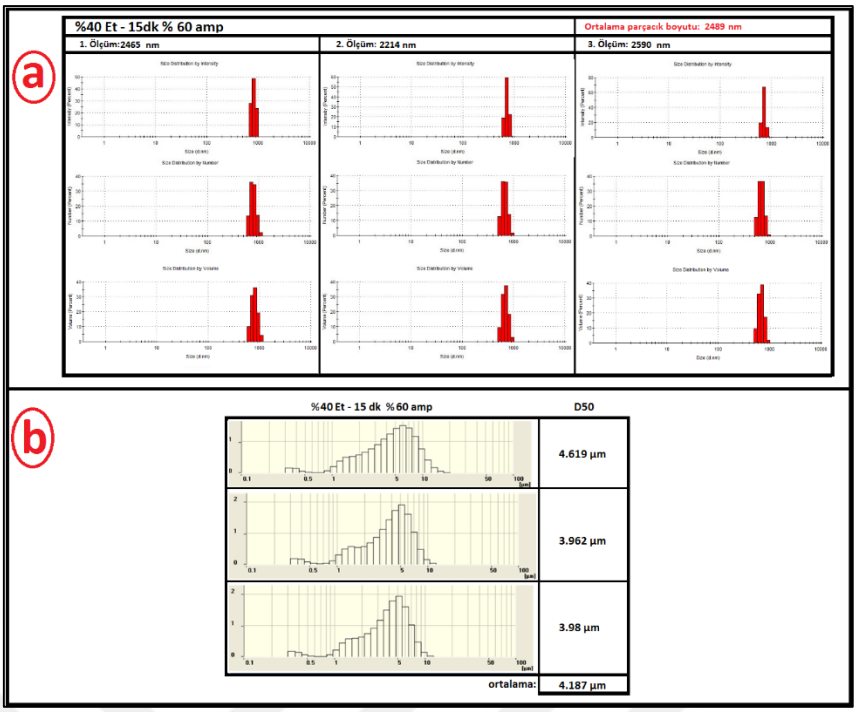
Şekil 5.6 %90'lık Etanol çözeltisi ile 15dk farklı amplitude sonuçları

5.1.1.2 %40 Etanol ile Yapılan Çalışmalar

Marsh vd., (2014) tarafından yapılan çalışma [89] referans alınarak etanol-su çözeltisinin maksimum absorpsiyon gösterdiği 40/60 (v/v%) etanol – su çözeltisi kullanılarak BN'in çözelti içinde daha iyi dağılım hedeflenmiştir. %90 etanol içeren çözeltilerde boyutlar en küçük %50 ve %60 amplitüd uygulandığında görüldüğü için %40'lık çözeltide %50 ve %60 amplitüd denenmiştir. Şekil 5.7 ve Şekil 5.8'de %40 etanol çözeltisi kullanılarak 15'er dakika, %50 ve %60 amplitüd ultrasonikasyon uygulanarak hazırlanan numunelerin boyut analiz sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlara göre çözelti yüzdesinin parçacık boyut dağılımına önemli derecede etkisinin olduğu görülmüştür. Nano-S sonuçlarına göre %90 etanol çözeltisi ile %50 amplitüd çalışıldığında boyut 3371 nm bulunmuşken, %40 etanol çözeltisi ile %50 amplitüd çalışarak boyut 2446 nm'ye düşürülmüştür (Şekil 5.7). Benzer şekilde PBD sonuçlarına göre %90 etanol çözeltisi ile %60 amplitüd çalışıldığında 4464 nm boyut elde edilirken, %40 etanol çözeltisi ile %60amplitüd çalışılınca 4187 nm boyut elde edilmiştir.



Şekil 5.7 %40 etanol içeren çözeltideki BN'e, 15dk %50amp ultrasonikasyon uygulandığında nano size ile elde edilen boyut dağılımı



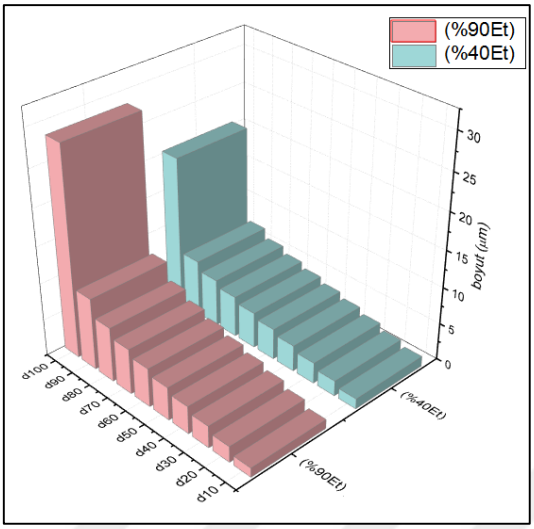
Şekil 5.8 %40 etanol içeren çözeltideki BN'e, 15dk %60amp ultrasonikasyon uygulandığında a) Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı, b) PBD ile elde edilen boyut dağılımı

Farklı derişimlerde etanol içeren BN çözeltilerine uygulanan ultrasonikasyon sırasındaki amplitüdün BN'nin boyutsal dağılımına etkisinin görüldüğü bu çalışmanın sonuçları Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Farklı derişimlerde etanol içeren BN çözeltilerine uygulanan 15 dakika farklı amplitüdlerde ultrasonikasyon sonucu elde edilen boyutlar (nm)

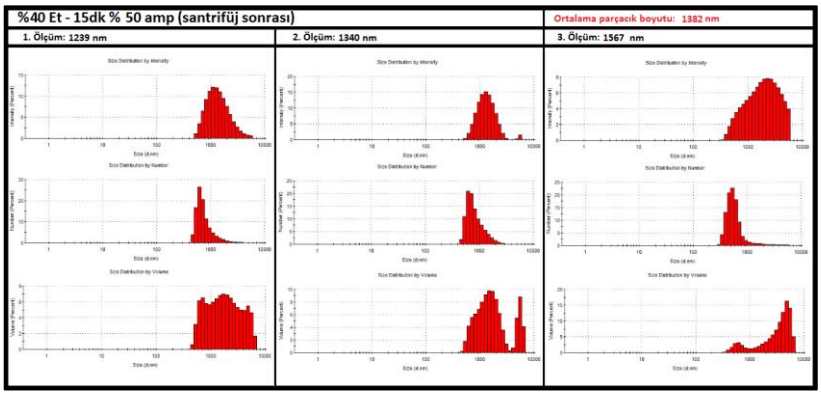
Etanol yüzdesi	Amplitüd	PBD	Nano-S
%90	%40	9543	4184
	%50	3578	3371
	%60	4464	3151
	%70	6701	3756
	%80	6105	4410
%40	%50	-	2446
	%60	4187	2489

Şekil 5.9'da, PBD sonuçlarına göre çizilen %90 ve %40 etanol çözeltileri için %60 amplitüd boyut dağılımı karşılaştırılması verilmiştir. Bu sonuçlara göre de %40'lık çözelti kullanımının istenilen boyut ve dağılıma ulaşmak için daha uygun olduğu görülmüştür.

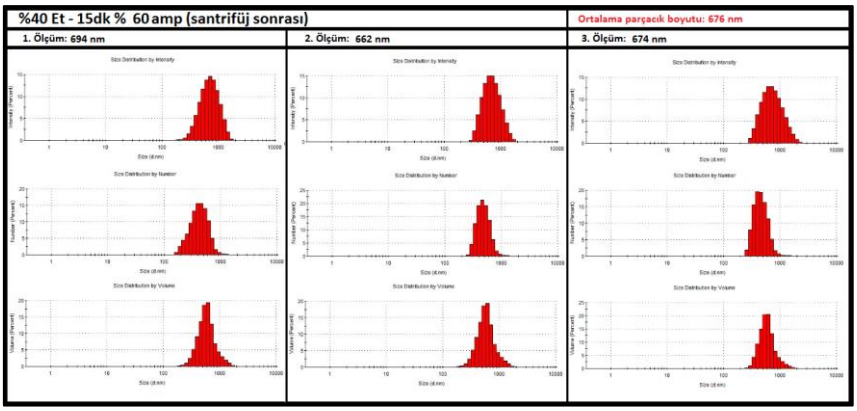


Şekil 5.9 %40'lık ve %90'lık Etanol çözeltisi ile hazırlanan 15dk %60 amplitude sonuçların karşılaştırılması

%40 etanol içeren BN çözeltilerinde boyutların Çizelge 5.1'den de görüleceği üzere %90 etanol içeren BN çözeltilerine göre daha küçük olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu nedenle %40 etanol içeren BN çözeltilerine santrifüj uygulanmış ve eksfoliye olan küçük parçacıklar büyük parçacıklardan ayrılmıştır. Santrifüj sonrası yüzen bu küçük parçacıklar toplanarak Nano-S cihazıyla boyut analizleri yapılmıştır. Bu sonuçlara ait grafikler Şekil 5.10 ve Şekil 5.11'de görülebilir. Boyutlar santrifüj sonrası daha küçük olarak elde edilse de dağılımlar yeterince homojen olmamış ve başlangıçta işleme koyulan BN'nin sonuç ürün olarak ancak %11'i elde edilmiştir.



Şekil 5.10 15dk %50amp ultrasonikasyon uygulanmış %40 etanol içeren BN çözeltisinin santrifüj sonrası yüzen parçacıkların nano size ile elde edilen boyut dağılımı



Şekil 5.11 15dk %60amp ultrasonikasyon uygulanmış %40 etanol içeren BN çözeltisinin santrifüj sonrası yüzen parçacıkların nano size ile elde edilen boyut dağılımı

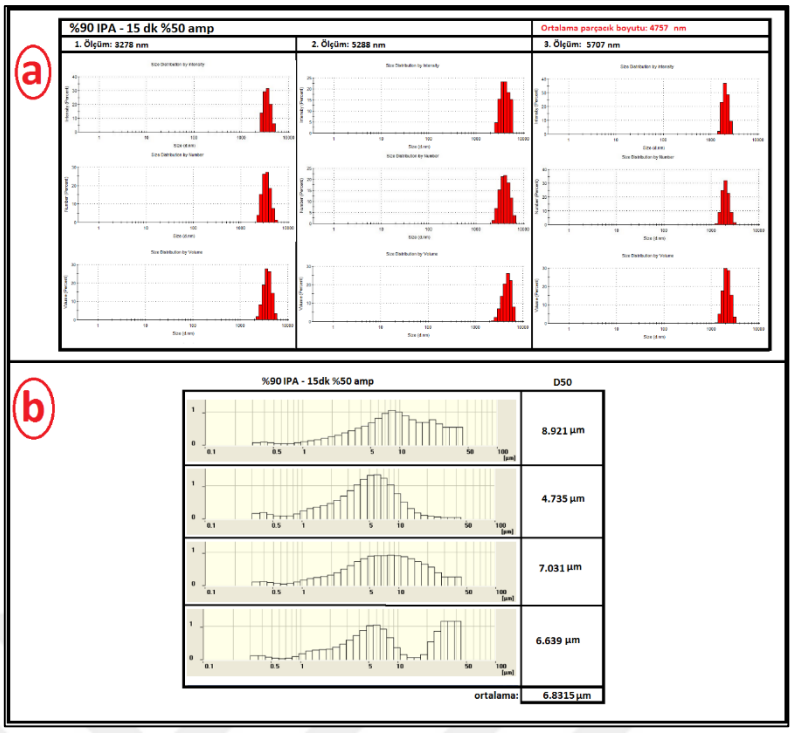
5.1.2 İzopropil Alkol ile Yapılan Çalışmalar

Etanolle yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar yeterince başarılı görülmediği için Lee vd. (2015)'nin [88] bor nitrür eksfoliyasyonunda başarılı bulduğu çözücülerden biri olan izopropil alkol (İPA) kullanılarak analizlere devam edilmesine karara verilmiştir.

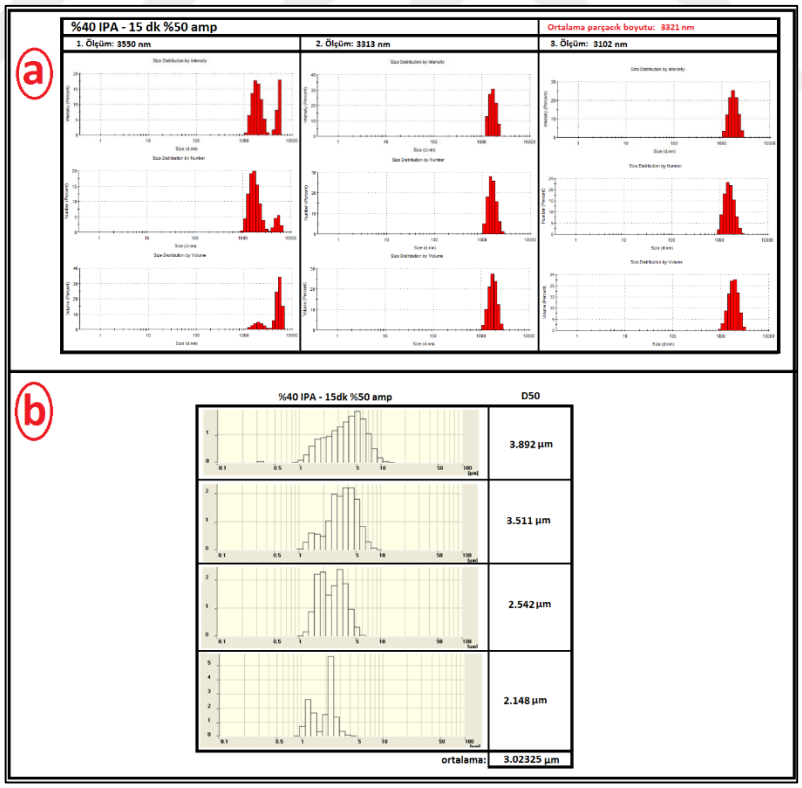
İzopropil alkol/su karışımları yine etanol deneylerinde olduğu gibi 90/10 (%v/v) ve 40/60 (%v/v) oranlarında 25'er ml olarak hazırlanmış ve her bir numunenin içerisine 18 mg/ml bor nitrür eklenmiştir. Hazırlanan çözeltiler 15 dakika boyunca %50 amplitüd ultrasonikasyona maruz bırakılmış ve boyut analizi yapılmak üzere Nano-S cihazında incelenmiştir.

5.1.2.1 Çözücü Yüzdesinin Belirlenmesi için İzopropil Alkol ile Yapılan Çalışmalar

15 dakika, %50 amplitüd değeri sabit tutularak çözücü yüzdesinin etkisinin incelendiği bu çalışmada, etanol çalışmalarında olduğu gibi %90'lık ve %40'lık etanol çözeltileri içerisinde BN ultrasonikasyon ile dağıtılmış ve boyut analizi yapılmıştır. Bu iki numuneye ait boyut analizi sonuçları Şekil 5.12 ve Şekil 5.13'de verilmiştir.

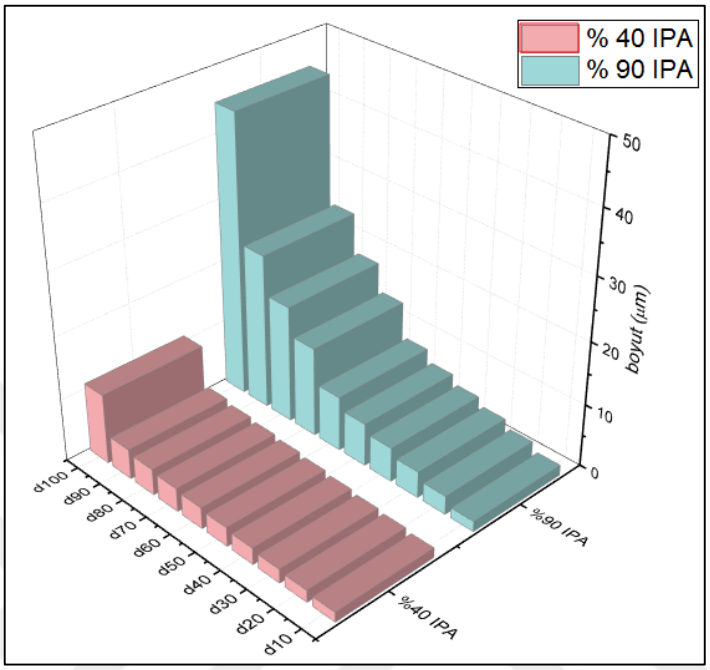


Şekil 5.12 %90 İPA içeren çözeltideki BN'e, 15dk %50amp ultrasonikasyon uygulandığında a) Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı, b) PBD ile elde edilen boyut dağılımı



Şekil 5.13 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 15dk %50amp ultrasonikasyon uygulandığında a) Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı, b) PBD ile elde edilen boyut dağılımı

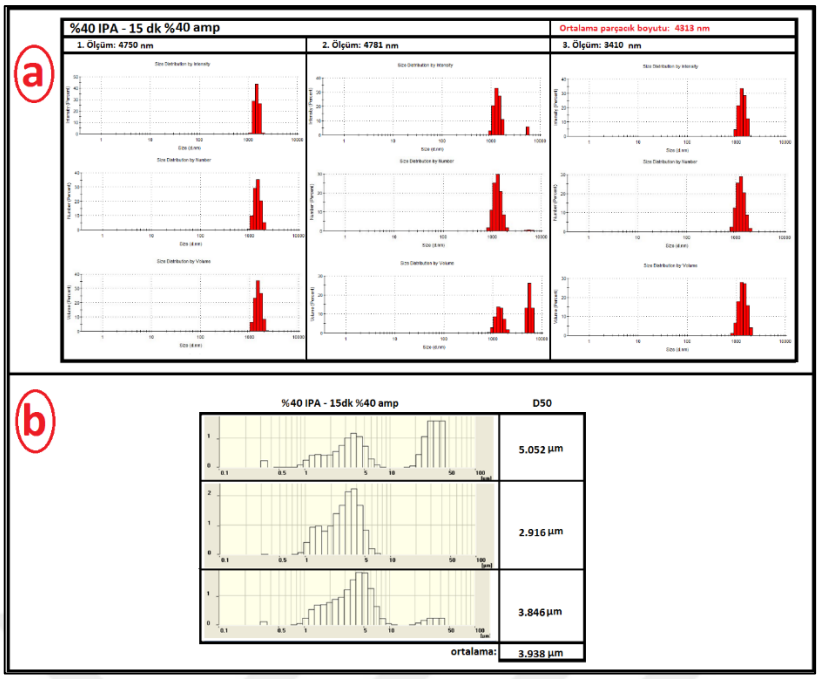
%40 İPA içeren numunenin boyutu Şekil 5.14'den de görüldüğü üzere %90 İPA içerene göre oldukça küçük bulunmuştur. Bölüm 5.1.1'de yer alan Şekil 5.9'da etanol için de en küçük boyutların %40'lık çözeltiden elde edildiği görülmüştü. Elde edilen bu sonuçlar nedeniyle yapılacak boyut çalışmalarına %40 İPA çözeltisi kullanılarak devam edilmiştir.



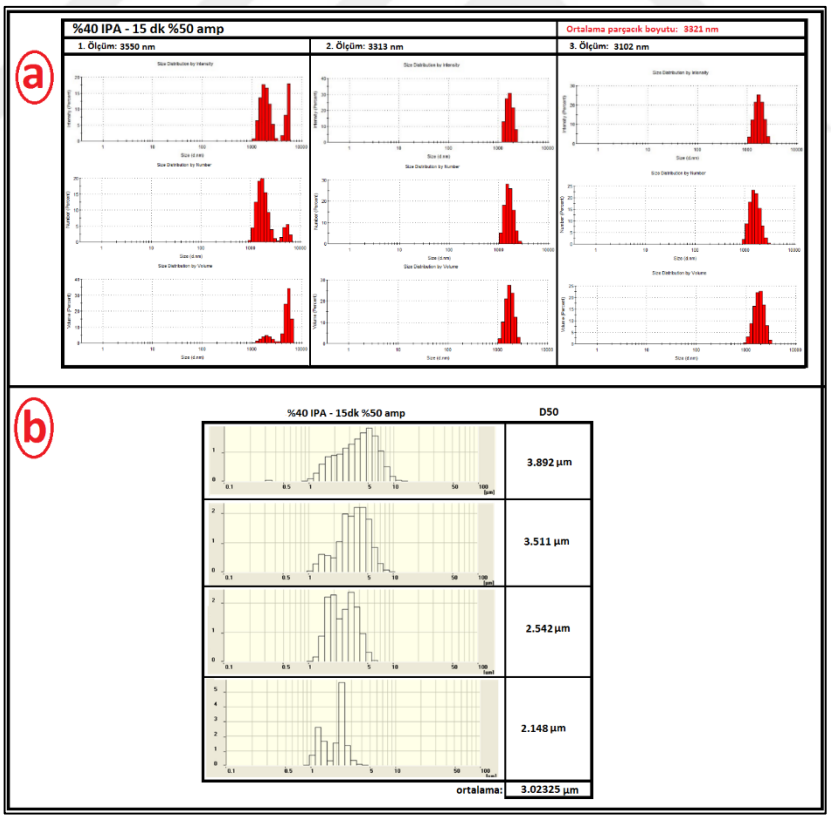
Şekil 5.14 %40'lık ve %90'lık İPA çözeltisi ile hazırlanan 15dk %50 amplitude sonuçların karşılaştırılması

5.1.2.2 Amplitüd Etkisinin Belirlenmesi için İzopropil Alkol ile Yapılan Çalışmalar

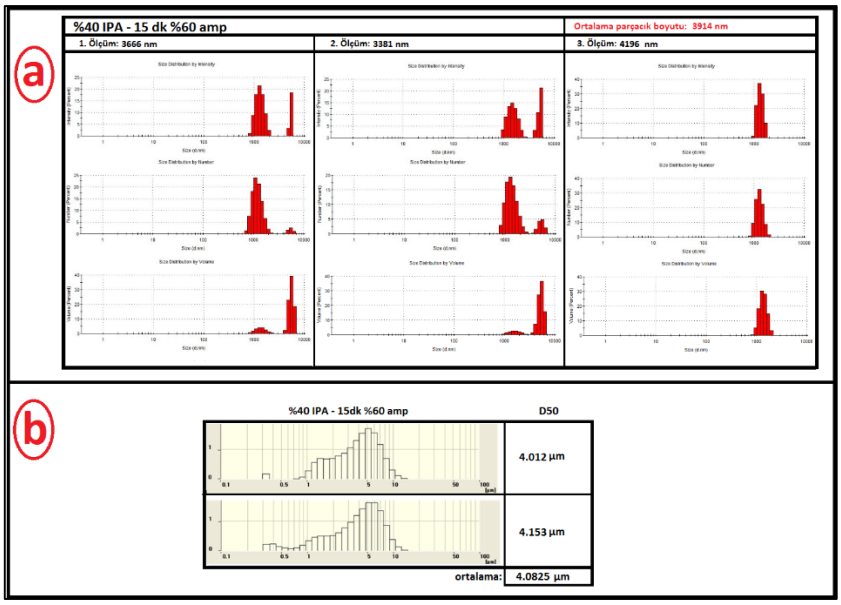
%40 İPA çözeltisi kullanımına karar verildikten sonra, öncelikle 15 dakika sabit süre olarak belirlenerek %40, %50, %60 ve %80 amplitüd şiddetlerde ultrasonikasyon uygulanmıştır. Bu numunelere ait Nano-S ve PBD boyut ve dağılımlarının görüldüğü grafikler sırasıyla Şekil 5.15 - 5.18 arasında verilmiştir. Etanolle yapılan çalışmanın aksine, İPA ile yapılan çalışmada yüksek amplitüd boyut analizini olumlu yönde etkilemiştir. %40 amplitüd uygulandığında Nano-S sonucunda elde edilen boyut 4313 nm iken, %80 amplitüd uygulanarak bu değer 2409 nm değerine düşürülmüştür. PBD sonuçlarında ise Şekil 5.19'da en küçük boyut %50 amplitüd olarak görülmüştür. %80 amplitüd ile yapılan boyut çalışmasında PBD cihazı ile ölçüm yapılamamıştır.



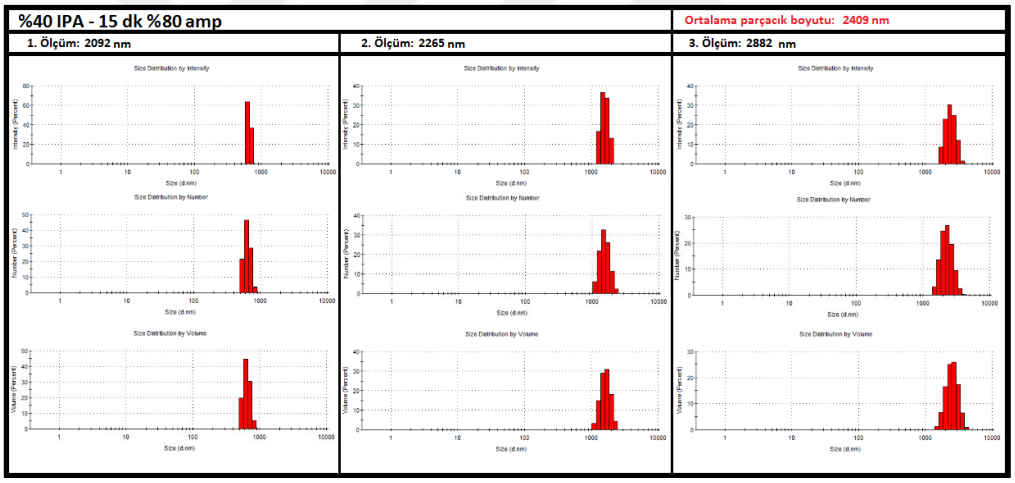
Şekil 5.15 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 15dk %40amp ultrasonikasyon uygulandığında a) Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı, b) PBD ile elde edilen boyut dağılımı



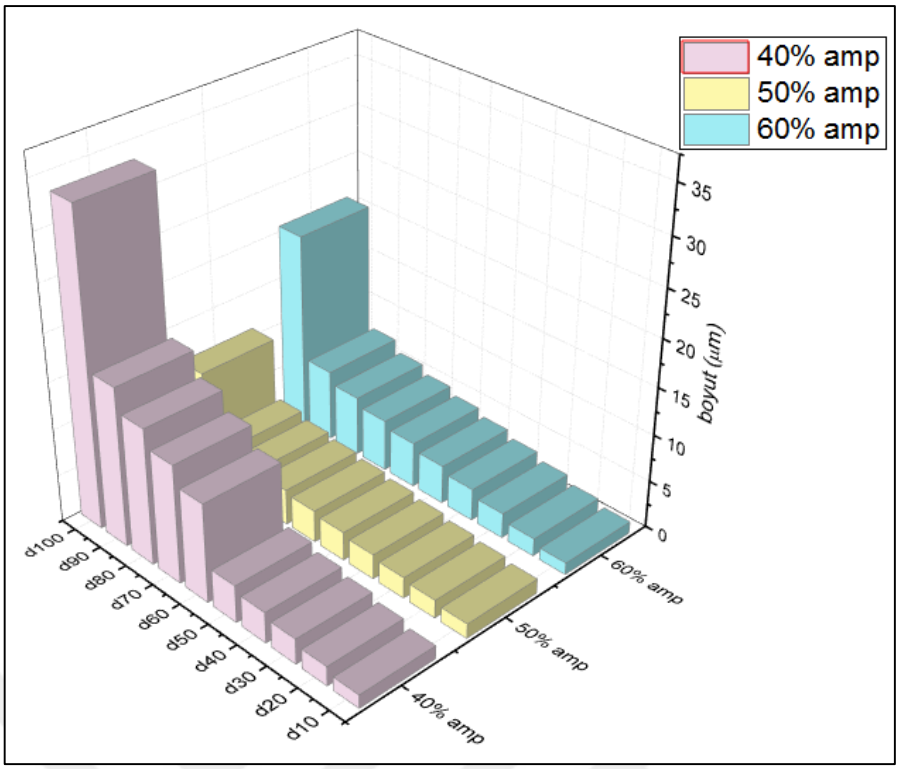
Şekil 5.16 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 15dk %50amp ultrasonikasyon uygulandığında a) Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı, b) PBD ile elde edilen boyut dağılımı



Şekil 5.17 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 15dk %60amp ultrasonikasyon uygulandığında a) Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı, b) PBD ile elde edilen boyut dağılımı



Şekil 5.18 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 15dk %80amp ultrasonikasyon uygulandığında Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı



Şekil 5.19 %40 İPA çözeltisi içindeki BN'e uygulanan farklı amplitüdlerde 15 dakika ultrasonikasyon sonucunda elde edilen parçacık boyut dağılımı

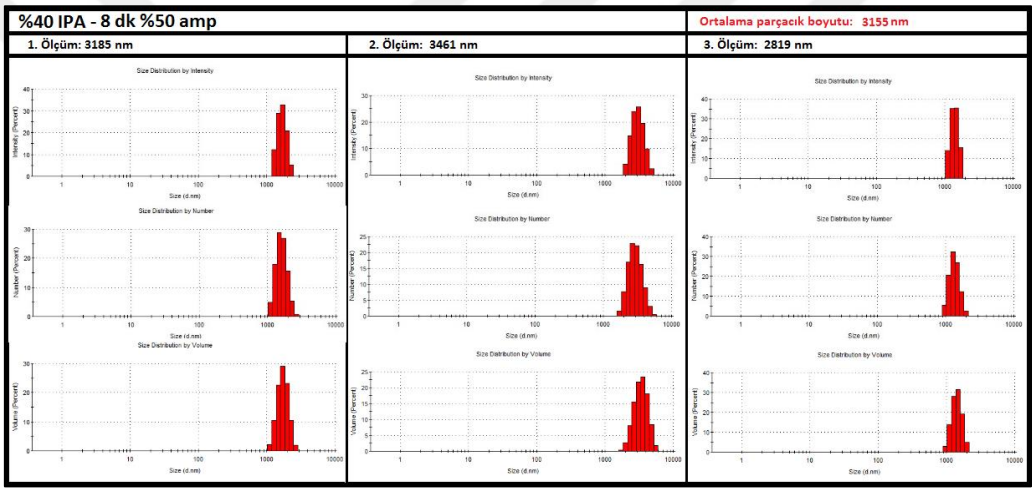
%40 İPA çözeltisi ile sabit konsantrasyon ve sabit süre için yapılan farklı amplitüd ultrasonikasyon uygulamalarının sonuçları Çizelge 5.2' de verilmiştir. 15 dakika için en küçük boyutlara Nano-S'de %80 amplitüd ve PBD'de %50 amplitüd ultrasonikasyon ile ulaşılmıştır.

Çizelge 5.2 %40 İPA çözeltisi içindeki BN'e uygulanan farklı amplitüdlerde 15 dakika ultrasonikasyon sonucunda elde edilen parçacık boyutları (nm)

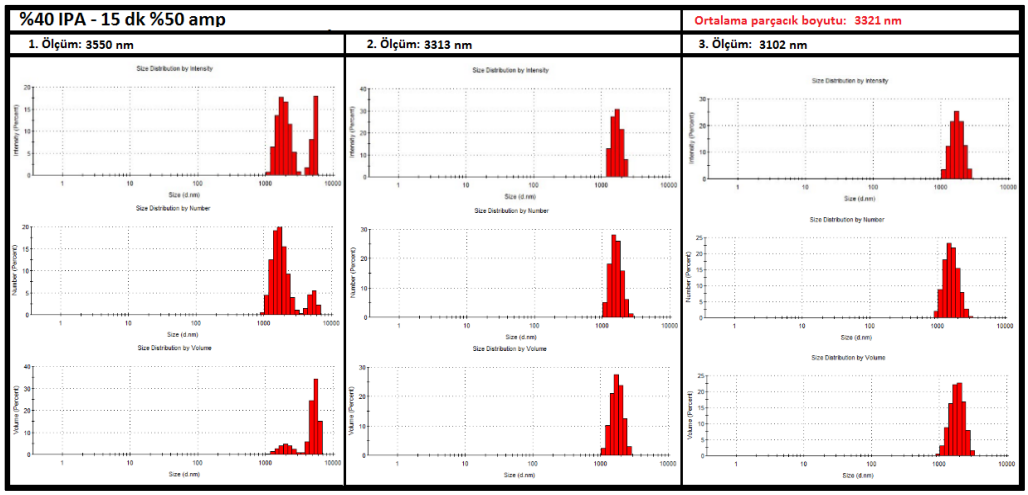
Amplitüd	PBD	Nano-S
%40	3938	4313
%50	3023	3321
%60	4082	3914
%80	-	2409

5.1.2.3 Sürenin Etkisinin Belirlenmesi için İzopropil Alkol ile Yapılan Çalışmalar

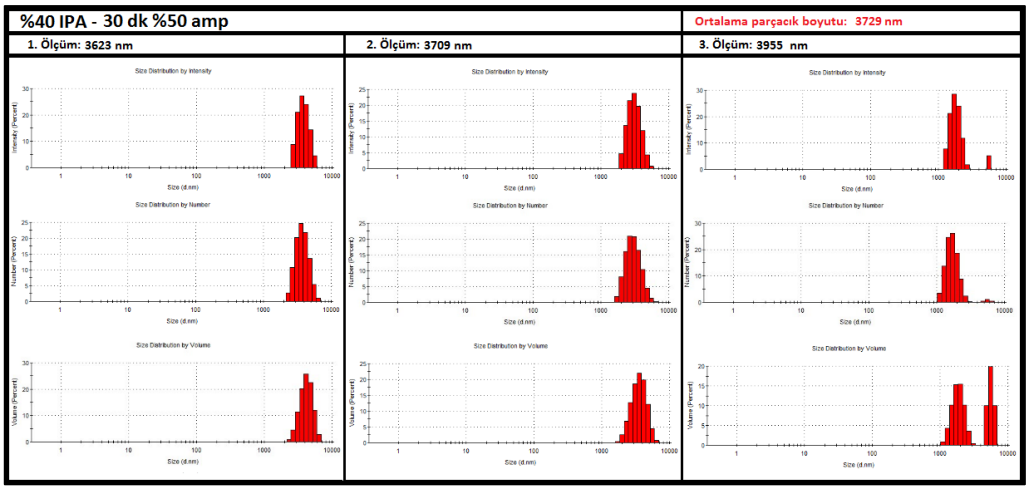
Farklı sürelerde boyutsal değişimleri gözlemlemek amacıyla sırasıyla 8, 15, 30, 60, 120 ve 180 dakika %50 ve %80 amplitüd şiddetle ultrasonikasyon uygulanarak Nano-S cihazıyla boyut analizi yapılmıştır. Şekil 5.20 - 5.25 arası sırasıyla %50 amplitüd 8, 15, 30, 60, 120 ve 180 dakika ultrasonikasyon sonrası Nano-S sonucunu ve Şekil 5.26-5.31 arası sırasıyla %80 amplitüd 8, 15, 30, 60, 120 ve 180 dakika ultrasonikasyon sonrası Nano-S sonucunu göstermektedir. Başlangıçta 8 dakikalık ultrasonikasyonda %50 amplitüd ve %80 amplitüd için sonuçlar oldukça benzer bulunmuştur. Sürenin artmasıyla boyutlar farklılıklar göstermeye başlamıştır. %50 amplitüd için en küçük boyut 60 dakika olarak tespit edilirken %80 amplitüd için en küçük boyut 15 dakika olarak bulunmuştur.



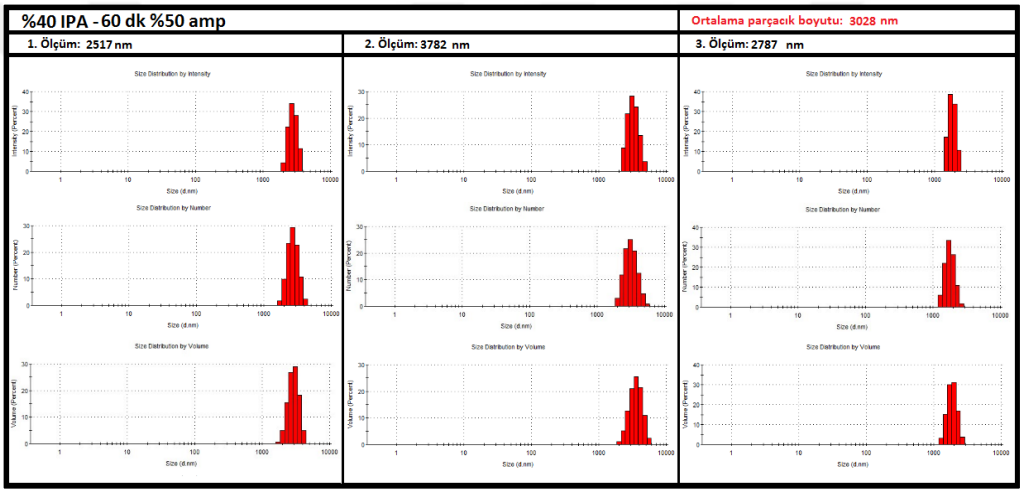
Şekil 5.20 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 8dk %50amp ultrasonikasyon uygulandığında Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı



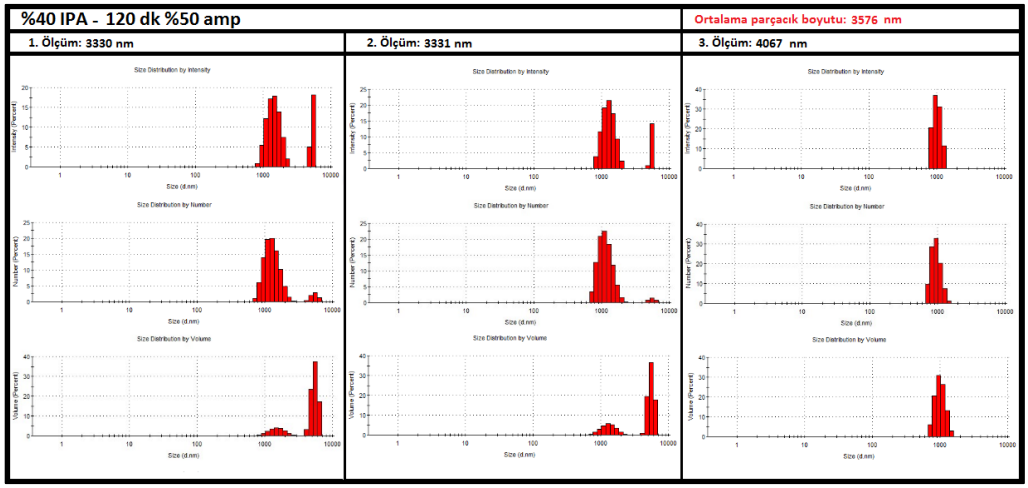
Şekil 5.21 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 15dk %50amp ultrasonikasyon uygulandığında Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı



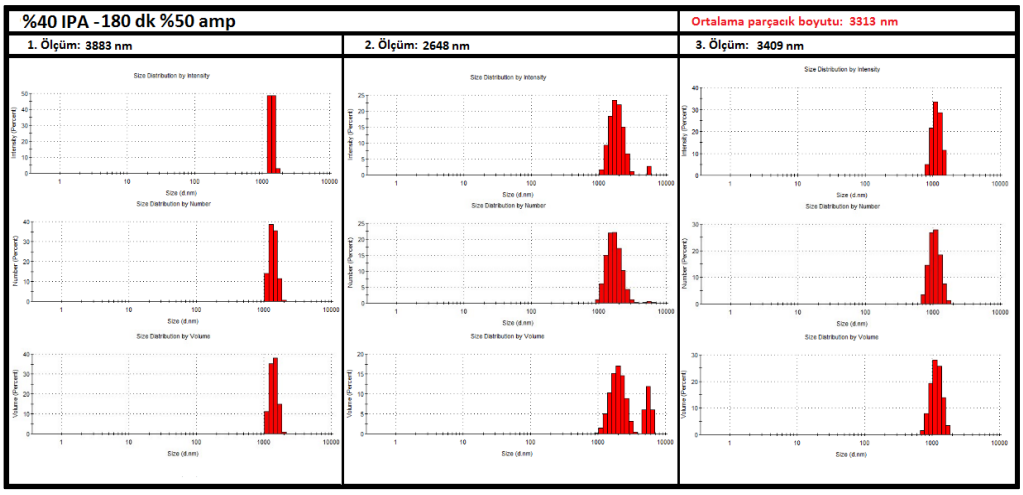
Şekil 5.22 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 30dk %50amp ultrasonikasyon uygulandığında Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı



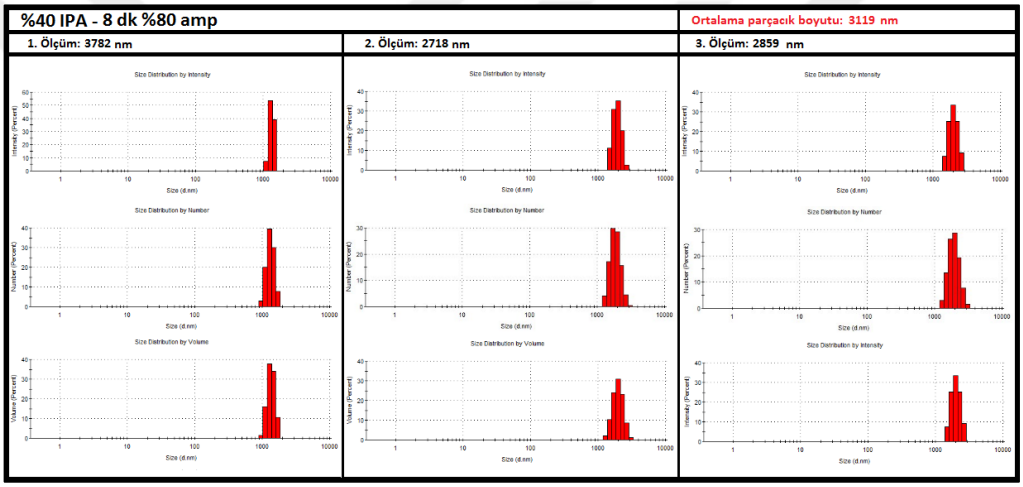
Şekil 5.23 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 60dk %50amp ultrasonikasyon uygulandığında Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı



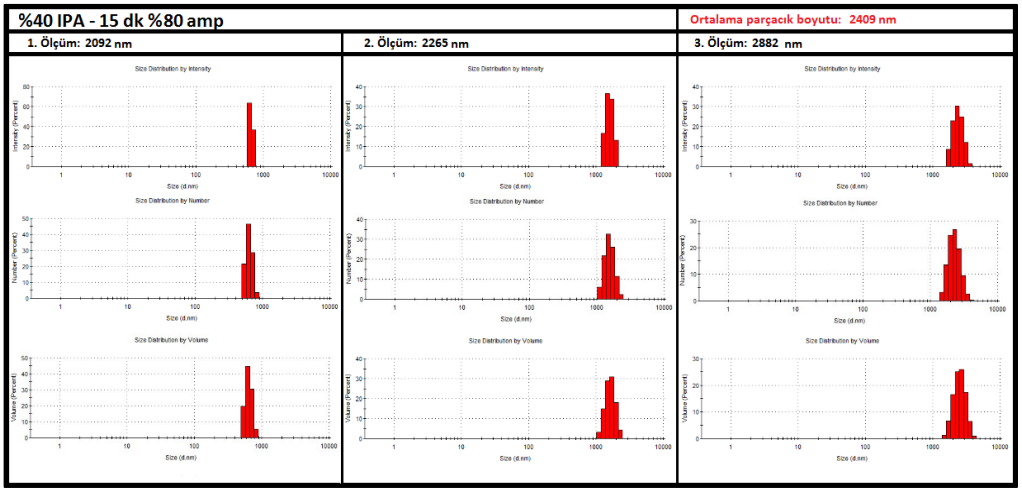
Şekil 5.24 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 120dk %50amp ultrasonikasyon uygulandığında Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı



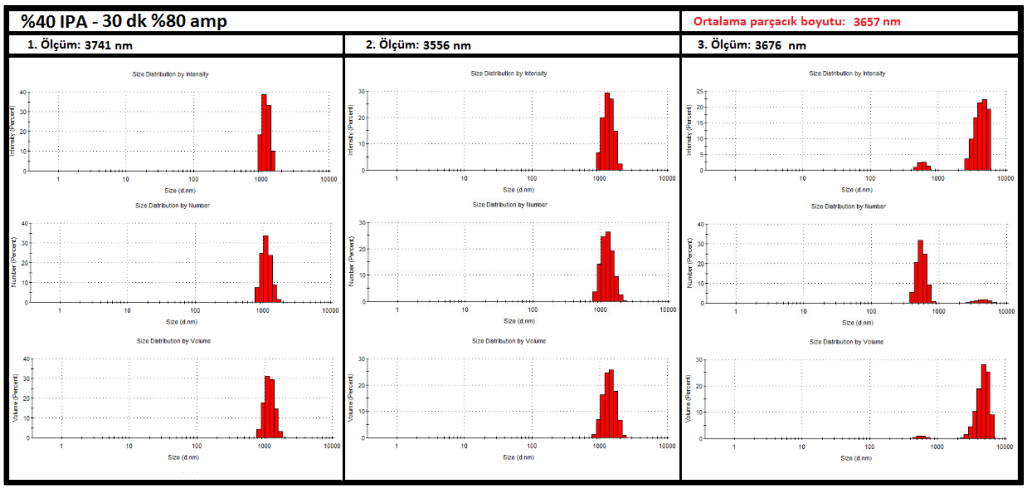
Şekil 5.25 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 180dk %50amp ultrasonikasyon uygulandığında Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı



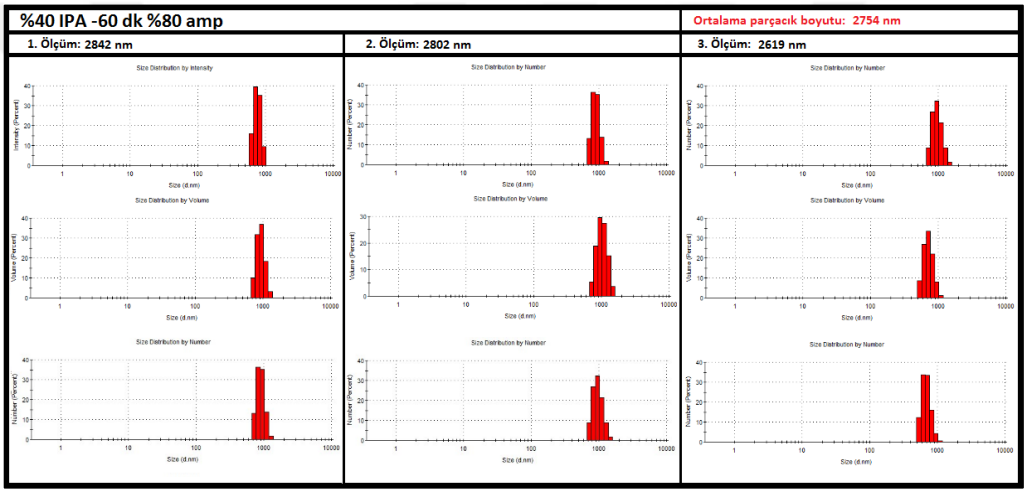
Şekil 5.26 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 8dk %80amp ultrasonikasyon uygulandığında Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı



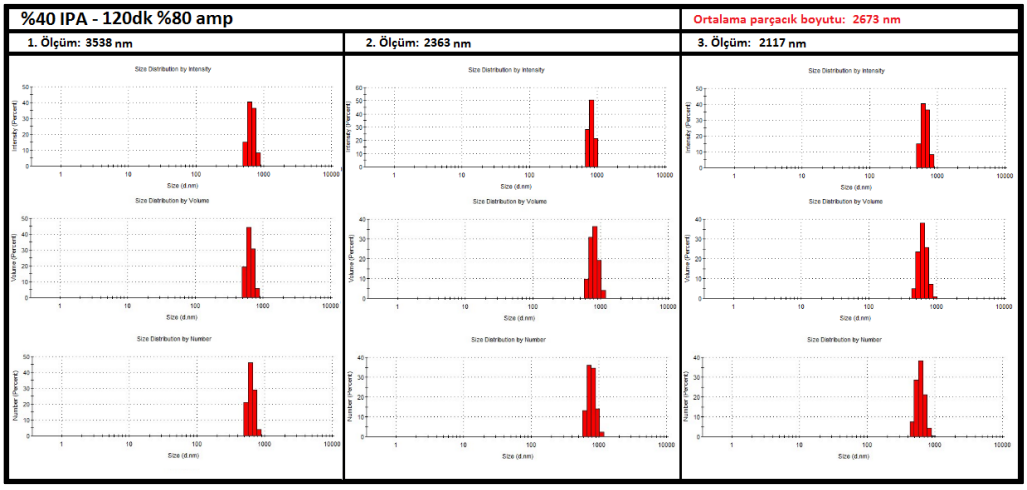
Şekil 5.27 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 15dk %80amp ultrasonikasyon uygulandığında Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı



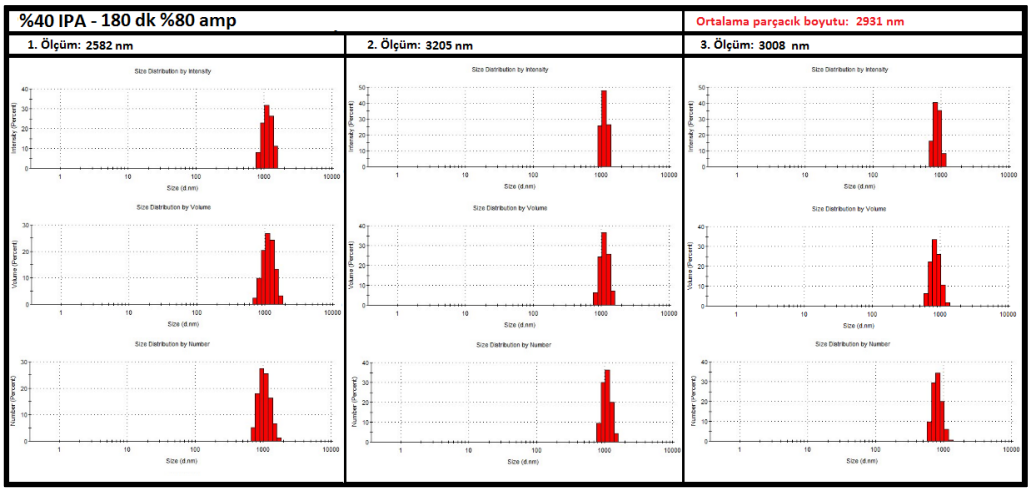
Şekil 5.28 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 30dk %80amp ultrasonikasyon uygulandığında Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı



Şekil 5.29 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 60dk %80amp ultrasonikasyon uygulandığında Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı



Şekil 5.30 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 120dk %80amp ultrasonikasyon uygulandığında Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı



Şekil 5.31 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 180dk %80amp ultrasonikasyon uygulandığında Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı

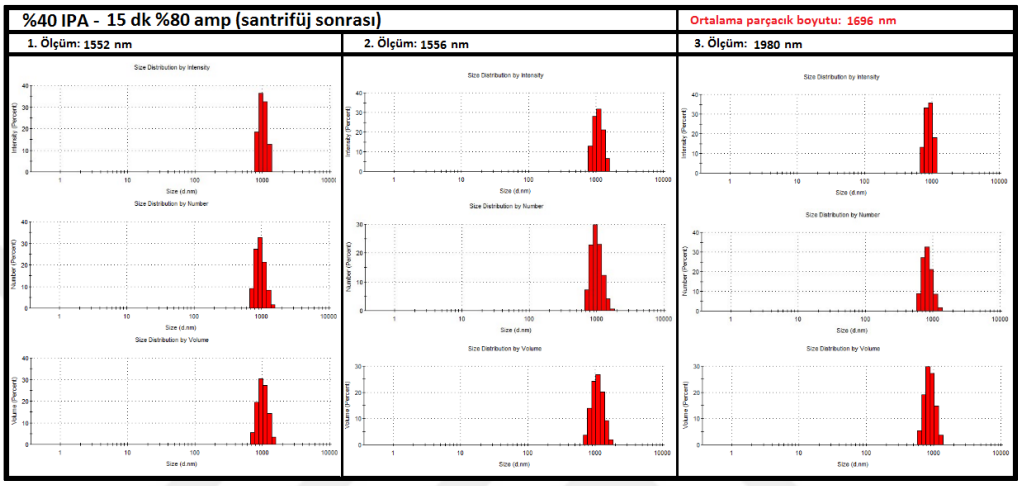
%40 İPA çözeltisi kullanılarak BN'nin ultrasonikasyonla ekfoliye edilmesinde amplitüdün ve sürenin etkisinin incelendiği bu çalışmalarda elde edilen Nano-S sonuçları Çizelge 5.3'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar içinde en küçük boyuta 15 dakika %80 amplitüd ile yapılan çalışmada ulaşılmıştır. %50 amplitüd dağılım grafikleri %80 amplitüd dağılım grafikleri ile kıyaslanınca, %80 amplitüd ile daha homojen dağılım elde edildiği görülmüştür.

Çizelge 5.3 %40 İPA çözeltisi içindeki BN'nin farklı amplitüd ve farklı sürelerde ultrasonikasyonu sonucunda elde edilen boyutlar (nm)

Süre (dakika)	**%50 amplitüd**	**%80 amplitüd**
8	3155	3119
15	3321	**2409**
30	3729	3657
60	3028	4404
120	3576	2419
180	3313	3753

Yapılan çalışmalar sonucunda en küçük boyut ve en iyi dağılımın %80 amplitüd 15 dakika ultrasonikasyon ile elde edildiği görülmüştür (Şekil 5.27).

Çözelti içerisinde aglomere olmuş parçacıkları uzaklaştırmak amacıyla 15 dakika %80 amplitüd ultrasonikasyondan sonra 20 dakika 500 rpm hızda santrifüj yapılmıştır. Santrifüj ile aglomere parçacıklar çöktürülerek uzaklaştırılmış ve eksfoliye olan küçük parçacıklara ise Nano-S cihazıyla boyut analizi yapılmıştır ve analiz sonucunda elde edilen dağılım Şekil 5.32'de verilmiştir. Santrifüj uygulandıktan sonra başlangıçta kullanılan bor nitrürün %19'u sonuç ürün olarak alınmıştır.



Şekil 5.32 15dk %80amp ultrasonikasyon uygulanmış %40 İPA içeren BN çözeltisinin 20 dakika 500rpm santrifüj sonrası yüzen parçacıkların Nano-S cihazı ile elde edilen boyut dağılımı

5.1.2.4 10 Saat %80 Amplitüd Sonikasyon Denemeleri

Daha önce 5.1.2'de bahsedilen 180 dakika ultrason uygulama çalışmalarında parçacık boyutlarında belirgin değişimler olmadığı, sadece daha fazla miktar parçacığın o boyuta gelerek genel homojenlik sağlanabildiği görülmüştür. Zhi vd., (2009) yaptıkları bir çalışmada [90], DMF çözücüsü içinde 10 saat ultrasonikasyon ile BN'yi eksfoliye etmiştir. Bu çalışma referans alınarak 40'ar ml %100 İPA, %40 İPA ve %100 DMF çözeltilerine 1'er gram BN eklenerek 10'ar saat %80 amplitud ile ultrasonikasyon uygulanmış ve işlem sırasında saat başı numuneler alınarak Nano-S cihazıyla boyut analizi yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.4' de verilmiştir. Ancak DMF ile çalışılırken cihazlara zarar verdiği için analizler yapılamamış SEM analizi ile boyutunun incelenmesine karar verilmiştir.

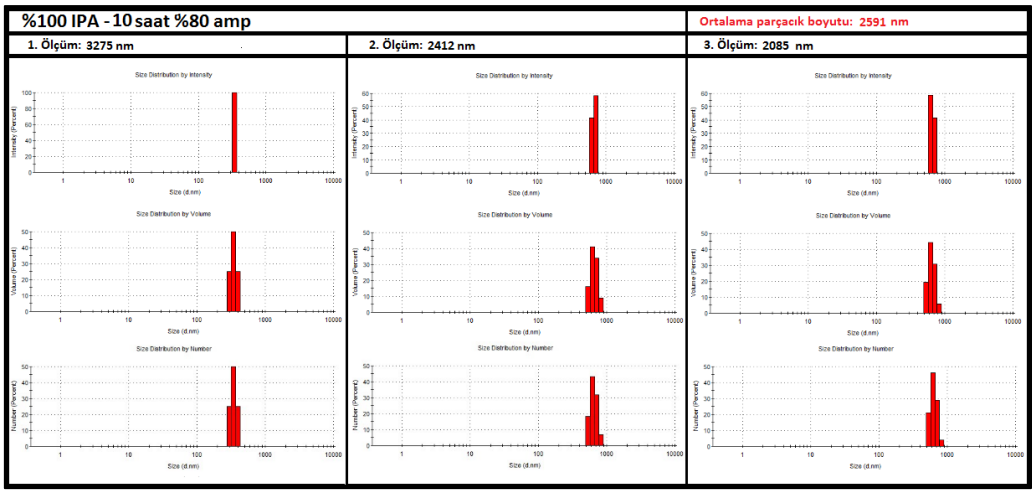
Çizelge 5.4 Farklı oranda İPA içeren çözeltilerdeki BN'e uygulanan farklı sürelerde %80amp sonikasyon sonrası boyut dağılımları

Süre (saat)	%100 İPA	%40 İPA
1	2.88	2.754
2	4.356	2.673
3	2.613	2.931
4	3.473	2.078
5	3.224	2.571
6	3.099	4.558
7	2.382	3.636
8	2.291	4.101
9	2.344	2.143
10	2.591	1.971
10 ÜST*	2.863	0.948

***10 saatin sonunda 4000 rpm hızda 5 dakika santrifüj yapılmış ve aglomere olan parçacıklar çöktürülerek uzaklaştırılmıştır. Santrifüjün üstünde kalan eksfoliye parçacıklara ise Nano-S cihazıyla boyut analizi yapılmıştır.**

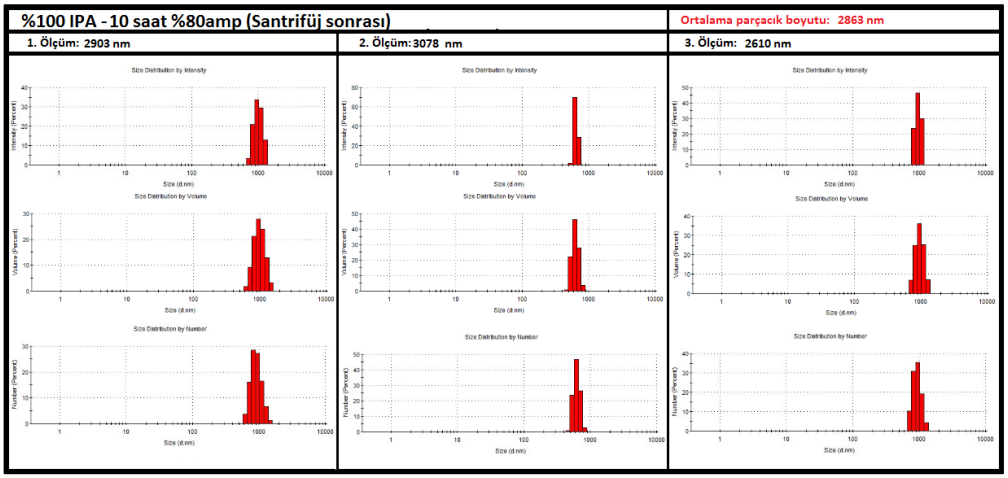
- %100 İPA çözeltisi ile 10 saat %80 amplitüd sonikasyon sonuçları

%100 İPA çözeltisiyle yapılan deneylerde 1., 2., 3., 4., 5., 6., 7., 8., 9. ve 10. saatlerde alınan numunelerin Nano-S cihazı ile yapılan boyut analizine ait sonuçlar Çizelge 5.4'de açıklanmıştır. 1.saatin sonunda 2880 nm olarak bulunan parçacık boyutu, 10 saatin sonunda 2591 nm olarak bulunmuştur. 10. saatin sonunda yapılan Nano-S analizi sonucunda elde edilen boyut dağılımı Şekil 5.33'te verilmiştir.



Şekil 5.33 %100 İPA içeren çözeltideki BN'e, 10 saat %80amp ultrasonikasyon uygulandığında Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı

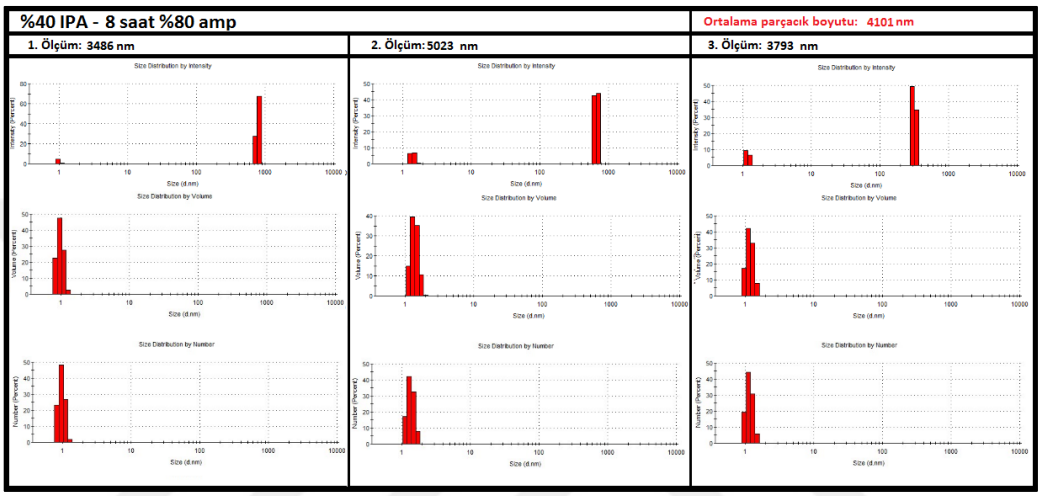
10 saatin sonunda 4000 rpm hızda 5 dakika santrifüj yapılmış ve aglomere olan parçacıklar çöktürülerek uzaklaştırılmıştır. Santrifüjün üstünde kalan eksfoliye parçacıklara ise Nano-S cihazıyla boyut analizi yapılmıştır. Santrifüj sonrası boyut analizi yapılan bu numuneye ait sonuçlar Şekil 5.34'de verilmiştir. Santrifüj sonrası 2863 nm olarak elde edilen boyut, %100 İPA çözeltisi ile çalışıldığında istenilen boyutların elde edilmediğini göstermiştir.



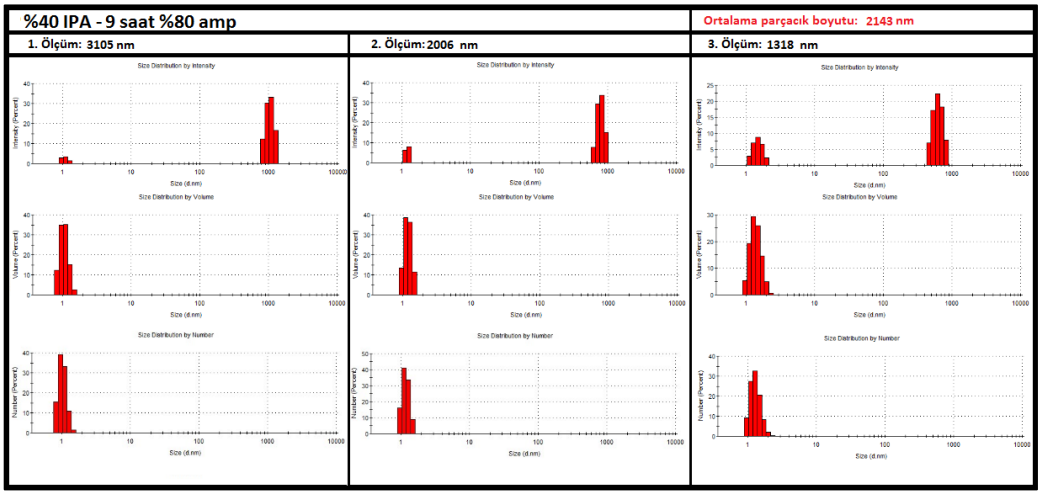
Şekil 5.34 10 saat %80amp ultrasonikasyon uygulanmış %100 İPA içeren BN çözeltisinin 5 dakika 4000rpm santrifüjü sonrası yüzen parçacıkların Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı

- %40 İPA çözeltisi ile yapılan 10 saat %80 amplitüd sonikasyon sonuçları

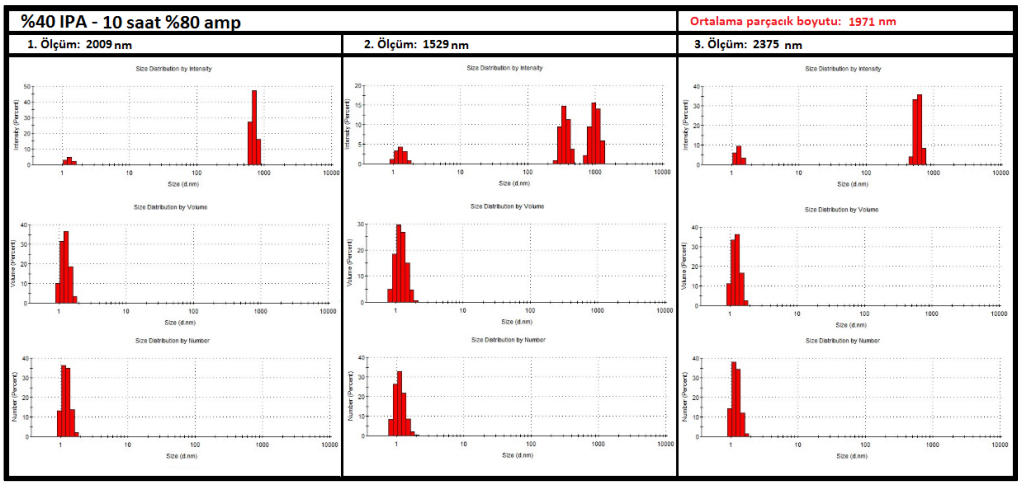
%40 İPA çözeltisiyle yapılan deneylerde yine 1., 2., 3., 4., 5., 6., 7., 8., 9. ve 10. saatlerde alınan numunelerin Nano-S cihazı ile yapılan boyut analizine ait sonuçlar Çizelge 5.4'te verilmiştir. Partikül boyutu 1. saatin sonunda 2754 nm iken, 10. saatin sonunda 1971 nm olarak ölçülmüştür. 8., 9. ve 10. saatlerin sonunda elde edilen boyut dağılımları Şekil 5.35 – 5.37 arasında verilmiştir.



Şekil 5.35 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 8 saat %80amp ultrasonikasyon uygulandığında Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı

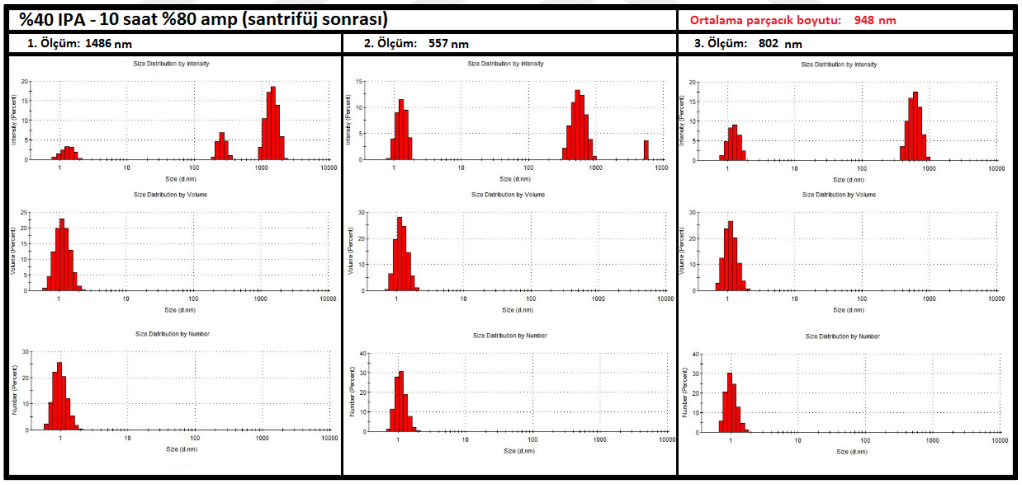


Şekil 5.36 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 9 saat %80amp ultrasonikasyon uygulandığında Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı



Şekil 5.37 %40 İPA içeren çözeltideki BN'e, 10 saat %80amp ultrasonikasyon uygulandığında Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı

10 saatin sonunda 4000 rpm hızda 5 dakika santrifüjlenerek büyük parçacıklar uzaklaştırılmıştır. Santrifüjün üstünde kalan eksfoliye parçacıklara ise Nano-S cihazıyla boyut analizi yapılmıştır. Santrifüj sonrası boyut analizi yapılan bu numuneye ait sonuçlar Şekil 5.38'de verilmiştir.



Şekil 5.38 10 saat %80amp ultrasonikasyon uygulanmış %40 İPA içeren BN çözeltisinin 5 dakika 4000 rpm santrifüj sonrası yüzen parçacıkların Nano-S ile elde edilen boyut dağılımı

%100 İPA çözeltisiyle yapılan analizlerde 10 saatin sonunda istenilen boyutlar elde edilememiştir. %40 İPA çözeltisiyle ise 8 saatin sonunda çok küçük parçaların oluşmaya başladığı 9. ve 10. saatler de bu oranın arttığı histogram grafiklerinde görülmüştür.

Santrifüj yapılmadan önceki tüm denemeler arasında en küçük boyutlar %40 İPA çözeltisiyle 10 saat %80 amplitüd ultrasonikasyon sonucunda bulunmuştur. Ancak bu

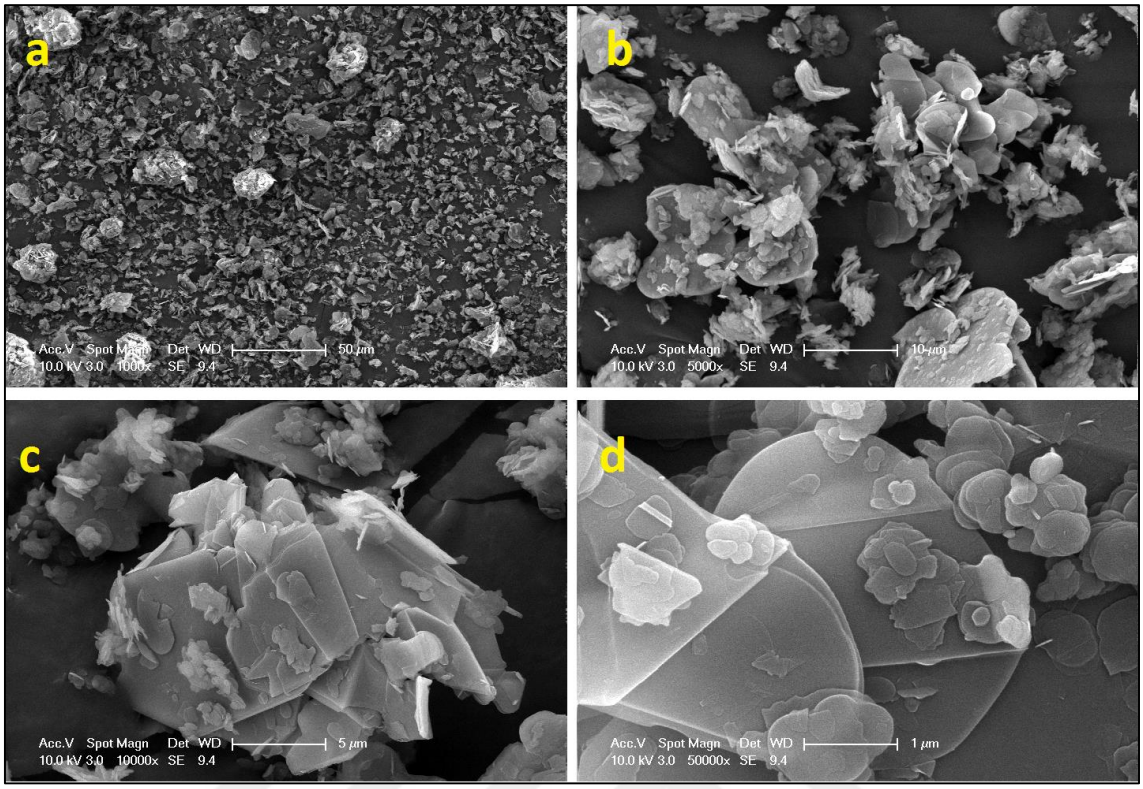
denemede de santrifüj uygulandıktan sonra başlangıçta kullanılan bor nitrürün %0.4 ü sonuç ürün olarak alınmıştır. Boyut analizi çalışmaları sonucunda elde edilen tüm sonuçlar toplu halde Çizelge 5.5 de verilmiştir.

Çizelge 5.5 Nano-S cihazıyla elde edilen tüm boyut analiz sonuçları

Çözücü	Ultrasonikasyon koşulu		Ortalama boyut (nm)	Çözücü	Ultrasonikasyon koşulu		Ortalama boyut (nm)
	Süre (dakika)	Amplitüd			Süre (dakika)	Amplitüd	
% 90 Etanol	15	%40	4184	**% 40 İPA**	8	%50	3155
	15	%50	3371		8	%80	3119
	15	%60	3151		15	%40	4313
	15	%70	3756		15	%50	3321
	15	%80	4410		15	%60	3914
					15	%80	2409
% 40 Etanol	15	%50	2446		30	%50	3729
	15	%60	2489		30	%80	3657
					60	%50	3028
% 90 İPA	15	%50	4757		60	%80	2754
					120	%50	3576
%100 İPA	60	%80	2880		120	%80	2673
	120	%80	4356		180	%50	3313
	180	%80	2613		180	%80	2931
	240	%80	3473		240	%80	2078
	300	%80	3224		300	%80	2571
	360	%80	3099		360	%80	4558
	420	%80	2382		420	%80	3636
	480	%80	2291		480	%80	4101
	540	%80	2344		540	%80	2143
	600	%80	2591		600	%80	1971

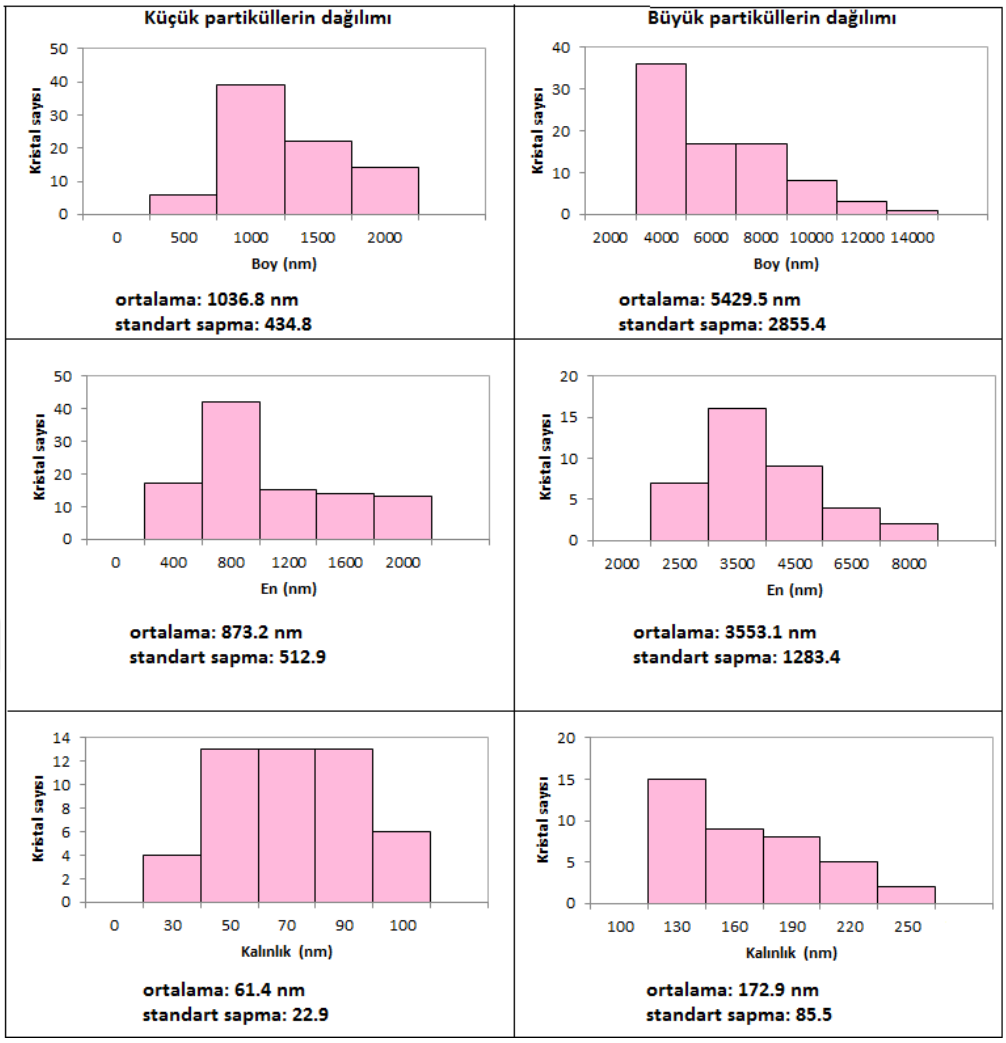
5.2 SEM Analizi Sonuçları

Hazırlanan nanopartiküllerin boyutlarının ve eksfoliyasyon durumunun gözlenmesi, nanokompozitlerin içerisinde dağılımının belirlenmesi amacıyla SEM analizi yapılmıştır. Deneylerde kullanılmış olan bor nitrürün işlem uygulanmadan önceki haline ait SEM görüntüsü Şekil 5.39'da, boy, en, kalınlık histogramları ile verilen boyut dağılımı Şekil 5.40'da verilmiştir. Farklı ölçeklerden verilmiş olan SEM görüntüleri incelendiğinde, malzemenin hem 12 µm kadar büyük boylarda hem de 200 nm kadar küçük boylarda parçacıklardan oluştuğu gözlenmiştir.



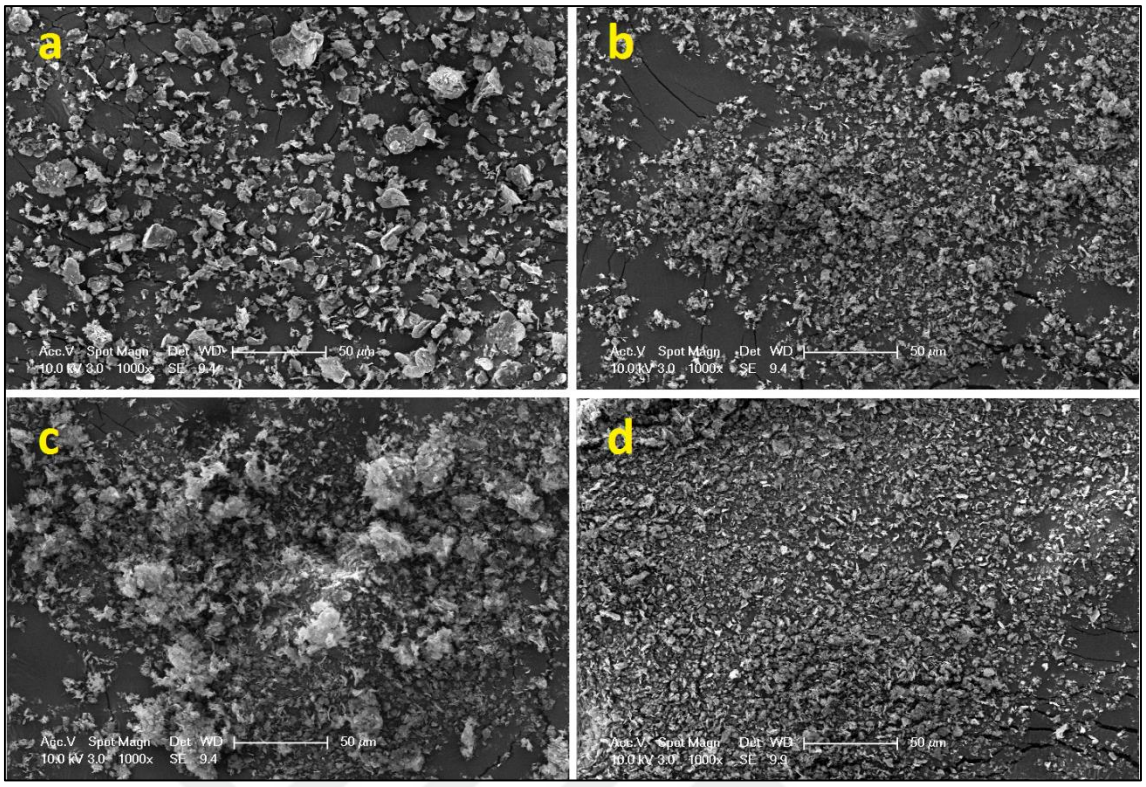
Şekil 5.39 İşlemsiz BN'e ait a) 50µm'lik görüntü, b) 10 µm'lik görüntü, c) 5 µm'lik görüntü, d) 1 µm'lik görüntü

Parçacık boyut dağılımı çok farklı olan GRADE A 01 numunesinde küçük ve büyük parçacıkları kapsayan iki dağılım halinde boyut histogramları oluşturulmuştur. İşlemsiz GRADE A 01'e ait boy, en, kalınlık histogramları ile verilen boyut dağılımı Şekil 5.40'ta verilmiştir. İki dağılım ortalamaları göz önüne alındığında işlemsiz bor nitrüre ait belirlenen boy, en ve kalınlık değerleri sırasıyla 3233.18±1645.1 nm, 2213.1±898.2 nm ve 117.1±54.2 nm olarak bulunmuştur.

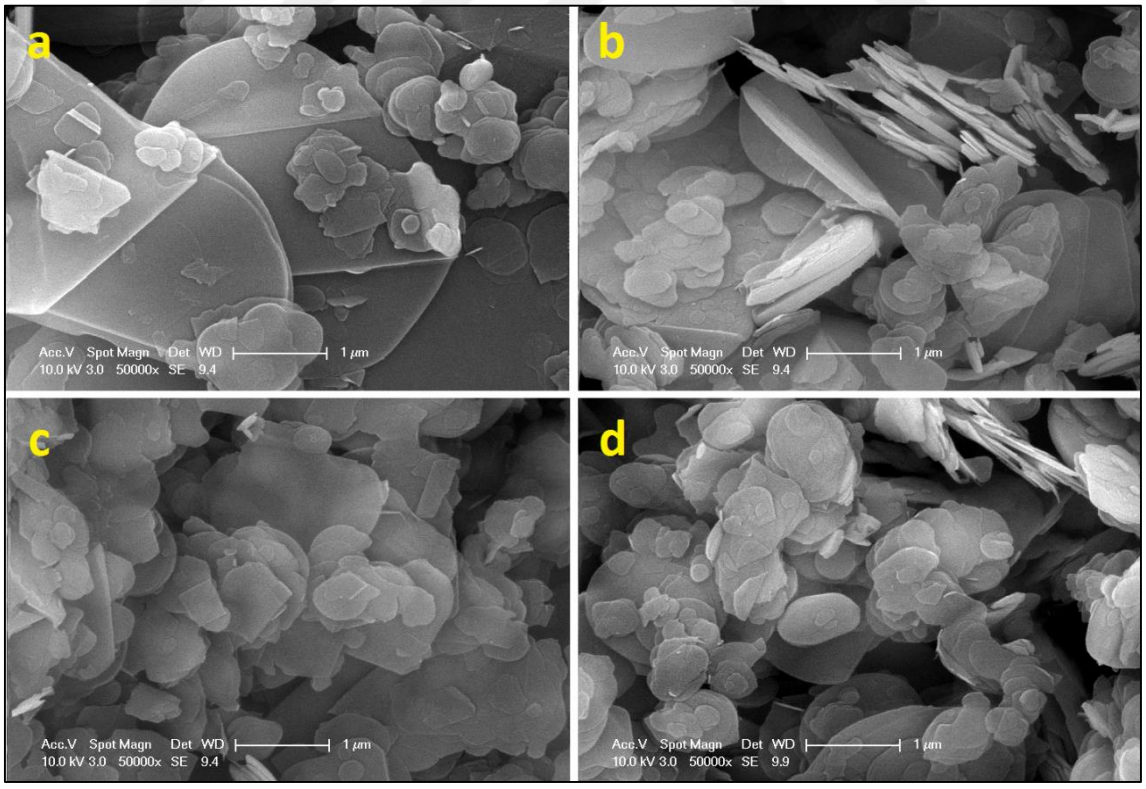


Şekil 5.40 İşlemsiz BN'e ait boy, en ve kalınlık histogramları

Şekil 5.41 ve Şekil 5.42'de 15dk ultrason uygulanarak hazırlanan bor nitrür numunelerin sırasıyla 1 µm ve 50 µm'lik görüntüleri işlemsiz BN ile kıyaslanmıştır. 50 µm'lik görüntülerde işlemsiz BN'nin büyük topaklar halinde olduğu, 15 dakika sonikasyon ile bu topakların dağıtıldığı görülmüştür. Silanlı ve silansız, 120US-kS ve 120US-k numuneleri karşılaştırıldığında ise 120US-k örneğinde görülen aglomerasyonların 120US-kS numunesinde silanlanma ile engellendiği görülmüştür. İşlemsiz BN'nin ortalama boyu 3233.18±1645.1 nm iken, 15US-k'nın boyu 1271.16±801.28 nm'ye, 120US-k'nın boyu 854.75±497.93 nm'ye ve 120US-kS'nin boyu 797.99±469.42 nm'ye kadar küçültülmüştür. Benzer şekilde en ve kalınlık değerleri de tüm numuneler için azalırken ve 120US-kS numunesi ile işlemsiz BN'e göre en olarak %80, kalınlık olarak %70 daha küçük boyutlara ulaşmıştır.

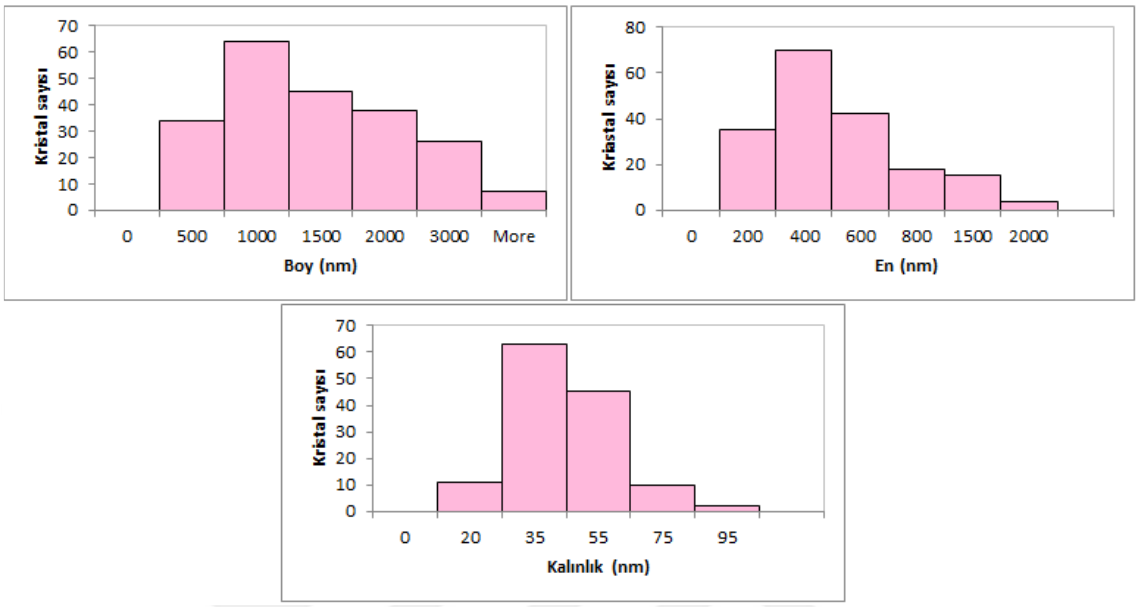


Şekil 5.41 SEM görüntülerinin 50 µm karşılaştırılması a) işlemsiz BN, b) 15US-k, c) 120US-k, d)120US-kS

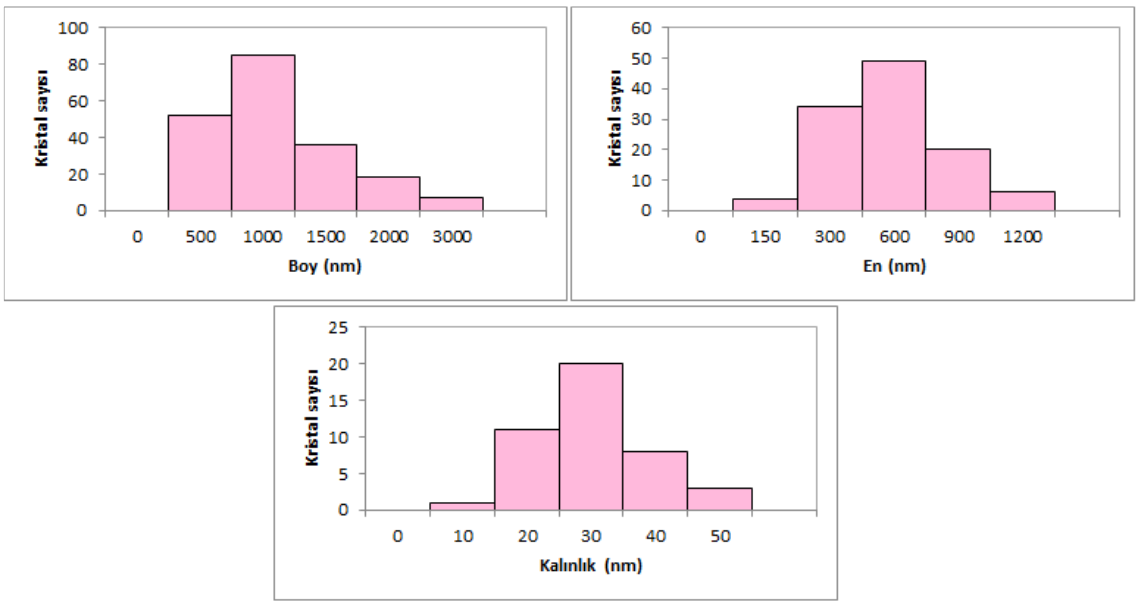


Şekil 5.42 SEM görüntülerinin 1 µm karşılaştırılması a) işlemsiz BN, b) 15US-k, c) 120US-k, d)120US-kS

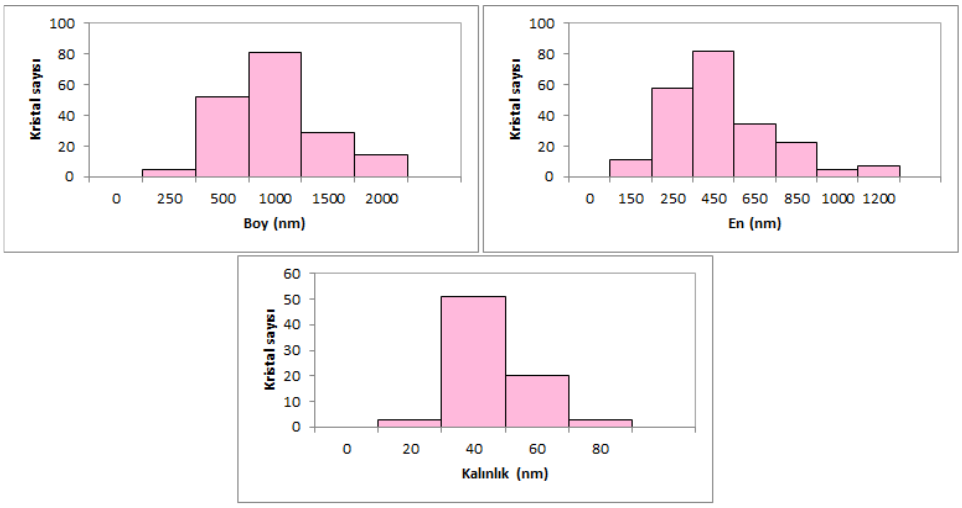
En, boy ve kalınlık boyut dağılımları 15US-k numunesine ait olan Şekil 5.43'de, 120US-k numunesine ait olan Şekil 5.44'te ve silanlı 120US-kS numunesine ait olan Şekil 5.45'de verilmiştir.



Şekil 5.43 15US-k numunesine ait en, boy ve kalınlık histogramları

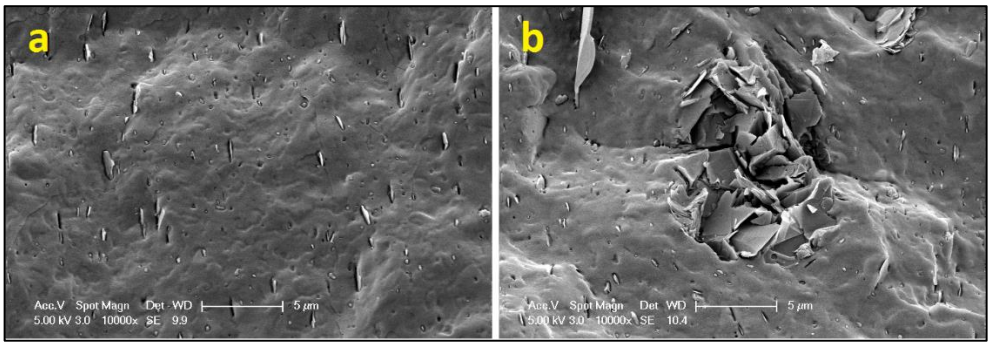


Şekil 5.44 120US-k numunesine ait en, boy ve kalınlık histogramları



Şekil 5.45 120US-kS numunesine ait en, boy ve kalınlık histogramları

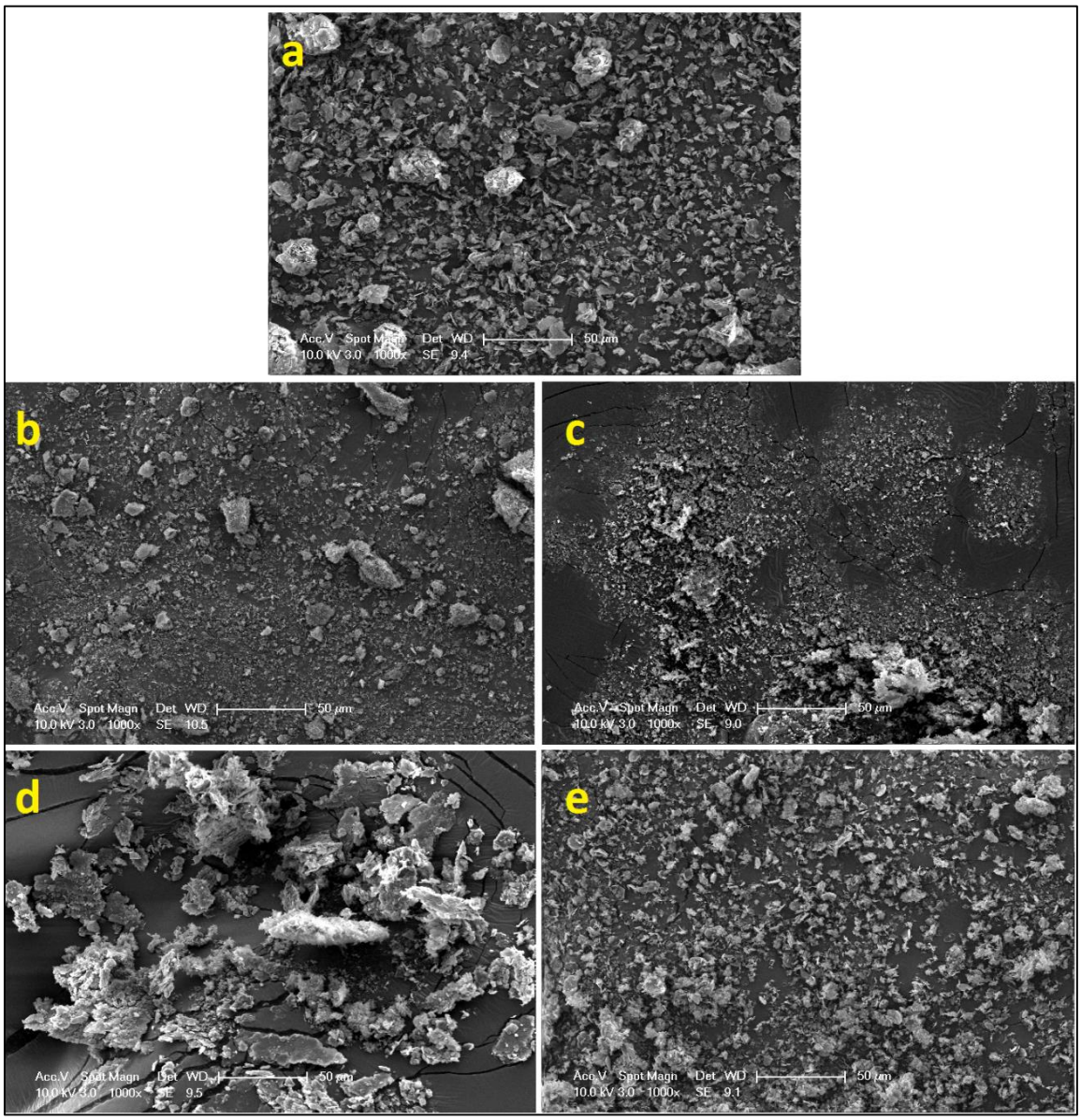
Şekil 5.46'da 120US-kS numunesi ile hazırlanmış %0.5'lik ve %1'lik kompozitlerin SEM görüntüleri verilmiştir. Bölüm 5.7'de gösterildiği üzere %0.5'lik kompozitte en iyi OTR sonucu elde edilmişken, %1'lik numunede kötüleşme olmuştur. Bu duruma %1'lik numunede ilave edilen nanoparçacıkların kompozit içinde aglomerasyonlar oluşturmasının neden olduğu düşünülmüştür. SEM görüntülerinde de (Şekil 5.46-b) %1'lik numunede bu aglomerasyonlar gözlenmesi bu sonucu doğrulamaktadır.



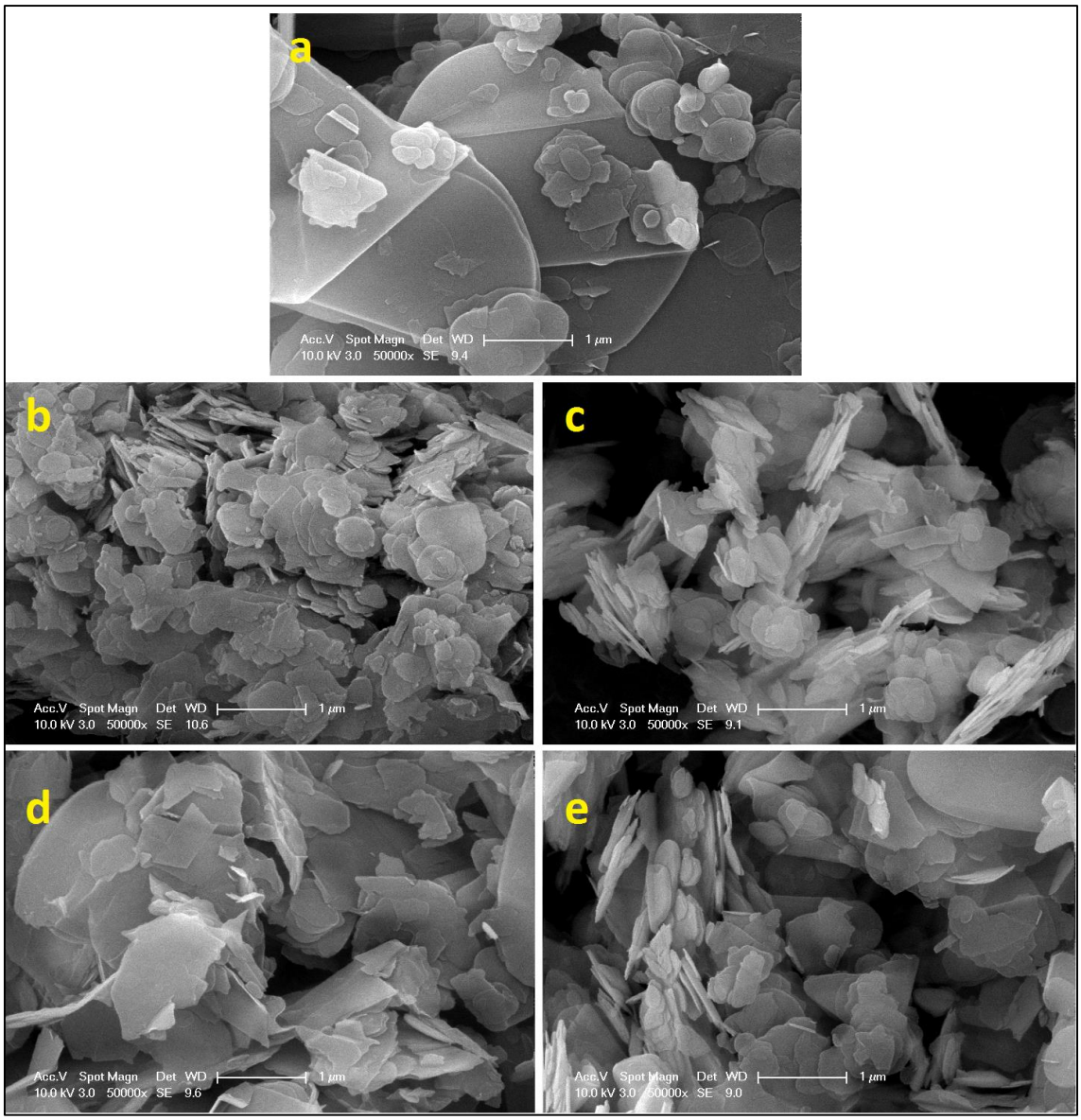
Şekil 5.46 120US-kS numunesi ile hazırlanan kompozitler a) %0.5'lik kompozit (120US-kS-0.5COM), b) %1'lik kompozit (120US-kS-1COM)

Şekil 5.47'de ve Şekil 5.48'de 10 saat ultrason uygulanarak hazırlanan BN numunelerinin sırasıyla 1 µm ve 50 µm'lik görüntüleri işlemsiz BN ile kıyaslanmıştır. 10 saat ultrasonikasyon prosedürleriyle hazırlanan 600US-k, 600US-ıS ve 480+120US-ı numunelerinde boyutların oldukça küçük ve dağılımın başarılı olduğu görülmüştür. 600US-k numunesinde 50 µm'lik görüntülerde görülen aglomerasyonlar (Şekil 5.47-b), silanlama prosedürünün uygulandığı 600US-ıS numunesinde (Şekil 5.47-c) giderilmiştir.

DMF ile hazırlanmış olan DMF600US-k numunesinde (Şekil 5.47-d) homojen dağılım görülememiş ve başarısız bulunmuştur. Bu numunelere ait boyutlar Image J 2x programı kullanılarak ölçülmüş ve sonuçlar Çizelge 5.6'da verilmiştir. İşlemsiz BN ile kıyaslandığında 600US-k numunesinde boy 3233.18±1645.1 nm'den 386.69±184.73 nm'ye, en 2213.1±898.2 nm'den 280.57±144.47 nm'ye, kalınlık ise 117.1±54.2 nm'den 27.44±10.36 nm'ye kadar düşürülmüştür. Bu değerler ile boy için %90, en için %87, kalınlık için ise %76 küçülme sağlanmıştır. 480+120US-ı numunesi, işlemsiz BN ile kıyaslandığında ise boy, en ve kalınlık için sırasıyla %87, %89 ve %86 daha küçük boyutlara ulaşılmıştır.

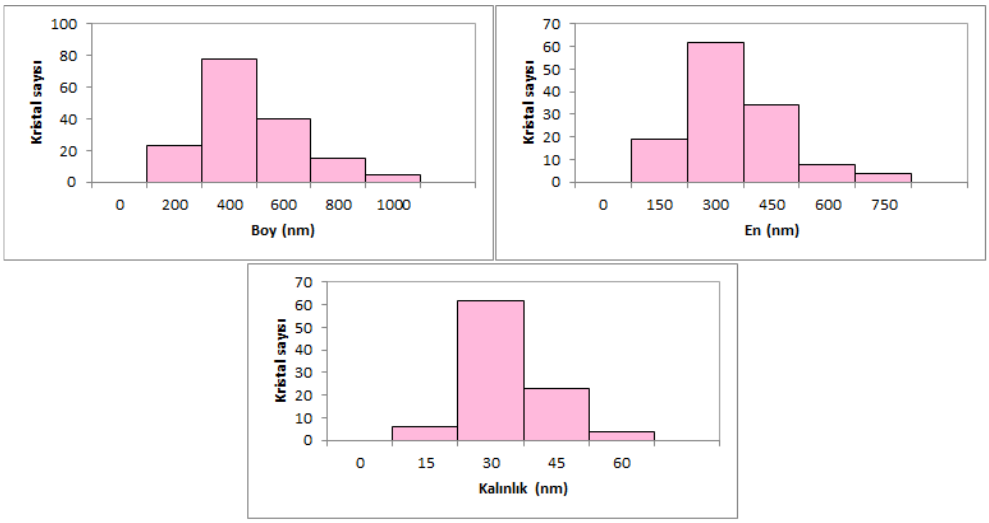


Şekil 5.47 SEM görüntülerinin 50 µm karşılaştırılması a) işlemsiz BN, b) 600US-k, c) 600US-ıS, d)DMF600US-k, e) 480+120US-ı

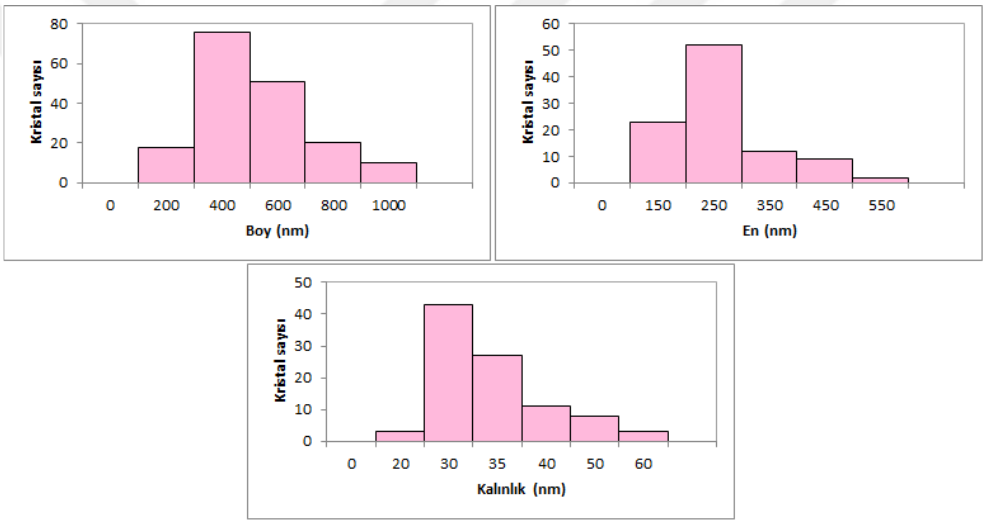


Şekil 5.48 SEM görüntülerinin 1 µm karşılaştırılması a) işlemsiz BN, b) 600US-k, c) 600US-ıS, d)DMF600US-k, e) 480+120US-ı

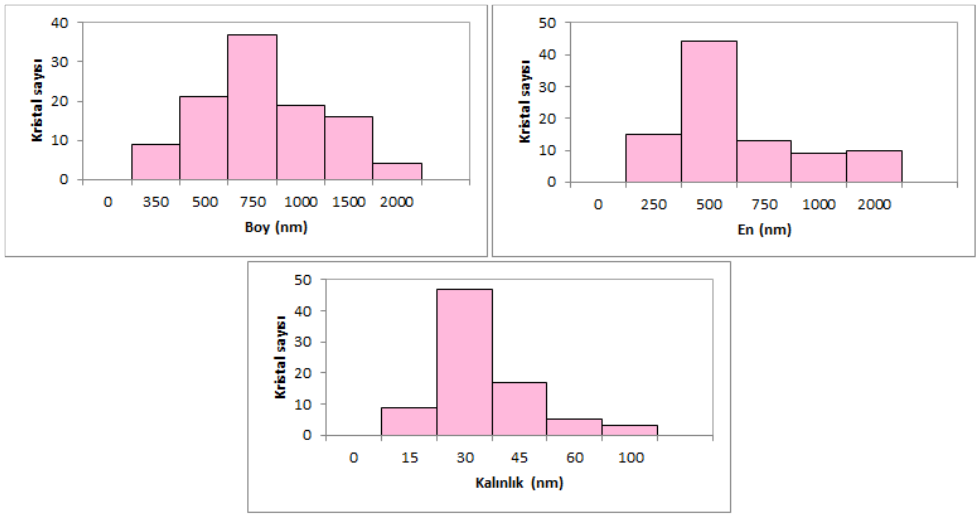
Görüntüleri verilmiş olan numunelerin SEM boyut okumaları yapılmış ve en, boy ve kalınlık boyut dağılımları histogramlar ile gösterilmiştir. Şekil 5.49 – 5.52 arasında sırasıyla 600US-k, 600US-ıS, DMF600US-k ve 480+120US-ı numunelerine ait histogramlar verilmiştir.



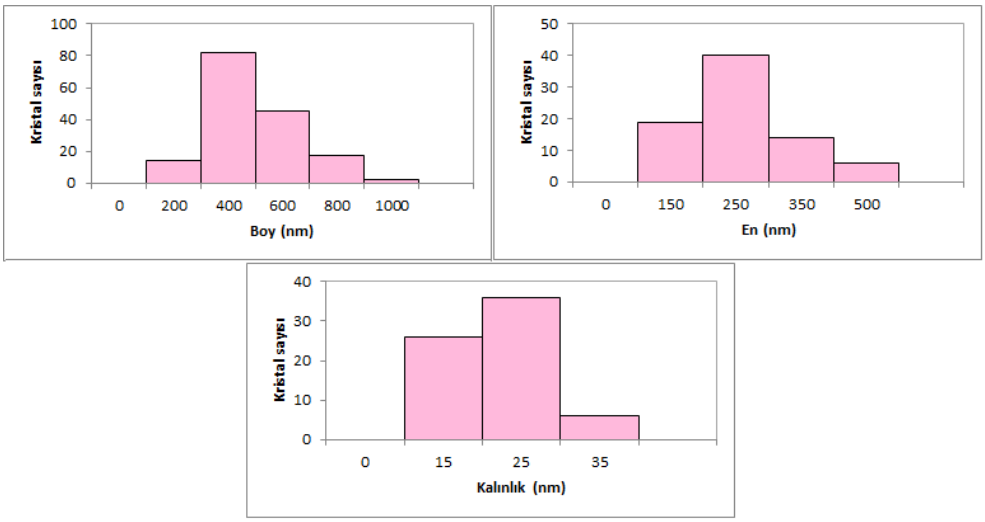
Şekil 5.49 600US-k numunesine ait en, boy ve kalınlık histogramları



Şekil 5.50 600US-ıS numunesine ait en, boy ve kalınlık histogramları

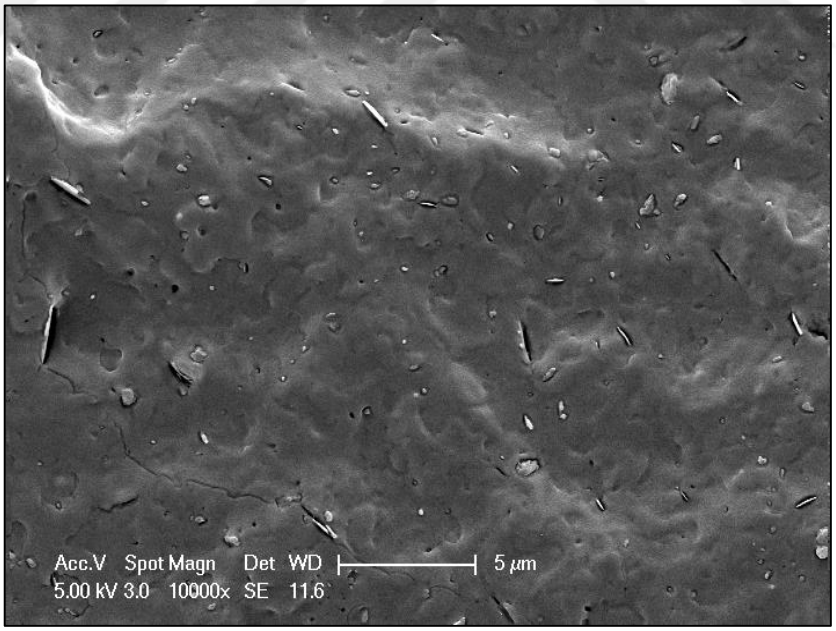


Şekil 5.51 DMF600US-k numunesine ait en, boy ve kalınlık histogramları



Şekil 5.52 480+120US-ı numunesine ait en, boy ve kalınlık histogramları

10 saat ultrason uygulanan numunelerden 600US-ıS numunesinin %0.05'lik kompozitine ait SEM görüntüsü Şekil 5.53'te verilmiştir. Şekil 5.53'te görülen, PHBV matrisi içerisinde bor nitrür nanoparçacıkların başarılı şekilde dağılımı, Bölüm 5.7'de açıklanan oksijen geçirgenlik analiz sonuçlarında da görüldüğü üzere nanokompozitin başarılı bir bariyer özellik sergilemesini sağlamıştır.



Şekil 5.53 600US-ıS numunesinin %0.05'lik kompozitine ait SEM görüntüsü

Bu çalışma kapsamında hazırlanan bor nitrür numunelerine ait SEM görüntülerinden Image J 2x programı kullanılarak en, boy ve kalınlık olarak boyutlar okunmuş olup elde edilen ortalama boyutlar Çizelge 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.6 Bor nitrür numunelerine ait ortalama boy, en ve kalınlık boyutları (nm)

NUMUNE	BOY	EN	KALINLIK
BN	3233.18±1645.1	2213.1±898.2	117.1±54.2
15US-k	1271.16±801.28	456.69±369.34	36.36±17.29
120US-k	854.75±497.93	453.36±258.78	25.80±9.35
120US-kS	797.99±469.42	446.07±317.59	35.63±12.34
600US-k	386.69±184.73	280.57±144.47	27.44±10.36
600US-ıS	421.55±201.18	225.65±101.70	31.37±10.47
480+120US-ı	428.18±268.07	247.69±177.56	16.80±5.74
DMF600US-k	794.08±494.61	560.46±429.71	31.61±23.08

5.3 XRD Analizi Sonuçları

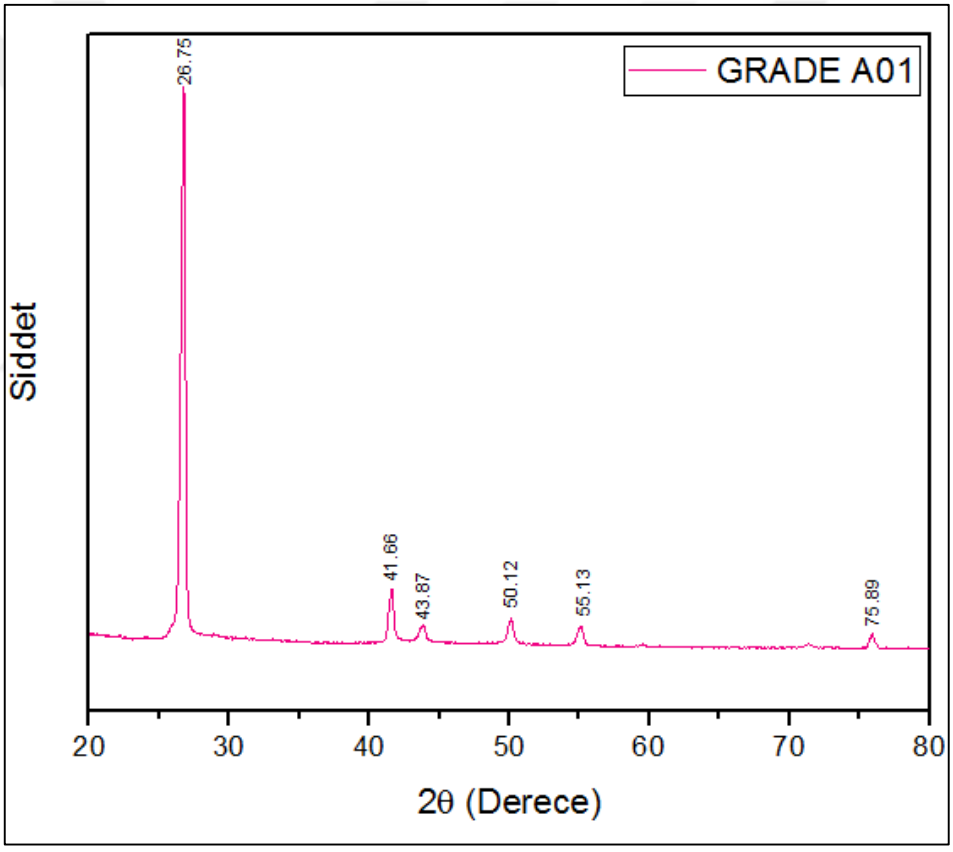
Literatürde bulunan bor nitrüre ait XRD sonuçlarının gösterdiği karakteristik 2θ pikleri sırasıyla Çizelge 5.7'de, deneylerde kullanılan BN'e ait XRD sonuçları da Çizelge 5.8'de verilmiştir. Kullanılan BN'nin XRD grafiği Şekil 5.54'de görülmektedir.

Çizelge 5.7 Literatürdeki bor nitrüre ait XRD karakteristik pikleri

2θ (Derece)	**Latis Parametresi**	**Referans**
26-26.8	(002)	[91], [92], [93], [94]
41-41.8	(100)	[91], [92], [93], [94]
43.7-43.9	(101)	[91], [92], [93], [94]
50-50.25	(102)	[91], [92]
54-55.2	(004)	[91], [92], [93], [94]
76-76.2	(110)	[92], [93], [94]

Çizelge 5.8 H.C. STARCK'dan temin edilen BN'e ait XRD sonuçları

2θ (Derece)	Şiddet	FWHM	d (°A)	Relatif Şiddet (%)	D (nm)	Alan
26.75	25172.2	0.28	3.32	100	29.15	11792
41.63	2942.8	0.39	2.16	11.69	21.78	1563
43.81	1329.6	0.48	2.05	5.28	17.83	586
50.17	1617	0.47	1.81	6.42	18.65	851
55.11	1326.3	0.51	1.65	5.27	17.56	800
75.94	940.4	0.49	1.23	3.73	20.55	566



Şekil 5.54 Deneylerde kullanılan işlemsiz BN'e ait XRD Grafiği

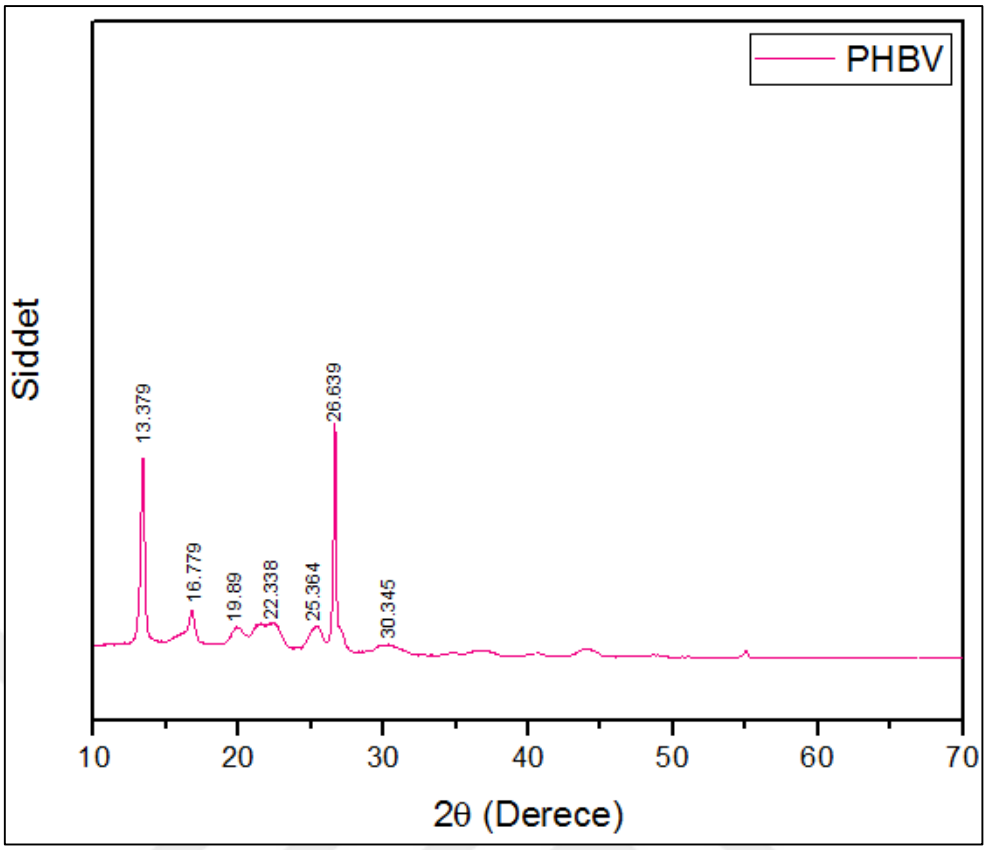
Literatürde bulunan PHBV'ye ait XRD sonuçlarının gösterdiği karakteristik 2θ pikleri sırasıyla Çizelge 5.9'da, deneylerde kullanılan ADmajoris'ten temin edilen PHBV'ye ait XRD sonuçları da Çizelge 5.10'da verilmiştir. Deneylerde kullanılan katkısız PHBV'nin XRD grafiği Şekil 5.55'te görülmektedir.

Çizelge 5.9 PHBV'ye ait XRD referansları

2θ (Derece)	Latis Parametresi	Referans
13-14	(020)	[95], [96], [97]
16-17	(110)	[95], [96], [97]
21	(101)	[95], [97]
22-22.7	(111)	[95], [96], [97]
25.5-26	(121)	[95], [96], [97]
27-27.5	(040)	[95], [96], [97]
30.5-30.7	(002)	[95], [97]

Çizelge 5.10 PHBV'ye ait XRD pikleri

2θ (Derece)	Şiddet	FWHM	d (°A)	Relatif Şiddet (%)	D (nm)	Alan
13.38	17585.1	0.263	6.62	100	30.40	7138
16.78	4557.1	0.535	5.29	25.91	15.00	2302
19.89	3132.5	0.953	4.46	17.81	8.46	2184
22.34	3496	0.967	3.95	19.88	8.37	2036
25.36	3215.2	1.191	3.51	18.28	6.83	4446
26.64	20481.6	0.18	3.34	116.47	45.3	5479
30.34	1569.7	4.181	2.95	8.92	1.97	12460



Şekil 5.55 PHBV'ye ait XRD grafiği

5.3.1 İşlem Görmüş BN'e Ait XRD Analizi Sonuçları

Kompozit oluşturmak üzere hazırlanan BN numunelerinden, silanlı 120US-kS ve silansız 120US-k'a ait XRD sonuçları sırasıyla Çizelge 5.11 ve Çizelge 5.12'de verilmiştir.

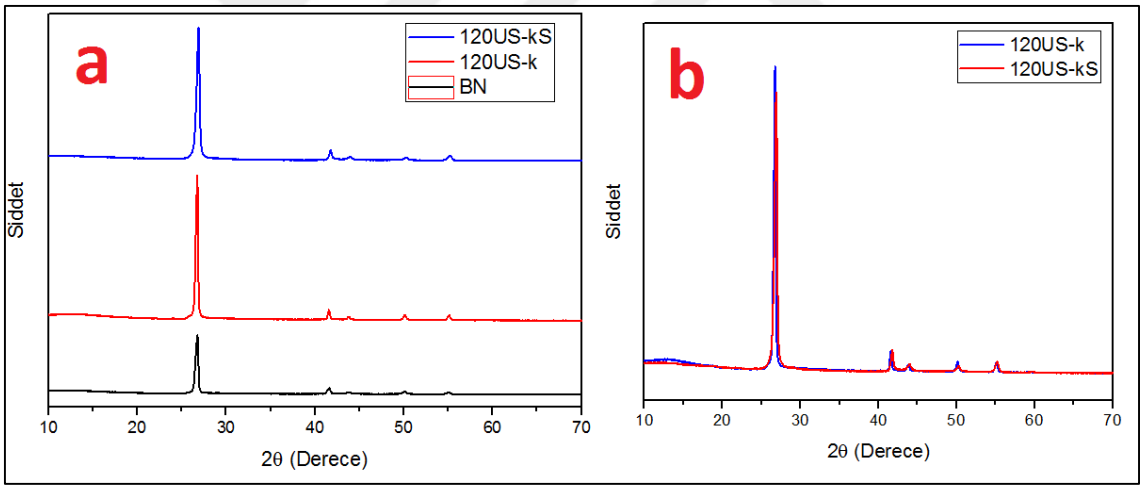
Çizelge 5.11 120US-k numunesine ait XRD pikleri

2θ (Derece)	Şiddet	FWHM	d (°A)	Relatif Şiddet (%)	D (nm)	Alan
26.74	61380.8	0.225	3.33	100	36.27	22890
41.56	4925.9	0.296	2.17	8.02	28.69	2163
43.82	2150.9	0.34	2.06	3.50	25.17	705
50.09	2675.1	0.365	1.82	4.36	24.01	1185
55.13	2703	0.361	1.66	4.40	24.81	1220
75.87	1306.6	0.268	1.25	2.13	37.57	350

Çizelge 5.12 120US-kS numunesine ait XRD pikleri

2θ (Derece)	Şiddet	FWHM	d (°A)	Relatif Şiddet (%)	D (nm)	Alan
26.87	56260.5	0.316	3.32	100	25.84	28782
41.78	5078	0.348	2.16	9.02	24.42	2301
43.94	2298	0.501	2.06	4.08	17.09	1017
50.30	1909.9	0.438	1.81	3.39	20.03	734
55.18	2720.9	0.53	1.66	4.83	16.90	1867
76.02	1901.6	0.42	1.25	3.38	23.99	1020

Silanlı ve silansız numunelerin işlemsiz bor nitrürle karşılaştırıldığı Şekil 5.56'da, uygulanan işlemlerin pik şiddetlerini arttırdığı görülmüştür. Bor nitrürün eksfoliasyon işlemi ile artan pik şiddeti silan eklenmesi ise azaldığı ise Şekil 5.56-b'de görülmüştür.



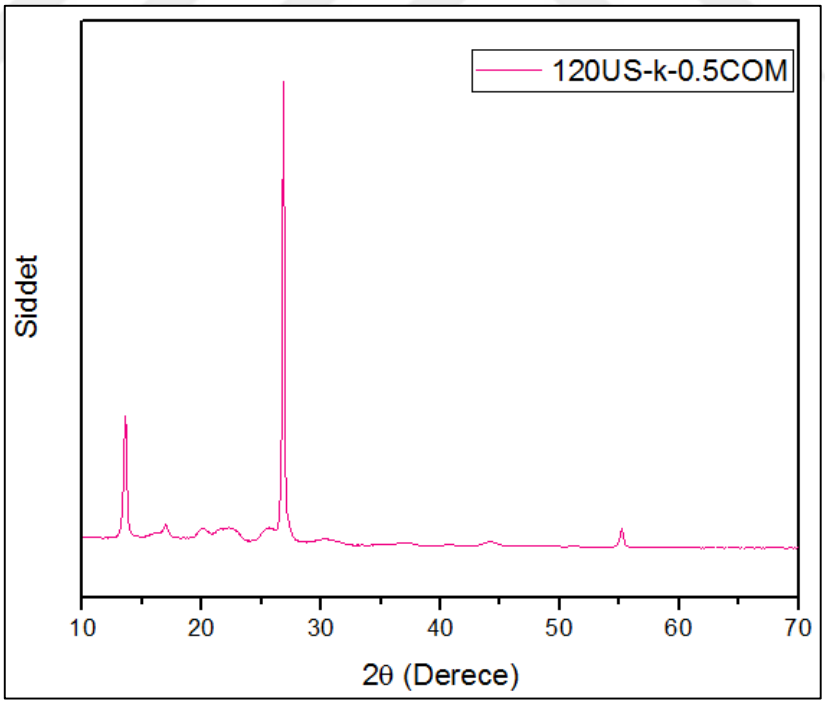
Şekil 5.56 Bor nitrür numunelerinin XRD karşılaştırması a) İşlemsiz BN ile silanlı ve silansız numunelerin XRD karşılaştırması, b)120US-k ve 120US-kS numunelerinde XRD piklerinin şiddetlerinin farkı

5.3.2 Kompozit Numunelere Ait XRD Analizi Sonuçları

Silansız %0.5'lik kompozit numunesine ait XRD grafiği Şekil 5.57'de, XRD sonuçları Çizelge 5.13'de verilmiştir.

Çizelge 5.13 120US-k-0.5COM numunesine ait XRD sonuçları

2θ (Derece)	Şiddet	FWHM	d (°A)	Relatif Şiddet (%)	D (nm)	Alan
13.58	27747.4	0.276	6.51	100	28.97	11802
16.95	5329.3	0.455	5.21	19.20	17.64	1807
20.03	4637.6	1.257	4.42	16.71	6.41	4969
22.27	4749.7	3.756	3.98	17.11	2.15	31337
25.65	4662	1.955	3.49	16.80	4.16	10119
26.84	97329.7	0.171	3.31	350.77	47.74	26634
30.12	2322.4	5.975	2.99	8.37	1.37	56678
36.90	1643.9	2.446	2.44	5.92	3.42	3717
40.76	1154.4	1.041	2.21	4.16	8.13	492
44.13	1739.4	2.05	2.04	6.27	4.18	4438
49.01	939.3	2.356	1.86	3.38	3.70	1503
51.25	820.5	1.318	1.78	2.95	6.68	548
55.12	4434.8	0.334	1.66	15.98	26.83	1870

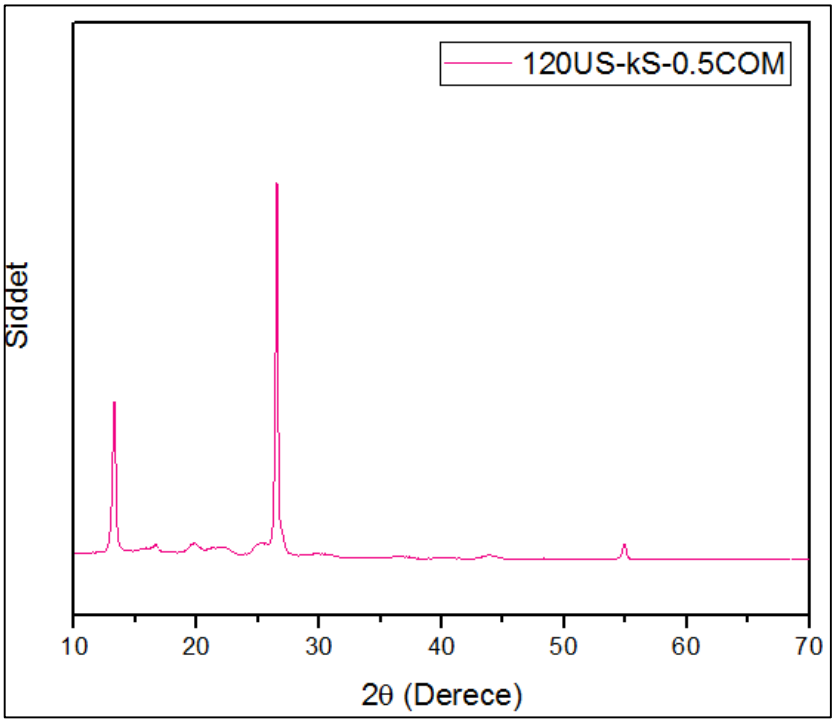


Şekil 5.57 120US-k-0.5COM numunesine ait XRD grafiği

Silanlı 120US-kS-0.5COM numunesine ait XRD grafiği Şekil 5.58'de, XRD sonuçları Çizelge 5.14'te verilmiştir.

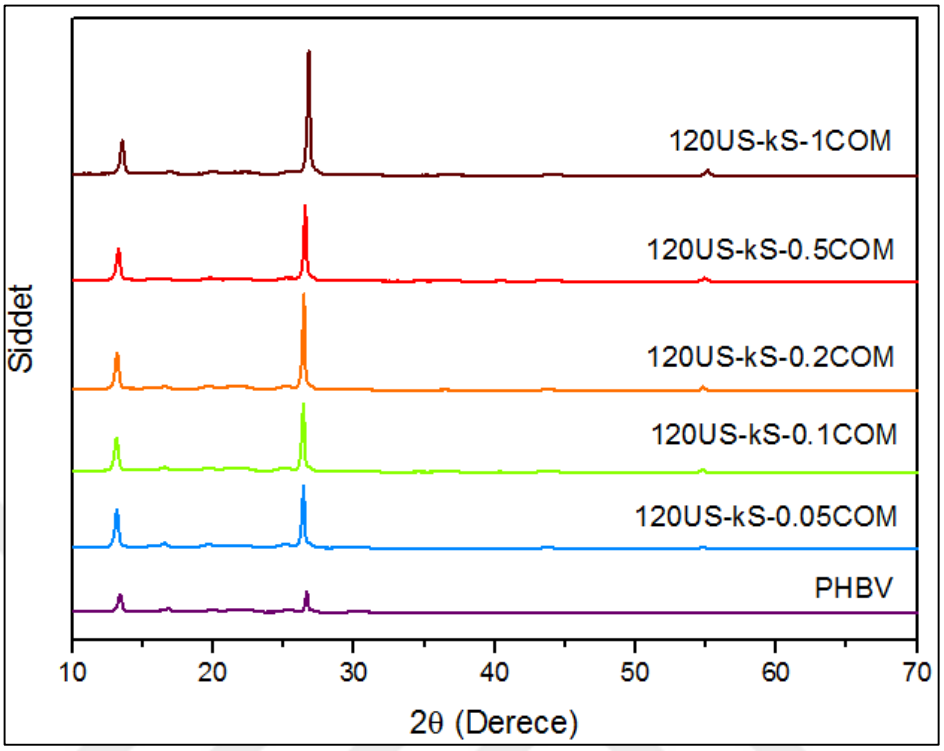
Çizelge 5.14 120US-kS-0.5COM numunesine ait XRD sonuçları

2θ (Derece)	Şiddet	FWHM	d (°A)	Relatif Şiddet (%)	D (nm)	Alan
13.26	29872.4	0.273	6.67	100	29.28	13066
16.64	3259.3	1.862	5.32	10.91	4.31	6582
19.72	3509.1	1.124	4.49	11.74	7.17	3605
21.98	2849.5	3.084	3.99	9.54	2.62	11440
25.14	3613.2	1.084	3.55	12.09	7.50	2315
26.52	70362.4	0.191	3.35	235.54	42.71	21338
29.68	1542.5	3.242	2.94	5.16	2.53	4268
34.71	913.6	0.792	2.58	3.05	10.50	225
36.60	1077.2	2.102	2.45	3.60	3.98	1833
40.27	857.6	1.273	2.23	2.87	6.64	522
43.94	1280.2	1.62	2.06	4.28	5.29	2262
48.85	651.1	2.348	1.86	2.18	3.71	853
50.95	630.2	1.031	1.79	2.11	8.53	311
54.89	3523.6	0.304	1.67	11.79	29.43	1492



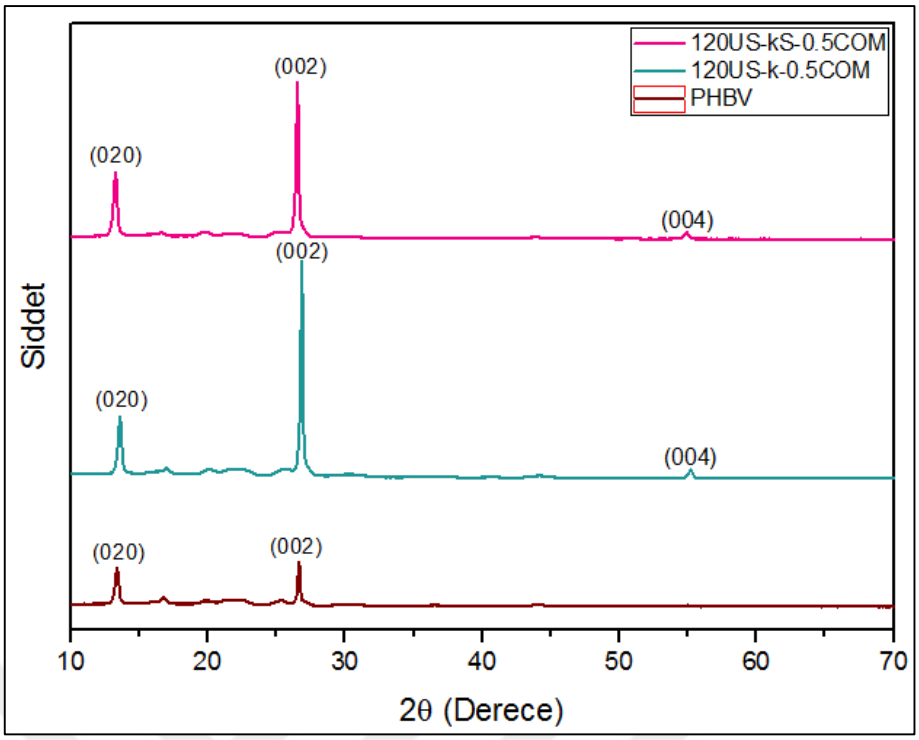
Şekil 5.58 120US-kS-0.5COM numunesine ait XRD grafiği

Silanlı kompozitlerin XRD grafiklerinin karşılaştırıldığı Şekil 5.59'da kompozitlerin BN içeriğiyle orantılı olarak piklerin şiddetinin arttığı görülmüştür.



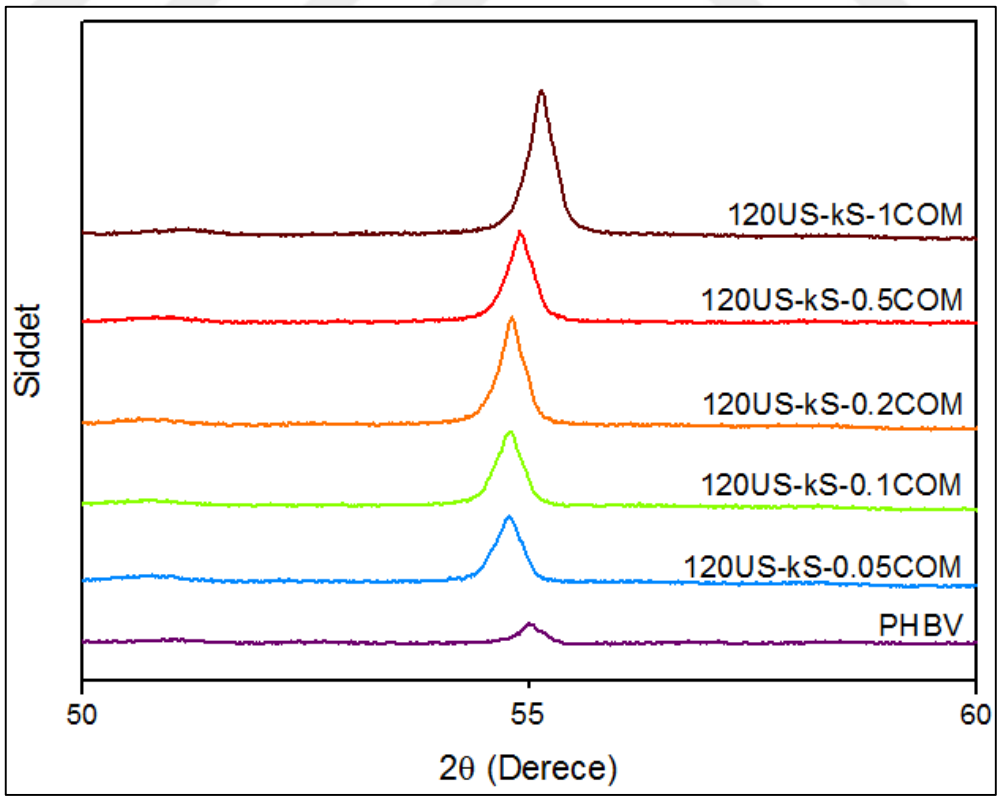
Şekil 5.59 Farklı yüzdelerde silanlı BN içeren kompozitlerin XRD sonuçlarının katkısız PHBV'nin XRD sonucu ile karşılaştırması

BN ve Silanlı BN eklenmesinin PHBV XRD'sine etkisinin karşılaştırıldığı grafikler Şekil 5.60'da verilmiştir. Bölüm 5.7'de de açıklandığı üzere PHBV ile oksijen geçirgenliğinde en iyi sonuç veren 120US-kS-0.5COM'a ait XRD sonuçlarının, katkısız polimerle ve silansız 120US-k-0.5COM numunesiyle karşılaştırıldığı Şekil 5.60'da 26.75° (002) ve 55.11° (004) piklerinde belirgin artışlar gözlenmiştir. PHBV'ye ait olan 13.37° (020) pikinde görülen artış ise kristalinitenin arttığının göstergesidir. Şekil 5.60'a göre, silansız 120US-k-0.5COM numunesi katkısız PHBV ile kıyaslandığında; BN eklenmesi saf PHBV'ye göre piklerin relatif şiddetlerini (002) piki için 116.47'den 350.77'ye, (004) piki için ise 6.27'den 15.98'e arttırmıştır. Ancak, işlem uygulanan bor nitrür numunelerinde olduğu gibi; silanlı 120US-kS-0.5COM numunesinin piklerin relatif şiddetini, silansız 120US-k-0.5COM'a göre; (002) piki için 350.77'den 235.54'e, (004) piki için ise 15.98'den 11.79'a azalttığı görülmektedir. Silanlı ve silansız iki numune içinde pik şiddetleri katkısız PHBV'den yüksek bulunsa da, silanın kristaliniteyi azaltmak yönünde eğilimi olduğu söylenebilir.



Şekil 5.60 BN ve Silanlı BN eklenmesinin PHBV XRD'sine etkisinin karşılaştırılması

Şekil 5.61'de kompozitlerdeki bor nitrüre ait (004) pikinin grafiği verilmiştir. %BN oranıyla doğru orantılı olarak (004) pikinin şiddeti artmıştır.



Şekil 5.61 Kompozitlerde bulunan BN'e ait (004) piki

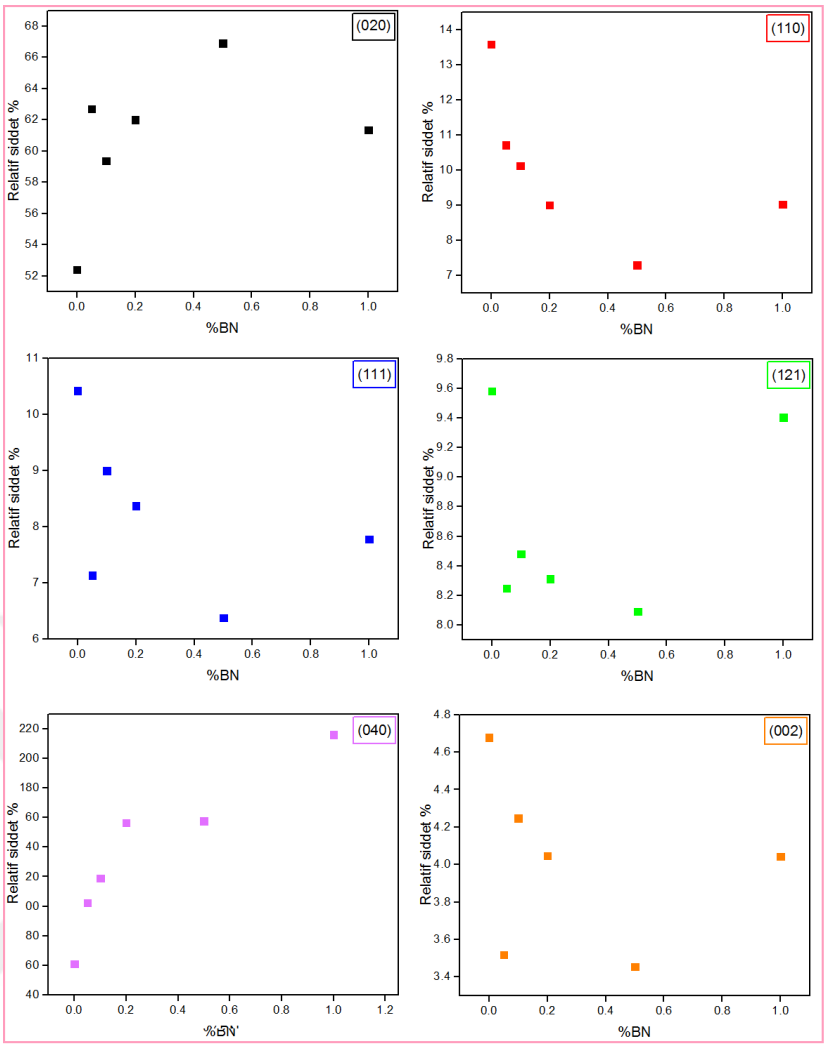
Çizelge 5.15'de kompozitlerde PHBV'ye ait olan 13.37° (020), 16.77° (110), 22.33° (111), 25.36° (121), 26.63° (040) ve 30.34° (002) piklerinin % relatif şiddet değişimi verilmiştir. Her pik için ele geçen şiddet değerleri, toplam PHBV piklerinin şiddetine bölünerek hesaplama yapılmıştır. 13.37° (020)'ye göre hesaplanan en yüksek oran, oksijen geçirgenliği ve mekanik analiz sonuçlarında en iyi sonuç veren 120US-kS-0.5COM numunesine ait bulunmuştur. 16.77° (110), 22.33° (111), 25.36° (121), 30.34° (002) piklerinde ise 120US-kS-0.5COM numunesi için için oran en küçük olarak bulunmuştur. 26.63° (040) pikine göre hesaplandığında BN içeriği arttıkça relatif şiddet yüzdesi artma eğilimi göstermiştir.

Çizelge 5.15 PHBV'ye ait (020), (110), (111), (121), (040) ve (002) piklerindeki %Relatif şiddetin %BN miktarıyla oranları

Numune	(020)	(110)	(111)	(121)	(040)	(002)
PHBV	52.405	13.580	10.418	9.581	61.037	4.677
120US-kS-0.05COM	62.697	10.7197	7.138	8.249	102.250	3.519
120US-kS-0.1COM	59.378	10.129	8.995	8.481	119.036	4.247
120US-kS-0.2COM	62.007	9.005	8.371	8.311	156.553	4.047
120US-kS-0.5COM	66.909	7.300	6.382	8.092	157.600	3.454
120US-kS-1COM	61.369	9.027	7.775	9.403	215.943	4.043

PHBV'ye ait (020), (110), (111), (121), (040) ve (002) piklerindeki %relatif şiddetin %BN miktarıyla oranları Şekil 5.62'de grafikler halinde verilmiştir.

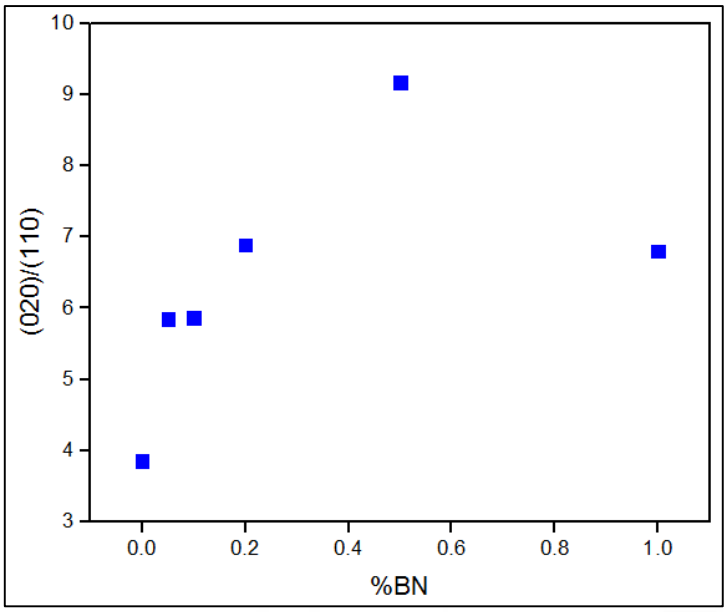
Çizelge 5.16'da hazırlanan nanokompozitlerin 13.37° (020), 16.77° (110) piklerinin relatif şiddet oranları verilmiştir. Elde edilen en yüksek oran Şekil 5.63'den de görüleceği üzere oksijen geçirgenliği ve mekanik analiz sonuçlarında en iyi sonuç veren 120US-kS-0.5COM numunesine ait bulunmuştur.



Şekil 5.62 PHBV'ye ait (020), (110), (111), (121), (040) ve (002) piklerindeki %relatif şiddetin kompozitlerin içindeki %BN miktarıyla değişimi

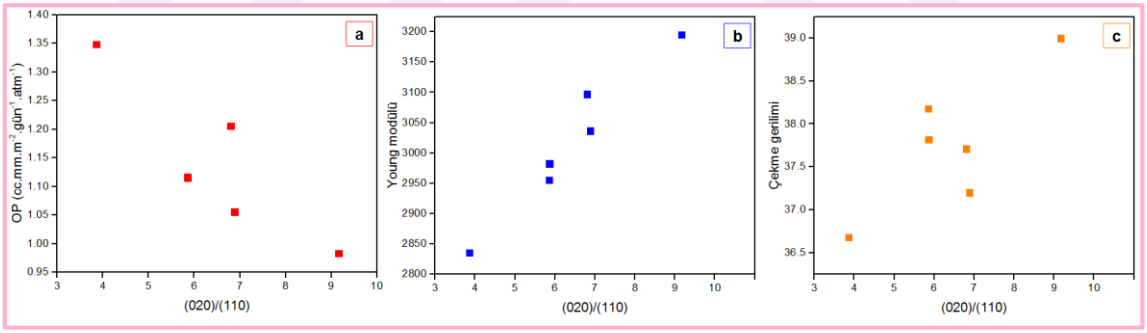
Çizelge 5.16 PHBV'ye ait (020) ve (110) piklerinin relatif şiddet oranları

Numune	**(020)/(110) oranı**
PHBV	3.858
120US-kS-0.05COM	5.849
120US-kS-0.1COM	5.862
120US-kS-0.2COM	6.885
120US-kS-0.5COM	9.165
120US-kS-1COM	6.798



Şekil 5.63 BN miktarıyla PHBV'ye ait (020) ve (110) piklerinin relatif şiddet oranlarının değişimi

Şekil 5.64'te (020)/(110) relatif şiddet oranına göre oksijen geçirgenliği, mekanik özelliklerin değişimi gösterilmiştir. (020)/(110) relatif şiddet oranı arttıkça OP değerleri azalmış (Şekil 5.64-a), mekanik özellikleri ise artmıştır (Şekil 5.64-b,c).



Şekil 5.64 (020)/(110) relatif şiddet oranına göre a) OP değerlerinin değişimi, b) Young modülünün değişimi, c) Çekme geriliminin değişimi

Çizelge 5.17'de, 13.37° (020), 16.77° (110) pikleri için Bragg denklemi kullanılarak hesaplanan d-boşluk boyutu değerleri ve FWHM değerleri verilmiştir. Farklı miktarlarda BN ilave edilmesi, d-boşluk değeri üzerinde önemli bir değişikliğe yol açmamıştır. Ancak d-boşluk boyutu değerleri (020) piki için %1'lik numune haricinde kompozitlerde daha fazladır. Slongo ve arkadaşları (2017)'da [98], hazırladıkları organomodifiye montmorillonit katkılı PHBV nanokompozitlerde, d-boşluk değerlerinde önemli bir değişiklik olmadığını göstermiştir.

Çizelge 5.17 Kompozitlerdeki PHBV'ye ait (020) ve (110) piki için d ve FWHM değerleri

Numune	(020)		(110)	
	d (°A)	FWHM	d (°A)	FWHM
PHBV	6.62	0.263	4.46	0.953
120US-kS-0.05COM	6.73	0.256	5.35	0.395
120US-kS-0.1COM	6.74	0.275	5.35	0.514
120US-kS-0.2COM	6.72	0.286	5.34	0.468
120US-kS-0.5COM	6.67	0.273	4.49	1.124
120US-kS-1COM	6.53	0.291	5.22	0.472

Denklem 5.1'de verilmiş olan Scherrer eşitliği kullanılarak kristal boyutu hesapları yapılmıştır. PHBV'ye ait (020), (110), (101) ve (111) piklerinin hesaplanan kristal boyutu Çizelge 5.18'de verilmiştir.

$$D = \frac{k.\lambda}{\beta.\cos\theta} \quad (5.1)$$

Çizelge 5.18 Hazırlanan kompozitlerde PHBV'ye ait ait (020), (110), (101) ve (111) piklerinin kristal boyutları (D, nm)

Numune	(020)	(110)	(101)	(111)
PHBV	30.40	15.00	8.45	8.37
120US-kS-0.05COM	31.22	20.31	6.51	3.51
120US-kS-0.1COM	29.06	15.61	6.25	0.57
120US-kS-0.2COM	27.95	17.14	6.87	1.52
120US-k-0.5COM	28.97	17.64	6.41	2.15
120US-kS-0.5COM	29.28	4.31	7.17	2.62
120US-kS-1COM	27.48	17.00	7.39	4.64

XRD sonuçlarına göre kristalinite indeksi hesabı PHBV'nin en şiddetli piki olan 13.37° (020)'nin şiddetinin tüm PHBV piklerinin şiddetine oranlanmasıyla hesaplanmıştır. Örnek olarak PHBV numunesinde hesaplamanın yapılışı Çizelge 5.19'da verilmiştir.

Çizelge 5.19 PHBV numunesinin XRD sonucuna göre kristalinite hesabı

Numune	2θ (Derece)	Şiddet
PHBV	13.379	17585.1
	16.779	4557.1
	19.89	3132.5
	22.338	3496
	25.364	3215.2
	30.345	1569.7
		Toplam = 33555.6
		Kristalinite indeksi = (17585.1/33555.6) x 100
		= %52.4

Çizelge 5.20'de kompozitlerin XRD sonuçlarına göre, yukarıda açıklanan şekilde hesaplanmış olan kristalinite indeksi değerleri verilmiştir. Kristalinite indeksi en düşük olan numunenin katkısız PHBV numunesi olduğu tespit edilmiştir. Düşük oksijen geçirgenliği, yüksek Young modülü ve yüksek çekme gerilimiyle en iyi sonuçların görüldüğü 120US-kS-0.5COM numunesinde kristalinite indeksi en yüksek bulunmuştur.

Çizelge 5.20 XRD sonuçlarına göre kristalinite indeksi hesabı

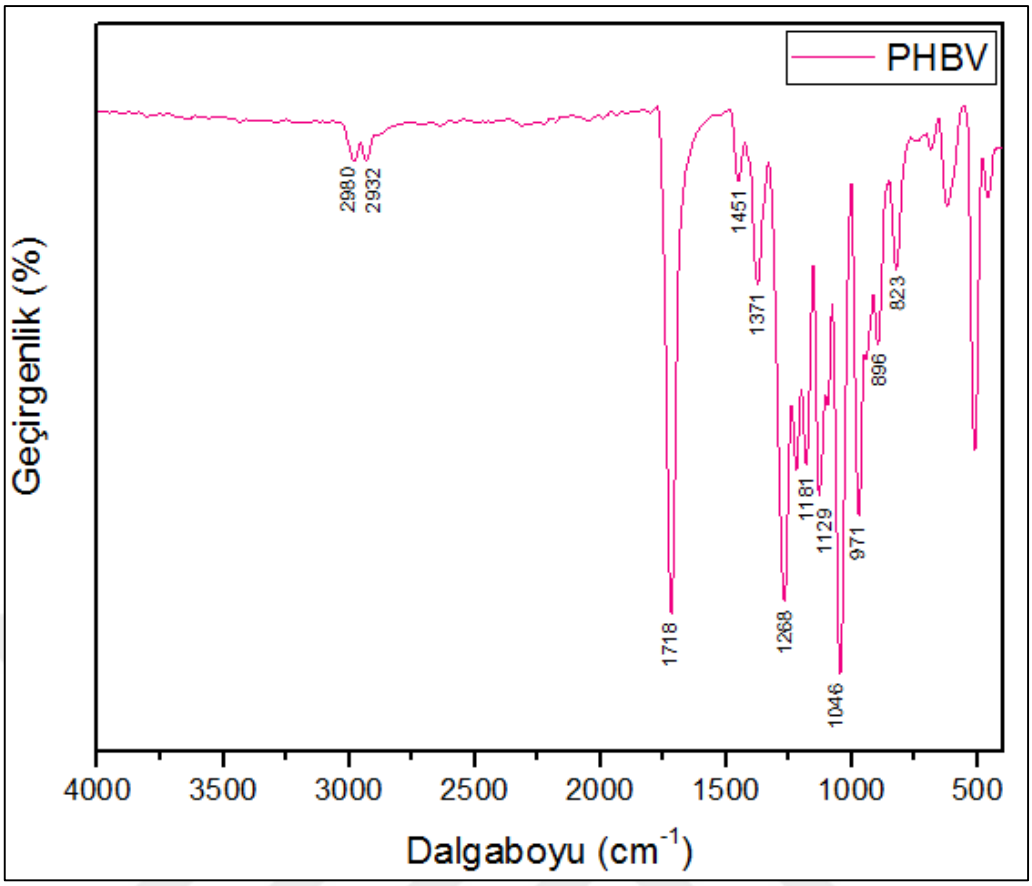
Numune	(020) pikinin şiddeti	PHBV toplam piklerin şiddeti	Kristalinite indeksi
PHBV	17585.1	33555.6	52.40
120US-kS-0.05COM	36508.7	58230.3	62.69
120US-kS-0.1COM	32024.8	53933.5	59.37
120US-kS-0.2COM	35664.6	57516.6	62.00
120US-k-0.5COM	27747.4	49448.4	56.11
120US-kS-0.5COM	29872.4	44646	66.90
120US-kS-1COM	33114	53958.4	61.36

5.4 FTIR Analizi Sonuçları

Hazırlanan nanokompozitlerin içerdiği fonksiyonal bağların belirlenmesi için yapılan FTIR analizinin sonuçları bu bölümde açıklanmıştır. Literatürde görülen PHBV'ye ait karakteristik pikler Çizelge 5.21'de verilirken deneylerde kullanılan PHBV'ye ait FTIR grafiği Şekil 5.65'de verilmiştir.

Çizelge 5.21 PHBV'ye ait FTIR pikleri

Dalgaboyu (cm^{-1})	**Bağ Türü**	**Referans**
800-975	C-O-C Simetrik Gerilmesi	[99]
970-980	C-C Gerilmesi	[99], [100], [101]
1009-1094	C-O Gerilmesi	[102], [103], [104]
1060-1150	C-O-C Anti Simetrik Gerilmesi	[104], [105]
1170-1188	C-O-C Gerilmesi (Amorf)	[104], [106]
1165-1282	C-O-C Gerilmesi (Kristalin)	[101], [104], [106], [107]
1300-1500	C-H ($-CH_3$) Düzlem Dışı Açı Bükülmesi	[99], [102]
1347-1453	CH_3 Asimetrik Deformasyonu	[102], [103], [107]
1720-1740	C=O Gerilmesi	[99], [100], [101], [102], [103], [104], [106], [107], [109]
2865-2885	CH_3 Simetrik Deformasyonu	[99]
2925-2945	CH_2 Antisimetrik Deformasyonu	[99]
2960-3015	CH_3 Asimetrik Deformasyonu	[99]
2925-3438	C-H Gerilmesi	[100], [102], [103], [107], [108]

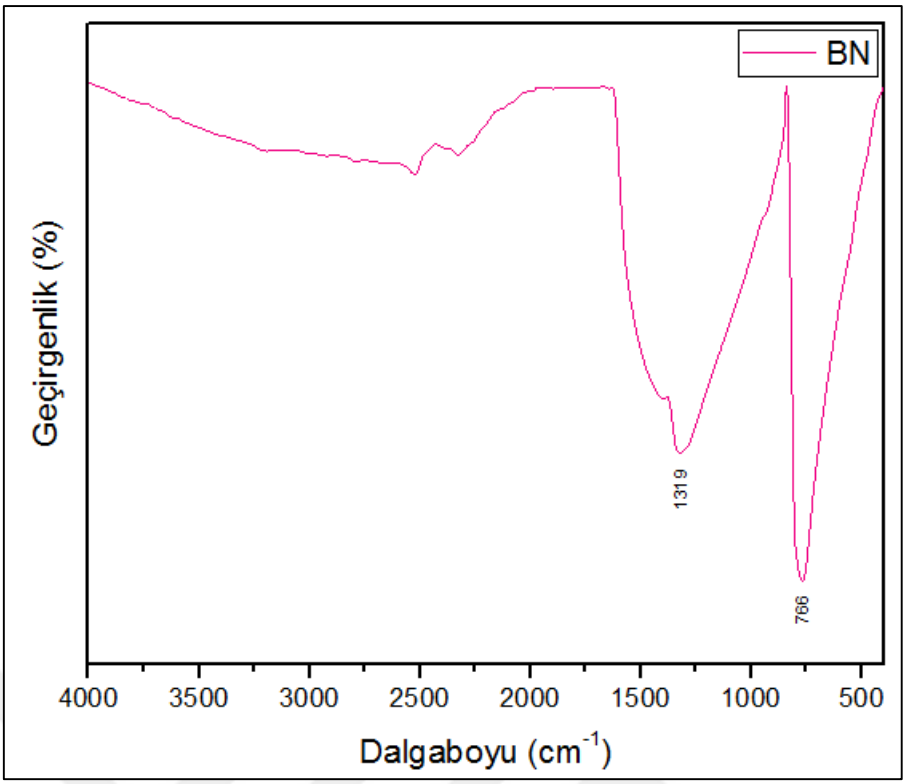


Şekil 5.65 PHBV film numunesine ait FTIR grafiği

Literatürde bor nitrüre ait olarak görülen karakteristik FTIR pikleri Çizelge 5.22'de verilmiştir. Deneylerde kullanılan Grade A 01 ticari isimli bor nitrürün işlemsiz haline ait FTIR grafiği Şekil 5.66'da görülmektedir.

Çizelge 5.22 Bor nitrüre ait FTIR pikleri

Dalgaboyu (cm^{-1})	**Bağ Türü**	**Referans**
1330-1390	B-N Gerilmesi	[92], [93], [94], [110]
760-820	B-N-B Gerilmesi	[92], [93], [94], [110]

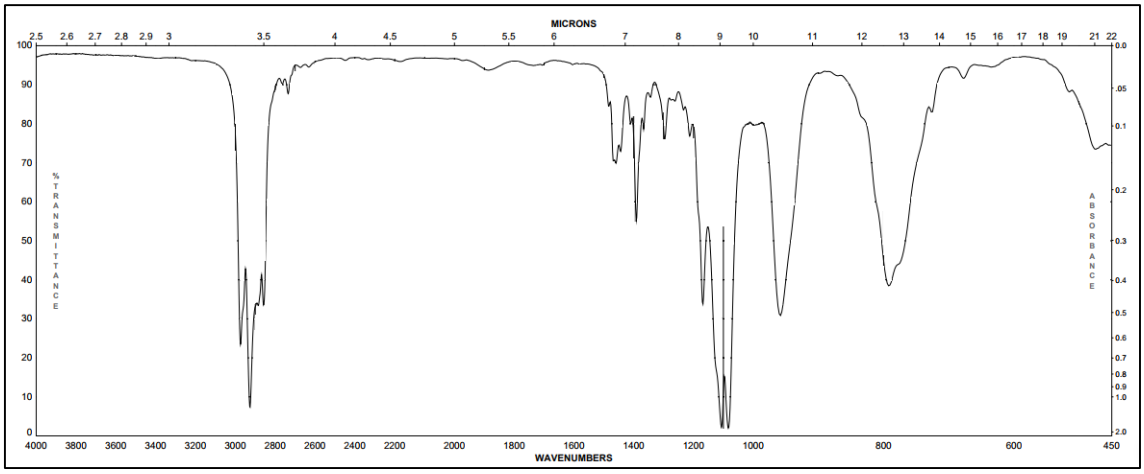


Şekil 5.66 Deneylerde kullanılan BN'e ait FTIR grafiği

Bor nitrürün yüzey muamelesinde kullanılan OTES silana ait literatürde yer alan FTIR pikleri Çizelge 5.23'de, Sigma Aldrich'ten alınan FTIR grafiği ise Şekil 5.67'de verilmiştir.

Çizelge 5.23 OTES silana ait FTIR pikleri

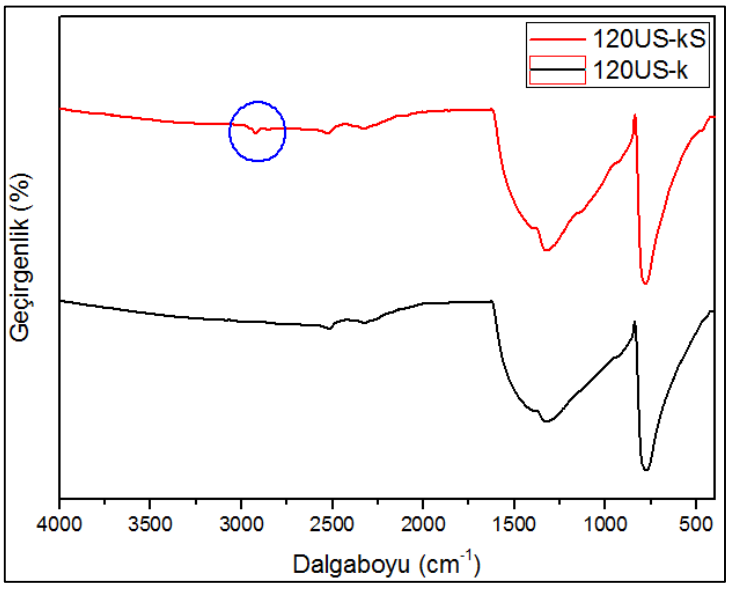
Dalgaboyu (cm^{-1})	**Bağ Türü**	**Referans**
1035-1115	Si-O-Si	[111], [112], [113]
1090-1050	Si-O-C	[112]
1126-1372	Si-C	[112]
1465	CH_2	[114]
2960	CH_3 Asimetrik Gerilmesi	[114]
2885	CH_3 Simetrik Gerilmesi	[114]
2920	CH_2 Asimetrik Gerilmesi	[111], [114]
2855	CH_2 Simetrik Gerilmesi	[114]
3420	OH Titreşimi	[113]



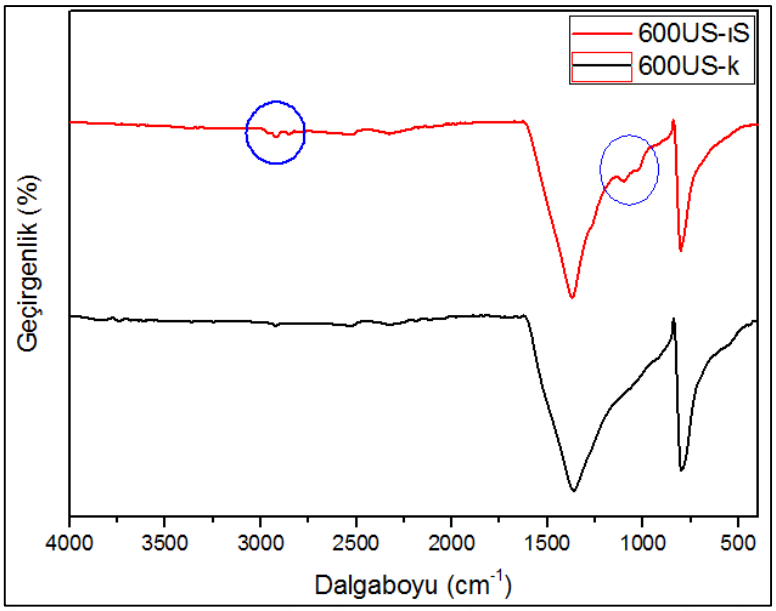
Şekil 5.67 OTES silana ait FTIR grafiği [84]

5.4.1 İşlem Görmüş Bor Nitrür Numunelerine Ait FTIR Analizi Sonuçları

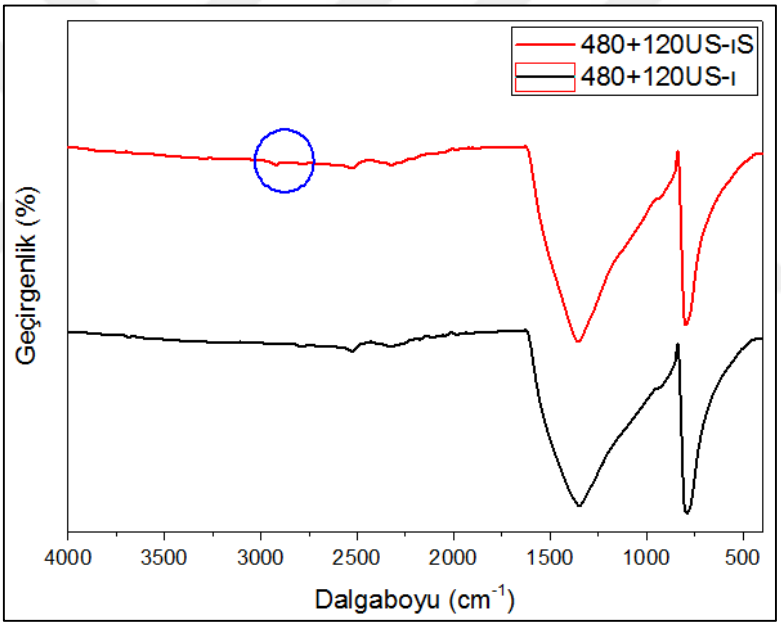
Şekil 5.68'de 120US-k kodlu silansız numuneden farklı olarak 120US-kS kodlu silanlı numunede silan piki belirgin olarak görülmektedir. Aynı şekilde 10 saat sonikasyon uygulanan numuneler de incelendiğinde Şekil 5.69'da da görüleceği üzere silan piki belirgin olarak görülmektedir. Si-O-C bağına ait pik 120US-kS numunesinde omuz oluşturmuş şekilde görülürken, 600US-ıS numunesinde 1095 cm^{-1} noktasında belirgin pik oluşturmuştur. Şekil 5.70'de görülen 480+120US-ıS numunesinde ise silan piki çok şiddetli olmamıştır.



Şekil 5.68 Aynı işlemlerden geçirilerek üretilmiş silanlı 120US-kS ve silansız 120US-k numunelerin FTIR karşılaştırması



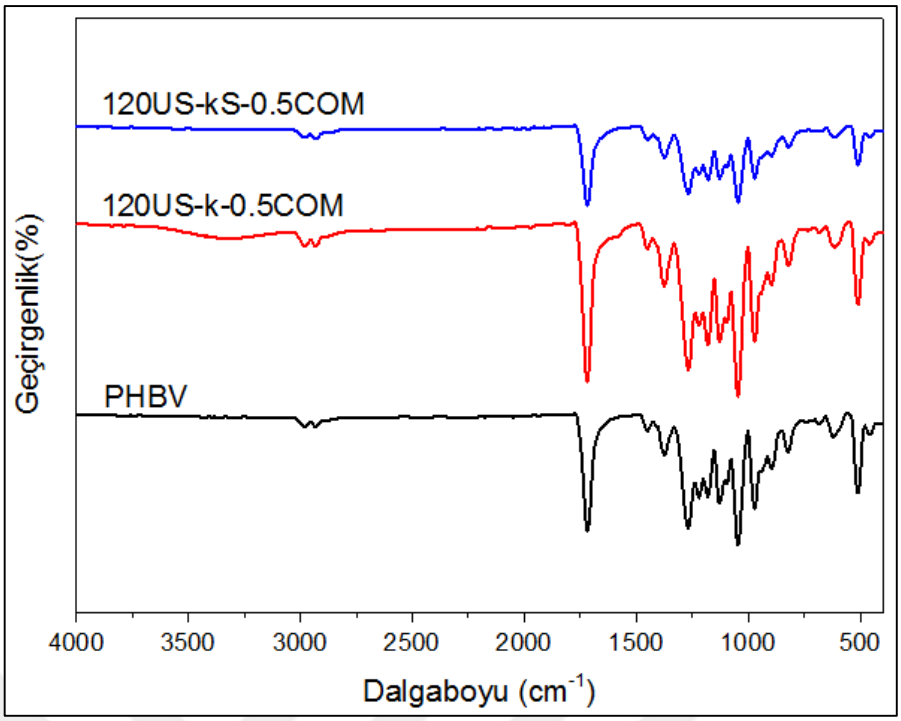
Şekil 5.69 Silanlı 600US-ıS ve silansız 600US-k numunelerin FTIR karşılaştırması



Şekil 5.70 Silanlı 480+120US-ıS ve silansız 480+120US-ı numunelerin FTIR karşılaştırması

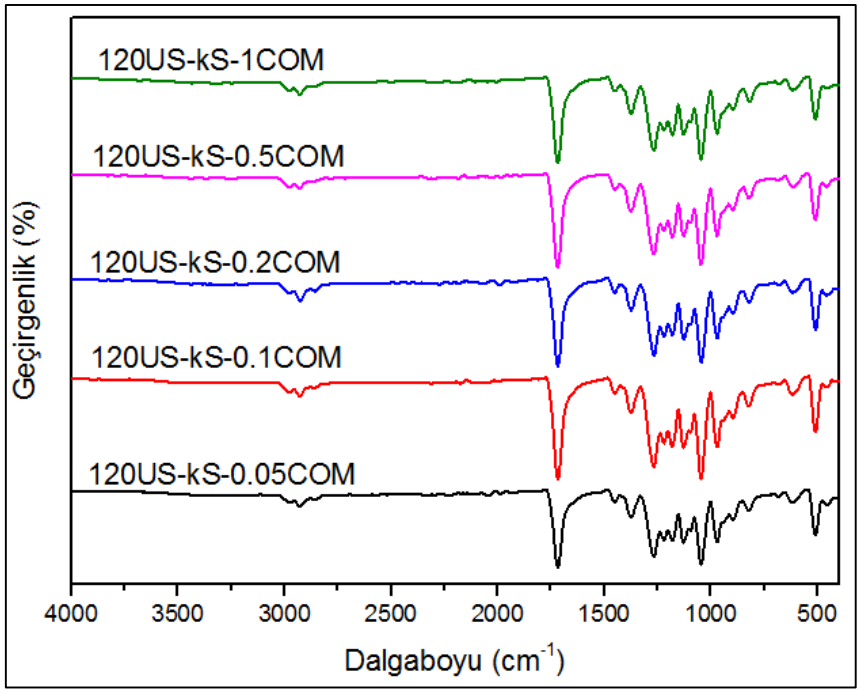
5.4.2 Kompozit Numunelere Ait FTIR Analizi Sonuçları

OTES'e ait FTIR pikleri PHBV'nin pikleriyle çakıştığı için Şekil 5.71'de görüldüğü üzere silanlı ve silansız numunelerde yalnızca tüm pik şiddetlerinde farklılık görülmektedir. PHBV'ye BN eklenmesiyle pik şiddetleri artarken, silanlı BN eklendiğinde pik şiddetleri azalmıştır.



Şekil 5.71 Silanlı 120US-kS ve silansız 120US-k BN numunelerinin eklenmesiyle hazırlanan PHBV nanokompozitlerine ait FTIR grafikleri

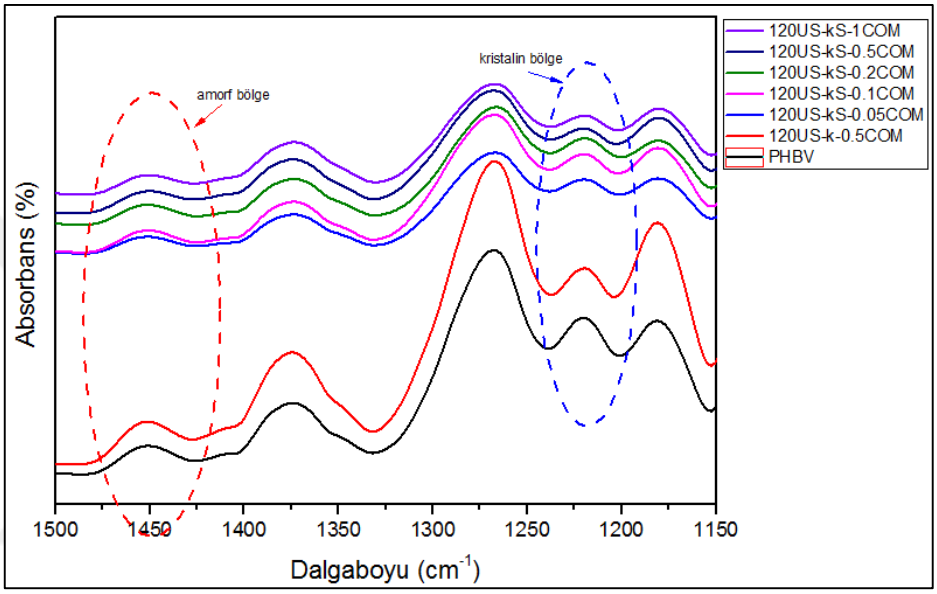
Şekil 5.72'de 120US-kS numunesiyle hazılarlanan farklı yüzdelerde BN içeren kompozitlerin FTIR grafikleri verilmiştir. Farklı miktarda BN içermesi kompozitlere ait FTIR grafiğinde belirgin bir değişikliğe sebep olmamıştır. Pik şiddetlerinde değişiklik görülmesine rağmen, pik yerlerinde farklılık gözlenmemiştir.



Şekil 5.72 120US-kS numunesi kullanılarak hazırlanan silanlı numunelerin FTIR grafikleri

FTIR, polimer kristalliğini ve kristalizasyonunu niceliksel olarak incelemek için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [109]. PHBV'nin FTIR analizinde görülen C-O bağına ait pikleri 1230 cm^{-1} ve 1455 cm^{-1} sırasıyla, kristalin ve amorf bölgeyi gösterir (Şekil 5.73). Kristalin bölgedeki pikin alanını amorf bölgedeki pikin alanına bölerek kristalinite hesabı yapılmaktadır. Kristalinite indeksleri aşağıdaki Denklem 5.2 [101] kullanılarak hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 5.24'de verilmiştir.

$$I_{C-O} = A_{1230}/A_{1455} \quad (5.2)$$



Şekil 5.73 120US-k numunesi kullanılarak üretilen silanlı ve silansız hazırlanan numunelerin PHBV ile karşılaştırıldığı FTIR grafiklerinde kristalin ve amorf bölgenin görünümü

Çizelge 5.24 FTIR piklerine göre kristalinite indeksleri

Numune	A(1230)	A(1455)	Kristalinite indeksi
PHBV	0.6767	1.6200	41.77
120US-kS-0.05COM	0.2478	0.4482	55.30
120US-kS-0.1COM	0.2566	0.4388	58.49
120US-kS-0.2COM	0.2334	0.3974	58.73
120US-k-0.5COM	0.4150	0.7858	52.81
120US-kS-0.5COM	0.2866	0.4602	62.28
120US-kS-1COM	0.2374	0.4382	54.17

Kristalinite indeksleri incelendiğinde BN katkısının saf PHBV'ye göre kristaliniteyi artırdığı görülmüştür. 120US-k-0.5COM ve 120US-kS-0.5COM numuneleri karşılaştırıldığında; silansız kompozitin kristalinite indeksi 52.81 iken, aynı numunenin silanlı BN ile hazırlanan kompozitinde kristalinite indeksi 62.28'e yükselmiştir. Bu sonuç XRD'de hesapalanan kristalinite indeksi değerleri ile uyumludur. Silanlı kompozitler arasında ise en yüksek kristalinite, oksijen geçirgenlik analizinde en yüksek bariyer özzellik gösteren ve mekanik analizde en yüksek çekme gerilimi ve young modülü değerine sahip olan 120US-kS-0.5COM numunesinde elde edilmiştir.

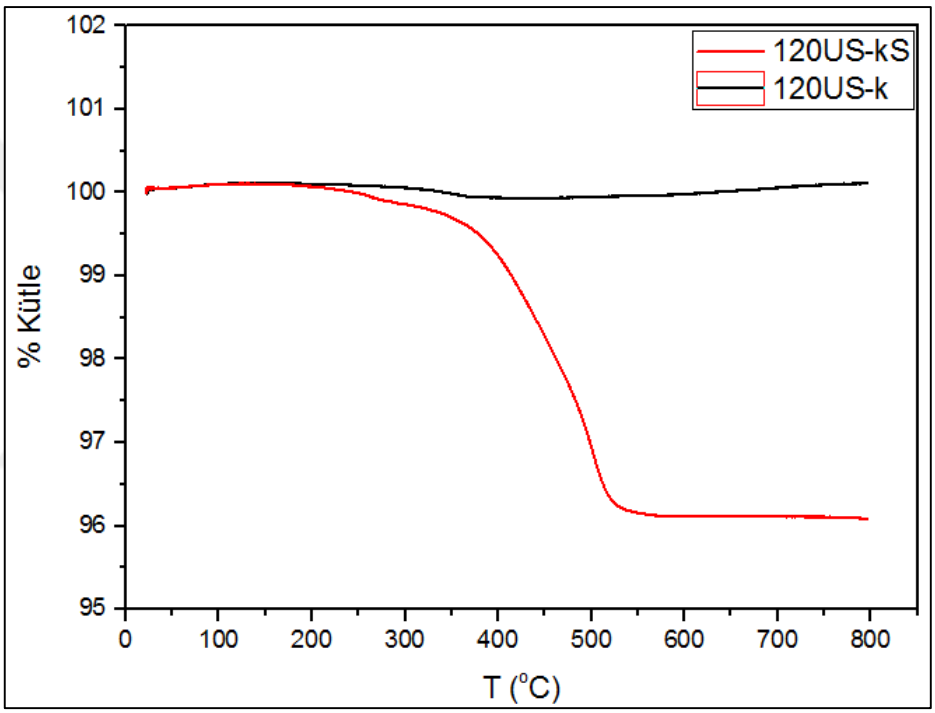
Çizelge 5.25'de silansız 120US-k ve silanlı 120US-kS numuneleri kullanılarak hazırlanan numunelerin FTIR analizi sonucunda tespit edilen pikleri verilmiştir.

Çizelge 5.25 Nanokompozitlere ait FTIR pikleri

Literatür	PHBV	BN	Silan	120US-kS-0.05COM	120US-kS-0.1COM	120US-kS-0.2COM	120US-k-0.5COM	120US-kS-0.5COM	120US-kS-1COM
760-820	-	762	-	740.76	732.42	755.12	744.73	762.51	750.68
800-975	823, 896	-	-	823.05, 896.30	822.43, 894.93	822.43, 894.93	821.96, 895.39	819.97, 897.4	817.8, 896.72
970-980	971	-	-	969.35	969.9	969.9	970.85	969.9	968.57
1009-1094	1046	-	-	1046.30, 1096.78	1047.6, 1094.93	1044.87, 1099.86	1046.38, 1096.72	1047.6, 1097.4	1047.75, 1095.73
1060-1150	1129	-	-	1128.79	1127.49	1127.49	1127.93	1129.95	1129.03
1170-1188	1181	-	-	1179.27	1180.02	1180.02	1180.63	1180.02	1181.73
1165-1282	1268	-	-	1220.51, 1265.66	1222.43, 1267.57	1219.97, 1267.57	1218.91, 1266.89	1217.51, 1264.84	1222.64, 1265.64
1330-1390	-	1321	-	1374.21	1374.82	1372.36	1372.29	1374.82	1373.4
1347-1453	1374, 1451	-	-	1451.16	1450.06	1452.53	1451.21	1450.06	1450.22
1720-1740	1718	-	-	1717.46	1717.37	1717.37	1719.71	1719.83	1718.45
2925-3438	2932, 2980	-	2926, 2973	2927.06, 2978.13	2928.08, 2978.13	2926.63, 2977.51	2930.46, 2978.36	2931.28, 2979.16	2929.11, 2979.16
2850-2885	-	-	2856	2855.24	2856.26	2855.85	-	2862.53	2861.39

5.5 TGA Analizi Sonuçları

120US-k ve 120US-kS işlem görmüş bor nitrür numunelerine ait TGA grafiği Şekil 5.74'de verilmiştir. Silansız BN'de 800°C'ye kadar herhangi bir değişiklik görülmezken silanlı BN'de ise 200°C'den itibaren bir kütle kaybı görülmüştür. 564.74°C'ye kadar süren bu kütle kaybı yüzey modifikasyonunda kullanılan silanın BN'den ayrışması nedeniyle oluşmuştur. Analiz için 9.259mg numune kullanılmış sonuç olarak 8.8934mg numune kalmıştır. Silanın neden olduğu bu kütledeki değişim miktarı %3.9486 (0.3656mg) olarak bulunmuştur.



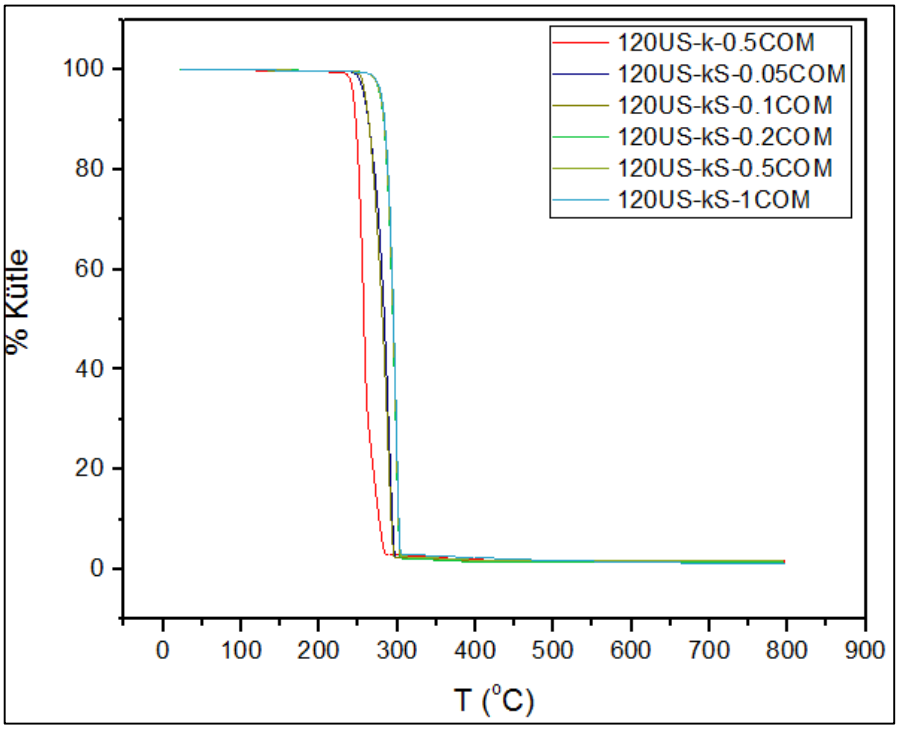
Şekil 5.74 Silanlı ve silansız BN numunelerine ait TGA grafiği

Çizelge 5.26'da nanokompozitlere ait TGA sonuçları yer almaktadır. Bu sonuçlara göre kompozitlerdeki artan BN yüzdesi ile T_i, $T_{\%10}$, $T_{\%50}$ ve T_{max} değerlerinde artış görülmektedir. Burada T_i bozunmanın başladığı sıcaklığı, $T_{\%10}$ kütlenin %10'unun kaybedildiği sıcaklığı, $T_{\%50}$ kütlenin %50'sinin kaybedildiği sıcaklığı ve T_{max} maksimum bozunma sıcaklığını ifade etmektedir. Termal stabilite değerlerinin değişimini gözlemek amacıyla yapılan bu termogravimetrik analiz sonucunda termal kararlılığın BN sayesinde arttığı söylenebilir. 120US-kS-1COM numunesinde en yüksek T_i, $T_{\%10}$, $T_{\%50}$ ve T_{max} değerleri elde edilmiştir. Bu numune için katkısız polimer ile karşılaştırıldığında sırasıyla 57°C, 53°C, 38°C ve 14°C artış görülmüştür.

Çizelge 5.26 Nanokompozitlere ait TGA sonuçları

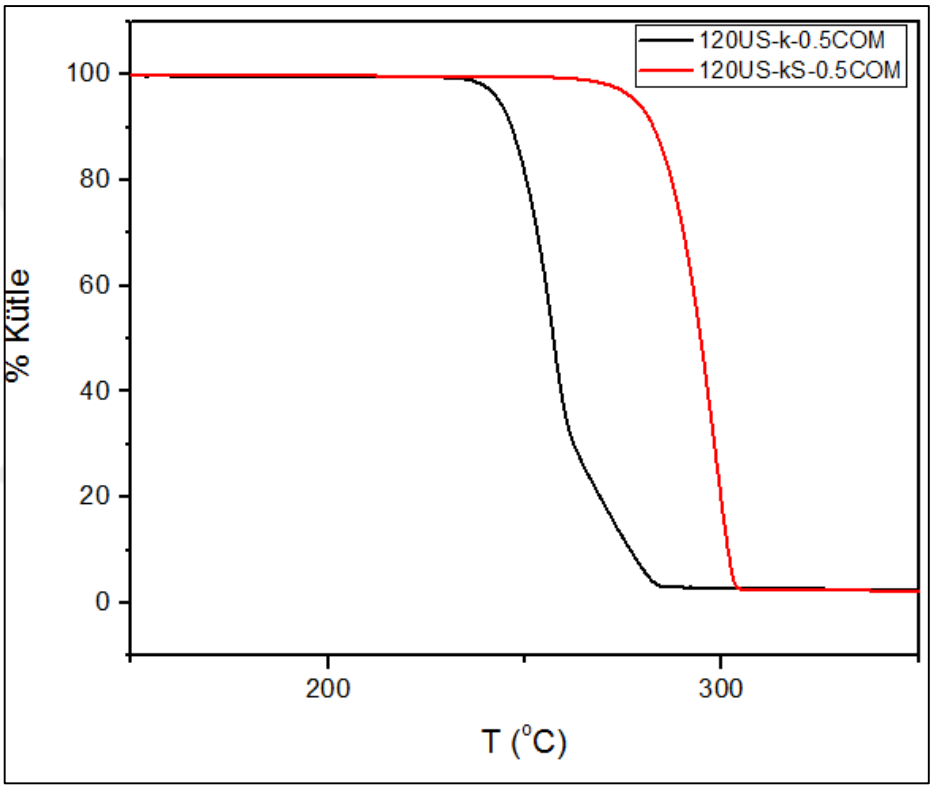
Numuneler	T_i (°C)	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	T_{max} (°C)	Katı Kalıntı (%)
PHBV	200.95	230.07	257.04	291.78	1.1623
120US-kS-0.05COM	240.59	262.70	283.34	299.71	1.4675
120US-kS-0.1COM	243.11	263.01	281.01	298.19	1.4849
120US-kS-0.2COM	254.23	282.33	294.32	304.26	1.5168
120US-k-0.5COM	230.48	246.60	257.21	286.06	1.6011
120US-kS-0.5COM	255.75	282.68	294.63	304.76	1.8782
120US-kS-1COM	258.27	283.41	295.20	305.77	1.0359

BN katkısı ile nanokompozitlerin bozunma sıcaklıkları artmış ve daha yüksek sıcaklıklara dayanımlı malzeme elde edilmiştir. İlk termal bozunma sıcaklığı PHBV'de 200.95°C iken BN yüzdesinin 0.05'ten 1'e artmasıyla birlikte 241°C, 243°C, 254°C, 255°C ve 258°C'ye kadar yükselmiştir. Bozunmaya karşı maksimum dayanım gösterdikleri sıcaklıklar (Tmax) da yine aynı sıralamayla görülmüştür. Silanlı ve silansız tüm numunelere ait TGA grafiği Şekil 5.75'de verilmiştir.



Şekil 5.75 Nanokompozitlere ait TGA grafiği

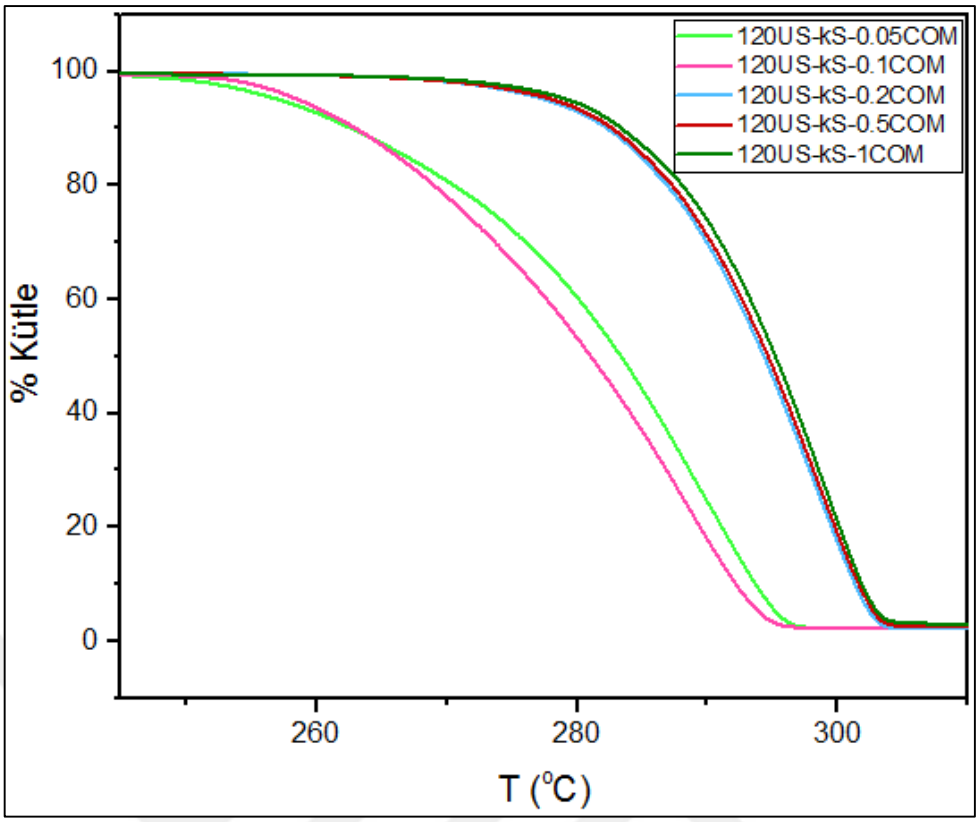
120US-k-0.5COM ve 120US-kS-0.5COM numuneleri karşılaştırıldığında; başlangıç sıcaklığı silansız numunede 230.48°C iken silanlı numunede 255.75°C olarak gözlenmiştir. Böylelikle silanlı numune en önemli sıcaklık olan başlangç bozunma sıcaklığını silansız numuneye göre 25°C arttırmıştır. Benzer eğilim diğer bozunma sıcaklıklarında gözlenmiş olup silanlamanın $T_{\%10}$, $T_{\%50}$ ve T_{max} sıcaklıklarını sırasıyla; 36°C, 37°C ve 18°C artırdığı görülmektedir. Katı kalıntı miktarı genel olarak artan BN yüzdesiyle doğru orantılı olarak artmıştır. Şekil 5.76'da silanlı ve silansız %0.5'lik kompozitlere ait TGA termogramı verilerek silanlamanın termal özellikler üzerinde etkisi incelenmiştir.



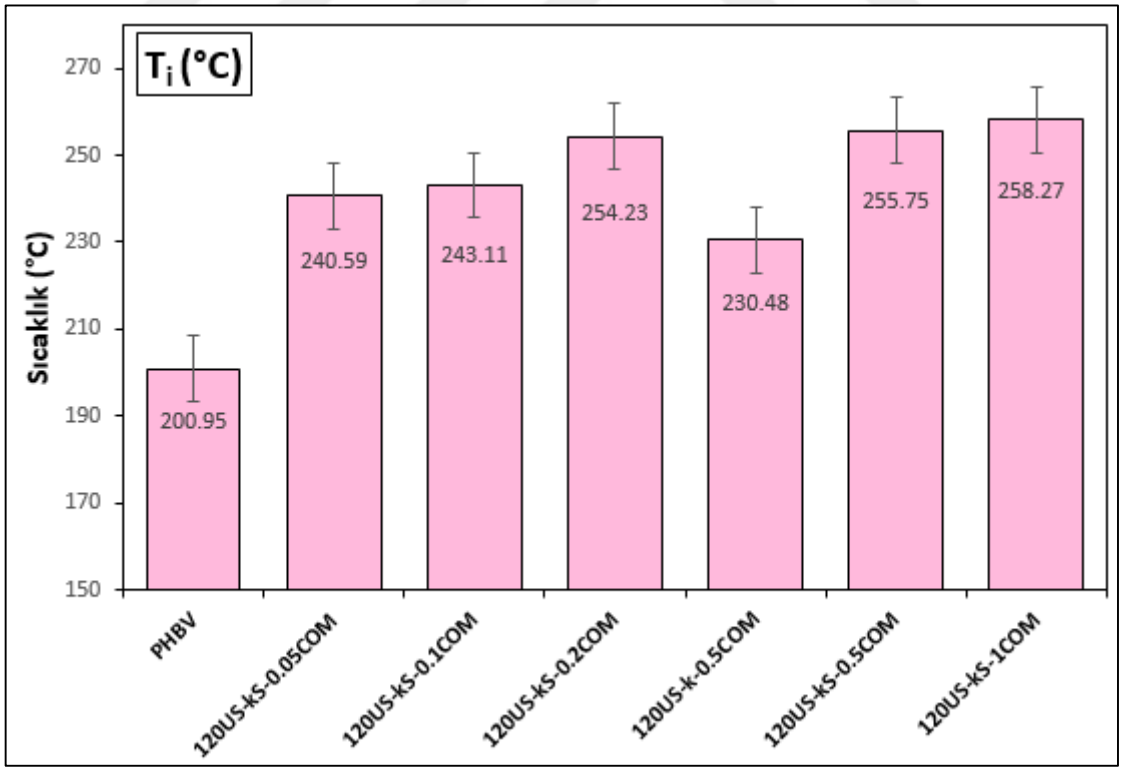
Şekil 5.76 Silanlı ve silansız %0.5'lik kompozitlere ait TGA grafiği

BN içeriğinin artmasıyla termal dayanımın arttığı Şekil 5.77'de görülmektedir. Termal bozunma ilk olarak 240°C'de %0.05 BN içeren kompozitte başlamış ve sırasıyla %0.1, %0.2, %0.5 ve %1 BN içeren kompozitler bozunmaya başlamıştır. Bozunmaya karşı maksimum dayanım gösterdikleri sıcaklıklar da yine aynı sıralamayla görülmüştür.

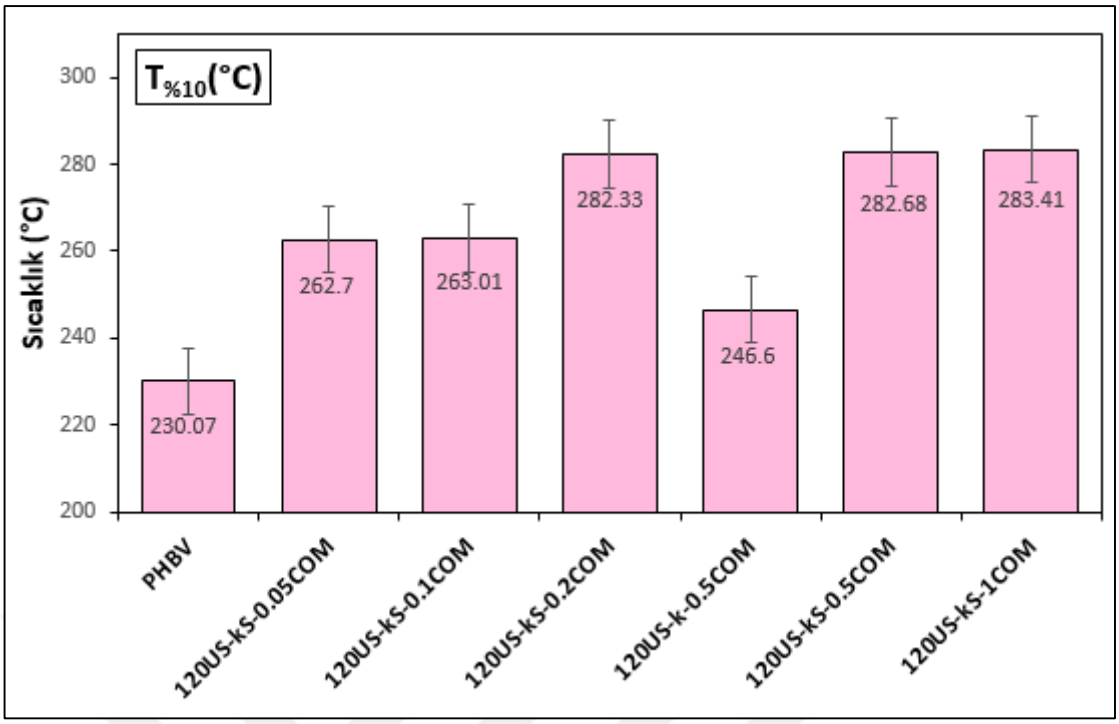
TGA analizi yapılmış olan numunelerin T_i, $T_{\%10}$, $T_{\%50}$ ve T_{max} sıcaklıklarına göre kıyaslandığı grafikler sırasıyla Şekil 5.78 ve Şekil 5.81 arasında verilmiştir.



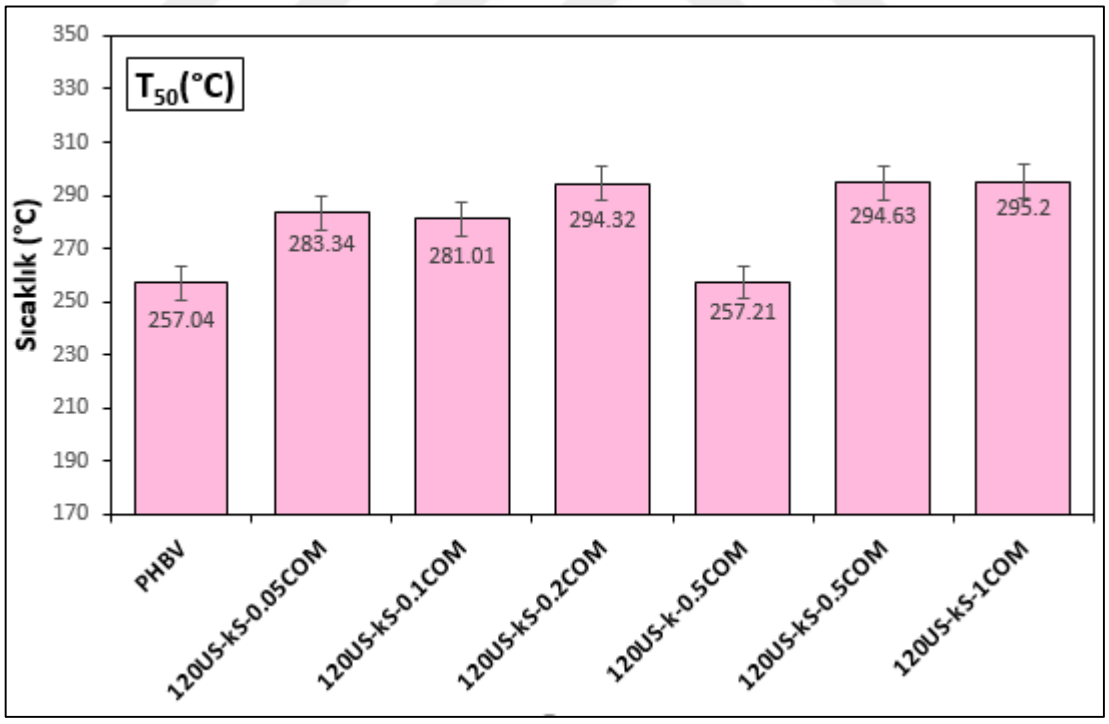
Şekil 5.77 Silanlı kompozitlerin TGA grafiği karşılaştırılması



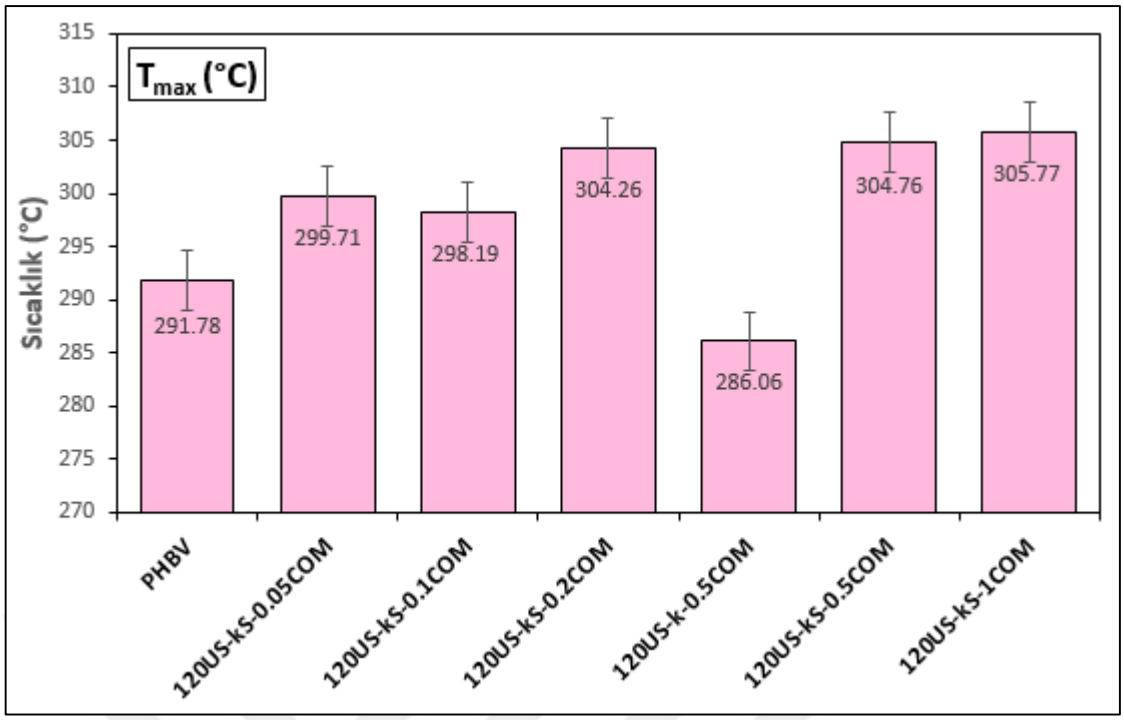
Şekil 5.78 Nanokompozitlerin T_i değerleri



Şekil 5.79 Nanokompozitlerin T_{10} değerleri



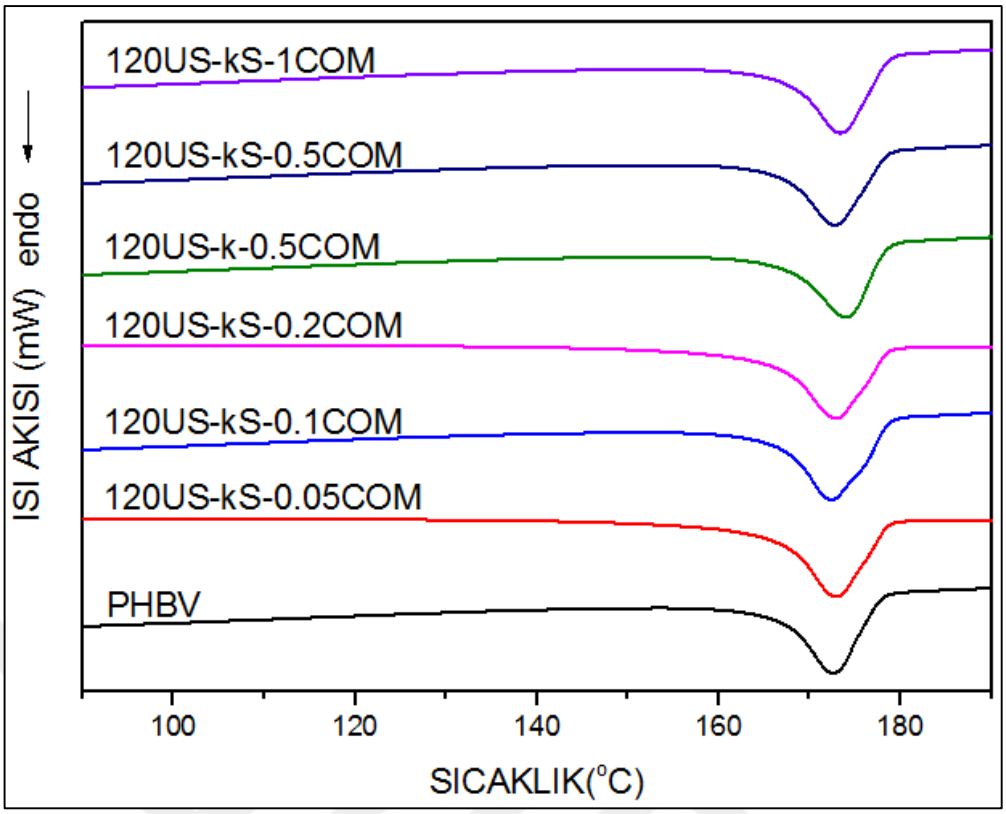
Şekil 5.80 Nanokompozitlerin T_{50} değerleri



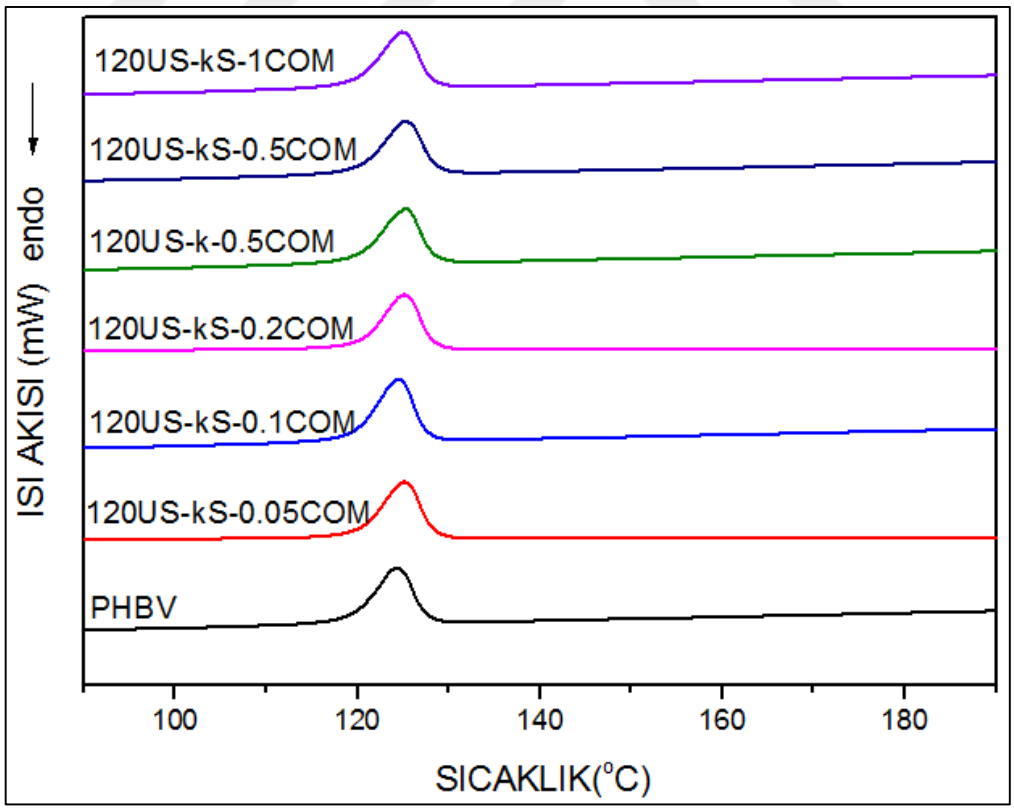
Şekil 5.81 Nanokompozitlerin T_{max} değerleri

5.6 DSC Analizi Sonuçları

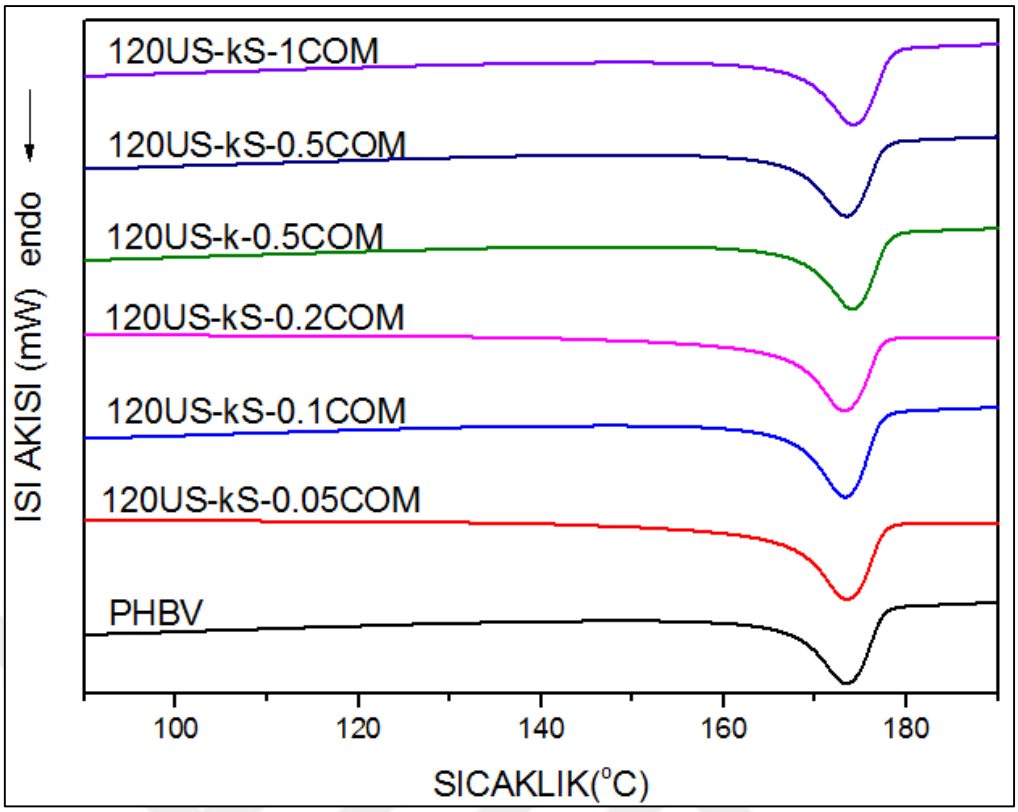
PHBV'nin ısıl karakterine BN'nin etkisini incelemek amacıyla DSC analizi yapılmıştır. Analiz 3 adımda gerçekleştirilmiştir. Bu adımlar ısıtma-soğutma-ısıtma şeklindedir. Birinci ısıtma adımında numuneler 0°C'den 200°C'ye ısıtılmış ve analiz sonuçları Şekil 5.82'de verilmiştir. İkinci adımda numuneler 200°C'den 0°C'ye soğutulmuş ve sonuçlar Şekil 5.83'de verilmiştir. Son adımda ise numuneler ikinci kez 0°C'den 200°C'ye ısıtılmış ve sonuçlar Şekil 5.84'de verilmiştir.



Şekil 5.82 Nanokompozitlere ait 1. ısıtma eğrileri



Şekil 5.83 Nanokompozitlere ait 1. soğutma eğrileri



Şekil 5.84 Nanokompozitlere ait 2.ısıtma eğrileri

Hazırlanan nanokompozitlerin DSC sonuçları Çizelge 5.27'de verilmiştir.

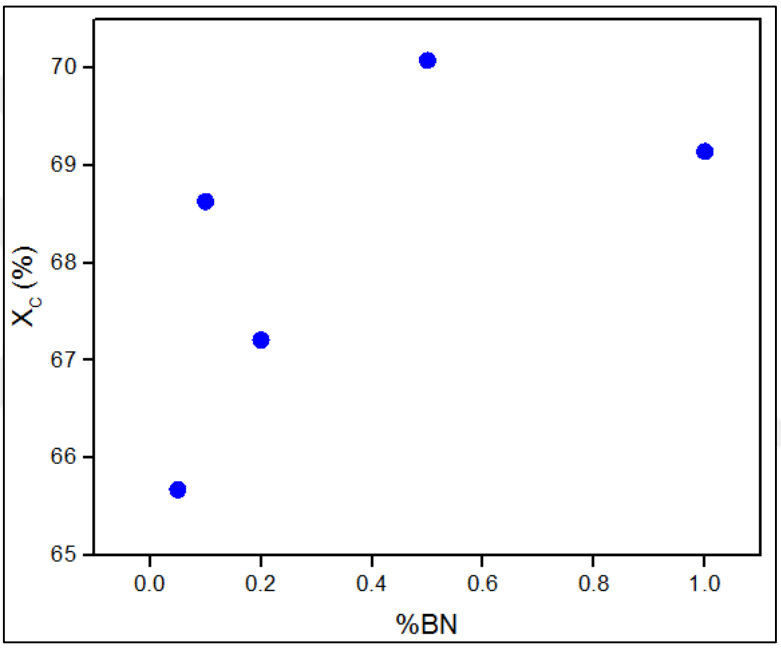
Çizelge 5.27 Nanokompozitlere ait DSC sonuçları

Numune	1. ISITMA			SOĞUTMA		2. ISITMA		
	T_{m1} (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)	T_{c1} (°C)	ΔH_{c1} (J/g)	T_{m2} (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PHBV	172.6	85.42	58.50	124.3	87.93	173.48	97.16	66.54
120US-kS-0.05COM	172.86	85.33	58.47	125.11	85.15	173.51	95.84	65.67
120US-kS-0.1COM	172.44	88.08	60.38	124.4	87.04	173.3	100.1	68.63
120US-kS-0.2COM	172.94	85.45	58.64	125.19	87.13	173.2	97.94	67.21
120US-k-0.5COM	174.1	86.01	59.20	125.3	86.52	174.1	101.5	69.87
120US-kS-0.5COM	172.88	88.66	61.03	125.2	87.16	173.4	101.8	70.07
120US-kS-1COM	173.43	88.02	60.89	124.9	84.78	174.3	99.94	69.14

Nanokompozitlerin DSC sonuçlarına göre kristalinitesi (X_c) Denklem 5.3 ile hesaplanmıştır.

$$X_c(\%) = \left[\frac{\Delta H_f}{W_{PHBV}.\Delta H_f^{ref}}\right].100 \quad (5.3)$$

Burada ΔH_f numunenin füzyon entalpisini, W_{PHBV} numunedeki PHBV'nin ağırlık fraksiyonunu, ΔH_f^{ref} ise %100 kristalinite durumundaki PHBV'nin füzyon entalpisini (146 $J.g^{-1}$) ifade etmektedir. Silanlı kompozitlerin %BN değerlerine göre kristalinite değerleri Şekil 5.85'te görülmektedir.



Şekil 5.85 Silanlı kompozitlerin DSC'ye göre hesaplanan kristalinite değerleri

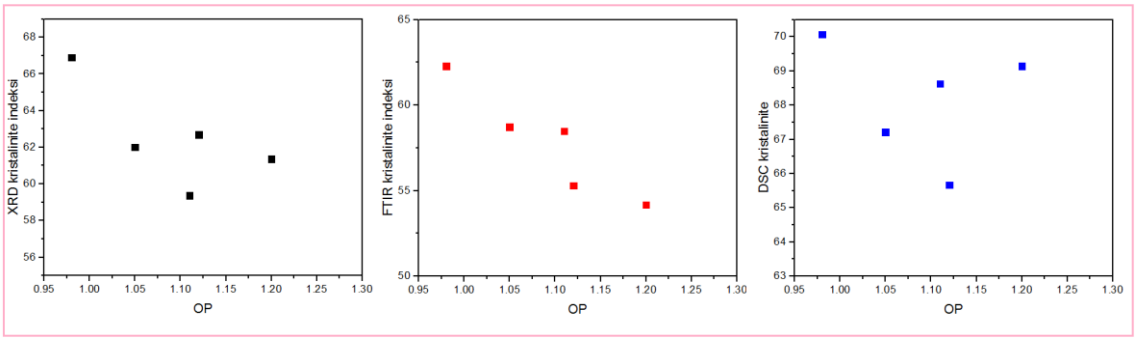
Bu çalışmada hazırlanan nanokompozitler için yapılan DSC analizleri sonucunda elde edilen en yüksek kristalinite 120US-kS-0.5COM numunesine ait bulunmuştur. Kristalinitenin artışı malzemeyi mekanik olarak dayanıklı hale getirirken, kristalin bölgelerin artması gaz geçirgenliğini azaltmaktadır. DSC analizi sonucunda da görüldüğü üzere 120US-kS-0.5COM numunesi en yüksek kristaliniteye sahip olarak, oksijen geçirgenliği analizinde en iyi bariyer özelliğini gösterirken, mekanik analizde en yüksek Young modülü ve en yüksek çekme gerilimi özelliği göstermiştir. DSC sonucunda bulunan kristalinite değerleri XRD ve FTIR analizlerinde hesaplanan kristalinite değerlerini doğrulamaktadır. Çizelge 5.28'de görüleceği üzere XRD ve FTIR sonuçlarından

hesaplanan kristalinite indeksleri ve DSC'den hesaplanan kristalinte değerleri en yüksek 120US-kS-0.5COM numunesine aittir.

Çizelge 5.28 Hazırlanan nanokompozitlerin XRD ve FTIR sonuçlarından hesaplanan kristalinite indeksleri ve DSC'den hesaplanan kristalinite değerleri (%)

Numune	XRD	FTIR	DSC
PHBV	52.40	41.77	66.54
120US-kS-0.05COM	62.69	55.30	65.67
120US-kS-0.1COM	59.37	58.49	68.63
120US-kS-0.2COM	62.00	58.73	67.21
120US-k-0.5COM	56.11	52.81	69.87
120US-kS-0.5COM	**66.90**	**62.28**	**70.07**
120US-kS-1COM	61.36	54.17	69.14

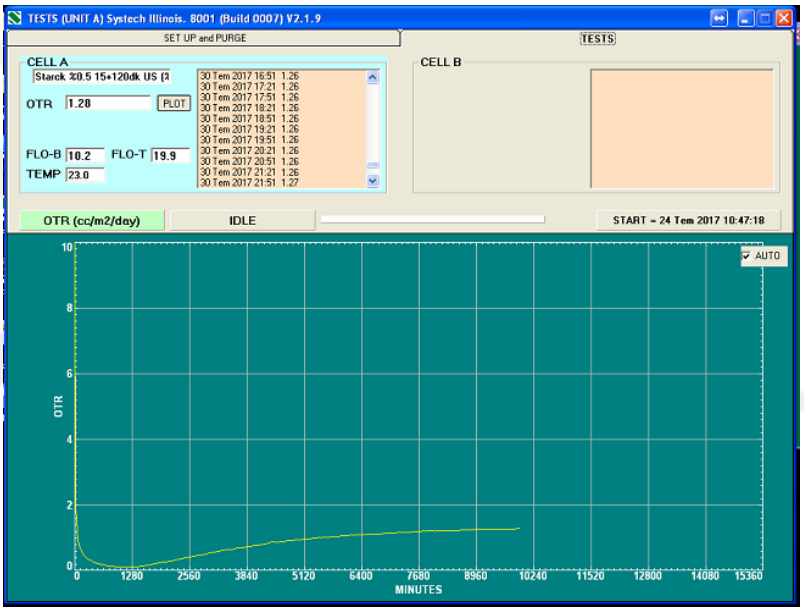
Çizelge 5.28'de verilmiş olan kristalinite değerlerinin OP ile değişiminin incelendiği Şekil 5.86'da en düşük OP değerine sahip numunenin en yüksek kristaliniteye sahip olan numune olduğu görülmüştür. Bu durum hem XRD, hem FTIR hem de DSC sonuçlarında kristalinitenin yükselmesinin oksijen geçirgenliğini azaltığını göstermektedir.



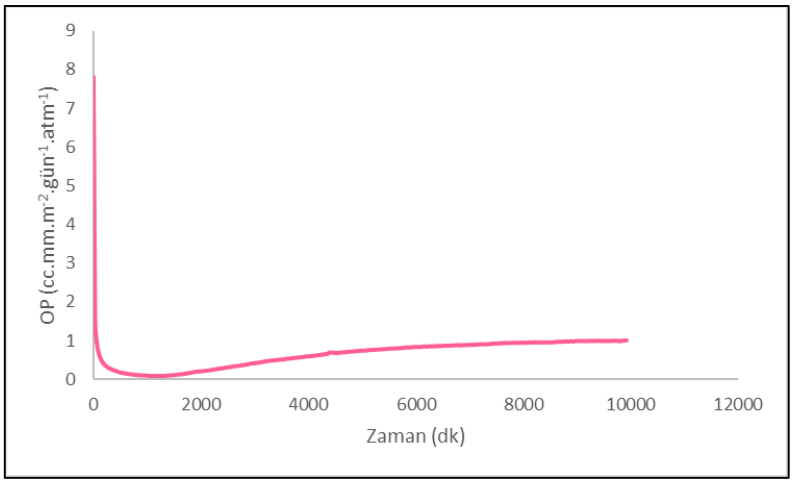
Şekil 5.86 Hazırlanan nanokompozitlerin XRD ve FTIR sonuçlarından hesaplanan kristalinite indeksleri ve DSC'den hesaplanan kristalinite değerlerinin oksijen geçirgenliği ile değişimi

5.7 Oksijen Geçirgenlik Analizi Sonuçları

Hazırlanan nanokompozitlerin oksijen geçirgenlik sonuçları cihazdan oksijen transfer hızı, OTR ($cc.m^{-2}.gün^{-1}$) birimi olarak alınmıştır. Film kalınlığı hesaba katılarak oksijen geçirgenliği, OP ($cc.mm.m^{-2}.gün^{-1}.atm^{-1}$) hesaplanmıştır. 120US-kS-0.5COM numunesinin cihazdan alınan OTR-zaman grafiği ise Şekil 5.87'de verilirken, aynı numunenin (4.1) numaralı denklem ($OP = (OTR \times L)/\Delta P$) ile hesaplanarak çizilen OP-zaman grafiği Şekil 5.88'de verilmiştir. Burada L değeri mm olarak film kalınlığını ifade etmektedir. Analiz boyunca basınç sabit 1 atm değerinde tutulduğu için basınç farkını gösteren ΔP=1 olarak alınmıştır.



Şekil 5.87 120US-kS-0.5COM numunesinin oksijen geçirgenlik cihazından alınan OTR-zaman grafiği



Şekil 5.88 120US-kS-0.5COM numunesine ait OP-zaman grafiği

Bu çalışmada hazırlanan nanokompozitlerin oksijen geçirgenlik sonuçları Çizelge 5.29'da verilmiştir.

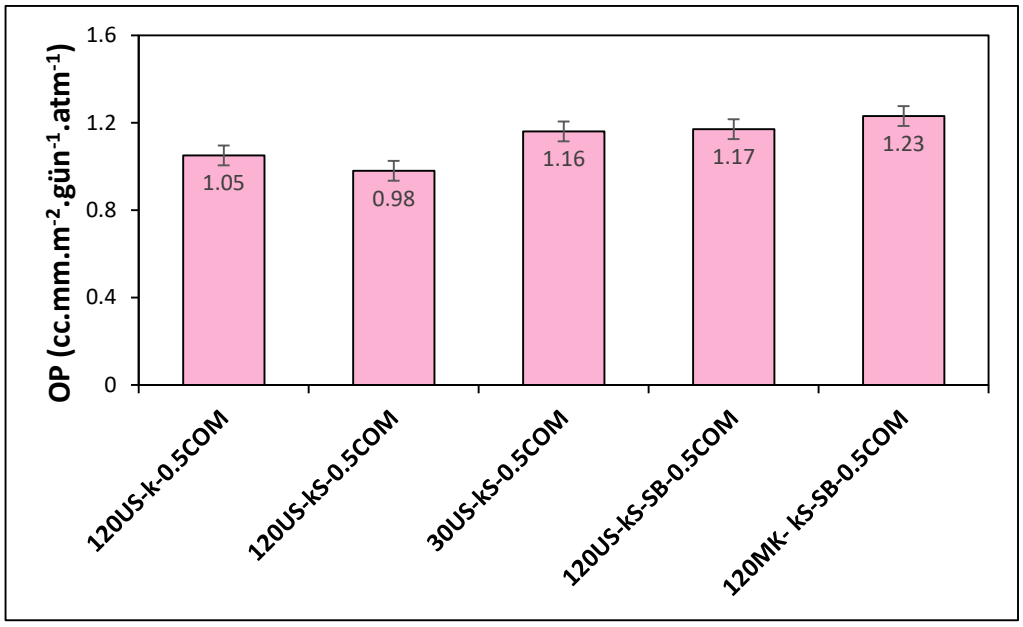
Çizelge 5.29 Nanokompozitlerin oksijen geçirgenlik sonuç tablosu

Numune	**Kalınlık (mm)**	**OTR** $\left(\frac{\mathbf{cc}}{\mathbf{m^2.gün}}\right)$	**OP** $\left(\frac{\mathbf{cc.mm}}{\mathbf{m^2.gün.atm}}\right)$	**% OP Düşüş**
PHBV	0.79	1.7	1.34	-
120US-kS-0.05COM	0.77	1.45	1.12	**17.03**
120US-kS-0.1COM	0.68	1.65	1.11	**17.77**
120US-kS-0.2COM	0.765	1.38	1.05	**22.22**
120US-k-0.5COM	0.73	1.44	1.05	**22.22**
120US-kS-0.5COM	0.78	1.26	0.98	**27.40**
120US-kS-1COM	0.78	1.56	1.20	**11.11**
30US-kS-0.5COM	0.75	1.55	1.16	**14.07**
120US-kS-B-0.5COM	0.77	1.53	1.17	**13.33**
120MK-kS-B-0.5COM	0.75	1.64	1.23	**8.88**
120US-ıS-0.05COM	0.75	1.46	1.09	**18.65**
15US-k2-0.05COM	0.75	1.52	1.14	**15.55**
600US-k-0.05COM	0.75	1.53	1.14	**15.55**
600US-ıS-0.05COM	0.74	1.44	1.06	**21.48**
480+120US-ı-0.05COM	0.72	1.49	1.07	**20.74**
480+120US-ıS-0.05COM	0.74	1.54	1.14	**15.55**

5.7.1 15US-k Numunesine Uygulanan İşlemler Sonrası Hazırlanan Kompozitlerin Oksijen Geçirgenlik Analizi Sonuçları

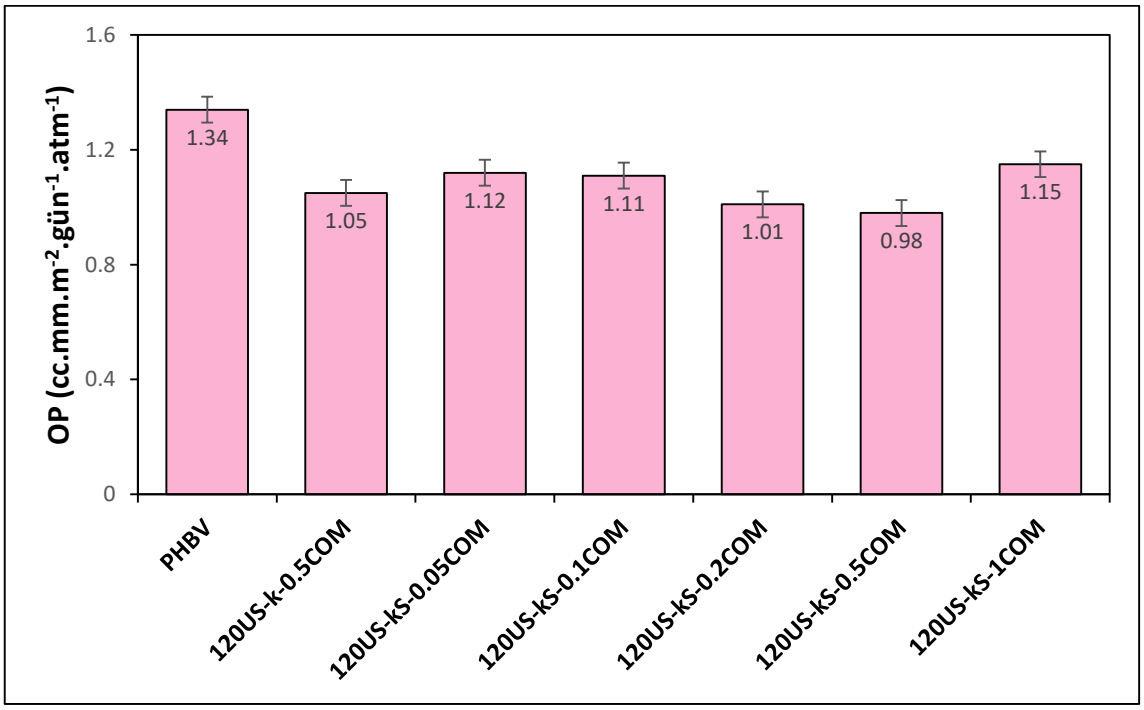
BN üzerine değişik yüzey geliştirme işlemleri uygulanarak hazırlanan numunelerden %0.5'lik kompozitler üretilmiştir. Bu kompozitlerin oksijen geçirgenlik hızları ölçülerek oksijen bariyeri sağlayabilen en iyi yöntem belirlenmeye çalışılmıştır.

%0.5'lik olarak hazırlanan kompozitlerin OP karşılaştırılması Şekilde 5.89'da verilmiştir. 120US-k-0.5COM ve 120US-kS-0.5COM numuneleri aynı prosedürle üretilen silanlı ve silansız numuneler olarak kıyaslandığında %22.22'den %27.40'a, silanın OP düşüşünü arttırdığı görülmüştür. Şekil 5.89'da da verildiği üzere; silan çözeltisi ile BN çözeltisi birleştirildikten sonra uygulanan ultrasonikasyon süresinin 120 dakikadan 30 dakikaya düşürüldüğü 30US-kS-0.5COM numunesinin OP düşüşü 120US-kS-0.5COM numunesiyle kıyaslandığında 30 dakikanın yeterli olmadığı gözlenmiştir. BN ve silan çözeltilerinin karıştırılıp ultrasonikasyon uygulanması sonrasında karışımının çalkalamalı banyoda 70°C sıcaklık uygulanarak tutulduğu 120US-kS-B-0.5COM numunesi OP değerini %13.33 düşürürken, 120US-kS-0.5COM numunesinin %27.40 düşüş gerçekleştirmesi sıcaklığın olumsuz etki gösterdiğini ortaya çıkarmıştır (Şekil 5.89). BN ve silanın reaksiyonunun ultrasonik prob yerine manyetik karıştırıcı ile yapıldığı ardından çalkalamalı banyoda sıcaklık uygulanarak hazırlanan 120MK-kS-B-0.5COM numunesi OP'yi yalnızca %8.88 düşürerek manyetik karıştırıcı yönteminin de yetersiz olduğunu göstermiştir (Şekil 5.89).



Şekil 5.89 Farklı prosedürler uygulanarak hazırlanan %0.5'lik numunelerin kıyaslanması

Farklı prosedürler kullanılarak hazırlanan %0.5'lik kompozitler incelendiğinde en başarılı sonuçların 120US-kS-0.5COM numunesi ile elde edildiği görülmüştür. Bu nedenle 120US-kS numunesinden farklı BN içeriklerinde kompozitler hazırlanmış ve oksijen geçirgenlik değerleri incelenmiştir. 120US-kS serisinin tüm kompozitlerinin OP değerlerinin saf PHBV'nin OP değeri ile kıyaslanması Şekil 5.90'da verilmiştir. Şekil 5.90'da da görüldüğü üzere BN yüzdesi 0.05'ten 1'e doğru artarken OP değerleri azalmıştır. %0.05'lik kompozitte %17.03 OP düşüşü sağlanmışken, %0.5'lik kompozitte %27'ye ulaşılmış ancak, %1'lik kompozitte oluşan aglomerasyonlar nedeniyle sadece %14.07 OP düşüşü sağlanabilmiştir.



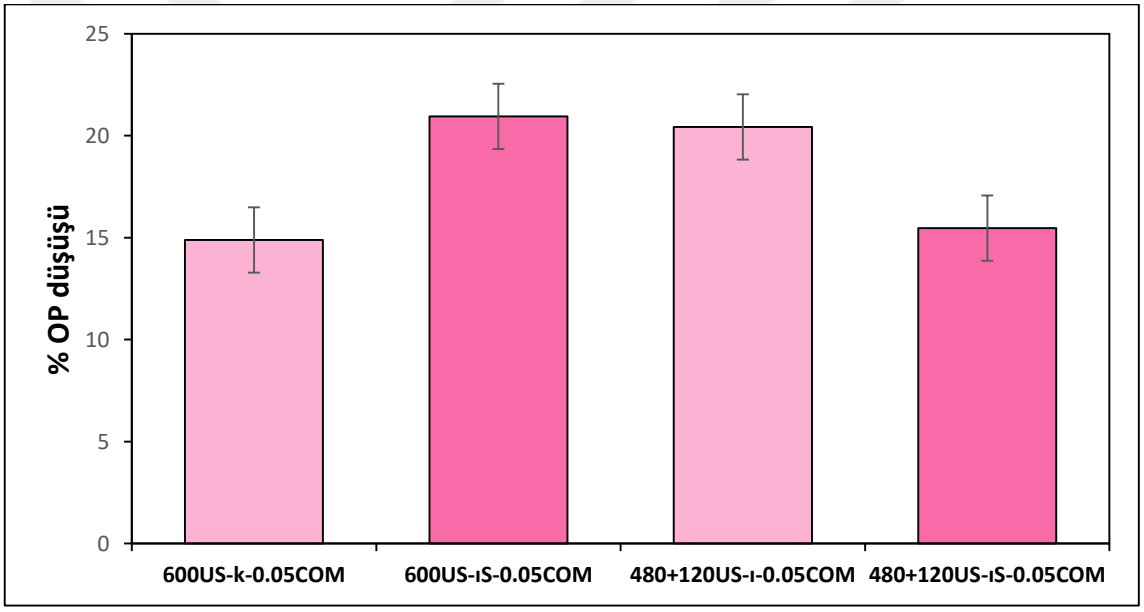
Şekil 5.90 120US-k numunesi ile hazırlanan 120US-k-0.5COM numunesinin ve 120US-kS numunesi ile hazırlanan kompozit serisinin OP değerinin PHBV ile kıyaslanması

5.7.2 10 Saat Ultrasonikasyon Uygulanan Numunelerden Hazırlanan Kompozitlerin Oksijen Geçirgenlik Analizi Sonuçları

10 saat denemelerinde elde edilen ürün verimliliği düşük ve üretilen malzeme miktarı azdır. Bu nedenle nanokompozitler %0.05'lik olarak hazırlanmıştır. Silansız numuneler için 600US-k-0.05COM ve 480+120US-ı-0.05COM numuneleri kıyaslandığında ikisinde de ultrasonikasyon süresi toplam 10 saat olup santrifüj hızı ve süreleri farklıdır. 8 saatin sonunda 500 rpm ve 20 dakika santrifüj yapılıp, santrifüjün üst kısmının 2 saat daha

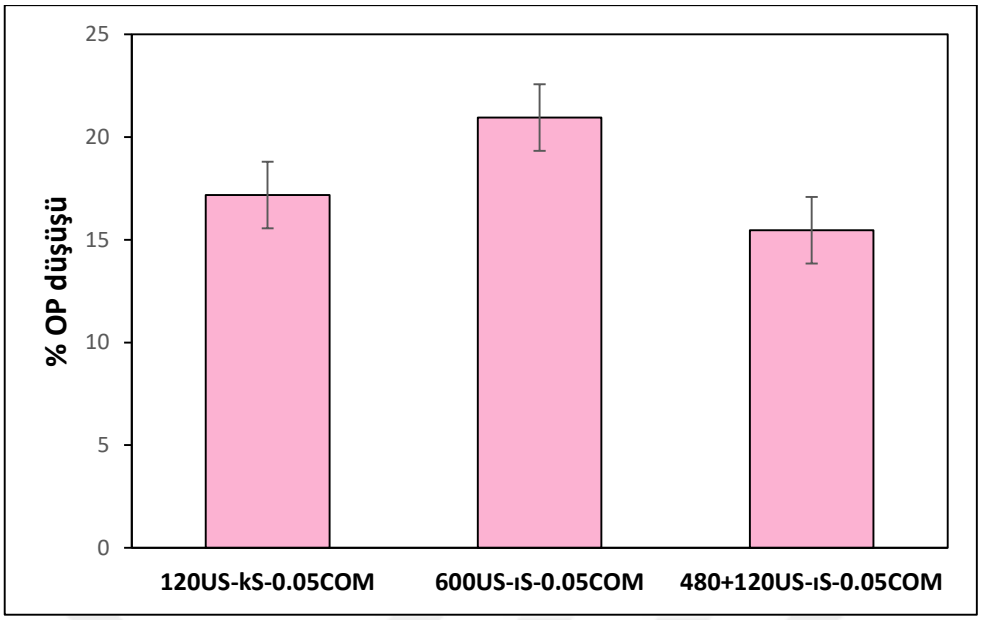
ultrasonikasyon yapılması ile üretilen 480+120US-ı-0.05COM numunesi, 10 saatin sonunda 4000 rpm ve 5 dakika santrifüj kullanılarak üretilen 600US-k-0.05COM numunesine göre OP değerini %5.5 daha fazla düşürmüştür.

Silanlamanın numunelerin oksijen geçirgenliği üzerine etkisinin incelendiği Şekil 5.91'de; 600US-k-0.05COM numunesinin silanlanmasıyla oksijen geçirgenliğini daha fazla düşürdüğü görülürken, 480+120US-ı-0.05COM numunesi silanlandığında olumsuz etki görülmüştür. FTIR analizi sonuçlarında da 480+120US-ıS-0.05COM numunesinin silan pikleri oldukça küçük bulunmuştu. Oksijen geçirgenlik analizi sonucunda görülen bu olumsuz etki sonrası 480+120US-ıS-0.05COM numunesi için silanlamanın başarısız olduğu düşünülmüştür.



Şekil 5.91 Aynı serilere ait silansız ve silanlı numunelerin %OP düşüşü

Şekil 5.92'de 120US-kS-0.05COM, 600US-ıS-0.05COM ve 480+120US-ıS-0.05COM numunelerinin % OP düşüşü görülmektedir. 10 saat denemelerinde hazırlanan 600US-ıS-0.05COM numunesi %21.5 iyileşme, 480+120US-ıS-0.05COM numunelesi %15.5 iyileşme ve 120US-kS-0.05COM numunesi %17 iyileşme göstererek 600US-ıS-0.05COM numunesi oksijen bariyeri olarak daha başarılı olmuştur.



Şekil 5.92 120US-kS-0.05COM, 600US-ıS-0.05COM ve 480+120US-ıS-0.05COM numunelerinin % OP düşüşü

BN'in eksfoliyasyonu için yapılan ultrasonikasyonun süresinin önemli bir parametre olduğu bu sonuçlardan çıkarılmıştır 480+120US-ı-0.05COM numunesi %0.05'lik bir numune olarak %0.5'lik bir numune olan 120US-k-0.5COM ile santrifüj hızı ve süresi bakımından aynı koşullarda çalışılmış olmasına rağmen daha uzun süre uygulanan ultrasonikasyon sayesinde OP değerini daha fazla düşürmüştür.

5.7.3 Difüzyon Katsayısı (D_{O_2}) ve Çözünürlük (S_{O_2}) Değerlerinin Hesaplanması

Bu tez kapsamında elde edilen oksijen geçirgenlik sonuçları kullanılarak; difüzyon katsayısı, geleneksel gecikme tekniğinin bir modifikasyonu olan ve atmosferik basınçtaki ölçüm için uygun olan bir yöntemle Xie vd., (2015) çalışmalarında [115] da görülen şekilde Denklem 5.4 ile hesaplanmıştır.

$$D_{O_2} = \frac{L^2}{7.2 * t_{1/2}} \ cm^2/s \tag{5.4}$$

Burada L film kalınlığını (cm), $t_{1/2}$ OTR dengesine ulaşmak için gereken sürenin yarısını (saniye) ifade etmektedir. Çizelge de Denklem kullanılarak hesaplanan difüzyon katsayıları verilmiştir. Yapılan çalışmalarda en düşük oksijen geçirgenliği değerine sahip olduğu bulunan 120US-kS-0.5COM numunesinin difüzyon katsayısının da en düşük olduğu Çizelge 5.30'dan görülmektedir.

Çizelge 5.30 Difüzyon katsayısı değerleri

Numune	L (cm)	$t_{1/2}$ (s)	D_{O2} (cm^2/s)
PHBV	0.0793	2730 x 60 = 163800	5.3 x 10^{-9}
120US-kS-0.05COM	0.077	2810 x 60 = 168600	4.8 x 10^{-9}
120US-kS-0.1COM	0.068	2280 x 60 = 136800	4.7 x 10^{-9}
120US-kS-0.2COM	0.0765	3000 x 60 = 180000	4.5 x 10^{-9}
120US-kS-0.5COM	0.078	3350 x 60 = 201000	4.2 x 10^{-9}
120US-kS-1COM	0.078	2820 x 60 = 169200	5 x 10^{-9}

Çözünürlük hesapları aşağıda verilen Denklem 5.5 kullanılarak yapılmıştır [115].

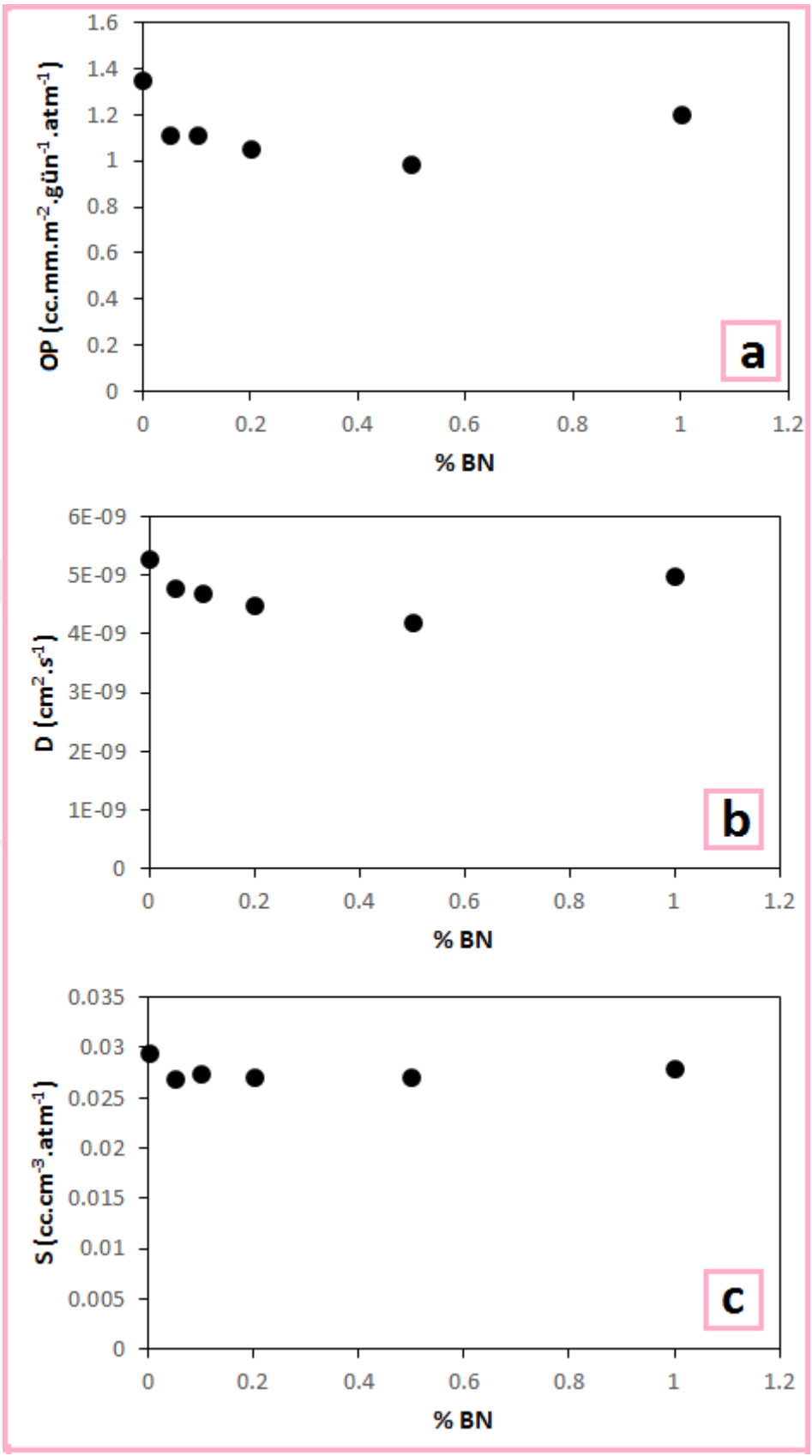
$$S_{O_2} = \frac{OP}{D_{O_2}} \tag{5.5}$$

Burada OP, geçirgenliği (cc.mm.m^{-2}.gün^{-1}.atm^{-1}) ve D_{O2}, difüzyon katsayısını ($cm^2.s^{-1}$) ifade etmektedir. Bu denkleme göre hesaplanan S_{O2} değerleri (cc.cm^{-3}.atm^{-1}) Çizelge 5.31'de verilmiştir.

Çizelge 5.31 Çözünürlük değerleri

Numune	OP $\left(\frac{\mathbf{cc.mm}}{\mathbf{m^2.gün.atm}}\right)$	D_{O2} x 10^9 $\left(\frac{\mathbf{cm^2}}{\mathbf{s}}\right)$	S_{O2} $\left(\frac{\mathbf{cc}}{\mathbf{cm^3.atm}}\right)$
PHBV	1.34	5.3	0.0292
120US-kS-0.05COM	1.12	4.8	0.0270
120US-kS-0.1COM	1.11	4.7	0.0273
120US-kS-0.2COM	1.05	4.5	0.0270
120US-kS-0.5COM	0.98	4.2	0.0270
120US-kS-1COM	1.20	5	0.0277

%BN değişimiyle OP, D_{O2} ve S_{O2} değerlerinin dağılım grafiği Şekil 5.93'de verilmiştir. Oksijen geçirgenlik değerlerinin azalmasıyla difüzyon katsayısı azalmış olup, çözünürlük değerlerinde önemli bir değişiklik görülmemiştir.



Şekil 5.93 %BN değişimiyle a) geçirgenlik, b) difüzyon katsayısı, c) çözünürlük dağılım grafiği

5.7.4 Oksijen Geçirgenlik Analizi Sonuçlarının Modellenmesi

Dolgu geometrisine ve oranına bağlı olarak nanokompozitlerin bariyer özelliklerini tahmin etmek için farklı modeller önerilmiş ve önerilen modeller bu bölümde açıklanmıştır.

Nanodolgu içeriği ve en-boy oranı yanında, eksfoliyasyon durumu nanokompozitlerin bariyer özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Ancak eksfoliyasyon seviyeleri bu modellere dahil edilemediğinden bu parametrenin etkisi modellerde göz önüne alınamamıştır.

Modellemelerde kullanılan ortak terimler olan $R_{p;}$ relatif geçirgenliği, P; nanokompozitin geçirgenliği, $P_{0;}$ polimer matrisin geçirgenliği, ϕ_f; bor nitrür parçacıkların hacim fraksiyonunu, α ise uzunluk oranını (aspect ratio) ifade etmektedir.

$R_{p;}$ nanokompozitin geçirgenliğinin (P), katkısız polimer matrisin geçirgenliğine (P_0) oranına eşittir ($R_p=P/P_0$).

Denklem 5.6 ile verilen α değeri, dolgu malzemesinin eninin kalınlığına oranı ile hesaplanmıştır. Burada w; dolgu malzemesi olarak kullanılan BN'nin SEM analizi sonucunda hesaplanan en değerini, t_p; dolgu malzemesinin SEM analizi sonucunda hesaplanan kalınlık değerini ifade etmektedir.

$$\alpha = \frac{w}{t_p} \tag{5.6}$$

ϕ_f hacim fraksiyonu 5.7 numaralı denklem kullanılarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda PHBV'nin yoğunluğu Çizelge 4.1'de verildiği üzere 1.25 g/cm^3, BN'nin yoğunluğu Çizelge 4.2'de verildiği üzere 2.37 g/cm^3 olarak alınmıştır.

$$\phi_f = V_{BN} / (V_{BN} + V_{PHBV}) \tag{5.7}$$

5.7.4.1 Nielsen Modeli

Nielsen modeline göre nanokompozitlere ait gaz geçirgenliğinin katkısız polimer matrisin gaz geçirgenliğine oranını ifade eden eşitlik 5.8 aşağıda verilmiştir [43].

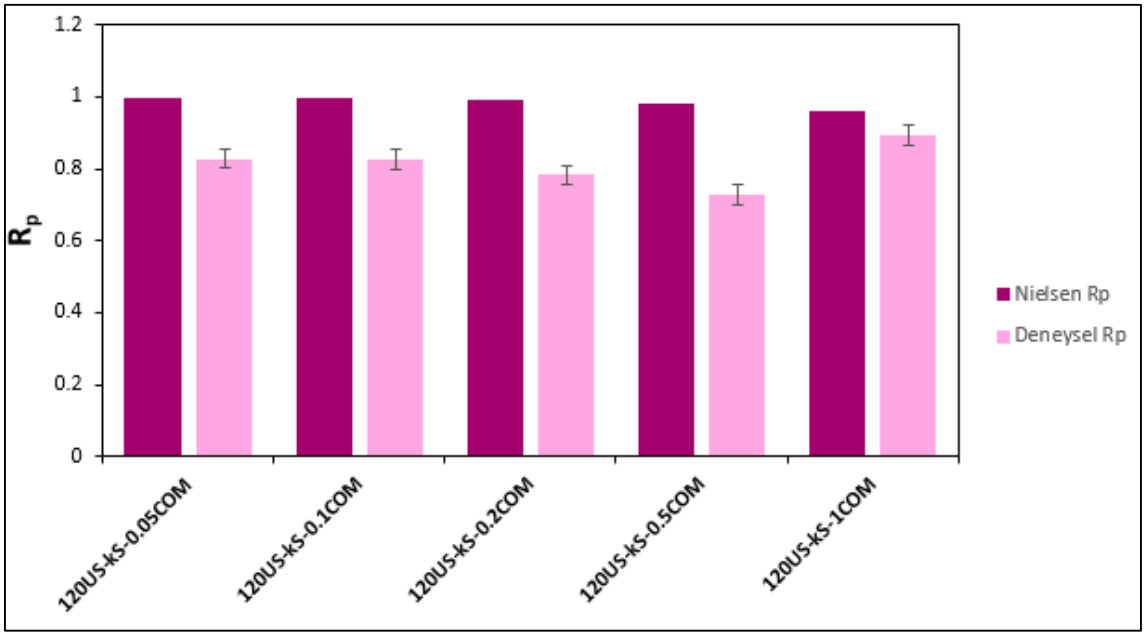
$$R_p = \frac{P}{P_0} = \frac{1-\phi_f}{1+(\frac{\alpha}{2})\phi_f} \tag{5.8}$$

Çizelge 5.32'de ve Çizelge 5.33'de sırasıyla 120US-kS numunesi kullanılarak ve 10 saat sonikasyon yöntemi kullanılarak hazırlanan numuneler için, Nielsen modeli kullanılarak ve deneysel olarak hesaplanmış R_p değerleri ve yüzde hata oranları verilmiştir. En yüksek bariyer özelliğine sahip 120US-kS-0.5COM numunesi için %34.57 hata ile modelleme yapılmıştır.

Nielsen modeline göre hesaplanan verilerin deneysel verilerle karşılaştırıldığı Şekil 5.94'de ve Şekil 5.95'te de görüldüğü üzere tüm deneysel veriler Nielsen modelinin öngördüğü oksijen geçirgenlik verilerinden düşüktür.

Çizelge 5.32 120US-kS numunesi kullanılarak hazırlanan numunelerin Nielsen modeline göre ve deneysel olarak hesaplanmış relatif geçirgenlik değerleri (α=12.519)

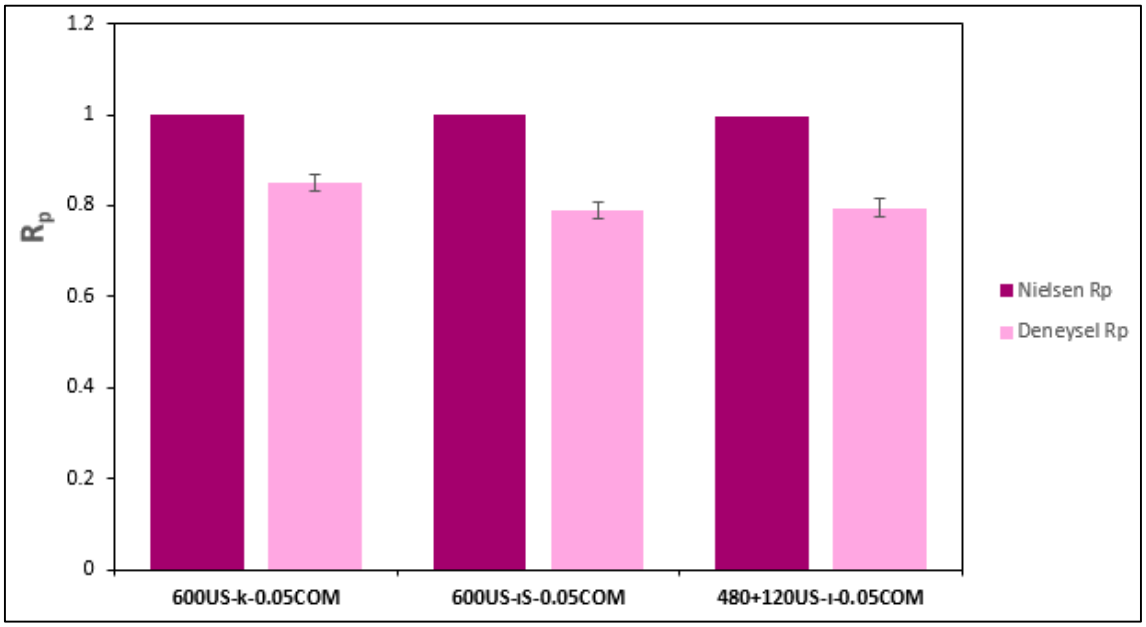
Numune	ϕ_f	Nielsen R_p	Deneysel R_p	Hata oranı (%)
120US-kS-0.05COM	0.000264	0.9980	0.8282	20.51
120US-kS-0.1COM	0.000528	0.9961	0.8272	20.42
120US-kS-0.2COM	0.001056	0.9923	0.7831	26.72
120US-kS-0.5COM	0.002643	0.9811	0.7290	34.57
120US-kS-1COM	0.005299	0.9627	0.8942	7.65



Şekil 5.94 120US-kS numunesi kullanılarak hazırlanan numunelerin Nielsen modeli ve deneysel olarak hesaplanmış verilerin karşılaştırılması

Çizelge 5.33 10 saat ultrasonikasyon uygulanarak hazırlanan numunelerin Nielsen modeline göre ve deneysel olarak hesaplanmış relatif geçirgenlik değerleri

Numune	ϕ_f	α	Nielsen R_p	Deneysel R_p	Hata oranı (%)
600US-k-0.05COM	0.000264	10.224	0.9983	0.8511	17.29
600US-ıS-0.05COM	0.000264	7.193	0.9987	0.7904	26.35
480+120US-ı-0.05COM	0.000264	14.743	0.9977	0.7957	25.38



Şekil 5.95 10 saat ultrasonikasyon uygulanarak hazırlanan numunelerin Nielsen modeli ve deneysel olarak hesaplanmış verilerin karşılaştırılması

5.7.4.2 Bharadwaj Modeli

Bharadwaj modeline göre eşitlik 5.9'da ve eşitlik 5.10'da verilen denklemlere göre hesaplamalar yapılmıştır [116].

$$R_p = \frac{1-\phi_f}{1+\frac{\alpha\phi_f}{3}(S+\frac{1}{2})} \tag{5.9}$$

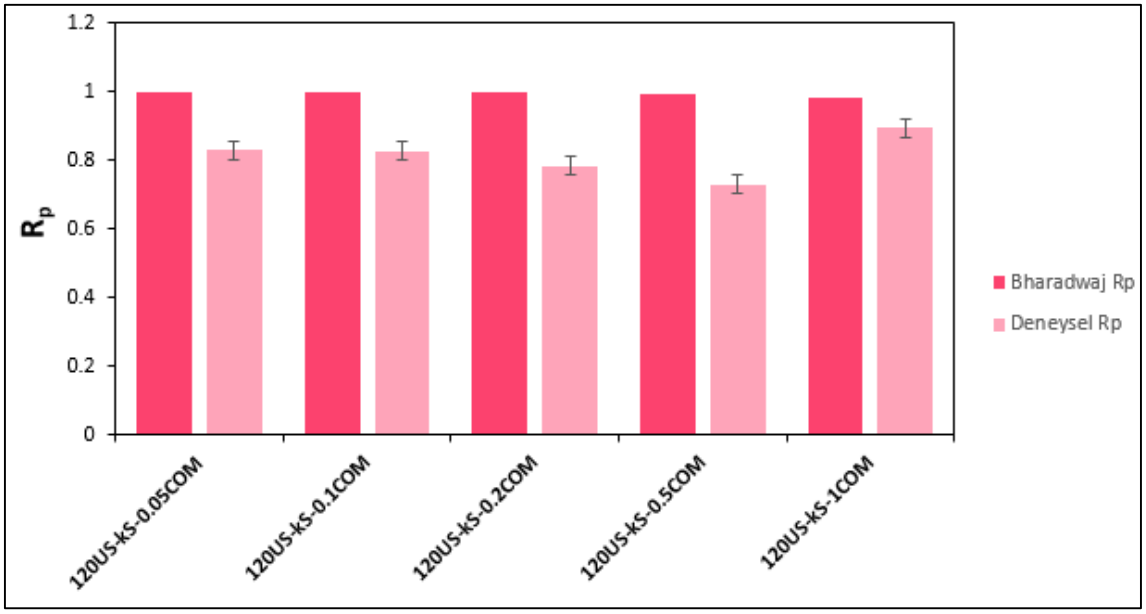
$$S = \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \tag{5.10}$$

ϕ_f bor nitrür parçacıkların hacim fraksiyonunu olup (5.7) numaralı eşitliğe göre hesaplanmıştır. Bharadwaj dolgu malzemesinin yöneliminin bir düzen parametresi göz

önüne alınarak ele alınması gerektiğini önermiştir. Kompozitlerde bor nitrür düzensiz dağılımda olduğu için hesaplamalarda düzen parametresi olan S=0 alınmıştır [116]. Çizelge 5.34'de ve Çizelge 5.35'da Bharadwaj modeli kullanılarak ve deneysel olarak hesaplanmış R_p değerleri ve yüzde hata oranları verilmiştir. En yüksek bariyer özelliğine sahip 120US-kS-0.5COM numunesi için %36.05 hata ile modelleme yapılmıştır. Bharadwaj modeline göre hesaplanan verilerin deneysel verilerle karşılaştırıldığı Şekil 5.96'da ve Şekil 5.97'de de görüldüğü üzere tüm deneysel veriler Bharadwaj modelinin öngördüğü oksijen geçirgenlik verilerinden düşüktür.

Çizelge 5.34 120US-kS numunesi kullanılarak hazırlanan numunelerin Bharadwaj modeline göre ve deneysel olarak hesaplanmış relatif geçirgenlik değerleri (α=12.519)

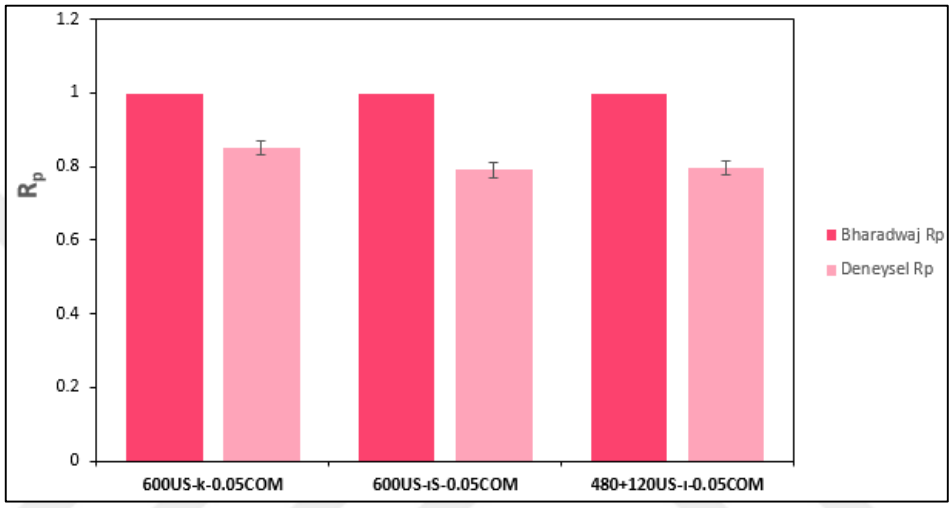
Numune	ϕ_f	Bharadwaj R_p	Deneysel R_p	Hata oranı (%)
120US-kS-0.05COM	0.000264	0.9991	0.8282	20.64
120US-kS-0.1COM	0.000528	0.9983	0.8272	20.68
120US-kS-0.2COM	0.001056	0.9967	0.7831	27.28
120US-kS-0.5COM	0.002643	0.9918	0.7290	36.05
120US-kS-1COM	0.005299	0.9838	0.8942	10.01



Şekil 5.96 120US-kS numunesi kullanılarak hazırlanan numunelerin Bharadwaj modeli ve deneysel olarak hesaplanmış verilerin karşılaştırılması

Çizelge 5.35 10 saat ultrasonikasyon uygulanarak hazırlanan numunelerin Bharadwaj modeline göre ve deneysel olarak hesaplanmış relatif geçirgenlik değerleri

Numune	ϕ_f	α	Bharadwaj R_p	Deneysel R_p	Hata oranı (%)
600US-k-0.05COM	0.000264	10.224	0.9992	0.8511	17.39
600US-ıS-0.05COM	0.000264	7.193	0.9994	0.7904	26.43
480+120US-ı-0.05COM	0.000264	14.743	0.9990	0.7957	25.54



Şekil 5.97 10 saat ultrasonikasyon uygulanarak hazırlanan numunelerin Bharadwaj modeli ve deneysel olarak hesaplanmış verilerin karşılaştırılması

5.7.4.3 Cussler Modeli

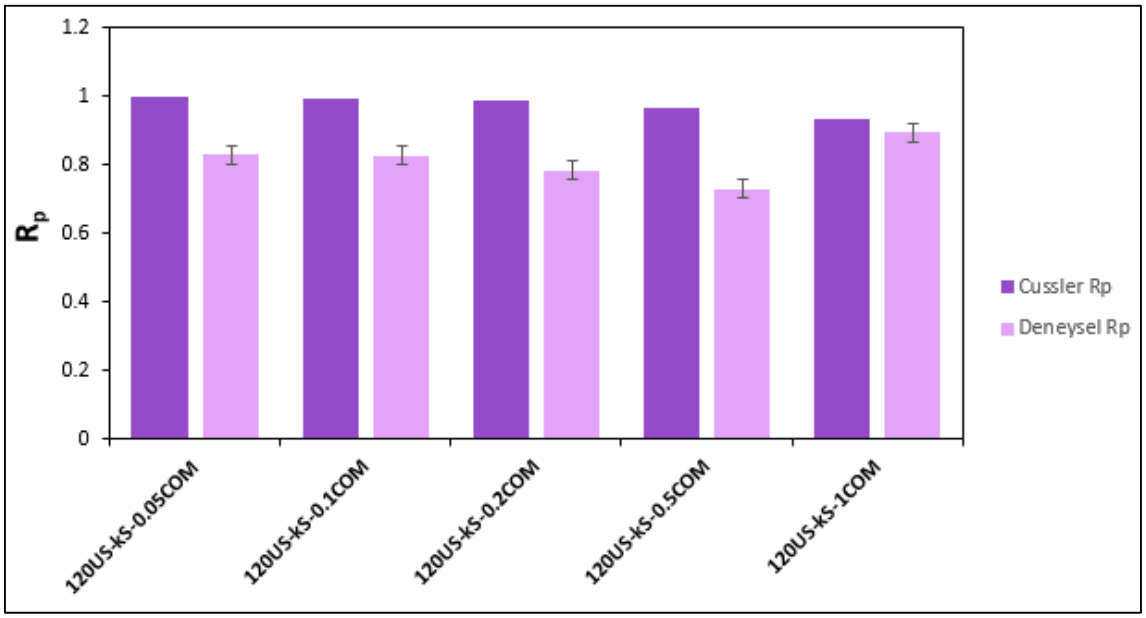
Cussler modeline göre nanokompozitlere ait gaz geçirgenliğinin katkısız polimer matrisin gaz geçirgenliğine oranını veren eşitlik (5.11)'de verilmiştir [117].

$$R_p = \frac{1-\phi_f}{(1+\frac{\alpha\phi_f}{3})^3} \quad (5.11)$$

ϕ_f, BN hacim fraksiyonunu olup (5.7) numaralı eşitliğe göre hesaplanmıştır. Çizelge 5.36'da ve Çizelge 5.37'de Cussler modeli kullanılarak ve deneysel olarak hesaplanmış R_p değerleri ve yüzde hata oranları verilmiştir. En yüksek bariyer özelliğine sahip 120US-kS-0.5COM numunesi için %32.37 hata ile modelleme yapılmıştır. Cussler modeline göre hesaplanan verilerin deneysel verilerle karşılaştırıldığı Şekil 5.98'de ve Şekil 5.99'da da görüldüğü üzere tüm deneysel veriler Cussler modelinin öngördüğü okijen geçirgenlik verilerinden düşüktür.

Çizelge 5.36 120US-kS numunesi kullanılarak hazırlanan numunelerin Cussler modeline göre ve deneysel olarak hesaplanmış relatif geçirgenlik değerleri (α=12.519)

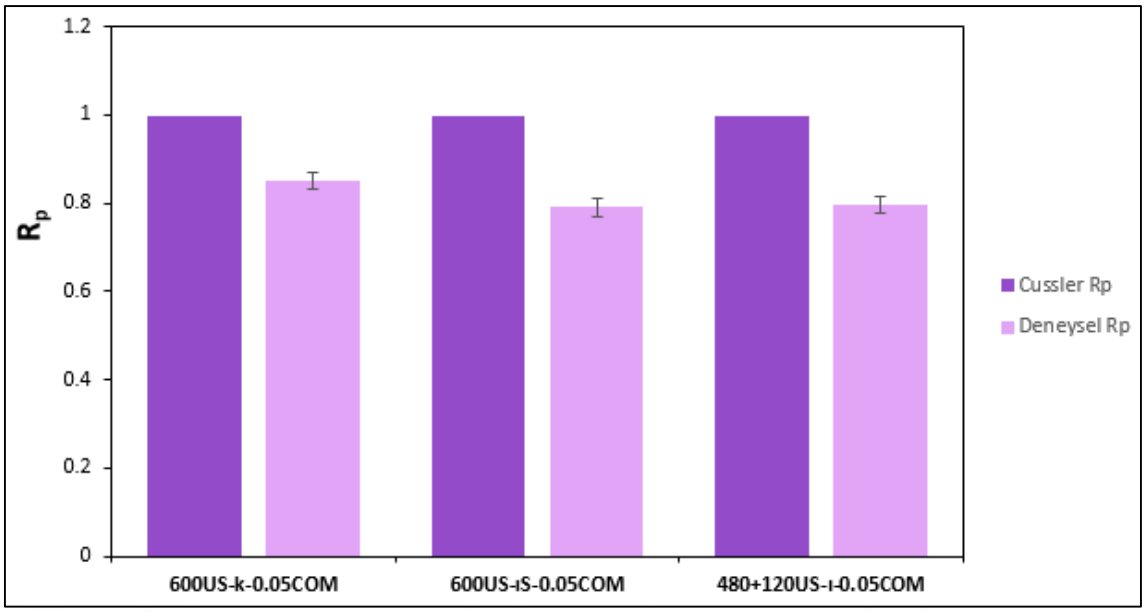
Numune	ϕ_f	Cussler R_p	Deneysel R_p	Hata oranı (%)
120US-kS-0.05COM	0.000264	0.9964	0.8282	20.31
120US-kS-0.1COM	0.000528	0.9928	0.8272	20.02
120US-kS-0.2COM	0.001056	0.9858	0.7831	25.89
120US-kS-0.5COM	0.002643	0.9650	0.7290	32.37
120US-kS-1COM	0.005299	0.9315	0.8942	4.16



Şekil 5.98 120US-kS numunesi kullanılarak hazırlanan numunelerin Cussler modeli ve deneysel olarak hesaplanmış verilerin karşılaştırılması

Çizelge 5.37 10 saat ultrasonikasyon uygulanarak hazırlanan numunelerin Cussler modeline göre ve deneysel olarak hesaplanmış relatif geçirgenlik değerleri

Numune	ϕ_f	α	Cussler R_p	Deneysel R_p	Hata oranı (%)
600US-k-0.05COM	0.000264	10.224	0.9970	0.8511	17.13
600US-ıS-0.05COM	0.000264	7.193	0.9978	0.7904	26.23
480+120US-ı-0.05COM	0.000264	14.743	0.9958	0.7957	25.14



Şekil 5.99 10 saat ultrasonikasyon uygulanarak hazırlanan numunelerin Cussler modeli ve deneysel olarak hesaplanmış verilerin karşılaştırılması

5.7.4.4 Lape Modeli

Lape modelinde nanokompozitlerin gaz geçirgenliğinin katkısız polimer matrisin gaz geçirgenliğine oranını veren eşitlik denklem 5.12'de verilmiştir [118].

$$R_p = \frac{1-\phi_f}{(1+\frac{2\alpha\phi_f}{3})^2} \quad (5.12)$$

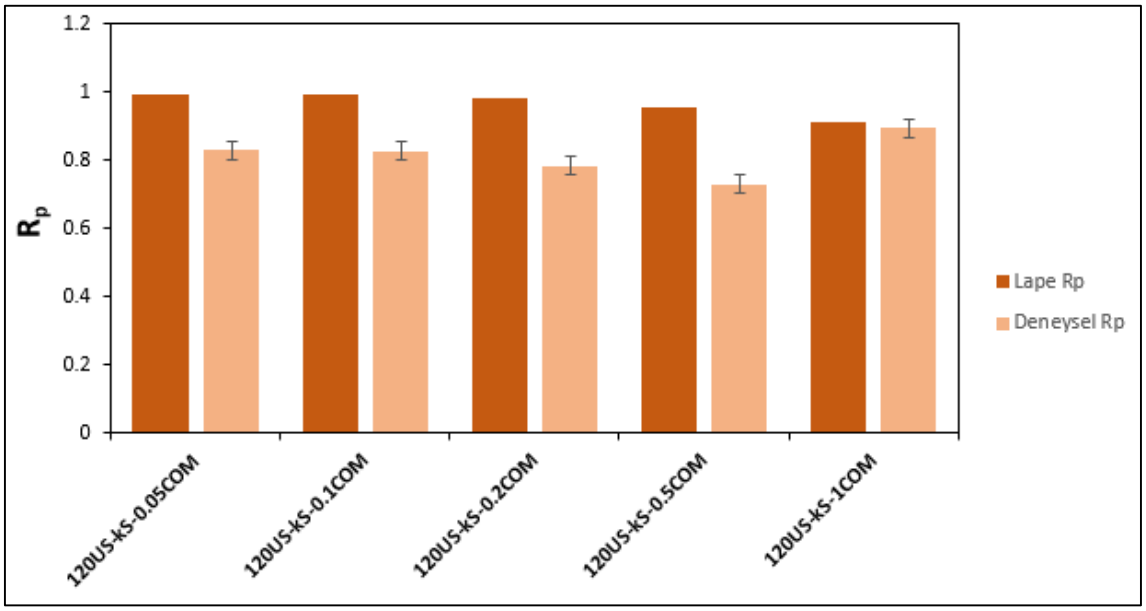
ϕ_f bor nitrür parçacıkların hacim fraksiyonunu olup (5.7) numaralı eşitliğe göre hesaplanmıştır.

Çizelge 5.38'de ve Çizelge 5.39'da da Lape modeli kullanılarak ve deneysel olarak hesaplanmış R_p değerleri ve yüzde hata oranları verilmiştir. En yüksek bariyer özelliğine sahip 120US-kS-0.5COM numunesi için %30.96 hata ile modelleme yapılmıştır.

Lape modeline göre hesaplanan verilerin deneysel verilerle karşılaştırıldığı Şekil 5.100'de ve Şekil 5.101'de de görüldüğü üzere tüm deneysel veriler Lape modelinin öngördüğü okijen geçirgenlik verilerinden düşüktür.

Çizelge 5.38 120US-kS numunesi kullanılarak hazırlanan numunelerin Lape modeline göre ve deneysel olarak hesaplanmış relatif geçirgenlik değerleri (α=12.519)

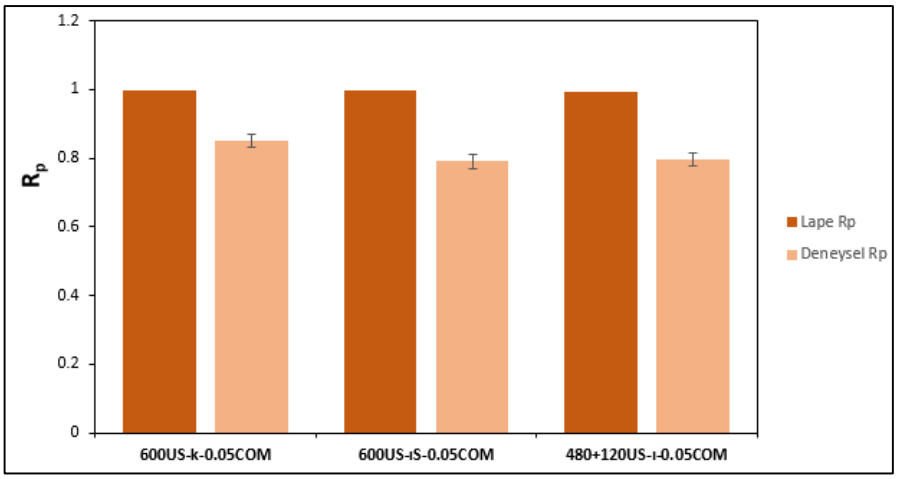
Numune	ϕ_f	Lape R_p	Deneysel R_p	Hata oranı (%)
120US-kS-0.05COM	0.000264	0.9953	0.8282	20.18
120US-kS-0.1COM	0.000528	0.9907	0.8272	19.76
120US-kS-0.2COM	0.001056	0.9815	0.7831	25.34
120US-kS-0.5COM	0.002643	0.9547	0.7290	30.96
120US-kS-1COM	0.005299	0.9122	0.8942	2.00



Şekil 5.100 120US-kS numunesi kullanılarak hazırlanan numunelerin Lape modeli ve deneysel olarak hesaplanmış verilerin karşılaştırılması

Çizelge 5.39 10 saat ultrasonikasyon uygulanarak hazırlanan numunelerin Lape modeline göre ve deneysel olarak hesaplanmış relatif geçirgenlik değerleri

Numune	ϕ_f	α	Lape R_p	Deneysel R_p	Hata oranı (%)
600US-k-0.05COM	0.000264	10.224	0.9961	0.8511	17.02
600US-ıS-0.05COM	0.000264	7.193	0.9972	0.7904	26.15
480+120US-ı-0.05COM	0.000264	14.743	0.9945	0.7957	24.97



Şekil 5.101 10 saat ultrasonikasyon uygulanarak hazırlanan numunelerin Lape modeli ve deneysel olarak hesaplanmış verilerin karşılaştırılması

5.7.4.5 Gusev-Lusti Modeli

Gusev-Lusti modelinde nanokompozitlerin gaz geçirgenliğinin katkısız polimer matrisin gaz geçirgenliğine oranını veren eşitlik denklem 5.13'de verilmiştir [119]. Bu model disk şeklindeki dolgu malzemeleri için önerilmektedir.

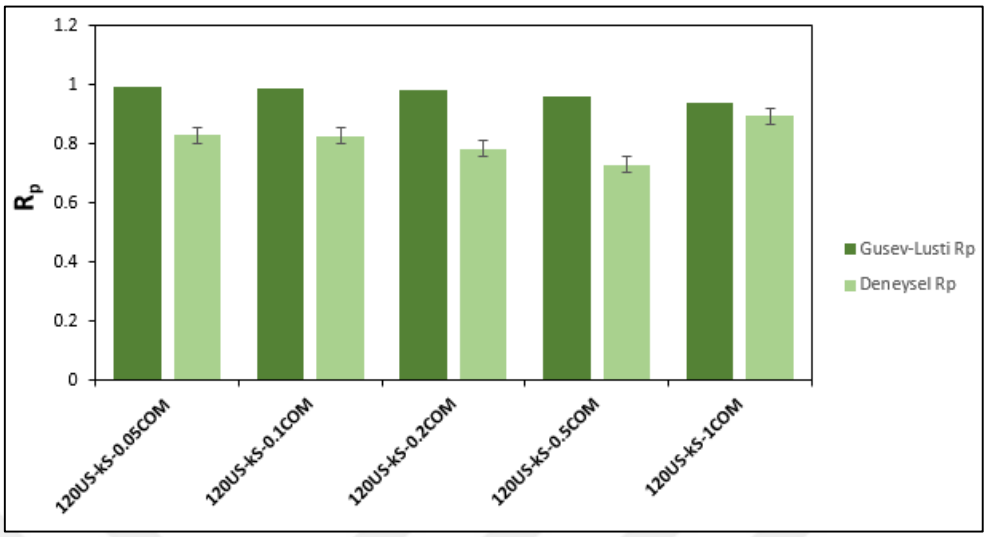
$$R_p = (1 - \phi_f)/\exp\left[\left(\frac{\alpha\phi_f}{3.47}\right)^{0.71}\right] \quad (5.13)$$

ϕ_f parçacık hacim fraksiyonunu olup (5.7) numaralı eşitliğe göre hesaplanmıştır. Çizelge 5.40 ve Çizelge 5.41'de Gusev-Lusti modeli kullanılarak ve deneysel olarak hesaplanmış R_p değerleri ve yüzde hata oranları verilmiştir. En yüksek bariyer özelliğine sahip 120US-kS-0.5COM numunesi için %31.86 hata ile modelleme yapılmıştır.

Çizelge 5.40 120US-kS numunesi kullanılarak hazırlanan numunelerin Gusev-Lusti modeline göre ve deneysel olarak hesaplanmış relatif geçirgenlik değerleri (α=12.519)

Numune	ϕ_f	Gusev-Lusti R_p	Deneysel R_p	Hata oranı (%)
120US-kS-0.05COM	0.000264	0.992607	0.8282	19.85
120US-kS-0.1COM	0.000528	0.987837	0.8272	19.41
120US-kS-0.2COM	0.001056	0.979986	0.7831	25.14
120US-kS-0.5COM	0.002643	0.961359	0.7290	31.86
120US-kS-1COM	0.005299	0.936554	0.8942	4.72

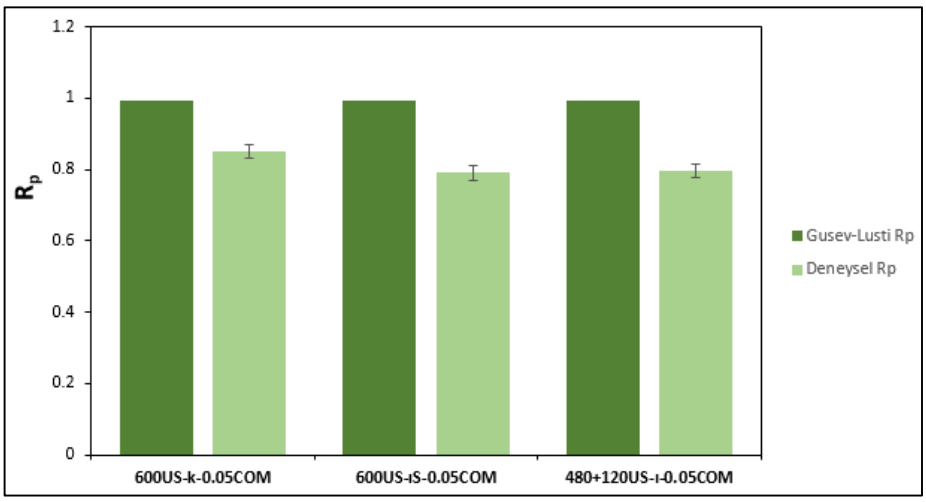
Gusev-Lusti modeline göre hesaplanan verilerin deneysel verilerle karşılaştırılması Şekil 5.102'de ve Şekil 5.103'de verilmiştir.



Şekil 5.102 120US-kS numunesi kullanılarak hazırlanan numunelerin Gusev-Lusti modeli ve deneysel olarak hesaplanmış verilerin karşılaştırılması

Çizelge 5.41 10 saat ultrasonikasyon uygulanarak hazırlanan numunelerin Gusev-Lusti modeline göre ve deneysel olarak hesaplanmış relatif geçirgenlik değerleri

Numune	ϕ_f	α	Gusev-Lusti R_p	Deneysel R_p	Hata oranı (%)
600US-k-0.05COM	0.000264	10.224	0.993558	0.8511	16.72
600US-ıS-0.05COM	0.000264	7.193	0.99492	0.7904	25.86
480+120US-ı-0.05COM	0.000264	14.743	0.991733	0.7957	24.62



Şekil 5.103 10 saat ultrasonikasyon uygulanarak hazırlanan numunelerin Gusev-Lusti modeli ve deneysel olarak hesaplanmış verilerin karşılaştırılması

5.7.4.6 Fredrickson-Bicerano Modeli

Fredrickson-Bicerano modeline göre nanokompozitlerin relatif geçirgenliğini veren eşitlik denklem 5.14 ile verilmiştir [117]. Bu model genellikle disk şeklindeki dolgu malzemesi kullanıldığında önerilmektedir.

$$R_p = \frac{1-\phi_f}{4\left[\frac{1+x+0.1245x^2}{(2+x)^2}\right]} \quad (5.14)$$

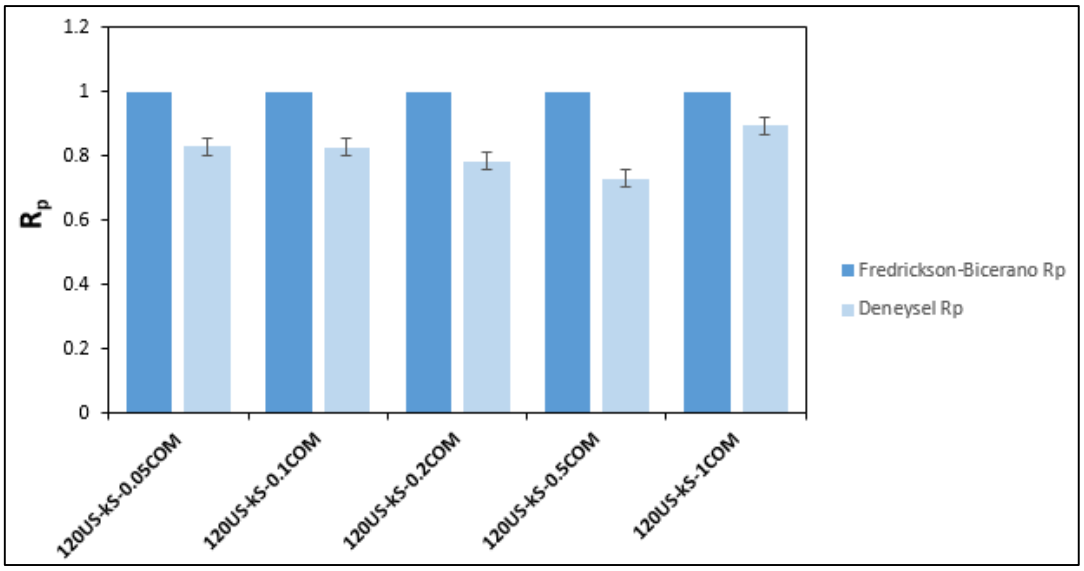
Burada ϕ_f BN hacim fraksiyonunu olup (5.7) numaralı eşitliğe göre hesaplanmıştır. Geometrik faktör olan x ise 5.15 numaralı eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$x = \frac{\pi\alpha\phi_f}{2}\ln(\frac{\alpha}{2}) \quad (5.15)$$

Çizelge 5.42 ve Çizelge 5.43'de Fredrickson-Bicerano modeli kullanılarak ve deneysel olarak hesaplanmış R_p değerleri ve yüzde hata oranları verilmiştir. En yüksek bariyer özelliğine sahip 120US-kS-0.5COM numunesi için %36.94 hata ile modelleme yapılmıştır. Fredrickson-Bicerano modeline göre hesaplanan verilerin deneysel verilerle karşılaştırılması Şekil 5.104'de ve Şekil 5.105'de verilmiştir.

Çizelge 5.42 120US-kS numunesi kullanılarak hazırlanan numunelerin Fredrickson-Bicerano modeline göre ve deneysel olarak hesaplanmış relatif geçirgenlik değerleri (α=12.519)

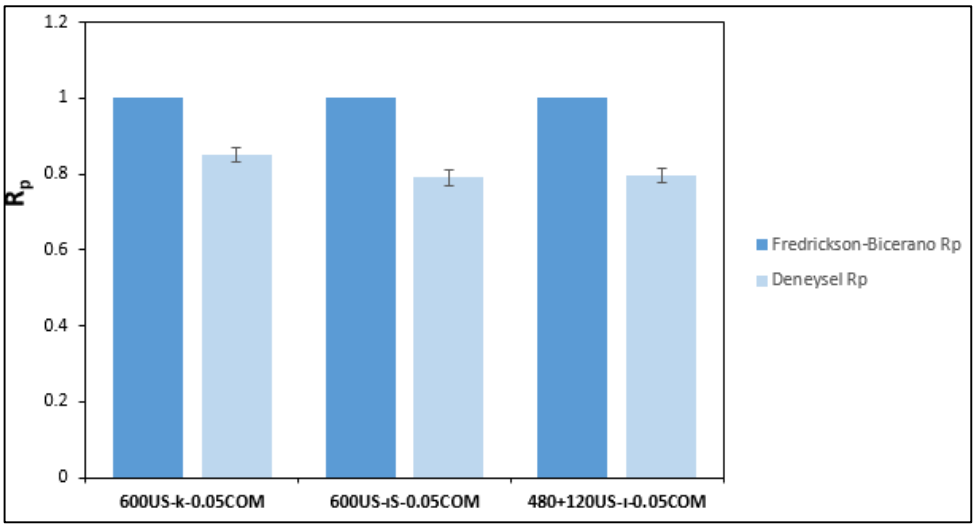
Numune	ϕ_f	Fredrickson-Bicerano R_p	Deneysel R_p	Hata oranı (%)
120US-kS-0.05COM	0.000264	0.999747	0.8282	20.71
120US-kS-0.1COM	0.000528	0.999517	0.8272	20.82
120US-kS-0.2COM	0.001056	0.999119	0.7831	27.58
120US-kS-0.5COM	0.002643	0.99839	0.7290	36.94
120US-kS-1COM	0.005299	0.9985	0.8942	11.65



Şekil 5.104 Şekil 120US-kS numunesi kullanılarak hazırlanan numunelerin Fredrickson-Bicerano modeli ve deneysel olarak hesaplanmış verilerin karşılaştırılması

Çizelge 5.43 10 saat ultrasonikasyon uygulanarak hazırlanan numunelerin Fredrickson-Bicerano modeline göre ve deneysel olarak hesaplanmış relatif geçirgenlik değerleri

Numune	ϕ_f	α	Fredrickson-Bicerano R_p	Deneysel R_p	Hata oranı (%)
600US-k-0.05COM	0.000264	10.224	0.999742	0.8511	17.45
600US-ıS-0.05COM	0.000264	7.193	0.999738	0.7904	26.47
480+120US-ı-0.05COM	0.000264	14.743	0.999755	0.7957	25.63

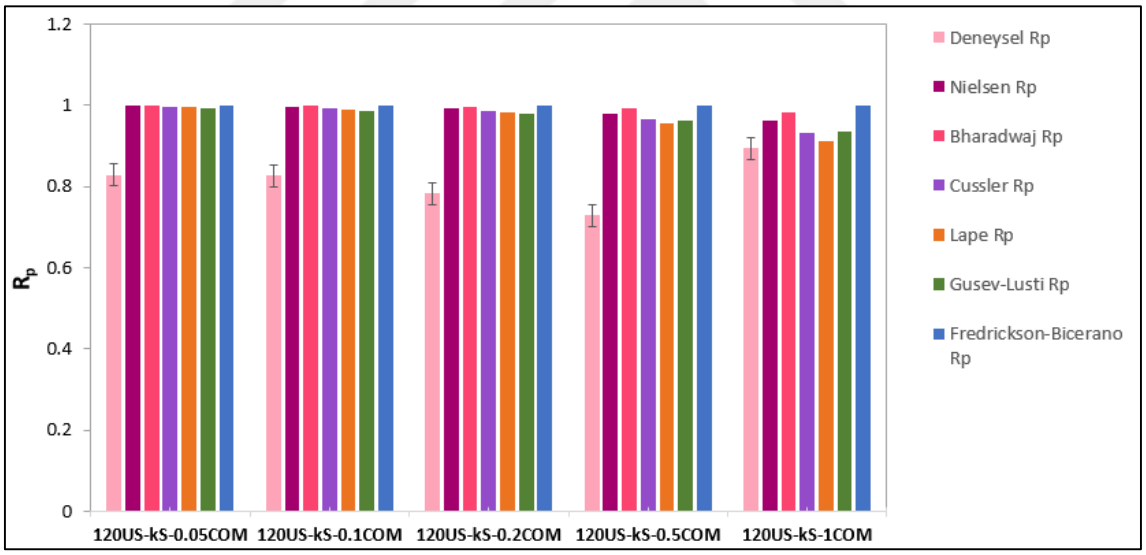


Şekil 5.105 10 saat ultrasonikasyon uygulanarak hazırlanan numunelerin Fredrickson-Bicerano modeli ve deneysel olarak hesaplanmış verilerin karşılaştırılması

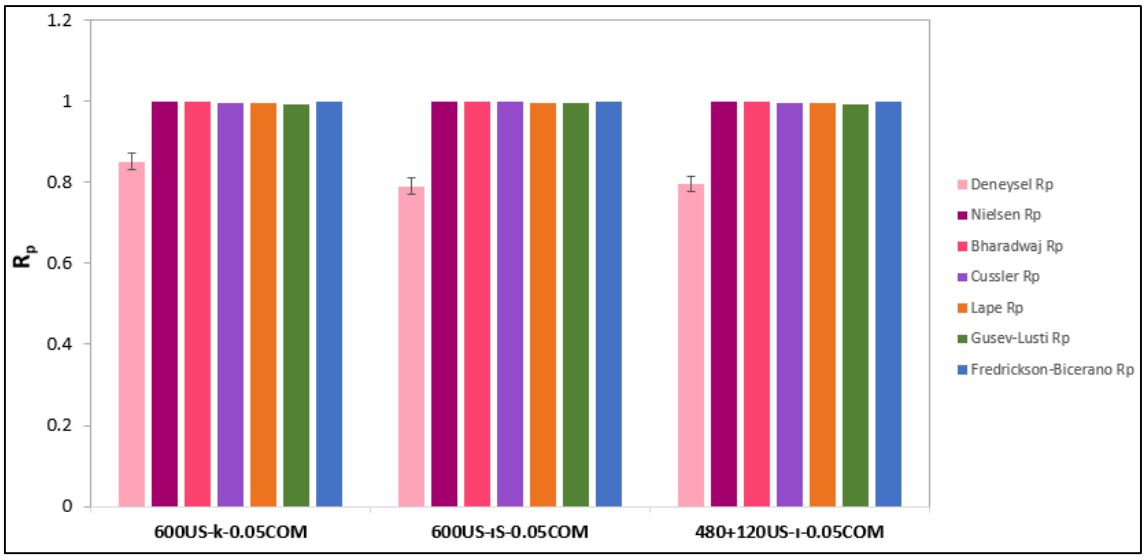
5.7.4.7 Oksijen Geçirgenlik Analizi Modellerin Karşılaştırılması

Gaz geçirgenliği değerlerine göre hesaplanan tüm modellerin karşılaştırması 120US-kS numunesi ile hazırlanan seri için Şekil 5.106'da, 10 saat sonikasyon yapılan numuneler için ise Şekil 5.107'de verilmiştir. Tüm modellerde deneysel veriler, modellerden hesaplanan değerlerden düşük bulunmuştur. Modeller içinde en düşük hata yüzdeleri ile deneysel verilere en yakın sonuçlar Lape modeli ile elde edilmiştir.

120US-kS numunesi kullanılarak hazırlanan serinin, modellerde hesaplanan relatif geçirgenlik değerleri incelendiğinde 0.05'lik numuneden 1'lik numuneye doğru BN oranının artışıyla R_p değerinin azaldığı görülmektedir. Modellere göre öngörülen bu azalış deneysel hesaplamalarda da 0.05'lik numuneden %0.5'lik numuneye kadar görülmüştür. Ancak %1'lik numune oluşan aglomerasyonlar nedeniyle daha fazla gazın geçmesine müsade etmiştir. Bu nedenle deneysel hesaplarda %1'lik numune için R_p değeri 0.5'lik nanokompozitten yüksek olarak bulunmuştur.



Şekil 5.106 120US-kS numunesi kullanılarak hazırlanan serinin numunelerinin tüm modellerin deneysel verilerle karşılaştırılması



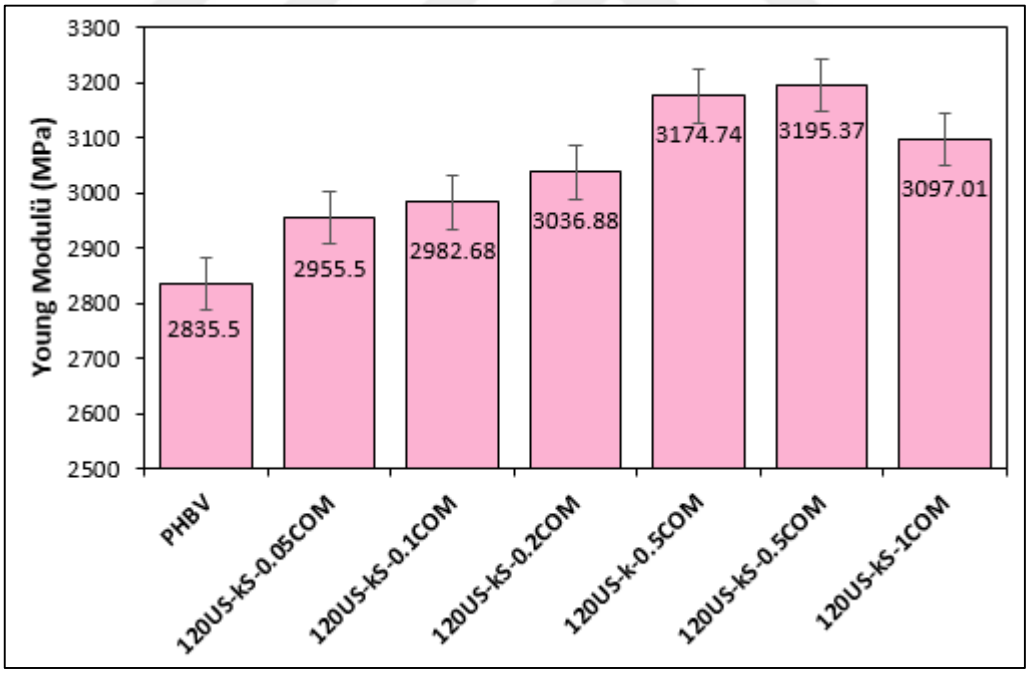
Şekil 5.107 10 saat ultrasonikasyon uygulanarak hazırlanan numunelerin tüm modellerin deneysel verilerle karşılaştırılması

5.8 Mekanik Analizi Sonuçları

Bu çalışmada üretilen malzemelerin mekanik özelliklerini tespit etmek amacıyla çekme testi yapılmıştır. Numuneler Bölüm 4.3'te açıklandığı şekilde üretilmiş ve Bölüm 4.4.8'de belirtilen şartlarda koşullandırılmıştır. Her numuneden 8 adet üretilerek analizler yapılmış, ortalamalar ve standart sapmalar göz önünde bulundurularak sonuçlar değerlendirilmiştir. Hazırlanan kompozitlerin mekanik analiz sonuçları Çizelge 5.44'de verilmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde en yüksek çekme gerilimi ve Young modulüne sahip nanokompozitin 120US-kS-0.5COM olduğu görülmüştür. Katkısız PHBV ile kıyaslandığında 120US-kS-0.5COM numunesinin Young modulü %12.7 artmıştır. DSC, FTIR ve XRD sonuçlarında da görüldüğü gibi hazırlanan 120US-kS-0.5COM nanokompozitinde kristalinite yükselmiş ve esneklik düşmüştür. Kompozitlerin young modülü karşılaştırması Şekil 5.108'de verilmiştir. Maksimum çekme gerilimi malzemenin koptuğu anda birim kesit alanındaki gerilim değeridir. Kompozitlerin çekme gerilim değerleri Şekil 5.109'da verilmiştir. En yüksek çekme gerilimi 120US-kS-0.5COM numunesinde görülmüştür. Mekanik analiz sonuçlarına silanın etkisi incelendiğinde %0.5'lik hazırlanan silanlı numunenin hem Young modülü hem çekme gerilimi silansız numuneden yüksek bulunmuştur. Bunun sebebi silanın varlığının BN'nin PHBV matrisine daha iyi tutunmasını sağlamasıdır.

Çizelge 5.44 Nanokompozitlerin mekanik analiz sonuçları

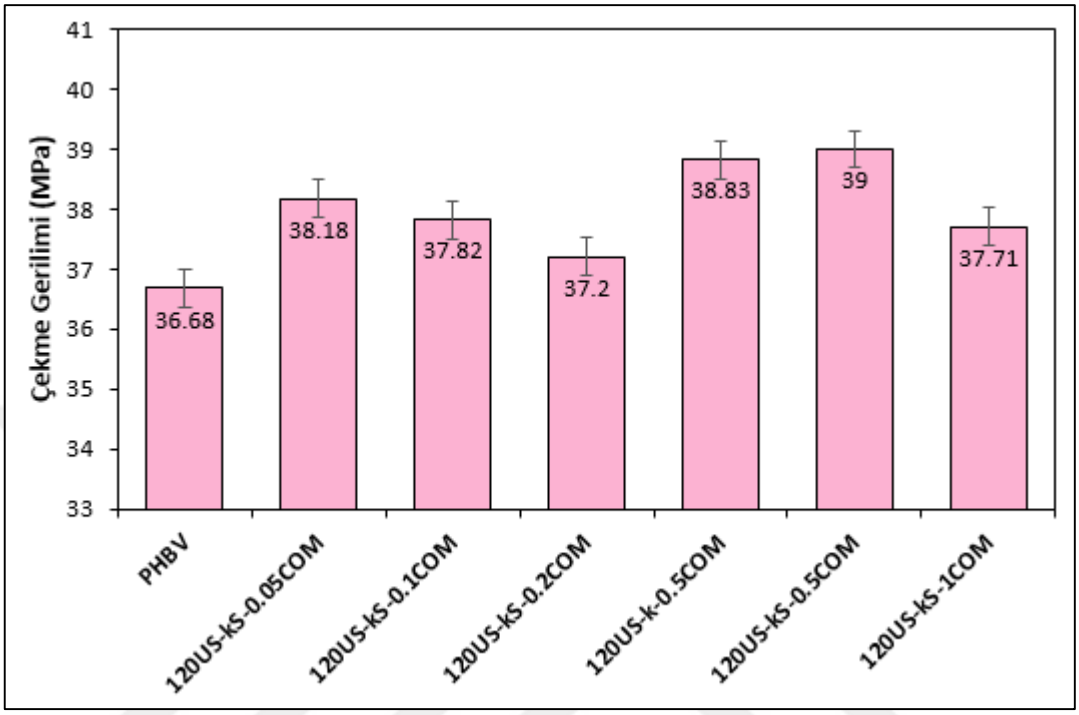
Numune	Maksimum Kuvvet (N)	Maksimum Kopma Uzaması (mm)	Kopma Uzaması (mm/mm) (%)	Maksimum Çekme Gerilimi (MPa)	Young Modulü (MPa)
PHBV	398.96±11.2	1.36±0.066	2.28±0.11	36.68±0.92	2835.50±93.99
120US-kS-0.05COM	427.07±6.1	1.37±0.09	2.29±0.16	38.18±0.52	2955.50±113.33
120US-kS-0.1COM	422.97±3.8	1.35±0.04	2.26±0.07	37.82±0.35	2982.68±94.28
120US-kS-0.2COM	412.04±4.6	1.18±0.07	1.981±0.12	37.20±0.50	3036.88±190.12
120US-k-0.5COM	436.307±11.1	1.16±0.19	1.94±0.32	38.83±1.36	3174.74±136.73
120US-kS-0.5COM	431.98±10.1	1.19±0.10	1.987±0.17	39.00±1.02	3195.37±106.09
120US-kS-1COM	420.13±7.4	1.20±0.08	2.01±0.14	37.71±0.53	3097.01±138.35



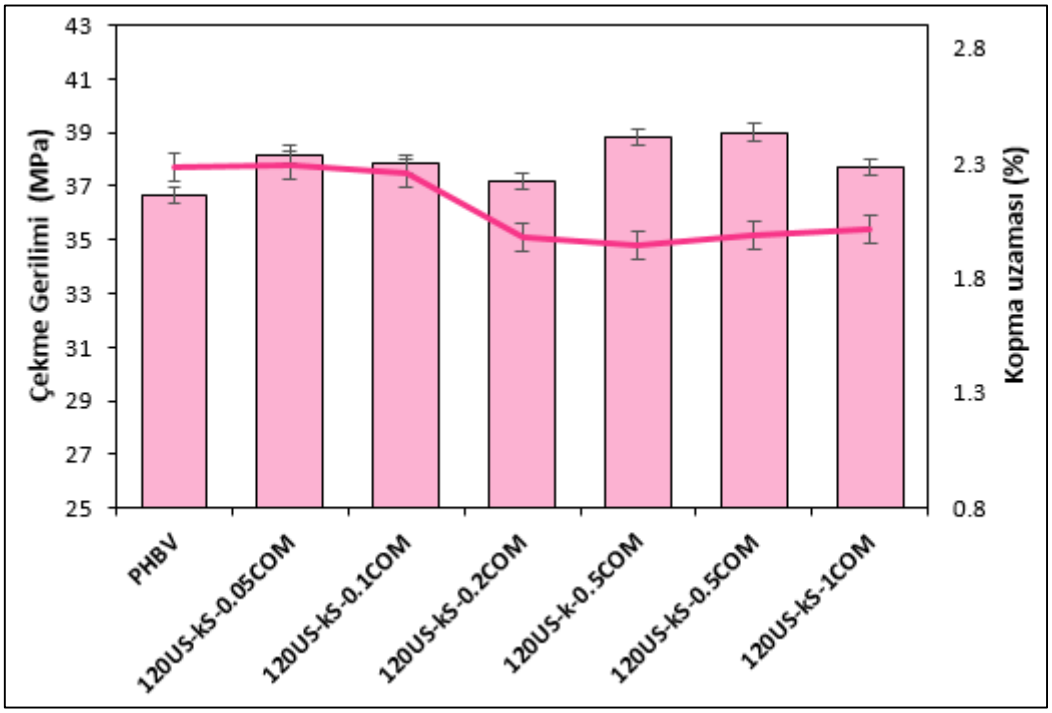
Şekil 5.108 Hazırlanan kompozitlerin Young modülü değerleri

Şekil 5.110'da hazırlanan silanlı nanokompozitlerin çekme gerilimi ve kopma uzaması grafiği verilmiştir. Çekme gerilimi değerleri katkısız PHBV'ye göre kompozit numunelerinde daha yüksektir. Katkısız polimerin maksimum çekme gerilimi 36.68±0.9

iken, %0.5'lik kompozitte 39±1'e yükselmiştir. Kopma uzaması değerleri ise BN içermeyen polimere göre çok az düşmüştür. Katkısız polimerin maksimum kopma uzaması 1.36±0.06 iken, %0.5'lik kompozitte bu değer 1.19±0.01'e düşmüştür.

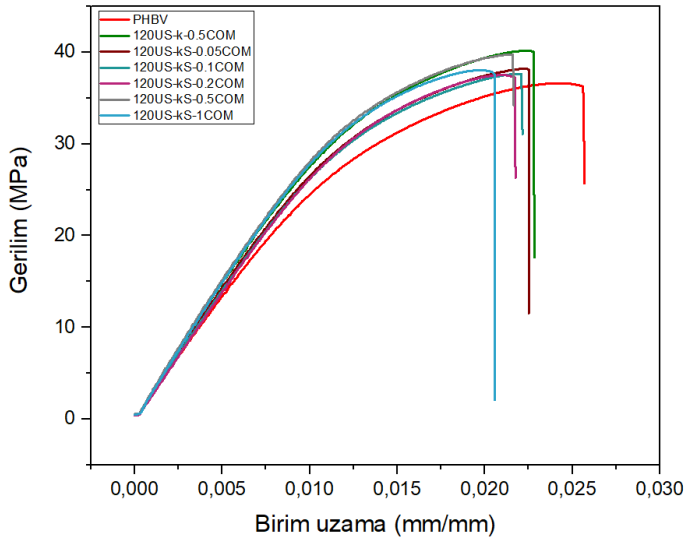


Şekil 5.109 Nanokompozitlerin çekme gerilimi değerleri



Şekil 5.110 Silanlı nanokompozitlerin çekme gerilimi ve kopma uzaması (%) değerleri

Hazırlanan kompozitlerin gerilim-birim uzama grafikleri Şekil 5.111'de verilmiştir. Bu grafiklerin ilk eğimlerinden numunelerin Young modulü değerleri hesaplanmıştır.



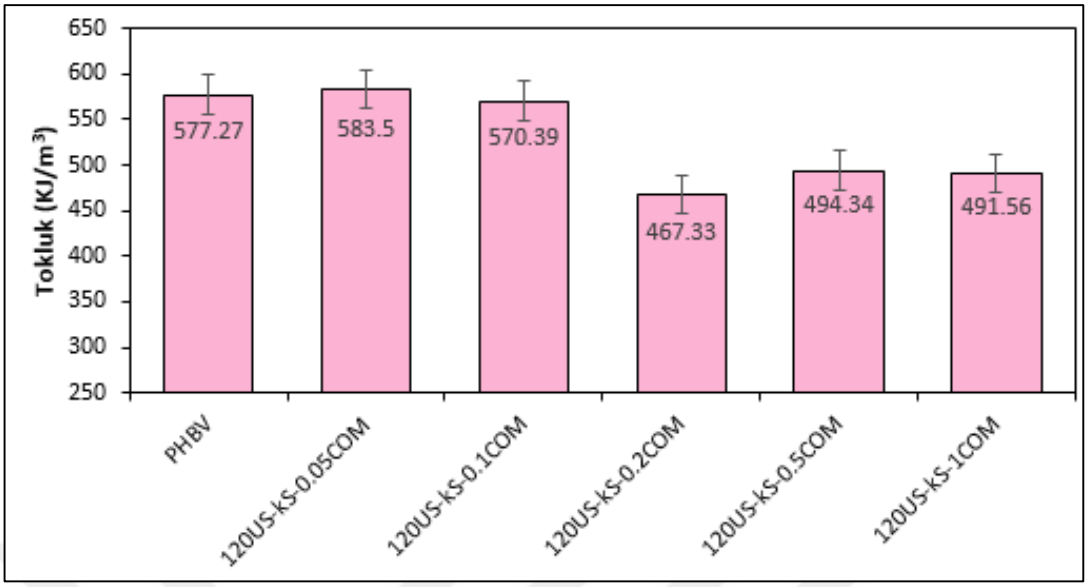
Şekil 5.111 Tüm kompozitlerin gerilim-birim uzama grafikleri

5.8.1 Mekanik Analizi Sonuçlarına Göre Tokluk Hesabı

Nanokompozitlerin çekme testi sırasında kopana kadarki süre boyunca absorpladığı enerjiye tokluk (toughness) denir. Bu nedenle birim uzamaya karşı gerilme grafiği çizilir. Altında kalan alan tokluk değerini verir. Çizelge 5.45'de mekanik analizi yapılan nanokompozitlerin tokluk değerleri, Şekil 5.112'de de bu değerlerin bar grafikleri halinde karşılaştırılması verilmiştir.

Çizelge 5.45 Nanokompozitlerin tokluk değerleri

Numune	Tokluk (KJ/m^3)
PHBV	577.27±67.74
120US-kS-0.05COM	583.50±59.73
120US-kS-0.1COM	570.39±26.10
120US-kS-0.2COM	467.33±46.31
120US-k-0.5COM	481.65±116.26
120US-kS-0.5COM	494.34±69.36
120US-kS-1COM	491.56±51.81



Şekil 5.112 Nanokompozitlerin tokluk değerleri

5.8.2 Mekanik Analizi Sonuçlarının Modellenmesi

5.8.2.1 Halpin-Tsai Modeli

Halpin-Tsai modeline göre mekanik analiz sonuçlarının modellenmesi denklem 5.16 kullanılarak yapılmıştır. η_L ve η_T değerleri ise sırasıyla denklem 5.17 ve 5.18'e göre hesaplanmıştır [120].

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{3}{8}\left(\frac{1+\xi\eta_L\phi_f}{1-\xi\eta_L\phi_f}\right) + \frac{5}{8}\left(\frac{1+2\eta_T\phi_f}{1-\eta_T\phi_f}\right) \quad (5.16)$$

$$\eta_L = \frac{\left(\frac{E_f}{E_m}\right)-1}{\left(\frac{E_f}{E_m}\right)+\xi} \quad (5.17)$$

$$\eta_T = \frac{\left(\frac{E_f}{E_m}\right)-1}{\left(\frac{E_f}{E_m}\right)+2} \quad (5.18)$$

Burada E_c kompozitin Young modülü, E_m ise polimer matrisin Young modülü ve E_f dolgu maddesinin Young modülüdür. Deneylerde kullanılan polimer matrisin üreticisi olan Admajoris'ten alınan bilgiye göre E_m 2.95 GPa olarak alınmıştır. BN'nin Young modülü ise literatürden 40 GPa olarak bulunmuştur [121]. ϕ_f, dolgu maddesinin hacim fraksiyonu

olup denklem 5.7'ye göre hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda PHBV'nin yoğunluğu Çizelge 4.1'de verildiği üzere 1.25 g/cm^3, BN'nin yoğunluğu Çizelge 4.2'de verildiği üzere 2.37 g/cm^3 olarak alınmıştır. ξ şekil faktörü olup, parçacıkların en/kalınlık (w/t_p) değerlerine göre denklem 5.19 kullanılarak hesaplanmıştır.

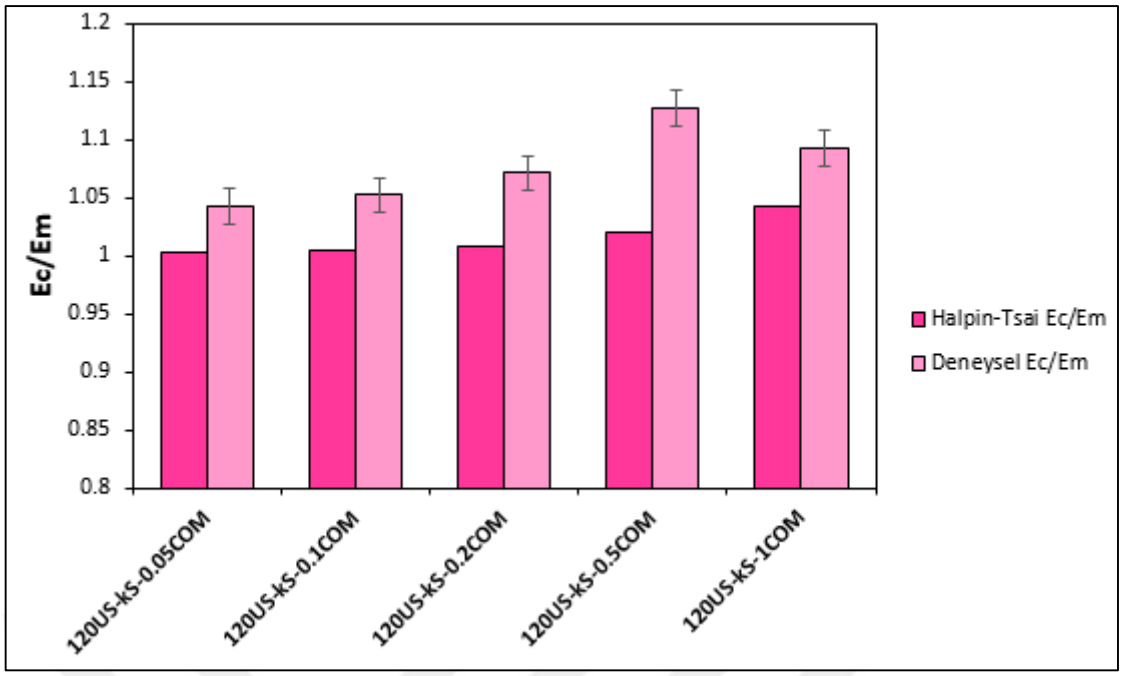
$$\xi = 2\left(\frac{w}{t_p}\right) \tag{5.19}$$

Çizelge 5.46'da Halpin-Tsai modeli kullanılarak ve deneysel olarak hesaplanan E_c/E_m değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.46 Halpin-Tsai modeli ile ve deneysel veriler ile hesaplanan E_c/E_m oranları

Numune	ϕ	ξ	η_L	η_T	Halpin-Tsai E_c/E_m	Deneysel E_c/E_m	Hata Oranı (%)
120US-kS-0.05COM	0.000263				1.0020	1.0423	3.86
120US-kS-0.1COM	0.000527				1.0040	1.0519	4.55
120US-kS-0.2COM	0.001055	25.039	0.325	0.807	1.0081	1.0710	5.87
120US-kS-0.5COM	0.002643				1.0205	1.1269	9.44
120US-kS-1COM	0.005299				1.0418	1.0922	4.60

Halpin-Tsai modeline göre hesaplanan E_c/E_m değerlerinin deneysel olarak hesaplanan E_c/E_m değerleriyle kıyaslandığı grafik Şekil 5.113'te verilmiştir. Tüm numuneler için deneysel değerler modelin öngördüğü değerlerden yüksek bulunmuştur.



Şekil 5.113 Halpin-Tsai modeli ile deneysel değerlerin karşılaştırılması

5.8.2.2 Hui-Shia Modeli

Hui-Shia modeline göre nanokompozitlerin Young modüllerinin katkısız polimerin Young modülüne oranının belirlenmesinde denklem 5.20 kullanılmıştır [122].

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1}{1-\frac{\phi_f}{4}\left(\frac{1}{\xi}+\frac{3}{\xi+\Lambda}\right)} \tag{5.20}$$

Burada E_c kompozitin Young modülü, E_m ise polimer matrisin Young modülü ve E_f dolgu maddesinin Young modülünü ifade etmektedir. E_m=2.95 GPa, E_f =40 GPa olarak alınmıştır. ϕ_f, dolgu maddesinin hacim fraksiyonu olup denklem 5.7'ye göre hesaplanmıştır. ξ şekil faktörü denklem 5.21'e göre hesaplanmıştır. Burada α parçacıkların en/kalınlık oranıdır.

$$\xi = \phi_f + \left(\frac{E_m}{E_f - E_m}\right) + 3(1-\phi_f)\frac{(1-g)\alpha^2 - \frac{g}{2}}{\alpha^2 - 1} \tag{5.21}$$

$$g = \frac{\pi}{2}\alpha \tag{5.22}$$

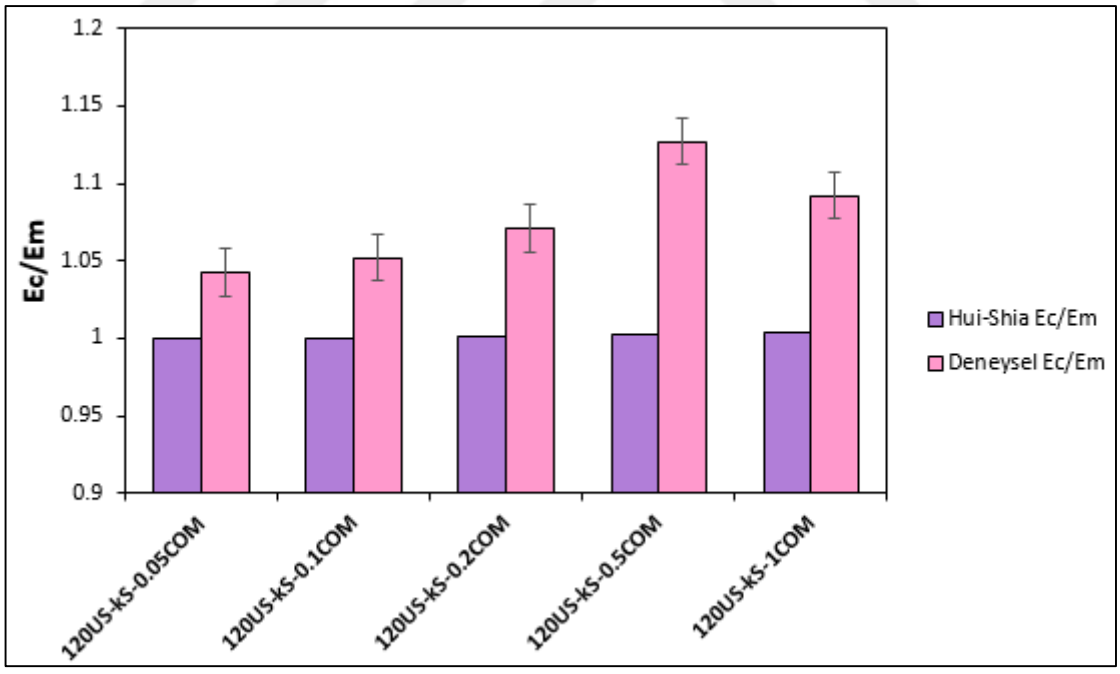
$$\Lambda = (1-\phi_f)\left(\frac{3(\alpha^2+0.25)g - 2\alpha^2}{\alpha^2-1}\right) \tag{5.23}$$

Çizelge 5.47'de Hui-Shia modeli kullanılarak ve deneysel olarak hesaplanan E_c/E_m değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.47 Hui-Shia modeli ile ve deneysel veriler ile hesaplanan E_c/E_m oranları

Numune	ϕ	ξ	g	Λ	Hui-Shia Ec/Em	Deneysel Ec/Em	Hata Oranı (%)
120US-kS-0.05COM	0.000263	-56.45		57.442	1.00019	1.0423	4.04
120US-kS-0.1COM	0.000527	-56.43		57.427	1.00039	1.0519	4.89
120US-kS-0.2COM	0.001055	-56.40	19.66	57.396	1.00079	1.0710	6.55
120US-kS-0.5COM	0.002643	-56.31		57.305	1.00199	1.1269	11.08
120US-kS-1COM	0.005299	-56.16		57.152	1.004	1.0922	8.07

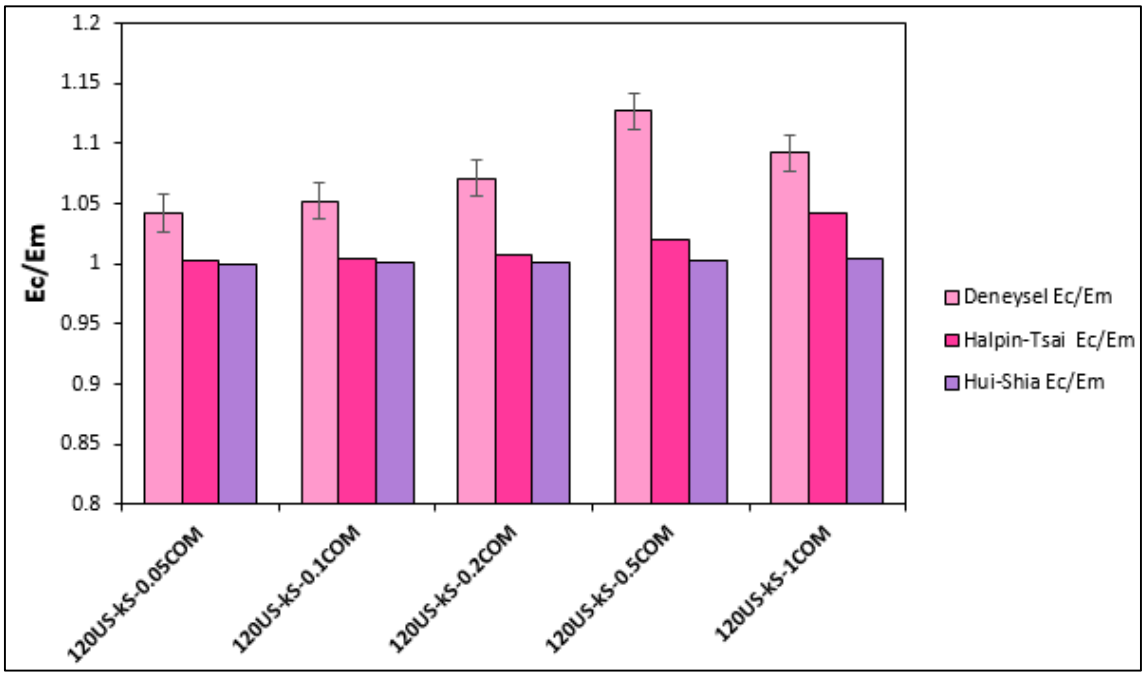
Hui-Shia modeline göre hesaplanan E_c/E_m değerlerinin deneysel olarak hesaplanan E_c/E_m değerleriyle kıyaslandığı grafik Şekil 5.114'de verilmiştir. Tüm numuneler için deneysel değerler modelin öngördüğü değerlerden yüksek bulunmuştur.



Şekil 5.114 Hui-Shia modeli ile deneysel değerlerin karşılaştırılması

5.8.2.3 Mekanik Analiz Modellerinin Karşılaştırılması

Şekil 5.115'de mekanik özelliklerin modellenmesi için kullanılan Halpin-Tsai ve Hui-Shia modellerinin deneysel verilerle karşılaştırılması verilmiştir. Daha düşük hata oranlarıyla Halpin-Tsai modeli bu çalışmadaki deneysel verilerin modellenmesinde daha başarılı olmuştur.



Şekil 5.115 Tüm mekanik modellerin deneysel verilerle karşılaştırılması

BÖLÜM 6

SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, geleneksel plastik gıda ambalajlarına alternatif olarak çevre dostu ve mikroorganizmalardan üretilip biyolojik olarak bozunabilir bir polimer olan polihidoksibütirat-ko-3-hidroksivalerat (PHBV)'ye, spesifik yüzey alanı, yüksek ısıl dayanım ve yapısal kararlılık gibi üstün özelliklere sahip olan grafen benzeri bor nitrür (h-BN) eriyik harmanlama yöntemi ile ilave edilerek nanokompozitler hazırlanmıştır.

Çalışmanın ilk kısmında Fransa IEMM laboratuvarından temin edilen bor nitrür (H.C. Starck) parçacıklarına, çeşitli çözücülerde ve çözücü yüzdelerinde, farklı süre ve amlitüdlerde ultrasonikasyon uygulanarak optimum boyutların ve dağılımın görüldüğü koşullar belirlenmiştir. Bunun için Nano-S ve PBD analizleri yapılmıştır. Analizlerin sonucunda en iyi eksfoliyasyonun %40'lık İPA çözücüsü içerisinde elde edildiği görülmüştür. Çözücü ve çözücü yüzdesi belirlendikten sonra amplitüdün etkisi araştırılmış ve en iyi sonuç %80 amplitüd ile elde edilmiştir. Eksfoliye edilen bor nitrür parçacıklara çeşitli yöntemler ile yüzey modifikasyonu uygulanmıştır. Bu işlemlerde h-BN parçacıkların polimer matris ile uyumunu kolaylaştıracak bir bağlayıcı ajan olan silan kullanılmıştır. Hazırlanan modifiye h-BN parçacıklara FTIR, XRD, SEM, TGA analizleri yapılarak özellikleri incelenmiştir. İşlem görmüş bu bor nitrür parçacıklar kütlece %0.05, %0.1, %0.2, %0.5 ve %1 oranlarında PHBV'ye eklenmiş, çift vidalı ekstrüder ile nanokompozit granülleri hazırlanmıştır. Bu granüllerden nanokompozit filmlerin üretilmesi için pres makinesinde sıcak ve soğuk presler uygulanmıştır. Elde edilen nanokompozit filmlere FTIR, XRD, SEM, TGA, DSC analizleri, oksijen geçirgenlik analizi ve mekanik analiz uygulanarak yapısal ve karakteristik özellikleri belirlenmiştir.

Üretilen nanoparçacıkların SEM analizleri incelendiğinde büyük topaklar halinde görülen işlemsiz BN'in, ultrasonikasyon ile dağıtıldığı görülmüştür. 120 dakika %80 amplitütde ultrasonikasyon uygularak hazırlanan silansız numunede (120US-k) görülen aglomerasyonlar, 120 dakika %80 amplitüd ultrasonikasyon uygularak hazırlanan 0.6 gram silan içeren numunede (120US-kS) gözlenmemiştir. Hiç işlem uygulanmamış bor nitrüre göre ortalama %70 daha küçük boyutlara ulaşılan 120US-kS numunesinde eksfoliyasyon başarılı olmuştur. 120US-kS ile hazırlanan ve en iyi OTR sonucunun elde edildiği 120US-kS-0.5COM nanokompozitinin SEM görüntüsündende, h-BN parçacıkların PHBV matrisi içinde başarılı şekilde dağıldığını gözlenmiştir. Ancak aynı numunenin %1 BN içeren nanokompozitinde görülen aglomerasyonlar polimer matris için %0.5'den fazla dolgu malzemesinin uygun olmadığını göstermiştir. Daha küçük boyutta daha fazla parçacığın elde edilebilmesi için 2 saat ultrasonikasyon denemelerinden sonra, 10 saat ultrasonikasyon denemeleri yapılmıştır. SEM analizi sonucunda da elde edilen en küçük boyutlar 10 saat sonikasyon ile hazırlanan numunelerde görülmüştür. 10 saat %80 amplitüd ultrasonikasyon uygulanarak hazırlanan silansız numunede (600US-k) görülen ufak aglomerasyonlar, 120 dakika çalışmalarında olduğu gibi yine, aynı numunenin silanlı olarak hazırlanması ile (600US-ıS) giderilmiştir. İşlemsiz BN'e göre ortalama %85 daha küçük boyutlar ile çalışma kapsamında en küçük boyutların görüldüğü 8 saat %80 amplitüd ultrasonikasyondan sonra santrifüjlenip, santrifüjün üstünde kalan kısımın 2 saat daha ultrasonikasyona maruz bırakılması ile hazırlanan 480+120US-ı numunesi olmuştur. 8 saatin sonunda küçük parçacıkların santrifüj ile toplanıp tekrar ultrasonikasyon uygulanması elde edilen parçacıkların daha küçük boyutlarda olmasını sağlamıştır. DMF ile yapılan 10 saat %80 amplitüd ultrasonikasyon çalışmasında ise hazırlanan parçacıklarda homojen bir dağılım görülememiş ve numune başarısız bulunmuştur.

Nanoparçacıkların XRD analizlerinde ise; işlemsiz BN'e göre, silansız 120US-k numunesinde BN'e ait olan tüm karakteristik pik şiddetlerinde belirgin artış olmuştur. Ancak 120 dakika %80 amplitüd ultrasonikasyon uygularak hazırlanan silansız numunesi (120US-k), 120 dakika %80 amplitüd ultrasonikasyon uygularak hazırlanan 0.6 gram silan içeren numune (120US-kS) ile karşılaştırıldığında silan eklenmesi pik şiddetlerini azaltmıştır. Nanokompozitlere ait XRD sonuçlarında ise %BN içeriğiyle doğru orantılı

olarak BN'e ve PHBV'ye ait tüm pik şiddetlerinin arttığı görülmüştür. 120 dakika %80 amplitüd ultrasonikasyon ile hazırlanan silansız 120US-k-0.5COM ve silanlı 120US-kS-0.5COM numunelerinin XRD sonuçları incelendiğinde; silansız BN eklenmesi saf polimere göre pik şiddetlerini arttırırken, silanlı BN eklenmesi silansız BN'e göre pik şiddetlerinde yine bir miktar azalmaya yol açmıştır. En düşük oksijen geçirgenliği, en yüksek Young modülü ve en yüksek çekme gerilimi özellikleri ile %0.5'lik 120US-kS-0.5COM numunesine kadar artan BN yüzdesiyle (020) pikinin relatif şiddeti artarken, (110), (111), (121) ve (002) piklerinin relatif şiddeti azalmıştır. (020)/(110) oranı içinde %0.5'lik 120US-kS-0.5COM numunesine kadar artan BN yüzdesiyle artış görülmüş %1'lik numunede azalmıştır. XRD sonuçlarına göre hesaplanan kristalinite indeksi, %66.9 ile en yüksek 120US-kS-0.5COM numunesinde görülmüştür. Aynı BN partikülünün silansız durumdayken hazırlanan kompozitte %56.11 kristalinite indeksi görülmüştür. Bu sonuçlar, silanlamanın polimerin kristalinite değerini arttırdığı göstermektedir. Nanokompozitlerin d-boşluk değerlerinde önemli bir değişiklik görülmediğinden; BN ilave edildiğinde PHBV matrisinin kristal yapısının değişmediği, sadece kristalinitesi etkilendiği söylenebilir.

Hazırlanan nanoparçacıkların içerdiği fonksiyonel bağların belirlenmesi için yapılan FTIR analizi sonucunda; OTES silanın Si-O-C bağı, Si-C bağı, CH_2 simetrik ve asimetrik gerilmeleri, CH_3 simetrik ve asimetrik gerilmeleri gözlenmiştir. Ancak OTES silana ait pikler PHBV'nin sahip olduğu pikler ile çakıştığı için kompozitlerin FTIR grafiklerinde belirgin değişiklik görülmezken, piklerin şiddetlerinde değişiklikler olmuştur. Şekil 5.71'de de görüldüğü üzere PHBV matrise 120 dakika %80 amplitüd ultrasonikasyon uygularak hazırlanmış silansız 120US-k numunesi eklenerek üretilen 120US-k-0.5COM numunesinde, katkısız PHBV'ye göre FTIR pik şiddetleri artmıştır. Ancak 120 dakika %80 amplitüd ultrasonikasyon uygularak hazırlanmış silanlı 120US-kS-0.5COM numunesinde, XRD sonuçlarına benzer şekilde FTIR analizinde de silan eklenmesi ile pik şiddetleri azalmıştır. FTIR sonuçlarında, en düşük kristalinite indeksi katkısız polimere ait iken, farklı yüzdelerde BN eklenmesiyle bu değer artmıştır. Bu sonuç, XRD'den elde edilen kristalinite indeksi değerleri ile uyumludur. FTIR sonuçlarına göre, %62.28 ile en yüksek kristalinite indeksine sahip numune, düşük oksijen geçirgenliği ve yüksek mekanik özellikleri ile 120US-kS-0.5COM olarak bulunmuştur. Yine XRD sonuçlarıyla uyumlu

olarak silansız numunede kristalinite indeksi (%52.81), silanlı numuneden küçük bulunmuş olup silanlamanın polimerin kristalinitesini arttırdığı görülmüştür.

İşlem uygulanan bor nitrür numunelerine yapılan TGA analizi sonucunda 120 dakika %80 amplitüd ultrasonikasyon uygularak hazırlanmış silansız BN numunesinde (120US-k) 800°C'ye kadar herhangi bir değişiklik görülmezken 120 dakika %80 amplitüd ultrasonikasyon uygularak hazırlanmış silanlı 120US-kS numunesinde 200°C'den başlayan %3.94'lük bir kütle kaybı görülmüştür. Bu kütle kaybı yüzey modifikasyonunda kullanılan silanın BN'den ayrılması nedeniyle gerçekleşmiştir. Nanokompozitlerin TGA sonuçlarında ise BN yükleme içeriğiyle doğru orantılı olarak termal kararlılığın arttığı görülmüştür. Bozunmanın başladığı sıcaklık olan T_i, kütlenin %10'unun kaybedildiği sıcaklık olan $T_{\%10}$, kütlenin %50'sinin kaybedildiği sıcaklık olan $T_{\%50}$ ve maksimum bozunma sıcaklığı olan T_{max} değerlerinin, %1 BN katkılı nanokompozitte katkısız polimere göre sırasıyla; 57°C, 53°C, 38°C ve 14°C arttığı görülmüştür. %0.5'lik silanlı ve silansız nanokompozitlerin TGA sonuçları karşılaştırıldığında; silanlama sayesinde T_i, $T_{\%10}$, $T_{\%50}$ ve T_{max} değerlerinin 25°C, 36°C, 37°C ve 18°C arttığı görülmüştür. Yüksek ısıl dayanıma sahip olan bor nitrürün polimer matrise ilave edilmesi ile nanokompozitlerin de termal dayanımı yükselmiştir.

Hazırlanan nanokompozitlerin DSC analizinde 1.ısıtma ve 2.ısıtma sıcaklıkları yaklaşık olarak aynı kalmış olup, erime entalpileri %0.5'lik numuneye kadar artmıştır. Erime entalpilerine göre hesaplanan kristalinite değerleri içerisinde de, %70.07 ile %0.5'lik nanokompozitte en yüksek kristalinite bulunmuştur. Bu durum FTIR ve XRD ile hesaplanan kristalinite indeksi değerlerini de desteklemektedir. Kristalinitenin artışı ile artan kristalin bölgeler, gazların geçmesini daha fazla engeller ve malzemenin mekanik olarak daha dayanıklı hale gelmesini sağlar. Bu çalışma sonucunda bulunan en iyi gaz bariyeri ve mekanik özelliklere sahip olan numune de, kristalinite değeri en yüksek olan, 120 dakika %80 amplitüd ultrasonikasyon uygularak hazırlanmış 0.6g silanlı bor nitrür parçacıklar ile hazırlanan 120US-kS-0.5COM numunesi olmuştur.

Oksijen geçirgenliği analizinde ilk olarak prosedürün belirlenmesi için farklı yöntemler ile %0.5'lik nanokompozitler hazırlanmış ve gaz bariyer özellikleri test edilmiştir. Daha sonra belirlenen prosedür için farklı BN yüzdelerinde hazırlanan nanokompozitlerin gaz

bariyer davranışı incelenmiştir. 120 dakika %80 amplitüd ultrasonikasyon uygularak hazırlanmış silansız 120US-k-0.5COM ve silanlı 120US-kS-0.5COM nanokompozitleri oksijen geçirgenliklerini sırasıyla %22 ve %27 düşürmüştür. Silanlamanın oksijen geçirgenliği için doğru bir yöntem olduğu görülmüştür. Silanlamanın optimum koşullarının belirlenmesi için ultrasonikasyon süresi, silanlama sırasında sıcaklık uygulanması ve ultrasonikasyon yerine manyetik karıştırıcı ile silanlama yapılması çalışmaları denenmiştir. Silanlama sırasında daha kısa ultrasonikasyon uygulamak, sıcaklık uygulamak ve manyetik karıştırıcı kullanımı OP değerini olumsuz etkilemiştir. Bu nedenle en iyi numune olarak belirlenen 120 dakika %80 amplitüd ultrasonikasyon uygularak hazırlanmış 0.6 gram silanlı 120US-kS ile %0.05, %0.1, %0.2, %0.5 ve %1'lik nanokompozitler hazırlanarak oksijen geçirgenliği analiz edilmiştir. %27.40 OP düşüşü ile 120US-kS-0.5COM nanokompozitinde en iyi oksijen bariyer özelliği görülmüştür.

10 saat ultrasonikasyon ile hazırlanan numuneler elde edilen ürün verimliliği düşük ve üretilebilen malzeme miktarı az olduğu için %0.05'lik olarak hazırlanmış ve oksijen geçirgenlikleri test edilmiştir. 10 saat % 80 amplitüd ultrasonikasyon yapılarak hazırlanan silansız 600US-k-0.05COM ve silanlı 600US-ı-0.05COM nanokompozitlerinde oksijen geçirgenlikleri sırasıyla %15.55 ve %21.48 düşürülmüştür. 120US-kS numunesi ile hazırlanan %0.05'lik silanlı kompozitte %17.03 OP düşüşü elde edilebilmişken, 600US-ıS numunesi ile hazırlanan %0.05'lik kompozitte %21.48 OP düşüşü elde edilmesi 10 saat sonikasyon ile daha başarılı oksijen bariyeri geliştirileceğini göstermiştir. 10 saat % 80 amplitüd ultrasonikasyon yapılarak hazırlanan silansız 600US-ı-0.05COM ve 8 saat %80 amplitüd ultrasonikasyondan sonra santrifüjlenip, santrifüjün üstünde kalan kısımın 2 saat daha ultrasonikasyona maruz bırakılması ile hazırlanan silansız 480+120US-ı-0.05COM nanokompozitleri OP değerini sırasıyla %15.55 ve %20.74 düşürmüştür. Silansız numune olarak 480+120US-ı-0.05COM nanokompozitinin gösterdiği bu düşüş önemli bir bariyer davranışı sergilediğini göstermektedir. Ancak bu numuneye ait silanlı 480+120US-ıS-0.05COM nanokompozitinde yalnızca %15.55 OP düşüşü gerçekleşmiş olup, diğer nanokompozitlerde görülen silanlamanın olumlu etkisi bu numune için görülememiştir.

Oksijen geçirgenlik analizi sonuçlarına göre difüzyon katsayısı (D) ve çözünürlük (S) değerleri hesaplanmıştır. Difüzyon katsayısı, farklı yüzdelerde BN içeren nanokompozitler içerisinde en düşük OP değerine sahip numune için (120US-kS-0.5COM) en düşük olarak bulunmuş olup, çözünürlük değerlerinde önemli bir değişiklik görülmemiştir.

Oksijen geçirgenliği analizi sonuçlarına göre yapılan modellemelerde tüm numuneler için deneysel veriler, modellerden hesaplanan değerlerden düşük bulunmuştur. Bu sonuç boyut oranı yüksek dolgu malzemeleri için geliştirilen bu modellerin, bu çalışmada kullanılan boyut oranı düşük malzemeler için kullanımının sınırlı olduğunu göstemiştir. Modeller içinde en düşük hata yüzdeleri ile deneysel verilere en yakın sonuçlar Lape modeli ile elde edilmiştir.

Hazırlanan nanokompozitlerin mekanik özelliklerini belirlemek için yapılan çekme testine göre en yüksek Young modülü ve en yüksek çekme gerilimi görülen kompozit 120 dakika %80 amplitüd ultrasonikasyon uygularak hazırlanmış 0.6 gram silanlı BN'nin %0.5 oranında PHBV'ye eklenmesi ile üretilen 120US-kS-0.5COM numunesidir. %0.5'lik bu nanokompozitte Young modülü üzerinde katkısız PHBV'ye göre %12.7'lik bir artış gözlenirken, çekme gerilimi %0.5'lik BN içeriğine kadar artmış %1 BN içeriğinde azalmıştır. Kopma uzması değerleri %0.2'lik BN içeriğine kadar azalırken %0.5 BN içeriğinden itibaren yükselmiştir. Silanlı ve silansız nanokompozitlerin mekanik özellikleri karşılaştırıldığında; silanlı nanokompozitin hem Young modülü hem çekme gerilimi silansıza göre yüksek bulunmuştur. Bu durum silanın bağlayıcı ajan olarak, BN'in PHBV matrise daha iyi tutunmasını sağladığını göstermektedir. Mekanik analiz sonuçlarına göre yapılan modellemelerde tüm numuneler için deneysel veriler, modellerden hesaplanan değerlerden yüksek bulunmuştur. Modeller içinde en düşük hata yüzdeleri ile deneysel verilere en yakın sonuçlar Halpin-Tsai modeli ile elde edilmiştir.

Bu çalışma sonucunda, 120 dakika %80 amplitüd ultrasonikasyon uygularak hazırlanmış 0.6 gram silanlı BN'nin %0.5 oranında PHBV'ye eklenmesi ile üretilen 120US-kS-0.5COM numunesi, en iyi oksijen bariyer davranışı gösteren, en yüksek mekanik özelliklere sahip olan, geliştirilmiş termal dayanımı ve yüksek kristalinitesi ile istenilen özelliklere sahip nanokompozittir. BN'in eksfoliyasyonu ve silan ile yüzey geliştirme işlemlerinde farklı

metodlar denenerek eksfoliyasyon seviyesi arttırılabilir ve silan ile BN'in daha iyi bağlanması sağlanabilir. Böylelikle hazırlanacak nanokompozitlerde polimer matris içerisinde daha iyi dağılım ve daha iyi tutunma sağlanarak malzemelerin oksijen bariyer özellikleri ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesi üzerinde çalışılabilir.

KAYNAKLAR

[1] Thompson, R. C., Moore, C. J., Saal, F. S. ve Swan, S. H., (2009), "Plastics, The Environment And Human Health: Current Consensus And Future Trends", Philosophical Transactions Of The Royal Society B, 364: 2153-2166.

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

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

[4] De Azeredo, H. M., (2009), "Nanocomposites for food packaging applications", Food research international, 42(9): 1240-1253.

[5] Koller, M., (2014), "Poly (hydroxyalkanoates) for food packaging: Application and attempts towards implementation", Applied Food Biotechnology, 1(1): 3-15.

[6] Requena, R., Vargas, M. ve Chiralt, A., (2017), "Release kinetics of carvacrol and eugenol from poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)(PHBV) films for food packaging applications", European Polymer Journal, 92: 185-193.

[7] Attaran, S. A., Hassan, A. ve Wahit, M. U., (2017), "Materials for food packaging applications based on bio-based polymer nanocomposites: a review", Journal of Thermoplastic Composite Materials, 30(2): 143-173.

[8] Risch, S. J., (2009), "Food packaging history and innovations", Journal of agricultural and food chemistry, 57(18): 8089-8092.

[9] Griff, A. L., (1997), Carbonated Beverage Packaging, The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology 2nd edition, Wiley & Sons, New York, 158-161.

[10] Andrady, A. L., (1994), "Assessment of environmental biodegradation of synthetic polymers", Journal of Material Science – Rev Macromol Chem Phys, C34: 25-76.

[11] Calmon-Decriaud, A., Bellon-Maurel, V. ve Silvestre, F., (1998), "Standard Methods for Testing the Aerobic Biodegradation of Polymeric Materials. Review and Perspectives", Advances in Polymer Science, 135: 208-224.

[12] Voevodina, I. ve Kržan, A., (2013), "Bio-based polymers", Presentation of the PLASTiCE Project, Central Europe Programme.

[13] Han, J. H., (2013), Emerging Technologies in Food Packaging, Plastic Films in Food Packaging, Elsevier, USA:121-126.

[14] 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.

[15] Coles, R., Kırwan, M., Plant, S. ve Strawbridge, J. W., (2011), Plastics in Food Packaging, Food and Beverage Packaging Technology Second Edition, John Wiley & Sons, Wiley-Blackwell, Oxford, UK.

[16] Vitti, M. C., Sasaki, F. F., Miguel, P., Kluge, R. A. ve Moretti, C. L., (2011), "Activity of Enzymes Associated with the Enzymatic Browning of Minimally Processed Potatoes", Brazilian Archives of Biology and Technology, 54(5): 983-990.

[17] Knechtges, P. L., (2011), Reduced Microbial Contamination and Control Growth, Food Safety: Theory and Practice, Jones & Bartlett Publishers, Greenville, USA.

[18] Petersen, K., Nielsen, P. V., Bertelsen, G., Lawther, M., Olsen, M. B., Nilsson, N. H. ve Mortensen, G., (1999), "Potential of biobased materials for food packaging", Trends in Food Science & Technology, 10: 52-68.

[19] European Bioplastics, Bioplastic packaging – combining performance with sustainability, 2013, http://www.european-bioplastics.org/news/publications/ , 28 Aralık 2017.

[20] Shin, J. ve Selke, S. E. M., (2014), Food Packaging, Food Processing: Principles and Applications, Second Edition, John Wiley & Sons, Chichester, UK.

[21] Mwaikambo L. Y., (2004), Synthesis of Polymers From Sustainable Resource Origin Raw Materials, Low Environmental Impact Polymers. iSmithers Rapra Publishing, Shrewsbury, UK.

[22] European Bioplastics, What are bioplastic?, 2014, http://www.european-bioplastics.org/bioplastics/ , 28 Aralık 2017.

[23] Etude Bioplastics, 2012, http://docplayer.nl/5387211-Bioplastics-definities-normen-toepassingsmogelijkheden-milieu-impact.html , 28 Aralık 2017.

[24] European Bioplastics, FAQ Bioplastics, 2017, http://www.european-bioplastics.org/news/publications/ , 28 Aralık 2017.

[25] European Bioplastics, (2016), "Benefits Of Biobased Rigid Packaging", The Fact Sheet Feb 2015.

[26] European Bioplastics, Facts and Figures, 2016(2), http://www.european-bioplastics.org/news/publications/ , 28 Aralık 2017.

[27] Diaz, C. A., Pao, H. Y. ve Kim, S., (2016), "Film Performance of Poly (lactic acid) Blends for Packaging Applications", Journal of Applied Packaging Research, 8(3): 43-51.

[28] Sudesh, K. ve Doi, Y., (2005), Polyhydroxyalkanoates, Catia Bastioli: Handbook of Biodegradable Polymers, 26(1): 219-256.

[29] Bucci, D. Z., Tavares, L. B. B. ve Sell, I., (2005), "PHB Packaging For The Storage of Food Products", Polymer Testing, 24: 564–571.

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

[31] Hocking, P. J. ve Marchessault, R. H., (1998), Polyhydroxyalkanoates, Biopolymers from Renewable Resources, Macromolecular Systems - Materials Approach, Springer, Berlin, Heidelberg.

[32] Pilla, S., (2011), Engineering Applications of Bioplastics and Biocomposites, An Overview in Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA.

[33] Massey, L. K., (2003), Permeability Properties of Plastics and Elastomers Second Edition, William Andrew Publishing, USA.

[34] Ebnesajjad, S., (2013), A Surwey of Regulatory Aspects of food Packaging, Plastic Films in Food Packaging, Elsevier, USA: 345-388.

[35] Lange, J. ve Wyser, Y., (2003), "Recent Innovations in Barrier Technologies for Plastic Packaging - a Review", Packaging Technology And Science, 16: 149-158.

[36] Marsh, K. ve Bugusu, B., (2007), "Food Packaging - Roles, Materials, and Environmental Issues", Journal Of Food Science, 72(3): 39-55.

[37] Garnier, G., Yrieix, B., Brecher, Y. ve Flandin, L., (2010), "Influence of Structural Feature of Aluminum Coatings on Mechanical and Water Barrier Properties of Metallized PET Films", Journal of Applied Polymer Science, 115: 3110–3119.

[38] Niaounakis, M., (2015), Manufacture of Biocomposites, Biopolymers: Processing and Products, William Andrew Publishing, USA.

[39] Siracusa, V., (2012), "Food Packaging Permeability Behaviour: A Report", International Journal of Polymer Science, 2012:1-11.

[40] Mueller, K., Schoenweitz, C. ve Langowski, H. C., (2012), "Thin Laminate Films for Barrier Packaging Application – Influence of Down Gauging and Substrate Surface Properties on the Permeation Properties", Packaging Technology And Science, 25: 137-148.

[41] Petris, S. D., Laurienzo, P., Malinconico, M., Pracella, M. ve Zendron, M., (1998), "Study of Blends of Nylon 6 with EVOH and Carboxyl-Modified EVOH and a Preliminary Approach to Films for Packaging Applications", Journal of Applied Polymer Science, 68: 637–648.

[42] Lepot, N., Van Bael, M. K., Van den Rul, H., D'Haen, J., Peeters, R., Franco, D. ve Mullens, J., (2011), "Influence of Incorporation of ZnO Nanoparticles and Biaxial Orientation on Mechanical and Oxygen Barrier Properties of Polypropylene Films for Food Packaging Applications", Journal of Applied Polymer Science, 120: 1616-1623.

[43] Nielsen, L. E., (1967), "Models for the Permeability of Filled Polymer Systems", Journal of Macromolecular Science (Chemistry), A1(5): 929-942.

[44] Zhong, Y., Janes, D., Zheng, Y., Hetzer, M. ve De Kee, D., (2007), "Mechanical and oxygen barrier properties of organoclay-polyethylene nanocomposite films", Polymer Engineering & Science, 47(7): 1101-1107.

[45] Maiti, P., Yamada, K., Okamoto, M., Ueda, K. ve Okamoto, K., (2002), "New Polylactide/Layered Silicate Nanocomposites: Role of Organoclays", Chemistry of Materials, 14: 4654-4661.

[46] Alateyah, A. I., Dhakal, H. N. ve Zhang, Z. Y., (2013), "Processing, Properties, and Applications of Polymer Nanocomposites Based on Layer Silicates: A Review", Advances in Polymer Technology, 32(4): 1-36.

[47] Dadbin, S., Noferesti, M. ve Frounchi, M., (2008), "Oxygen Barrier LDPE/LLDPE/Organoclay Nano-Composite Films for Food Packaging", Macromolecular Symposia, 274: 22-27.

[48] Picard, E., Espuche, E. ve Fulchiron, R., (2011), "Effect of an organo-modified montmorillonite on PLA crystallization and gas barrier properties", Applied Clay Science, 53(1): 58-65.

[49] Swain, S. K., Dash, S., Behere, C., Kisku, S. K., Behera, L., (2013), "Cellulose nanobiocomposites with reinforcement of boron nitride: Study of thermal, oxygen barrier and chemical resistant properties", Carbohydrate Polymers, 95: 728– 732.

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

[51] 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.

[52] Carli, L. N., Daitx, T. S., Soares, G. V., Crespo, J. S. ve Mauler, R. S., (2014), "The effects of silane coupling agents on the properties of PHBV/halloysite nanocomposites", Applied Clay Science, 87: 311-319.

[53] Pich, A., Schiemens, N., Corten, C. ve Adler, H. J. P., (2006), "Preparation Of Poly(3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate) (PHBV) Particles in O/W Emulsion", Polymer, 47: 1912–1920.

[54] Vidhate, S., (2011), Biodegradable poly(hydroxy butyrate-co-valerate) nanocomposites and blends with poly (butylene adipate co-terephthalate) for sensor applications, ProQuest LLC Microform Edition, North Texas, USA.

[55] Szegda, D., Duangphet, S., Song, J. ve Tarverdi, K., (2014), "Extrusion foaming of PHBV", Journal of Cellular Plastics, 50(2): 145-162.

[56] González-Ausejo, J., Gámez-Pérez, J., Balart, R., Lagarón, J. M. ve Cabedo, L., (2017), "Effect of the addition of sepiolite on the morphology and properties of melt compounded PHBV/PLA blends", Polymer Composites.

[57] Ma, X. K., Lee, N. H., Oh, H. J., Jung, S. C., Lee, W. J. ve Kim, S. J., (2011), "Morphology control of hexagonal boron nitride by a silane coupling agent", Journal of Crystal Growth, 316(1):185-190.

[58] Nebeker, J., Schniepp, H. ve Krakauer, H., (2012), Exfoliation of Hexagonal Boron Nitride Through Sonication and Centrifugation, College Of William And Mary Physics Department, Williamsburg, USA.

[59] Erickson, K. J., Gibb, A. L., Sinitskii, A., Rousseas, M., Alem, N., Tour, J. M. ve Zettl, A. K., (2011), "Longitudinal Splitting of Boron Nitride Nanotubes for the Facile Synthesis of High Quality Boron Nitride Nanoribbons", Nano letters, 11(8): 3221-3226.

[60] Materne, T., de Buyl, F. ve Witucki, G. L., (2012), "Organosilane technology in coating applications: review and perspectives", Dow Corning Corporation, AGP11933, Form No.

[61] Martino, L., Berthet, M. A., Angellier-Coussy, H. ve Gontard, N., (2015), "Understanding external plasticization of melt extruded PHBV–wheat straw fibers biodegradable composites for food packaging", Journal of Applied Polymer Science, 132(10).

[62] Dangtungee, R., Tengsuthiwat, J., Boonyasopon, P. ve Siengchin, S. (2015), "Sisal natural fiber/clay-reinforced poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) hybrid composites", Journal of Thermoplastic Composite Materials, 28(6): 879-895.

[63] Singh, S., Mohanty, A. K., Sugie, T., Takai, Y. ve Hamada, H., (2008), "Renewable resource based biocomposites from natural fiber and polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) bioplastic", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 39(5): 875-886.

[64] Da Silva, V., Batista, K. C., Zattera, A. J., Silva, D. A. K. ve Pezzin, A. P. T., (2014), "Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/wood powder biocomposites: Thermal and mechanical properties and water absorption profile", Journal of Reinforced Plastics and Composites, 33(8): 741-748.

[65] Zhou, W., Zuo, J., Zhang, Z. ve Zhou, A., (2014), "Thermal, electrical, and mechanical properties of hexagonal boron nitride–reinforced epoxy composites", Journal of Composite Materials, 48(20): 2517–2526.

[66] Bittmann, B., Bouza, R., Barral, L., Diez, J. ve Ramirez, C., (2013), "Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/clay nanocomposites for replacement of mineral oil based materials", Polymer Composites, 34(7): 1033-1040.

[67] Sanchez-Garcia, M. D. ve Lagaron, J. M., (2010), "Novel clay-based nanobiocomposites of biopolyesters with synergistic barrier to UV light, gas, and vapour", Journal of applied polymer science, 118(1): 188-199.

[68] Ambrosio-Martín, J., Gorrasi, G., Lopez-Rubio, A., Fabra, M. J., Mas, L. C., López-Manchado, M. A. ve Lagaron, J. M., (2015), "On the use of ball milling to develop poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)-graphene nanocomposites (II)—Mechanical, barrier, and electrical properties", Journal of Applied Polymer Science, 132(29).

[69] Kisku, S. K., ve Swain, S. K., (2012), "Synthesis and characterization of chitosan/boron nitride composites", Journal of the American Ceramic Society, 95(9): 2753-2757.

[70] Abdalkarim, S. Y. H., Yu, H. Y., Song, M. L., Zhou, Y., Yao, J. ve Ni, Q. Q., (2017), "In vitro degradation and possible hydrolytic mechanism of PHBV nanocomposites by incorporating cellulose nanocrystal-ZnO nanohybrids", Carbohydrate Polymers, 176: 38-49.

[71] Zhang, H., Yu, H. Y., Wang, C. ve Yao, J., (2017), "Effect of silver contents in cellulose nanocrystal/silver nanohybrids on PHBV crystallization and property improvements", Carbohydrate Polymers, 173: 7-16.

[72] Seoane, I. T., Cerrutti, P., Vazquez, A., Manfredi, L. B. ve Cyras, V. P., (2017), "Polyhydroxybutyrate-Based Nanocomposites with Cellulose Nanocrystals and Bacterial Cellulose", Journal of Polymers and the Environment, 25(3): 586-598.

[73] Shakil, O., Masood, F. ve Yasin, T., (2017), "Characterization of physical and biodegradation properties of poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate/sepiolite nanocomposites", Materials Science and Engineering C, 77: 173-183.

[74] Chikh, A., Benhamida, A., Kaci, M., Bourmaud, A. ve Bruzaud, S., (2017), "Recyclability assessment of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/poly (butylene succinate) blends: Combined influence of sepiolite and compatibilizer", Polymer Degradation and Stability, 142: 234-243.

[75] Montaño-Leyva, B., Gontard, N. ve Angellier-Coussy, H., (2017), "Poly (3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and wheat straw fibers biocomposites produced by co-grinding: Processing and mechanical behavior", Journal of Composite Materials, 51(7): 985-996.

[76] Dasan, Y. K., Bhat, A. H. ve Ahmad, F., (2017), "Polymer blend of PLA/PHBV based bionanocomposites reinforced with nanocrystalline cellulose for potential application as packaging material", Carbohydrate polymers, 157: 1323-1332.

[77] Malmir, S., Montero, B., Rico, M., Barral, L. ve Bouza, R., (2017), "Morphology, thermal and barrier properties of biodegradable films of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) containing cellulose nanocrystals", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 93: 41-48.

[78] Larsson, M., Hetherington, C. J., Wallenberg, R. ve Jannasch, P., (2017), "Effect of hydrophobically modified graphene oxide on the properties of poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)", Polymer, 108: 66-77.

[79] Shuai, C., Guo, W., Gao, C., Yang, Y., Xu, Y., Liu, L., Qin, T., Sun, H., Yang, S., Feng, P. ve Wu, P., (2017), "Calcium Silicate Improved Bioactivity and Mechanical Properties of Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Scaffolds", Polymers, 9(5): 175.

[80] Castro-Mayorga, J. L., Fabra, M. J., Pourrahimi, A. M., Olsson, R. T., Lagaron, J. M., (2017), "The impact of zinc oxide particle morphology as an antimicrobial and when incorporated in poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) films for food packaging and food contact surfaces applications", Food and Bioproducts Processing, 101: 32-44.

[81] Yu, H. Y. ve Yao, J. M., (2016), "Reinforcing properties of bacterial polyester with different cellulose nanocrystals via modulating hydrogen bonds", Composites Science and Technology, 136: 53-60.

[82] Ambrosio-Martin, J., Fabra, M. J., López-Rubio, A., Gorrasi, G., Sorrentino, A. ve Lagaron, J. M., (2016), "Assessment of Ball Milling as a Compounding Technique to Develop Nanocomposites of Poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) and Bacterial Cellulose Nanowhiskers", Journal of Polymers and the Environment, 24(3): 241-254.

[83] H.C. Starck, 2017, https://www.hcstarck.com/hcs-admin/file/8a8181e225548334012554ce05db17e4.de.0/advanced_ceramicpowder_03_%202017.pdf;jsessionid=3C1A3B3FBEA0A3FA0D34593A3A8C24BC.s1, 28 Aralık 2017.

[84] Sigma Aldrich, https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/440213?lang=en&region=TR, 28 Aralık 2017

[85] International Organization for Standardization, 2012, https://www.iso.org/standard/56045.html, 28 Aralık 2017.

[86] ASTM International, 2009, https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D1434-82R09E1.htm, 28 Aralık 2017.

[87] ASTM International, 2013, https://www.astm.org/Standards/D618.htm, 28 Aralık 2017.

[88] Lee, D., Lee, B., Park, K. H., Ryu, H. J., Jeon, S. ve Hong, S. H., (2015), "Scalable Exfoliation Process For Highly Soluble Boron Nitride Nanoplatelets By Hydroxide-Assisted Ball Milling", Nano Letters, 15(2): 1238-1244.

[89] Marsh, K. L., Souliman, M., Kaner, R. B., (2015), "Co-Solvent Exfoliation And Suspension Of Hexagonal Boron Nitride", Chemical Communications, 51(1): 187-190.

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

[91] Kostoglou, N., Polychronopoulou, K. ve Rebholz, C., (2015), "Thermal and chemical stability of hexagonal boron nitride (h-BN) nanoplatelets", Vacuum, 112: 42-45.

[92] Hou, J., Li, G., Yang, N., Qin, L., Grami, M., E., Zhang, Q., Wang, N. ve Qu, X., (2014), "Preparation And Characterization Of Surface Modified Boron Nitride Epoxy Composites With Enhanced Thermal Conductivity", RSC Advances, 4(83): 44282-44290.

[93] Shi, L., Gu, Y., Chen, L., Qian, Y., Yang, Z. ve Ma, J., (2004), "Synthesis And Morphology Control Of Nanocrystalline Boron Nitride", Journal of Solid State Chemistry, 177(3), 721-724.

[94] Liang, J., Huang, Y., Lin, J., Feng, C., Yu, C., He, X., Yan, Z., Zhai, W. ve Tang, C., (2017), "In-Situ Conversion Of Porous Boron Nitride To Highly Crystallized Nanoplates-Assembled Hexagonal Boron Nitride Nanoarchitectures Via A Metal Ion-Assisted Annealing Method", Journal Of Alloys And Compounds, 705: 749-755.

[95] Xu, Y., Zou, L., Lu, H. ve Chen, Z., (2015), "Preparation and characterization of electrospun poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) fibrous mats", In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 87(1): 012047.

[96] Promkotra, S. ve Kangsadan, T., (2015), Tensile Strength of PHBV/Natural Rubber Latex Mixtures. In MATEC Web of Conferences, 35, EDP Sciences.

[97] Bianco, A., Calderone, M. ve Cacciotti, I., (2013), "Electrospun PHBV/PEO co-solution blends: Microstructure, thermal and mechanical properties", Materials Science and Engineering: C, 33(3): 1067-1077.

[98] Slongo, M. D., Brandolt, S. D., Daitx, T. S., Mauler, R. S., Giovanela, M., Crespo, J. S. ve Carli, L. N., (2017), "Comparison of the Effect of Plasticizers on PHBV—and Organoclay—Based Biodegradable Polymer Nanocomposites", Journal of Polymers and the Environment, 1-10.

[99] Liu, Q. S., Zhu, M. F., Wu, W. H. ve Qin, Z. Y., (2009), "Reducing The Formation Of Six-Membered Ring Ester During Thermal Degradation Of Biodegradable PHBV To Enhance İts Thermal Stability", Polymer Degradation and Stability, 94(1): 18-24.

[100] Narayanan, A., Kumar, V. S., ve Ramana, K. V., (2014), "Production and characterization of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) from Bacillus mycoides DFC1 using rice husk hydrolyzate", Waste and Biomass Valorization, 5(1), 109-118.

[101] Luo, S., Cao, J. ve McDonald, A. G., (2016), "Interfacial Improvements In A Green Biopolymer Alloy Of Poly (3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate) And Lignin Via In Situ Reactive Extrusion", ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 4(6): 3465-3476.

[102] Weng, Y. X., Wang, Y., Wang, X. L. ve Wang, Y. Z., (2010), "Biodegradation Behavior Of PHBV Films In A Pilot-Scale Composting Condition", Polymer Testing, 29(5): 579-587.

[103] Bai, J., Dai, J. ve Li, G., (2015), "Electrospun composites of PHBV/pearl powder for bone repairing", Progress in Natural Science: Materials International, 25(4): 327-333.

[104] Buzarovska, A. ve Grozdanov, A., (2009), "Crystallization kinetics of poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly (dicyclohexylitaconate) PHBV/PDCHI blends: thermal properties and hydrolytic degradation", Journal of materials science, 44(7): 1844-1850.

[105] Zembouai, I., Kaci, M., Bruzaud, S., Benhamida, A., Corre, Y. M. ve Grohens, Y., (2013), "A Study Of Morphological, Thermal, Rheological And Barrier Properties Of Poly (3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/Polylactide Blends Prepared By Melt Mixing", Polymer Testing, 32(5): 842-851.

[106] Kansiz, M., Domínguez-Vidal, A., McNaughton, D. ve Lendl, B., (2007), "Fourier-Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy For Monitoring And Determining The Degree Of Crystallisation Of Polyhydroxyalkanoates (Phas)", Analytical And Bioanalytical Chemistry, 388(5-6): 1207-1213.

[107] Aramvash, A., Hajizadeh-Turchi, S., Moazzeni-zavareh, F., Gholami-Banadkuki, N., Malek-sabet, N. ve Akbari-Shahabi, Z., (2016), "Effective Enhancement Of Hydroxyvalerate Content Of PHBV in Cupriavidus Necator And its Characterization", International journal of biological macromolecules, 87: 397-404.

[108] Nair, M., B., Baranwal, G., Vijayan, P., Keyan, K. S. ve Jayakumar, R., (2015), "Composite Hydrogel Of Chitosan–Poly (Hydroxybutyrate-Co-Valerate) With Chondroitin Sulfate Nanoparticles For Nucleus Pulposus Tissue Engineering", Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 136: 84-92.

[109] Tsui, A., Hu, X., Kaplan, D. L. ve Frank, C. W., (2013)., Biodegradable films and foam of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) blended with silk fibroin. In Green Polymer Chemistry: Biocatalysis and Materials II (pp. 251-279). American Chemical Society.

[110] Yu, L., Gao, B., Chen, Z., Sun, C., Cui, D., Wang, C., Wang, Q. ve Jiang, M., (2005), "In Situ FTIR Investigation On Phase Transformations İn BN Nanoparticles", Chinese Science Bulletin, 50(24): 2827-2831.

[111] Paul, B., Martens, W. N. ve Frost, R. L., (2011), "Organosilane Grafted Acid-Activated Beidellite Clay For The Removal Of Non-ionic Alachlor And Anionic İmazaquin", Applied Surface Science, 257(13): 5552-5558.

[112] Soliveri, G., Annunziata, R., Ardizzone, S., Cappelletti, G. ve Meroni, D., (2012), "Multiscale Rough Titania Films With Patterned Hydrophobic/Oleophobic Features", The Journal of Physical Chemistry C, 116(50): 26405-26413.

[113] Gu, X. N., Guo, H. M., Wang, F., Lu, Y., Lin, W. T., Li, J., Zheng, Y. F. ve Fan, Y. B., (2017), "Degradation, Hemolysis, And Cytotoxicity Of Silane Coatings On Biodegradable Magnesium Alloy", Materials Letters, 193: 266-269.

[114] Robinson, N., Gladden, L. F. ve D'Agostino, C., (2017), "Exploring Catalyst Passivation With NMR Relaxation", Faraday Discussions.

[115] Xie, S., Istrate, O. M., May, P., Barwich, S., Bell, A. P., Khan, U., ve Coleman, J. N., (2015), "Boron nitride nanosheets as barrier enhancing fillers in melt processed composites", Nanoscale, 7(10), 4443-4450.

[116] Bharadwaj, R. K., (2001), "Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites", Macromolecules, 34(26): 9189-9192.

[117] Müller, K., Bugnicourt, E., Latorre, M., Jorda, M., Echegoyen Sanz, Y., Lagaron, J., M., Miesbauer, O., Bianchin, A., Hankin, S., Bölz, U., Pérez, G., Jesdinszki, M., Lindner, M., Scheuerer, Z., Castello, S. ve Schmid, M., (2017), "Review on the processing and properties of polymer nanocomposites and nanocoatings and their applications in the packaging, automotive and solar energy fields", Nanomaterials, 7(4): 74.

[118] Lape, N. K., Nuxoll, E. E. ve Cussler, E. L., (2004), "Polydisperse flakes in barrier films", Journal of Membrane Science, 236(1): 29-37.

[119] Gusev, A. A. ve Lusti, H. R., (2001), "Rational design of nanocomposites for barrier applications", Advanced Materials, 13(21): 1641-1643.

[120] Coleman, J. N., Khan, U., Blau, W. J. ve Gun'ko, Y. K., (2006), "Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites", Carbon, 44(9): 1624-1652.

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

[122] Dong, Y. ve Bhattacharyya, D., (2010), "A simple micromechanical approach to predict mechanical behaviour of polypropylene/organoclay nanocomposites based on representative volume element (RVE)", Computational Materials Science, 49(1): 1-8.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Rabia SEYDİOĞLU

Doğum Tarihi ve Yeri :14.11.1992 / İSTANBUL

Yabancı Dili :İngilizce

E-posta :rabiaseydioglu@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2018
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2014
Lise	Sayısal	Kağıthane Anadolu Lisesi	2010

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2013	Perfetti Van Melle Gıda San.	Stajyer
2012	İBB Hıfzıssıhha Müdürlüğü	Stajyer

YAYINLARI

Bildiri

1. Mualla Öner, Gülnur Kizil , Gülsah Keskin, Rabia Seydioğlu, Melike Şatıroğlu, Celine Pochat, Mikhael Bechelany / The use of boron nitride reinforcements in polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV): Investigation of oxygen barrier, thermal and mechanical properties / The E-MRS Spring Meeting Strasbourg 2017 Symposium K / 2017 / Strasbourg.

Proje

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