

**T.C.
BARTIN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**NANOPARTİKÜL İLAVELİ PLA VE PHB
BİYOKOMPOZİTLERİNİN BAZI ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HAZIRLAYAN
GÜLYAZ AL**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. DENİZ AYDEMİR**

BARTIN-2015

T.C.
BARTIN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**NANOPARTİKÜL İLAVELİ PLA VE PHB BİYOKOMPOZİTLERİNİN BAZI
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN
Gülyaz AL

DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Deniz AYDEMİR

BARTIN-2015

KABUL VE ONAY

Gülyaz AL tarafından hazırlanan “NANOPARTİKÜL İLAVELİ PLA VE PHB BİYOKOMPOZİTLERİNİN BAZI ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ” başlıklı bu çalışma, 30.07.2015 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak jürimiz tarafından Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Yrd. Doç. Dr. Deniz AYDEMİR (Danışman)

Üye : Prof. Dr. Nadir AYRILMIŞ (Ortak Danışman)

Üye : Doç. Dr. Gökhan GÜNDÜZ

Üye : Doç. Dr. Bülent KAYGIN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Kadir KARAKUŞ

Bu tezin kabulü Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun .../.../... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Selma ÇELİKİYAY
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

BEYANNAME

Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre Yrd. Doç. Dr. Deniz AYDEMİR danışmanlığında hazırlamış olduğum “NANOPARTİKÜL İLAVELİ PLA VE PHB BİYOKOMPOZİTLERİNİN BAZI ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ” başlıklı yüksek lisans tezimin bilimsel etik değerlere ve kurallara uygun, özgün bir çalışma olduğunu, aksinin tespit edilmesi halinde her türlü yasal yaptırımını kabul edeceğimi beyan ederim.

30.07.2015

Gülyaz AL

ÖNSÖZ

“Nanopartikül İlaveli PLA ve PHB Biyonanokompozitlerinin Bazı Özelliklerinin Belirlenmesi” isimli bu çalışma, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır. Bu tez çalışmasının planlanmasında, araştırılmasında ve yürütülmesinde desteğini esirgemeyen sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Deniz AYDEMİR’e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmanın yürütülmesi için maddi desteği sağlayan Bartın Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (BAP)’ne (2014-FEN-A-008) ve çalışmanın yürütülmesinde Yardımcı Danışmanım Prof. Dr. Nadir AYRILMIŞ’a teşekkürü bir borç bilirim. Tezimin daha iyi bir şekle ulaşmasına katkı sağlayan ve tavsiyelerinden faydalandığım Sayın Doç. Dr. Gökhan GÜNDÜZ, Sayın Doç. Dr. Bülent KAYGIN, Sayın Prof. Dr. Nurgül TANKUT ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Kadir KARAKUŞ’a teşekkür ederim. Ayrıca çalışmanın çentikli şok direnci testlerinin yapılmasında yardımlarını gördüğüm Sayın Yrd. Doç. Dr. Ertuğrul ALTUNTAŞ’a yardımlarından ötürü teşekkür ederim. İstanbul Üniversitesi’nde laboratuvar çalışmalarım boyunca yardımlarından ötürü Araş. Gör. Alperen KAYMAKÇI’ya teşekkür ederim. Yaşlandırma testi için laboratuvar imkânlarından ve bilgilerinden yararlandığım Sayın Doç. Dr. Hüseyin SİVRİKAYA ve Araş. Gör. Ahmet CAN’a teşekkürlerimi sunarım. FTIR testlerinin yapılmasında cihazlarını kullanmama izin veren Sayın Doç. Dr. Ayben KILIÇ PEKGÖZLÜ ve yardımlarından dolayı Araş. Gör. Esra GÜNER’e teşekkür ederim. Deney örneklerinin hazırlanmasında yardımlarından dolayı Sayın Öğr. Gör. Kadir KAYAHAN ve Bartın Üniversitesi Mobilya Atölyesi çalışanlarından Veysel KARAGÜL’e ve ayrıca Bartın Endüstri Meslek Lisesi (Gemi İnşaatı) ve Bartın Teknik Eğitim Merkezi çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım. Her zaman maddi ve manevi desteklerini gördüğüm babam Mustafa AL, annem Güldane AL ve kardeşlerim Gonca AL ve Görkem Anıl AL’a sonsuz şükranlarımı sunarım. Tez çalışmam boyunca desteklerini benden esirgemeyen arkadaşlarım; Hülya GÜL, Ufuk ÖZGÜL, Dilek ÜNEŞ, ve Özge Çelik ve ailesine ayrıca çalışmada emeği geçen herkese teşekkür ederim.

Bu çalışmayı ülkemizin bölünmez bütünlüğünü koruyan gazi ve şehitlerimize ithaf ediyorum.

Gülyaz AL

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NANOPARTİKÜL İLAVELİ PLA VE PHB BİYOKOMPOZİTLERİNİN BAZI ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Gülyaz AL

Bartın Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç.Dr. Deniz AYDEMİR

Bartın-2015, sayfa: XXI + 156

Günümüzde istenen özelliklere sahip bir çok inovatif malzeme nano ölçekli partikül gruplarının bir araya getirilmesiyle üretilmektedir. Nano yapıda partiküller kullanılarak üretilen bu malzemeler nanokompozit olarak adlandırılmaktadır. Bu partiküller birçok avantaja sahip olduğundan birçok uygulamada kullanılmaktadır. Malzeme özelliklerini iyileştirmek için yüksek yüzey alanına ve nano ölçek ve boyutlara sahip olan nanopartiküllerin önemli bir potansiyeli vardır. Özellikle polimer matrislerde çok sık kullanılmaktadırlar. Böylece bu partiküllerden farklı uygulamalarda kullanılan polimer kompozitlerin özelliklerinin iyileştirilmesinde faydalanılmaktadır. Bu kompozitler ise polimerik nanokompozitler olarak adlandırılmaktadır. Nanokompozitler birçok önemli özelliklerinden dolayı üstün malzemelerdir. Nanokompozitler düşük maliyeti, yüksek direnci ve hafif olmasından dolayı paketleme endüstrisinden havacılık endüstrisine birçok uygulamalarda kullanılabilmektedir. Polimerik nanokompozitlerin yapımında kullanılan materyallerin fiyatları son zamanlarda düşmeye başlamış ve böylece farklı nano ölçekli materyallerin farklı uygulamalarda kullanımına başlanmıştır. Bu çalışmada nano kil (%0,5, %2, %4) ve selüloz nano fibril (% 0,5, % 2, % 4) ilaveli polihidroksibutirat (PHB) ve polilaktik asit (PLA) üretimi ve karakterizasyonu araştırılmıştır. Kompozitlerin termal özelliklerinin yüksek olması özellikle bazı yerlerde oldukça önemlidir. Bu nedenle pek çok farklı partikül kullanılarak kompozitlerin termal özellikleri iyileştirilmeye çalışılmıştır.

Çalışmamızda nano yapılı hekzagonal nano bor nitrür (hNBN), hazırlanan biyokompozitlerin özelliklerini iyileştirmek için kullanılmıştır. %1, %5 ve %10 oranlarında nano bor nitrür optimum özelliklere sahip olan kompozitlere ilave edilmiştir. Aysa Instruments çift vidalı ekstruder, polimer ve partikül karışımının hazırlanmasında kullanılmıştır. Elde edilen kompozitlerin yoğunluğu, su alma ve şişme, eğilme direnci ve eğilme modülü, çekme direnci ve çekme modülü ve çentikli şok direnci gibi mekaniksel özellikleri; taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile morfolojik analizler; diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ve Termogravimetrik analiz (TGA) ile termal özellikler; x-ışını kırınım spektroskopisi yardımıyla kristalinite analizi; polimer ve partiküller arasındaki etkileşimleri belirlemek için FTIR analizi yapılmıştır. Ayrıca örneklerin dış ortam performansını belirlemek için yaşlanma analizi gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler

Nano kil, Nanoselüloz, Polihidroksibütirat, Polilaktik asit, Nano Bor Nitrür, Nanokompozitler

Bilim Kodu

502.15.01

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

DETERMINING OF SOME PROPERTIES OF NANO PARTICLES FILLED PLA AND PHB BIOCOMPOSITES

Gülyaz AL

Bartın University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Forest Industrial Engineering

Thesis Advisor: Asst. Prof. Deniz AYDEMİR

Bartın-2015, pp: XXI + 156

Nowadays, many innovative materials having desired properties have been produced by getting together groups of nano scale particles. This materials produced by using nano structured particles are called as nanocomposites. These particles have been used in many applications because of having many advantages. Nanoparticles have an important potential to improving material properties is due to high respect ratio and nano scale sizes. Particularly, they are commonly used in the polymer matrix; therefore they can be utilized to improving of properties of polymer composites used in the different applications. These composites can be called as polymeric nanocomposites. Nanocomposites are superior materials due to many important properties. Nanocomposites can be used to many applications from packing industry to airplane industry because of being low cost, durability and heavy. The price of the materials used in the construction of the polymeric nanocomposites is getting decrease in the recent years and therefore; different nano scaled materials have produced; besides improved properties and low material costs have been obtained. In this study, production and characterization of nano clay (0.5%, 2% and 4%) and cellulose nano fibrils (0.5%, 2% and 4%) reinforced polyhydroxybutyrate (PHB) and polylactic acid (PLA) investigated. The thermal properties of the composites obtained are important and many different particles have been used to improve the thermal stability of polymer composites. Therefore; in this thesis, nano structured hexagonal boron nitride

utilized to improve thermal stability of the PHB and PLA composites. Nano boron nitride at different loadings (1%, 5% and 10%) added to the composite having optimum properties. Aysa Instruments twin screw extruder used to mix the blending of polymers and fillers. After doing the analysis of PHB and PLA nanocomposites, the composites having optimum properties determined and to improving of thermal stability of the composites having optimum properties, hexagonal nanoboron nitride added at different loadings to polymer nanocomposites. Thus, polymer nanohybrids composites produced. Density, water absorption, mechanical properties such as flexure strength and modulus, tensile strength and modulus, and izod impact strength, morphological analysis with scanning electron microscopy (SEM), thermal properties with differensial scanning calorimeter (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA), crystallinity analysis with helping X-ray diffraction spectroscopy, FTIR for determining the interactions between polymer and fillers of the composites obtained to investigated. The aging test on the biocomposites was conducted with accelarating wheathering tester to determining the outdoor performance of the samples.

Key Words

Nano clay, Nanocellulose, polyhydroxybutyrate, polylactic acid, nano boron nitride, Nanocomposites

Siencie Code

502.15.01

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL VE ONAY	ii
BEYANNAME	iii
ÖNSÖZ.....	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
TABLolar DİZİNİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xix

BÖLÜM 1 GENEL BİLGİLER 22

1. 1 Giriş 22

1. 2 Polimer Matriks Kompozitler ve Çalışmada Kullanılan Materyallere ait Genel

Bilgiler 28

1. 2. 1 Polihidroksibutirat (PHB) 28

1. 2. 2 Polilaktik Asit (PLA) 32

1.2.3 Nanokil (NC)..... 35

1. 2. 4 Nanofibril Selüloz (NFC)..... 39

1. 2. 5 Hegzagonal Nanobor Nitrür (NBN)..... 41

1. 3 Çalışmanın Yapısı ve Amacı 43

BÖLÜM 2 LİTERATÜR ÖZETİ..... 44

2. 1 Biyopolimerler 44

2. 2 Biyolojik Katkı maddeleri 47

2.3 Biyokompozitlerin Üretim Metotları 53

2.3.1 Karıştırma Makineleri 53

Sayfa

2.3.1.1 Çift Merdaneli Öğütücü	53
2.3.1.2 İç Karıştırıcılar	53
2.3.1.3 Eriyik Karıştırıcılar	55
2.3.1.4 Ekstruder	55
2.3.2 Enjeksiyon Kalıplama	59
2.4 Polimer ve Katkı Materyaller Arası Etkileşimler	61
2.4.1 Kompozitlerde Ara Yüz ve Ara Faz.....	62
2.4.2 Islanma, Yapışma ve Dağılma	63
2.4.3 Kimyasal Bağlanma	64
2.4.3 Elektrostatik Bağlanma	64
2.4.4 Mekanik Bağlanma	65
2.4.5 İnterdifüzyon	66
2.5 Yapılan Çalışmalar	66
 BÖLÜM 3 MATERYAL VE METOT	 68
3.1 Materyal	68
3.2 Kompozitlerin Hazırlanması.....	70
3.3 Kullanılan Metotlar.....	73
3.3.1 Fiziksel Özellikler	73
3.3.1.1 Su Alma ve Kalınlığına Şişme	73
3.3.1.2 Yoğunluk.....	74
3.3.2 Mekanik Özellikler.....	75
3.3.2.1 Çekme Direnci ve Çekmede Elastikiyet Modülü.....	75
3.3.2.2 Eğilme Direnci ve Eğilmede Elastikiyet Modülü	77
3.3.2.3 Çentikli Şok Direnci.....	78

	<u>Sayfa</u>
3.3.3 Morfolojik Özellikler	79
3.3.3.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	79
3.3.4 Termal Özellikler	80
3.3.4.1 Termogravimetrik Analiz (TGA)	80
3.3.4.2 Diferensiyal Tarama Spektroskobu (DSC)	80
3.3.5 Yapısal Özellikler.....	81
3.3.5.1 FTIR Analizi	81
3.3.5.2 X-Işını Kırınım Analizi (XRD) ve Partikül Kristallik İndeksinin Belirlenmesi.....	81
3.3.6 Yaşlandırma Deneyi.....	82
3.3.7 Renk Ölçümü	83
 BÖLÜM 4 BULGULAR VE TARTIŞMA	 85
 4.1 NFC/NC İlaveli PHB – PLA Biyokompozitlerine Ait Bulgular	 85
4.1.1 Fiziksel Özellikler	85
4.1.1.1 Yoğunluk.....	85
4.1.1.2 Su Alma ve Kalınlığına Şişme	86
4.2.1 Mekanik Özellikler.....	88
4.2.1.1 Çekme Direnci ve Çekmede Elastikiyet Modülü.....	88
4.2.1.2 Eğilme Direnci ve Eğilmede Elastikiyet Modülü	93
4.2.1.3 Çentikli Şok Direnci.....	97
4.3.1 Morfolojik Özellikler	101
4.3.1.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	101
4.4.1 Termal Özellikler	105
4.4.1.1 Termogravimetrik Analiz (TGA)	105

4.4.1.2 Diferensiyal Tarama Spektroskobu (DSC)	108
4.5.1 Yapısal Özellikler.....	111
4.5.1.1 FTIR Analizi	111
4.5.1.2 X-ışını kırınım analizi (XRD)	112
4.6.1 Yaşlandırma Deneyi.....	114
4.6.1.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	114
4.6.1.2 FTIR Analizi	117
4.6.1.3 Renk Ölçümü	118
4.2 PHB ve PLA Biyokompozitlerinin Özellikleri Üzerinde NBN İlavesinin	
Etkisine Ait Bulgular	122
4.2.1 Fiziksel Özellikler	122
4.2.1.1 Yoğunluk.....	122
4.2.1.2 Su Alma ve Kalınlığına Şişme	124
4.2.1 Mekanik Özellikler.....	125
4.2.1.1 Çekme Testi	125
4.2.1.2 Eğilme Testi	127
4.2.1.3 Çentikli Şok Direnci.....	129
4.3.1 Morfolojik Özellikler	130
4.3.1.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	130
4.4.1 Termal Özellikler	131
4.4.1.1 Termogravimetrik Analiz (TGA)	131
4.4.1.2 Diferensiyal Tarama Spektroskobu (DSC)	132
4.5.1 Yapısal Özellikler.....	133
4.5.1.1 FTIR Analizi	133
4.5.1.2 X-ışını kırınım analizi (XRD)	134
4.6.1 Yaşlandırma Deneyi.....	135

	<u>Sayfa</u>
4.6.1.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	136
4.6.1.2 FTIR Analizi	137
4.6.1.3 Renk Ölçümü	137
 BÖLÜM 5 SONUÇLAR VE ÖNERİLER	142
 KAYNAKLAR	144
ÖZGEÇMİŞ	156

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Sayfa No
1. Kompozitlerin sınıflandırılması.....	23
2. Biyokompozitlerin sınıflandırılması.....	25
3. Biyoplastik çeşitleri	26
4. Biyoplastik üretim kapasiteleri	27
5. Bölgesel olarak biyoplastik üretim kapasiteleri ve tahmini kapasiteleri	27
6. Polihidroksialkanoat (PHA)'ın yapısı	30
7. Polihidroksibutirat (PHB)'ın yapısı.....	30
8. PHB polimerinin termal degradasyonu süresince zincir kırılma şeması.....	31
9. PHB sentezi	31
10. PLA sentezi	33
11. Laktik asit çeşitleri.....	34
12. Doğal kil mineralinin temel tabaka (katman) yapısı	35
13. Tetrahedral kil tabakası	36
14. Oktahedral kil tabakası.	36
15. Kil mineralinin sınıflandırılması	37
16. Kil mineralinin sınıflandırılması	37
17. Bazı kil çeşitleri ve SEM görüntüleri	38
18. Selülozun moleküler yapısı	39
19. Selüloz mikrofibrillerinin kristal bölge içindeki selüloz molekül zincirleri arasındaki etkileşimi	40
20. BN kristalin yapı çeşitleri	41
21. (a) grafitin kristal yapısı; (b) h – BN kristal yapısı.....	42
22. Polimerlerin sınıflandırılması	44
23. Biyopolimerlerin sınıflandırılması	46
24. Silindirik bir parçada en/boy oranına($\alpha = l/d$) karşı yüzey alanı–hacim oranı A/V ...	47
25. Dolgu maddelerinin performans değerlerine göre sınıflandırılması	48
26. Liflerin sınıflandırılması.....	52
27. İç karıştırıcıların şematik diyagramı.....	54
28. Tek ve çift vidalı ekstruderlar.....	56
29. Tek vidalı ekstruder	56

Şekil	Sayfa
No	No
30. Tek vidalı ekstruder	57
31. Çift vidalı ekstruder	58
32. Çift vidalı ekstruder	58
33. Enjeksiyon kalıplama makinesi	59
34. Enjeksiyon kalıplama döngüsü	60
35. Odun ve polietilen (PE) matriks arasındaki ve zayıf (a) ve iyi (b) bağlanma örnekleri	61
36. Odun polimer kompozitlerinin enine kesitlerinde ara faz ve ara yüzün şematik gösterimi.....	62
37. Üç farklı hata tipi yapıştırıcı (I ve II) ve koheziv (III)'in şematik gösterimi	62
38. Young denklemi ve ıslanma yüzeyleri	63
39. Farklı yapışma mekanizmaları.....	65
40. NFC'nin SEM görüntüleri	69
41. Saf NC'nin TEM görüntüsü	69
42. hBN'ün SEM görüntüsü	70
43. Örnek hazırlama aşamaları	72
44. Soğuk pres sonrası kırılan PHB biyokompoziti	73
45. Çekme deneyi numuneleri	76
46. Çekme deneyi	76
47. Eğilme deneyi numuneleri.....	78
48. Eğilme deneyi	78
49. Çentikli şok direnci numuneleri	79
50. SEM cihazı	79
51. FTIR cihazı	81
52. XRD cihazı	82
53. Yaşlandırma cihazı.	83
54. CIELab renk uzayı.....	83
55. PLA PHB biyokompozitlerinin yoğunluk değerleri.	85
56. PLA ve PHB biyokompozitlerinin su alma ve kalınlığına şişme değerleri.	87
57. PHB biyokompozitlerin çekme direnci ve çekmede elastikiyet modülleri.	88
58. PLA biyokompozitlerin çekme direnci ve çekmede elastikiyet modülleri.....	90
59. PHB biyokompozitlerin eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülleri.	94

Şekil	Sayfa
No	No
60.	PLA biyokompozitlerin eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülleri..... 95
61.	PHB biyokompozitlerin çentikli şok direnci değerleri. 98
62.	PLA biyokompozitlerin çentikli şok direnci değerleri. 100
63.	NC ve NFC dolgulu PHB biyokompozitleri 102
64.	NC ve NFC dolgulu PLA biyokompozitleri:..... 103
65.	PHB ve PLA biyokompozitlerinin FTIR analizleri. 111
66.	PHB ve PLA biyokompozitlerinin XRD analizi. 112
67.	NC ve NFC dolgulu PLA biyokompozitler 115
68.	NC ve NFC dolgulu PHB biyokompozitler..... 116
69.	PLA ve PHB Biyokompozitlerinin FTIR Analizleri. 117
70.	PHB ve PHB biyokompozitlerinin renk değişimi grafiği..... 120
71.	PLA ve PLA biyokompozitlerinin renk değişimi grafiği 120
72.	PHB ve PHB biyokompozitlerinin toplam renk değişimi grafiği. 121
73.	PLA ve PLA biyokompozitlerinin toplam renk değişimi grafiği. 121
74.	NBN takviyeli PLA ve PHB biyokompozitlerinin yoğunluk değerleri 123
75.	NBN takviyeli PLA ve PHB biyokompozitlerinin su alma ve kalınlığına şişme değerleri. 124
76.	NBN ilaveli PHB ve PLA biyokompozitleri 131
77.	NBN takviyeli PHB (I) ve PLA (II) biyokompozitlerinin FTIR analizleri 134
78.	NBN takviyeli PHB (a) ve PLA (b) biyokompozitlerinin XRD analizleri..... 134
79.	PHB ve PLA biyokompozitleri..... 136
80.	NBN takviyeli PHB (I) ve PLA (II) biyokompozitlerinin FTIR analizleri 137
81.	NBN ilaveli PHB biyokompozitlerin renk değişimi grafiği 139
82.	NBN ilaveli PLA biyokompozitlerin renk değişimi grafiği 139
83.	NBN ilaveli PHB biyokompozitlerin toplam renk değişimi grafiği 140
84.	NBN ilaveli PLA biyokompozitlerin toplam renk değişimi grafiği 140

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo No	Sayfa No
1. PHB'nin fiziksel ve mekanik özellikleri	32
2. PLA'nın fiziksel ve mekanik özellikleri.....	34
3. Bazı önemli polimer grupları ve polimerler.	45
4. Plastikler için destek materyallerinin kimyasal familyası	49
5. Destek materyallerinin parçacık morfolojisi	50
6. Destek materyalleri ve fonksiyonları.....	50
7. Polimer özellikleri üzerinde katkı maddeleri, dolgu maddeleri ve destek maddelerinin etkisi	51
8. PHB ve PLA ile ilgili yapılan çalışmalar.	66
9. PHB'nin özellikleri.....	68
10. PLA'nın özellikleri	68
11. NC'nin özellikleri	69
12. NBN'nin özellikleri.	70
13. Çalışmada kullanılan karışım oranları.	71
14. En iyi kompozitlere eklenen NBN oranları.	71
15. Kompozitlerin yoğunluk değerlerine ait Duncan testi.....	86
16. Kompozitlerin çekme dirençlerine ait Duncan testi.	93
17. Kompozitlerin çekmede elastikiyet modüllerine ait Duncan testi.....	93
18. Kompozitlerin eğilme dirençlerine ait Duncan testi.....	97
19. Kompozitlerin eğilmede elastikiyet modüllerine ait Duncan testi.	97
20. Kompozitlerin çentikli şok direncine ait Duncan testi.	101
21. PLA ve PHB biyokompozitlerin TGA ve DTA analiz verilerine ait özet sonuçlar.....	105
22. PHB ve PLA biyokompozitlerinin DSC analiziyle ilgili özet verileri.	108
23. PHB ve PLA biyokompozitlerinin XRD ile elde edilen kristalinite indeks değerleri.	113
24. Yaşlandırma deneyi öncesinde ve sonrasındaki L, a ve b değerleri.	119
25. Kompozitlerin yoğunluk değerlerine ait Duncan testi.....	124
26. PHB ve PLA biyokompozitlerinin çekme direnci ve çekme modülleri.	126
27. Kompozitlerin çekme direnci değerlerine ait Duncan testi.	126
28. Kompozitlerin çekmede elastikiyet modüllü değerlerine ait Duncan testi.....	127

29.	NC ve NFC katkılı biyokompozitlere NBN ilavesiyle elde edilen eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü değerleri.....	127
30.	Kompozitlerin eğilme direnci değerlerine ait Duncan testi.....	128
31.	Kompozitlerin eğilmede elastikiyet modüllü değerlerine ait Duncan testi.	128
32.	NC ve NFC katkılı biyokompozitlere NBN ilavesiyle elde edilen çentikli şok direnci değerleri.	129
33.	Kompozitlerin çentikli şok direnci değerlerine ait Duncan testi	130
34.	NBN ilaveli PHB ve PLA biyokompozitlerinin TGA, DTG ve DTA verileri.	132
35.	Biyokompozitlerin DSC analiziyle ilgili özet veriler.	133
36.	NBN takviyeli PHB ve PLA biyokompozitlerinin XRD analizleri.....	135
37.	Yaşlandırma deneyi öncesinde ve sonrasındaki L, a ve b değerleri.....	138

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

GPa	:	Gigapascal
MPa	:	Megapascal
rpm	:	dakikadaki devir sayısı
T_c	:	Kristalizasyon noktası
T_g	:	Camsı geçiş sıcaklığı
T_m	:	Erime sıcaklığı
X_c	:	Kristalinite
γ^{LV}	:	Sıvı yüzey serbest enerjisi
γ^{SL}	:	Katı/sıvı arayüz serbest enerjisi
γ^{SV}	:	Katı yüzey serbest enerjisi
ΔE	:	Toplam renk değişimi
ΔH_c		Soğuma entalpisi
ΔH_m		Erime entalpisi
θ	:	Temas açısı

KISALTMALAR

ASTM	:	American society for testing and materials
B	:	Bor
B- CNW	:	Bütanol selüloz nanowhisker
BF	:	Bambu unu

BN	:	Bor nitrür
C	:	Karbon
cBN	:	Kübik bor nitrür
CF	:	Selüloz lifi
CNF	:	Selüloz nanofibril
CNW	:	Selüloz nanowhisiker
CO ₂	:	Karbondioksit
CSF	:	Standart selüloz lifi
DMAc	:	Dimetilasetamid
DSC	:	Diferensiyal Tarama Spektroskopu
E.coli	:	Escherichia coli
GMA	:	g-glisidil metakrilat
GTA	:	Plastikleştirici
hBN	:	Hekzagonal bor nitrür
hNBN	:	Hegzagonal nano bor nitrür
ICN	:	Oktedesil izosiyanat
LiCl	:	Lityum klorür
MA	:	Maleik anhidrit
MCC	:	Mikro kristalin selüloz
MCCF	:	Mikrokristalin selüloz lifi
N	:	Azot
NC	:	Nano kil

NFC	:	Nano fibril selüloz
PA11	:	Poliamid 11
PDLA	:	Poli(D-laktik)
PDLLA	:	Poli(DL-laktik)
PE	:	polietilen
PEG	:	Poliethilen glikol
PET	:	Polietilen tereftalat
PHAs	:	Polihidroksialkonatlar
PHB	:	Polihidroksibutirat
PLA	:	Polilaktik Asit
PLLA	:	Poli(L-laktik)
PP	:	Polipropilen
PVC	:	Polivinilklorür
rBN	:	Romboedrik bor nitrür
S-CNW	:	Sümfaktif selüloz nanowhisger
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	:	Termogravimetrik analiz
wBN	:	Wurzite bor nitrür
WF	:	Odun lifi
XRD	:	X-ışını kırınım analizi

BÖLÜM 1

GENEL BİLGİLER

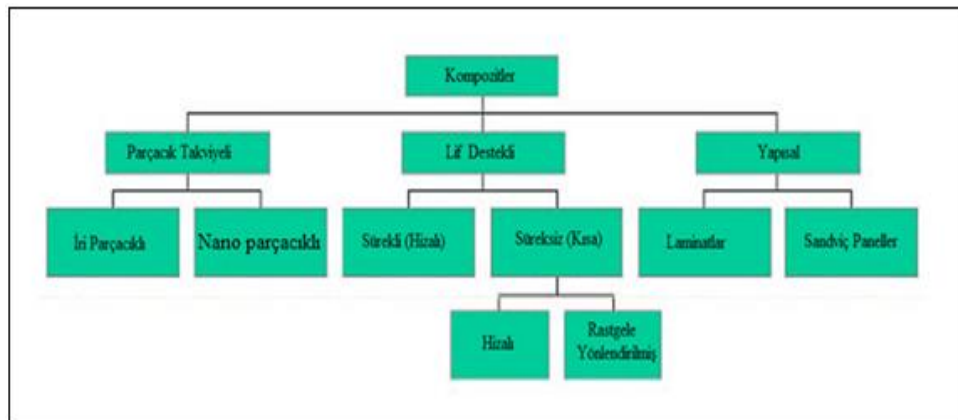
1. 1 Giriş

Günümüzde pek çok alanda (gemi ve inşaat, uzay teknolojileri, otomotiv, ev aletleri gibi) kullanılmakta olan kompozitlerin tarihi çok eskilere dayanmaktadır. Bugün yaygın olarak kullanılan kompozit malzemeler ilk çağlardan beri kullanılmaktadır (Ersoy, 2001). Mısır’da MÖ. 2800 yıllarına ait lamine edilmiş tahta tabakalar bulunmuştur. Orta doğuda ise ok yaylarının eğilme dayanımını arttırmak amacıyla; kullanılan malzemenin lif yönleri farklı olacak şekilde üst üste konulmuş böylece daha dayanıklı bir malzeme elde edilmiştir. Bunun yanı sıra bina yapımında kullanılan çamur içine saman karıştırılarak elde edilen kerpiç de bir kompozit malzemedir. Çinliler ve Japonlar darbe sönümleme direncini arttırabilmek için ok yayı gövdesi yapımında metal ve işlem görmüş deriyi bir araya getirmişlerdir. Biyolojik kökenli materyallerin kullanıldığı doğal kompozit malzemeler de bulunmaktadır. Bunlar ahşap kemik gibi malzemelerdir. Ancak ahşap doğal olarak biyolojik zararlılara karşı dayanıksızdır ve higroskopik bir madde olduğundan boyut değişimleri göstermektedir. Bu nedenle başka maddelerle takviye edilmelidirler. Bu nedenle ahşap- alüminyum alaşımları 75 yıl önce ilk kez uçak iskeletinde kullanılmıştır (Şahin, 2006). Görüldüğü gibi insanlar ilkçağdan beri mekanik anlamda güçsüz olan malzemelerin içine bitkisel ve hayvansal kökenli lifler ekleyerek malzemelerin direnç özelliklerini arttırmaya çalışmışlardır. Kompozit malzeme teriminin oluşması ve mühendislik konusu olarak ele alınması 1940’lı yılların başlarına yani II. Dünya Savaşı zamanına denk gelmektedir. II. Dünya Savaşı sırasında mevcut olan konveksiyonel malzemelerin tek başlarına teknoloji karşısında belli bir takım ihtiyaçları karşılayamaması sonucu bu dal oluşmuştur. Günümüze kadar gelişerek gelen bu malzemeler üzerine çalışmalar devam etmektedir (Ersoy, 2001).

İki ya da daha fazla sayıdaki, aynı ya da farklı gruba ait makroskopik yapıdaki malzemelerin en iyi özelliklerinin bir araya getirilmesiyle elde edilen yeni malzemeye kompozit malzeme denmektedir. Kompozit malzemeye çok bileşenli malzeme, çok fazlı malzeme, donatılı malzeme ve pekiştirilmiş malzeme gibi çeşitli adlar verilmektedir. Kompozit malzemede 4 koşul aranmaktadır:

1. İnsan yapısı olması yani doğal bir malzeme olamaması,
2. Belirli ara yüzlerle birbirinden ayrılan ve kimyasal bileşimleri farklı olan en az iki malzemenin bir araya getirilmesi,
3. Kompoziti oluşturan malzemelerin fiziksel olarak bir araya getirilmesi,
4. Kompoziti oluşturan bileşenlerin tek başlarına sahip olamayacakları özellikleri elde edilen bu malzemenin göstermesi (Broutman ve Krock, 1967; Ersoy, 2001).

Buna göre kompozit malzeme mikroskobik açıdan heterojen malzeme özelliği gösterse de makroskopik açıdan homojen malzeme özelliği göstermektedir. Kompozit malzemede amaç malzemenin mekanik özellikleri, çeşitli direnç özellikleri (korozyon direnci, kırılma direnci, aşınma direnci vb.), akustik özellikleri, ağırlığı, görünümü gibi özelliklerini geliştirmektir (Ersoy, 2001). Bu özellikleri elde etmek için gerekli şartlar, optimizasyon, uygun matriks ve takviye eleman çifti, üretim tekniği, bileşenlerin mukavemet özellikleri ve diğer faktörler göz önünde bulundurulması gereklidir. Uygun matriks ve takviye elemanı seçiminin malzemenin fiziksel ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisi büyüktür. Kompozit malzemede matriks ile takviye elemanı arasındaki ara – yüzey bağının güçlü olması kompozit içinde matriks tarafından yükün takviye elemanına iletilmesinde önemlidir. Bileşenlerin birbirleriyle uyumlu olması ve matriksin ıslanabilir özelliğe sahip olmasıyla ara – yüzey bağı kuvvetli olur. Ayrıca üretim tekniğinin yanı sıra takviye elemanlarının matriks içinde homojen olarak dağılması da matriks ve takviye elemanlarının uygun seçilmesiyle doğrudan ilgilidir. Kompozit malzemenin avantajlarının yanı sıra bazı dezavantajları da vardır. Bunlar; üretimlerinin güç olması, pahalı oluşları ve kırılma uzamalarının az olması gibi faktörlerdir (Şahin, 2006). Şekil 1’de kompozitlerin sınıflandırılma çizelgesi verilmiştir.

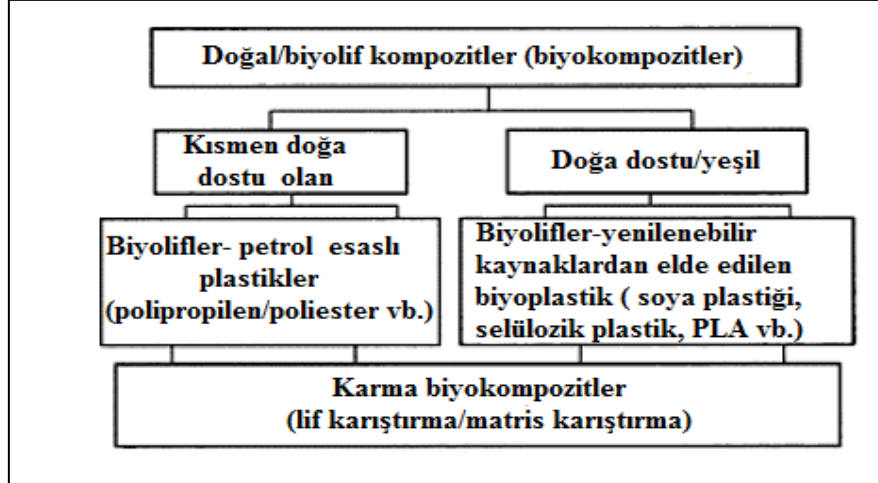


Şekil 1: Kompozitlerin sınıflandırılması (Singh vd., 2014).

Plastikler modern yaşamın hemen hemen her alanında kullanılmaktadır. Yaygın bir kullanım alanına sahip olan plastikler paketleme, otomotiv, tekstil, tıp gibi alanlarda kullanılmaktadır (Lu, 2014). Ham petrolden üretilen plastiklerin küresel tüketimi günümüzde 400 milyon ton fazladır ve yıllık olarak yaklaşık %5 oranında büyüme göstermektedir. Ham petrol ve doğal gazla olan bu güçlü bağımlılık bu ürünlerin fiyatlarının yıldan yıla artması yüzünden alternatif malzemeler geliştirmeyi ve kullanmayı gerekli kılmıştır. Polietilen tereftalat (PET), polivinilklorür (PVC), polietilen (PE) ve polipropilen (PP) gibi petrol bazlı plastikler istenilen mekanik özellikleri ve nispeten düşük fiyatları nedeniyle geniş kullanım alanına sahiptirler. Bu malzemeler pek çok endüstriyel alanda ve pek çok bileşimde uygulanmıştır fakat biyobozunur olmamaları ve çevreye verdikleri zararlar nedeniyle kullanımları sınırlıdır (Siracusa vd., 2008). Son on yıl içinde plastik atıkların çevresel etkileri küresel bir endişe yaratmaktadır. Çoğu plastik atıklar yakılarak ya da gömülerek imha edilmektedir. Fakat yakma işlemi eğer yeterince kontrollü bir şekilde yapılmazsa toksik hava kirliliğine neden olur. Ayrıca atık depolama sahaları ve aynı zamanda petrol kaynakları da sınırlıdır. Bu nedenlerden dolayı özellikle kısa süreli paketleme ve tek kullanımlık uygulamalarda biyo temelli ve biyolojik olarak parçalanabilen polimerler geleneksel polimerlerin önüne geçmiştir (Zhang, 2010).

Lif takviyeli polimer kompozitlerin üretimi çok eskilere dayanmaktadır. Bu kompozitler üzerindeki ilk çalışmalardan biri 1908 yılında cam lifi sentetik plastikle doyurulmasıyla başlamış ve 1941 yılında Henry Ford kenevir, sisal ve selüloz temelli plastiklerden yapılan biyokompozitleri piyasaya sürmüştür. Bundan sonra biyokompozit üzerine birçok araştırma yapılmış ve bu alanda epey ilerleme kaydedilmiştir. Böylece biyokompozitler pek çok alanda kullanılmaya başlamıştır. Son yıllarda lif destekli kompozit pazarı milyon dolarlık bir iş haline gelmiştir. Gitar, tenis raketi, elektronik aksam ve yapay masfal bunun yanı sıra otomotiv, inşaat ve yapı, denizcilik, tüketim malları gibi pek çok alanda biyokompozitler kullanılmaya başlanmıştır. (Mohanty vd., 2005). Günümüzde biyopolimer kullanılarak farklı yerlerde kullanım için biyo esaslı kompozit üretimleri yaygınlaşmıştır. Biyokompozitler biyolojik kökenli türetilen bir ya da daha çok faz içeren kompozit malzemelerdir. Takviye edilen malzemeler bitki lifleri; pamuk, keten, haşhaş vb. ya da geri dönüştürülen odun ya da atık kâğıt hatta besin yan ürünlerini içerebilir. Ayrıca rejenere selüloz lifleri (vizkoz/rayon) de bu tanıma dâhildir. Sonuçta takviye malzemeleri de selüloz ve kitin doğal nano lifleri gibi yenilenebilir bir kaynaktan gelmektedir. Matrisler; bitkisel yağlar ve nişasta gibi tercihen yenilenebilir kaynaklardan elde edilen polimer olabilmektedir. Günümüzde kullanılan

polimerler termoplastik ve termoset olarak 2 farklı sınıfta toplanmaktadır ve genelde termoplastik polimerler daha kullanışlıdır. (Fowler vd., 2006). Şekil 2’de biyokompozitlerin sınıflandırılması görülmektedir.



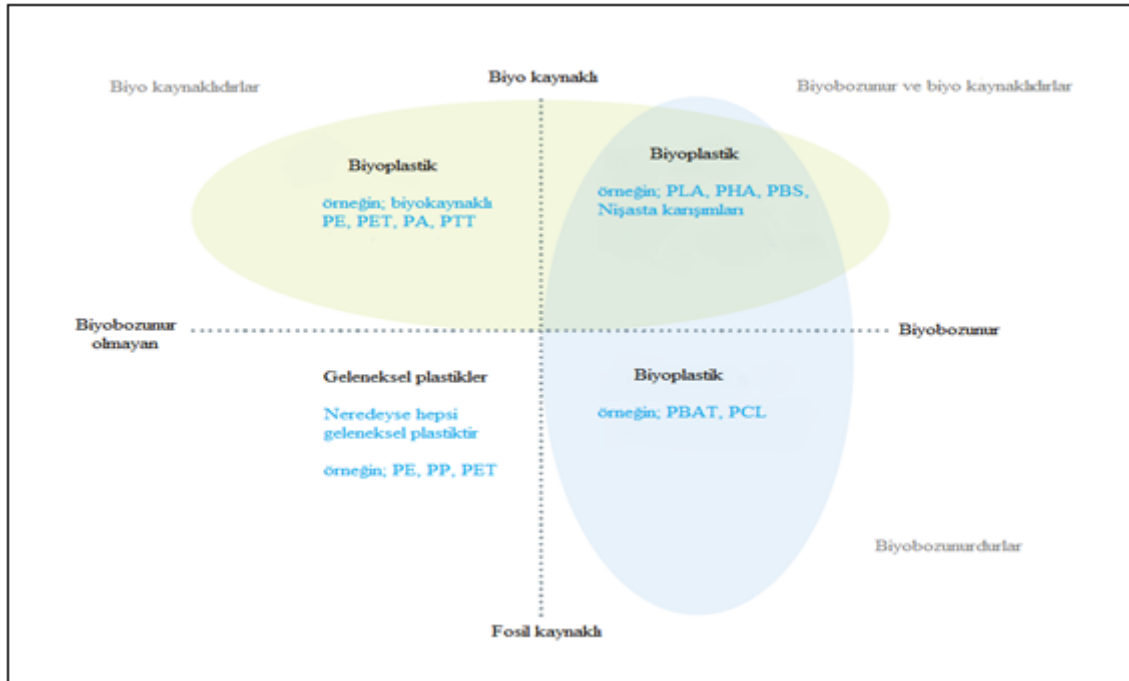
Şekil 2: Biyokompozitlerin sınıflandırılması (Mohanty vd., 2005).

Aşağı yukarı 1923 yılında yenilenebilir kaynaklardan elde edilen bir plastik olan selofan üretimine başlanmıştır. Fakat bu yıllarda düzgün yüzeyli selüloz üretimi pahalı olmasından dolayı üretim işlemleri zayıflamıştır. Bu selüloz ürünüyle ilgili diğer dezavantaj ise suya duyarlı olması ve su buharı geçirgenliği katsayısıdır. Bu özelliklerden dolayı ürünün polivinilklorürle kaplanması gerekli hale gelir ve böylece ürün biyo çözünürlüğünü kaybeder. Bu ürünlerin diğer dezavantajları ise yüksek su hassasiyeti ve su buharı geçirgenliği nedeniyle Polivinil kloritle kaplanmak zorundaydı ve bu durum liflerin biyobozunurluluğunu etkilediğinden dolayı çevre zararları ortaya çıkmaktaydı (Singh ve Sharma, 2008; Mostafa, 2010). Sonunda 1956 yılında günümüzde kullanılan standart plastikler olan polietilen (PE) ve polipropilen (PP)’nin büyük ölçekli üretimleri gerçekleştirildi. 1980’de biyoplastiklerin araştırılması ve geliştirilmesi için çalışmalara yeniden başlanmıştır (Lörcks, 2006; Mostafa, 2010). Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen plastiklere biyoplastikler denir (Lu, 2014). Son yirmi yılda artan çevre sorunları ve petrol rezervlerinin sınırlı olması nedeniyle biyoplastiklere olan ilgi artmıştır. Biyoplastikler ana polimer bileşenlerinin hammadde kaynaklarına göre genellikle üç gruba ayrılır. Bunlar;

1. Nişasta, protein ve selüloz gibi doğrudan plastiklerle kullanılan doğal polimerler,

2. Polilaktik Asit (PLA) ve polihidroksialkonatlar (PHAs) gibi tamamen yenilenebilir hammaddelerden elde edilen termoplastik polimerler,
3. 1 – 3 propan diol türevli gliserin kullanılarak sentezlenen bitkisel yağ türevli polioller ve poli(trimetilen tereftalat) esaslı poliüretan gibi kısmen yenilenebilir hammaddelerden elde edilen polimerler (Zhu, 2011).

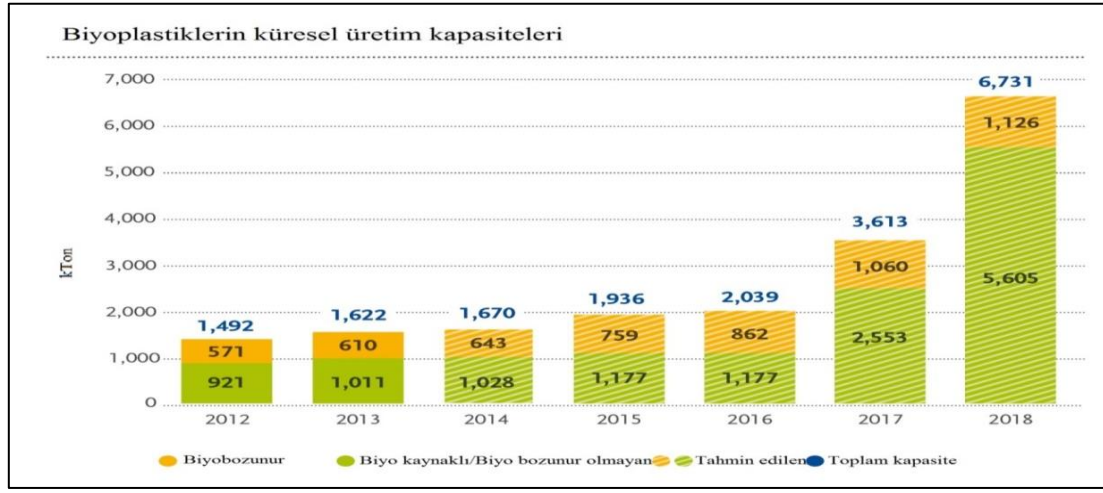
Biyoplastikler bitkisel, hayvansal ya da bakteriyel kaynaklar kullanılarak elde edilebilir (Phillips, 2008). Pek çok değişik kaynaktan elde edilebilen biyoplastiklerden nişasta kaynaklı biyoplastikler genellikle buğday, mısır, pirinç, patates, arpa ve sorgumdan elde edilir. Selüloz kaynaklı biyoplastiklerin yapımında genellikle ağaçlardan faydalanılır. Soya, palmiye ve diğer bitkilerden elde edilen doğal yağlar da biyoplastik yapımında kullanılır. Diğer biyoplastiklerin yapımında ise hammadde olarak bakterilerden ya da hayvansal kaynaklardan yararlanılır. Örneğin hayvansal kaynaklı monomer olan hiyalüronik asit (HA) bakteri kullanılarak da elde edilebilir (Momani, 2009). Biyoplastiklerin sınıflandırılmasında elde edildikleri kaynakların yanı sıra biyobozunur özelliğine de bakılır. Bazı biyoplastikler biyobozunur özelliğe sahip olmasına rağmen bazı biyoplastikler biyobozunur özellik göstermezler (Phillips, 2008).



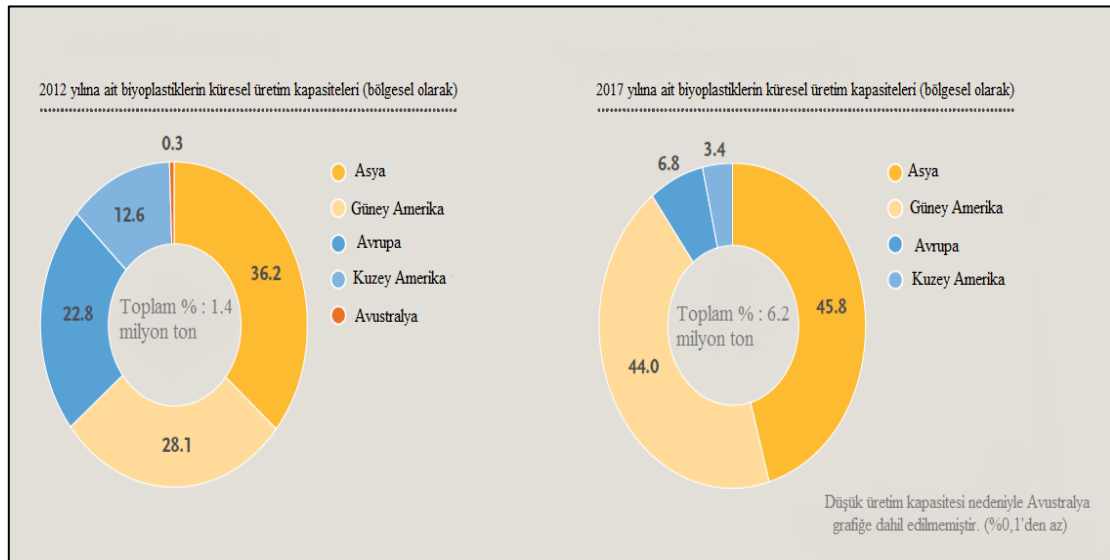
Şekil 3: Biyoplastik çeşitleri (Anon. 2014).

Biyoplastik çeşitleri şekil 3'te görülmektedir. Biyoplastikler çok geniş bir çeşitlilik yelpazesine sahip olmalarına rağmen temel ticari üretim için sadece birkaç biyoplastik

kullanılmaktadır. Nişasta kaynaklı biyoplastikler bu pazarın çoğunluğunu oluşturmaktadır. Selüloz kaynaklı biyoplastikler, doğal olarak meydana gelen polimerlerden yapılan biyoplastiklere örnektir. Diğer yaygın biyoplastikler; polilaktik asit (PLA), Poliamid 11 (PA11), Biyo-polietilen ve Poli – 3 – hidroksibütirat'tır. Diğer plastikler gibi biyoplastiklerin de büyük çaplı üretimlerinin yapılması için çalışmalar yürütülmektedir (Momani, 2009). Biyoplastiklerin küresel üretim kapasiteleri ve tahminleri Şekil 4'te verilmiştir. Bunun yanı sıra biyoplastiklerin bölgesel olarak üretim kapasiteleri ve tahminleri de Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 4: Biyoplastik üretim kapasiteleri (URL-1, 2014).



Şekil 5: Bölgesel olarak biyoplastik üretim kapasiteleri ve tahmini kapasiteleri (URL-2, 2014).

Biyoplastikler geleneksel plastiklerden farklıdır. Biyoplastikler %100 yenilenebilir biyokütle malzeme kaynaklarından türetilir. Fakat biyoplastik malzemelerin üretimi genellikle enerji ve hammadde kaynağı olarak petrole bağlıdır (Matsuura vd., 2008). Önceden pek çok uygulama alanında fosil plastik ve plastik maddeler kullanılmaktaydı fakat bunların yerlerini gelecekte biyoplastiklerin alabileceği tahmin edilmektedir. Bilim adamları ve teknisyenler bu günlerde biyoplastikleri sadece konvansiyonel makinelere uyumlu hale getirmeyi değil ayrıca biyoplastikler için yeni kullanım alanlarını da araştırmaktadırlar. Örneğin; ambalaj malzemeleri, tek kullanımlık çatal – bıçak ve çiçek saksıları biyoplastikten yapılan ve günümüzde mevcut olan uygulamalardır. (Mostafa, 2010). Biyoplastiklerin pek çok avantajı vardır (Mostafa, 2010). Bunlar;

- Yenilebilir hammaddelerden üretilirler,
- Yapılarına bağlı olarak nispeten daha uzun bir stabiliteye sahiptirler,
- Biyolojik olarak parçalanabilirler,
- Toksik kaynaklı olmayan malzemeler halinde bileşenlerine ayrılabilir,
- Bu plastikler önemli bir Karbondioksit (CO₂) salınımına sahip değildir,
- Tarımsal kapasite artırılarak daha ekonomik kullanımları sağlanabilir,
- Ormancılık ve tarım teknikleriyle yeni alternatif üretim yöntemleri geliştirilebilir ve daha fazla yenilenebilir materyal üretilir (Siracusa vd., 2008).

1. 2 Polimer Matriks Kompozitler ve Çalışmada Kullanılan Materyallere ait Genel Bilgiler

1. 2. 1 Polihidroksibütirat (PHB)

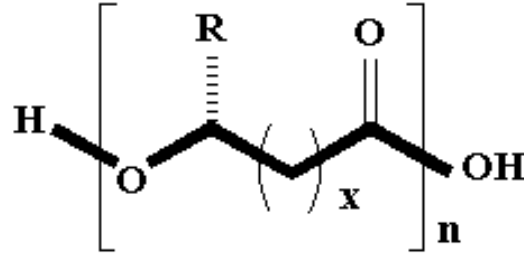
Maurice Lemoigne Pasteur Enstitüsü'nde 1923 yılında aerobik sporlu *bacillus*'tan 3 – hidroksibütirik asit üretimini ve gelişimini keşfetmiştir. 1927'de *Lemoigne bacillusun* ekstre edilmesiyle elde edilen kloroformu kullanarak hidroksibütirik asitten, poli (3–hidroksibütirat) elde edilmiştir. 1960'larda W.R. Grace & Co.'daki Bapist ve Werber tarafından yapılan çalışmalar ticari satış uygulamaları için PHB'yi izole etmek üzerine yürütülmüştür. 1970'lerde Poli (3–Hidroksibütirat–ko–3–Hidroksivalerat) yada P-(3HB–ko–3HV) içeren PHA (Polihidroksialkonat)'nın diğer formları keşfedilmiştir (Ward, 1989). 1980 ve 1990'larda başlarda genetik mühendisliği yoluyla *Alceligenes eutropha* olarak bilinen, *Escherichia coli* (*E. Coli*) bakterisinden başarıyla transfer edilmiş olan *Ralstonia eutropha*'nın

üç geni PHB'nin üretiminde kullanılmıştır. Bugün bu polimerin sentezi rekombinant bakterileri kullanımıyla mümkündür (Lee vd., 1994). *Wautersia eutropha*'nın yanı sıra *Bacillus spp.*, *Aztotobacter vinelandii* ve *Alcaligenes latus* içeren diğer mikrobiyal bakteri suşları PHB üretiminde kullanılabilir (Smith, 2005).

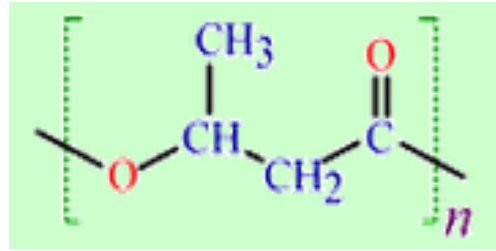
1992 yılında ilk ticari ürün olan biyobozunur şampuan şişesi, Almanya'da Wella tarafından BIOPOL® ticari markası altında kullanılmaya başlanmıştır (Griffin, 1994). 1992 yılında PHB üretiminde kullanılan bakterilerden alınan iki gen tere bitkilerine enjekte edilmiş ve melezlenmiştir. Bu bitkilerin filizleri kendi yapraklarında PHB üretmiştir. Bu gelişmeyle birlikte bilim adamları temelde plastik üretebilen bitkiler geliştirmiştir. Genetik modifikasyonlardan sonra, bu genetik olarak üretilen bitkilerin kuru ağırlığının sadece %14'ü PHB içermektedir (McKirahan, 2013). 1999'a kadar süren modifikasyon işlemleri sonrasında bu bitkilerin kuru ağırlıklarının % 90'ı PHB biyo-plastiğinin üretilmesinde kullanılabilir hale getirilmiştir (Madison ve Huisman, 1999). Günümüz önemli PHA/PHB üreticileri ise Metabolix/ADM (USA), PHB Industrial (Brazil), Biomer (Germany), and Tianan (China) olarak sıralanabilir (Bordes vd., 2009). Son zamanlardaki diğer PHA/PHB üreticileri ise Meredian, LLC in Bainbridge, Georgia, and Newlight Technologies, LLC, formerly The G2 Chemical Company, in Costa Mesa, California olarak ifade edilebilir (McKirahan, 2013).

PHB; PHA polimer ailesinin bir üyesidir. 91 farklı şekilde tekrarlanan monomer unitelerine sahip farklı kombinasyonları bulunmaktadır. Kısa zincir uzunluğuna sahip olan Üç karbon monomeri içeren PHA; Poli (3-Hidroksibütirat) ya da kısaca polihidroksibütirat (PHB) olarak kısaltılmaktadır (McKirahan, 2013).

Şekil 6'da PHA'daki R yerine metil grubu ve X yerine 1 geldiğinde elde edilen polimer PHB'dir. PHB'nin yapısı Şekil 7'de verilmiştir. PHB; PHA doğal plastik ailesinde temel bir homopolimerdir. PHB, kontrollü bakteri fermentasyonu ve çeşitli enzimlerin etkisiyle CO₂ ve H₂O'nun tamamen çözünmesiyle elde edilir (Zhang, 2010). PHB bakteriyel fermentasyon ile yenilenebilir kaynakların biyosentezi yoluyla elde edilen bir mikrobiyal polimerlerden biridir. Ayrıca γ -bütrolakton polimerizasyonunun kimyasal sentezi yoluyla da elde edilebilir (Doi vd.,1989; Anderson ve Davew, 1990, Lupke vd., 1998; Rosa vd., 2004; Chin ve Uematsu, 2011).



Şekil 6: Polihidroksialkanoat (PHA)'ın yapısı (Zhang, 2010).

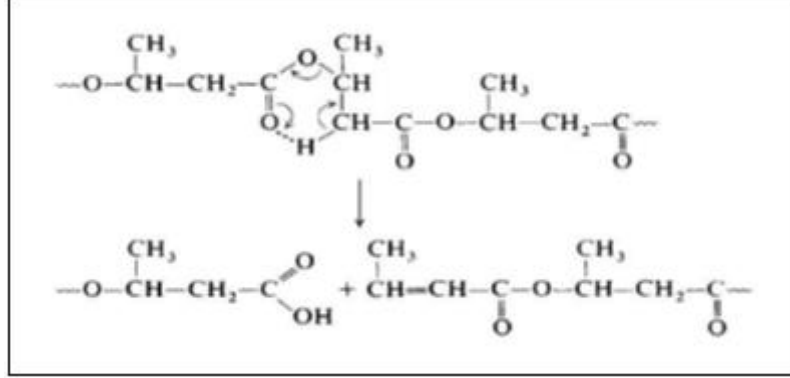


Şekil 7: Polihidroksibutirat (PHB)'ın yapısı (URL-3, 2014).

PHB yüksek erime sıcaklığı ve yüksek kristallik derecesine sahip yarı kristal bir malzemedir (Zhang, 2010). PHB izotaktik polipropilene benzerliğiyle bilinir. Çünkü her ikisi de benzer erime sıcaklığına ve kristallığe sahiptir (Barham vd, 1984, Doi vd, 1989; Chin ve Uematsu, 2011). Fakat PHB; oda sıcaklığına yakın olan nispeten daha yüksek cam geçiş sıcaklığına sahiptir ve bu yüzden çevre sıcaklığında sert ve kırılgandır. Oda sıcaklığında uzun süre saklanırsa, ikicil kristalleşmeden dolayı daha kırılgan bir yapıya dönüşmektedir. %100 biyobozunur olmasına karşın suda çözünmez. Bariyer özelliklerinin PVC ve PET kadar iyi olmasından dolayı biyolojik olarak çözünebilir paketlerde kullanılabilir. PHB mükemmel bir izotaktik polimerdir ve zincir dallanması göstermez ve bu nedenle işlem boyunca kolayca sıvılaşır (Zhang, 2010). Bununla birlikte PHB'nin üç ana dezavantajı vardır;

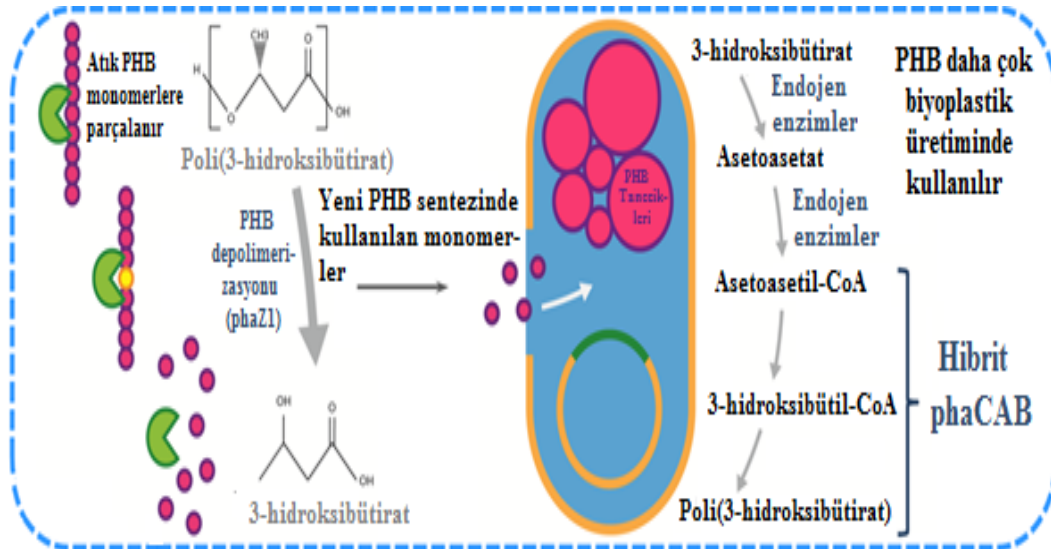
1. Fermantasyon ve ekstraksiyon işleminin verimsiz ve pahalı olması,
2. Mekanik özellikleri ve şekillendirilme kabiliyetleri bakımından zayıftır. Ticari polimerlere göre daha saf ve düşük çekirdek yoğunluğuna sahiptirler. Bu yüzden mekanik özellikleri olumsuz etkileyen çatlaklar ve bölünmelerle birlikte büyük küresel parçacıklara dönüşebilmektedir,
3. Molekül ağırlığının kademeli olarak azalmasının sebep olduğu rastgele zincir kırılması nedeniyle termal ayrışma sıcaklığı 210 °C, erime sıcaklığı 175 °C'dir ve

böylece proses sırasında dar bir sıcaklık aralığı bırakır. PHB ile ilgili temel sorun erime sıcaklığında zincir kırılma hızının çok hızlı olmasıdır. PHB'nin termal degradasyonu süresince zincir kırılması Şekil 8'deki gibidir.



Şekil 8: PHB polimerinin termal degradasyonu süresince zincir kırılma şeması (Grassie vd., 1984).

PHB gevrek yapısından dolayı genellikle diğer plastiklerle karıştırılarak kullanılmaktadır. Bu karışım formları pek çok uygulama alanında kullanılmaktadır. Selüloz asetat PHB'ye eklenen en yaygın katkı maddesidir. Ayrıca mantar, nişasta ve çeşitli organik bileşikler PHB'ye eklenerek PHB'nin karakter özellikleri değiştirilebilmektedir. (Momani, 2009). PHB sentezi Şekil 9'da verilmiştir.



Şekil 9: PHB sentezi (URL- 4, 2015).

PHB bakteri, alg ve genetiği değiştirilmiş bitkilerden üretilmektedir. Ek bir polimerizasyon basmağı olmadan organizma yardımıyla direkt olarak polimer kendisi sentezlenebilmektedir. Polimerin fiili üretimi hücre içerisinde kompleks enzimatik bir prosestir. Metabolizmada, TCA döngüsünün bir parçası olan Asetil-CoA biyolojik sentez için kullanılan bir hammadde. Başlangıçta, bir β -Ketotiyolaz, asetil-CoA'nın 2 molekülünü kondense ederek asetoasetil-CoA üretimini kataliz eder. Daha sonra, asetoasetil-CoA indirgeyici enzimi β -Hidroksibutiril-CoA oluşumu için asetoasetil-CoA'yı indirger. En son olarak; β -hidroksibutiril-CoA'nın polimerizasyonu ile PHB sentezi gerçekleşir. PHB, hücre sitoplazması içinde kistler şeklinde oluşur. Bu yüzden PHB elde ederken hücreler tahrip edilmelidir (Galindo vd., 2007). Bu plastiğin üretiminde biyoreaktörlere ihtiyaç bulunmaktadır. Genetik olarak değiştirilmiş dallı darı kullanarak PHB üretimi için alternatif metot geliştirmiştir. Bu metotla bioreaktörler için ihtiyaç olan maddele in içerisinde PHB granül olarak meydana gelmektedir (Momani, 2009). PHB'ye ait bazı özellikler Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1: PHB'nin fiziksel ve mekanik özellikleri (Doi, 1990; McKirahan, 2013).

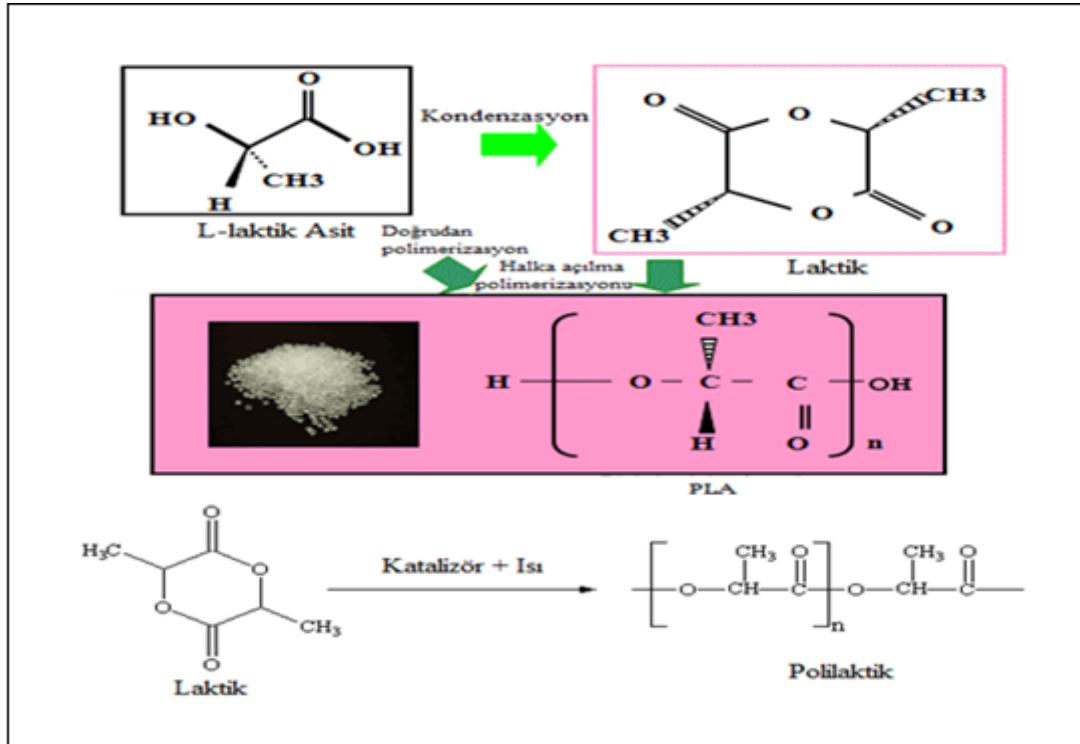
Özellikler	Değer
Erime Sıcaklığı (T _m , °C)	180
Çekme Direnci (MPa)	40
Çekmede Elastikiyet Modülü (MPa)	2500
Camsı geçiş sıcaklığı (T _g , °C)	4 – 5
Yoğunluk (g/cc)	1.2-1.4
Termal ayrışma sıcaklığı (°C)	2
Kristallik (%)	60–80
Kırılmada Uzama (%)	6
Elastikiyet katsayısı (GPa)	3.5

1. 2. 2 Polilaktik Asit (PLA)

Polilaktik asit biyolojik olarak bozulabilen ve biyo uyumlu termoplastik bir polimerdir. (Lunt, 1998; Chin ve Uematsu, 2011). Alifatik poliesterlerden olan PLA petrol esaslı polimerlere alternatif olarak düşünülebilir. PLA'yı oluşturan laktik asit; mısır nişastası ya da karbonhidratça zengin mısır, şeker ve buğday gibi tarımsal ürünlerin bakteriyel fermentasyonu sonucu (Zhong vd., 1999). PLA yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilir. Ayrıca laktik asitin yoğunlaşma polimerizasyonu ya da katalizörler yardımıyla laktik asitin

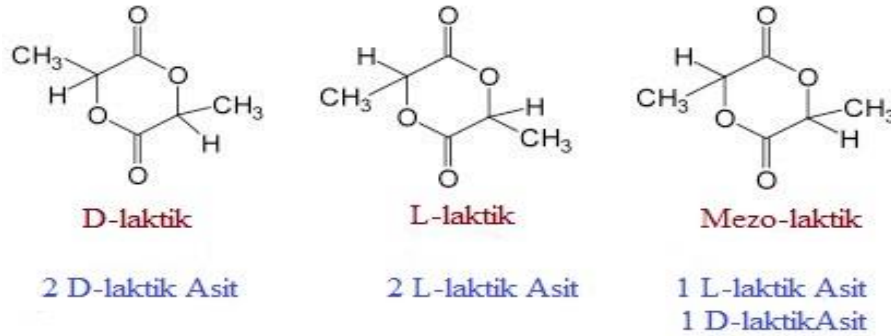
halka açılma polimerizasyonu yoluyla da sentezlenebilir. Laktik asitten PLA sentezi 1932 yılında Carothers öncülüğünde gerçekleştirilmiştir (Lunt, 1998; Chin ve Uematsu, 2011). Polimerizasyonla yeteri kadar yüksek moleküler ağırlığa ve gerekli zincir uzama reaksiyonuna sahip PLA doğrudan elde edilemeyebilir. Genellikle yüksek moleküler ağırlığına sahip PLA'nın üretilmesinde kullanılan üç metot vardır. Bunlar;

1. Direkt olarak kondenzasyon polimerizasyonu; En ucuz yol olmasına rağmen solventsiz yüksek molekül ağırlıklı PLA eldesi çok zordur. Bu nedenle zincir birleştirme maddeleri ve katkıların kullanılması maliyeti arttırır ve prosesi zorlaştırır.
2. Azeotropik dehidrasyon kondenzasyonu; bu metotta zicir bağları ve katkılara ihtiyaç yoktur.
3. Laktik asit oluşumu yoluyla polimerizasyon; ilk önce ön polimerleşme ile ara madde reaksiyonu laktik halkası oluşması için moleküller arası esterleşme meydana gelir. Bundan sonra laktik halka açılma polimerizasyonu ile yüksek molekül ağırlıklı PLA oluşur (Zhu, 2011). PLA sentezi Şekil 10'da görüldüğü gibi olmaktadır.



Şekil 10: PLA sentezi (URL-5-6, 2015).

PLA; poli(L-laktik) (PLLA), poli(D-laktik) (PDLA) ve poli(DL-laktik) (PDLLA) olmak üzere üç farklı yapıda stereoizomer içerir (Lunt, 1998; Chin ve Uematsu, 2011). PLA çeşitleri Şekil 11’de verilmiştir. Bunlar içerisinde en yaygın olan form L-laktik asit (2-hidroksi propiyonik asit)tir.



Şekil 11: Laktik asit çeşitleri (URL-7, 2015).

Yüksek direnç ve modüle, yüksek bozunabilirlik ve uyumluluk özelliklerine sahip olan yüksek moleküler ağırlıklı PLA polimerinin ekonomik üretimine imkan sağlayan yeni teknikler endüstriyel olarak kullanımına başlanmıştır. PLA %100 geri dönüşebilen bir maddedir ve 7-10 defa geri dönüştürülebilir (Zenkiewicz vd., 2009). Enjeksiyonlu kalıplama, hava basınçlı kalıplama ve ısıl şekillendirme gibi birçok geleneksel termoplastik işleme tekniği ile işlenebilir (Rasal vd., 2010).

Tablo 2: PLA'nın fiziksel ve mekanik özellikleri (URL-8-9, 2015).

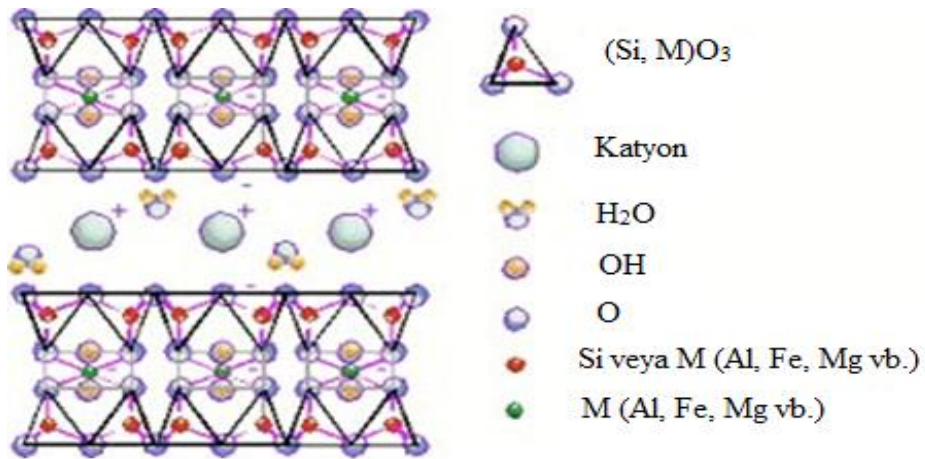
Özellikler	Değer
Erime Sıcaklığı (T _m , °C)	150-160
Çekme Direnci (MPa)	70
Çekmede Elastikiyet Modülü (GPa)	3
Camsı Geçiş Sıcaklığı (T _g , °C)	60
Yoğunluk (g/cm ³)	1.25
Elastikiyet Modülü (GPa)	3.5
Kopma anındaki Uzama (%)	6
Eğilme Katsayısı (GPa)	4
Eğilme Direnci (MPa)	80
Isıl Eğilme Sıcaklığı (455 kPa, 66 psi, °C)	65
Kesme Modülü (GPa)	2.4
Özgül Isı Sığası (J/kg-K)	1800
Dayanım/Ağırlık Oranı (kN-m/kg)	40
Isıl İletkenlik (W/m-K)	0.13

PLA'ya ait özellikler Tablo 2'de verilmiştir. PLA tek kullanımlık yiyecek kapları, soğuk içecek kapları gibi ürünlerin üretiminde kullanılabilir. Kumaş formunda PLA; ziraat ve

bahçivanlıkta koruyucu giysiler ya da tıpta ve sağlık hizmetlerinde ameliyat önlüğü, cerrahi maske vb. gibi alanlarda kullanım alanı bulmaktadır. Ayrıca doku mühendisliğinde malzeme olarak değerlendirilir (Roethera vd., 2002). PLA pek çok petrol türevli plastik maddelere göre daha pahalıdır ancak PLA'nın üretimi arttıkça fiyatı düşmektedir. PLA geleneksel petrol türevli polimerlere göre direnç ve modulus yönünden çok iyi mekanik özelliklere sahiptir. Bu nedenle birçok uygulama alanında bu malzemelerin yerine alternatif olabilmektedir. Fakat PLA'nın en önemli dezavantajı kırılganlığıdır ki bu da PLA'nın uygulamalarını sınırlandırır (Song, 2011).

1.2.3 Nanokil (NC)

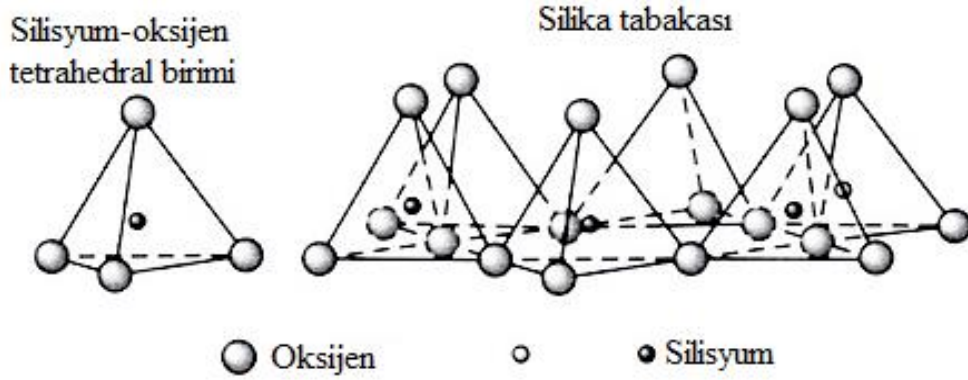
İnce taneli minerallerden oluşan kil doğal olarak oluşmuş bir malzemedir. Kurutma veya pişirme işlemlerine tabi tutulunca sertleşebilen kile yeterli miktarda su eklenirse plastik özelliği gösterir (Karakuş, 2006). Topraktaki boyutu $2\mu\text{m}$ 'den küçük olan killer kimyasal analizlerde silika, alümina, su ve ayrıca demir, alkali ve toprak alkalileri içerir (İşçi, 2007). Filosilikat (phylosilicate) ailesine dâhil olan kil minerallerinin kimyasal bileşim formülü $m\text{Al}_2\text{O}_3n\text{SiO}_2p\text{H}_2\text{O}$ 'dır (Bal, 2008). Killer sarımtırak, kırmızımtırak ve esmer gibi farklı renklerde bulunabilirler. Yapısı nedeniyle su çekme özelliği bulunan kil minerali bu nedenle sürekli nemlidir (Yalçınkaya, 2008). Kil minerallerinin temel tabaka yapısı Şekil 12'deki verilmiştir.



Şekil 12: Doğal kil mineralinin temel tabaka (katman) yapısı (URL-10, 2014).

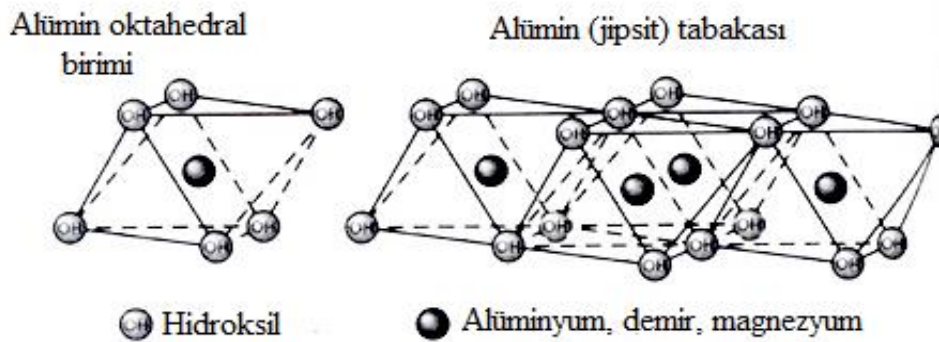
Tabakalı yapıya sahip olan killer iki farklı yapısal birimden oluşur. Bunlara 'tetrahedral' ve 'oktahedral' tabakalar denir. Şekil 13 ve Şekil 14'te killerin tetrahedral ve oktahedral yapıları

verilmiştir. Buna göre tetrahedral tabaka; merkezde silisyum atomunun yer aldığı, köşelerde merkez atomundan eşit uzaklıkta oksijen veya hidroksil iyonlarının bulunduğu düzgün dörtyüzlü yapıdır. Merkez olan silisyum; yükünü oksijen atomlarıyla eşit olarak paylaşması sonucu kendini çevreleyen atomların negatif yüklü olmalarına neden olur. Alkali ve toprak alkali iyonlarıyla etkileşime açık SiO_4^{-4} anyonu oluşur (Yalçınkaya, 2008; Bal, 2008).



Şekil 13: Tetrahedral kil tabakası (URL-11, 2014).

Oktahedral tabaka; merkezde alüminyum, demir veya magnezyum atomlarından birinin bulunduğu, köşelerde merkez atomdan eşit uzaklıkta oksijen veya hidroksil iyonlarının yer aldığı düzgün sekizyüzlü yapıdır. Merkezde bulunan alüminyum dört yada altı oksijen iyonu ile bağ yapabilmesine rağmen silikat yapılarındaki alüminyum altı bağ ile daha kararlı haldedir. (Yalçınkaya 2008; Bal 2008).



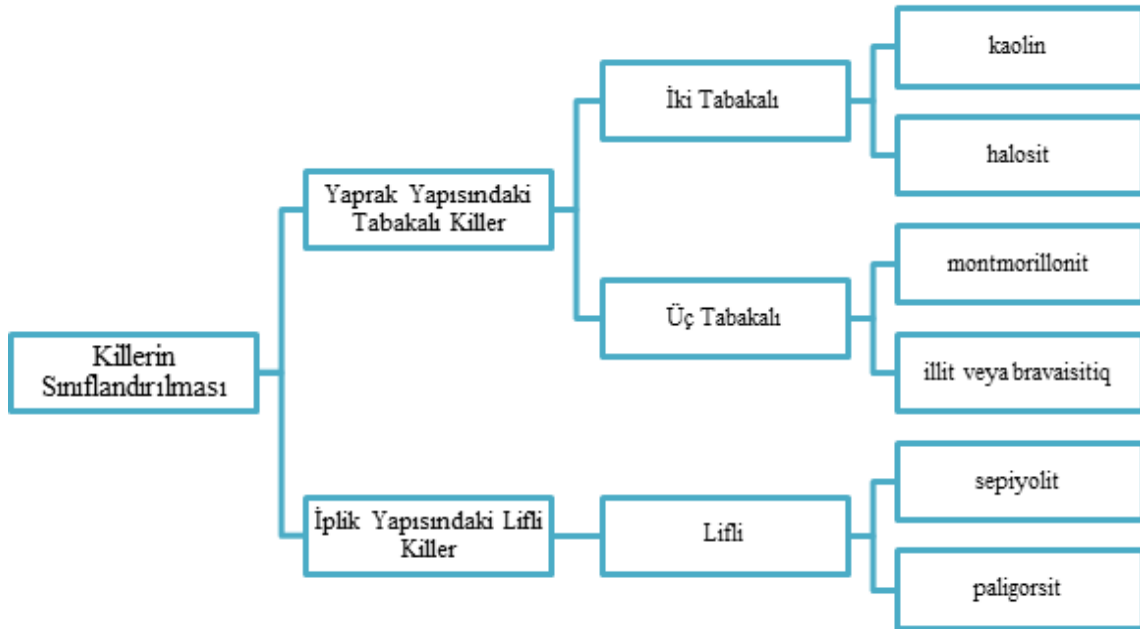
Şekil 14: Oktahedral kil tabakası (URL-11, 2014).

Killer birçok şekilde sınıflandırılabilir. Bunun nedeni; killerin çok büyük ve karmaşık bir mineral dizinine sahip olması, içeriklerindeki yabancı maddeler, oluşum yeri ve

özelliklerinin değişik olması gibi pek çok etkenin olmasıdır (Malayoğlu ve Akar, 1995). Killerin sınıflandırılmaları Şekil 15-16’da verilmiştir.



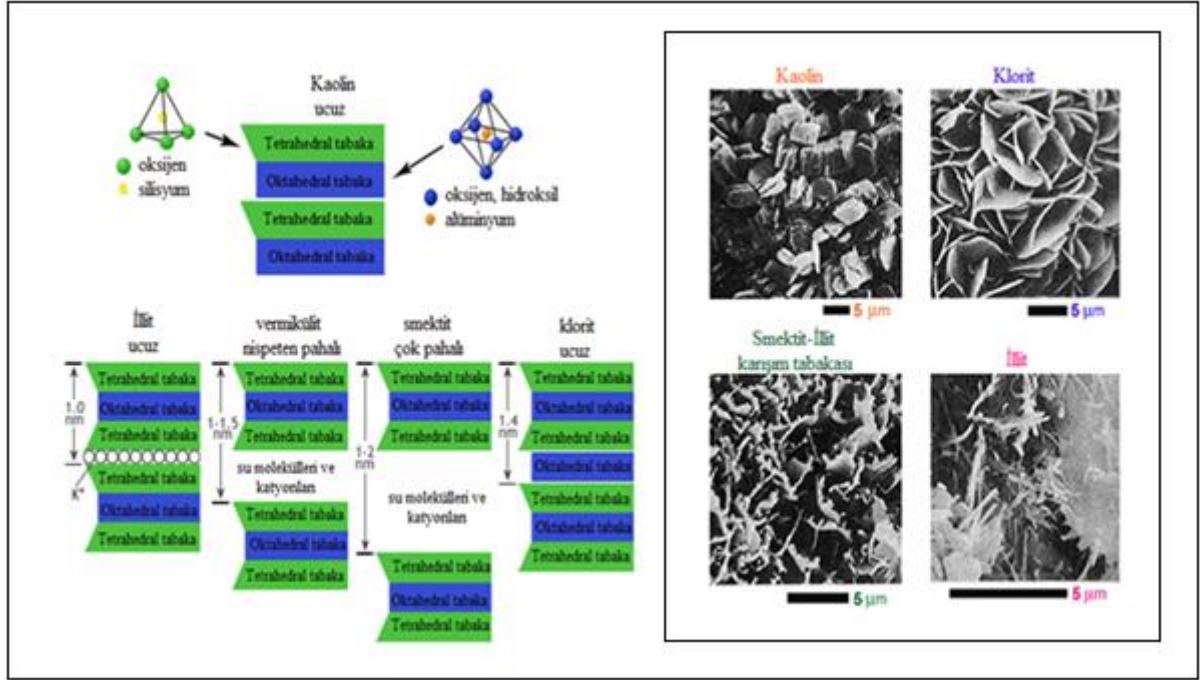
Şekil 15: Kil mineralinin sınıflandırılması (Malayoğlu ve Akar, 1995).



Şekil 16: Kil mineralinin sınıflandırılması (Bal, 2008).

Dünyanın en önemli ve kullanışlı endüstriyel kil mineralleri kaolin, paligorsit, smektit (montmorillonit) ve sepiyolittir. Bu kil minerallerin endüstriyel kullanım alanları geniştir.

Bunun nedeni fiziksel ve kimyasal özelliklerinin daha iyi olmasındandır. Bu farklılığın sebebi ise killerin yapısı ve bileşimidir. Oktahedral ve tetrahedral tabakaların bileşimi ve düzeni kil minerallerinin özellikleri üzerinde büyük ya da küçük farklılıklara neden olur. (Bal, 2008). Kil çeşitlerinden birkaçının yapısal görünümü ve SEM görüntüleri Şekil 17’de verilmiştir.

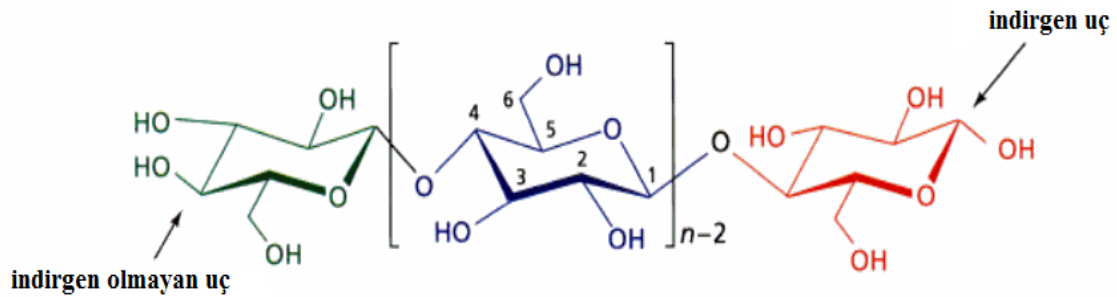


Şekil 17: Bazı kil çeşitleri (URL-12, 2015) ve SEM görüntüleri (URL-13, 2015).

Tabakalı yapısı ve uygun şartlarda tabakaların kolay bir şekilde disperse olmasından dolayı killeri nanokompozit malzeme üretiminde en çok tercih edilen minerallerdendir. Yüzeydeki –OH gruplarından dolayı killeri hidrofildir. Bu yüzden killeri hidrofobik yapıda olan matrislerle kullanıldığında uyumlu olabilmesi için organik yapıda olan yüzey aktif maddeleri (surfaktan) ile muamele edilerek modifiye edilmelidirler. Organik olarak modifiye edilen kil nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılabilmektedir. Kil tabakalarının yüksek uzunluk oranı sayesinde kil polimer kompozitlerinde termal, mekanik ve bariyer özelliklerinde iyileşme görülür. Nano boyuttaki kil ile polimer arasındaki temas alanı oldukça büyüktür. Bu nedenle ağırlıkça %10 kil ilavesi ile mekanik, termal, boyutsal ve engel performansı özelliklerinde önemli artışlar sağlanır (Bal, 2008).

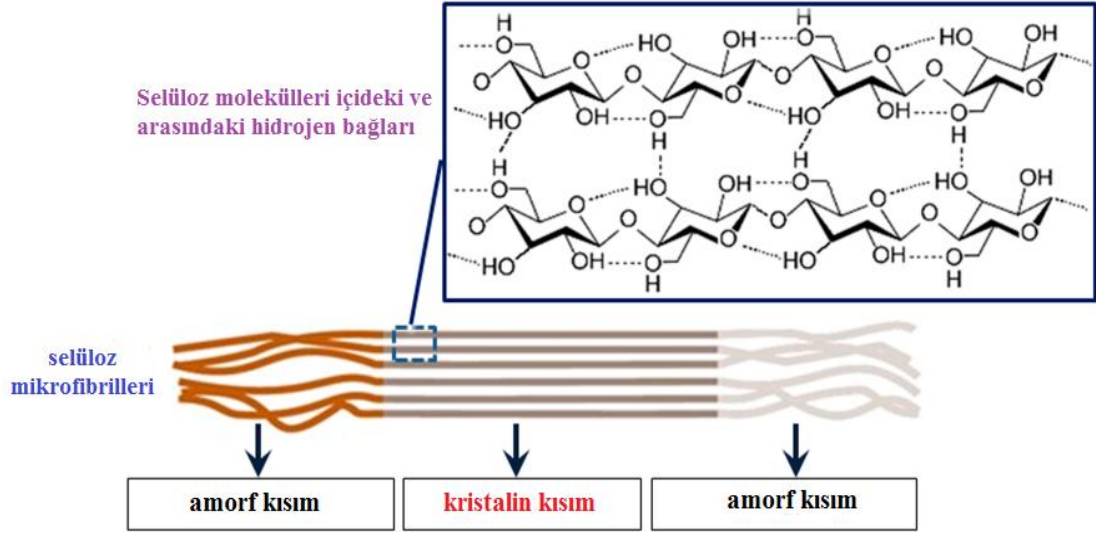
1. 2. 4 Nanofibril Selüloz (NFC)

1838'in başlarında Anselme Payen lifli bir bileşen olan, bitki hücrelerinin sahip olduğu selüloz adını verdiği molekülü saptamıştır (Nevell ve Zeronian, 1985; Wertz vd., 2010). Selüloz bitkilerde hücre duvarının ana molekülüdür. Ayrıca selüloz bazı alg, bakteri, mantar, protozoalar ve Tunicatalardan elde edilebilmektedir. Biyosferde diğer maddelere oranla daha fazla miktarda selüloz bulunmaktadır. Selüloz makro moleküler yapısı 1930'larda keşfedilmiştir. Selüloz glukoz birimlerinden oluşan bir polimerdir. Hidrojen bağlanmasıyla bir arada tutulan selüloz zincirlerinin konformasyonu ve kimyasal yapısı kristalin formun meydana gelmesinden sorumludurlar. (Wertz vd., 2010). Selüloz molekülü doğrusal bir polimerdir. Selüloz D-anhidroglukopiranoz birimlerinin β -1,4-glukozik bağlarına bağlanmasıyla oluşur (French vd.,2003; Wertz vd., 2010). Selülozun moleküler yapısı Şekil 18'deki gibidir.



Şekil 18: Selülozun moleküler yapısı; karbon atomunun sayısı gösterilmektedir, hemiasetal kırmızı renkte indirgen uç ve C4 serbest hidroksil yeşil renkte indirgen olmayan uç (Wertz vd., 2010).

Selüloz molekül yapısı bakımından lifsel bir polimer olup zincir biçimindeki moleküllerden oluşmaktadır. Doğal selüloz molekülünde yapı taşlarının sayısı yani polimerleşme derecesi (DP) 10.000'e kadar çıkabilir (Deniz, 2012). Selüloz molekülüne ait yapısal özellikler Şekil 19'da gösterilmiştir.



Şekil 19: Selüloz mikrofibrillerinin kristal bölge içindeki selüloz molekül zincirleri arasındaki etkileşimi (Zhou ve Wu, 2012).

Selülozun kimyasal yapısı, mekanik özelliklerini ve fiziksel özelliklerini ve ayrıca lifsel yapısını etkilemektedir. Hidrofilik lineer bir polimer olan selüloz diğerleri gibi elementer fibriller oluşturma eğilimindedir. En küçük molekül üstü yapısal birim olan elementel fibriller aynı yönde uzanan molekül zincirlerdir. Ve birbirlerine güçlü hidrojen bağlarıyla bağlıdır. Elementel fibrillerde selüloz molekülleri tamamen düzenli, kısmen düzenli ve düzensiz yani amorf olmak üzere üç farklı yapı oluşturur. Düzenli kısımlara kristalin düzensiz kısımlara ise amorf denilmektedir ve bu ikisi arasında kesin bir sınır yoktur (Deniz, 2012).

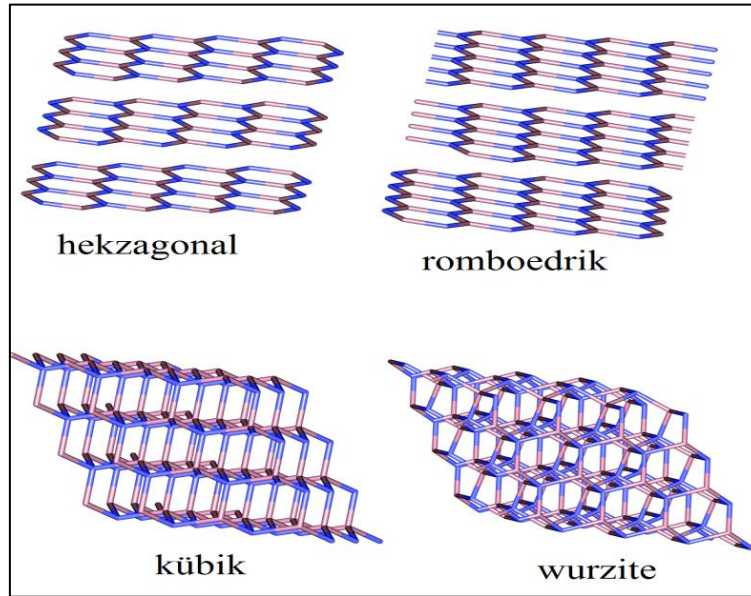
Nanoselüloz yapay bir plastiktir. Nanoselüloza mikrofibril selüloz da denilmektedir. Nanoselüloz yüksek boy oranına sahip nano boyuttaki selüloz fibrillerinden oluşmuş olup 5-20 nm genişliğinde ve 2000 nm uzunluğundadır. Normal koşullarda viskoz olan bazı jel veya sıvıların özelliğini göstermesine rağmen zaman içinde oluşabilen sarsıntı, çalkantı veya farklı gerilimler altında viskoz özelliğinde azalma meydana gelebilir. Bu özelliğe tikroskopi denir ve kesme kuvveti kaldırıldığında jel çoğunlukla orijinal haline döner. Odun kaynaklı fibriller selüloz içeren herhangi bir kaynaktan yüksek basınç, yüksek sıcaklık ve yüksek çarpma hızı yardımıyla ayrılabilirler (Surhone vd., 2011).

Nanoselüloz selüloz içeren herhangi bir maddeden elde edilebilmesine rağmen genellikle odun tercih edilir. Nanoselüloz lifleri odun kaynaklı liflerin homojenizasyonu yoluyla elde edilir, bu işlemde amaç hücre duvarındaki lifleri tabakalarına ayırmak ve nano boyutlu lifleri

açığa çıkarmaktır. Lifleri tabakalarına ayırma işlemi normalde yüksek enerji gerektirir ve 30 MWh/ton üzerinde değerler gerekebilir (Pääkkö vd. 2007; Wågberg vd. 2008).

1. 2. 5 Hegzagonal Nanobor Nitrür (NBN)

Bor; karbon (C) ve azot (N) elementleriyle komşudur. Karbon ve azot elementleri elektriksel ve mekanik özelliklerinden dolayı aşırı sert ince filmler ve zayıf sistemlerle birlikte ilgi çekici uygulamalarda temel bileşenlerdir. Bu kombinasyonlardan biri farklı mikro yapısıyla farklı özellikleri olan stokiyometrik bor nitrürdür (BN) (Ullmann vd., 1998; Linns vd., 2004). BN karbon formları gibi 4 kristal yapıya sahiptir. Bunlar şekil 20’de de görüldüğü gibi; kübik (cBN), wurzite (wBN), hekzagonal (hBN) ve romboedrik (rBN)’dir (Mirkami vd., 1997).

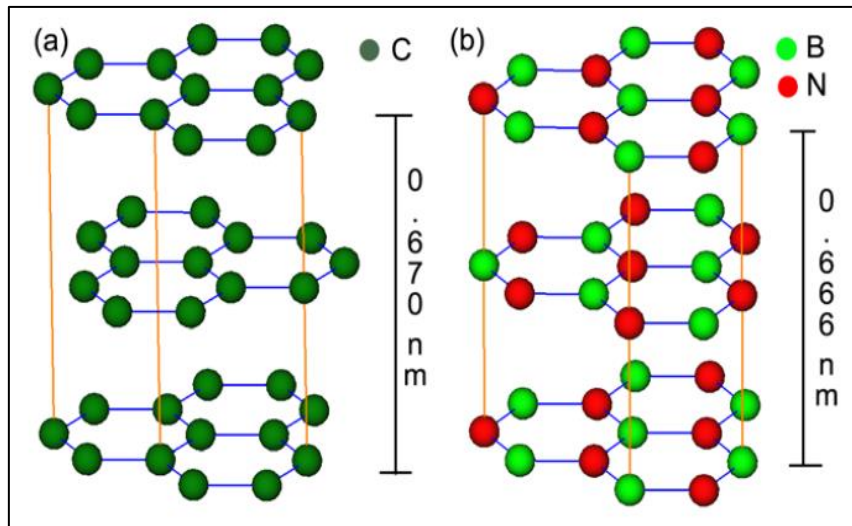


Şekil 20: BN kristalin yapı çeşitleri (Pakdel vd., 2014).

BN sentetik ikili bileşiktir. Periyodik tabloda III. ve V. grup elementleri arasında yer alır. Fakat BN; polimorfizm ve mekanik özellikleri bakımından karbona kıyasla galyum nitrür gibi diğer III. ve V. grup elementlerine daha yakındır. BN grafit ve elmas gibi tabakalı ya da tetrahedral bağlı yapı sırasıyla hazırlanma koşullarında özellikle basınç uygulamalarına bağlı olarak kristalleşir. BN ve karbon arasındaki böylesi bir benzerlik onların izoelektronik yapılarından kolaylıkla anlaşılabilir. Öte yandan grafitin aksine katmanlı BN geçirgen ve yalıtkandır. BN’nin karbona benzemesi ve farklı özellikler gösteren çeşitli polimerik formlar içermesinden dolayı BN büyük ilgi çeker. Bor nitrür (BN) doğada oluşmamaktadır. BN, 1842 yılında Balmain tarafından atmosferik basınç altında erimiş borik oksit ve potasyum siyanür

arasında reaksiyon ürünü olarak elde edilmiştir. Bundan sonra BN sentezi ile ilgili pek çok metot rapor edilmiştir. h – BN ve r – BN çevre basıncı altında oluşur. c – BN yüksek basınç ve yüksek sıcaklık altında h – BN’den sentezlenirken w – BN yüksek basınç ve oda sıcaklığı altında h – BN’den elde edilir (Han, 2008).

BN’ün, c – BN ve h – BN olmak üzere iki ana formu bulunur. Bu allotroplar bilindiği gibi karbon allotropları olan elmas (kübik form) ve grafit (hekzagonal form) ile benzer yapıya sahiptirler. Bu benzer yapılar Şekil 21’de verilmiştir. Sonuç olarak C ve BN malzemelerinin mekanik özellikleri benzerdir. c – BN neredeyse elmas kadar sert ve h – BN, grafit gibi yumuşak ve kaygandır (Haubner vd., 2002). Şekil 21’de grafitin ve h – BN’ün kristal yapıları gösterilmektedir. Alt tabakada Azot atomunun üstündeki Bor atomuyla, H-BN ve grafit arasında bazal tabaka farklılıkları görülebilir. Tabakaların farklılıklarının yanı sıra her iki malzeme düzlemler arasında zayıf van der Waals bağları ve atomik düzlemde güçlü kovalent bağlarından dolayı anizotropdur. Elektrik ve optik özelliklerinin farklı oluşu h – BN ve grafit arasındaki temel farktır. Grafit yarı metalken h – BN elektrik yalıtkanıdır ve renk olarak beyazdır. Yüksek elektronegatifliği, N atomlarında π -elektronların bulunmasından dolayıdır (Tanur, 2012).



Şekil 21: (a) grafitin kristal yapısı; (b) h – BN kristal yapısı (Han, 2008).

h–BN aynı miktarda B ve N atomlarından oluşan bir kristaldir. h–BN formu garfitten farklı olarak BN ile aynı yapıda olduğunda tabakalı yapı sergiler. Bu nedenle grafit gibi BN’den de bir ya da daha fazla tabaka çıkarmak mümkündür. Ayrıca grafit ile aynı petek yapıya sahiptir fakat kısmen geniş kafes sabitesi (%1.8’den büyük) vardır. Fakat grafit Dirac noktasında sıfır

aralığıyla birlikte yarı metalik olarak tanımlanırken, h – BN yalıtkan özelliklere sahiptir (Giraud, 2012). h – BN seramik olmayan bir maddedir ve yüksek kayganlık, iyi bir termal iletkenlik, yüksek oksitlenme direnci, kimyasal kararlılık ve erimiş cam ve metallerde ıslanmama gibi çeşitli kullanışlı materyal özelliklerine sahiptir. Sonuç olarak, mikro toz formunda h – BN, önemli bir endüstriyel malzemedir ve katı lubrikant olarak, kozmatik katkı maddesi olarak ve kalıp çözücü uygulamalarda kullanılır (Tanur, 2012).

1. 3 Çalışmanın Yapısı ve Amacı

Çalışmanın ilk kısmında biyokompozitler; Polilaktik asit (PLA) ve Polihidroksi bütirat (PHB) polimerlerine % 0,5, %1, %2 oranlarında Nanokil (NC) ve Nanofibril selüloz (NFC) ilave edilmiştir. Kompozitler hazırlanırken daha homojen bir karışım için çift vidalı ekstruder kullanılmıştır. Çalışmanın ikinci ayağında ise; elde edilen biyopolimerlerden fiziksel, mekaniksel, termal, morfolojik ve yapısal olarak en iyi olanlar seçilmiş ve daha sonra bu kompozitlere %1, %5 ve %10 oranlarda hekzagonal nanobor nitrür (hBN) ilave edilmiş ve kompozitler üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Çalışmanın amaçları ise şu şekilde sıralanabilir;

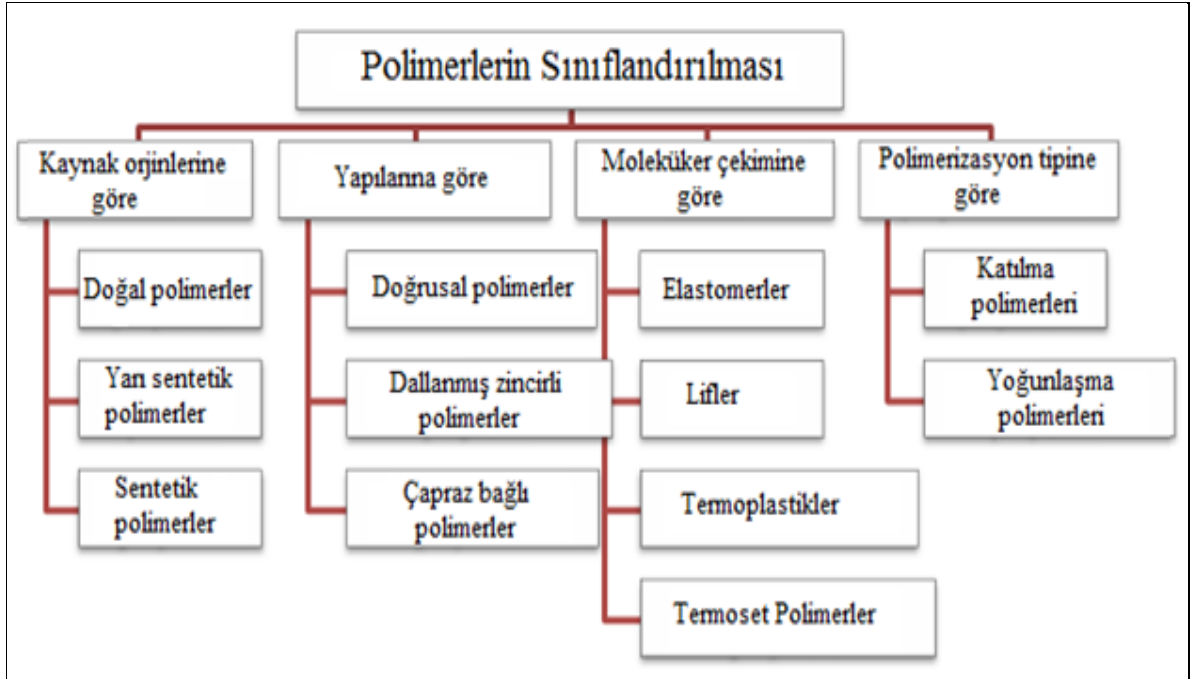
- PLA ve PHB biyokompozitlerin üretmek ve karakterize etmek,
- Farklı oranlarda kullanılan destek maddelerinin kompozitlerin fiziksel, mekaniksel, termal, morfolojik ve yapısal özelliklerine etkisi incelemek,
- Hekzagonal nanobor nitrürün (hBN)'nin kompozitlerin fiziksel, mekaniksel, termal, morfolojik ve yapısal özelliklerine etkisi araştırmak,
- Biyo dolgu maddelerinin biyokompozitlerin dış ortam performansına ulan etkilerini araştırmaktır.

BÖLÜM 2

LİTERATÜR ÖZETİ

2. 1 Biyopolimerler

Yunanca bir kelime olan ‘poly’ ‘çok’, ‘mer’ kelimesi ise ‘parça’ anlamına gelmektedir. Polimerler küçük birimlerden oluşan büyük moleküllerdir yani makro moleküllerdir. Küçük birimler monomer olarak adlandırılır ve polimerlerin daha karmaşık olan yapı taşlarıdır. (Fourier vd., 1995). Polimerler hayatımızın temel parçalarıdır. Malzemeler ve biyolojik maddelerin her ikisi de bu makro molekülleri bir arada tutan güçlü bağlara sahiptir. Çeşitli polimerler; yiyecek, giysi, barınak ve yakıt olarak kullanılmaktadır. Polimerler bitkiler, hayvanlar ve mikroorganizmalar gibi tüm yaşam sistemlerinin yapı taşlarıdır. Dünya üzerinde proteinler, polisakkaritler, polinükleotitler, poliamidler ve lignin gibi pek çok biyopolimer bulunmaktadır (Shivaram ve Singh, 2003). Polimerler genel olarak doğal polimerler ya da biyopolimerler ve sentetik ya da insan yapımı polimerler olarak iki gruba ayrılabilirler (Laksman, 2004). Polimerlerin sınıflandırılması Şekil 22’de verilmiştir.

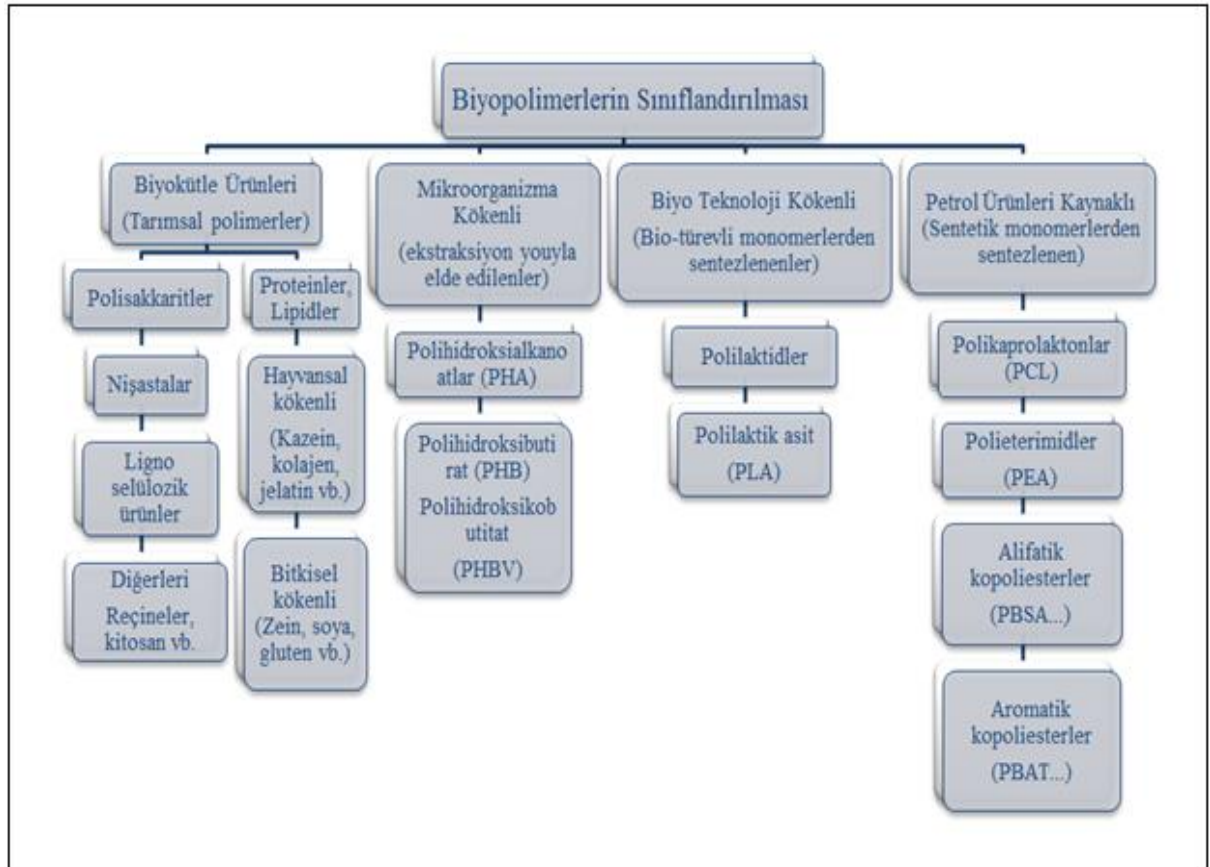


Şekil 22: Polimerlerin sınıflandırılması (URL-14, 2015).

Tablo 3: Bazı önemli polimer grupları ve polimerler (Sunny ve Thomas, 2009).

Polimer Tipleri	Örnekleri
Termoplastikler	Akrilonitril bütadiyen stiren (ABS), Selüloz asetat, Etilen vinil asetat (EVA), Etilen vinil alkol (EVAL), Florlu plastikler (PTFE, FEP, PFA, CTFE, ECTFE, ETFE), Sıvı kristal polimer (LCP), Poliasetal (POM veya asetal), Poliakrilatlar (akrilik), Poliakrilonitril (PAN), Poliamid (PA veya naylon), Poliamid – imid (PAI), Poliakrileterketon (PEAK veya keton), Polibutadiyen (PBD), Polibütülen (PB), Polibütülen tereftalat (PBT), Polikaprolakton (PCL), Polikarbonat (PC), Poliklorotrifloroetilen (PCTFE), Polisiklohegzilen dimetilen tereftalat (PCT), Poliester, Polieter eter keton (PEEK), Polieterimid (PEI), Polieter sulfon (PES), Polietilen (PE), Polietilensiklorinat (PEC), Polietilen tereftalat (PET), Polihidroksialkanoatlar (PHAs), Poliimid (PI), Poliketon (PK), Polilaktikasit (PLA), Polimetilpenten (PMP), Polifenilin oksit (PPO), Polifenilin sülfür (PPS), Poliftalamid (PPA), Polipropilen (PP), Polistiren (PS), Polisülfon (PSU), Poliüretan (PU), Polivinil asetat (PVA), Polivinil klorür (PVC), Polivinilden klorür (PVDC), Stiren akrilonitril (SAN)
Termosetler	Epoksiler (EP), Fenol formaldehit (PF), Krezol formaldehit reçineleri (CF), Üre formaldehit (UF), Melamin formaldehit (MF), Doymamış poliester reçineleri (UP), Poliüretanlar (PU)
Elastomerler	Doğal kauçuk (NR), Polibutadiyen (BR), Yapay kauçuk (neopren) (CR), Nitril kauçuk (NBR), Stiren, Bütül kauçuk (IIR), Etilen propilen kauçuk (EPM), Etilen propilen dien kauçuk (EPDM), Propilen oksit kauçuk, Halojenli kauçuklar
Kristal polimerler	Naylon, Polietilen (PE), Poliasetal, Politetrafloretilen (PTFE), Polietilen tereftalat (PET), Polibütülen tereftalat (PBT)
Amorf polimerler	Polikarbonat (PC), Polimetil metakrilat (PMMA), Epoksiler (EP), Polivinil klorür (PVC), Polistiren (PS)
Doğrusal polimerler	Polietilen (PE), Poliizobütülen, Poliizopren (PIS), Polistiren (PS), Polimetil metakrilat (PMMA), Polivinil asetat (PVA), Polivinil klorür (PVC), Polietilen tereftalat (PET), Poliheksametilen adipamit, poliakrilonitril
Sıvı kristalin Polimerler	Poli (kloro – 1,4 – fenilen tereftalamid), Politereftalik hidraz, termotropik poliesterler (p-hidroksibenzoik asitin kopolimeri, p,p' – bifenol ve tereftalik asit)
Kopolimerler	Akrilonitril bütadiyen stiren (ABS), Etilen vinil asetat (EVA), Etilen propilen kopolimerleri, Stiren akrilonitril (SAN)
Homojen zincirli Polimerler	Polietilen (PE), Polipropilen (PP), Polistiren (PS), Polivinil klorür (PVC)
Heterojen zincirli Polimerler	Naylon 6, Polikarbonat (PC), Poliasetal, Polifenilin sülfür (PPS), Polieter eter keton (PEEK)
Organik polimerler	Polietilen (PE), Polipropilen (PP), Polistiren (PS), Polivinil klorür (PVC), Akrilonitril bütadiyen stiren (ABS), Stiren akrilonitril (SAN)
Ticari plastikler	Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), Polistiren (PS), Polipropilen (PP)
Karma plastikleri	Stiren akrilonitril (SAN), Polimetil metakrilat (PMMA), Akrilonitril bütadiyen stiren (ABS), poliasetallar
Mühendislik Plastikleri	Naylon 6, Polietilen tereftalat (PET), Polikarbonat (PC), Polifenilin oksit, polisulfonlar, Stiren akrilonitril (SAN)
Özel termoplastikler	Polifenilin sülfür (PPS), Politetrafloretilen (PTFE), Polieter eter keton (PEEK), Polieterimid (PEI), poliimidler
Termoplastik elastomerler	Termoplastik poliüretan, Etilen propilen dien termopolimer, Stiren izopren stiren (SIS)

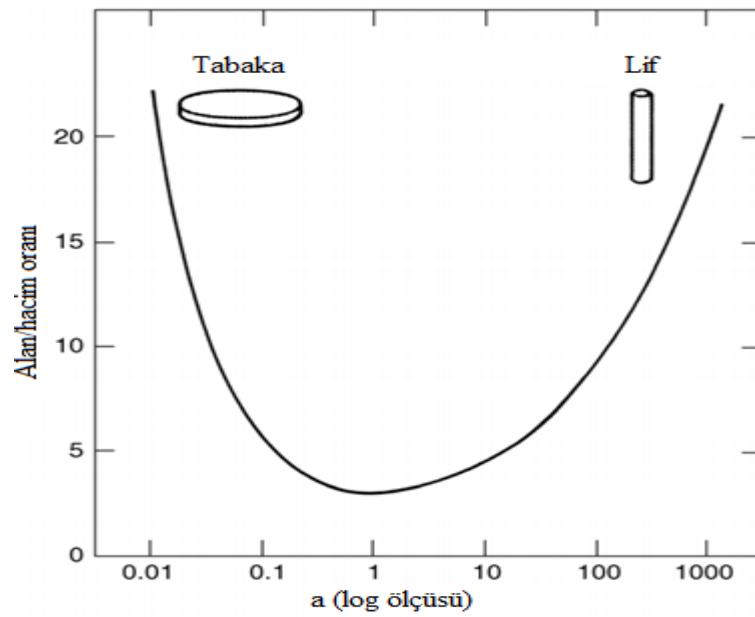
Bazı önemli polimerler aşağıdaki Tablo 3’de gruplara ayrılmış şekilde verilmiştir (Sunny ve Thomas, 2009). Doğal polimerler tüm organizmaların büyüme döngüsü boyunca doğada oluşan polimerlerdir. Bu nedenle doğal polimerler olarak da adlandırılırlar. Biyopolimerlerin sentezlenmesi genellikle enzimatik katalizörlerle gerçekleşir. Genellikle, kompleks proseslerle hücre içerisinde oluşan aktif monomerlerin zincir büyüme reaksiyonları sonucunda elde edilir (Ghanbarzadeh ve Almasi, 2013). Biyopolimerler biyolojik kökenli polimerler olarak tanımlanırlar ve kullanılabilirlikleri, biyoyumluluk ve biyobozunurluk özellikleri nedeniyle biyopolimerlere olan ilgi artmaktadır. Biyopolimerler proteinler ve karbonhidratlar gibi doğal kaynaklardan elde edilebilirler ya da polilaktik asit (PLA) gibi sentetik olarak hazırlanabilirler. Çoğu biyopolimer, işlenmeleri sonrası endüstriyel kullanımı sınırlayan bir özellik olan hızla bozunma sürecine girerler. Dayanıklı biyo esaslı malzemeler oluşturmak için başarılı iki temel sentetik seçenek vardır. İlki içerisinde sentetik malzemeler içeren biyopolimerlerdir. Diğeri ise fonksiyonel grupların eklenmesiyle düzeltilmiş biyopolimerlerdir (Mohamed, 2010). Kullanım alanına bağlı olarak pek çok farklı şekilde biyopolimer kullanılır (Imre, 2013). Şekil 23’de biyopolimerlerin sınıflandırılması verilmiştir.



Şekil 23: Biyopolimerlerin sınıflandırılması (Averous, 2004).

2. 2 Biyolojik Katkı maddeleri

Polimer için kullanılan katkı maddeleri; destek maddeleri, katkı maddeleri veya takviye dolgu maddeleri olarak sınıflandırılır. Destek maddeleri polimeri daha kuvvetli ve katı hale getirir ve genellikle polimerin modülünü ve direncini artırır. Mekanik özelliklerin modifikasyonu birincil amaç olarak kabul edilebilmesine rağmen polimerlerin; termal genleşmesi, berraklığı, termal stabilitesi gibi özellikleri de etkilemektedir. Kesintisiz kompozit üretimlerinde, genellikle termoset matris içinde uzun lif ya da şerit şeklindeki parçalar içeren bazı geometrik şekillerde katkı maddeleri bulunabilir. Ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplamayla üretilen kompozitlerde doğrultusal destek maddeleri (kısa lif ya da pullar) kompozit içinde farklı oryantasyonlar ve çeşitli geometrik şekillerde düzenlenirler. Bu durumda genellikle katkı maddesi miktarı hacimce %30-40'dan fazla olmaz (Raghupathi, 1990).



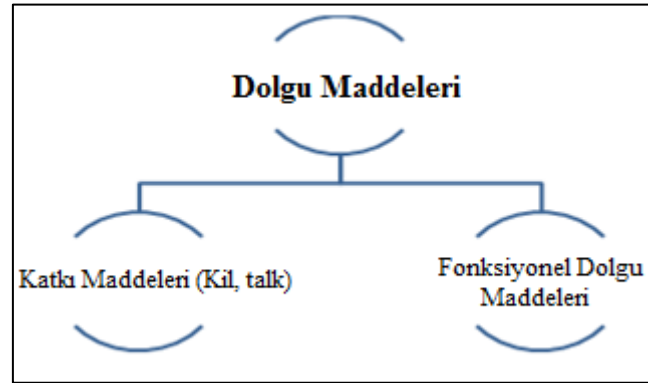
Şekil 24: Silindirik bir parçada en/boy oranına ($\alpha = l/d$) karşı yüzey alanı-hacim oranı A/V . (McCrum vd., 1997).

Şekil 24'de görüldüğü gibi tabakadan life doğru gidildikçe alan/hacim oranında değişim görülmektedir. Polimer formülasyonuna ilave edilerek bileşik maliyetini düşürmek veya malzeme özelliklerini iyileştirmek amacıyla kullanılan maddelere dolgu maddeleri denir. Bu tip malzemeler katı, sıvı ya da gaz formunda olabilirler. Bu malzemelerin uygun seçilmesiyle sadece ekonomik değil ayrıca proses ve mekanik özellikler gibi diğer özellikleri de iyileştirilebilir. Bu dolgu maddeleri kendilerine has özelliklerini muhafaza etmelerine rağmen molekül ağırlığına, bileşik hazırlama tekniğine ve formülasyon içindeki diğer katkı

maddelerinin varlığına bağlı olarak bu dolgu maddelerinde genellikle çok önemli farklılıklar görülür. Ayrıca optimum proses özellikleri için dolgu maddelerinin eklenmesi denge formülasyonu için gereklidir (URL-15, 2015). Bu nedenle dolgu bileşenlerinde son kararı vermeden aşağıdaki adımları izlemek çok önemlidir;

- İstenilen özellikler için optimum yükleme seviyesi,
- Proses ve üretim çıktısı için optimum formülasyon,
- Dolgu maddesi formülasyonunda ekonomiklik.

Dolgu maddeleri şekillerinden spesifik özelliklerine kadar pek çok farklı şekilde sınıflandırılmıştır. Genel olarak katkı maddeleri Şekil 25’de görüldüğü gibi iki gruba ayrılır;



Şekil 25: Dolgu maddelerinin performans değerlerine göre sınıflandırılması (URL-15, 2015).

Dolgu maddeleri öncelikle yer kaplamazlar ve esas olarak formülasyon maliyetlerini düşürmek için kullanılırlar (URL-15, 2015). Genel olarak dolgu maddeleri aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır;

- Küresel extenderlar anizotropik özelliklerini muhafaza ederler,
- Partikül ambalajlar için parçacık boyutu dağılımı uygundur,
- Çünkü polimer ve katkı maddelerine karşı kimyasal reaktifliği yoktur,
- Düşük bir özgül ağırlığa sahiptir,
- Kırılma indisi ve rengi istenilen ölçüdedir,
- Fiyatı düşüktür (URL-15, 2015).

Bunun yanı sıra fonksiyonel dolgu maddeleri formülasyon maliyetini düşürmenin yanı sıra formülasyon için belirli ve gerekli olan fonksiyonları da sağlamaktadırlar. Bir polimer içinde

fonksiyonel olan dolgu maddeleri başka bir polimer içinde farklı bir görev görebilirler. Türlerine göre katkı maddeleri; partikül dolgu maddeleri, lastik dolgu maddeleri ve lifli dolgu maddeleri olarak sınıflandırılmaktadır. Partükül dolgu maddeleri, inert dolgu maddeleri ve takviye dolgu maddeleri olarak iki gruba ayrılır. Her bir dolgu maddesi polimer matriks içerisinde farklı şekillerde etki göstermektedir. Bunun sebepleri ise genelde her partikülün; ortalama parçacık boyutu ve boyut dağılımının, parçacık şekli ve porozitesinin, yüzeyinin kimyasal yapısının farklılıkları ve kum ve metal iyonları gibi kirlilikler içerebilmelerinden kaynaklanmaktadır (URL-15, 2015).

Genel olarak ince partikül boyutlarındaki dolgu maddelerinin daha yüksek çekme direnci, modülü ve sertlik değerleri verdiği yöndedir. İri taneli partiküller ise, saf partiküllere göre daha güçsüz bileşikler oluşturma eğilimindedirler. Dolgu maddesi içindeki kirliliğin polimer bileşikler üzerinde ciddi bir etkisi olabilmektedir. İri taneli partiküller, yumuşak polimerler içinde zayıflık derecesinin artmasına neden olur ve bu nedenle beklenen gerilmeler altında yeterli performans gösteremeyebilirler. Lastik dolgu maddeleri ise genellikle katı termoplastiklere eklenerek onların sertliğini ve oluşacak kompozit malzemenin kırılma direncini dikkate değer ölçüde artmasını sağlar (URL-15, 2015). Tablo 4’te destek materyallerinin kimyasal familyası, Tablo 5’te destek materyallerinin parçacık morfolojisi, Tablo 6’da destek materyallerinin fonksiyonları ve Tablo 7’de ise katkı, dolgu ve destek materyallerinin polimer üzerindeki etkilerine ilişkin tablolar verilmiştir.

Tablo 4: Plastikler için destek materyallerinin kimyasal familyası (Xanthos, 2010).

Kimyasal	Örnekler
İnorganik Oksitler	Cam (lifler, küreler, çukur küreler ve ince tabakalar), MgO, SiO ₂ , Sb ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ ve ZnO
Hidroksitler	Al(OH) ₃ ve Mg(OH) ₂
Tuzlar	CaCO ₃ , BaSO ₄ , Ca SO ₄ , fosfatlar ve hidrotalsit
Silikatlar	Talk, mika, kaolin, volastonit, montmorillonit, feldispat, asbest
Metaller	Bor ve çelik
Organik Karbon, Grafit	Karbon lifleri, grafit lifleri ve ince tabakaları, karbon nano tüpleri ve karbon siyahı
Doğal Polimerler	Selüloz lifleri, odun unu ve lifleri, ince tabakalar, koton, sisal ve nişasta
Sentetik Polimerleri	Poliamid, poliester, aramid ve polivinil alkol lifleri

Tablo 5: Destek materyallerinin parçacık morfolojisi (Xanthos, 2010).

Şekli	Boy-En Oranı	Örnekler
Küp	1	Feldispat ve kalsiyum karbonat
Küre	1	Cam küreler
Blok	1-4	Kuartz, kalsiyum karbonat, silika ve barit
Tabakamsı	4-30	Kaolin, talk ve sulu alüminyum oksit
Pulumsu	50-200 + +	Mika, grafit ve montmorillonit nanokiller
Lif	20-200 + +	Volastonit, cam lifi, karbon nano tüpleri, odun lifleri, asbest lifleri ve karbon lifleri

Tablo 6: Destek materyalleri ve fonksiyonları (Xanthos, 2010).

Ana Fonksiyonları	Dolgu Maddelerine Örnek	İlave Fonksiyonları	Dolgu Maddelerine Örnek
Mekanik Özelliklerinin modifikasyonu	Yüksek En-Boy Oranı: Cam lifleri, mika, nano killer, karbon nano tüpleri, karbon/grafit lifleri ve aramid/sentetik/doğal lifler Düşük En-Boy Oranı: Talk, CaCO ₃ , kaolin, odun unu, volastonit ve cam küreleri	Akışkanlığın kontrolü	İndirgenmiş Permeabilite: Su geçirmeyen levhaya benzer lifler: mika, talk, nano killer, cam pulu Gelişmiş Permeabilite: Köpük oluşumunu engelleyici: CaCO ₃ ve dağılmış polimerler
Yangın Geciktirici Özelliğinin İyileştirilmesi	Hidratlı dolgu maddeleri: Al(OH) ₃ ve Mg(OH) ₂	Biyoaktivite	Kemik rejenerasyonu: hidroksiapatit, trikalsiyum fosfat ve silikat camları
Elektriksel ve Manyetik Özelliklerinin İyileştirilmesi	İletken, iletken olmayan ve ferromanyetik: metaller, karbon lifi, karbon siyahı ve mika	Parçalanabilirlik	Doğal dolgu maddeleri: nişasta ve selülozik lifler
Yüzey Özelliklerinin Modifikasyonu	Tıkanmayı engelleyici, kayganlaştırıcı: Silika, CaCO ₃ , PTFE, MoS ₂ ve grafit	Radyasyon Absorpsiyonu	Metal parçacıkları, kurşun oksit ve kurşunlu cam
İşlenilebilirliğin Arttırılması	Tiksotropik, batma engelleyici, kıvamlaştırıcılar ve asit temizleyiciler: koloidal silika, bentonit ve hidrotalsit	Boyutsal Kararlılığın Arttırılması	İzotropik çekme ve çarpıklığın azaltılması: partikül dolguları, cam boncuklar ve mika
		Optik Özelliklerin Modifikasyonu	Nükleatör, arıticılar ve boyar maddeler: ince partiküller ve mika/pigment hibritleri
		Çarpma kontrolü	İnce tabakalı lifler, cam ve BaSO ₄

Tablo 7: Polimer özellikleri üzerinde katkı maddeleri, dolgu maddeleri ve destek maddelerinin etkisi (URL-16, 2015)

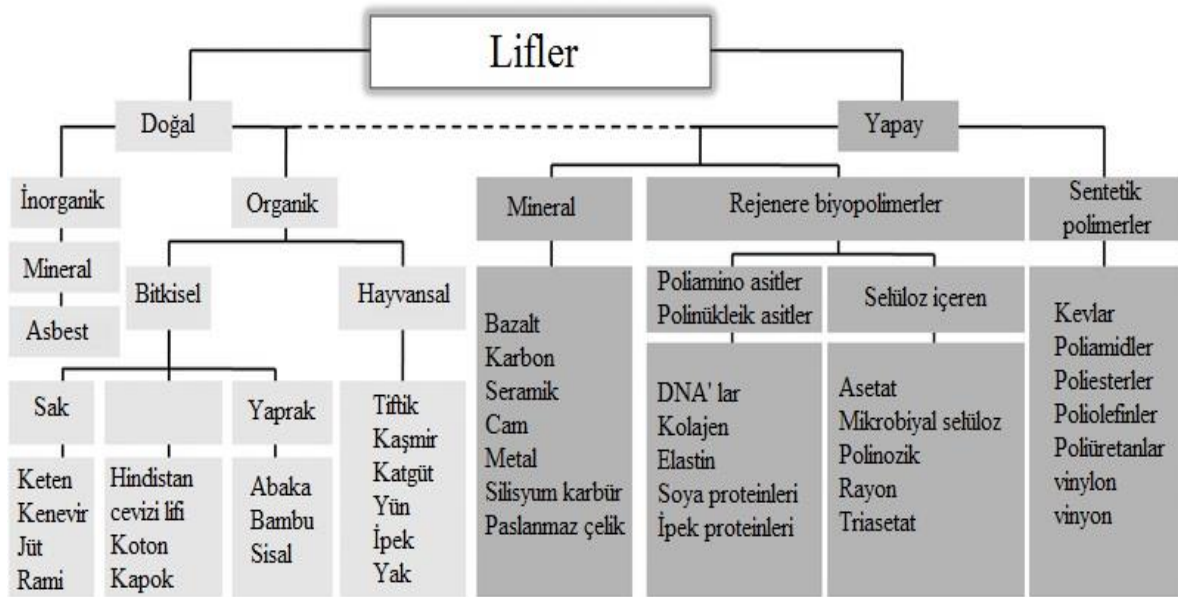
Katkı /Dolgu/Destek Maddesi	Yaygın Malzemeler	Polimer Özelliklerine Etkisi
Destek Lifleri	Bor, karbon, lifli mineral, camlar, kevlar	• Çekme direncini iyileştirir • Eğilme katsayısını iyileştirir • Isıl eğilme sıcaklığını (HDT)' yi iyileştirir • Çarpma ve eğriliğe karşı direnci artır
İletken Katkı Maddeleri	Alüminyum tozları, karbon lifi, grafit	• Elektirksel ve termal iletkenliği iyileştirir
Bağlayıcı Maddeler	Silan, titanatlar	• Polimer matris ve lifler arasındaki interfaz bağlarını iyileştirir.
Yanmayı Geciktirici Maddeler	Klor, brom, fosforlu, metalik tuzlar	• Ateş oluşumunu ve yangını azaltır
Tabakalı dolgu maddeleri	kalsiyum karbonat, silika, kil	• Malzemenin fiyatını düşürür
Plastikleştiriciler	Monomerik sıvılar, düşük molekül ağırlıklı malzemeler	• Erime akışı özelliğini iyileştirir • Elastikiyeti artırır
Renklendiriciler (Pigmentler ve Boyalar)	Metal oksitler, kromatlar, karbon siyahı	• Solmazlık sağlar • Termal ve UV degradasyonuna (karbon siyahıyla) karşı korur
Şişirme kimyasalları	Benzin, azo bileşikleri, hidrazin tirevleri	• Düşük yoğunluklu malzeme elde etmek için hücresel bir form oluşturur

Lifler, iplik uzunlukları benzer olan kesintisiz cam elyaflar ya da ayırık uzamış parçalar halindeki malzeme sınıfıdır. Lifler hem hayvanlardaki hem de bitkilerdeki hücreleri bir arada tuttuğundan dolayı biyolojide çok önemlidirler. İnsanların kullanımı için farklı lif tipleri bulunmaktadır ve genellikle diğer malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır. Lifler sentetik ve doğal olmak üzere iki tiptedir. Sentetik olan lifler ise farklı inorganik bileşiklerden üretilen lif çeşitleridir. Sentetik liflerin üretimi doğal liflerin üretimine göre çok ucuzdur ve büyük miktarlarda üretilebilirler fakat doğal lifler, sentetik karışıtlarının tersine rahatlık gibi bazı özelliklere sahiptirler. Doğal lifler; bitkiler, hayvanlar ve jeolojik süreçlerden üretilmiş olan lifleri içermektedirler. Bu lifler zamanla biyolojik olarak parçalanabilirler.

Doğal lifler kökenlerine göre şu şekilde sınıflandırılabilirler; (URL-16, 2015)

- Bitkisel lifler; genellikle lignoselülozik yapıdadır ve koton, kenevir, jüt, keten, rami ve sisal gibi liflerdir. Bitkisel lifler kâğıt ve tekstil (giysi) üretiminde ve insan beslenmesinde önemli materyallerdir.
- Odun lifleri, bitkisel liften farklı olup ağaç kaynaklıdır. Bu lifler termomekanik hamur (TMP) ile ya da ağartılmış/ağartılmamış Kraft ve sülfite hamuru üretilmesiyle elde edilir.
- Hayvansal lifler; büyük ölçüde değişik proteinler içermektedirler. Bu liflere, örümcek ağı, kas teli, katgüt ve kaşmir, tiftik ve angora gibi kıllar, koyun postu, tavşan, vizon, tilki, kunduz vb. gibi kürk örnek olarak verilebilir.
- Mineral lifler; asbest içermektedirler. Asbest sadece doğal olarak uzun mineral liflerinden meydana gelir. Kısa, life benzer mineraller volastonit, atapüljit ve haloysit içerirler. (URL-16, 2015)

Sentetik ya da suni liflerin kaynağı genellikle petrokimya gibi sentetik malzemelerdir. Fakat bazı sentetik lif çeşitleri; suni ipek ve yakın zamanda geliştirilen liyosel içeren doğal selülozdan üretilir (URL-16, 2015). Şekil 26’da liflerin sınıflandırılması geniş olarak, şematik bir şekilde verilmektedir;



Şekil 26: Liflerin sınıflandırılması (URL-17, 2015).

2.3 Biyokompozitlerin Üretim Metotları

2.3.1 Karıştırma Makineleri

Polimer birleştirme ya da karıştırma işlemi aşağıdaki aşamaları içerir;

1. Malzemelerin hazırlanması (kurutma, boyutlandırma, ısıtma vb.),
2. Ön karıştırma (kuru karıştırma, homojenleştirme, topakların kırılması, püskürtme vb.),
3. Isıyla eriştirme (genellikle gaz arıtımı ile birlikte) ve,
4. Biçimlendirme örneğin; öğütme, peletleme veya küp şeklinde kesme.

Uygulamalarda en sık kullanılan işlemler; karıştırıcı, öğütücü, ekstrüsiyon, kalıplama ve sertleşme'dir (Silviya vd., 2009)

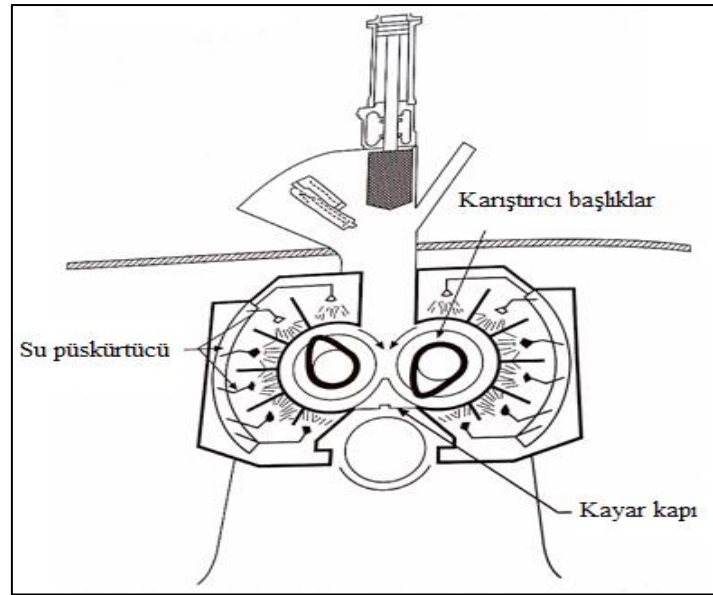
2.3.1.1 Çift Merdaneli Öğütücü

Çift merdaneli öğütücü sıcaklığı kontrol etmek için buhar ve su ile örtülebilen iki horizontal, paralel, ağır metal silindir içerir. Bu silindirler birbirlerine doğru sürekli dönmektedir ve yüksek makaslama direncine ulaşmak ayarlanabilen boşluklar bulunmaktadır. Arka silindirler ön silindirlere göre genellikle daha hızlı bir yüzey hızıyla döner. Bu farklılık makaslama kuvvetlerini arttırmaktadır. Silindir hızlarındaki bu farklılık sürtünme oranı olarak adlandırılmaktadır. Kauçuk genellikle ön silindir etrafında bir bant oluşturur. Mil karıştırıcılar kauçuk endüstrisinin en başından beri bulunan ve kauçuk karıştırmada kullanılan eski bir yöntemdir. Bununla birlikte oldukça yavaş bir metottur ve parça boyutu sınırlıdır (Silviya vd., 2009).

2.3.1.2 İç Karıştırıcılar

Polimer karıştırma halen daha polimerlerin fiziksel özelliklerini modifiye etmede kullanılan en etkili yollardan biridir. Polimer karıştırmayla fiziksel özellikler yanında polimerlerin bazı özelliklerinde de değişimler olabilmektedir. Polimer prosesinde karıştırma işlemi yoğun ve homojen olmalıdır. Homojen karıştırma genellikle topağın parçalanmasını ve ayrılmasını sağlamalıdır. Karıştırma ekipmanları yıllar içerisinde tek ve çift vidalı ekstruderlerden çeşitli

iç karıştırıcılara kadar evrimsel bir süreç geçirmiştir. İç karıştırıcılar yoğurma, ısıtma veya soğutma eşliğinde karıştırma yapmak için kullanılır. Bu işlem sıvı kütle sıkıştırma, tekrar katlama ve sonra tekrar sıkıştırma işlemlerini içerir. Materyaller genellikle hareketli ve sabit elementler arasında doğan yüksek makaslama gerilimleri altında parçalara ayrılmaktadır. Karıştırma paralel yatay miller üzerinde birbirine zıt yönlerde dönen iki tane Z şekilli bıçak kullanılmasıyla gerçekleştirilmektedir. Ticari olarak hafif konstrüksiyondan ağır konstrüksiyona kadar uzanan çok büyük bir miktarda bıçak tasarımı çeşitliliği mevcuttur. Özel tasarım seçimi karışımın uyumluluğuna bağlıdır. Mikserin boyutları; güç girişi, karışım ağırlığı, karışım hızı, malzemenin yapısı ve karışım boşaltma yöntemleri değişebilmektedir. Pek çok makine karıştırma bıçakları dönerken karışan eriğin dışarıya alınabilmesine imkân tanıyabilmektedir. Mikserler; hem yüksek sıcaklık hemde kuvvetli makaslama etkisinden dolayı, yüksek tork mekanizmasına ve kuvvetli motorlara ihtiyaç duymaktadırlar (Silviya vd., 2009). Şekil 27 iç karıştırma aparat şeklini göstermektedir.



Şekil 27: İç karıştırıcıların şematik diyagramı (Silviya vd., 2009).

Sigma bıçak karıştırıcılarının içine karıştırıcı bıçaklar monte edilmiş olabilir böylece bıçakların yörüngeleri hem teğet hem de geçişimli olur. Teğet düzenlemede, dairesel yörüngede dönüşü pek etkili olmayan iki bıçak birlikte yan yana döner. Yörüngeleri ve dönüşleri örtüşmediğinden bıçaklar herhangi bir bağıl hıza sahip olabilir. Bu nedenle burada bıçaklar tasarlanmış ve dönüş hızları ayarlanmış olmalıdır böylece bıçaklar her zaman birbirini temizler. Pek çok üretici değiştirilebilir bıçaklarla birlikte çift kollu karıştırıcılar

sağlamaktadır. Sigma bıçak çeşitinden çift kollu yoğurma makineleri tarafından işlenen malzemelere reçineler, macun, yapıştırıcılar ve selüloz katkı maddeleri örnektir Sigma tipi karıştırıcılar genel amaçlı kullanım için en iyi olanıdır. Daha iyi sonuçlar elde etmek için geleneksel iç karıştırıcılara pek çok değişiklik eklenmekte ve böylece endüstride kullanılmaktadır. En önemli değişim harmanlayıcılardan sürekli mikserlere geçilmesidir (Silviya vd., 2009).

2.3.1.3 Eriyik Karıştırıcılar

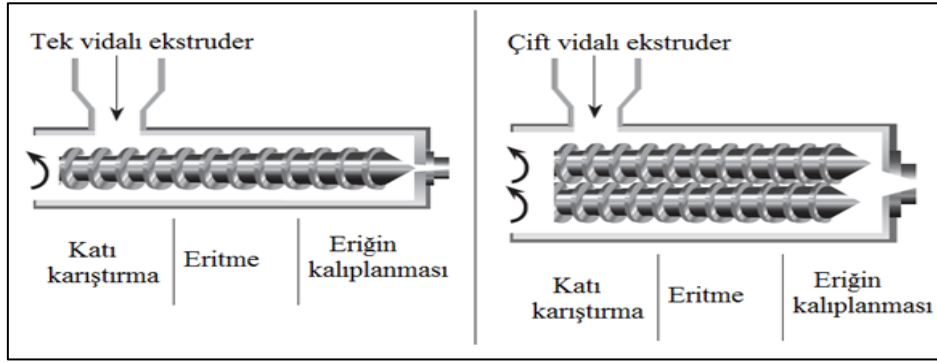
Eriyik karıştırıcıların hem kesintili hem sürekli çeşitleri vardır. Otomasyondaki düşük yatırım maliyetleri, yenilikler, yüksek iş gücü ihtiyacı, düşük verim ve tekrarlanabilirliği zayıf parti oluşmu gibi dezavantajlarını ortadan kaldırmıştır. Sürekli eriyik karıştırıcılardan olan ekstruderlar, milli karıştırıcılar ve özel aparatlar içermektedirler (Silviya vd., 2009).

2.3.1.4 Ekstruder

Termoplastik malzemeler için ilk ekstrüksiyon makinesi 1935 yılında Almanya’da Paul Troester tarafından yapılmıştır (Rauwendaal, 2009; Njobet, 2012). Bu tarihten önce ekstruderlar esasen lastiğin ekstrüzyonu için kullanılmaktaydılar. Bu eski lastik ekstruderları; buhar ısıtmalı ram ekstruderları ve vidalı ekstruderlarla birlikte yaklaşık 3 ile 5 arasında değişen çok kısa boy–çap oranına sahiptiler. 1935’ten sonra boy uzamasıyla birlikte elektrikle ısıtılan vidalı ekstruderlar geliştirilmiştir. Bu zaman zarfında çift vidalı ekstruderların temel prensipleri İtalya’da Roberto Colombo tarafından tasarlanmıştır ve Colombo ile Carlo Pasquetti birlikte çalışarak selüloz asetatı karıştırmışlardır. Colombo geçişimli birlikte dönen çift vidalı ekstruderı geliştirdi (Rauwendaal, 2009; Njobet, 2012). Pasquetti farklı konseptler hazırlamış ve geliştirmiştir. Pasquetti bu dönemde geçişimli birbirine zıt yönlerde dönen çift vidalı ekstruderın patentini almıştır (Maddock, 1959; Njobet, 2012).

Polimer endüstrisinde kullanılan pek çok farklı çeşit ekstruder vardır. Ekstruderlar fonksiyon şekline göre sürekli yada süreksiz olarak tanımlanabilir. Sürekli ekstruderlar dönen parçalar ile donatılmışken süreksiz ekstruderlar tekrarlı olarak kalıptan çekilen plastikler ve enjeksiyon kalıplama gibi grup tipi prosesler için uygundur. Gıda işleme sanayi, plastik sanayi, metal ve alüminyum sanayiyle birlikte farklı orta dereceli imalat sanayi gibi endüstrilerde farklı tip ekstruderlar kullanılabilir (Njobet, 2012). Pek çok farklı çeşit ekstruder olmasına rağmen en

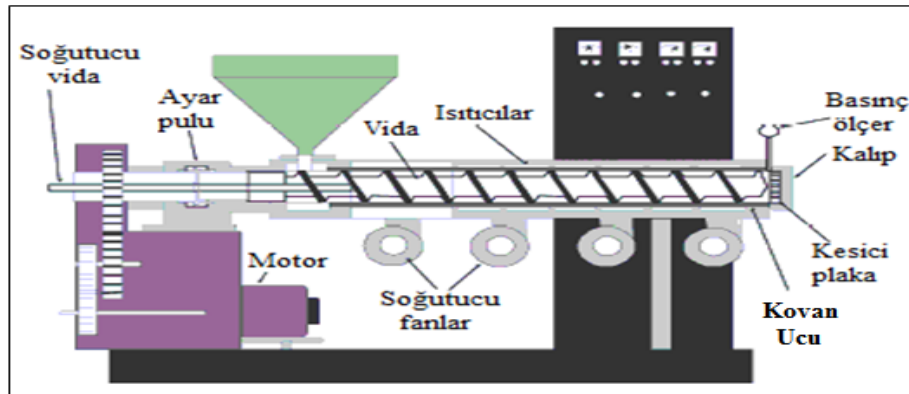
çok kullanılan ekstruder çeşitleri vidalı ekstruderlardır. Vidalı ekstruderlar polimer endüstrisinde çok önemli bir rol oynamaktadırlar ve günümüzde en önemli temel işlem polimer prosesi olarak bilinmektedir (Chung, 2000 ve White vd., 2003). Vidalı ekstruderların en önemli iki çeşiti vardır bunlar; tek vidalı ve çift vidalı ekstruderlerdir. Şekil 28’de tek ve çift vidalı ekstruder örnekleri verilmiştir (Pappas, 2011).



Şekil 28: Tek ve çift vidalı ekstruderler (Anon. 2011).

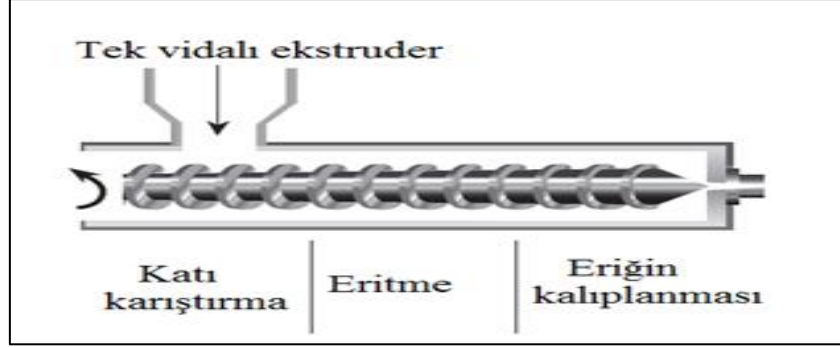
Tek Vidalı Ekstruder

Tek vidalı ekstruderler polimer sanayinde kullanılan en önemli ekstruder tipidir. Tek vidalı ekstruderların bazı temel avantajları; düşük maliyet içermeleri, basit tasarımları, pürüzlü yüzeyleri, emniyet ve en iyi performans/maliyet oranıdır. Tek vidalı ekstruderların temel çalışma prensipleri fazlasıyla kolaydır. Granüller besleme hunisinden verilir, bunlar normal şartlar altında doğruca aşağı doğru ekstruder variline akar. (Rauwendaal, 2001; Auvinen 2013). Şekil 29’da tek vidalı ekstruder verilmiştir.



Şekil 29: Tek vidalı ekstruder (URL-18, 2015).

Bu tip ekstruderların çap çeşitliliği 6 ile 250 mm arasında değişmektedir. Özel uygulamalar ve prosesler için dizayn edilmiş pek çok vida şekli vardır fakat her vida tasarımı genellikle eritme veya sıkıştırma bölümü, eriğin kalıplanması olma üzere üç ana bölümden oluşur (Chung, 2000). Tek vidalı ekstruderin iç yüzey görüntüsü Şekil 30'da verilmiştir.



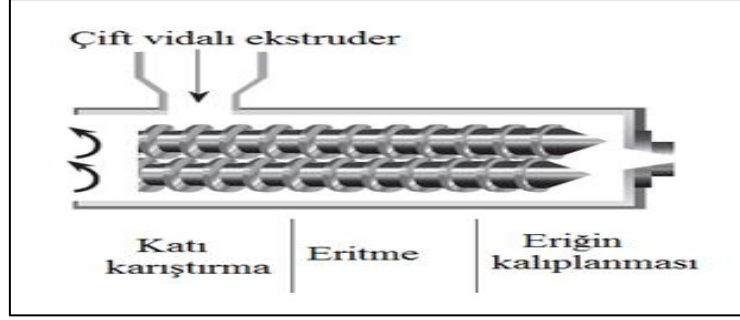
Şekil 30: Tek vidalı ekstruder (Anon. 2011).

Taşıyıcı bölüm, malzemeleri ekstruder içinde bulunan eritme bölümündeki besleme kısmına taşır. Maksimum taşıma kapasitesi için vida kanalları bu bölümde malzemeyi daha derine itmektedir. Malzemenin erimesi, eritme bölümünden önce başlamasına rağmen eritme bölümü sığ bir kanal derinliğine sahip olan basınç bölgesiyle birlikte tasarlanmıştır. Bu erimiş polimer, matriksin boyutunu ve bir sonraki bölümde vidanın eriyik hızını artırır. Eriyik pompalama bölümü polimeri kalıp vasıtasıyla ekstruder dışında eritmekte ve pompalamaktadır. Tek vidalı ekstruderların basit tasarımı nedeniyle yüksek ısıyla karışım gerektiren kompleks üretimler kolaylıkla gerçekleştirilemezler. Fakat tek vidalı ekstruderlar sadece şekillendirme ve minimum karışım gerektiren basit üretimler için idealdir. Bu tür üretimler; borular, medikal tüpler, farklı tiplerde yapı köpükleri, elektrik telleri ve kabloları, sabun, makarna gibi gıda ürünleridir. Tek vidalı ekstruderlar üretimde kullanılan ilk ekstruder tipidir. Bu makinelerin başarısı ve daha sonradan gerilemesi daha kompleks ekstruderların yapılmasına sebep olmuştur (Pappas, 2011).

Çift Vidalı Ekstruder

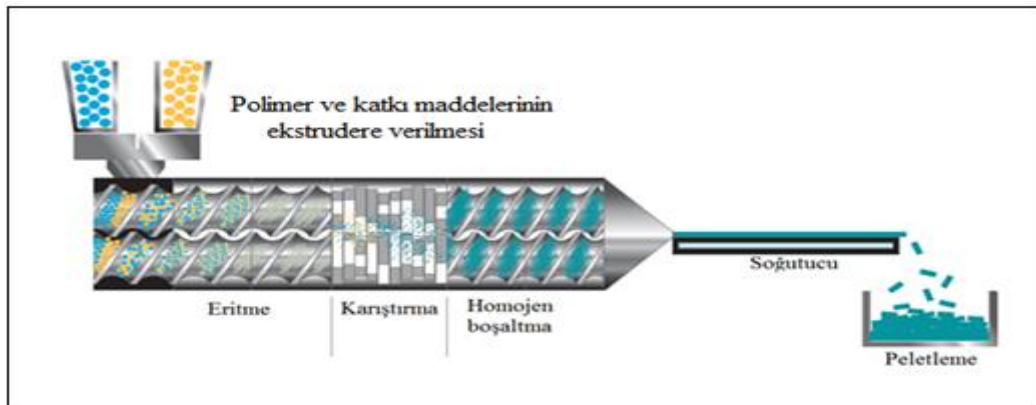
Çift vidalı ekstruder fonksiyon bakımından tek vidalı ekstrudera benzemektedir. Bunun yanı sıra çift vidalı ekstruderların; polimerlerin üretilmesinde ve karıştırılmasında iki bıçak kullanır bu nedenle daha etkilidir. Bıçakların bu yapısı dönme esnasında ısı oluşumuna neden olur. Bu ısı üretim prosesi kovan duvarı ve bıçaklar arasındaki sürtünmeyle oluşmaktadır. Bazı

ekstruderler de bıçaklar aynı yönde, bazılarında ise bıçaklar ters yönde dönmektedir. Çift vidalı ekstruderların dizaynları onların özel işlemlerde kullanılmalarına olanak sağlar (Rauwendaal, 2009; Njobet, 2012). Şekil 31’de çift vidalı ekstruderin iç yüzey görüntüsü verilmiştir.



Şekil 31: Çift vidalı ekstruder (Anon. 2011).

Daha üstün polimer işlemesi için geçişimli ters dönüşlü çift vidalı ekstruderlar tasarlanmış ve bu tarz ekstruderlar en iyi taşıma kapasitesine sahip olmalarına karşın vida hızını sınırlayan çok yüksek basınç üretme eğilimi göstermektedirler. Çift vidalı ekstruderların diğer bir çeşiti ise ters dönüşlü ve geçişimsiz ekstruderlerdir. Polimer eritme biçimi nedeniyle bunlar yüksek derecede karıştırma ve taşıma kapasitesine sahiptirler. Vidalar arasındaki basınç akışı yüksek derecede karıştırma sağlarlar. Fakat kanal kenarlarının dizilimi nedeniyle bu tip ekstruderlar kendi kendini temizleme yeteneğine sahip değildir (Chung, 2000; Wang, 2000; Pappas 2011). Çift vidalı ekstruder Şekil 32’de verilmiştir.



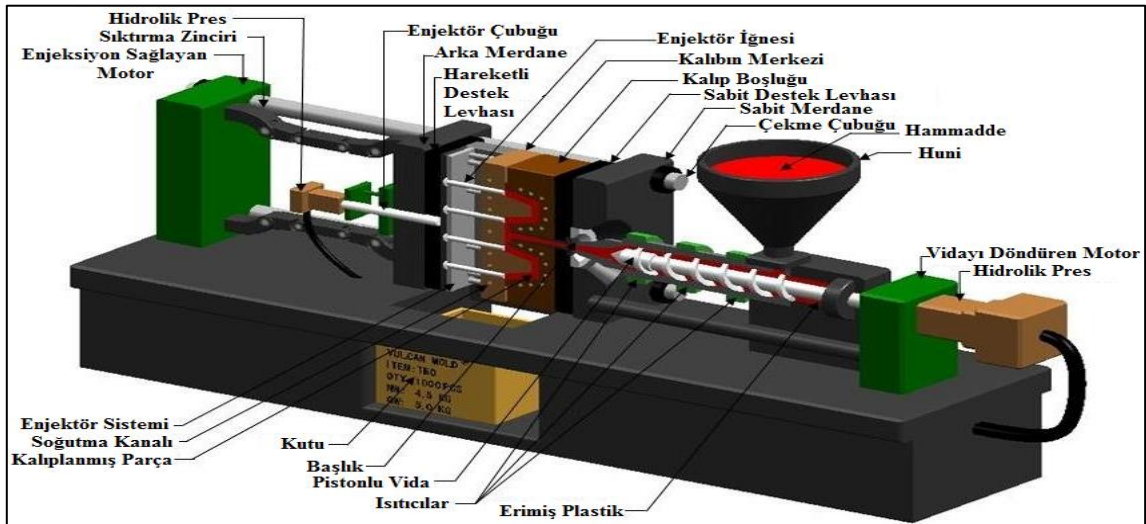
Şekil 32: Çift vidalı ekstruder (Anon. 2011).

Çift vidalı ekstruderların popülerliği son yirmi yılda durmadan artmaktadır. Çünkü bu makinelerin yüksek derecede karıştırma kapasiteleri vardır. Bu ürünler aperatif yiyecekler,

askeri yakıtlar, boru tesisatı, boru hattı, farmakolojik ürünler ve mikro ve nano kompozitler gibi daha avantajlı polimer kompozitlerinin hazırlanmasında kullanılmaktadır (Pappas, 2011).

2.3.2 Enjeksiyon Kalıplama

Enjeksiyon kalıplama plastik parçaların üretilmesinde yaygın olarak kullanılan endüstriyel proseslerden biridir. Yüksek sıcaklıkta ergimiş plastik ürün şeklinin tersi biçiminde kalıba enjekte edilir. Enjeksiyon kalıplama küçük parçalardan bahçe mobilyası gibi büyük ürünlere kadar pek çok çeşitli yerde kullanılabilir. Enjeksiyon kalıplama; ürün oluşumu sonrası ilk haline geri dönen çevrimsel bir süreçtir. Karmaşık geometrik şekle sahip parçaların üretilmesinde yüksek bir hıza sahip olması bu prosesin avantajlarından biridir. (Bin Abdol Zahar, 2009; Zheng vd., 2011). Genellikle kullanılan enjeksiyon kalıplama makinelerinden biri olan vidalı enjeksiyon makinesi Şekil 33’de görülmektedir. Öncelikle bu makine iki temel bölümden oluşur. Bunlar; enjeksiyon bölümü ve sıkıştırma bölümüdür. Enjeksiyon bölümü besleme hunisi, dönüşlü vida, ısıtıcı çarklar, hidrolik ya da elektrikli tahrik vidası ve başlıktan oluşur. Sıkıştırma birimi ise; genellikle iki yarıdan oluşan bir kalıp içerir (Östergen, 2013).

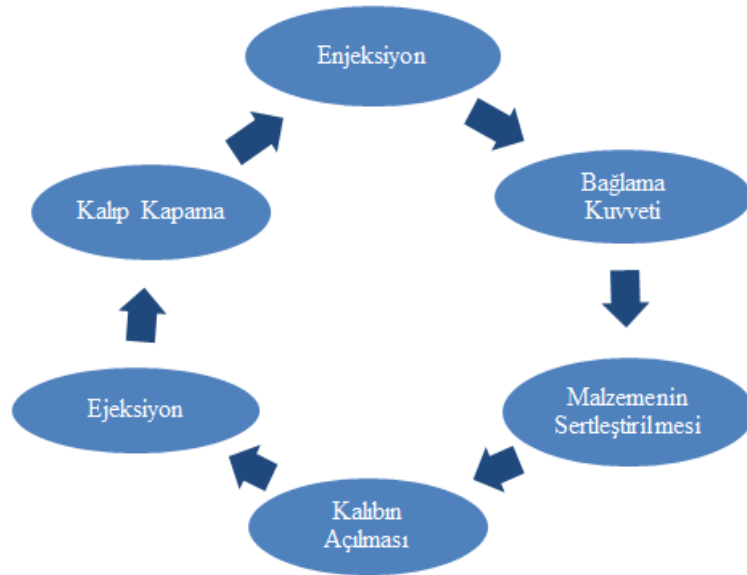


Şekil 33: Enjeksiyon kalıplama makinesi (URL-19, 2015).

Besleme hunisi plastik granüllerle beslenir. Vidalar dönmeye başladığında granüller vida kanalına doğru hareket ederler. Isıtma ünitesi ve granülleri sıkıştırmaya zorlayarak vidaların dönmesiyle oluşan sürtünme ısıyla birlikte granülleri eritir ve böylece eriğik bir matriks elde edilmektedir. Enjeksiyon kalıplama proses döngüsü dört aşamadan oluşmaktadır;

- Dolum; kalıp kapanır ve vida ileri doğru hareket eder, kalıp boşluğunda malzeme erimeye zorlanır.
- Sıkıştırma; hacimsel çekmeyi dengelemek için daha fazla malzeme kalıbın içine doldurulur. Basınç korunarak nihai ürünün yüzey özelliklerinin daha iyi olması sağlanır.
- Soğutma; soğutma sistemi enjeksiyon kalıplamada önemli bir rol oynar ve soğutma zamanı tüm döküm döngüsünün %70-80'ini kapsar. Sonuçta döküm yolu tamamen dolar ve boşluk basıncı sıfır yada düşük değerlere düşer. Katılaştırma kısmının devamında ısı kalıp tarafından absorbe edilir. Soğutma işlemi gerçekleşirken vidalar bir sonraki yüklenecek olan eriyik polimere uyum sağlamak için ilk konumlarına doğru geri hareket etmeye başlarlar.
- Ejeksiyon (kalıptan çıkarma); parçalar katılaştığında ve yeterince sert olduğunda kalıp açılır ve parça ürün sepetine düşer. Ejeksiyon işleminden sonra kalıp kapanır ve enjeksiyon döngüsü tekrar başlar (Peacock ve Calhoun, 2006; Bin Abdol Zahar, 2009; Zheng vd., 2011).

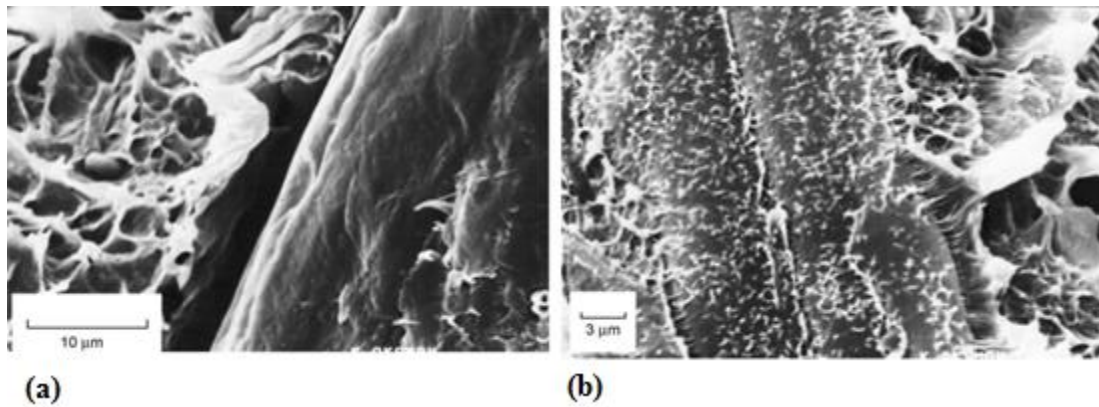
Şekil 34'te enjeksiyon döngüsü verilmiştir.



Şekil 34: Enjeksiyon kalıplama döngüsü (Murti, 2010; Teklehaimanot, 2011).

2.4 Polimer ve Katkı Materyaller Arası Etkileşimler

Kompozitlerin ara faz yapısı ve özelliklerinin kompozit malzemenin mekaniksel ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi üzerinde temel bir rolü vardır. Genel olarak lif ve polimer matrisi arasındaki ara faz ya da yapışma kompozitin sertliği üzerinde az da olsa etkilidir. Fakat bu yapışma ve ara faz mukavemet ve sertlik gibi özelliklerin belirlenmesinde ve sünme ve nem stabilizasyonu gibi uzun vadeli özelliklerin belirlenmesinde çok önemli rol oynar. Yapışma; bağlayıcı ya da uyumlaştırıcı malzemeler kullanılarak geliştirilebilir. Aynı lif üzerindeki bölgelerde düşük ve yüksek yüzey enerjisi bulunabilir. Bazı bölgeler polimer molekülleriyle özel etkileşimler gösterirken, bazı bölgeler etkileşim göstermezler. Ayrıca liflerin yüzeyi pürüzsüz ya da pürüzlü olabilir ve lifler modifiye edilerek yüzey alanı daha da arttırılabilir (Oksman, 2008).

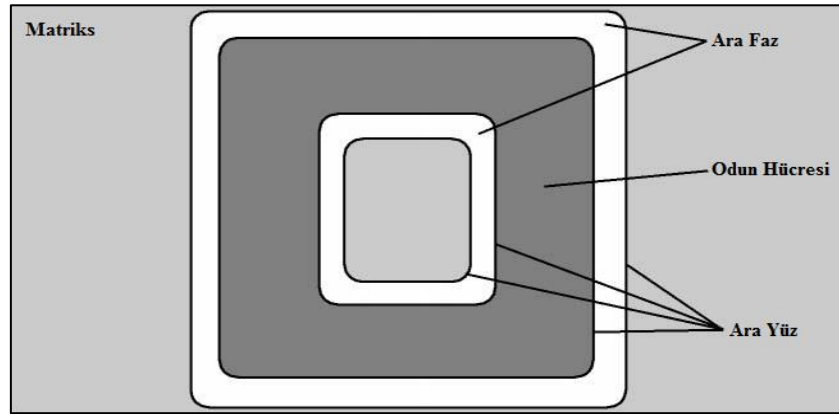


Şekil 35: Odun ve polietilen (PE) matrisi arasındaki ve zayıf (a) ve iyi (b) bağlanma örnekleri (Oksman ve Bengtsson, 2007).

Şekil 35’de taramalı elektron mikroskopunda odun polimer kompozitlerinin kırılma yüzeyleri ve PE-odun liflerinin arayüz yapışmalarındaki zayıf ve iyi bağlanma arasındaki fark açıkça görülmektedir. Şekil 35 (a)’da uyumlaştırıcı kullanılmamış odun polimer kompozitlerinin mikro yapısı gösterilmektedir. Görüldüğü gibi odun liflerinin yüzeyi pürüzsüz ve temizdir ve PE matrisleri kabadır. Ayrıca lifler ve matris arasındaki açıklıklar veya boşluklar görülmektedir ve bu zayıf bir yapışma olduğunu gösterir. Şekil 35 (b)’de uyumlaştırıcı eklenmiş PE-WF kompozitlerinin mikro yapısı gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi odun lifleri kısmen uyumlaştırıcıyla kaplı olduğundan odun liflerinin fark edilmesi zordur. Ayrıca odun lifleri ve PE matrisi arasında iyi bir yapışma olduğundan hiç açıklık yoktur (Oksman, 2008).

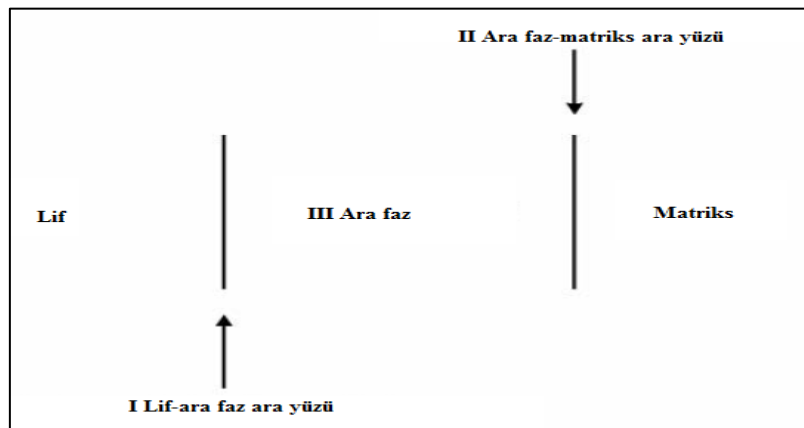
2.4.1 Kompozitlerde Ara Yüz ve Ara Faz

Yüzeyler arası etkileşimler iki boyutlu iken lif ve polimer matriks arasındaki alanlarda üç boyutlu bir ilişki söz konusudur. Polimer ve lif arasındaki zayıf bağlanma bunlar arasındaki yapışmayı azaltmaktadır (Oksman, 2008).



Şekil 36: Odun polimer kompozitlerinin enine kesitlerinde ara faz ve ara yüzün şematik gösterimi (Oksman, 2008).

Şekil 36'da odun polimer kompozitlerin enine kesitlerinde ara faz ve ara yüzleri şematik olarak gösterilmiştir. Şekilde iki ara yüz olduğu görülmektedir. Biri arafaz ve odun lifleri arasında diğeri ise ara faz ve polimer matriks arasındadır (Oksman, 2008). Şekil 37'de gösterildiği gibi genellikle lif-ara faz arayüzünde (I), ara faz- matriks ara yüzü (II) veya ara fazda (III) yapışma başarısız olur. Bunun nedeni bu kompozitlerin yüzeylerinin düzensiz olmasındandır (Oksman, 2008).

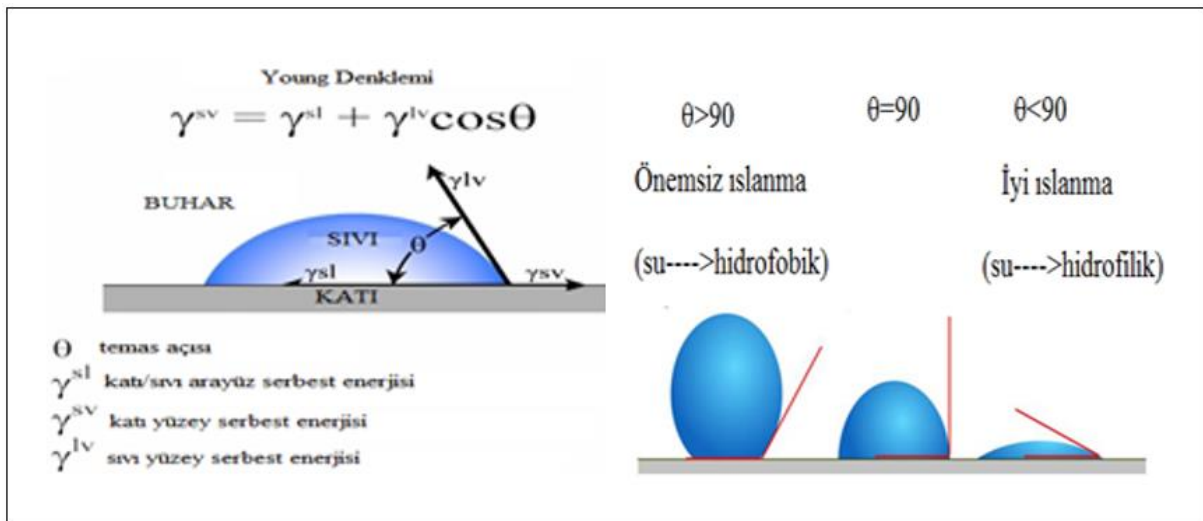


Şekil 37: Üç farklı hata tipi yapıştırıcı (I ve II) ve koheziv (III)'in şematik gösterimi (Oksman, 2008).

2.4.2 Islanma, Yapışma ve Dağılma

Islanma ve dağılma iki faz arasında iyi bir yapışma etkileşiminin sağlanmasında çok büyük bir öneme sahiptir. Islanma, sıvının yüzeyle teması olarak tanımlanabilir. Odun termoplastik kompozitleri odun ve polimer yüzeyleri arasındaki doğrudan ara yüzey temas derecesi ile karakterize edilir. Yapışma iki yüzeyin birbirine yapışmasıdır. Böylece oluşan stres bu yüzeyler arasında aktarılabilir ve iki yüzeyi ayırmak için gerekli işin miktarı ile ölçülebilir. Dispersiyon derecesi, koloidal sistem içinde karışma derecesini belirtir. İyi bir dispersiyon koloide bir şekilde kararlı bireysel partiküllere benzerken zayıf dispersiyonda partiküller bir aradadır (Oksman, 2008).

Islanma, yapışma ve dağılma birbirine yakından benzeyen üç kavramdır fakat eş anlamlı değildirler. Islanma gereklidir fakat kompozitlerde yapışma ve iyi bir dağılma sağlanmasın da yeterli bir şart değildir. İyi bir ıslanma olsa bile dağılma yeterli olmayabilir ve ayrıca iyi bir lif matriks yapışması da garanti değildir. Islanma genellikle; yüzey dengesi üzerinde sıvı temas açısı olarak açıklanan young denklemi ile tanımlanır (Oksman, 2008) young denklemi ve ıslanma yüzeyleri Şekil 38’de verilmiştir.



Şekil 38: Young denklemi ve ıslanma yüzeyleri (URL-20, 2015).

İdeal olarak tam bir ıslanma için θ sıfır olmalıdır. θ arttıkça lif yüzeyinin ıslatılması ve sıvının içine işlemesi için daha fazla çaba gerekir Young eşitliğine göre θ açısını azaltabilmek ve ıslanmayı arttırabilmek için üç yol vardır. Bunlar; γ^{sv} , nin yükseltilmesi ve γ^{sl} veya γ^{lv} , nin azaltılmasıdır (Oksman, 2008). Yüzey aktif maddeleri kullanılarak polimer eriyiklerinde

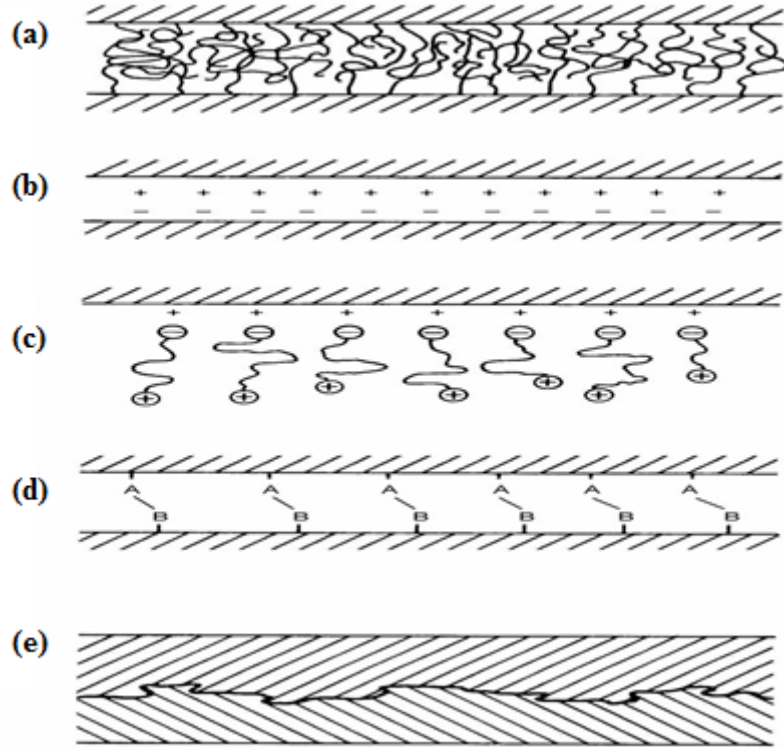
yüzey geriliminin azaltılması sağlanabilir. Fakat lif yüzey enerjilerinin arttırılması ve/veya polimer yüzey enerjilerinin azaltılması gibi sistem yüzey enerjilerinin değiştirilmesi ıslanmanın iyileştirilmesi ile sonuçlanabilir. Bu iyileşme uygun yüzey işlemlerinin kullanılmasıyla veya ara yüzey aktif katkılarının eklenmesiyle başarılabılır. Islanma yapışmanın ön koşuludur. İkinci olarak da fazlar arasında temas oluşması gereklidir. Islanmamış alanlar çok zayıftır ve yapışma direncine bir katkısı yoktur. Ayrıca bu tür bölgeler gerilme konsantrasyonları meydana getirir ve böylece bölgeler için arayüz kusurlarının başlatılmasını sağlayabilen kusurlar oluşturur (Oksman, 2008).

2.4.3 Kimyasal Bağlanma

Kovalent bağlanma lif yüzeylerindeki kimyasal gruplar ve polimer matriks içindeki uyumlu kimyasal gruplar arasında oluşur. Kimyasal bağlar lif yüzeyleri ve matriks içindeki bazı moleküller arasında oluşmaktadır. Arayüz direnci bağ tipine ve bağların sayısına bağlıdır. Polimer kompozitlerinde silan gibi gruplar matriks ve lif yüzeyleri arasında kimyasal bir köprü oluşumuna neden olabilirler. Bir siloksan köprüsü lif yüzeylerinde oluşurken silanın diğer ucu polimerle etkileşim içindedir (Oksman ve Bengtsson, 2007). Maleatlanmış poliolefenler ayrıca lif yüzeylerinde kimyasal bağ oluşturmada kullanılırlarken diğer anhidrit aşlanmış polimer moleküllerinin ucu polimer matrikslerle fiziksel engel oluşturur (Oksman vd., 1998).

2.4.3 Elektrostatik Bağlanma

Malzemede bir yüzeyin negatif yüklü ve diğer yüzeyin pozitif yüklü olması yani iki yüzey arasındaki farklı yüklerin bulunması sonucu çekim kuvvetleri oluşabilir. Yine arayüz direnci bağların sayısına ve yoğunluğuna bağlı olacaktır. Bu kuvvetler iyonik, hidrojen bağları, asit-baz etkileşimleri, dipol-dipol ve dipol kaynaklı interaksiyonlar, polar etkileşimler ve van der Waals kuvvetlerini içermektedir (Oksman, 2008). Bağlanma çeşitleri Şekil 39’da verilmiştir.



Şekil 39: Farklı yapışma mekanizmaları: (a) interdifüzyonu takiben moleküler genişlemeyele oluşturulan bağ, (b) elektrostatik çekimle oluşturulan bağ, (c) yüzeydeki polimerlerin yönlendirilmesiyle anyonik yüzey sonucu moleküllerin uçlarında oluşan katyonik gruplar, (d) yüzeydeki a grubu ve diğer yüzeydeki b grubu arasındaki kimyasal bağ, (e) sıvı polimerlerin kaba katı yüzeyi ıslatmasıyla oluşan mekanik bağ (Oksman, 2008).

2.4.4 Mekanik Bağlanma

Mekanik bağlanma iki yüzeyin fiziksel kilitlenmesi nedeniyle meydana gelebilir. Makaslama sürtünmesi bu gibi durumlarda önemli olabilir. Bu durum, termoplastiklerin soğuması yada termoset bazlı polimerlerin sertleşmesinde daralma gibi proses etkileşimleri oluşturabilir ve aynı zamanda mekanik kilit etkisiyle yapışma sağlar. Eğer bir ya da tüm fazlar sıvıyken ve gerilme transferi mümkünken, moleküler seviyede zayıf ikincil bağlardan başka etkileşim yoksa ve W_A düşük ise bu tip bağlanmalar meydana gelebilmektedirler. Polimer matriksler düşük viskoziteye sahiptir ve bu nedenle bu mekanizmada özellikle hiçbir uyumlaştırıcı ve katkı maddesi kullanılmadığında gerilme yüklerinin transferinde, bu mekanik bağlanmalar önemli katkılar sağlayabilmektedirler (Oksman, 2008).

2.4.5 İnterdifüzyon

İki farklı molekülün arasında moleküler dolanma nedeniyle tamamen bu iki polimer arasında etkileşimler oluşması mümkündür. Etkileşim düzeyi ve yapışma moleküler dolanma miktarına bağlıdır. Moleküler dolanma difüzyon seviyesine bağlıdır ve minimum polimerizasyon derecesi yapışma direncini yükseltmek için gereklidir (Oksman vd., 1998). Lifler ve polimer arasındaki daha güçlü moleküler etkileşim yapışma direnci ve daha iyi gerilim aktarım verimliliğiyle daha mükemmel sonuçlar verir. Kovalent bağlar arayüz ile lifler arasında ve birleştirme maddesi ya da matriksin kendisinde oluşursa en güçlü yapışma elde edilir. Arayüz modifikasyonu bu tarz bir etkileşimin meydana getirilmesi uygun olabilir. Hidrojen bağları ve diğer asit-baz etkileşimleri, dipol-dipol etkileşimleri ve arayüz boyunca dispersiyon kuvvetleri ayrıca yapışmanın geliştirilmesini sağlanmasındaki araçlardır (Oksman, 2008).

2.5 Yapılan Çalışmalar

PHB ve PLA ile ilgili yapılan çalışmalar Tablo 8’de verilmiştir.

Tablo 8: PHB ve PLA ile ilgili yapılan çalışmalar.

	Katkı Maddeleri	Proses Yöntemi	Karakterizasyon Yöntemi	Referanslar
PHB	MCCF	Çift vidalı ekstruder	DSC, POM, WAXD, FTIR	El-Hadi (2013)
	NC	Solvent yöntemi	DSC, POM, TEM, FTIR, WAXD	El-Hadi (2014)
	WF ve BF	Çift vidalı ekstruder/ Enjeksiyon kalıplama	Mekanik Testler, Termal Testler, FTIR, SEM, Termomekanik Testler, İstatiksel Analiz	Singh vd. (2008)
	Kenevir lifi Jüt lifi Lyocell lifi	Çift vidalı ekstruder/ Enjeksiyon kalıplama	Mekanik Testler, MFI, FTIR,	Gunning vd. (2013)
	Bambu mikrolifleri	Mikser/ Enjeksiyon kalıplama	Mekanik Testler, TGA, DSC	Krishnaprasad vd. (2009)
	Akçaağaç odunu	Çift vidalı ekstruder/ Enjeksiyon kalıplama	Mekanik Testler, DMA, HDT, CLTE, TGA, FTIR, SEM	Singh ve Mohanty (2007)
	Hindistan cevizi unu plastikleştirici	Termal mikser/ Sıcak pres	Çekme Direnci, NMR, XRD, DSC, TGA, SEM	Macedo vd. (2010)
	Kenevir lifi	Ekstruder/ Basınçlı kalıplama/ Sıcak pres	Yaşlandırma Testi/ Fiziksel, Mekanik ve Görsel Özellikler	Michel ve Billington (2012).

Tablo 8: (devam ediyor).

PLA	CNF GTA	Çift vidalı ekstruder/ Sıcak pres	Mekanik, Termal Testler ve Optik Özellikler	Herrera vd. (2015)
	CNF	Çift vidalı ekstruder /Enjeksiyon kalıplama	Morfolojik, Mekanik Testler ve DMA	Jonoobi vd. (2010)
	CNF	Çift vidalı ekstruder /Basınçla kalıplama	Morfolojik, Termal Özellikler ve DSC	Frone vd. (2013)
	CNW DMAc MA PEG LiCl	Çift vidalı ekstruder /Basınçla kalıplama	Morfolojik, Mekanik Özellikler, TGA ve WAXD	Oksman vd. (2006)
	CNW ICN	Solvent Metodu	Morfolojik, Termal, Mekanik ve Termomekanik ve Barrier Özellikler	Espino-Pérez vd. (2013)
	MCC	Solvent Metodu	FTIR, TGA, SEM, Mekanik Özellikler ve Film Geçirgenliği	Haafiz vd. (2013)
	MCC AC-MCC	Solvent Metodu	FTIR, NMR, Morfolojik Özellikler, XRD, DSC ve Shear Rheology	Mukherjee vd. (2013)
	Hindistan cevizi lifi	Hidrolik pres/Biyokompozit laminatlar	Mekanik, Morfolojik Özellikler, TGA, DSC ve Biyobozunluluk	Dong vd. (2014)
	CNF CSF	Batch Mixer/ Basınçlı Kalıplama	SEM, TA, DSC, Mekanik, Termal Özellikler	Kowalczyk vd. (2011)
	CNF	Solvent Metodu	Morfolojik, Mekanik ve Termal Özellikler ve WVP	Abdulkhani vd. (2014)
	BF GMA	Internal Karıştırıcı/ Basınçlı Kalıplama	Morfolojik, Termal ve Mekanik Özellikler	Wang vd. (2014)
	B-CNW S-CNW	Solüsyon Yöntemi	SEM, TGA ve DMTA	Petersson vd. (2007)
	Kil Cloisite-kil	Çift vidalı ekstruder	XRD, SEM, TEM, Reoloji, Oksijen Geçirgenliği ve Mekanik Özellikler	Najafi vd. (2012)
	MCC CF WF	Çift vidalı ekstruder/ Enjeksiyon Kalıplama	DSC, WAXD, DMTA	Mathew vd. (2006)
	Keratin Kitosan	Karıştırıcı/ Basınçlı Kalıplama	Morfolojik, Mekanik, Reolojik ve Termal Özellikler	Spiridon vd. (2013).

*MCCF (Mikrokristalin selüloz lifi), NC (Nano kil), WF (Odun), CNW (Selüloz nanowhisker), CNF (Selüloz nanofibril), GTA (Plastikleştirici), MCC (Mikro kristalin selüloz), DMAc (Dimetilasetamid), MA (Maleik anhidrit), PEG (Poliethilen glikol), LiCl (Lityum klorür), ICN (Oktedasil izosiyanat), AC-MCC (Asetilenmiş mikro kristalin selüloz), CSF (Standart selüloz lifi), BF(Bambu unu), GMA (g-glisidil metakrilat), B-CNW (Bütanol selüloz nanowhisker), S-CNW (Süfaktif selüloz nanowhisker), CF (Selüloz lifi)

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

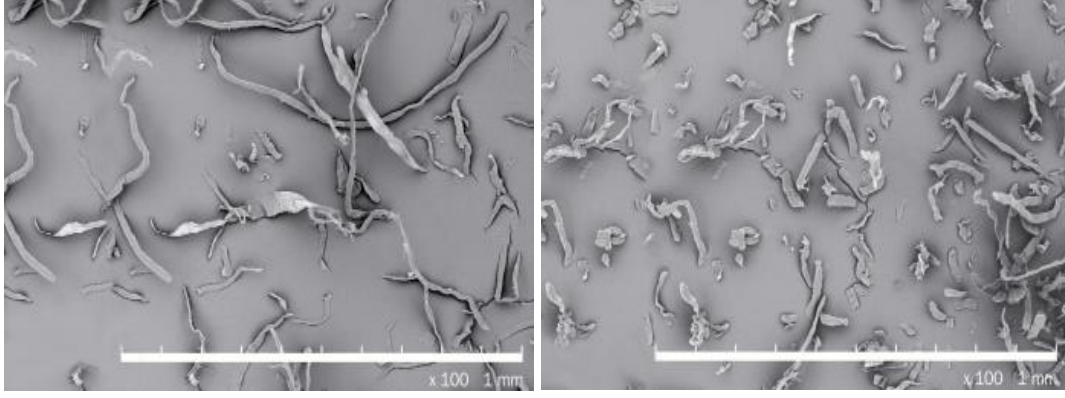
Çalışmada kullanılan Polihidroksibutirat (PHB) ve polilaktik asit (PLA) Goodfellow (İngiltere) firmasından temin edilmiştir. Bu polimerlere ait özellikler Tablo 9 ve Tablo 10’da verilmiştir. Destek materyalleri olarak nanokil (NC) ve nanofibril selüloz (NFC) kullanılmıştır. NC Nanocor (Kanada) ve NFC JRS (Almanya) firmasından satın alınmıştır. Termal özelliği geliştirmek için ise hegzagonal nano bor nitrür (hNBN) Bor Teknolojileri San. Tic. A.Ş. (BORTEK) (Eskişehir)’ den temin edilmiştir.

Tablo 9: PHB’nin özellikleri (URL-21, 2015).

PHB Özellikleri	
Sulandırılmış asitler	orta
Gresler ve yağlar	iyi
Dielektik sabitesi @ 1 MHz	3
Hacim direnci (Ohmcm)	10^{16}
Kopma uzaması (%)	6
İzod darbe dayanımı ($J m^{-1}$)	35-60
Çekme katsayısı (GPa)	3,5
Çekme direnci (MPa)	40
Yoğunluk ($g cm^{-3}$)	1,25
Ultraviyole ışınlarına karşı dayanımı	orta
Maksimum çalışma sıcaklığı ($^{\circ}C$)	95

Tablo 10: PLA’nın özellikleri (URL-22, 2015).

PLA Özellikleri	
Kopma uzaması (%)	6
İzod darbe dayanımı ($J m^{-1}$)	16
Çekme katsayısı (GPa)	3,5
Çekme direnci (MPa)	53
Yoğunluk ($g cm^{-3}$)	1,24
Isıl eğilme sıcaklığı -1,8 MPa ($^{\circ}C$)	55

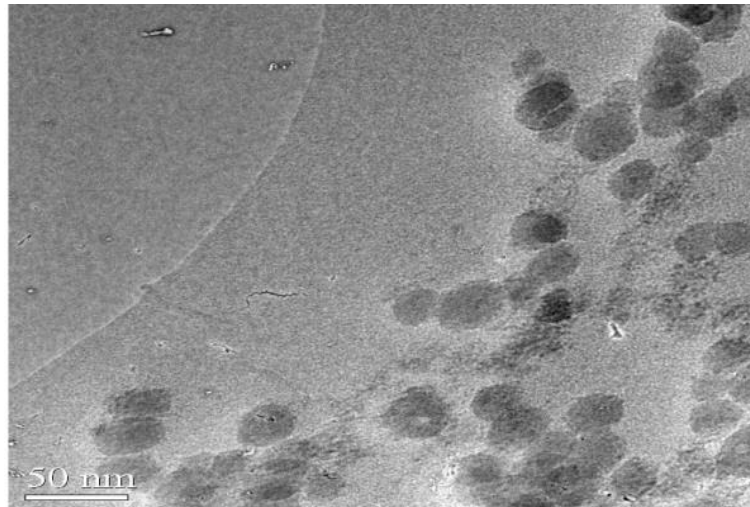


Şekil 40: NFC'nin SEM görüntüleri (URL-23, 2015).

Çalışmada kullanılan NFC'a ait SEM görüntüleri Şekil 40'ta verilmiştir. NFC'un lif uzunluğu 2000 μm ve lif genişliği 8 μm 'dir. Uzun lif sınıflarında çarpık lifler keçe etkisine sahiptirler. Bu lifler asbest yerine de kullanılabilmekte olup, suda ve organik solventte çözülmezler. Seyreltik asit ve bazlara karşı dirençlidirler ve 160°C'de birkaç gün, 180°C'de bir gün durabilirler. Ve termal olarak 200°C'de bozunurlar (URL-23, 2015).

Tablo 11: NC'nin özellikleri (URL-24, 2015).

Özellik	Değer
Renk	Kırık beyaz
Kasyon değişim kapasitesi (meq/100 g) $\pm$ %10	120
Boy oranı	300-500
Özgül ağırlık	2,6
max. Yoğunluk (%)	12
pH (%5' lik çözeltide)	9-10

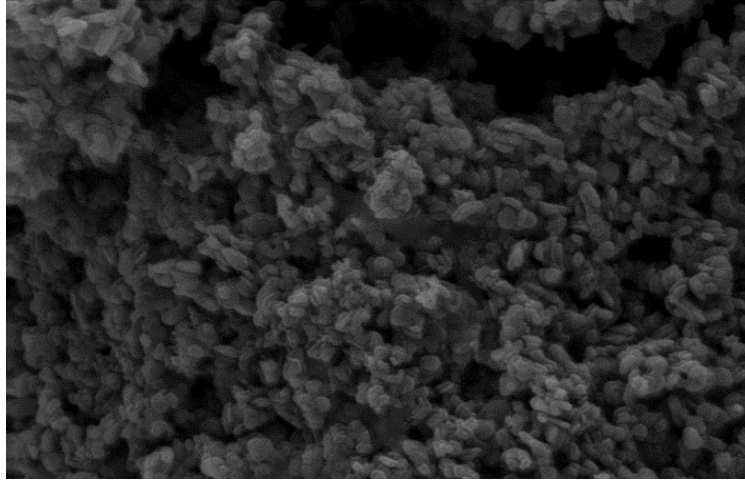


Şekil 41: Saf NC'nin TEM görüntüsü.

Tablo 12: NBN'nin özellikleri (URL-25, 2015).

Fiziksel Özellik	a-yönünde	c- yönünde
Isıl İletkenlik (25 – 800 °C) (cal/s.cm²°C.cm)	0,15	0,0035 (25 °C) 0,007 (800 °C)
Isıl Genleşme (mm/mm) (250 °C) ve (1100 °C)	5,10 – 4 ve 1,11 – 3	4,10 – 2 (1100 °C)
Elektrik Direnci (Ω.cm) (1000 °C) ve (1500 °C)	3.107 ve 6.103	3.109 (1000 °C) 3.105 (1500 °C)
Dielektrik Sabiti (25 Ω°C) (V/mm)	5,12	3,49

hBN'ün yoğunluğu 2,27 g/cm³'tür. hBN 1000 °C'ye kadar normal atmosferde, 1400 °C'ye kadar vakum ortamında, 2000 °C'ye kadar argon atmosferinde, 2400 °C'ye kadar da azot atmosferinde kullanılabilir (URL-25, 2015).



Şekil 42: hBN'ün SEM görüntüsü.

3.2 Kompozitlerin Hazırlanması

Bu çalışma iki basamakta yapılmıştır. İlk basamakta hazırlanan kompozitlerin fiziksel, mekanik, morfolojik, termal ve yapısal testleri yapılmış ve sonunda optimum özelliklere sahip kompozitler seçilmiştir. Seçilen bu kompozitlere belirli oranlarda NBN eklenmiş ve özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Birinci basamakta Tablo 13'de verilen oranlar kullanılarak biyokompozitler hazırlanmıştır.

Tablo 13: Çalışmada kullanılan karışım oranları.

Kompozitler	PHB	PLA	Nanokil	Nanofibril Selüloz
Saf PHB	%100	-	-	-
Nanokil/PHB	%99,5	-	%0,5	-
Nanokil/PHB	%98	-	%2	-
Nanokil/PHB	%96	-	%4	-
Nanofibril Selüloz/PHB	%99,5	-	-	%0,5
Nanofibril Selüloz/PHB	%98	-	-	%2
Nanofibril Selüloz/PHB	%96	-	-	%4
Saf PLA	-	%100	-	-
Nanokil/PLA	-	%99,5	%0,5	-
Nanokil/PLA	-	%98	%2	-
Nanokil/PLA	-	%96	%4	-
Nanofibril Selüloz/PLA	-	%99,5	-	%0,5
Nanofibril Selüloz/PLA	-	%98	-	%2
Nanofibril Selüloz/PLA	-	%96	-	%4

İkinci basamakta hem PHB hem de PLA biyokompozitlerinde en iyi özellikleri %4 NFC ve %4 NC katkılı kompozitler vermiştir. Bu kompozitlere Tablo 14'daki oranlarda NBN ilave edilmiştir.

Tablo 14: En iyi kompozitlere eklenen NBN oranları.

Kompozitler	Nanobor nitrür (%)
%4 NC ve NFC PHB PLA Biyokompozitleri	1, 5 ve 10

Kompozitlerin üretimi İ.Ü. Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Odun Mekaniği ve Teknolojisi sorumluluğundaki laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Üretim öncesi PHB ve PLA peletleri, NC, NFC ve NBN 80°C etüvde 3 saat kurutulmuştur. Bu aşamadan sonra destek materyalleri ve peletler hızlı karıştırıcıda karıştırılmıştır. Sekiz kademeli sıcaklığı (170°C - 175°C -180°C -185°C -190°C -195°C -200°C) olan ve 5 rpm vida hızındaki çift vidalı ekstruderden (Aysa Instruments, Türkiye) geçirilerek polimer karışımları hazırlanmıştır. Elde edilen bu karışım 80°C sıcaklıkta bir etüvde 24 saat bekletilerek kurutulmuştur. 24 saat sonunda etüvden alınan polimer karışımları plastik kırıcıdan geçirilmiştir. Plastik kırıcıdan geçirilen polimer karışımının preste daha kolay ve homojen basılabilmesi için boyutları daha da küçültülmüştür. Bunun için ise lif öğütücü kullanılmıştır. Lif öğütücünden geçirilen polimer yongaları preste kompozit haline getirilmeden önce etüvde %2-3 rutubet derecesine kadar kurutulmuştur. Kurutulmuş yongalar Şekil 43'deki kalıplar yardımıyla preste basılmıştır. PHB

ve PLA kompozitlerinin pres sıcaklıkları 180°C olup preste bekleme süreleri 7 dakikadır. Hazırlanan kompozitler sıcak presten sonra soğuk preste 10 dakika polimerin sertleşmesi için bekletilmiştir. Fakat PHB kompozitlerinde soğuk preste bekleme esnasında kırılmalar meydana gelmiştir. Bu nedenle PHB kompozitlerini plaka altında soğutmak yerine bu kompozitlerin dış ortamda soğutulması tercih edilmiştir. PHB kompozitlerde meydana gelen kırılmalar Şekil 44’de görülmektedir.



Şekil 43: Örnek hazırlama aşamaları: Örnek hazırlama aşamaları: (a) örneklerin kurutulmasında kullanılan etüv, (b) ekstrüderden geçirilmiş örnekler ve peletler, (c) örneklerin hazırlanmasında kullanılan ekstrüder, (d) ekstrüder çıkışı, (e,f) plastik kırma makinesi, (g,h) lif öğütücü, (i) plastik yongalayıcıdan geçirilmiş plastik yongaları, (j) yongaların preslenmesinde kullanılan kalıplar, (k) sıcak pres, (l) soğuk pres, (m) çekme numuneleri, (n) eğilme deneyi, (o) çekme deneyi, (p) çentikli şok direnci deneyi.



Şekil 44: Soğuk pres sonrası kırılan PHB biyokompoziti.

3.3 Kullanılan Metotlar

3.3.1 Fiziksel Özellikler

3.3.1.1 Su Alma ve Kalınlığına Şişme

Kompozitlerin su alma özellikleri belirlenirken ASTM D 1037, kalınlığına şişme özellikleri belirlenirken de EN 317 standartına uyulmuştur. Her bir kompozitten toplam 5 örnek alınmış ve bu örnekler, $103 \pm 2^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 24 saat etüvde kurutulmuştur. Etüvden çıkarılan kuru örnekler 0,001 g hassasiyetle Precisa marka hassas terazi kullanılarak tartılmıştır. Tartılan bu örnekler saf su dolu olan Memmert (Almanya) su banyosuna konulmuş ve oda sıcaklığında 24 saatten 1 aya kadar bekletilmiştir. Her ölçüm zamanında su banyosundan çıkarılan örneklerin yüzeyleri temiz bir bez yardımıyla silinmiştir ve örneklerin ağırlıkları ölçülmüştür. Toplanan verilere göre örneklerin su alması Eşitlik 1 yardımıyla bulunmuştur;

$$W (\%) = \left(\frac{W_{\text{son}} - W_{\text{ilk}}}{W_{\text{ilk}}} \right) \times 100 \quad (1)$$

Burada;

W = Kompozitlerin % cinsinden su alma değerleri,

W_{son} = 24 saat su banyosunda bekletilen kompozitlerin doymuş ağırlıkları,

W_{ilk} = Kompozitlerin tam kuru ağırlığı.

Kompozitlerin kalınlığına şişmesi (genişleme) bulunurken su alma deneyindeki kurallara uyulmuştur. Tam kuru ağırlıktaki örnekler ve 24 saatten 1 haftaya kadar bekletilen örneklerin kalınlıkları 0,001 mm hassasiyetteki bir kumpasla ölçülmüştür. Kalınlığın belirlenmesinde elde edilen bu veriler Eşitlik 2'ye konularak bulunmuştur;

$$G (\%) = \left(\frac{K_{son} - K_{ilk}}{K_{ilk}} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

Burada;

G= Kompozitlerin % cinsinden kalınlığına şişme değerleri,

K_{son} = 24 saat su banyosunda bekletilen kompozitlerin kalınlıkları,

K_{ilk} = Kompozitlerin tam kuru haldeki ağırlıkları.

3.3.1.2 Yoğunluk

Hazırlanan kompozitlerin yoğunluğunun belirlenmesinde ASTM D 792-98 standardı takip edilmiştir. Kompozitler $103 \pm 2^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 1 gün etüvde bekletilmiştir. Çekme deneyinden kalan örnekler kullanılarak yoğunluk deneyi yapılmıştır. İlk olarak örneklerin bulundukları ortamdaki yoğunlukları belirlenmiştir. Ardından da bu örnekler $25 \pm 2^\circ\text{C}$ sıcaklıktaki destile su içerisine bir batırıcı yardımıyla tamamen batırılmış ve sudaki ağırlıklarına bakılmıştır. Yoğunluk değerleri Eşitlik 3 kullanılarak belirlenmiştir;

$$Yoğunluk (\rho) = 0,9975 \cdot \left(\frac{A_h}{A_s} \right) \quad (3)$$

Burada; ρ = kompozitlerin yoğunluğu,

A_h = kompozitlerin etüvden çıktıktan sonraki ağırlıkları,

A_s = kompozitlerin etüvden çıktıktan sonraki hacimleri.

3.3.2 Mekanik Özellikler

3.3.2.1 Çekme Direnci ve Çekmede Elastikiyet Modülü

Çekme direncinin belirlenirken ASTM D 638 standardı takip edilmiştir. Örnek boyutları 4 x 18.6 x 165 olup her bir örnek için 5 adet numune kullanılmıştır. UTEST Universal test makinesi kullanılarak gerçekleştirilen testte makine hızı 5 mm/dak. olarak ayarlanmıştır. Kuvvete maruz kalan enine kesit alanı 0,01 mm duyarlılıkta ölçülmüş ve kırılma anındaki maksimum kuvvet belirlenerek çekme dirençleri hesaplanmıştır (Eşitlik 4).

Bunun için kullanılan eşitlik;

$$\text{ÇD} = \frac{P_{\max}}{a.b} \quad (4)$$

Burada; ÇD= Çekme direnci (MPa),

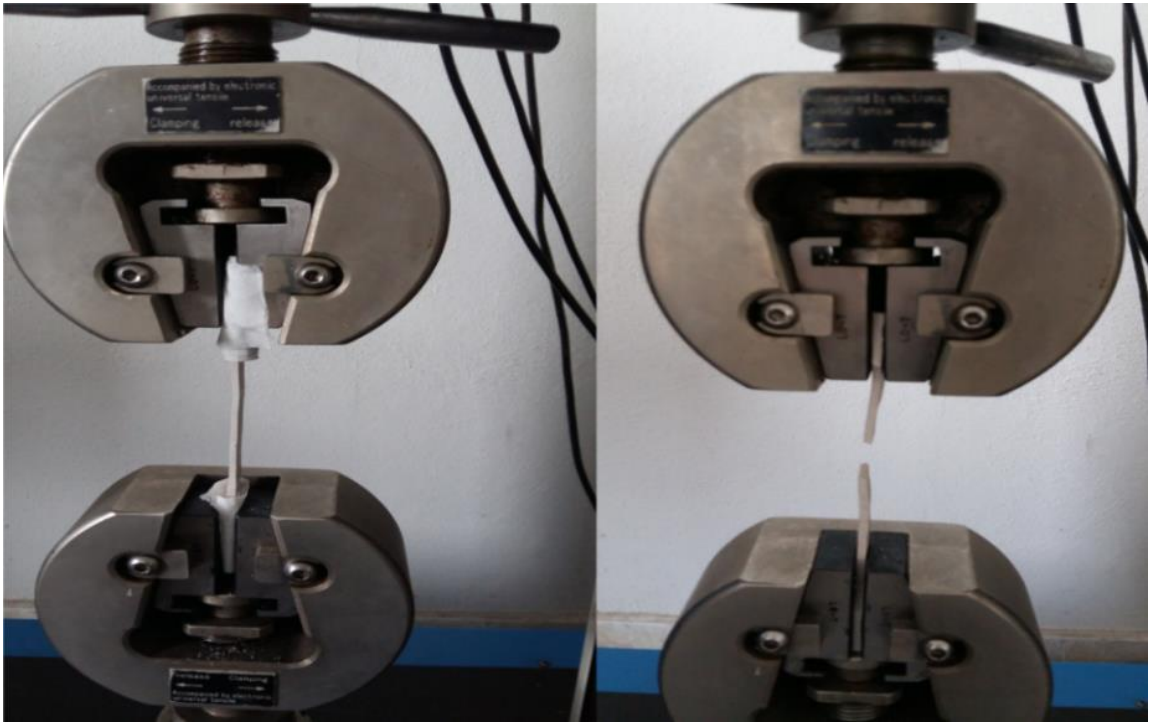
Pmax= Maksimum kuvvet (N),

a ve b= Örneklerin enkesitsel boyutları (mm²).

Şekil 45’de çekme deneyinde kullanılan numuneler ve Şekil 46’da numuneye yük uygulanması ve kırılma anındaki görüntüler verilmiştir. Numuneler çok narin ve kırılgan olduğundan baş kısımları desteklenerek deney gerçekleştirilmiştir.



Şekil 45: Çekme deneyi numuneleri.



Şekil 46: Çekme deneyi.

3.3.2.2 Eğilme Direnci ve Eğilmede Elastikiyet Modülü

Hazırlanan kompozitlerin eğilme direnci (σ_e) ve eğilmede elastikiyet modülü (E)'ne bakılmıştır. Bu test için UTEST Üniversal Test Makinesi kullanılmıştır. Bu testte dayanaklar arası açıklık 12 mm olup test hızı 3 mm/dk'dır. Bu deneyde kullanılan eşitlikler Eşitlik 5 ve 6'da verilmiştir.

Eğilme direnci;

$$\sigma_e = \frac{3.F.L}{2.b.d^2} (MPa) \quad (5)$$

Eğilmede elastikiyet modülü;

$$E = \frac{F.L^3}{4.b.d^3.\Delta} (MPa) \quad (6)$$

F= Kırılma anındaki maksimum kuvvet (N),

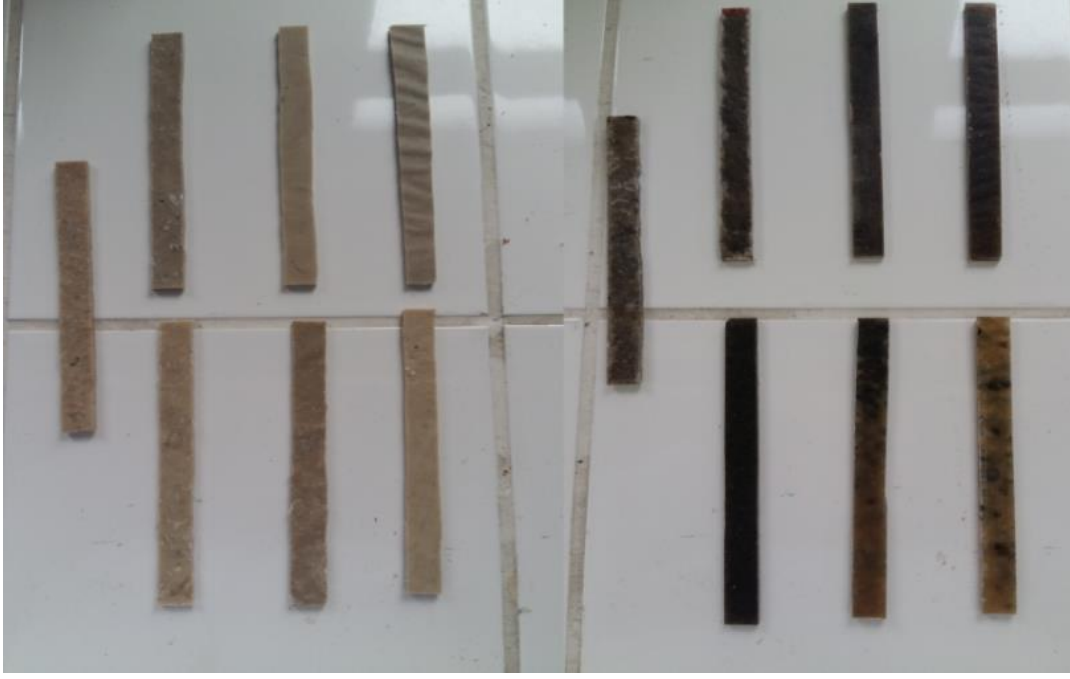
L= Dayanak noktaları arasındaki açıklık (mm),

d= Örnek kalınlığı (mm),

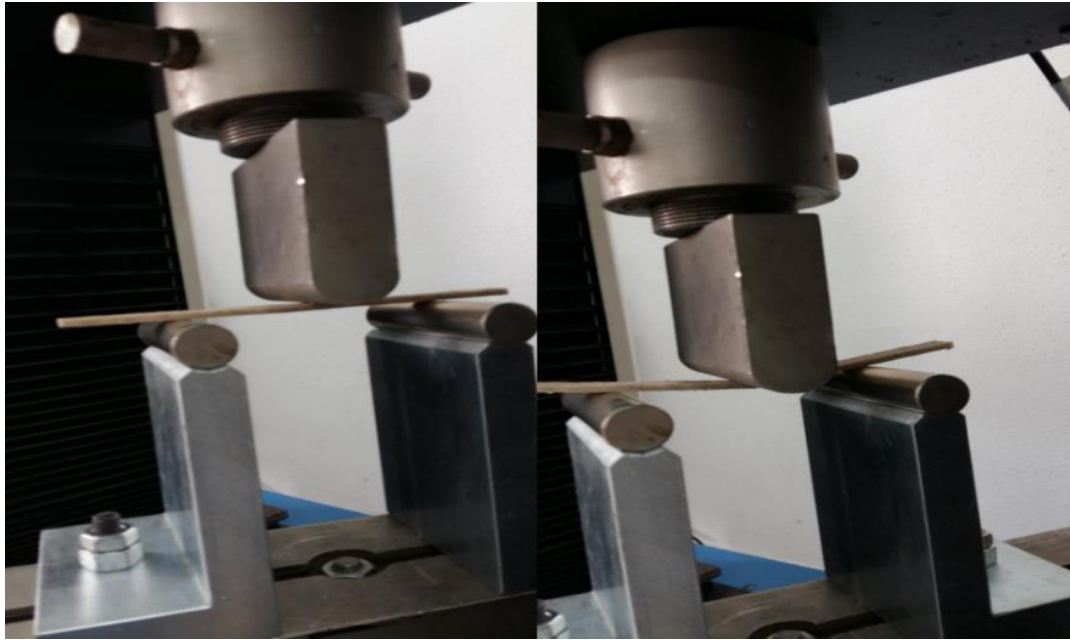
b= Örnek genişliği,

Δ = Eğilme miktarı (mm).

Hazırlanan örnekler 4 mm kalınlığında, 160 mm uzunluğunda ve 14 mm genişliğindedir. Bu deney için her bir kompozitten 5 örnek kullanılmıştır ve elde edilen sonuçların aritmetik ortalaması alınmıştır. Eğilme deneyi için hazırlanmış olan numuneler Şekil 47'de, deney görüntüleri ise Şekil 48'de verilmiştir.



Şekil 47: Eğilme deneyi numuneleri.



Şekil 48: Eğilme deneyi.

3.3.2.3 Çentikli Şok Direnci

Çentikli şok direnci testi Kahraman Maraş Sütçü İmam Üniversitesi, Orman Fakültesi; Orman Endüstri Mühendisliği laboratuvarında yapılmıştır. ASTM D 256 standartına göre yapılan bu testte 5 adet örnek kullanılmıştır. Bu test için ilk olarak Polytest RayRan marka cihazda

örneklere çentik açılmış ve bu örnekler 0,01 mm duyarlılıkta ölçülmüştür. Bu aşamadan sonra ZwickRoell marka universal test makinesinde çentikli şok direnci deneyi gerçekleştirilmiştir. Çentikli şok direnci formülle hesaplanmaktadır; Çentikli şok direnci testi için örnek boyutları, eğilme test örneklerinin yarısı alınarak hazırlanmıştır. Çentikli şok deneyi için hazırlanan numuneler Şekil 49’da verilmiştir.



Şekil 49: Çentikli şok direnci numuneleri.

3.3.3 Morfolojik Özellikler

3.3.3.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)



Şekil 50: SEM cihazı (URL-26, 2015).

Kompozitlerin taramalı elektron mikroskopu analizleri Şekil 50’de verilen Tescan marka (MAIA3 XMU) cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örnekler analiz öncesinde sıvı azotta bir süre bekletilip sert bir cisimle kırılmıştır ve böylece temiz bir kırık yüzey elde edilmiştir. Kırılan bu yüzeylerde parlamanın önlenmesi için bu yüzeyler altın tozuyla kaplanmıştır. Bu örneklerden elde edilen görüntüler CD’ye kopyalanmıştır.

3.3.4 Termal Özellikler

3.3.4.1 Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA örnek ağırlığının; deney sırasındaki sıcaklık veya zamana göre değişiminin ölçülmesidir. DTG de TGA eğrilerinin sıcaklık veya zamana bağlı olarak alınan birinci türevleridir (Aydemir, 2012). Bu değerler ağırlık değişimini göstermektedir. Yaklaşık 10 mg’lık örnekler üzerinden gerçekleştirilen TGA deneyinde Perkin Elmer marka TGA-DTA cihazı kullanılmıştır. Bu deneyde oksidasyonu engellemek için 20 ml/dk akış hızında azot gazı kullanılmıştır. Test esnasında 10°C /dk ısıtma hızıyla sıcaklık oda sıcaklığından 600°C’ye kadar arttırılmıştır.

3.3.4.2 Diferensiyal Tarama Spektroskopu (DSC)

10 mg’lık örnekler üzerinden gerçekleştirilen bu deneyde Perkin Elmer marka DSC cihazı kullanılmıştır. Test esnasında kullanılan sıcaklık hızı 10°C /dk olup sıcaklık 25 – 300°C arasındadır. Bu testte kullanılan azot gazı akışı ise 20 ml/dk’dır. Deney, izoterm noktalarına göre hem soğutma hem de ısıtma şeklinde yapılmıştır. 25°C sıcaklıktan 300°C’a 10°C hızla ısıtılmış burada 5 dakika bekletilmiş, 300°C’dan 0°C’a 10°C hızla soğutulmuş burada 5 dakika bekletilmiş, 0°C’dan 300°C’ta 10°C hızla çıkılarak 5 dakika burada bekletilmiş ve son olarak 300°C’tan 25°C’ta 10°C hızla soğutulup deney sonlandırılmıştır. Kristalinite değeri Eşitlik 7 kullanılarak bulunmuştur;

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{w \times \Delta H_{mo}} \times 100 \quad (7)$$

Burada;

X_c (%)= Kristalinite değeri,

ΔH_m = Erime entalpisi,

w= Ağırlık fraksiyonu,

ΔH_{m0} = %100 kristalin haldeki erime entalpisi

3.3.5 Yapısal Özellikler

3.3.5.1 FTIR Analizi

FTIR analizi Şekil 51’de verilen (4000–800 cm^{-1}) Shimadzu IRAffinity-1 FTIR (Made in Japan) marka cihaz kullanılarak numune başına 32 tarama ile ve 4 cm^{-1} çözünürlükte yapılmıştır.



Şekil 51: FTIR cihazı.

3.3.5.2 X-Işını Kırınım Analizi (XRD) ve Partikül Kristallik İndeksinin Belirlenmesi

Kristallik derecesinin araştırılmasında X-ışını kırınım analizinden yararlanılmıştır. XRD analizinde; 40 kV voltaj ve 30 mA elektirik akımına sahip Şekil 52’de verilen Rigaku Smartlab marka cihaz kullanılmıştır.



Şekil 52: XRD cihazı (URL-27, 2015).

Kristallik indeksi Eşitlik 8 kullanılarak hesaplanmıştır (Rabiej 1991,2003; Dencheva vd., 2005; Aydemir, 2012) ;

$$K_i(\%) = \frac{\sum A_c}{\sum (A_c + A_a)} \quad (8)$$

Burada;

A_c = Kristalin tepeler altındaki toplam alan

A_a = Amorf üst noktalar altındaki toplam alan

K_i = % cinsinden kristalinite indeks değerini göstermektedir.

3.3.6 Yaşlandırma Deneyi

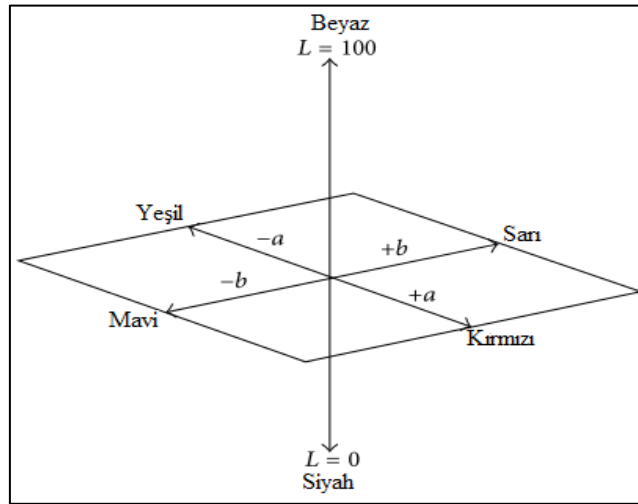
Şekil 53’de görülen Q-LAB QUV model yaşlandırma cihazı kullanılarak gerçekleştirilen yaşlandırma deneyi 8 saat UV ve 15 dk su püskürtme olmak üzere toplam 384 saat sürmüştür. Deneyde ASTM G154 standartına uyulmuştur. UV dalga boyu 4 aşamada da 0.75 olarak, sıcaklık ise 50°C olarak ayarlanmıştır. Bu deneyden çıkan numunelerin yüzey özelliklerine bakılmıştır. Bunun için FTIR ve SEM kullanılmıştır.



Şekil 53: Yaşlandırma cihazı.

3.3.7 Renk Ölçümü

Renk ölçümü ISO 7724 standartına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. CIELab sistemi Şekil 54'te görüldüğü gibi; L, a ve b (renklilik koordinatları) olmak üzere üç parametreden oluşmaktadır. $a > 0$ kırmızı, $a < 0$ yeşil, $b > 0$ sarı, $b < 0$ mavi rengi temsil etmekte olup, L sıfır (siyah) ile 100 (beyaz) arasında değişmektedir.



Şekil 54: CIELab renk uzayı (URL- 28, 2015).

Renklilik koordinatlarına (L, a ve b) her bir örnek için yaşlandırma öncesi ve sonrasında bakılmıştır. Renk ölçümü D65 ışık kaynağı cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm

sonrası bulunan bu değerler renk değişiminin bulunmasında kullanılmıştır. Renk değişiminin hesaplanmasında Eşitlik 9-12'den yararlanılmıştır;

$$\Delta L = L_f - L_i \quad (9)$$

$$\Delta a = a_f - a_i \quad (10)$$

$$\Delta b = b_f - b_i \quad (11)$$

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (12)$$

Burada;

ΔL , Δa , Δb : Renklerin ilk hali (i) ile son hali (f) arasında oluşan değişiklikler

ΔE : Renklerin L, a ve b yönlerinde meydana gelen toplam renk değişikliklerini göstermektedir.

BÖLÜM 4

BULGULAR VE TARTIŞMA

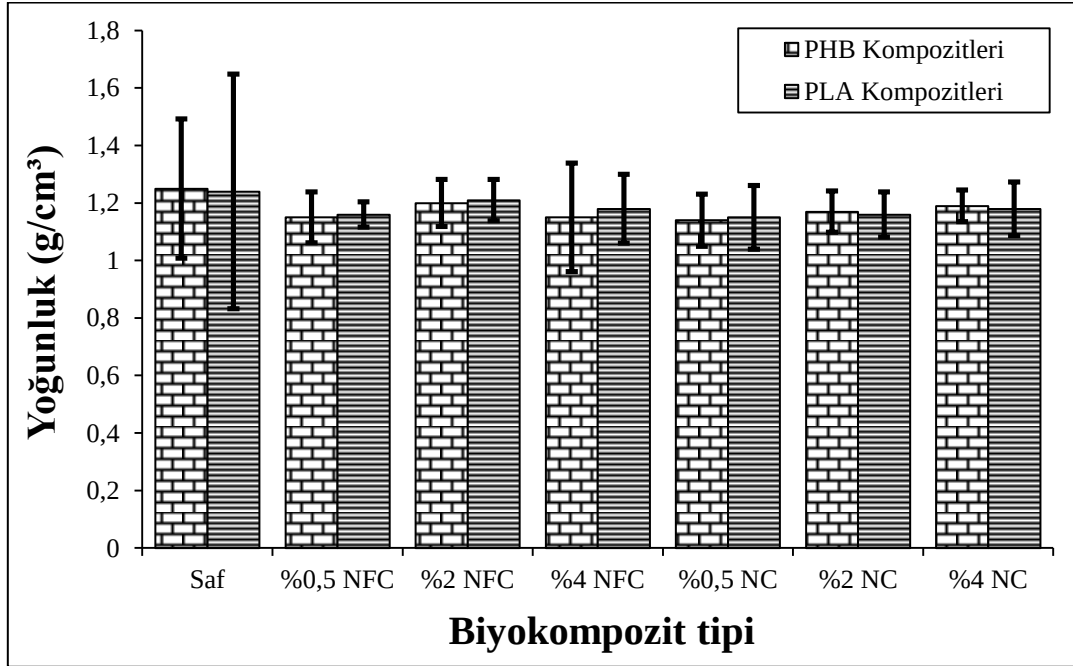
Çalışmanın ilk kısmında, Polihidroksibutirat (PHB) ve polilaktik asit (PLA) biyopolimerlerinin özellikleri üzerine %0,5, %2 ve %4 gibi farklı oranlarda nano kil (NC) ve nanofibril selülozun (NFC) etkisi ve ikinci kısmında ise elde edilen kompozitlerin termal özellikleri üzerinde nano yapıda hegzagonal bor nitrür'ün (hBN) etkisi araştırılmıştır.

4.1 NFC/NC İlaveli PHB – PLA Biyokompozitlerine Ait Bulgular

Bu kısımda; NFC/NC ilaveli PHB-PLA kompozitlerinin bazı fiziksel, mekanik, termal, yapısal, morfolojik özellikleri ve dış ortam performansı araştırılmıştır.

4.1.1 Fiziksel Özellikler

4.1.1.1 Yoğunluk



Şekil 55: PLA PHB biyokompozitlerinin yoğunluk değerleri.

Şekil 55 elde edilen PHB ve PLA kompozitlerin yoğunluk değerlerini göstermektedir. Materyallerin birçok özellikleri yoğunluklarına paralel olarak değişmektedir. Özellikle mekanik özellikler yoğunluğa paralel olarak azalmakta ya da artmaktadır. Bu nedenle çalışmamızda hazırlanan biyokompozitlerin yoğunlukları hesaplanmıştır. Şekil 55'e göre, elde edilen kompozitlerin yoğunluk değerleri saf polimerin yoğunluk değerlerine göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Genellikle yoğunluklardaki azalma PHB kompozitlerde PLA kompozitlere göre daha fazla olduğu görülmektedir. Her iki kompozit için en düşük yoğunluk değerleri %0,5 NC ilaveli kompozitlerde belirlenmiş olup bu değer PHB kompozitlerde 1,14 g/cm³, PLA kompozitlerde ise 1,15 g/cm³'tür. En yüksek yoğunluklar içe her iki kompozit için % 2 NFC ilaveli kompozitlerde belirlenmiş olup bu değer PHB kompozitlerde 1,2 g/cm³, PLA kompozitlerde ise 1,21 g/cm³ tür. Yoğunluk düşüş oranları %0,5 NC ilaveli kompozitlerde; PHB için %8; PLA için %6,9 olarak hesaplanmıştır.

Yapılan analizler sonucu elde edilen verilerin istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığına varyans analizi ile bakılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre yoğunluk değerleri anlamlı bir farklılık göstermiştir. Yapılan Duncan analizi sonucunda kompozitlerin yoğunluklarının benzer olduğu ve istatistiksel olarak aralarındaki ilişkinin anlamsız olduğu belirlenmiştir. Duncan test sonuçları Tablo 15'te verilmiştir.

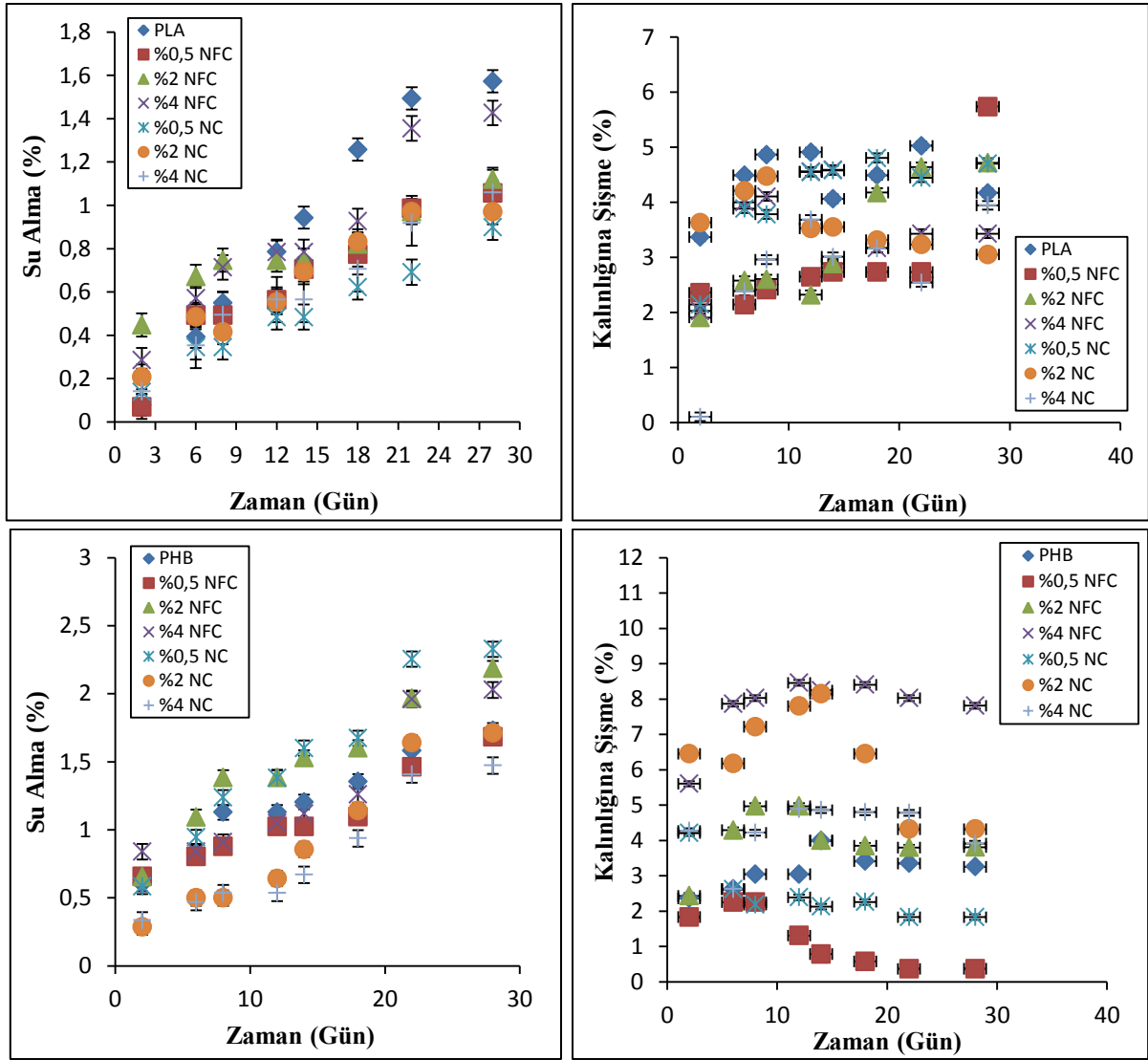
Tablo 15: Kompozitlerin yoğunluk değerlerine ait Duncan testi.

Örnekler	Duncan Test	Örnekler	Duncan Test
Saf PLA	A¹	%0,5 NFC	A¹
%0,5 NC	A	%2 NFC	AB
%2 NFC	B	Saf PHB	BC
%4 NFC	B	%0,5 NC	BC
%0,5 NFC	C	%4 NC	BC
%2 NC	C	%2 NC	CD
%4 NC	C	%4 NFC	D

¹Aynı harfler istatistiksel olarak (p<0,05) anlamlı olmadığını göstermektedir.

4.1.1.2 Su Alma ve Kalınlığına Şişme

Şekil 56 elde edilen PHB ve PLA kompozitlerin su alma ve kalınlığına şişme değerlerini göstermektedir.



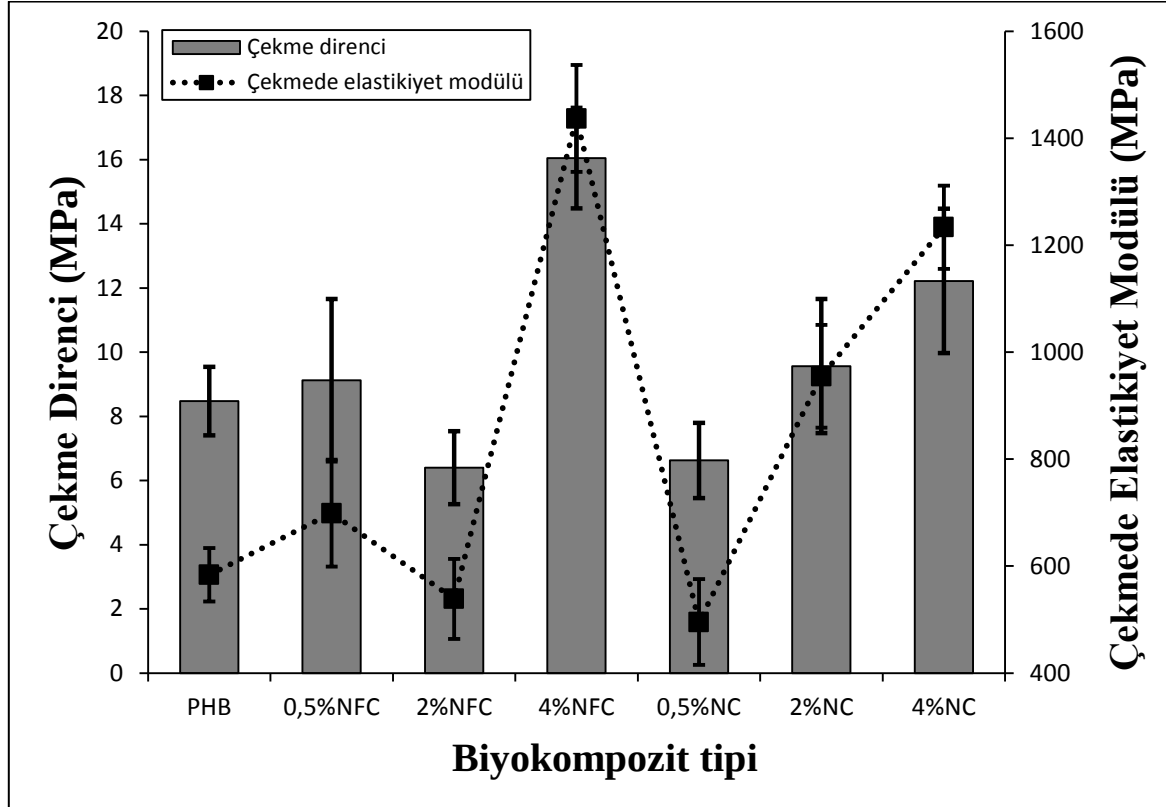
Şekil 56: PLA ve PHB biyokompozitlerinin su alma ve kalınlığına şişme değerleri.

Hem PLA hemde PHB kompozitleri için 1 ay süresince su alma ve kalınlığına şişme testi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre kompozitlerin zamana bağlı olarak su alma yüzdeleri artmış ve 20. güne doğru su alma yüzdelerinde maksimum artış olduğu belirlenmiştir. 20. günden sonra su alma oranlarındaki artış hızı yavaşlamış ve son 10 gün içinde daha düşük su alma oranlarının olduğu saptanmıştır. Su alma oranları incelendiğinde PHB ve kompozitlerinin PLA ve kompozitlerine göre daha fazla su aldığı gözlenmiştir gözlenmiştir. Su alma değerleri incelendiğinde NFC ilaveli kompozitlerin PHB’de ve PLA’da kontrolden daha fazla su alma değeri verdiği belirlenmiştir. Ayrıca PHB ve kompozitlerinde şişme oranları PLA ve kompozitlerine göre daha fazla olmuştur. Bunun yanı sıra PHB kompozitlerinde 20. gün sonrası kabarmalar oluştuğu ve kısmi dağılmalar meydana geldiği saptanmıştır.

4.2.1 Mekanik Özellikler

Biyokompozitlerin eğilme ve eğilmede elastikiyet modülü, çekme ve çekmede elastikiyet modülü ve çentikli şok dirençleri araştırılmıştır.

4.2.1.1 Çekme Direnci ve Çekmede Elastikiyet Modülü



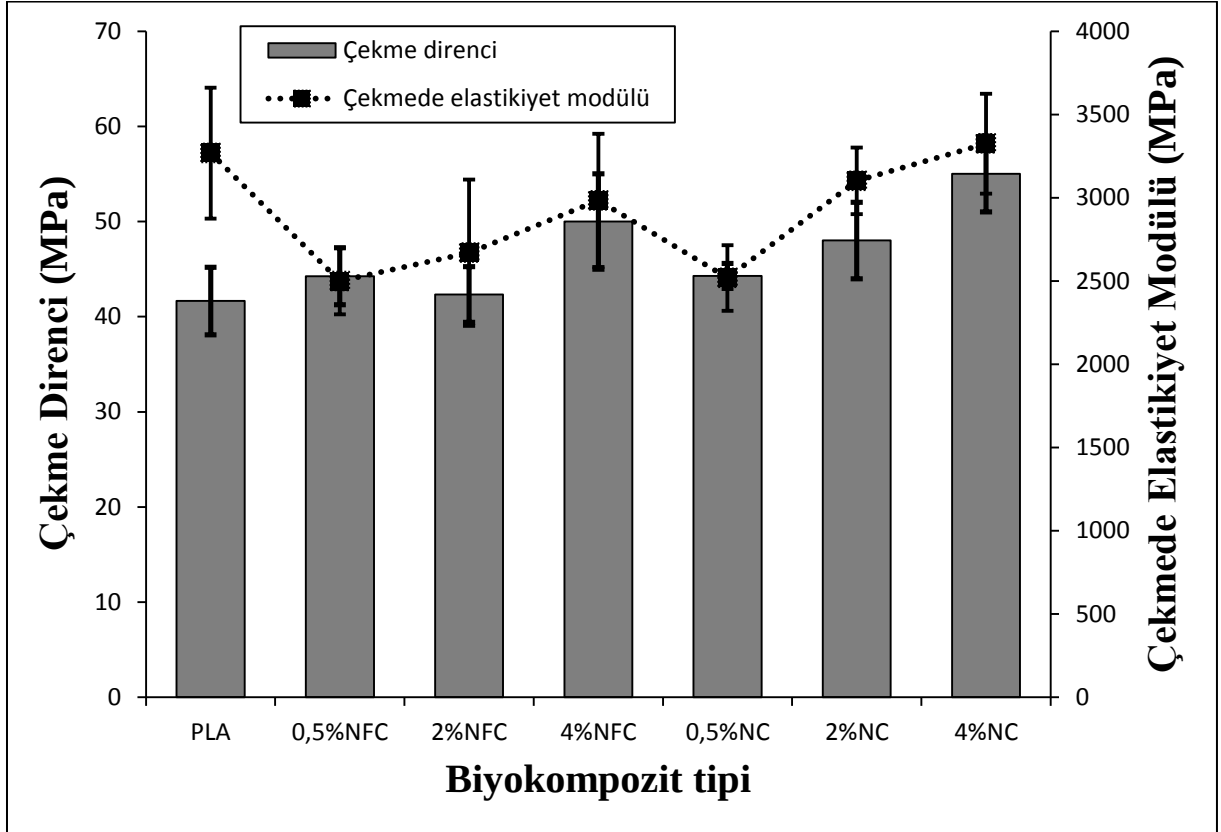
Şekil 57: PHB biyokompozitlerin çekme direnci ve çekmede elastikiyet modülleri.

Şekil 57'ye göre, NFC ve NC ilavesi saf biyokompozitlerin hem çekme direncini hemde çekmede elastikiyet modülünü genellikle olumlu yönde etkilemiştir. NFC ilavesiyle artan çekme direnci %2 NFC'li ve %0,5 NC'li kompozitlerde %24,7 ve %22,35 oranında bir düşüşe sebep olmuştur. Bu durum NFC'nin polimer matriks yapı içerisinde yeterli homojenlikte karışamamasından kaynaklandığı söylenebilir. Buna karşı hem %0,5 hemde %4 NFC ilavesi PHB biyokompozitlerinin mekanik özelliklerini artırmış hatta %4 NFC ilavesiyle biyokompozitlerin çekme direnci %88,2 oranında artarak 16 MPa ulaşmıştır. NFC'li kompozitlerin elastikiyet modülleri incelendiğinde benzer durumun söz konusu olduğu belirlenmiştir. En düşük çekmede elastikiyet modülü %7,7'lik düşüşle 538,7 MPa iken en yüksek artış %166,7'lik artışla 1436,7 MPa olduğu hesaplanmıştır. PHB biyokompozitlerine,

NC ilavesi ile NFC'den farklı olarak NC ilave oranı artarken hem çekme direnci hemde çekmede elastikiyet modülü artmıştır. En düşük çekme direnci %0,5 NC ilaveli kompozitlerde %22,5'lik düşüşle 6,6 MPa olarak belirlenirken en yüksek çekme direnci ise %4 NC ilaveli kompozitlerde %43,5 artışla 12,2 MPa olarak hesaplanmıştır. Bu kompozitler için benzer bir tirent çekmede elastikiyet modülü için de söylenebilir. NC'li kompozitlerin çekmedeki elastikiyet modülleri yine en düşük %0,5 NC kompozitlerde %15,1 düşüşle 495,4 MPa ve en yüksek artış %4 NC'li kompozitlerde ise %111,3 artışla 1233,5 MPa olarak saptanmıştır.

Bu konuyla ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde; Singh vd. (2008) yaptıkları çalışmada kompozitlerde bambu lif oranı arttıkça modülün arttığını gözlemlemişler çekmede elastikiyet modülü %30 lif ilavesinde %67 ve %40 lif ilavesinde ise %175 oranında artmıştır. Bunun nedeni liflerin matriks içerisinde homojen bir şekilde dağılmasından kaynaklandığı ifade edilmiştir. Çekme direncinin ise lif oranı arttıkça azaldığı ve bu durumun lif ve matriks arasında ara-yüz etkileşiminin zayıf olmasından kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Gunning vd. (2013) yaptıkları çalışmada; çekme direncinin lif oranı arttıkça azaldığını görmüşlerdir. Üç farklı lif kullanılmış ve üçünün de çekme direnci üzerinde farklı oranlarda etkisi olduğunu belirlenmiştir. Kullanılan liyosel lifi arttıkça kompozitlerin çekme dirençlerinin artacağı düşünülse de liyosel lifi kullanıldığında direnç değeri %37,37 oranında azalmıştır. %30 oranında kenevir lifi eklenmesiyle %4,72 oranında çekme direncinde bir azalma meydana gelmiştir. Jüt lifi arttıkça çekme direncinde iyileşme görüldüğü saptanmıştır. Krishnaprasad vd. (2009) ise %5, %10, %20, %30 oranlarda bambu lifi (BF) takviyeli kompozitler hazırlamışlardır. Saf PHB'nin çekme direnci 10,99 MPa, çekmede elastikiyet modülünü 1044 MPa olarak belirlenmiştir. %5 oranında BF ilavesiyle çekmede elastikiyet modülü ve çekme direnci değerlerinde düşüş görülmüştür. Lif oranı arttıkça çekme direncinin arttığı görülmüş, maksimum direnç %20 lif ilaveli kompozitlerde elde edilmiştir. Çekmede elastikiyet modülü lif oranı arttıkça doğrusal bir şekilde artış gösterdiği belirlenmiştir. Singh vd. (2007) yaptıkları çalışmada her %10'luk lif artışının çekmede elastikiyet modülünü ~ %28 arttırdığını saptamışlardır. %40 WF'de çekmede elastikiyet modülü saf PHBV'ninkine göre %167 oranında yükselmiştir. Saf PHBV'nin modülünü 1020 MPa bulurlarken, %40 WF/PHB kompozitinin modülünü 2730 MPa olarak saptamışlardır. Modülün artmasının lif ile PHBV arasındaki uyumla ilgili olduğu düşünülmektedir. Çekme direnci saf PHBV'de 21,42 MPa iken %40 WF eklendiğinde 16,75 MPa'a düştüğü belirlenmiştir. Lif oranındaki %10'luk artış çekme direncini %6,3 oranında düşürdüğü saptanmıştır. Çekme direncindeki bu düşüş topaklanmayla açıklanabileceği ifade edilmiştir. Yapılan başka bir çalışmada ise Mecedo vd.

(2010) plastikleştirici katılmış PHB ve hindistan cevizi ile elde edilen kompozitlerin direnç özelliklerini araştırmıştır. Buna göre çekme direnci %1, %5 ve %10 oranında kullanıldığında çekme direnci arttığı, en yüksek çekme direncini %5 lif takviyeli kompozitlerden elde edildiği (13,9 MPa) bulunmuştur. Ayrıca lif oranı %10'un üzerine çıktıkça çekme direnci değerlerinin düştüğü de saptanmıştır. Aynı şekilde çekmede elastikiyet modülü en yüksek %5 lif takviyeli kompozitlerde 656,3 MPa olarak belirlenmiştir.



Şekil 58: PLA biyokompozitlerin çekme direnci ve çekmede elastikiyet modülleri.

Şekil 58'e göre, NFC ve NC ilavesinin saf biyokompozitlerin çekme direncini olumlu yönde etkilediği görülmektedir. Çekmede elastikiyet modülü en yüksek saf PLA'da görülmüş olup lif oranları arttıkça çekmede elastikiyet modülünün de farklı oranlarda değiştiği görülmektedir. Buna rağmen kompozitlerin çekmede elastikiyet modülleri saf PLA'nın değerinden daha düşük olduğu saptanmıştır. NFC ilavesiyle çekme direnci doğrusal bir şekilde artmayıp %2 NFC'li kompozitte dirençte bir miktar düşüş görülmüştür. Fakat saf PLA'ya göre %2 NFC'li kompozitte de direnç değerinin saf PLA'ya göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. NFC'li kompozitler içerisinde en çok artış %4'lükte olup; %20,2 oranında artarak 50 MPa ulaşmıştır. NFC'li kompozitlerin elastikiyet modülleri incelendiğinde lif oranı

arttıkça elastikiyet modüllerinin kendi içlerinde arttığı buna rağmen saf PLA'nın altında kaldığı saptanmıştır. En düşük çekmede elastikiyet modülü %18,3'lük düşüşle 2669,5 MPa iken en yüksek artış %8,7'lik düşüşle 2983,7 MPa olduğu hesaplanmıştır. PLA biyokompozitlerine NC ilavesi ise NFC'den farklı olarak NC ilave oranı artarken hem çekme direnci hemde çekmede elastikiyet modülü artmıştır. En düşük çekme direnci NC'li kompozitlerde %0,5 NC ilaveli kompozitlerde %6,5'lik artışla 44,3 MPa olarak belirlenirken en yüksek çekme direnci ise %4 NC ilaveli kompozitlerde %32,2 artışla 55 MPa olarak hesaplanmıştır. Bu kompozitler için benzer bir tirent de çekmede elastikiyet modülü için söylenebilir. NC'li kompozitlerin çekmedeki elastikiyet modülleri yine en düşük %0,5 NC kompozitlerde %22,94 düşüşle 2518,1 MPa ve en yüksek artış %4 NC'li kompozitlerde ise %1,74 artışla 3324,5 MPa olarak saptanmıştır.

Yapılan çalışmalardan birinde PLA'ya %1, %3 ve %5 oranlarında CNF (selüloz nanofibril) takviyesiyle çekme direnci ve çekmede elastikiyet modülü artmıştır. Saf PLA'nın çekmede elastikiyet modülü 2900 MPa iken %5 CNF/PLA kompozitinde bu değer %24 artarak 3600 MPa'a ulaşmıştır. Benzer şekilde %5 CNF/PLA kompozitinde çekme direnci saf PLA'ya (58.9 MPa) göre %21 artarak 71,2 MPa ulaştığı saptanmıştır (Jonoobi vd., 2010). Herrera vd. (2015) yaptıkları çalışmada plastikleştirici ilaveli PLA kompozitlerine %1 CNF ilave ederek direnç değerlerindeki değişimleri araştırmışlardır. Plastikleştirici (GTA) eklenen PLA'nın çekme direnci değerleri saf PLA'ya göre büyük bir farklılık gösterdiği saptanmıştır. GTA/PLA kompozitlerine eklenen %1CNF ile direnç değerinde bir miktar yükselme gözlemlenmiştir. (Herrera vd., 2015). Yapılan bu çalışmada CNW (selüloz nanowhisker) ve CNW-ICN'nin kompozit malzemenin direnç özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Saf PLA'nın çekme direnci 40 MPa bulunmuş, CNW takviyesiyle bu direnç değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir. En yüksek değer %2,5 CNW/PLA'da 40 MPa olarak bulunurken, en düşük direnç ise %15 CNW/PLA'da 15 MPa olarak bulunmuştur. CNW-ICN/PLA kompozitlerinde çekme direnci değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Maksimum çekme direnci %2,5 CNW-ICN/PLA'da görülmüş olup (51 MPa) en düşük çekme direnci %7,5 CNW-ICN/PLA'da (44.1 MPa) belirlenmiştir (Espino-Pérez vd., 2013). Yapılan diğer bir çalışmada PLA/DMAc, PLA/PLA-MA/CNW ve PLA/PLA-MA/PEG/CNW kompozitlerinin direnç değerlerine araştırılmıştır. PLA/DMAc Kompozitleriyle karşılaştırıldığında çekmede elastikiyet modülü, PLA/PLA-MA/CNW kompozitleri için %34,5 oranında artarak 3900 MPa olarak hesaplanırken, PLA/PLA-MA/PEG/CNW kompozitlerinde ise çekmede elastikiyet modülü %11,5 oranında düşerek 2600 MPa olduğu belirlenmiştir. Çekme dirençlerinde ise maksimum

değer yine PLA/PLA-MA/CNW kompozitlerinde elde edilmiş olup bu değer %90,46 oranında artarak 77,9 MPa olduğu hesaplanmıştır. PLA/PLA-MA/PEG/CNW kompozitlerinin ise çekme direnci %18,33 oranında artarak 48,4 MPa olduğu bulunmuştur (Oksman vd., 2006). Yapılan başka bir çalışmada PLA matriks içine MCC takviyesinin saf PLA'ya göre çekme direncinde bir gelişme sağlamadığı görülmüştür. Ancak young modülü MCC ilavesiyle artış göstererek 3900 MPa'dan 4600 MPa' ya çıkmıştır (Haafiz vd., 2013). PLA içinde MCC düzeyinin artmasıyla birlikte young modülünün de artması, hidrojen bağlarının artması, sertleşme etkisi ve liflerin yüksek kristaliniteleriyle açıklanabileceği ifade edilmiştir. (Cheng vd., 2009). Bu sonuçlara göre düşük çekme direci Van der Wall's kuvvetleri MCC'nin topaklaşmaya meyilinden dolayı olduğu bulunmuştur. Bu nedenle dolgu maddeleri arasındaki etkileşim matriks-MCC arasındaki yüzeyler arası etkileşimden daha fazla olmaktadır. Bu nedenle matriks ve MCC arasındaki bu zayıf yapışma MCC-matriks yüzeyler arasında sayısız boşlukların oluşmasına sebebiyet vermekte ve yük/dayanma kapasitesine sahip olan MCC'ye stres transferi yeterince sağlanamamaktadır ve bu yüzden düşük direnç değerleri elde edildiği vurgulanmıştır (Yew vd., 2005, Haafiz vd., 2013). Benzer sonuçlar daha önce yapılan çalışmalar da da belirlenmiştir (Yew vd., 2005; Qu vd., 2010; Tatommai vd., 2010; Dong vd., 2014; Wang vd., 2014).

Benzer bir çalışmada Abdulkhani vd. (2014) saf PLA'ya %1 CNF ilavesiyle çekme direncinde ve çekmede elastikiyet modülünde önemli bir değişim belirlenmiştir. Maksimum çekme direnci %3 CNF/PLA kompozitlerinde bulunmuş (33,1 MPa) olup %5 CNF/PLA kompozitlerinde çekmede elastikiyet modülünün %81 oranında arttığı belirlenmiştir. Dufresne ve arkadaşlarına göre kompozitlerde, özellikle nanokompozitlerde görülen tüm mekanik performanslar; polimer matriks ve katkı maddeleri arasındaki yapışma ve uyumluluk, katkı maddelerinin gerilme transferi verimi, katkı maddelerinin hacimsel oranları, katkı maddelerinin en-boy oranı, katkı maddelerinin yönlenmesi ve matrisin kristalinitesi olmak üzere bu altı faktöre bağlı olduğu saptanmıştır (Dufresne vd., 2002).

Hazırlanan kompozitlerin çekme dirençleri ve çekmede elastikiyet modülleri sonuçlarının anlamlı olup olmadığına varyans analizi ile bakılmıştır. Analiz sonucunda elde edilen değerlerin istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmüştür. Yapılan Duncan testiyle kompozitlerin çekme direnci ve çekmede elastikiyet modülü değerlerinin benzer olduğu fakat istatistiksel olarak aralarında anlamsız olduğu belirlenmiştir. Kompozitlere ait çekme direnci ve çekmede elastikiyet modülü'nün Tablo 16-17'de Duncan test sonuçları verilmiştir.

Tablo 16: Kompozitlerin çekme dirençlerine ait Duncan testi.

Formülasyonlar	Duncan Test	Formülasyonlar	Duncan Test
Saf PLA	A ¹	%2 NFC	A ¹
%0,5 NC	B	Saf PHB	A
%4 NFC	BC	%0,5 NC	A
%4 NC	C	%0,5 NFC	B
%2 NFC	C	%2 NC	B
%0,5 NFC	D	%4 NC	C
%4 NC	D	%4 NFC	D

¹Aynı harfler istatistiksel olarak ($p < 0,05$) anlamlı olmadığını göstermektedir.

Tablo 17: Kompozitlerin çekmede elastikiyet modüllerine ait Duncan testi.

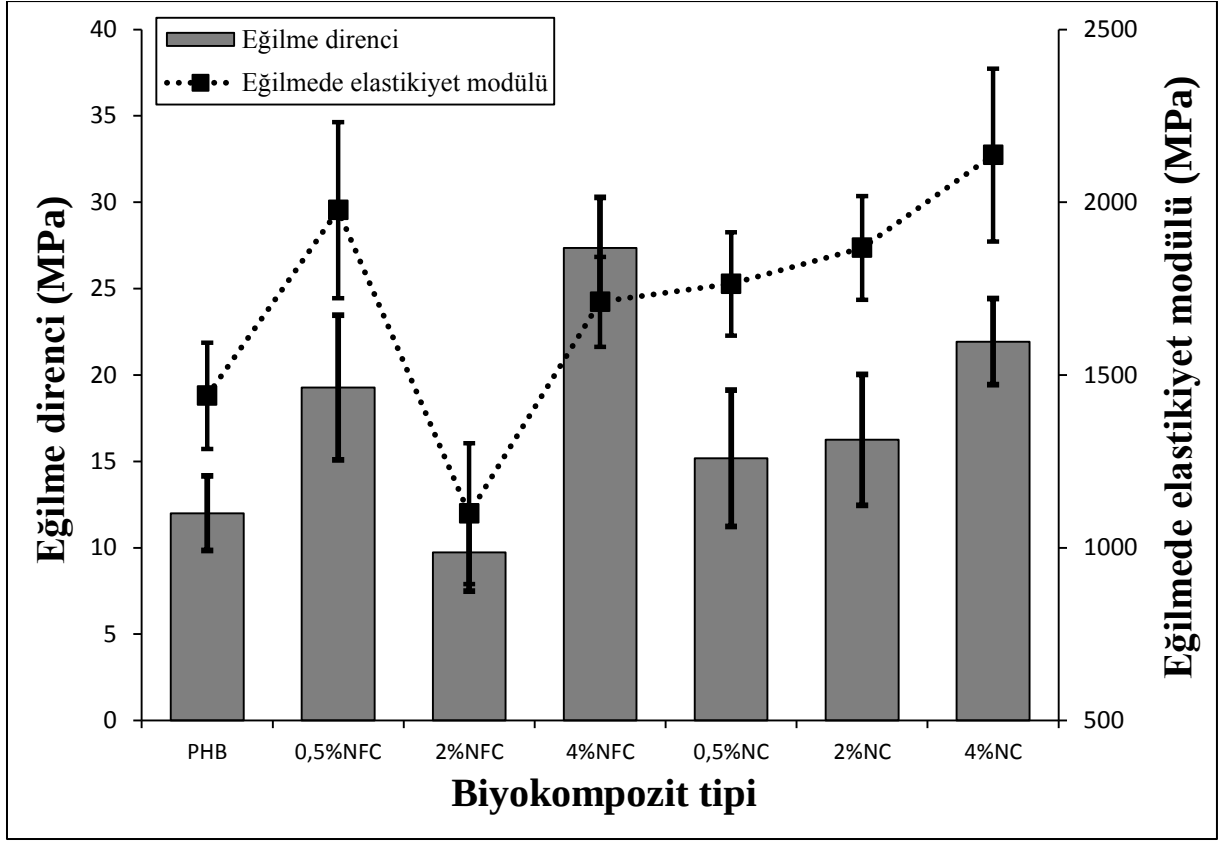
Formülasyonlar	Duncan Test	Formülasyonlar	Duncan Test
Saf PLA	A ²	%0,5 NC	A ²
%4 NFC	B	%2 NFC	A
%0,5 NC	B	Saf PHB	A
%4 NC	B	%0,5 NFC	A
%2 NFC	C	%2 NC	B
%0,5 NFC	D	%4 NFC	B
%4 NC	E	%4 NC	B

²Aynı harfler istatistiksel olarak ($p < 0,05$) anlamlı olmadığını göstermektedir.

4.2.1.2 Eğilme Direnci ve Eğilmede Elastikiyet Modülü

Şekil 59'a göre, NFC ve NC ilavesi saf biyokompozitlerin hem eğilme direncini hem de eğilmede elastikiyet modülünü %2 NFC ilaveli kompozitler dışında olumlu yönde etkilemiştir. NFC ilavesiyle artan eğilme direnci %2 NFC' li kompozitlerde %19,1 oranında bir düşüşe sebep olmuştur. Bu duruma NFC'nin polimer matriks yapı içerisinde yeterli homojenlikte karışamamasının neden olduğu söylenebilir. Buna karşı hem %0,5 hemde %4 NFC ilavesi PHB biyokompozitlerinin eğilme direncini artırmış hatta %4 NFC ilavesiyle biyokompozitlerin eğilme direnci %128,3 oranında aratarak 27,4 MPa ulaşmıştır. Buna benzer durumun NFC'li kompozitlerin elastikiyet modülleri için de geçerli olduğu belirlenmiştir. En düşük çekmede elastikiyet modülü %23,6'lık düşüşle 1099 MPa iken en yüksek artış %18,8'lik artışla 1436,7 MPa olduğu hesaplanmıştır. PHB biyokompozitlerine NC ilavesinde ise NFC'den farklı olarak, NC ilave oranı artarken hem eğilme direnci hem de eğilmede elastikiyet modülü artmıştır. En düşük eğilme direnci NC' li kompozitlerde %0,5 NC ilaveli kompozitlerde %26,6'lık artışla 15,2 MPa olarak belirlenirken en yüksek eğilme direnci ise %4 NC ilaveli kompozitlerde %82,5'luk artışla 21,9 MPa olarak hesaplanmıştır. Bu

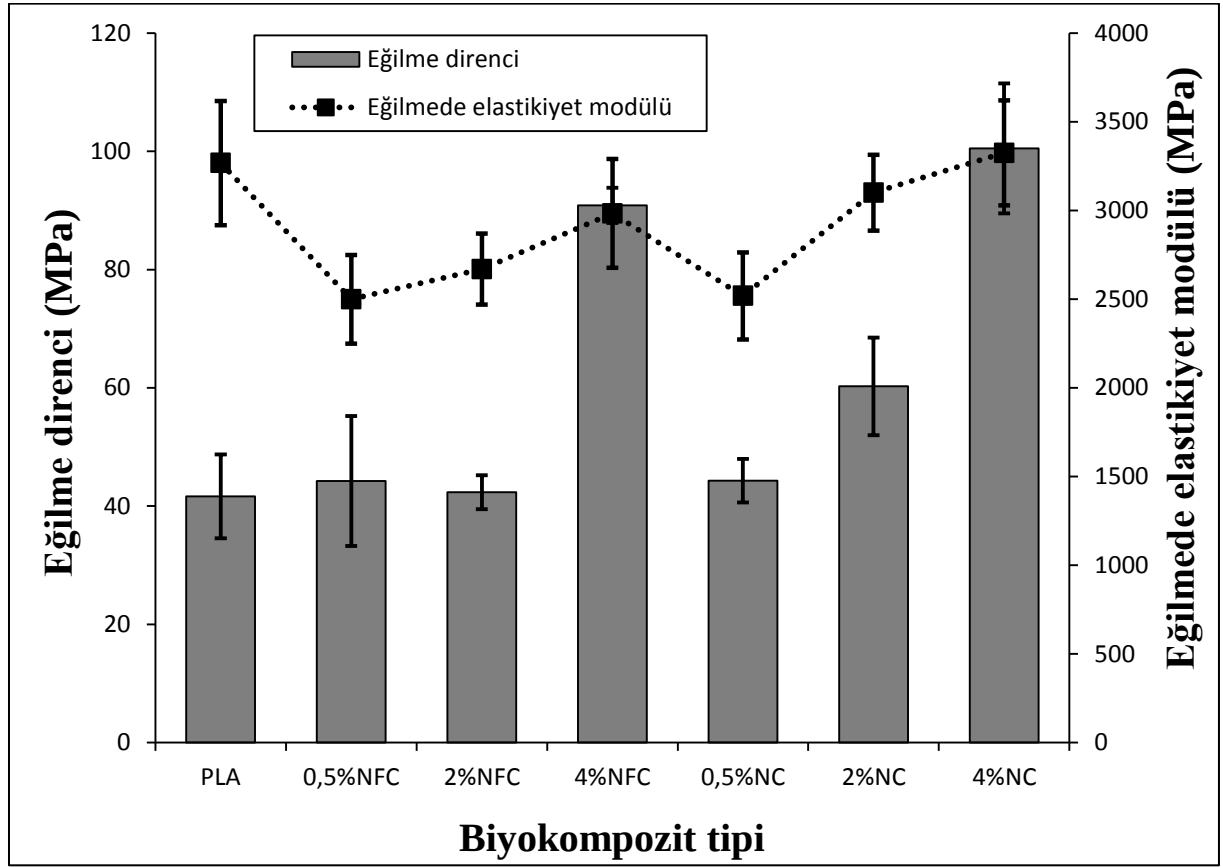
kompozitler için benzer bir tirend de çekmede elastikiyet modülü için söylenebilir. NC'li kompozitlerin çekmedeki elastikiyet modülleri yine en düşük %0,5 NC kompozitlerde % 22,47'lik artışla 1763,6 MPa ve en yüksek artış %4 NC kompozitlerde ise %48,36 artışla 2136,5 MPa olarak saptanmıştır.



Şekil 59: PHB biyokompozitlerin eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülleri.

Yapılan benzer çalışmalara bakıldığında Gunning vd. (2013) Jüt/PHB, kenevir/PHB ve liyosel/PHB kompozitlerinin eğilmede elastikiyet modülünü araştırmıştır. Buna göre lif takviyesinin polimer kompozitlerin sertliklerini büyük oranda arttırdığı görülmüştür. Modülün artması kompozit içerisindeki lif oranının artmasıyla doğru orantılı olduğu saptanmıştır. Singh ve Mohanty (2007) yaptıkları çalışmada lif oranıyla kompozitlerin eğilmede elastikiyet modüllerinin doğru orantılı artış gösterdiğini belirlemişlerdir. Kompozit malzeme içerisinde her %10'luk lif artışı eğilmede elastikiyet modülünü %28 oranında iyileştirmiştir. Saf PHBV'de eğilmede elastikiyet modülü 1280 MPa iken %40WF/PHBV kompozitinde bu değer %168 artarak 3440 MPa olarak bulmuşlardır. Ayrıca kompozit içerisindeki lif oranı arttıkça kompozitlerin sertliğinin de arttığı gözlemlenmiştir. PHBV'ye lif ilavesi eğilme direncini

önemli bir ölçüde etkilemediği de gözlenmiştir. Kompozitlerin eğilme direnci odun unu ilaveli PHBV kompozitlerde 30 MPa olduğu belirlenmiştir.



Şekil 60: PLA biyokompozitlerin eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülleri.

Şekil 60 PLA biyokompozitlerinin NFC/NC ilavesi sonrası çekme direnci ve çekmede elastikiyet modülünü göstermektedir. Şekil 60'a göre, NFC ve NC ilavesinin saf biyokompozitlerin eğilme direncini olumlu yönde etkilediği görülmektedir. Eğilmede elastikiyet modülü en yüksek saf PLA'da görülmüş olup lif oranları arttıkça elastikiyet modülünün de iyileştiği görülmektedir. NFC ilavesiyle eğilme direnci doğrusal bir şekilde artmayıp %2 NFC'li kompozitte dirençte bir miktar düşüş görülmektedir. Fakat saf PLA'ya göre %2 NFC'li kompozitte de direnç değeri yüksektir. NFC'li kompozitler içerisinde en çok artış %4'lükte olup; % 118,5 oranında artarak 90,9 MPa ulaşmıştır. NFC'li kompozitlerin elastikiyet modülleri incelendiğinde lif oranı arttıkça elastikiyet modüllerinin de iyileştiği görülmektedir. Fakat buna karşın tüm formülasyonların eğilmede elastikiyet modülleri saf PLA'nın altında kalmıştır. En düşük eğilmede elastikiyet modülü %23,5'lük düşüşle 2499,3 MPa iken en yüksek artışı %8,6'lık düşüşle 2983,7 MPa olduğu hesaplanmıştır. PLA biyokompozitlerine NC ilavesinde ise, NFC'den farklı olarak, NC ilave oranı arttıkça hem

eğilme direnci hemde eğilmede elastikiyet modülü artmıştır. NC'li kompozitlerde en düşük eğilme direnci %0,5 NC ilaveli kompozitlerde %6,5'lik artışla 44,3 MPa olarak belirlenirken en yüksek çekme direnci ise %4 NC ilaveli kompozitlerde % 141,6'lık artışla 1005 MPa olarak hesaplanmıştır. Bu kompozitler için benzer bir tirent de çekmede elastikiyet modülü için söylenebilir. NC'li kompozitlerin çekmedeki elastikiyet modülleri yine en düşük %0,5 NC kompozitlerde %22,94 düşüşle 2518,1 MPa ve en yüksek artış %4 NC'li kompozitlerde ise %1,32 artışla 3324,5 MPa olarak saptanmıştır. Buna karşın eğilmede elastikiyet modüllerinin saf PLA değerinin altında olduğu saptanmıştır. Dong vd. (2014) yaptıkları çalışmada modifiye edilmiş CF (hindistancevizi lifi) ve modifiye edilmemiş CF kullanılmış ve bu kompozitlerin direnç özellikleri incelenmiştir. Modifiye edilmiş CF kompozitlerinde eğilmede elastikiyet modülü, lif oranı %5'den %20'ye doğru arttıkça kısmen de olsa bir artış göstermiştir. Maksimum eğilmede elastikiyet modülü %5 lif ilaveli kompozitlerde görülmüş olup bu değer 3070 MPa'dır. Fakat %30 lif takviyesinde çekmede elastikiyet modülünde %75,4 oranında azalma görülmüştür. Modifiye edilmemiş CF kompozitlerinde lif oranı %5'den %20'ye doğru arttıkça eğilmede elastikiyet modülü %13,4 oranında artmıştır. En yüksek modül %20 CF'de en düşük modül %30 CF'de bulunmuştur. Lif takviyesiyle birlikte eğilme dirençlerinde azalma meydana geldiği bulunmuştur. En yüksek eğilme direnci modifiye edilmiş olanlarda %20 CF/PLA kompozitlerinde, modifiye edilmemiş olanlarda %30 CF /PLA kompozitlerinde görülmüştür. Genel olarak modifiye edilmiş CF/PLA kompozitlerin eğilme direncinin modifiye edilmeyen CF kompozitlerden yüksek olduğu saptanmıştır. Bunun nedeninin modifiye edilmemiş CF ve PLA arasındaki ara yüzey etkileşiminin zayıflığı olduğu saptanmıştır (Tayomma vd., 2010; Dong vd., 2014).

Hazırlanan PLA kompozitlerin eğilme dirençleri ve eğilmede elastikiyet modülleri sonuçlarının önemli olup olmadığına varyans analizi ile bakılmıştır. Analiz sonucunda elde edilen eğilme direncine ait değerlerin istatistiksel olarak anlamlı olduğu fakat eğilmede elastikiyet modülü değerlerinin istatistiksel öneme sahip olmadığı görülmüştür. Yapılan Duncan testiyle kompozitlerin eğilme direnci değerlerinin benzer olduğu fakat istatistiksel olarak aralarında anlamsız olduğu, eğilmede elastikiyet modülü değerlerinin ise aralarında benzer olduğu belirlenmiştir.

Hazırlanan PHB kompozitlerin eğilme dirençleri ve eğilmede elastikiyet modülleri sonuçlarının anlamlı olup olmadığına varyans analizi ile bakılmıştır. Analiz sonucunda elde edilen değerlerin istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmüştür. Yapılan Duncan testiyle

kompozitlerin eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü değerlerinin benzer olduğu fakat istatistiksel olarak aralarında anlamsız olduğu belirlenmiştir. Kompozitlere ait eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü'nün Tablo 18-19'de Duncan test sonuçları verilmiştir.

Tablo 18: Kompozitlerin eğilme dirençlerine ait Duncan testi.

Formülasyonlar	Duncan Test	Formülasyonlar	Duncan Test
Saf PLA	A ¹	Saf PHB	A ¹
%2 NFC	A	%2 NFC	B
%4 NFC	A	%0,5 NC	C
%0,5 NC	A	%2 NC	C
%4 NC	A	%0,5 NFC	CD
%0,5 NFC	B	%4 NC	D
%2 NC	B	%4 NFC	E

¹Aynı harfler istatistiksel olarak ($p < 0,05$) anlamlı olmadığını göstermektedir.

Tablo 19: Kompozitlerin eğilmede elastikiyet modüllerine ait Duncan testi.

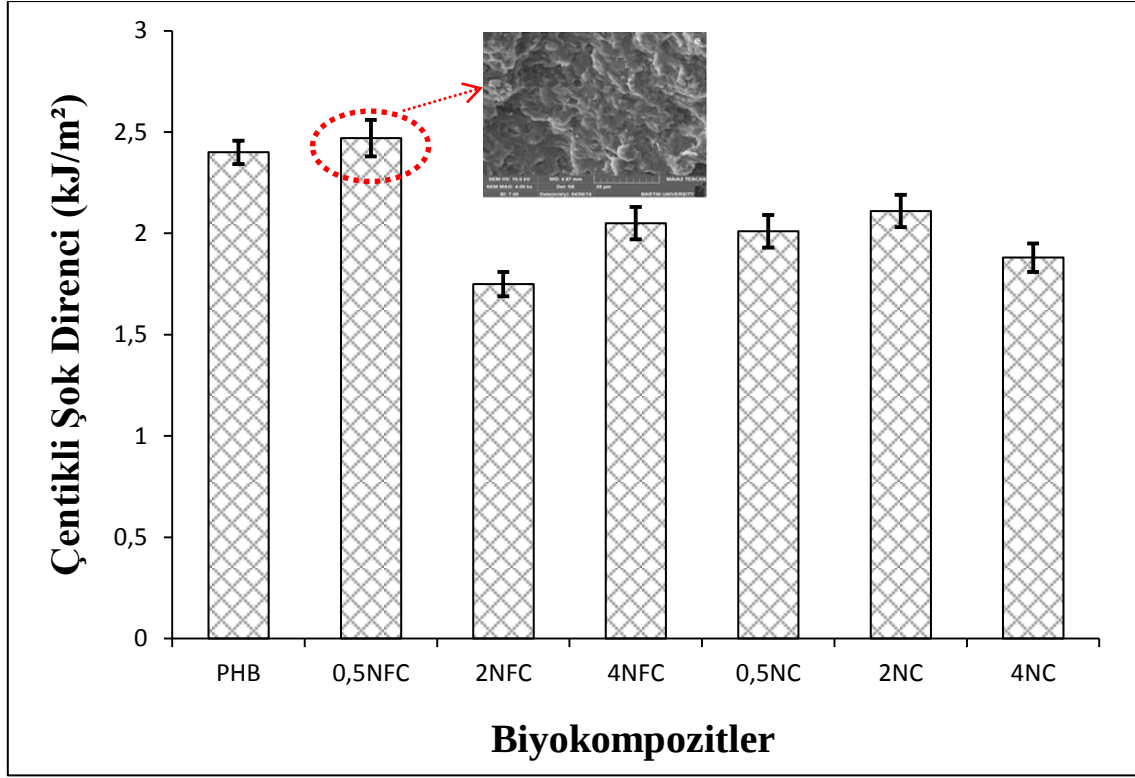
Formülasyonlar	Duncan Test	Formülasyonlar	Duncan Test
%0,5 NFC	A ²	Saf PHB	A ²
%0,5 NC	A	%2 NFC	B
%2 NFC	A	%4 NFC	C
%4 NFC	A	%0,5 NC	C
%2 NC	A	%2 NC	C
Saf PLA	A	%0,5 NFC	C
%4 NC	A	%4 NC	C

²Aynı harfler istatistiksel olarak ($p < 0,05$) anlamlı olmadığını göstermektedir.

4.2.1.3 Çentikli Şok Direnci

Şekil 61'e göre, NC ilavesi saf biyokompozitlerin çentikli şok direncini %0,5 NFC ilaveli kompozitler dışında olumsuz yönde etkilemiştir. NFC ilavesinin ise saf biyokompozitlerin çentikli şok direncini üzerine etkisinin farklı olduğu görülmektedir. %0,5 NFC eklenmiş kompozitlerde çentikli şok direnci değeri saf kompozite göre yüksek iken, %2 ve %4 oranlarında eklenen lifler bu direnç değerini düşürmüştür. %0,5 NFC ilavesiyle artan çentikli şok direnci %2 NFC'li kompozitlerde %27,1 oranında bir düşüşe sebep olmuştur. %4 NFC ilavesinde ise çentikli şok direncinin arttığı fakat buna rağmen saf PHB'nin değerlerinin altında kaldığı saptanmıştır. PHB biyokompozitlerinde NC ilavesinde ise çentikli şok direnci değerleri saf kompozitin direnç değerinin altında kalmıştır. NC'li kompozitlerde en düşük çentikli şok direnci %4 NC ilaveli kompozitlerde görülmüş olup %21,7'lik düşüşle 1,88 MPa

olarak belirlenirken en yüksek eğilme direnci ise %2 NC ilaveli kompozitlerde %12,1'lik düşüşle 2,11 kJ/m² olarak hesaplanmıştır. Şok direnci yüksek olan malzemeler daha esnek olup enerji absorplama kapasitesi yüksektir dolayısıyla enerjiyi daha çok absorplarlar. Gevrek malzemelerin ise enerji absorplama kapasitesi düşük olup şok direnci de düşüktür.

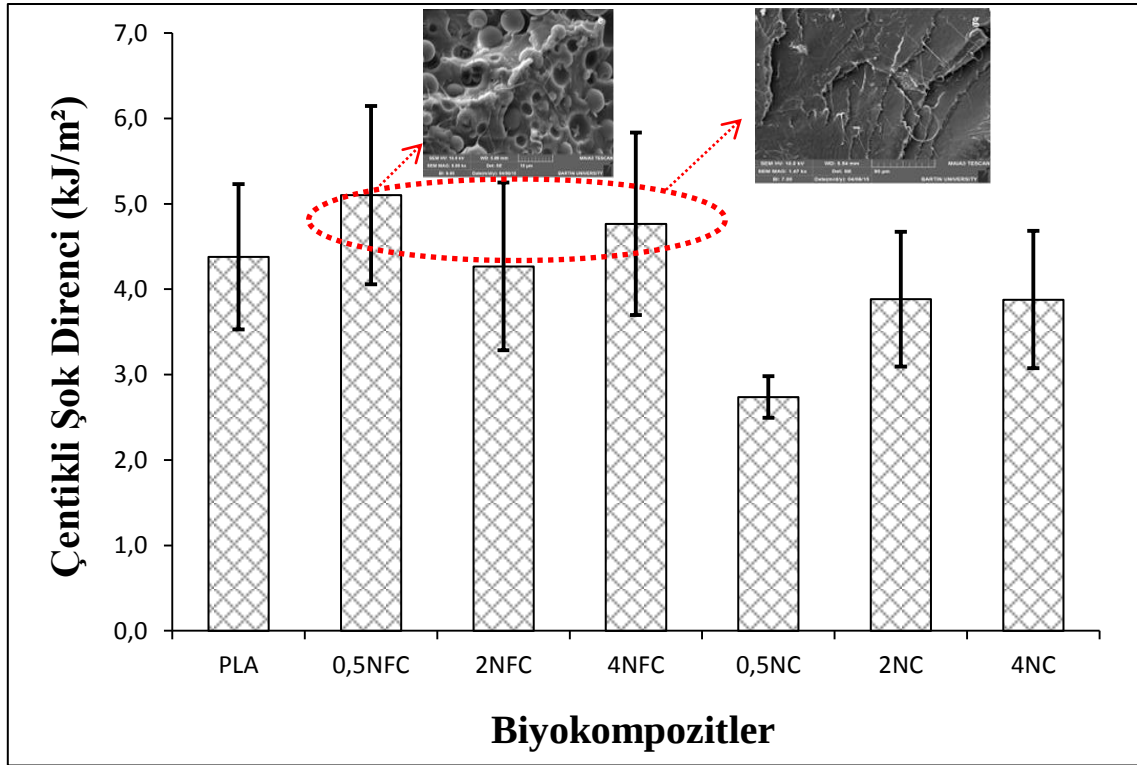


Şekil 61: PHB biyokompozitlerin çentikli şok direnci değerleri.

Bu konuyla ilgili çalışmalara bakıldığında; Singh vd. (2008) PHBV çentikli şok direnci 34,3 J/m² olarak bulunmuş ve lif takviyesiyle önemli bir ölçüde olmasa da direnç değerlerinin azaldığı saptanmıştır. Fakat %30 ve %40 oranında eklenen lifler direnç değerini yükseltmişlerdir. Bunun nedeni olarak kristalin yapıdaki polimerlerin kırılğan yapıda olması ve kristallik derecesinin artmasıyla olduğu saptanmıştır. Gunning vd. (2013) %10, %20 ve %30 oranlarında jüt, kenevir ve liyosel lifi kullanarak PHB kompozitleri hazırlamıştır. Çentikli şok direnci değerlerinin büyük ölçüde eğilme direnci değerleriyle ters orantılı olduğunu belirlemişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre lif takviyesi çentikli şok direncini azaltmıştır. Bunun nedeni olarak ise ekstrüzyon sırasında liflerin tahrip olmuş olabileceği ya da liflerin çekirdeklendirici gibi davranarak polimerin kristalinitesini yükseltmesinden kaynaklanabileceği tahmin edilmiştir. En iyi çentikli şok direnci %30 jüt takviyeli olanlarda, en düşük çentikli şok direnci ise liyosel takviyeli kompozitlerin verdiği bulunmuştur. Yapılan

başka bir çalışmada, bambu liflerinin (BF) takviyesiyle çentikli şok direncinin iyileştiği sonucuna varılmıştır. Saf PHB' nin çentikli şok direnci 595 kg/m^2 iken %5 oranında BF ilaveli kompozitin çentikli şok direnci 953 kg/m^2 olarak bulunmuştur. %10 lif takviyesiyle bu direnç maksimumuma ulaşmış, bundan sonra lif oranı arttıkça direnç değerlerinde düşüş meydana geldiği saptanmıştır. Yüksek lif oranlarında lifler polimer matriks içinde toplanmakta ve polimer matriks ile lif arasındaki bağlanma zayıflamakta böylece direnç değerleri düşmektedir. Yüksek ilave oranlarında, polimer matriks içerisinde lif gruplaşması görülmekte olup bu durumda matriks ve polimer arasında gerek stres aktarımını gerekse zayıf yapışmaya sebep olabilmektedir. Bu nedenle stres yayılması homojen olmamasıyla hem çekme dirençleri hem de şok direnç değerlerinin önemli oranda düşmesine sebep olduğu kanısına varılmıştır (Krishnaprasad vd., 2009). Singh vd. (2007) PHBV'nin çentikli şok direnci matriks içinde elyaf oranı arttıkça azaldığı saptanmıştır. Saf PHBV'de çentikli şok direnci 34 J/m iken, %30 WF' de 30 J/m , %40 WF' de $24,4 \text{ J/m}$ bulunmuştur.

Şekil 62 PLA biyokompozitlerinin şok direnci değerlerini göstermektedir. Genel anlamda PLA kompozitleri NFC ilavesiyle çentikli şok direnci olumlu olarak etkilenmiştir. Elde edilen verilere göre; %0,5 ve %4 oranlarında NFC ilavesiyle çentikli şok direnci artış gösterirken, %2 NFC' de bu değer saf kompozitte elde edilen değerın altında kalmıştır. NFC ilavesiyle artan çentikli şok direnci %2 NFC' li kompozitlerde %2,2 oranında bir düşüşe sebep olmuştur. Bu duruma NFC'nin polimer matriks yapı içerisinde yeterli homojenlikte karışamamasının neden olduğu söylenebilir. Buna karşı hem %0,5 hemde %4 NFC ilavesi PHB biyokompozitlerinin mekanik özelliklerini artırmıştır. %0,5 NFC ilavesiyle biyokompozitler %15,9 oranında aratarak $5,1 \text{ kJ/m}^2$ 'ye ulaşmıştır. Bu artışın SEM resimlerinde de görüldüğü gibi liflerin homojen yayılımı ve polimer matriksi bir ağ şeklinde sarmasından meydana geldiği saptanmıştır. PLA biyokompozitlerinde NC ilavesinde ise çentikli şok direnci değerleri saf kompozitin direnç değerinin altında kalmıştır. Fakat kendi içinde bir artış göstermiş, %2 ve %4 NC değerleri aynı çıkmıştır. NC'li kompozitlerde en düşük çentikli şok direnci %0,5 NC ilaveli kompozitlerde görülmüş olup %38,6' lik düşüşle $2,7 \text{ kJ/m}^2$ olarak belirlenirken en yüksek eğilme direnci ise %2 ve %4NC ilaveli kompozitlerde %11,4' lik düşüşle $3,9 \text{ kJ/m}^2$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 62: PLA biyokompozitlerin çentikli şok direnci değerleri.

Yine benzer bir çalışma Wang vd. (2014) yapılmış olup, bu çalışmada PLA/BF (bambu unu) kompozitini referans değeri olarak alınmış ve PLA/g-GMA/BF kompozitlerinin direnç değerlerine bakılmıştır. Kompozit içerisinde g-GPA oran arttıkça çentikli şok direnci yükselmiş, fakat bir orandan sonra değerlerde düşüş gözlenmiştir. %10 ve %15 g-GPA takviyesiyle maksimum direnç değerlerine ulaşılmış bu değerler sırasıyla 14,5 kJ/m² ve 14,4 kJ/m² olarak saptanmıştır. PLA/BF kompozitine g-GPA ilavesinin kompozitlerin fiziksel ve mekanik özelliklerini iyileştirdiği, hatta %15 g-GPA ilavesiyle bu değerlerin maksimuma ulaştığı görülmüştür. Çıkarılan bu sonuç SEM analizinde de doğrulanmış, BF'nin yüzey özelliği bakımından çok kompleks olduğu görülmüştür. BF selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşmakta olup lignin büyük oranda polar hidroksil ve fenolik hidroksil gruplar içermektedir. BF ve PLA arayüz yapışmasının g-GPA olmadan iyi olmadığı görülmüştür. Bu nedenle gerilme arayüz boyunca düzgün bir şekilde iletilemediği sonucuna varılmıştır. Sonuç olarak uyumlaştırıcı malzeme kullanmadan hazırlanan kompozitlerde mekanik direnç değerleri düşük çıkmaktadır (Li vd., 2009; Gong vd., 2010). PLA-g-GMA'daki epoksi grupları lif yüzeyindeki hidroksil gruplarıyla tepkimeye sokulmuş, PLA-g-GMA uyumlaştırıcı olarak PLA ile BF fazları arayüzleri arasında kimyasal bir bağ oluşturmuştur.

Hazırlanan PHB kompozitlerin çentikli şok direnci sonuçlarının önemli olup olmadığına varyans analizi ile bakılmıştır. Analiz sonucunda elde edilen çentikli şok direncine ait değerlerin istatistiksel olarak anlamlı olmadığı görülmüştür. Yapılan Duncan testiyle kompozitlerin çentikli şok direnci değerlerinin benzer olduğu ve istatistiksel olarak aralarında anlamlı olduğu belirlenmiştir. Tablo 19’da kompozitlerinin çentikli şok direncine ait Duncan test sonuçları verilmiştir. Hazırlanan PLA kompozitlerin çentikli şok direnci sonuçlarının önemli olup olmadığına varyans analizi ile bakılmıştır. Analiz sonucunda elde edilen çentikli şok direncine ait değerlerin istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmüştür. Yapılan Duncan testiyle kompozitlerin çentikli şok direnci değerlerinin benzer olduğu fakat istatistiksel olarak aralarında anlamsız olduğu belirlenmiştir. Tablo 20’de kompozitlerinin çentikli şok direncine ait Duncan test sonuçları verilmiştir.

Tablo 20: Kompozitlerin çentikli şok direncine ait Duncan testi.

Formülasyonlar	Duncan Test	Formülasyonlar	Duncan Test
%0,5 NC	A¹	%4 NFC	A¹
%2 NC	AB	%4 NC	A
%4 NC	AB	Saf PLA	A
%2 NFC	BC	%2 NFC	A
Saf PHB	BC	%0,5 NC	A
%4 NFC	BC	%0,5 NFC	A
%0,5 NFC	C	%2 NC	A

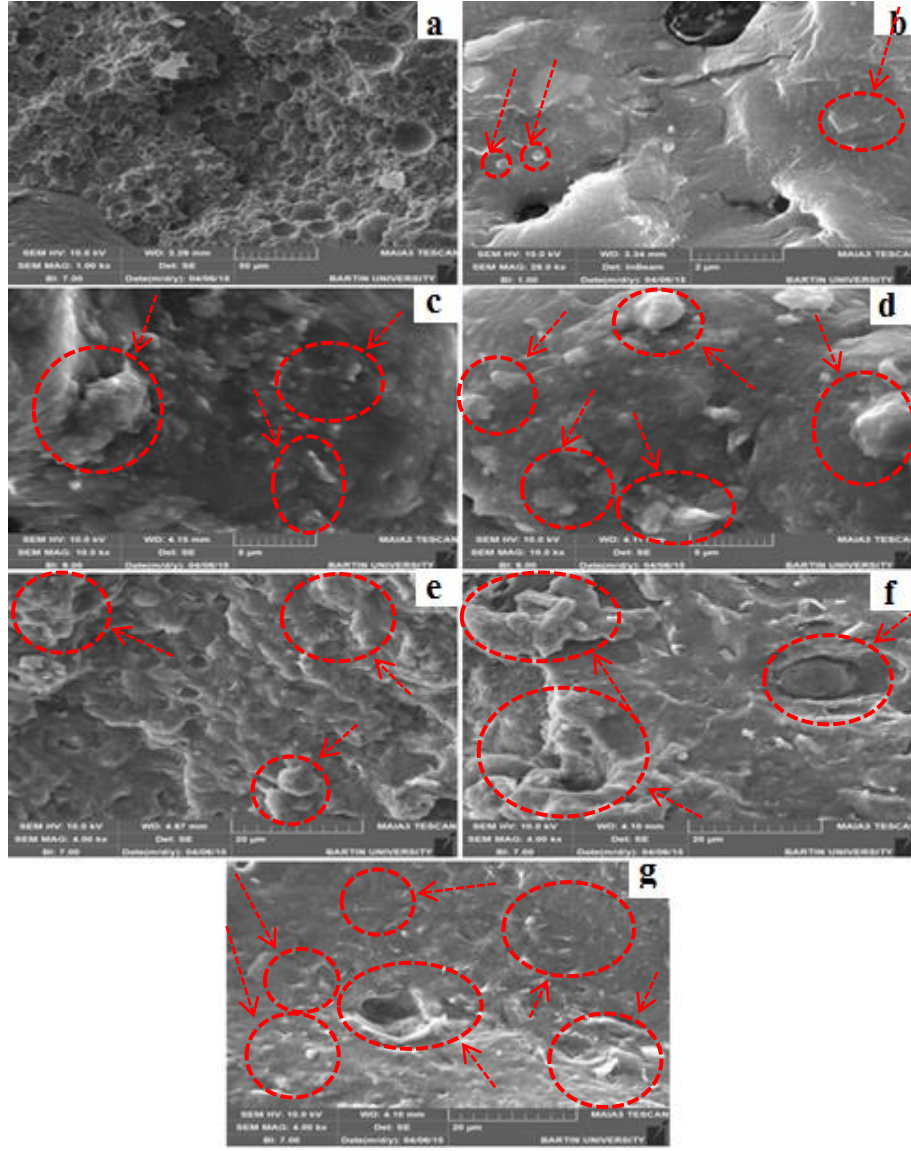
¹Aynı harfler istatistiksel olarak ($p < 0,05$) anlamlı olmadığını göstermektedir.

4.3.1 Morfolojik Özellikler

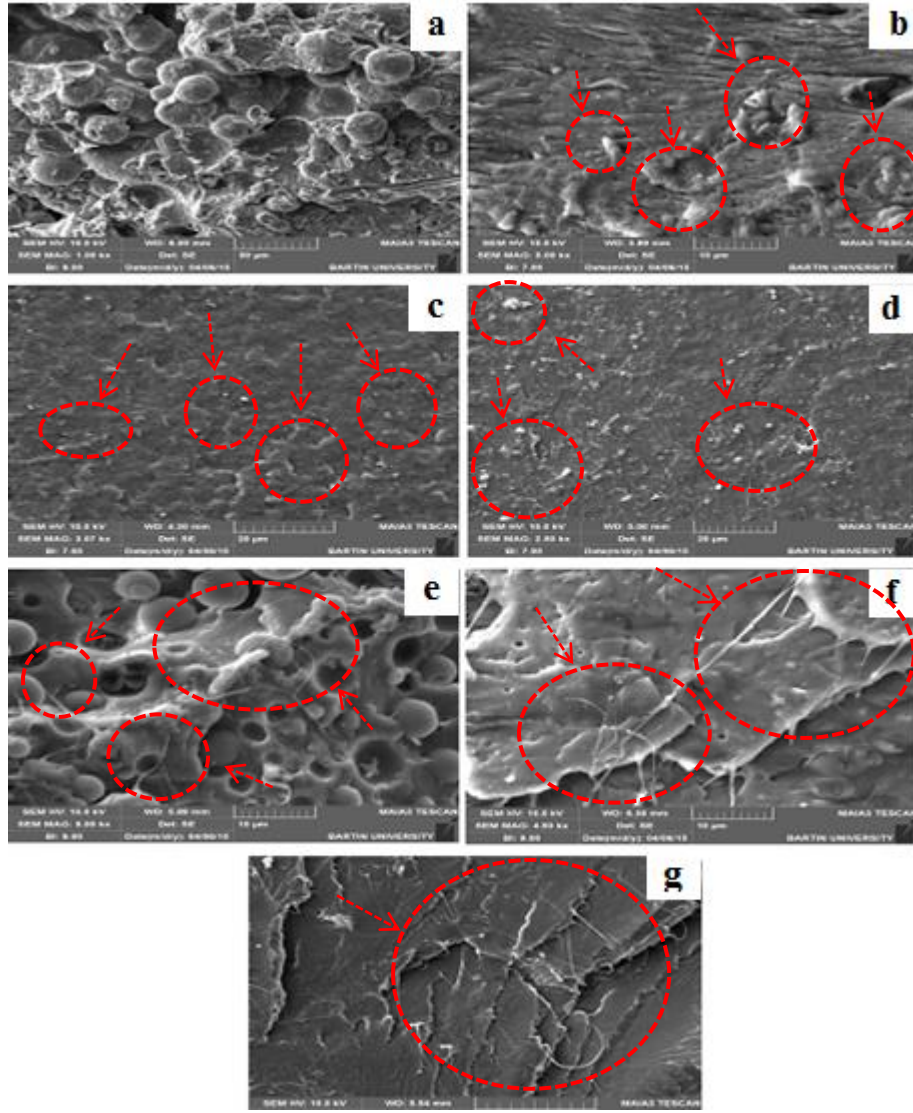
PLA ve PHB biyopolimerleri ve bio-esaslı dolgu maddeleriyle hazırlanan biyokompozitlerin partikül, lif ve matriks etkileşimleri SEM ile incelenmiştir.

4.3.1.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Şekil 63-64 saf PHB/PLA ve PHB/PLA biyokompozitlerinin morfolojik yapılarını ve dolgu maddesi ve polimer matriks etkileşimleri göstermektedir.



Şekil 63: NC ve NFC dolgulu PHB biyokompozitleri: (a): Saf polimer, (b): % 0,5 NC, (c): % 2 NC, (d): % 4 NC, (e): % 0,5 NFC, (f) % 2 NFC ve (g): % 4 NFC.



Şekil 64: NC ve NFC dolgulu PLA biyokompozitleri: (a): Saf polimer, (b): % 0,5 NC, (c): % 2 NC, (d): % 4 NC, (e): % 0,5 NFC, (f) % 2 NFC ve (g): % 4 NFC.

Çift vidalı ekstruder ile yapılan karışım sonrasında PLA ve PHB biyokompozitleri hazırlanmıştır. Yapılan morfolojik incelemelere göre gerek NC gerekse NFC'nin PLA matriks içerisinde PHB matrikse göre daha homojen bir dağılım gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca hem NC hem de NFC, PLA matriks içerisinde daha kolay dağıldığı ve daha az gruplaşma gösterdikleri saptanmıştır. PLA matriks içerisinde NFC ve NC daha bireysel bir şekilde oldukları da SEM resimlerinde gözlenmiştir. Mekanik özelliklerle morfolojik incelemeler karşılaştırıldığında PLA'nın mekanik özelliklerindeki artış oranları PHB'den daha yüksek olması da morfolojik bulgularımızı desteklediği bulunmuştur. Özellikle PLA kompozitlerde NFC ilaveli kompozitlerde maksimum iyileşmenin saptanması da PLA'daki NFC dağılımlarının daha iyi olduğunu gösteren bir kanıt olduğu söylenebilir.

Bu konuyla benzerlik gösteren çalışmalar incelenmiştir. Macedo vd. (2010) yaptıkları çalışmada hindistan cevizi (HC) tozu ile PHB kompozitlerinin uyumu ve morfolojik özelliklerini değerlendirmiştir. Yapılan SEM incelemelerinde HC tozlarının kaba yapısı nedeniyle enine kesitlerde kaba bir yapı oluşturduklarını belirlenmiştir. Ayrıca bu kaba yapısından dolayı polimer-lif etkileşimlerinin tam sağlanamadığı ve lifler arasındaki etkileşimlerin fazla olması nedeniyle heterojen bir dağılımın söz konusu olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca kırılan yüzeylede HC partiküllerinin pullar halinde beyaz kalıntılar şeklinde görüldüğü de ifade edilmiştir. Yapılan başka bir benzer çalışmada ise PHBV ile odunu kompozitleri hazırlanmış ve morfolojik yapıları incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda enine kesitte kırılma yüzeyinde odun unlarının olabildiğine homojen bir dağılım gösterdiği saptanmıştir. Buna paralel olarakta şok direncinde ani düşüşler olmadığı saptanmıştir. Buna karşı kompozitlerin bazı kısımlarında ise büyük odun unları ve bazı kesimlerde karışmayan bölgelerin olduğu ve bu bölgelerde dağılımın heterojen olduğu da belirlenmiştir (Singh ve Mohanty, 2007). Singh vd. (2008) doğal liflerle yaptığı başka bir çalışmada da benzer sonuçlar elde ettiğini belirtmiştir.

PLA ve selüloz nanoliflerle yapılan bir çalışmada kompozitlerin morfolojik yapıları incelenmiştir. Yapılan SEM incelemeleri selüloz liflerinin büyük ölçüde topaklandığı alanların olduğu ve homojen bir karışımın sağlanmadığı ifade edilmiştir. Bu nedenle kompozitlerin yüzeylerinin kontrol örneklerine göre daha kaba bir yapıda olduğu belirlenmiştir. Sonuçlara göre bu durumun düşük ilave oranlarında azaldığı ve selüloz lif dağılımlarının çok daha homojen olduğu belirlenmiştir (Jonoobi vd., 2010). Yapılan başka bir çalışmada Oksman vd. (2006) PLA ve selüloz nanowiskers nanokompozitlerinin morfolojik yapılarını incelemişler ve selüloz parçacıklarının yoğun bir gruplaşma gösterdiği ve homojen karışımı zorlaştırdıkları kanısına varmışlardır. Benzer başka bir çalışmada Kowalczyk vd. (2011) PLA/selüloz nanolif nanokompozitlerinde liflerin dağılımlarının düşük oranlarda iyi olduğunu fakat PLA'nın yapısından dolayı oluşan boşlukların mekanik özelliklerini etkilediği ifade etmişlerdir. Ayrıca bu boşlukların lif dispersiyonunun iyi olduğu bölgelerde hava boşluklarının daha az ve küçük olduğu gözlenmiştir. Benzer sonuçları Najafi vd. (2012) yaptıkları PLA/nanokil nanokompozitlerinde de belirlemiştir.

4.4.1 Termal Özellikler

Elde edilen biyokompozitlerin mekanik ve morfolojik analizleri yanında diğer önemli bir özellikte termal özellikleridir. Bu nedenle elde edilen kompozitlerin termogravimetrik analiz ile %10 ($T_{10\%}$) ve %50 ($T_{50\%}$) kütle kaybı verdiği sıcaklıklar, maksimum hızda kütle kaybı verdiği sıcaklık (DTG_{max}), derivatif termal analizle erime ($T_{m_{peak}}$) ve degradasyon (bozunma) ($T_{d_{peak}}$) tepe noktaları ve derivatif tarama kalorimetresi ile kristalleşme sıcaklıkları (T_c), erime noktaları (T_m), erime ve kristalizasyon entalpi değerleri (ΔH_c ve ΔH_m) ve kristalinite yüzdeleri (X_c) araştırılmıştır.

4.4.1.1 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Tablo 21 biyokompozitlerin TGA ve DTA analizleri ile belirlenen bazı önemli özelliklerine ait ortalama sonuçları göstermektedir.

Tablo 21: PLA ve PHB biyokompozitlerin TGA ve DTA analiz verilerine ait özet sonuçlar.

Formülasyonlar	TGA (°C)			DTG (°C)	DTA (°C)	
	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{85\%}$ (°C)	DTG_{max} (°C)	T_m (°C)	T_d (°C)
Saf PLA	322,06	355,61	444,88	357,53	145,97	359,40
%0,5NFC	337,32	358,89	435,09	364,6	145,59	360,99
%2 NFC	334,65	357,35	441,74	363,19	151,82	356,35
% 4NFC	340,97	356,96	444,09	361,55	152,22	360,01
%0,5 NC	337,83	350,20	440,09	357,57	150,03	352,25
%2 NC	328,15	353,73	441,43	358,38	148,86	358,97
%4 NC	322,84	356,31	443,43	357,1	148,86	354,92
Saf PHB	271,70	288,55	303,93	292,25	161,45	290,29
%0,5NFC	292,37	200,07	302,72	292,9	160,53	291,88
%2 NFC	275,52	291,52	301,02	293,15	155,53	290,01
%4 NFC	267,22	284,79	300,47	288,21	156,66	286,21
%0,5 NC	275,43	290,15	306,9	291,8	153,34	289,66
% 2NC	278,80	292,37	310,6	294,13	158,94	291,20
%4 NC	275,34	289,37	310,98	293,33	159,03	290,51

Tablo 21'ye göre PLA ve PHB kompozitlerinde ilave edilen nanofibril selüloz ve nanokil'in genellikle $T_{10\%}$ ve $T_{50\%}$ sıcaklıklarını iyileştirdiğini göstermiştir. $T_{85\%}$ sıcaklıklarına bakıldığında saf PLA sıcaklıkları altında kaldığı görülmüştür. Fakat PHB kompozitlerinde %4

NFC ve NC'li kompozitlerin PHB'nin üzerinde olduğu saptanmıştır. DTGmax değerleri incelendiğinde ise hem PHB hem de PLA için saf polimerin kompozitlerkinden yüksek olduğu belirlenmiştir. DTA değerlerine bakıldığında kompozitlerin erime (T_m) ve bozunma sıcaklıkları (T_d) PLA için genelde saf PLA'dan daha yüksek iken PHB kompozitlerinkinde daha düşük olduğu gözlenmiştir. Bozunma sıcaklıklarında ise %0,5 NFC ve %4 NFC, saf PLA'nın değerlerinden daha yüksek iken PHB kompozitlerinde %0,5, %2 ve %4 NFC, saf PHB'den daha yüksek çıkmıştır. PHB kompozitleri için genelde bir birilerine yakın değerler belirlenirken, PLA kompozitlerin değerlerinin birbirlerine göre daha farklı değerler aldığı belirlenmiştir.

Yapılan bir çalışmada %0, %30 ve %40 oranlarında bambu lifi ve aynı oranlarda WF kullanılmıştır. Hem BF hem de PHBV 250 °C civarında bozulmaya başlamakta 400 °C civarlarında her ikisi de tamamen degrade olmaktadır. Ayrıca bu kompozitlerde degrade olan son bileşenin lifler olduğu görülmüştür. Kompozitlerin bozulma sıcaklıkları saf PHBV'ye göre biraz daha yüksek bulunmuştur. Bu kompozitlerde maksimum degradasyon sıcaklık piki artmış ve böylece saf PHBV'ye göre termal kararlılıkları biraz daha arttırdığı belirlenmiştir. Bu nedenle BF (selülozik liflerin) ilavesi PHBV'de herhangi bir bozulma etkisi oluşturmadığı da saptanmıştır. (Singh vd. 2008). Krishnaprasad vd. (2009) BF lifini eklenen PHB'ye eklemiş ve degradasyon davranışlarını iyileştirdiğini gözlemlemişlerdir. Bu kompozitlerin termal stabiliteyi saf PHB'ye göre yüksek olduğu görülmüştür. 300 °C'de PHB'de kütle kaybı %85,26 iken BF'de aynı sıcaklıkta kütle kaybının %12,09 olduğu görülmüştür. Singh vd., (2007) PHB/WF kompozitleri üzerindeki çalışmada WF'nin asıl degradasyon eğrisi 250 °C'de başlayıp, kütlece % kaybı 390 °C olup 500 °C'de tamamen degrade olmaktadır. sıcaklığın artmasıyla doğru orantılı bir şekilde kütle kaybetmiştir.' nin ilk degradasyon sıcaklığı 250 °C olup 310 °C'da maksimum degradasyon sıcaklığına ulaşır. PHBV/WF kompozitleri benzer değerler vermiş olup lif oranının termal özellikler üzerine önemli bir katkısı olmadığı anlaşılmış olup PHBV/WF kompozitlerinin 390 °C'da degrade olduğu saptanmıştır. Saf PHBV'ye göre daha kararsız bir yapı gösteren PHBV/WF kompozitlerinin TGA eğrileri daha düşük sıcaklıklara doğru kaymıştır. Bunun nedeni WF içerisindeki başka bileşenler ya da selülozda bulunan hidroksil gruplarının bozulma üzerindeki etkisi olabileceği düşünülmektedir. Yapılan başka bir çalışmada, Macedo vd. (2010) saf PHB için degradasyon ısılarını 244-330 arasında bulmuş ve DTG eğrisinde toplam kütle kaybını %99,8 olarak belirlemiştir. Hindistan cevizi ununda ise 54 °C, 316 °C ve 463 °C olmak üzere 3 ana pik değeri görülmüştür. Hindistan cevizi unu takviyeli PHB kompozitlerinde termal özellikleri

üzerinde önemli değişikliklere neden olmuştur. Her ne kadar termal bozulma düşük sıcaklıklarda görülse de kütle kaybı daha yavaş olup daha geniş bir sıcaklık aralığında meydana gelmiştir. Bu olay polimer ve lif arasında kimyasal uyumsuzluk olmasına rağmen polimer matris ve lif arasında bir dereceye kadar etkileşim meydana geldiğini kanıtlamaktadır. Haafiz vd. (2013) PLA ve PLA/MCC (%1, %3 ve %5) kompozitlerin TGA analizini yapmışlardır. PLA/MCC kompozitlerin termal kararlılıklarının saf PLA'ya göre iyileşme gösterdiği görülmüş ve PLA/MCC kompozitlerinin saf PLA'ya göre termal kararlılıklarının daha iyi olduğu sonucuna varmışlardır. Dong vd (2014) modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş CF (hindistancevizi lifi) kullanmışlardır. TGA grafiğinde 3 pik görülmekte olup bu piklerden ilki 25-150 °C arasındadır. Buradaki ağırlık kaybının suyun buharlaşmasıyla olduğu söylenebilir. İkinci pik 190-290 °C arasında olup hemiselülozun bozulması neden olmuştur. Son pik ise 290-360 °C arasındadır. Bundan başka 280-500 °C arasında ise lignin bozulmaktadır. Saf PLA'nın bozunma sıcaklığı CF ilaveli kompozitlere göre daha yüksektir. Sonuç olarak CF oranı arttıkça CF liflerinin düşük bozunma sıcaklığından dolayı kompozitlerin termal kararlılıklarında düşüş meydana geldiği belirlenmiştir. Yapılan başka bir çalışmada, Kowalczyk vd. (2011) saf PLA/CNF ve CSF takviyeli kompozitlerin yaklaşık 300 °C'de bozulmaya başladığı belirlemiştir. Azot atmosferinde saf PLA için ağırlık kaybının başlangıcı ve tepe sıcaklıkları sırasıyla 348 ve 386 °C olup her iki lif türü için de bu sıcaklık değerleri yaklaşık 20 °C kadar daha düşüktür. %2 oranında kullanılarak elde edilen kompozitlerde de aynı olup, PLA/%20SF kompozitinde ağırlık kaybının başlangıcı ve tepe sıcaklıkları saf PLA'dan 10 °C daha yüksektir. Fakat %2 oranında kullanılmış her iki lif de kompozit malzemede kütle kaybını etkilememiştir. Wang vd. (2014) çalışmasında BF (bambu unu)'nin ilk ayrışma sıcaklığının düşük olduğu ve bu ayrışma sıcaklığının geniş bir alana yayıldığı gözlenmiştir. PLA-g-GMA ilaveli PLA/BF kompozitlerin termal kararlılığını arttırdığı saptanmıştır. Yapılan başka bir çalışmada, B-CNF ve S-CNF kullanarak yaptıkları çalışmada tüm malzemelerin 200 °C altındaki bölgede termal olarak kararlı oldukları sonucuna varmışlardır. Bu bölge içinde hem PLA kompozitleri hem de CNF'ler kütlelelerininin %91'den fazlasını muhafaza edebilmişlerdir. 150 °C altında kütlelelerinde bir miktar kayıp meydana gelmiş fakat bunun malzemelerin içeriklerindeki nemden kaynaklandığı sonucu çıkarılmıştır. Ayrıca bu çalışmada B-CNF (bütanol selüloz nanowhisker)'nin S-CNF (süfaktif selüloz nanowhisker)'ye göre daha düşük sıcaklıkta degrade olduğu görülmüştür. Malzemeye süfaktan eklenmesinin az da olsa termal kararlılığı arttırdığı saptanmıştır (Petersson vd., 2007).

4.4.1.2 Diferensiyal Tarama Spektroskopu (DSC)

Tablo 22, hazırlanan PHB ve PLA biyokompozitlerinin T_m, T_c, X_c ve erime ve soğuma entalpi değerlerini göstermektedir.

Tablo 22: PHB ve PLA biyokompozitlerinin DSC analiziyle ilgili özet verileri.

Formülasyonlar	Soğutma		Isıtma		X _c (%)
	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	
Saf PHB	107,9	48,8	168,1	61,7	42,3
%0,5NFC	109,1	34,4	168,8	43,7	29,9
%2 NFC	105,9	30,3	165,1	37,2	25,5
%4 NFC	107,7	48,6	166,5	55,1	37,7
%0,5 NC	102,7	38,0	168,8	49,2	33,7
%2 NC	109,2	40,3	166,0	59,2	40,5
%4 NC	109,8	45,8	165,7	63,1	42,2
Saf PLA	110,0	13,5	165,0	56,3	60,5
%0,5NFC	111,7	11,3	158,9	52,5	56,4
%2 NFC	111,4	12,6	161,3	46,6	50,1
%4 NFC	110,0	12,8	164,8	48,4	52,0
%0,5 NC	107,5	13,8	165,3	40,2	43,2
%2 NC	106,3	18,4	166,7	41,1	44,1
%4 NC	108,8	20,8	155,5	38,3	41,1

Tablo 22'ye göre, elde edilen PLA ve PHB kompozitlerinin T_c ve T_m noktaları genellikle kontrol örneklerine benzer iken PHB kompozitlerde en düşük T_c değeri %2 NFC içeren kompozitlerde 105,9 °C iken en yüksek değer ise 109,8 °C ile %4 NC içeren kompozitlerde belirlenmiştir. PLA kompozitlerine bakıldığında ise en düşük ve en yüksek T_c değerleri, %0,5 NC içeren kompozitlerde 109,5 °C ve %4NFC içeren kompozitlerde 111,0 °C olarak belirlenmiştir. T_m değerleri incelendiğinde ise PHB kompozitlerinde en düşük ve en yüksek T_m değeri 165,1 °C ile %2 NFC içeren kompozitlerde ve 168,7 °C ile %4 NC içeren kompozitlerde saptanmıştır. PLA kompozitlerine bakıldığında ise en düşük T_m değerinin 158,9 °C ile %0,5 NC içeren kompozitlerde ve en yüksek T_m ise 166,7 °C ile %2 NC içeren kompozitlerde belirlenmiştir. Kompozitlerin kristallik analizleri hesaplandığında dolgu maddesi ilavesinin kristallik oranlarını düşürdüğü bulunmuştur. Yapılan hesaplamalara göre

PHB ve PLA için en düşük ve en yüksek kristalinite oranları PHB için; %25,5 ve %43,2; PLA için %41,1 ve %60,5 olarak hesaplanmıştır.

PLA ve PHB polimerleri kullanılarak elde edilen kompozitlere DSC analizli uygulanmış çalışmalar incelenmiştir. El Hadi (2013) PHB'ye % 5, %10, %15, %20 oranlarında mikrokristalin selüloz takviye ederek yaptığı çalışmada; MCC'nin çekirdeklendirici gibi davrandığını ve PHB kompozitlerinin kristalleşme hızını arttırdığını gözlemlemiştir. Kompozitlerin farklı erime proseslerinde T_c , ΔH_c , T_m , ΔH_m 'sine bakmış ve bu değerlerde sıcaklıkla doğru orantılı bir düşüş gözlemlemiştir. Elde edilen erime sıcaklıkları ise T_{m1} (ilk erime noktası) 143 °C ile 160 °C arasında, T_{m2} (ikinci erime noktası) ise 162 °C ile 167 °C arasında değişim göstermiştir. El Hadi (2014) yaptığı bir diğer çalışmada PHB'ye %1,5, 3 ve 6 oranlarında iki farklı kil takviye etmiştir. İlk grup kil kullanılarak elde edilen kompozitlerin T_c değerleri -40 °C min⁻¹ soğutma hızında kristalizasyon ekzotermi ancak elde edilebilmiştir. İkinci grup kil-PHB Kompozitlerinde kil miktarı arttıkça (%3'de %6'a doğru) kristalin pikler 60 °C ve 63 °C'de (-40 °C min⁻¹ soğutma hızında) belirginleşmiş, %1,5 kil-PHB kompozitlerinde ise kristalizasyon ekzotermi zorlukla fark edilebildiği ifade edilmiştir. Bu gruptaki %3 ve %6 oranlarında kullanılarak elde edilen kompozitlerin kristalizasyon değerleri -40 °C min⁻¹ soğutma hızında artmıştır ve camsı geçiş sıcaklıkları bulunamamıştır. Ayrıca tüm kompozitlerde plastikleştirici ve nanokil ilavesiyle T_m değerlerinde düşüşler gözlemlenmiştir. Erime sıcaklıkları saf PHB için 174 °C ve kompozitlerde 153-161 °C olarak gözlemlenmiştir ve ayrıca PHB, NC ve plastikleştiriciler arasında güçlü bir moleküler arası bağ olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara göre ikinci gruptaki %3 ve %6 oranları kullanılarak elde edilen kompozitlerin kristalizasyon oranları diğerlerine göre daha yüksek olduğu saptanmıştır. Singh vd. (2008) yaptıkları çalışmada %0, %30 ve %40 oranlarında bambu lifi ve aynı oranlarda WF kullanmışlardır. Saf PHBV'nin T_m 'sini 154 °C olarak bulmuşlardır. Aynı % oranında kullanılan liflerde; WF'ye göre daha yüksek hacim oranındaki bambu lifleri matriks içerisinde çekirdeklenme yoğunluğunu arttırdığı görülmüştür. Fakat her iki kompozit türünde de kristalinite değerlerinde belirgin bir fark görülmemiştir. Saf PHBV'nin T_c 'si 101 °C olarak bulunmuş, %30 oranında eklenen WF ile bu değer artarak 104 °C'ye çıksa da bambu lifi ilave edildiğinde 99 °C'ye düşmüştüğü bulunmuştur. Krishnaprasad vd. (2009) yaptığı çalışmada ise %5, %10, %15, %20 oranlarında bambu lifi kullanmış ve sonuç olarak lif katkısının T_m ve T_c değerlerinde önemli bir değişime neden olmadığını bulmuşlardır. Yapılan başka bir çalışmada, Macedo vd. (2010) %1, %5, %10, %20 ve %30 oranlarında Hindistan cevizi ununu ve ayrıca plastikleştirici kullanmış ve

saf PHB'nin değerleriyle kıyaslamışlardır. Plastikleştirici kullanılarak hazırlanan PHB ve PHB kompozitlerinin T_m ve T_c değerlerinde düşüşler gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra kristalinite değerlerinde iyileşme sağlanmıştır. %1 oranında Hindistan cevizi unu katılan kompozitlerin ΔH_c 'lerinde saf PHB'ye göre iyileşme gözlemlenmiştir. Kompozitlerin ΔH_c değerleri plastikleştirici katılmış PHB'ye göre devamlı bir artış göstermiştir. Fakat %30 oranında kullanılan lifte değer oldukça düşük bulunmuş ve ΔH_m ve T_m değerleri arasında benzer bir trend olduğu ifade edilmiştir. Bu değerler tüm kompozitlerde ve plastikleştirici katılan PHB'de saf PHB'ye göre yüksek bulunmuştur.

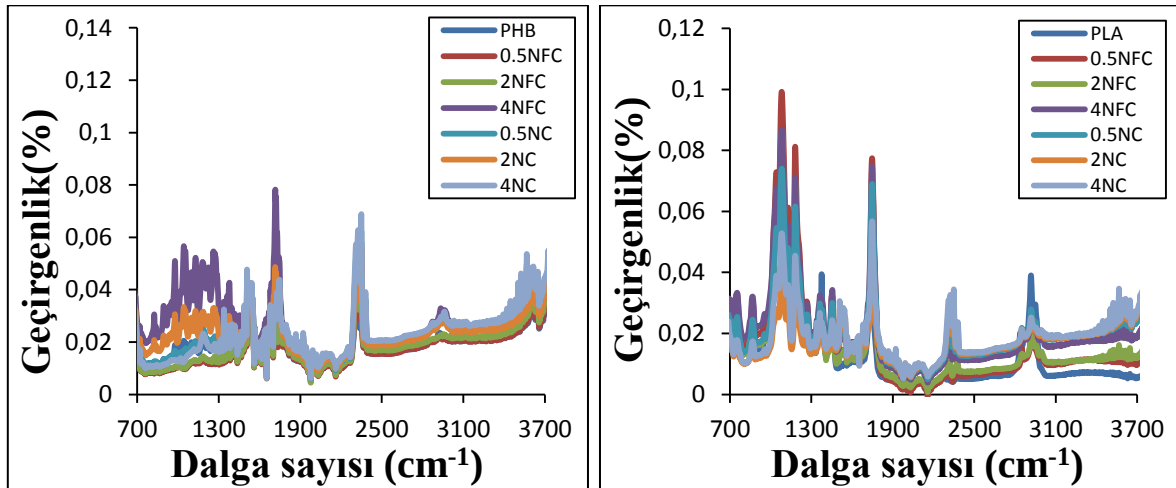
Yapılan başka bir çalışmada Herrera vd. (2015) plastikleştirici ve CNF takviyesiyle PLA kompozitlerin DSC değerlerindeki değişime bakmışlardır. Buna göre T_m , ΔH_m değerlerinde bir miktar düşüş gözlenmiştir. Kristalinite değerleri ise lif miktarı arttıkça iyileşmiştir. En yüksek T_m değeri saf PLA'da olup T_m değerleri $175,5^\circ\text{C} - 169,1^\circ\text{C}$ arasında değiştiği bulunmuştur. Frone vd. (2013) CNF (selüloz nano lifleri) kullanarak hazırladıkları kompozitlerin T_m değerleri en yüksek saf PLA'da olup $168,1^\circ\text{C}$, en düşük T_m değeri ise CNFS takviyeli kompozitte görülmüş olup bu değer $167,9^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Bundan farklı olarak en yüksek ΔH_m değeri CNF ilaveli kompozitlerde olup en düşük ΔH_m değeri ise saf PLA'da görülmüştür. Kristalinite değerleri lif takviyesiyle beraber artmış fakat en yüksek değeri CNF takviyeli kompozitler vermiştir. T_c değerlerinde neredeyse hiçbir değişim gözlenmemiş olup ΔH_c 'de en yüksek değeri saf PLA, en düşük değeri CNF takviyeli kompozitlerin verdiği görülmüştür. Espino-Pérez vd. (2013) yaptığı çalışmada % 2,5, %5 ve %7,5 oranlarında CNW kullanmış ve T_m değerlerinde belirgin bir fark gözlemlenmemiş olup en düşük T_m değeri $149,1^\circ\text{C}$, en yüksek T_m değeri $152,7^\circ\text{C}$ bulunmuştur. ΔH_m değerleri ise 41-53 arasında değiştiği hesaplanmıştır (Espino-Pérez vd., 2013). Mukherjee vd. (2013) çalışmalarında polimer matriks içerisine, %1,5, %2,5 ve %5 oranlarında MCC ilave etmiştir. Sonuçta kompozitlerin T_m ve ΔH_m değerlerinde önemli bir fark olmayıp X_c değerlerinde bir miktar değişim gözlemlenmiştir. En yüksek T_c ve ΔH_c değeri ($103,1 - 7,56$) saf PLA için elde edilmiş ve en düşük T_c ve ΔH_c değeri ise ($99,1^\circ\text{C} - 2,79^\circ\text{C}$) %5 MCC ilaveli PLA kompozitlerinde elde edilmiştir. Yapılan başka bir çalışmada ise Dong vd. (2014); PLA matriks için, %5, %10, %20 ve %30 oranlarında modifiye edilmiş (TFC) ve modifiye edilmemiş (UFC) hindistancevizi lifleri (CF) kullanmış ve bu lif katkıları ile hazırlanan kompozitlerde T_m ve T_c değerlerinin değişmediği belirlenmiştir. Kristalinite değerleri ($X_{c,\%}$) genel anlamda artmış fakat bu artış doğrusal olmamıştır. En yüksek X_c , %20 oranında TFC'li kompozitlerde görülmüş en düşük X_c değeri ise saf PLA'da bulunmuştur. X_c değerinin

yükselmesiyle kompozitlerin mekanik özellikleri de iyileştiği saptanmıştır. Abdulkhani vd. (2014) PLA matrikse %1, %3 ve %5 oranlarında CNF kullanmışlardır. T_c , T_m ve T_g değerlerinin neredeyse aynı olduğunu ve bu değerlerin 57 °C ile 59 °C arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Hazırlanan tüm örnekler benzer bir T_m değeri vermiş olup bu değerler 150,6 °C ve 156,3 °C arasında değiştiği bulunmuştur. Yapılan başka bir çalışmada ise MCC, selüloz lifi (CF) ve odun unu ilaveli PLA kompozitlerin DSC analizi yapılmış ve elde edilen sonuçlara göre MCC, CF ve WF için T_g ve T_m değerleri sırasıyla; 54,1 °C, 56,6 °C, 57,5 °C ve 58,3 °C; 175 °C, 175,8 °C, 175 °C ve 175 °C olarak belirlenmiştir. Sonuçlara göre dolgu maddeleri T_g değerini artırırken T_m değerinde CF dışında diğer iki dolgu maddesinin kısmen iyileştirdiğini belirlemişlerdir. Erime entalpi değerlerine göre entalpi değerleri 40,5 ile 49,5 arasında değişmiştir. Buna karşın DSC ile hesaplanan kristalinite oranlarına göre dolgu maddelerinin ilavesiyle kompozitlerin kristalinitesi yükseldiği hesaplanmıştır. En yüksek kristallik oranı ise %45 ile PLA/WF kompozitlerinde elde edilmiştir (Mathew vd., 2006).

4.5.1 Yapısal Özellikler

Biyokompozitlerin yapısal özelliklerini araştırmak için FTIR ve XRD analizleri kullanılmıştır.

4.5.1.1 FTIR Analizi

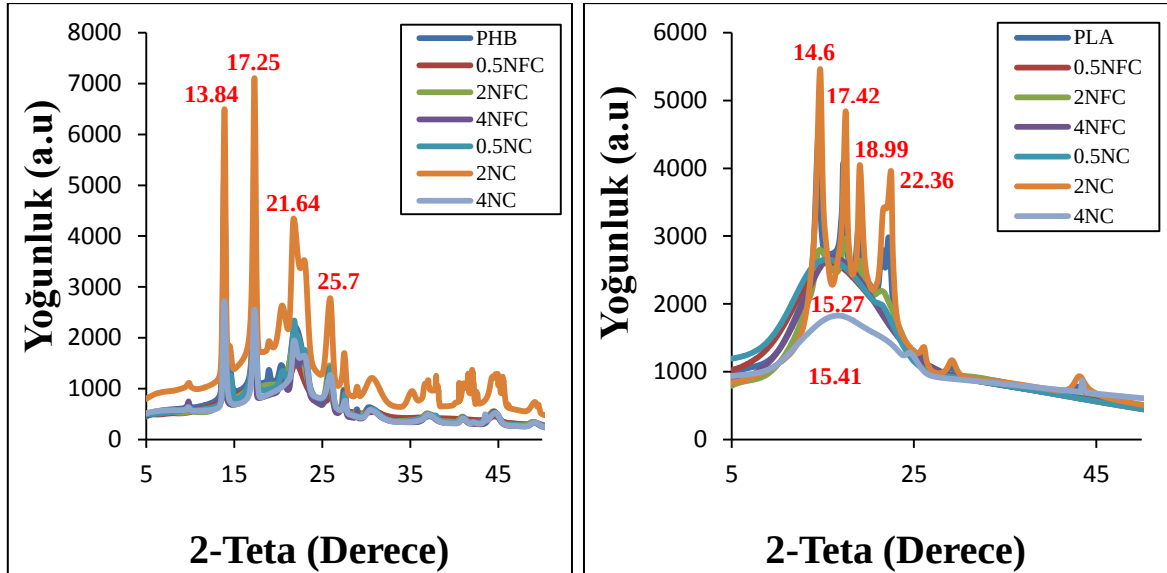


Şekil 65: PHB ve PLA biyokompozitlerinin FTIR analizleri.

Şekil 65'te FTIR sonuçları verilmiş olup buna göre hazırlanan örnekler arasında yeni bir bağ oluşumu ve farklı bir fonksiyonel grup pik tepesi bulunmamıştır. Genel itibariyle örneklerin

kimyasal yapılarının benzer olduğu söylenebilir. Çalışmada kullanılan selülozun da pikleri her iki grafikte de görülmektedir. selüloza ait olan –OH gruplarındaki hidrojen bağlarının uzama bantları yaklaşık 3700-3000 cm^{-1} ve C-H uzama bantları ise 2900 cm^{-1} ve C-OH alkol gruplarının uzama bandındaki OH grupları ise 1430 cm^{-1} , C-H esnemesi 1730 cm^{-1} ve C-O titreşimi ise 1058-1035 cm^{-1} bantlarında olduğu her iki şekilde de görülmektedir (Fron vd., 2011). 1720 cm^{-1} dalga boyunca uzayan C=O ester grupları içindeki molekül zinciri çok düzenli bir kristal yapı göstermiştir. 1740 cm^{-1} küçük bir tepe görülmüş bu semikristalin PHB’deki amorf bölgeler içindeki C=O uzaması olduğu belirtilmiştir. Simetrik –C-O-C- karakteristik lifleri 800 cm^{-1} ile 975 cm^{-1} arasında salınımlı tepeler vermiş ve antisimetrik –C-O-C- tepeleri 1060 cm^{-1} ile 1150 cm^{-1} arasında görülmüştür. Yaklaşık olarak 1378 cm^{-1} dalga boylarındaki simetrik dalgalanma CH_3 gruplarına karşılık gelmektedir ve metil gruplarındaki asimetrik dalgalanma 1453 cm^{-1} ’de görülmektedir. Soğurum eğrileri 1720, 1276, 1228 ve 980 cm^{-1} kristalin bölgede görülmüştür ve PHB’ye ait amorf bölgeler 1740, 1453, 1176 cm^{-1} ’dır. Daha önce yapılan çalışmalarda PHB’nin soğurum eğrileri 1723 cm^{-1} (C=O uzaması) ve ester grupları 1.224 cm^{-1} (C-O-C uzaması) olarak bulunmuştur. PLA için bakıldığı zaman 1700 cm^{-1} ve 800 – 1600 cm^{-1} değerlerinde pik tepelikleri görünmektedir (Singh vd., 2007).

4.5.1.2 X-ışını kırınım analizi (XRD)



Şekil 66: PHB ve PLA biyokompozitlerinin XRD analizi.

Şekil 66’de PLA ve PHB biyokompozitlerinin XRD analizlerinin grafiği verilmiştir. Hazırlanan PHB biyokompozitlerinin x-ışını kırınım spektroskopisiyle yapılan analizlerde örneklerin genelde aynı açılarda pik noktaları (13,75°, 17,25° ve 23,05°, 25,70°) verdikleri belirlenmiştir. Buna karşın PLA kompozitlerinde ise %2 NC, %2 NFC ve saf PLA (14,50°, 17,35°, 19,50°, 21,95°) dışında diğer kompozitler tek bir pik noktası (16.75°) vermiştir. Bu durumdan da PLA kompozitlerinde diğer kompozitlerin yapısal olarak %2 NC, %2 NFC ve saf PLA’dan farklı oldukları söylenebilir. Tablo 23’te XRD ile hesaplanan Xc değerleri verilmiştir. Buna göre maksimum değerler %4 NFC/PHB’ de 45,9, %2 NC/PHB’de 44,8 olarak bulunmuştur. PLA kompozitlerinde ise maksimum değerler %4 NFC/PLA’da 39,6, %0,5 NC/PLA’da 35,7’dir.

Tablo 23: PHB ve PLA biyokompozitlerinin XRD ile elde edilen kristalinite indeks değerleri.

Formülasyonlar	Xc (%)	Formülasyonlar	Xc (%)
Saf PHB	43,8	Saf PLA	38,8
0,5 NFC/PHB	42,9	0,5 NFC/PLA	37,7
2NFC/PHB	41,5	2NFC/PLA	36,5
4NFC/PHB	45,9	4NFC/PLA	39,6
0,5 NC/PHB	42,1	0,5 NC/PLA	35,7
2NC/PHB	44,8	2NC/PLA	34,2
4NC/PHB	41,5	4NC/PLA	30,5

PHB ve PLA matriksleri kullılarak yürütülen benzer çalışmalar araştırılmıştır. Macedo vd (2010) yaptıkları çalışmada PHB’ye farklı oranlarda ilave ettikleri Hindistan cevizi ununun yeni kristalin yapılar ve yeni bir tepe noktası oluşturmadığını tespit etmişlerdir. Bunun yanı sıra plastikleştirici ilavesiyle yoğunlukta bir azalma gözlenmiş ve saf PHB ile karşılaştırıldığında difraktogramda düşük tepe noktası vermiştir. Bu davranışın kristalinite değerindeki azalmayla ilişkili olabileceğini düşünmüşlerdir. Hindistan cevizi unu ilavesiyle kristalin piklerin yoğunluklarında arttığı tespit edilmiştir. Mukherjee vd (2013) PLA’ya MCC (Mikro kristalin selüloz) AC-MCC (Asetilenmiş mikro kristalin selüloz) ilave etmişler ve bu kompozitlere XRD analizi yapmışlardır. Buna göre XRD analizinde saf PLA genellikle amorf polimer yapıda olup, aralıklı kristalin yapıya bir karakteristiğe sahiptir. Literatürde PLA’nın dört farklı ana pik (16,4°, 19,1°, 22,6°, ve 44,2°) verdiği söylenmiştir. Bu dört ana pik farklı kristal yapılara karşılık gelmektedir (Furuhashi ve Yoshie, 2012, Chen vd., 2011). AC-

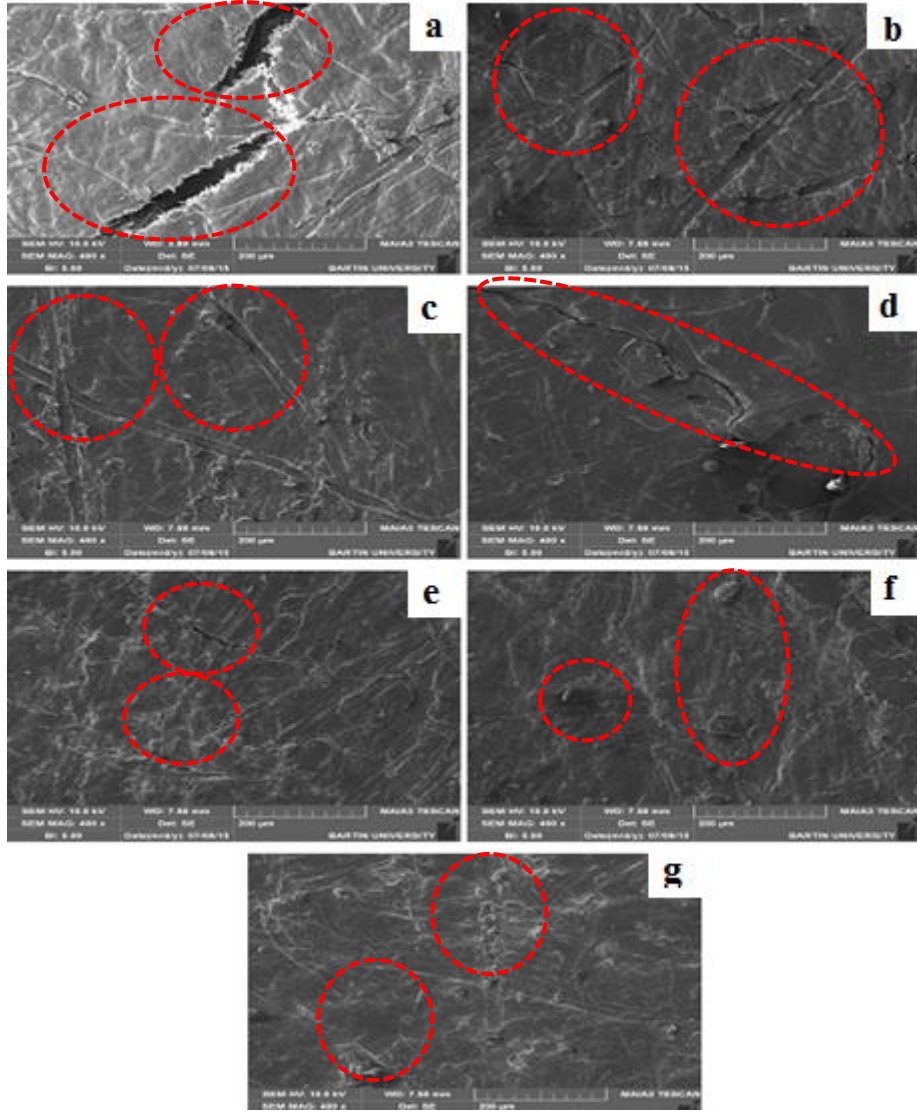
MCC'nin farklı oranlarda kullanılmasıyla özellikle %1'in üzerinde saf PLA'nın kristalinitesinin iyileştiği ve yoğunluk piklerinin artarak 44,21°, 64° ve 82,6° civarlarında olduğu bulunmuştur. Lif takviyesiyle XRD modelinde bir değişim görülmemiş olup bu polimerin kristal yapısında bir değişim olmadığının bir göstergesidir (Mukherjee vd., 2013).

4.6.1 Yaşlandırma Deneyi

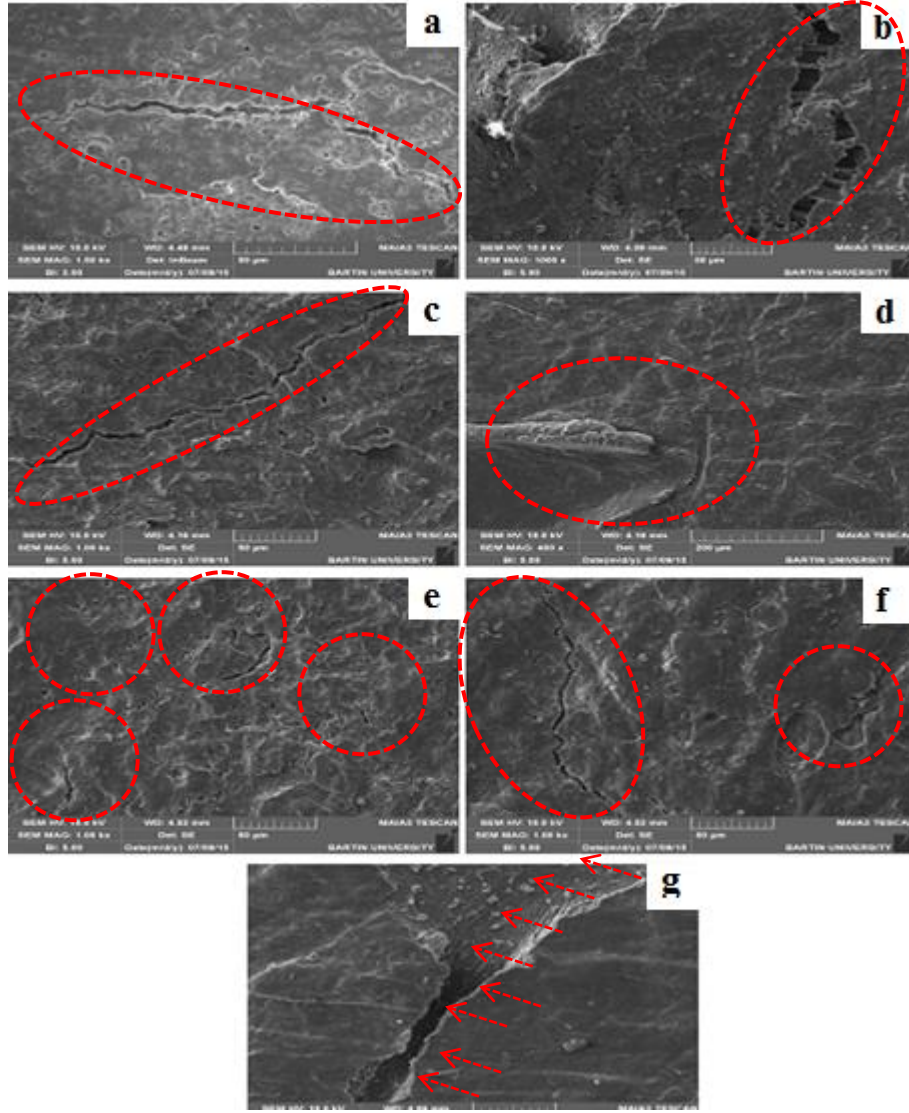
Biyopolimerler olan PLA ve PHB ve biyokompozitlerinin dış ortamda performanslarını araştırmak için UV ve su altında hızlandırılmış yaşlandırma yapılmıştır.

4.6.1.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Şekil 67-68, saf PLA/PHB ve PLA/PHB biyokompozitlerinin 16 gün hızlandırılmış yaşlandırma sonucunda yüzeysel olarak meydana gelen zararları ve deformasyonları göstermektedir. Elde edilen kompozitlerin yüzeylerinden parçalar ince tabakalar halinde kesilerek SEM altında incelenmiştir. SEM sonuçlarına göre elde edilen veriler PLA ve PHB kompozitlerinin genellikle yüzeylerinde aşınma şeklinde deforme oldukları görülmüştür. Ayrıca kompozitlerin yüzeylerinde aşınmanın meydana geldiği noktalardan mikro çatlak oluşumları da tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre PLA kompozitlerinde önemli oranlarda deformasyonlar görülürken hazırlanan biyokompozitlerde küçük mikro çatlakların olduğu saptanmıştır. Fakat saf PLA kompozitlerinde büyük çatlamların meydana geldiği ve bu çatlamların genelde kompozit yüzeyinin birçok noktasında bulunduğu belirlenmiştir. Fakat diğer kompozitler incelendiğinde saf PLA kompozitlere göre daha fazla stabil görüldüğü belirlenmiştir.



Şekil 67: NC ve NFC dolgulu PLA biyokompozitler: (a): Saf polimer, (b): % 0,5 NFC, (c): % 2 NFC, (d): % 4 NFC, (e): % 0,5 NC, (f) % 2 NC ve (g): % 4 NC.



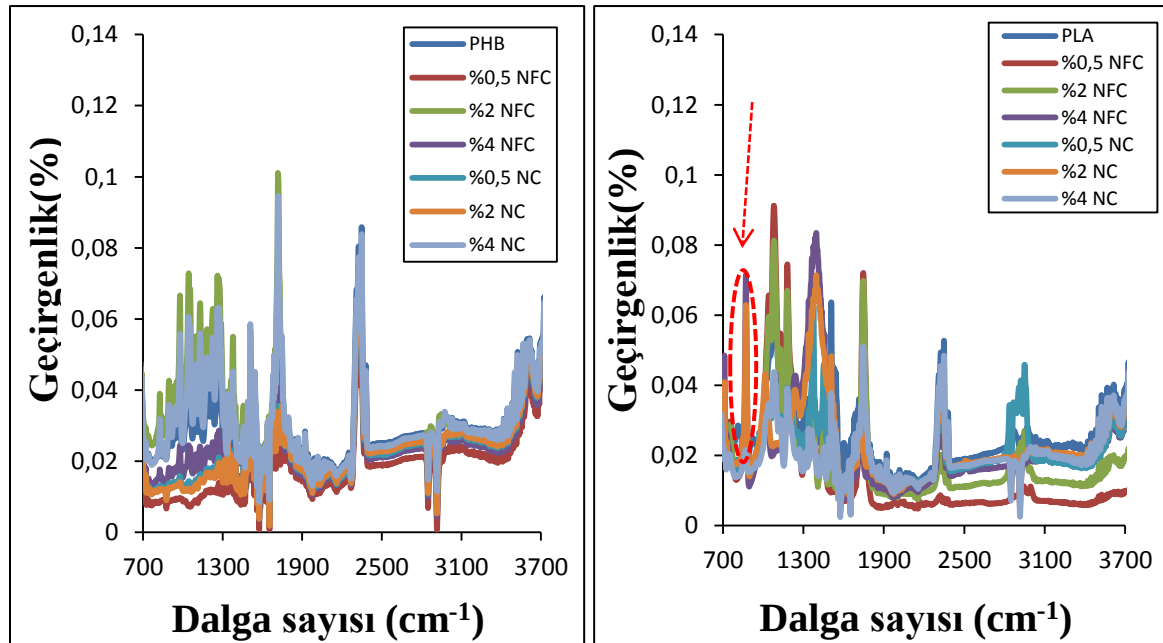
Şekil 68: NC ve NFC dolgulu PHB biyokompozitler: (a): Saf polimer, (b): % 0,5 NFC, (c): % 2 NFC, (d): % 4 NFC, (e): % 0,5 NC, (f) % 2 NC ve (g): % 4 NC.

Gerek saf PHB gerekse PHB kompozitlerinin yüzey analizlerinde kompozitlerin birçok yerinde mikro çatlaklar tespit edilmiştir. Çatlak oluşumunun hem saf PHB hemde CNF içeren PHB kompozitler de yaygın olduğu tespit edilmiştir. Özellikle %2 CNF içeren kompozitlerde gerek çatlak boyları gerekse çaplarının daha fazla olduğu gözlenmiştir. Yaşlandırma deneyi uygulanmış kompozitlerde SEM analizi yapılan benzer çalışmalara bakılmıştır. Spiridon ve arkadaşları (2013) çalışmalarında PLA, PLA/keratin ve PLA/kitosan/keratin kompozitlerinde 600 saatlik yaşlandırma deneyi gerçekleştirmişle ve deney sonrasında kompozitlerin SEM görüntülerini incelemişlerdir. Yaşlandırma deneyi öncesi saf PLA kompozitlerinde pürüzsüz bir yüzey görülmüş olup yüzeylerinde önemli bir kusura rastlanmamıştır. SEM görüntülerinde

kompozitlerde; homojen bir morfolojiyle birlikte nispeten iyi bir arayüz yapışmasının elde edildiği görülmüştür. Yaşlandırma sonrası kompozitlerin SEM görüntülerine bakıldığında PLA yüzeyinde bazı beyazımsı lekeler görülürken diğer kompozitlerin yüzeylerinde kırıklar görülmüştür. Yaşlandırma sonrası PLA/kitosan örneklerin yüzeyleri büyük ölçüde degrade olurken PLA yüzeyinde küçük çatlaklar meydana geldiğini söylemişlerdir. Keratin lifleri ayrıca çekirdeklendirici bölge olarak işlev görerek yüzeyde oluşan kusurları da arttırmıştır. Ayrıca yaşlandırma lif-matriks etkileşimini azaltabilmekte ve bunun sonucunda mekanik özelliklerde düşüşler meydana getirebilmektedir.

4.6.1.2 FTIR Analizi

Şekil 69 yaşlandırma sonrası PHB ve PLA biyokompozitlerinin FTIR eğrilerini göstermektedir.



Şekil 69: PLA ve PHB Biyokompozitlerinin FTIR Analizleri.

Yaşlanma deneyi sonrası hazırlanan kompozitlerin tekrar FTIR analizi ile değişen ya da yeni oluşan pik tepeleri olup olmadığı araştırılmıştır. Yapılan analiz sonrası genellikle PHB kompozitlerinde pik tepe yoğunluklarının arttığı ve yeni oluşan veya değişen pik tepelerinin olmadığı görülmüştür. PLA kompozitlerinde ise saf PLA ile karşılaştırıldığında 867 cm^{-1} noktasında yeni bir pik oluşumu olduğu görülmüştür. Bu pik değişiminin farklı çalışmalarda

hidroliz sırasında PLA'daki kristalleşmenin artmasından kaynaklandığı belirlenmiştir. (Spiridion vd., 2013)

Benzer çalışmalara bakıldığında; Spiridion vd. (2013) PLA, PLA/keratin ve PLA/kitosan/keratin kompozitlerinde yaşlandırma sonrası değişimleri incelemek için FTIR analizi yapmışlardır. Hidroliz bozunmasının PLA yapısındaki kristalin kısımlarda önemli değişimlere neden olduğu tespit edilmiştir. PLA yapısında 869 cm^{-1} spesifik amorf fazı bandı olup kompozitlerde bu band 872 cm^{-1} 'dir. 827 cm^{-1} 'de yeni bir bant oluşumu gözlenmiş, bunun hidroliz sırasında PLA kompozitlerin kristalleşmelerindeki artıştan kaynaklandığı düşünülmüştür (Shinzawa vd., 2012). PLA ve PLA kompozitlerindeki 1452 cm^{-1} ' bandı asimetrik uzanan $-\text{CH}_3$ grubu 2 cm^{-1} 'den biraz daha yüksek frekansla yer değiştirmiştir. Bu durum ise Jang vd. (2007) yaptıkları çalışmada CH_3 gruplarının oluşumuyla PLA kompozitlerindeki hidroskobik değişimlerden kaynaklandığı belirlenmiştir.

4.6.1.3 Renk Ölçümü

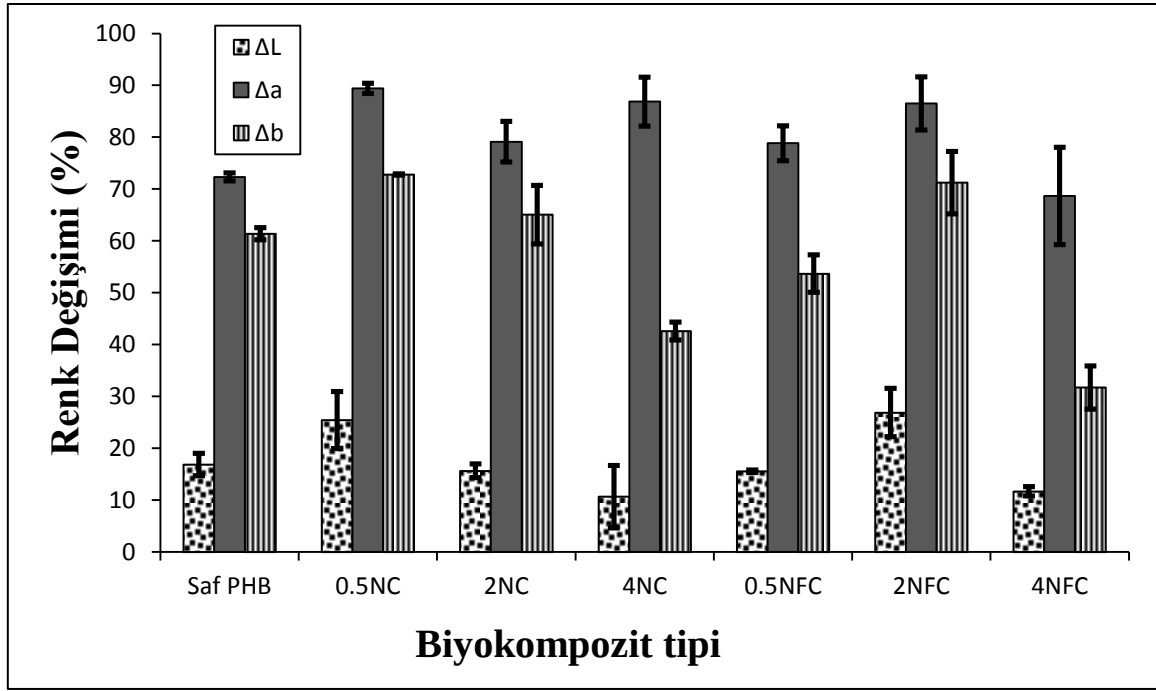
Kompozitlere ait yaşlandırma deneyi öncesindeki ve sonrasındaki renk parlaklığı (L), kırmızı renk tonu (a) ve sarı renk tonu (b) değerleri Tablo 24'te verilmiştir. Kompozitlerin L değerlerinde artış, a ve b değerlerinde düşüş görülmüştür. Yani renk parlaklığı beyaza yaklaşmış, a ve b değerleri hiçbir kompozit tipi için negatife düşmemiş böylece bu renk tonları aynı kalmıştır. En yüksek L_0 değeri PHB grubunda %2 NC ve %4 NFC'de, PLA grubunda %0,5 NC ve %4 NFC'de görülmüştür. Fakat PLA'da en yüksek L_0 değeri saf PLA'dadır. En yüksek L_s değeri ise PHB grubunda %0,5 NC ve %2 NFC'de, PLA grubunda yine %0,5 NC ve %4 NFC'de olup, aynı şekilde maksimum değerin saf PLA'da olduğu tespit edilmiştir. PHB kompozitlerde renk parlaklığı yaşlandırma öncesinde ve sonrasında NC'li kompozitlerde, NFC ilaveli kompozitlere göre daha düşük olup, en yüksek renk parlaklığı değerleri NFC ilavesiyle elde edilmiştir. a değerinde yaşlandırma deneyi sonrasında tüm kompozit tiplerinde düşüş görülmüştür. Fakat a değeri hiçbir kompozit tipinde negatif olmayıp kompozitler kırmızı renk tonunda kalmışlardır. Maksimum a_0 değerleri PHB grubunda %0,5 NC ve %2 NFC'de, PLA grubunda ise yine %4 NC ve %4 NFC'de olduğu tespit edilmiştir. Maksimum a_s değerlerine bakıldığında PHB grubunda en yüksek değer saf PHB'de olup, katkı maddesi ilavesiyle elde edilen maksimum değerler ise %2 NC ve %4 NFC'de, PLA grubunda yine %4 NC ve %4 NFC'de olduğu görülmüştür. PHB grubunda maksimum b_0 değerinin saf PHB'ye ait olduğu saptanmıştır. Yaşlandırma sonrası sarı renk

tonu azalma eğilimi göstermiştir. PHB grubunda maksimum b_0 değerleri %0,5 NC ve %0,5 NFC’de bulunup, PLA grubunda da yine maksimum değerler %0,5 NC ve %4 NFC’de bulunmuştur. En yüksek b_s değerleri PHB kompozitlerinde %4 NC ve %4 NFC’de, PLA kompozitlerinde %0,5 NC ve %4 NFC’dedir.

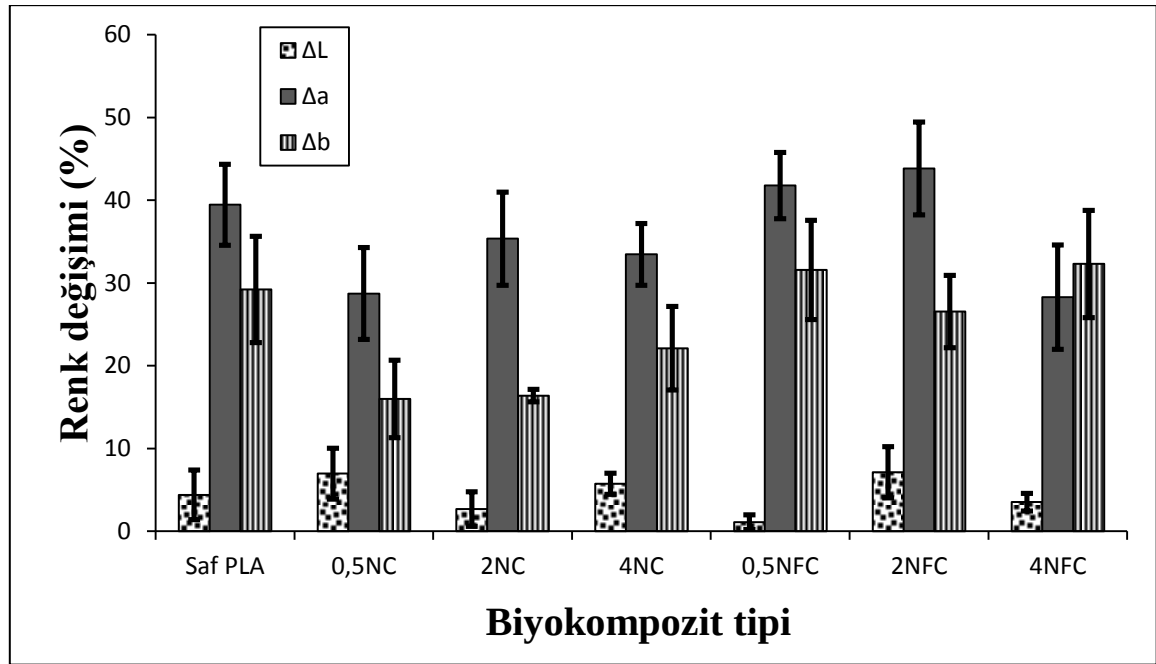
Tablo 24: Yaşlandırma deneyi öncesinde ve sonrasındaki L, a ve b değerleri.

		RENK DEĞERLERİ					
		Lö	Ls	aö	as	bö	bs
PHB	Saf	64,43 (± 0.94)	75,29 (± 0.30)	3,31 (± 0.04)	0,92 (± 0.04)	15,34 (± 0.28)	5,92 (± 0.07)
	%0,5 NC	60,02 (± 2.62)	75,28 (± 0.71)	2,60 (± 0.31)	0,28 (± 0.01)	13,91 (± 0.29)	3,79 (± 0.11)
	%2 NC	64,84 (± 0.21)	74,98 (± 0.62)	2,04 (± 0.08)	0,43 (± 0.06)	12,07 (± 0.46)	4,22 (± 0.62)
	%4 NC	62,35 (± 1.48)	69,01 (± 2.10)	2,13 (± 0.01)	0,28 (± 0.10)	12,48 (± 2.12)	7,16 (± 0.72)
	%0,5 NFC	65,21 (± 0.95)	75,36 (± 0.94)	2,58 (± 0.21)	0,55 (± 0.36)	13,42 (± 0.64)	6,22 (± 0.26)
	%2 NFC	61,11 (± 0.83)	77,54 (± 1.78)	3,45 (± 0.21)	0,47 (± 0.15)	11,58 (± 0.93)	3,33 (± 0.61)
	%4 NFC	68,08 (± 0.54)	76,04 (± 1.21)	2,24 (± 0.35)	0,70 (± 0.10)	10,92 (± 0.74)	7,46 (± 0.25)
PLA	Saf	43,85 (± 1.00)	45,86 (± 1.30)	1,66 (± 0.13)	1,01 (± 0.22)	6,99 (± 1.38)	4,95 (± 0.15)
	%0,5 NC	40,13 (± 0.01)	43,13 (± 0.16)	1,31 (± 0.01)	0,93 (± 0.20)	5,81 (± 1.58)	4,88 (± 0.51)
	%2 NC	31,39 (± 0.76)	32,26 (± 0.73)	1,97 (± 0.69)	1,27 (± 0.34)	3,63 (± 0.40)	3,04 (± 0.30)
	%4 NC	32,64 (± 0.16)	34,63 (± 0.24)	2,07 (± 0.31)	1,71 (± 0.10)	5,77 (± 0.90)	4,49 (± 0.08)
	%0,5 NFC	29,83 (± 1.29)	30,16 (± 1.58)	1,07 (± 0.05)	0,62 (± 0.10)	2,74 (± 0.68)	1,88 (± 0.16)
	%2 NFC	28,04 (± 0.29)	30,19 (± 0.01)	0,73 (± 0.18)	0,41 (± 0.10)	2,17 (± 0.04)	1,59 (± 0.28)
	%4 NFC	43,61 (± 0.77)	45,20 (± 1.12)	1,79 (± 0.01)	1,28 (± 0.37)	7,91 (± 0.01)	5,36 (± 0.01)

Şekil 70 ve Şekil 71’de PLA ve PHB kompozitlerine ait renk değişimi değerleri verilmiştir buna göre en yüksek ΔL değerlerini PHB kompozitler vermiştir. En yüksek ΔL değerleri PHB kompozitlerinde %2 NFC’de olup %26,9 iken PLA kompozitlerinde yine %2 NFC’de bulunmuş olu %7,1’dir. Aynı şekilde Δa ve Δb değerleri PHB kompozitlerinde daha yüksek bulunmuştur. Δa değerleri PHB kompozitlerinde %90’a yakın değerler verirken PLA kompozitlerinde %50’ye yakın değerlere ulaşılmıştır. PHB kompozitleri içerisinde maksimum Δa değerini %89,4 ile %0,5 NC’li kompozit verirken PLA’da %43,8 ile %2 NFC ilaveli kompozit vermiştir. En yüksek Δb değerleri PHB’de %0,5 NC’ de %72,8 iken PLA’da %4 NFC’de %32,3’tür.



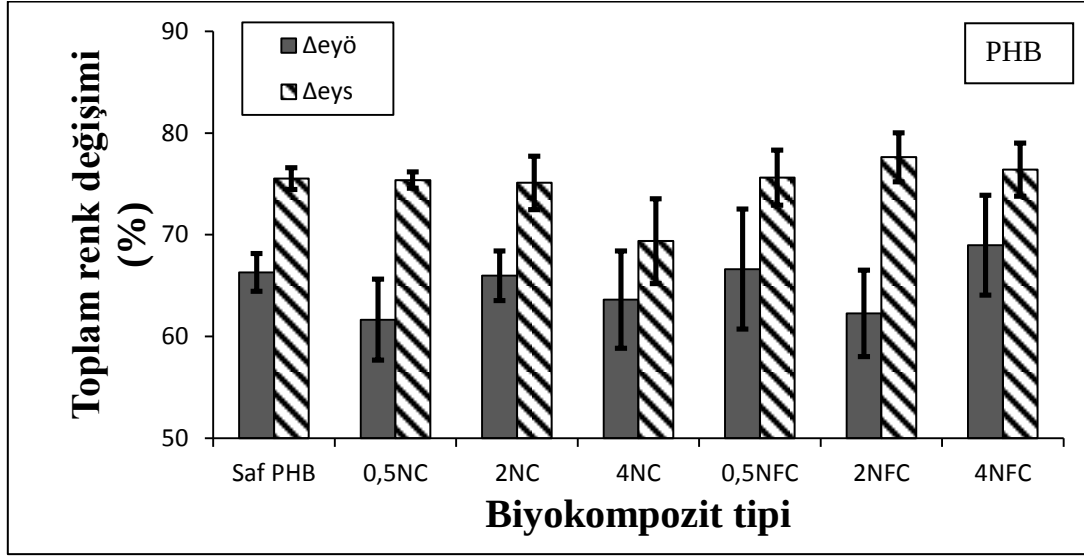
Şekil 70: PHB ve PHB biyokompozitlerinin renk değişimi grafiği.



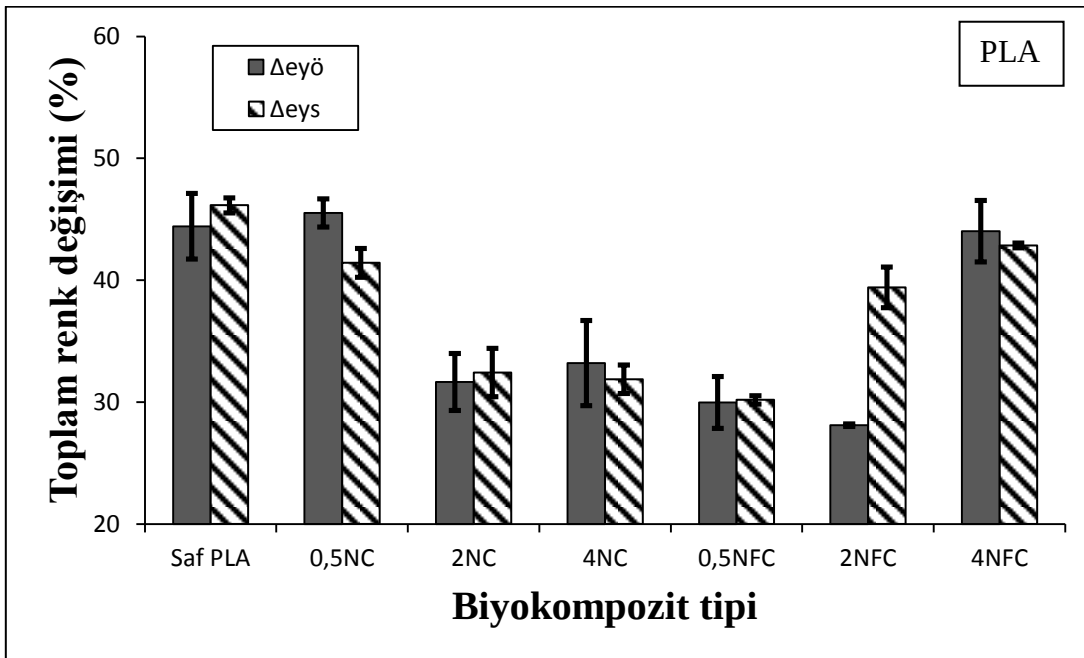
Şekil 71: PLA ve PLA biyokompozitlerinin renk değişimi grafiği.

Biyokompozitlere ait toplam renk değişimi değerleri Şekil 72-73'te verilmiştir. Şekil 72 incelendiğinde Δe (L,a ve b yönlerinde meydana gelen topla renk değişikliği) değerleri PHB kompozitlerinde yaşlandırma deneyi sonrasında artmıştır. Yaşlandırma deneyi öncesi elde edilen en yüksek Δe değeri %69, yaşlandırma deneyi sonrası elde edilen en yüksek Δe değeri

%77,6 olup bu değerler %4 NFC/PHB ve %2 NFC/PHB kompozitlerinde tespit edilmiştir. PLA kompozitleri için ise Δe değerlerine bakıldığında genellikle yaşlandırma deneyi öncesinde elde edilen Δe değerlerinin daha yüksek olduğu anlaşılmıştır. Yaşlandırma deneyi öncesi elde edilen en yüksek Δe değeri %45, yaşlandırma deneyi sonrası elde edilen en yüksek Δe değeri %46,1 olup bu değerler %4 NFC/PLA ve saf PLA kompozitlerinde bulunmuştur.



Şekil 72: PHB ve PHB biyokompozitlerinin toplam renk değişimi grafiği.



Şekil 73: PLA ve PLA biyokompozitlerinin toplam renk değişimi grafiği.

Yaşlandırma deneyi sonrasında kompozitlerde renk değişiminin araştırıldığı çalışmalara bakılmıştır. Michel ve Billington (2012) PHB'ye kenevir lifi ilave etmişler ve yaşlandırma deneyi sonrasında oluşan renk değişimlerine bakmışlardır. bu deneyde xenon ve arc olmak üzere iki farklı ışık kaynağı kullanıp, ışık kaynaklarının renk değişimleri üzerindeki etkilerine bakmışlardır. PHB tabakalarında görülen solmanın yayılma yansımasındaki artıştan, yüzey pürüzlülüğünün artmasından ve potansiyel foto-oksidatif ağarmadan ya da sararmadan kaynaklandığı düşünülmektedir. Mikro çatlaklar ya da sır çatlaklarının polimer yüzeyinin erozyonu sonucu olduğu mikroskop görüntülerinden anlaşılmış olup bunların PHB örneklerinde algılanan renk açıklığında artışa ve yüzey parlaklığında düşüşe neden olduğu gözlenmiştir. PHB/kenevir kompozitlerde aydınlık ve renk değişimi lif şişmesi görülen yerlerde ve UV ışınına maruz kalan yüzey alanlarındaki polimer, lifler ve elde edilen matrikste çatlama oluşan alanlarda artmaktadır. PHB-hemp kompozitlerinde renk değişimi ve renk açılması UV maruzunun fazla olduğu kısımlarda ve polimer ve lif yüzey alanlarında maruzun daha fazla olmasıyla meydana gelen lif şişmesi ve çatlak oluşumuyla daha fazla zarar vermiştir. Xenon ışık kaynağı kullanılan saf PHB kompozitlerinde (+%10,9 ve 13,3) arc ışını kullanılabildi (+%2,7 ve 8,2) göre daha şiddetli aydınlık ve renk değişimi gözlenmiş olup nemin renk değişimi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu öne sürülmüştür. Buna benzer bir çalışma (3000 saat süren yaşlandırma deneyi) odun lifi takviyeli HDPE kompozitlerinde yapılmış, UV'ye maruz kalan örneklerin aydınlık değerlerinin %28'den %87'ye çıktığı saptanmıştır (Stark vd., 2005).

4.2 PHB ve PLA Biyokompozitlerinin Özellikleri Üzerinde NBN İlavesinin Etkisine Ait Bulgular

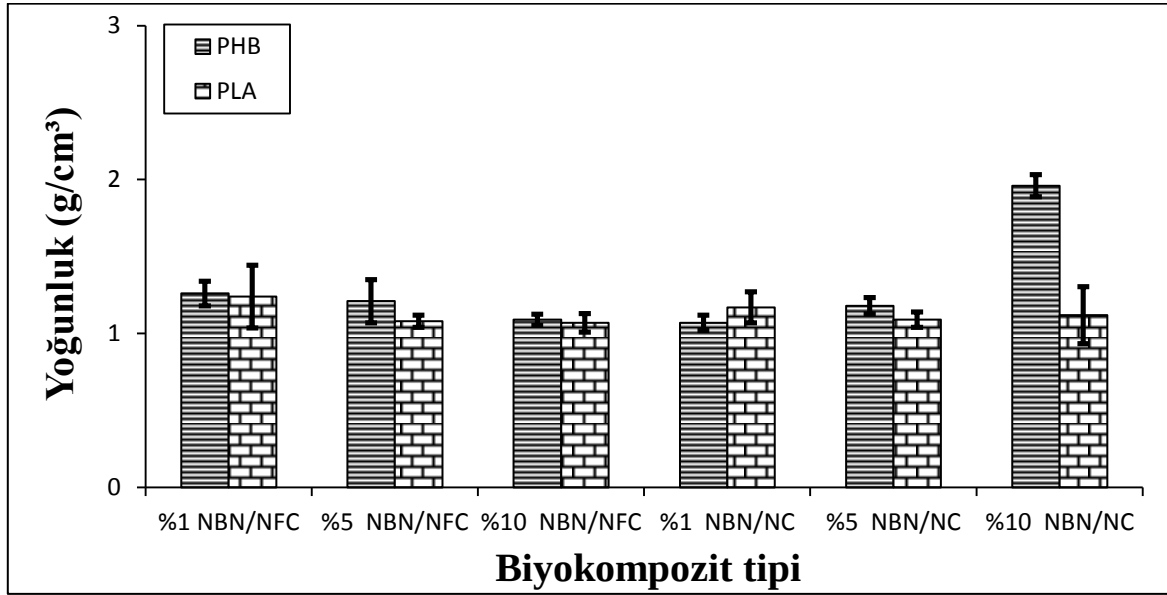
Bu kısımda; ilk kısımda optimum özelliklere sahip olan %4 NC ve NFC ilaveli PHB-PLA kompozitlerinin termal özelliklerine NBN'nin etkisi araştırılmıştır. Ayrıca biyokompozitlerin fiziksel, mekanik, yapısal, morfolojik özellikleri ve dış ortam performansları da araştırılmıştır.

4.2.1 Fiziksel Özellikler

4.2.1.1 Yoğunluk

Materyallerin birçok özellikleri yoğunluklarına paralel olarak değişmektedir. Özellikle mekanik özellikler yoğunluğa paralel olarak azalmakta ya da artmaktadır. Bu nedenle

çalışmamızda hazırlanan biyokompozitlerin yoğunlukları hesaplanmıştır. Şekil 74'te NBN ilaveli PLA ve PHB biyokompozitlerinin yoğunluk değerleri görülmektedir.



Şekil 74: NBN takviyeli PLA ve PHB biyokompozitlerinin yoğunluk değerleri.

Şekil 74'e göre, PLA biyokompozitlerinin yoğunluk değerlerinin NBN oranı arttıkça azaldığı görülmektedir. Fakat PLA-NBN/NC kompozitlerinde %5 NBN'de en düşük yoğunluk değeri görülmekte, % 1 NBN'de ise en büyük yoğunluk değeri görülmektedir. PHB kompozitlerinde NFC'de NBN oranı arttıkça yoğunlukta azalma, NC'de ise NBN oranı arttıkça yoğunluk değerlerinde düzenli bir artış görülmektedir. PHB-NBN kompozitlerinde en yüksek yoğunluk değeri %10 NBN/NC'de bulunmuş olup yoğunluğu $1,96 \text{ g/cm}^3$ 'dür. En düşük yoğunluk NC'de olup %1 NBN/NC için $1,07 \text{ g/cm}^3$ 'dür.

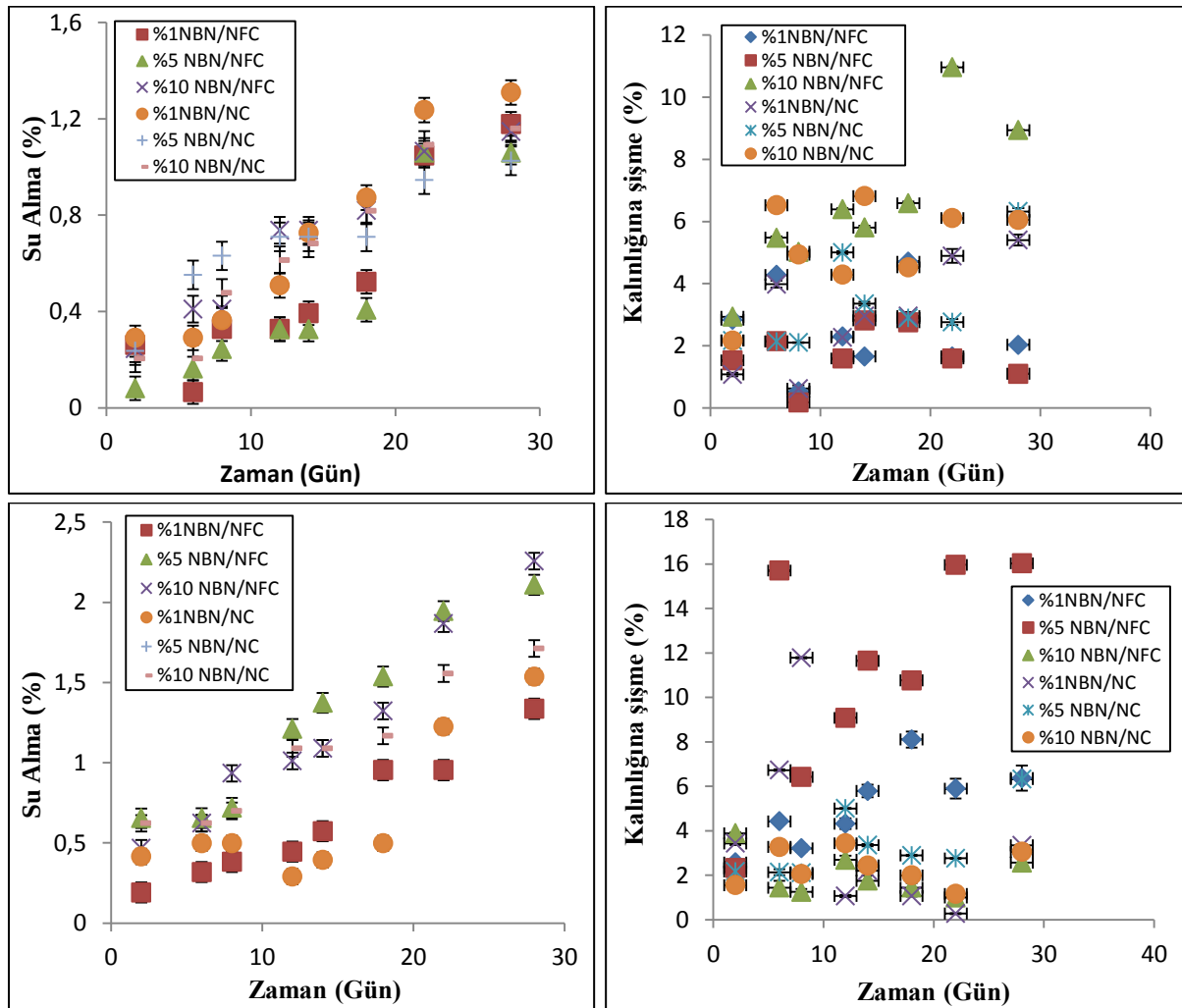
Yapılan analizler sonucu elde edilen verilerin istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığına varyans analizi ile bakılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre PLA/NBN kompozitlerinin yoğunluk değerleri anlamlı bir farklılık göstermiş, PHB /NBN kompozitlerinin yoğunluk değerleri anlamlı bir farklılık göstermemiştir. Yapılan Duncan analizi sonucunda kompozitlerin yoğunluklarının benzer olduğu ve istatistiksel olarak aralarında anlamsız olduğu belirlenmiştir. Duncan test sonuçları Tablo 25'te verilmiştir.

Tablo 25: Kompozitlerin yoğunluk değerlerine ait Duncan testi.

Formülasyonlar (PLA)	Duncan Test	Formülasyonlar (PHB)	Duncan Test
%1 NBN/NC	A ¹	%10 NBN/NFC	A ¹
%5 NBN/NC	A	%5 NBN/NC	A
%5 NBN/NFC	A	%5 NBN/NFC	B
%1 NBN/NFC	B	%10 NBN/NC	B
%10 NBN/NFC	B	%1 NBN/NFC	B
%10 NBN/NC	B	%1 NBN/NC	B

¹Aynı harfler istatistiksel olarak ($p < 0,05$) anlamlı olmadığını göstermektedir.

4.2.1.2 Su Alma ve Kalınlığına Şişme



Şekil 75: NBN takviyeli PLA ve PHB biyokompozitlerinin su alma ve kalınlığına şişme değerleri.

NBN ilavesi sonrası biyokompozitlerdeki su alma ve kalınlığına şişme değerleri Şekil 75'te verilmiştir. Şekil 75'e göre hem PLA hem de PHB biyokompozitlerinde zamana göre su alma

oranları artmış ve doğru orantılı bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Buna karşın kalınlığına şişme oranlarında polinomik bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Ayrıca su alma test sonunda PLA kompozitlerinde örnek bütünlüğü sağlanırken ve herhangi bir dağılma söz konusu olmazken, PHB kompozitlerinde ise 1 ay sonunda örneklerde dağılmalar ve geniş kabarıklar gözlenmiştir.

4.2.1 Mekanik Özellikler

4.2.1.1 Çekme Testi

Tablo 26’da NBN ilaveli biyokompozitlerin çekme deneyi sonucu bulunan çekme ve çekmede elastikiyet modülü verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre NC ve NFC katkılı PHB kompozitlerine NBN ilavesiyle hem çekme direnci hemde çekmede elastikiyet modülü değerlerinde değişimler saptanmıştır. NC içeren PHB kompozitlerinde çekme dirençleri %5 NBN için 2,1 MPa’a düşerken %10 NBN ilavesi sonrası 5,1 MPa olduğu belirlenmiştir. Buna karşın NBN ilavesi ile PLA kompozitlerinin elastikiyet modülleri ilave oranı artarken yükselmiş ve 755,8 MPa’a ulaşmıştır. NFC ilaveli kompozitler incelendiğinde, NFC içeren PHB kompozitlere %1 NBN ilavesi ile 40,1 MPa olan çekme direnci NBN katılım oranı artarken düşmüş ve en düşük %10 NBN ilavesinde 6,21 MPa olduğu belirlenmiştir. Elastikiyet modülü de benzer bir değişim göstermiş ve %1 NBN ilavesinde 1418 MPa olan çekme modülü NBN ilavesiyle düşmüş en düşük modül %10 NBN ilaveli kompozitlerde 925 MPa olarak gerçekleşmiştir. PLA kompozitleri incelendiğinde NC içeren kompozitlerde NBN ilavesiyle çekme direnci artmış ve en yüksek %10 NBN ilavesili kompozitlerde 40,2 MPa ulaşmıştır. Aynı zamanda çekmede elastikiyet modülünde de benzer bir trend saptanmış ve en yüksek çekmede elastikiyet modülü değeri ise 4682,4 MPa olarak belirlenmiştir. NFC içeren PLA kompozitlerinde %1 NBN ilavesi ile çekme direnci 48,2 MPa iken, NBN ilave oranı artarken çekme direnci düşmüş ve en düşük değer olarak %10 NBN ilaveli kompozitlerde 32,1 MPa olarak belirlenmiştir. çekmede elastikiyet modülü değerleri incelendiğinde NC ilaveli kompozitlerde en düşük ve en yüksek çekmede elastikiyet modülü; 2562,3 MPa ve 4682,4 MPa olarak belirlenmiştir. NFC ilaveli kompozitlerde ise en yüksek ve en düşük çekmede elastikiyet modülü değerleri ise 4699,1 MPa ve 3980,1 MPa olarak belirlenmiştir.

Tablo 26: PHB ve PLA biyokompozitlerinin çekme direnci ve çekme modülleri.

Matriks Tipi	Formülasyonlar	Çekme direnci (MPa)	Çekmede elastikiyet modülü (MPa)
PHB*	%1NBN-NC	2,7 ($\pm 11,5$)	296 ($\pm 15,3$)
	%5NBN-NC	2,1 ($\pm 13,5$)	325 ($\pm 14,2$)
	%10NBN-NC	5,1 ($\pm 14,3$)	755,8 ($\pm 17,9$)
	%1NBN-NFC	10,1 ($\pm 9,6$)	1418 ($\pm 16,6$)
	%5NBN-NFC	9,14 ($\pm 9,9$)	1321 ($\pm 11,9$)
	%10NBN-NFC	6,21 ($\pm 15,8$)	925 ($\pm 15,88$)
PLA**	%1NBN-NC	20 ($\pm 1,8$)	2562,3 ($\pm 9,8$)
	%5NBN-NC	31,4 ($\pm 7,2$)	3858,3 ($\pm 12,9$)
	%10NBN-NC	40,2 ($\pm 6,1$)	4682,4 ($\pm 13,9$)
	%1NBN-NFC	48,2 ($\pm 6,3$)	4699,1 ($\pm 11,6$)
	%5NBN-NFC	37,5 ($\pm 1,5$)	4122,5 ($\pm 6,1$)
	%10NBN-NFC	32,1 ($\pm 9,1$)	3980,1 ($\pm 15,2$)

(*%4 NFC/NC için Çekme Direnci: 16 MPa, 12,2MPa ve Çekmede Elastikiyet Modülü: 1436,7 MPa, 1233,5 MPa'dır. **%4 NFC/NC için Çekme Direnci: 50 MPa, 55 MPa ve Çekmede Elastikiyet Modülü: 2983,7MPa, 3324,5MPa'dır.)

Hazırlanan kompozitlerin çekme dirençleri ve çekmede elastikiyet modülleri sonuçlarının anlamlı olup olmadığına varyans analizi ile bakılmıştır. Analiz sonucunda elde edilen değerlerin istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmüştür. Yapılan Duncan testiyle kompozitlerin çekme direnci ve çekmede elastikiyet modülü değerlerinin benzer olduğu fakat istatistiksel olarak aralarında anlamsız olduğu belirlenmiştir. Kompozitlere ait çekme direnci ve çekmede elastikiyet modülü'nün Tablo 27-28'de Duncan test sonuçları verilmiştir.

Tablo 27: Kompozitlerin çekme direnci değerlerine ait Duncan testi.

Formülasyonlar (PLA)	Duncan Test	Formülasyonlar (PHB)	Duncan Test
%1 NBN/NC	A	%5 NBN/NC	A¹
%5 NBN/NC	B	%1 NBN/NC	A
%10 NBN/NFC	BC	%10 NBN/NC	B
%5 NBN/NFC	BC	%10 NBN/NFC	C
%10 NBN/NC	C	%5 NBN/NFC	D
%1 NBN/NFC	D	%1 NBN/NFC	E

¹Aynı harfler istatistiksel olarak ($p < 0,05$) anlamlı olmadığını göstermektedir.

Tablo 28: Kompozitlerin çekmede elastikiyet modüllü değerlerine ait Duncan testi.

Formülasyonlar (PLA)	Duncan Test	Formülasyonlar (PHB)	Duncan Test
%1 NBN/NC	A ²	%1 NBN/NC	A ²
%5 NBN/NC	B	%5 NBN/NC	A
%10 NBN/NC	B	%10 NBN/NC	B
%5 NBN/NFC	B	%10 NBN/NFC	B
%10 NBN/NC	B	%5 NBN/NFC	C
%1 NBN/NFC	B	%1 NBN/NFC	C

²Aynı harfler istatistiksel olarak ($p < 0,05$) anlamlı olmadığını göstermektedir.

4.2.1.2 Eğilme Testi

Tablo 29: NC ve NFC katkılı biyokompozitlere NBN ilavesiyle elde edilen eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü değerleri.

Matriks Tipi	Kompozitler	Eğilme direnci (MPa)	Eğilmede elastikiyet modülü (MPa)
PHB*	%1NBN-NC	9,8 ($\pm 13,1$)	1009,2 ($\pm 4,1$)
	%5NBN-NC	9,4 ($\pm 3,5$)	885,4 ($\pm 5,3$)
	%10NBN-NC	8,7 ($\pm 7,3$)	739,2 ($\pm 16,1$)
	%1NBN-NFC	7,9 ($\pm 15,7$)	515,3 ($\pm 4,5$)
	%5NBN-NFC	7,3 ($\pm 14,1$)	462,4 ($\pm 8,2$)
	%10NBN-NFC	7,1 (9,7)	400,9 ($\pm 2,8$)
PLA**	%1NBN-NC	20,2 ($\pm 3,6$)	998,4 ($\pm 18,8$)
	%5NBN-NC	30,1 ($\pm 14,2$)	1075,7 ($\pm 16,1$)
	%10NBN-NC	31,5 ($\pm 9,5$)	1249,5 ($\pm 15,9$)
	%1NBN-NFC	31,27 ($\pm 7,8$)	1547,1 ($\pm 16,1$)
	%5NBN-NFC	21,7 ($\pm 11,1$)	1069, 1 ($\pm 11,1$)
	%10NBN-NFC	25,4 ($\pm 9,2$)	1174,2 ($\pm 17,2$)

(*%4 NFC/NC için Eğilme Direnci: 27,4 MPa, 21,9 MPa ve Eğilmede Elastikiyet Modülü: 1711,8MPa, 2136,5MPa'dır. **%4 NFC/NC için Eğilme Direnci: 90,9MPa, 100,5MPa ve Eğilmede Elastikiyet Modülü: 2983,7MPa, 3324,5MPa'dır.)

NC ve NFC katkılı biyokompozitlere NBN ilavesiyle elde edilen eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü değerleri Tablo 29'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre NC ve NFC katkılı PHB kompozitlerinde NBN oranı arttıkça hem eğilme direnci hemde eğilmede elastikiyet değerlerinde azalma gözlenmiştir. En yüksek eğilme direnci %1 NBN/NC

kompozitlerinde, en düşük eğilme direnci %10 NBN/NFC kompozitlerinde olup bu değerler sırasıyla; 9,8 MPa ve 7,1 MPa'dır. En yüksek eğilmede elastikiyet modülü 1009,2 MPa olup %1 NBN/NC kompozitinde, en düşük modül ise 400,9 MPa olup %10 NBN/NFC kompozitinde görülmüştür. Buna karşın PLA kompozitlerinde NBN oranı arttıkça eğilme dirençleri ve eğilmede elastikiyet modüllerinin yükseldüğü görülmüştür. En yüksek eğilme direnci %10 NBN/NC kompozitlerinde, en düşük eğilme direnci %1 NBN/NC kompozitlerinde olup bu değerler sırasıyla; 31,5 MPa ve 20,2 MPa'dır. NC' li kompozitlerde eğilmede elastikiyet modülü de benzer bir değişim göstermiştir fakat NFC' li kompozitlerde modül NBN oranı arttıkça düşmüştür. En yüksek modül %1 NBN/NFC kompozitlerinde olup, en düşük modül %1 NBN/NC kompozitlerinde görülmüştür. Bu değerler sırasıyla 1547,1 MPa ve 998,4 MPa olarak bulunmuştur.

Tablo 30: Kompozitlerin eğilme direnci değerlerine ait Duncan testi.

Formülasyonlar (PLA)	Duncan Test	Formülasyonlar (PHB)	Duncan Test
%1 NBN/NC	A ¹	%10 NBN/NFC	A ¹
%5 NBN/NFC	A	%5 NBN/NFC	AB
%10 NBN/NFC	B	%1 NBN/NFC	ABC
%5 NBN/NC	C	%10 NBN/NC	BCD
%1 NBN/NFC	C	%5 NBN/NC	CD
%10 NBN/NC	C	%1 NBN/NC	D

¹Aynı harfler istatistiksel olarak ($p < 0,05$) anlamlı olmadığını göstermektedir.

Tablo 31: Kompozitlerin eğilmede elastikiyet modüllü değerlerine ait Duncan testi.

Formülasyonlar(PLA)	Duncan Test	Formülasyonlar (PHB)	Duncan Test
%1 NBN/NC	A ²	%10 NBN/NFC	A ²
%5 NBN/NFC	A	%5 NBN/NFC	A
%5 NBN/NC	A	%1 NBN/NFC	A
%10 NBN/NFC	A	%10 NBN/NC	B
%10 NBN/NC	A	%5 NBN/NC	C
%1 NBN/NFC	B	%1 NBN/NC	D

²Aynı harfler istatistiksel olarak ($p < 0,05$) anlamlı olmadığını göstermektedir.

Hazırlanan kompozitlerin eğilme dirençleri ve eğilmede elastikiyet modülleri sonuçlarının anlamlı olup olmadığına varyans analizi ile bakılmıştır. Analiz sonucunda elde edilen değerlerin istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmüştür. Yapılan Duncan testiyle kompozitlerin eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü değerlerinin benzer olduğu ve istatistiksel olarak aralarında anlamsız olduğu belirlenmiştir. Kompozitlere ait eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü'nün Tablo 30-31'de Duncan test sonuçları verilmiştir.

4.2.1.3 Çentikli Şok Direnci

Tablo 32: NC ve NFC katkılı biyokompozitlere NBN ilavesiyle elde edilen çentikli şok direnci değerleri.

Matriks Tipi	Formülasyonlar	Çentikli Şok Direnci (MPa)
PHB*	%1NBN-NC	1,58 (±0,23)
	%5NBN-NC	1,38 (±0,25)
	%10NBN-NC	1,56+ (±0,21)
	%1NBN-NFC	1,56 (±0,29)
	%5NBN-NFC	2,73 (±0,49)
	%10NBN-NFC	0,82 (0,19)
PLA**	%1NBN-NC	2,12 (±0,25)
	%5NBN-NC	1,88 (±0,12)
	%10NBN-NC	2,56 (±0,5)
	%1NBN-NFC	1,69 (±0,31)
	%5NBN-NFC	2,65 (±0,45)
	%10NBN-NFC	1,82 (±0,39)

(*%4 NFC/NC için Çentikli Şok Direnci Direnci: 2,05 MPa ve 1,88 MPa, **%4 NFC/NC için Çentikli Şok Direnci: 4,8MPa ve 3,9 MPa'dır.)

NC ve NFC katkılı biyokompozitlere NBN ilavesiyle elde edilen çentikli şok direnci değerleri Tablo 32'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre NC ve NFC katkılı PHB ve PLA kompozitlerinde NBN oranının çentikli şok direnci değerleri üzerinde bir etkisinin olmadığı saptanmıştır. PHB/NC kompozitlerinde en yüksek çentikli şok direnci %1 NBN takviyeli kompozitlerde olup, PHB/NFC kompozitlerinde, en yüksek direnç değeri %5 NBN ilaveli kompozitlerde bulunmuştur. PLA/NC kompozitlerinde ise en yüksek değer %10 NBN ilavesiyle elde edilirken, PLA/NFC kompozitlerinde %5 NBN takviyesinde maksimum direnç değerine ulaşılmıştır. Genel anlamda NBN ilavesiyle çentikli şok direnci değerleri referans değerlerinin üstüne çıkmamıştır. Fakat PHB/NFC kompozitine %5 oranında eklenen NBN ile birlikte 2,73MPa değeri elde edilmiş ve referans değerinin üstünde elde edilen tek değer de bu olmuştur.

Tablo 33: Kompozitlerin çentikli şok direnci değerlerine ait Duncan testi.

Formülasyonlar (PLA)	Duncan Test	Formülasyonlar (PHB)	Duncan Test
%1 NBN/NFC	A ¹	%10 NBN/NFC	A ¹
%10NBN/NFC	A	%5 NBN/NC	B
%5 NBN/NC	A	%10 NBN/NC	B
%1 NBN/NC	A	%1 NBN/NFC	B
%10 NBN/NC	B	%1 NBN/NC	B
%5 NBN/NFC	B	%5 NBN/NFC	C

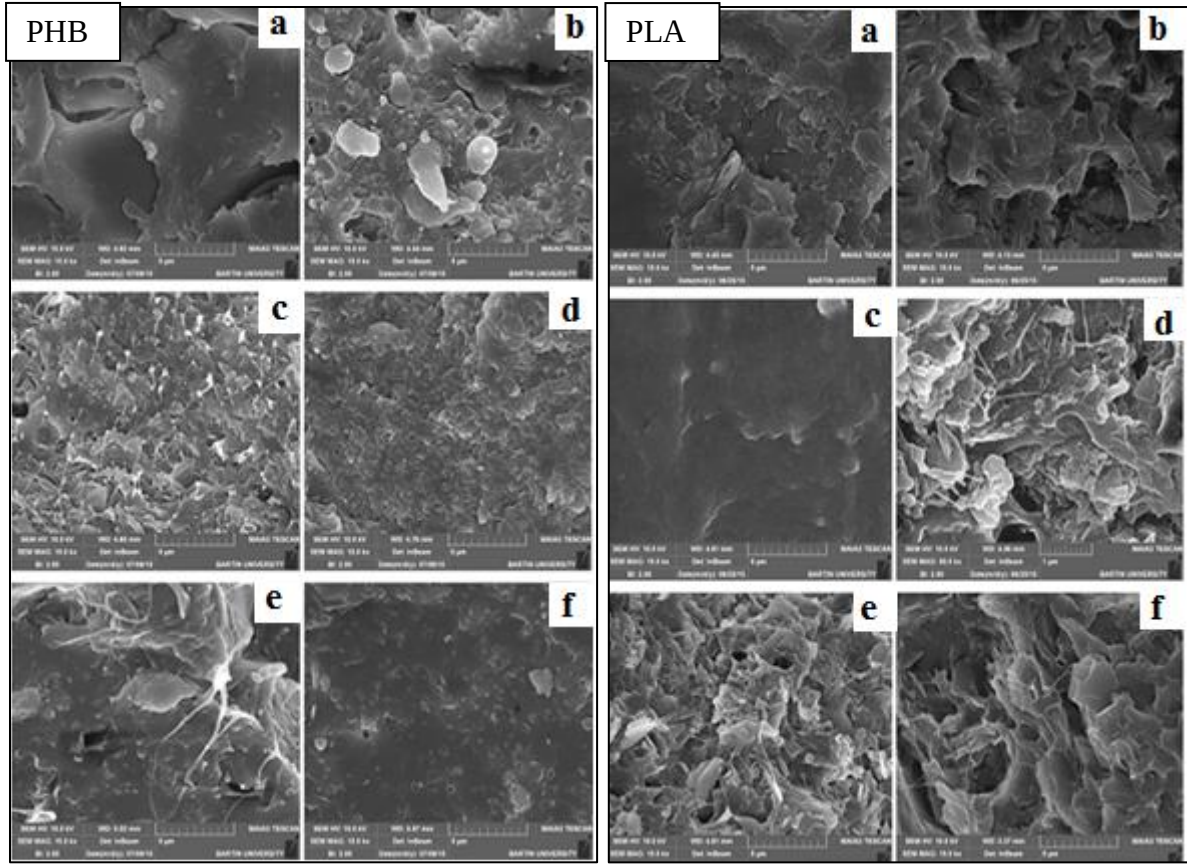
¹Aynı harfler istatistiksel olarak ($p < 0,05$) anlamlı olmadığını göstermektedir.

Yapılan varyans analizine göre; NBN ilaveli kompozitlerin çentikli şok direnci deneyi sonucu edilen değerlerinin istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmüştür. Yapılan Duncan testiyle de kompozitlerin çentikli şok direnci değerlerinin benzer olduğu fakat istatistiksel olarak aralarında anlamsız olduğu belirlenmiştir. Tablo 33'te Duncan testinin sonuçları verilmiştir.

4.3.1 Morfolojik Özellikler

4.3.1.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Şekil 76'da NBN ilaveli PHB ve PLA biyokompozitlerinin morfolojik özelliklerini görülmektedir. NBN ilavesi sonrası %4 NFC ve NC ilaveli kompozitlerin morfolojik yapıları incelenmiş ve matiks içerisinde yapının daha kırılgan ve boşluklu bir hale dönüştüğü belirlenmiştir. 1. kısımdaki SEM sonuçlarına göre topografik yapının daha kötü olduğu saptanmıştır. Ayrıca NBN partiküllerinin NFC ve NC lif ve partiküllerinin çevrelerinde olduğu görülmektedir. Mekanik testler sonucuna göre yorum yapılması gerekirse NBN ilavesinin kompozitleri daha gevrek ve kırılgan hale getirdiği söylenebilir. Ayrıca PHB kompozitleri için %1 NBN-NFC ve %5 NBN-NFC ilavesi ve PLA için ise %1 NBN-NFC kompozitlerinin morfolojik yapılarının diğerlerine göre daha homojen ve düzgün görüldüğü ve daha az oranda boşluklar içerdiği belirlenmiştir.



Şekil 76: NBN ilaveli PHB ve PLA biyokompozitleri: (a): %1NBN-NC, (b): %5NBN-NC, (c): %10NBN-NC, (d): %1NBN-NFC, (e): %5NBN-NFC, (f): %10NBN-NFC.

4.4.1 Termal Özellikler

NBN'nin PHB ve PLA kompozitlerinin termal özelliklerine etkileri DSC ve TGA spektroskopları kullanılarak belirlenmiştir.

4.4.1.1 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Tablo 34 NBN ilaveli PHB ve PLA biyokompozitlerinin $T_{10\%}$, $T_{50\%}$, $T_{85\%}$, DTG_{max} , T_m ve T_d değerlerine ait özetlerini göstermektedir. TGA ve DTA sonuçlarına göre NBN ilaveli kompozitlerin $T_{10\%}$ değerleri PHB kompozitlerde en yüksek %1 NBN-NC ilaveli kompozitlerde $325,1^\circ\text{C}$ olarak saptanmıştır. PLA kompozitlerde ise yine en yüksek değeri ise %5 NBN-NC ilaveli kompozitlerde $344,7^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir. $T_{50\%}$ değerine bakıldığında PLA ve PHB kompozitleri için en yüksek sıcaklık dereceleri yine aynı kompozitlerde $296,2^\circ\text{C}$ ve $360,8^\circ\text{C}$ olarak saptanmıştır. $T_{85\%}$ değerlerine bakıldığında ise en yüksek sıcaklık değerleri %5 NBN-NC/PLA ilaveli kompozitlerde belirlenmiştir. Birim zamandaki

maksimum kütle kaybı miktarını gösteren DTG_{max} değerlerine bakıldığında en yüksek sıcaklıklar PLA ve PHB kompozitleri için %1 ve % 5 NBN-NC ilaveli PLA ve PHB kompozitleri olduğu ve sıcaklıkların 300,4 °C ve 363,6 °C olarak saptanmıştır. DTA değerlerine göre kompozitlerin en yüksek erime (T_m) ve bozunma (T_d) sıcaklıkları ise yine %1 ve %5 ve %10 NBN-NC ilaveli PLA ve PHB kompozitleri için T_m ve T_d değerleri ise %1 NBN – NFC ve NC ilaveli kompozitler için 175,7 °C ve 300,1 °C; %1 NBN – NFC ve %5 NBN – NC için ise 154,5 °C ve 362,2 °C olarak belirlenmiştir.

Tablo 34: NBN ilaveli PHB ve PLA biyokompozitlerinin TGA, DTG ve DTA verileri.

Formülasyonlar	TGA (°C)			DTG (°C)	DTA (°C)	
	T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{85%} (°C)	DTG _{max} (°C)	T _m (°C)	T _d (°C)
%1 NBN-NFC/PHB	277,6	287,1	377,5	287,3	175,7	288,0
%5 NBN-NFC/PHB	267,5	282,0	352,5	286,0	173,7	284,5
%10 NBN-NFC/PHB	248,8	263,2	314,2	266,0	168,0	264,1
%1 NBN-NC/PHB	325,1	296,2	353,5	304,4	161,8	350,1
%5 NBN-NC/PHB	274,7	295,1	377,0	285,9	173,8	281,0
%10 NBN-NC/PHB	276,3	286,2	354,8	287,9	173,7	287,5
%1 NBN-NFC/PLA	337,2	352,4	363,5	354,6	154,5	352,9
%5 NBN-NFC/PLA	334,6	345,1	356,5	347,6	147,7	353,6
%10 NBN-NFC/PLA	334,0	345,4	361,0	347,3	148,2	350,1
%1 NBN-NC/PLA	342,7	356,3	372,4	358,8	146,8	356,4
%5 NBN-NC/PLA	344,7	360,8	379,1	363,6	149,5	362,2
%10 NBN-NC/PLA	341,1	257,4	372,2	362,8	150,1	360,8

4.4.1.2 Diferensiyal Tarama Spektroskopu (DSC)

NBN ilaveli PHB ve PLA kompozitlerinin DSC analizi ile elde edilen T_c, T_m, X_c ve erime ve kristalleşme entalpi değerleri Tablo 35’te verilmiştir. Tablo 35’e göre, elde edilen PLA ve PHB kompozitlerinin T_c ve T_m noktaları genellikle kontrol örneklerine benzer iken PHB kompozitlerde en düşük T_c değeri %5 ve %10 NBN-NC ilaveli içeren kompozitlerde 108,2 °C iken en yüksek değer ise 109,8 °C ile %1 NBN-NFC içeren kompozitlerde belirlenmiştir. PLA kompozitlerine bakıldığında ise en düşük ve en yüksek T_c değerleri, %10 NBN-NC içeren kompozitlerde 113,68 °C ve %10 NBN-NFC içeren kompozitlerde 116,6 °C olarak belirlenmiştir. T_m değerleri incelendiğinde ise PHB kompozitlerinde en yüksek ve en düşük

T_m değeri 169,7 ile %10 NBN-NC içeren kompozitlerde ve 153,4 °C ile %1 NBN-NC içeren kompozitlerde saptanmıştır. PLA kompozitlerine bakıldığında ise en yüksek T_m değerinin 154,6°C ile %1 NBN-NC içeren kompozitlerde ve en düşük T_m ise 151,8 °C ile %5 NBN-NFC içeren kompozitlerde belirlenmiştir. Kompozitlerin kristallik analizleri hesaplandığında dolgu maddesi ilavesinin kristallik oranlarını düşürdüğü ve NBN ilavesi artarken artış hızının arttığıda bulunmuştur. Yapılan hesaplamalara göre PHB ve PLA için en yüksek ve en düşük kristalinite oranları PHB için; %43,6 ve %29,3; PLA için %13,6 ve %16,8 olarak hesaplanmıştır.

Tablo 35: Biyokompozitlerin DSC analiziyle ilgili özet veriler.

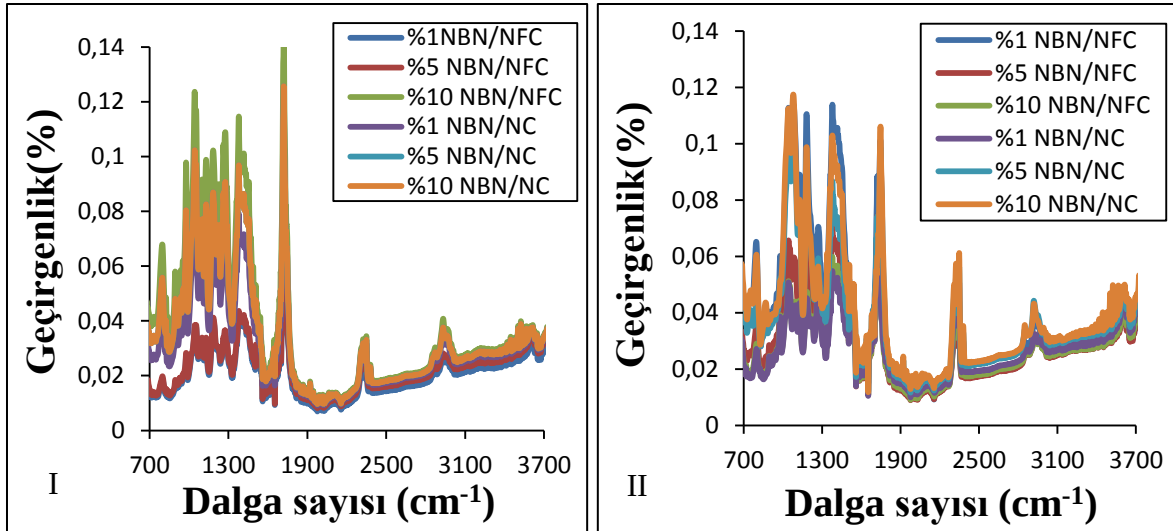
Formülasyonlar	Soğutma		Isıtma		X _c (%)
	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	
%1 NBN-NFC/PHB	109,3	52,9	168,6	63,6	43,6
%5 NBN-NFC/PHB	109,0	50,8	166,4	60	41,1
%10 NBN-NFC/PHB	109,2	48,9	168,5	54,5	37,3
%1 NBN-NC/PHB	109,5	41,8	153,4	42,8	29,3
%5 NBN-NC/PHB	108,2	40,4	169,6	49,7	34
%10 NBN-NC/PHB	108,2	54,8	169,7	58,9	40,3
%1 NBN-NFC/PLA	115,6	27,1	152,2	21,2	14,5
%5 NBN-NFC/PLA	115,1	20,3	151,8	22,2	15,2
%10 NBN-NFC/PLA	116,6	21,3	153,4	24,5	16,8
%1 NBN-NC/PLA	115,3	18,7	154,6	19,9	13,6
%5 NBN-NC/PLA	115,2	22,1	153,6	21,4	14,6
%10 NBN-NC/PLA	113,68	22,4	153,33	22,76	15,6

4.5.1 Yapısal Özellikler

Kompozitlerin NBN ilavesi sonrası yapısal özelliklerindeki değişimler FTIR ve XRD ile araştırılmıştır.

4.5.1.1 FTIR Analizi

Şekil 77 PHB ve PLA numunelerinin FTIR sonuçlarını göstermektedir.

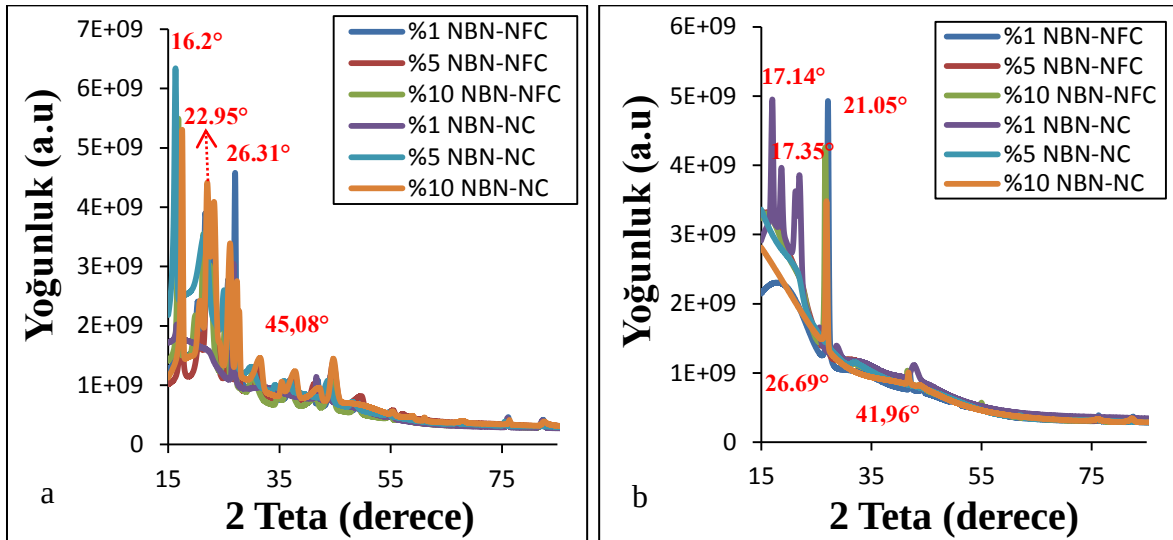


Şekil 77: NBN takviyeli PHB (I) ve PLA (II) biyokompozitlerinin FTIR analizleri.

NBN ilavesiyle hazırlanan kompozitlerde FTIR pik tepeleri daha da yükselmiştir. Ayrıca Pikler içerisinde şekilde de görüldüğü gibi 800 cm^{-1} ve 1350 cm^{-1} pik değerlerinde NBN pikleri belirlenmiştir. Diğer pik tepeleri ise polimer matriks ve dolgu maddelerine aittir.

4.5.1.2 X-ışını kırınım analizi (XRD)

PHB biyokompozitlerine ait NBN ilavesiyle hazırlanan kompozitlerin XRD eğrileri (Şekil 78) ve elde edilen kristalinite indeks değerleri (Tablo 36) hesaplanmıştır.



Şekil 78: NBN takviyeli PHB (a) ve PLA (b) biyokompozitlerinin XRD analizleri.

Tablo 36: NBN takviyeli PHB ve PLA biyokompozitlerinin XRD analizleri.

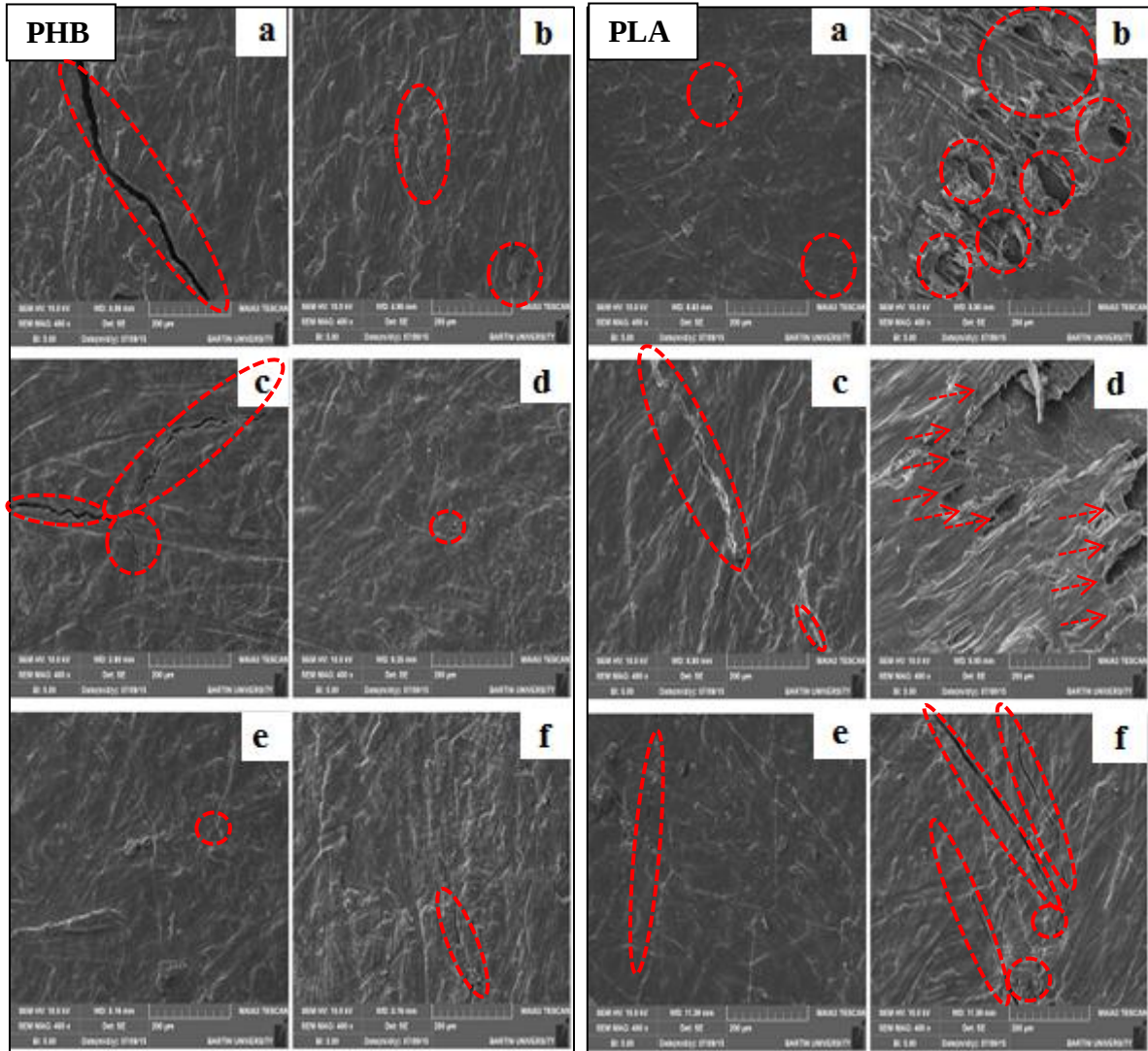
Formülasyonlar	Xc (%)	Formülasyonlar	Xc (%)
%1 NBN/NFC	37,8	%1 NBN/NFC	34,6
%5NBN/NFC	31,2	%5NBN/NFC	25,6
%10 NBN/NFC	35,2	%10 NBN/NFC	24,8
%1 NBN/NC	33,3	%1 NBN/NC	37,7
%5 NBN/ NC	37,3	%5 NBN/ NC	26,2
%10 NBN/NC	37,6	%10 NBN/NC	24,1

NBN ilaveli PHB biyokompozitlerinin x-ışını kırınım spektroskopisiyle yapılan analizlerde örneklerin genelde aynı açılarda pik noktaları ($16,2^\circ$, $22,95^\circ$ ve $26,31^\circ$, $45,08^\circ$) verdikleri belirlenmiştir. Buna karşın PLA kompozitlerinde ise %1 NBN-NC ilaveli PLA kompozitleri 3 ayrı pik noktası göstermiştir ($17,14^\circ$, $17,35^\circ$, $21,05^\circ$). Diğer kompozitler ise iki nokta da pik noktası ($26,69^\circ$, $41,96^\circ$) vermiştir. Bu durumdan da PLA kompozitlerinde diğer kompozitlerin yapısal olarak %1 NBN-NC kompozitinin farklı bir yapıya sahip olduğu söylenebilir. Tablo 36’da NBN ilaveli PHB/PLA kompozitlerine ait kristalinite değerleri verilmiştir. Buna göre PHB kompozitlerinde maksimum kristalinite değerleri NFC/NBN kompozitlerinde %1 NBN/NFC’de bulunmuş olup %37,8, NC/NBN kompozitlerinde ise %10 NBN/NC kompozitinde olup %37,6’dır. Aynı şekilde PLA/NFC kompozitlerinde maksimum değer %1 NBN/NC kompozitlerinde bulunmuş olup %34,6, NC’li kompozitlerde bu değer %1 NBN/NC kompozitinde %37,7 olarak bulunmuştur.

4.6.1 Yaşlandırma Deneyi

NBN ilaveli PLA ve PHB biyokompozitlerin dış ortam performansını belirlemek için yaşlanma testi gerçekleştirilmiştir. Bu testte uzun süre yıpranmaya maruz kalan örneklerin morfolojik özelliklerine ve renk değişimlerine bakılmıştır.

4.6.1.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)



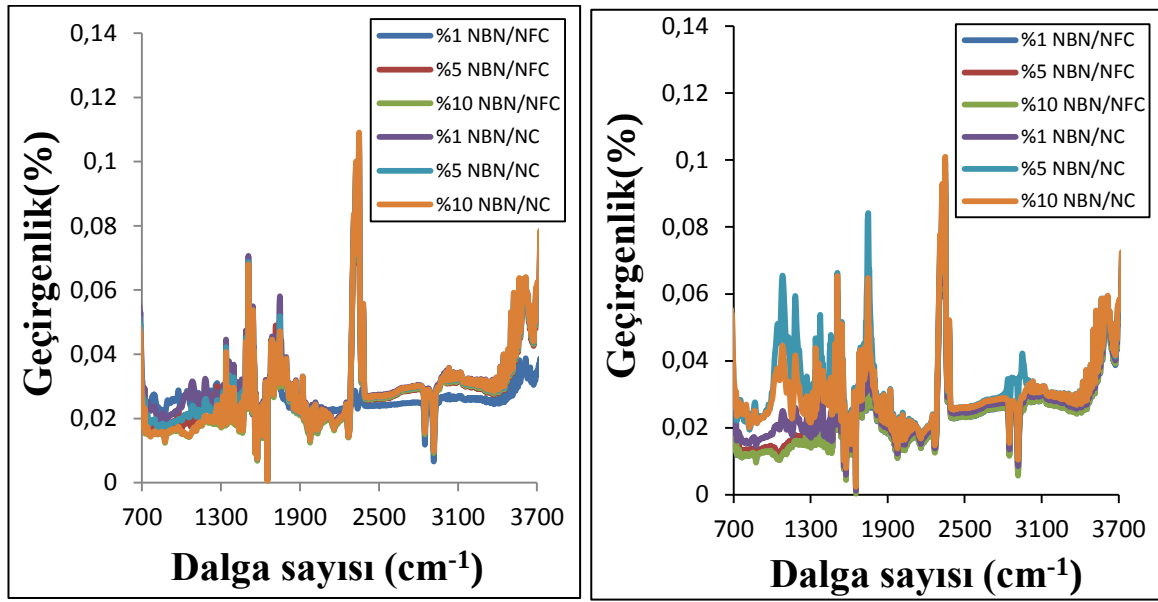
Şekil 79: PHB ve PLA biyokompozitleri: (a), %1 NBN-NFC; (b), %5 NBN-NFC; (c), %10 NBN-NFC; (d), %1 NBN-NC, (e), %5 NBN-NC, (f), %10 NBN-NC.

Yaşlanma sonrasındaki yüzeylerdeki değişimi belirlemek için SEM analizi yürütülmüştür. Şekil 79’da örneklerin SEM görüntüleri verilmiştir. Yaşlanma sonucunda örneklerin yüzeylerinden alınan örnekler incelenmiş ve hızlandırılmış yaşlandırma sonucunda yüzeyel olarak meydana gelen zararları ve deformasyonlar belirlenmiştir. Elde edilen SEM resimlerine (kırmızı çizgilerle belirtilen yerlerde) göre PLA ve PHB kompozitlerinin genellikle yüzeylerinde aşınma şeklinde deforme oldukları ve çeşitli büyüklüklerde çatlamlar olduğu görülmüştür. Ayrıca kompozitlerin yüzeylerinde aşınmanın meydana geldiği noktalardan mikro çatlak oluşumları da tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre hem PHB hem de

PLA kompozitlerinde önemli oranlarda deformasyonlar ve büyük boyutlu çatlamlar tespit edilmiştir.

4.6.1.2 FTIR Analizi

Şekil 80 NBN ilaveli PHB ve PLA kompozitlerinin yaşlanma sonrasında kimyasal yapıdaki değişimlerin analizi için yapılan FTIR analiz sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 80: NBN takviyeli PHB (I) ve PLA (II) biyokompozitlerinin FTIR analizleri.

Yaşlanma sonucunda yapılan FTIR analizi sonuçların yaşlanma öncesine göre çok fazla değişmediğini göstermiştir. Sadece PHB kompozitlerdeki 700-1300 cm^{-1} bandında görülen dalgalanmaların absorpsiyon oranlarında düşme meydana gelmiştir. PLA kompozitlerde ise hemen hemen aynı olduğu söylenebilir.

4.6.1.3 Renk Ölçümü

Tablo 37’de kompozitlere ait yaşlandırma deneyi öncesindeki ve sonrasındaki renk parlaklığı (L), kırmızı renk tonu (a) ve sarı renk tonu (b) değerleri verilmektedir. Tabloya bakıldığında genel anlamda kompozitlerin L değerlerinde artış, a ve b değerlerinde düşüş görülmüştür. Yani renk parlaklığı beyaza yaklaşmış denilebilir. Bunun yanı sıra a ve b değerleri hiçbir kompozit tipi için negatife düşmemiş böylece bu renk tonları aynı kalmıştır. En yüksek L_0

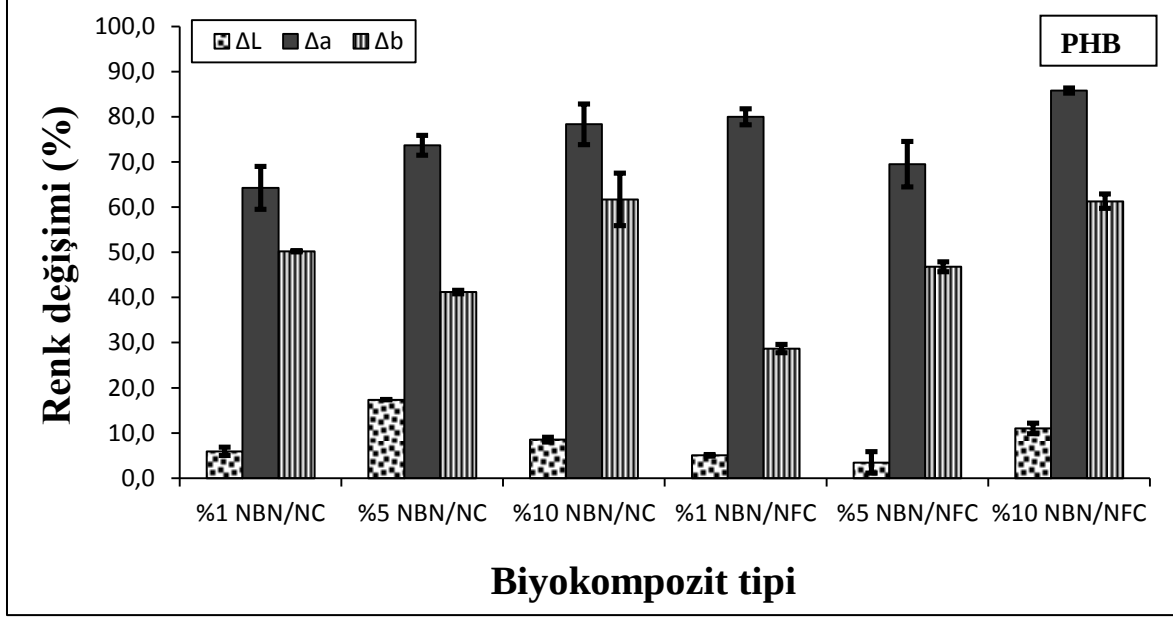
değeri PHB grubunda %1 NBN/NC ve %1 NBN/NFC’de, PLA grubunda %10 NBN/NC ve %1 NBN/NFC’de görülmüştür. En yüksek L_s değeri PHB grubunda yine %1 NBN/NC ve %1 NBN/NFC’de, PLA grubunda ise %5 NBN/NC ve %10 NBN/NFC’de olduğu tespit edilmiştir. PLA kompozitlerde renk parlaklığı yaşlandırma öncesinde ve sonrasında NC’li kompozitlerde, NFC ilaveli kompozitlere göre daha düşük olup, en yüksek renk parlaklığı değerleri NFC ilavesiyle elde edilmiştir. a değerinde yaşlandırma deneyi sonrasında tüm kompozit tiplerinde düşüş görülmüş olup a değeri hiçbir kompozit tipinde negatif değer vermemiş, kompozitler kırmızı renk tonunda kalmışlardır. Maksimum a_0 değerlerine bakıldığında PHB grubunda %5 NBN/NC ve %10 NBN/NFC’de, PLA grubunda da yine %5 NBN/NC ve %10 NBN/NFC’de olduğu tespit edilmiştir. Maksimum a_s değerlerinin PHB grubunda en yüksek %5 NBN/NC ve %5 NBN/NFC’de, PLA grubunda değişmeyip %5 NBN/NC ve %10 NBN/NFC’de olduğu tabloda görülmektedir. PHB grubunda maksimum b_0 değerinin %10 NBN/NC ve %5 NBN/NFC’de, PLA grubunda da maksimum %1 NBN/NC ve %5 NBN/NFC’de olduğu saptanmıştır. Yaşlandırma sonrası sarı renk tonunun azalma eğilimi gösterdiği görülmüş olup en yüksek b_s değerlerinin PHB kompozitlerinde %5 NBN/NC ve %5 NBN/NFC’de, PLA kompozitlerinde %1 NBN/NC ve %10 NBN/NFC’de olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 37: Yaşlandırma deneyi öncesinde ve sonrasındaki L , a ve b değerleri.

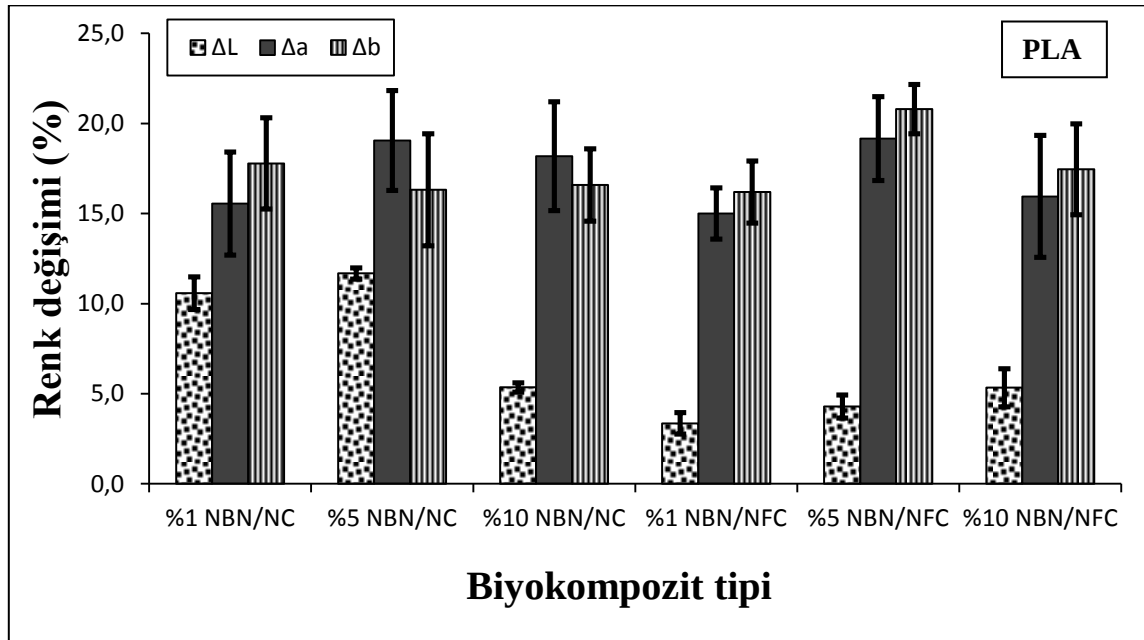
		RENK DEĞERLERİ					
		L_0	L_s	a_0	a_s	b_0	b_s
PHB	%1 NBN/NC	84,61(±0.91)	89,94(±0.20)	1,86(±0.23)	0,67(±0.01)	7,40(±0.59)	3,68(±0.28)
	%5 NBN/NC	67,88(±0.17)	82,14(±0.23)	2,85(±0.03)	0,75(±0.07)	9,31(±0.13)	5,47(±0.04)
	%10 NBN/NC	81,53(±0.01)	89,14(±0.42)	2,15(±0.28)	0,47(±0.04)	9,32(±0.71)	3,57(±0.27)
	%1 NBN/NFC	85,27(±0.16)	89,82(±0.02)	0,93(±0.04)	0,19(±0.01)	5,54(±0.13)	3,95(±0.14)
	%5 NBN/NFC	82,10(±0.77)	85,06(±1.15)	1,66(±0.06)	0,51(±0.06)	8,49(±0.16)	4,52(±0.01)
	%10 NBN/NFC	76,53(±0.23)	86,00(±1.13)	1,80(±0.02)	0,26(±0.01)	7,78(±0.28)	3,01(±0.01)
	%1 NBN/NC	60,05(±1.31)	67,15(±2.14)	0,05(±0.13)	0,04(±0.14)	5,85(±0.79)	4,81(±0.14)
	%5 NBN/NC	78,99(±0.62)	89,43(±0.40)	0,32(±0.02)	0,26(±0.08)	5,09(±0.54)	4,26(±0.16)
PLA	%10 NBN/NC	83,49(±0.48)	88,21(±0.74)	0,28(±0.04)	0,23(±0.01)	4,28(±0.41)	3,57(±0.25)
	%1 NBN/NFC	87,47(±0.18)	90,50(±0.37)	0,10(±0.04)	0,09(±0.02)	3,65(±0.35)	3,06(±0.16)
	%5 NBN/NFC	84,23(±1.46)	88,00(±1.12)	0,60(±0.27)	0,49(±0.17)	6,25(±0.37)	4,95(±0.37)
	%10 NBN/NFC	86,00(±0.76)	90,84(±0.21)	1,16(±0.01)	0,98(±0.01)	6,05(±0.40)	4,99(±0.01)

Şekil 81-82’de PLA ve PHB kompozitlerine ait renk değişimi değerleri verilmiş olup en yüksek ΔL değerlerini NBN takviyeli PHB kompozitlerinin verdiği tespit edilmiştir. En yüksek ΔL değerlerine bakıldığında; PHB kompozitlerinde %5 NBN/NC’de %17,4, PLA kompozitlerinde %5 NBN/NC’de %11,7’dir. Aynı şekilde Δa ve Δb değerlerinin PHB kompozitlerinde daha yüksek olduğu görülmektedir. Δa değerleri PHB kompozitlerinde %90’a yakın değerler verirken PLA kompozitlerinde %20’ye yakın değerler vermiştir. PHB

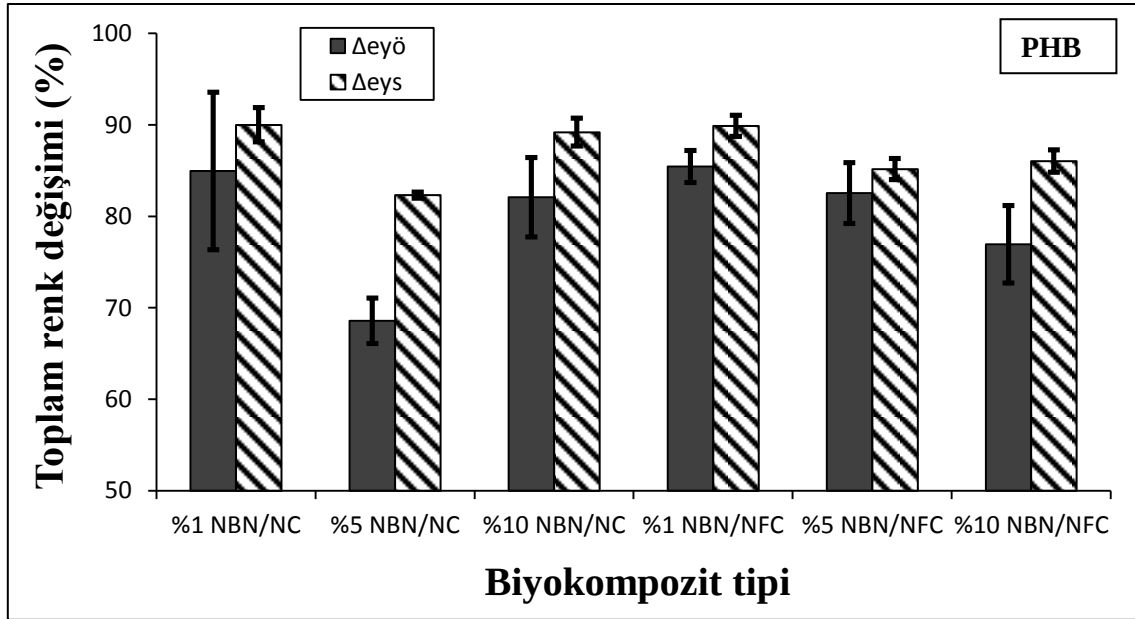
kompozitleri içerisinde maksimum Δa değerini %85,5 ile %10 NBN/NFC'li kompozit verirken PLA'da 19,2 ile %5 NBN/NFC ilaveli kompozit vermiştir. En yüksek Δb değerleri PHB'de %10 NBN/NC' de 61,7 iken PLA'da %5 NBN/NFC'de 20,8'dir.



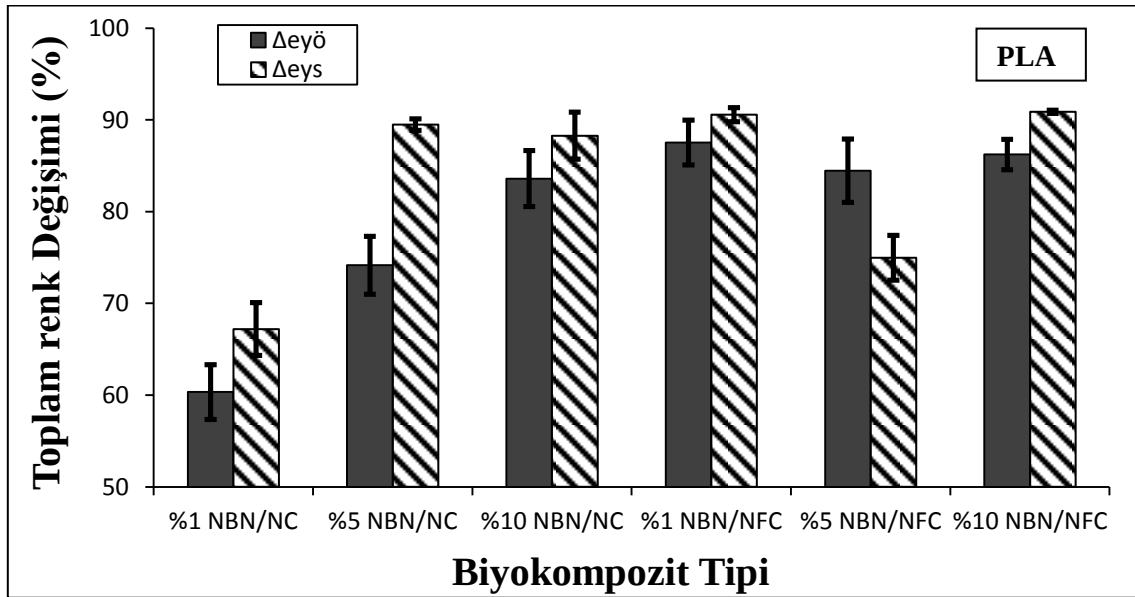
Şekil 81: NBN ilaveli PHB biyokompozitlerin renk değişimi grafiği.



Şekil 82: NBN ilaveli PLA biyokompozitlerin renk değişimi grafiği.



Şekil 83: NBN ilaveli PHB biyokompozitlerin toplam renk değişimi grafiği.



Şekil 84: NBN ilaveli PLA biyokompozitlerin toplam renk değişimi grafiği.

Biyokompozitlere ait toplam renk değişimi değerleri Şekil 83-84'te verilmiş olup şekil incelendiğinde Δ_e (L,a ve b yönlerinde meydana gelen topla renk değişikliği) değerlerinin genel olarak hem PHB/NBN hem de PLA/NBN kompozitlerinde yaşlandırma deneyi sonrasında arttığı tespit edilmiştir. Yaşlandırma deneyi öncesi PHB/NBN için elde edilen en yüksek Δ_e değeri %85,4, yaşlandırma deneyi sonrası elde edilen en yüksek Δ_e değeri %90 olup bu değerler %1 NBN/NFC ve %1 NBN/NC kompozitlerinde tespit edilmiştir. PLA

kompozitleri için yaşlandırma deneyi öncesi elde edilen en yüksek Δe değeri %87,5, yaşlandırma deneyi sonrası elde edilen en yüksek Δe değeri %90,9 olup bu değerler %1 NBN/NFC ve %10 NBN/NFC kompozitlerinde bulunmuştur.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada günümüzde yeni çalışılmaya başlanan biyopolimerler olan Polilaktik asit (PLA) ve Polihidroksibütirat (PHB)'in biyo katkı materyalleri olan nanokil ve selüloz nanofibril ile güçlendirilmesi sonrası biyopolimerdeki değişimler araştırılmıştır. Giderek petrokimya esaslı polimerlerden uzaklaşan dünya pazarı bio-esaslı ya da bio-bozunur polimerlere yöneldiği için gelecekte bu polimerlerin büyük bir pazar payına sahip olacağı şüphesizdir. Bu nedenle çalışmamızda da PLA ve PHB polimerleri kullanılarak hem bu polimerlerin özellikleri hem de bio-katkı sonrası oluşacak biyokompozitlerin özellikleri araştırılmıştır. Ayrıca biyolojik kökenli kompozitlerin ya da materyallerin en büyük dezavantajı dış ortamda kısa zamanda bozunmaları ve yeterli direnç performanslarını karşılayamamalarıdır. Bu nedenle hazırlanan kompozitlerin ve saf polimerlerin hızlandırılmış yaşlandırma sonrası yüzey özelliklerindeki değişimleri ve kimyasal yapısındaki değişiklikler araştırılmıştır.

PLA biyokompozitlerinin direnç değerlerine bakıldığında PHB biyokompozitlerine göre daha yüksek değerler verdiği tespit edilmiştir. Bu nedenle PLA üzerinde daha fazla yoğun bir şekilde çalışılması tavsiye edilmektedir. Fakat PHB'nin gerek gevrek yapısı gerek de düşük direnç değerleri vermesi ve ayrıca çalışılmasının güç olması nedeniyle başka polimerlere katılarak ya da elastomerlerin ilavesiyle desteklenerek daha iyi sonuçlar verebileceği sonucuna varılmıştır. Bunun yanı sıra genellikle NFC'nin bu iki biyokompozit içinde homojen bir dağılım oluşturmadığı SEM fotoğraflarında görülmüştür. Bu nedenle uyumlaştırıcı madde ilavesiyle çalışılması durumunda bu sorunun büyük oranda ortadan kaldırılabilceği düşünülmektedir. Direnç özelliklerinde özellikle çentikli şok direnci değerlerinde NFC'nin olumlu bir etkisi olmuştur. NFC'nin polimer matriksi bir ağ gibi sardığı ve böylece çentikli şok direncinde önemli iyileşmeler sağladığı morfolojik analizler sonucunda görülmüştür. Dolayısıyla çentikli şok direncinin yüksek olmasının istendiği yerlerde NFC kullanılması tavsiye önerilir.

Fiziksel özellikler bakımından en iyi kompozitler her iki grup için de %0,5 NC ilaveli kompozitler olup, mekanik anlamda en iyi olan gruplar ise %4 NFC ve %4 NC olarak bulunmuştur. Bunun yanı sıra partükül ve liflerin PLA içerisindeki dağılımlarının daha

homojen olduğu görülmüştür. Mekanik anlamda dayanıklı malzeme istenilen alanlarda lif veya partikül oranını %4 olarak kullanılması tavsiye edilebilir.

NFC/NC ilaveli PHB/PLA kompozitlerine NBN ilavesiyle, kompozitlerin renk parlaklığında artış olduğu saptanmıştır. Kırmızı renk tonu değerleri düşmüş sifıra yaklaşmış ve sarı renk değerlerinin de düştüğü tespit edilmiştir. Kompozitlerin renk değişimlerine bakıldığında (ΔL , Δa ve Δb) NBN ilavesiyle bu değerlerin düştüğü saptanmıştır. Toplam renk değişimi değerleri ise NBN ilavesiyle artmıştır. Bu sonuçlara göre NBN ilave edilmiş kompozitler daha beyaz renktedir denilebilir.

hBN ilavesiyle biyokompozitlerin termal özelliklerinde önemli bir değişiklik tespit edilmemiştir. Ayrıca malzemenin mekanik özelliklerinde de büyük düşüşler gözlemlenmiş olup termal özellikleri iyileştirmede hBN yerine başka katkı maddelerinin kullanılmasının daha olumlu sonuçlar verebileceği düşünülmektedir. Ayrıca hBN'ün PLA ile kullanılması sonucu PLA içerisinde büyük oranda boşluk oluşumu gözlemlenmiştir. Bu nedenle hBN'ün başka polimerle kullanılmasıyla daha iyi sonuçlar elde edileceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca boşluklu yapının bazı uygulamalarda (ısı ve ses izolaynonu için kullanılan malzemelerde) önemli olduğu düşünüldüğünde bu tip uygulamalarda PLA matriksin kullanılabileceği düşünülmektedir.

Yapılan dış ortam testi sonuçlarına göre hBN kullanımıyla biyokompozitlerde büyük oranda deformasyonlar görülmüştür. Bu nedenle bu tip uygulamalarda hBN yerine başka bir katkı maddesinin kullanımı yararlı olacaktır.

KAYNAKLAR

- Abdulahkni, A., Hosseinzadeh, J., Ashori, A., Dadashi, S. and Takzare, Z. (2014). Preparation and characterization of modified cellulose nanofibers reinforced polylactic acid nanocomposite. *Polymer Testing*, 35: 73-79.
- Anderson, A.J. ve Dawes, E.A. (1990). Occurrence, metabolism, metabolic role and industrial uses of bacterial polyhydroxyalkanoates. *Microbial Reviews*, 54: 450-472.
- Anon. (2011). Hot Melt Extrusion, Particle Science. Technical Brief, Vol 3, www.particlesciences.com (20.05.2015).
- Anon. (2014). Frequently asked questions on bioplastics. european bioplastics, www.european-bioplastics.org (16.06.2015).
- Auvinen, K. (2013). Entrepreneurial Guide to Starting up a Plastics Extrusion Business. Lisans Tezi, Plastics Technology, Arcada, 100 s.
- Averous, L. (2004). Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. *Journal of Macromolecular Science, Polymer Reviews*, C44(3): 231-274.
- Aydemir, D. (2012). Selülozik Nano/Makro Partiküllerle Desteklenmiş Stiren Maleik Anhidrit (SMA) Kompozitlerinin Köpüklendirilmesi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Bartın, 175 s.
- Ayrılmış, N., Dündar, T., Kaymakçı, A., Özdemir, F. ve Kwon, J.H. (2014). Mechanical and thermal properties of wood-plastic composites reinforced with hexagonal boron nitride. *Polymer Composites*, 35(1): 194-200.
- Bal A.(2008). Nanokil İçeren Su Esaslı Akrilik Emülsiyonların Elde Edilmesi ve Film Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 91 s.
- Barham, P.J., Keller, A., Otun, E.L. ve Holmes, P.A. (1984). Crystallization and morphology of bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate. *Journal of Materials Science*, 19: 2781-2794.
- Bin Abdol Zahar, A.A. (2009). Effects of Injection Molding Gate Mechanism on Parameters Machining and Defects of Book Tray. Degree Thesis, Universiti Malaysia Pahang Faculty of Mechanical Engineering, Kuantan, 78 s.
- Bordes, P. Pollett, E., & Avérous, L. (2009). Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. *Progress in Polymer Science*, 34: 125-155.
- Broutman, L.J. ve Krock, R.H. (1967). *Modern Composite Materials*. Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts.
- Chen, X., Kalish, J., Hu, S.L. (2011). Structure evolution of α' -phase poly(lactic acid) by addition of non-solvents. *Journal of Polymer Science*, 49: 1446-1454.

- Chin, I.J ve Uematsu, S. (2011). Nanocomposites with Biodegradable Polymers: Synthesis, Properties and Future Perspectives. *Biodegradation of polymeric systems*, Eds. V. Mittal, Oxford University Press, pp. 426.
- Chung, C.I. (2000). *Extrusion of Polymers: Theory and Practice*. Hanser Publications, Munich, pp.365.
- Deniz, İ. (2012). *Odun Kimyası*. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Trabzon, 200 s.
- Doi, Y. (1990). *Microbial Polyesters*. VHC Publishing, New York, pp. 101.
- Doi, Y., Kanesawa, Y., Kawaguchi, Y. ve Kunioka, M. (1989). Hydrolytic degradation of microbial poly(hydroxyalkanoates). *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, 10: 227-230.
- Dong, Y., Ghataura, A., Takagi, H., Harrosh, H.J, Nakagaito, A.N. ve Lau K. (2014). Polylactic acid (PLA) biocomposites reinforced with coir fibres: Evaluation of mechanical performance and multifunctional properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 63: 76-84.
- El-Hadi, A.M. (2013). Influence of microcrystalline cellulose fiber (MCCF) on the morphology of poly(3-hydroxybutyrate) (PHB). *Colloid and Polymer Science*, 291: 743-756.
- El-Hadi, A.M. (2014). Investigation of the effect of nano-clay type on the non-isothermal crystallization kinetics and morphology of poly(3(R)-hydroxybutyrate) PHB/clay nanocomposites. *Polymer Bulletin*, 71: 1449-1470.
- Ersoy, H.Y. (2001). *Kompozit Malzeme*, Literatür Yayınları: 66, Literatür Yayıncılık, İstanbul, 227s.
- Espino-Pérez, E., Bras, J., Ducruet, V., Guinault, A., Dufresne, A. ve Domenek S. (2013). Influence of chemical surface modification of cellulose nanowhiskers on thermal, mechanical, and barrier properties of poly(lactide) based bionanocomposites. *European Polymer Journal*, 49: 3144-3154.
- Fourier, M.J., Mason, T.L. ve Tirrel, D.A. (1995). Genetic Engineering of Polymers, *In molecular biology and biotechnology a comprehensive desk reference*, Eds. R.A. Meyers, VHC Publications Inc, New York.
- Fowler, P.A., Hughnes, J.M. ve Elias, R.M. (2006). Review biocomposites: Technology, environmental credentials and market forces. *Journal of The Science of Food and Agriculture*, 86: 1781-1789.
- French, A.D., Bertoniére, N.R., Brown, R.M., Chanzy, H., Gray, D. Hattori, K. ve Glasser, W. (2003). *Encyclopedia of Polymer Science and Technology-Cellulose*. John Wiley&Sons, Inc.

- Frone, A.N., Berlioz, S., Chailan, J.F, Panaitescu, D.M. ve Donescu, D.(2011). Cellulose fiber-reinforced polylactic acid. *Polymer Composites*, 32: 976-985.
- Frone, A.N., Berlioz, S., Chailan, J.F. ve Panaitescu, D.M. (2013). Morphology and thermal properties of PLA–cellulose nanofibers composites. *Carbohydrate Polymers*, 91: 377-384.
- Furuhashi, Y. ve Yoshie, N. (2012). Stereocomplexation of solvent-cast poly(lactic acid) by addition of non-solvents. *Polymer International*, 60: 301–306.
- Galindo, E., Peña, C., Núñez, C., Segura, D. ve Espín, G. (2007). Molecular and bioengineering strategies to improve alginate and polyhydroxyalkanoate production by *Azotobacter vinelandii*. *Microbial Cell Factories*, 6: 7-23.
- Ghanbarzadeh, B. ve Almasi, H. (2013). Biodegradation-Life of Science. *Biodegradable Polymers*, Eds. R. Chamy ve F. Rosenkranz, InTech, 141-185.
- Giraud, P. (2012). Study of the Electronic Structure of hexagonal Boron Nitride on Metals Substrates. Master Thesis, University of Sciences and Technology, Universidad del País vasco, 43 s.
- Grassie, N., Murray, E.J.ve Holmes, P. A. (1984). The thermal degradation of poly(-(d)- β -hydroxybutyric acid): Part 2-Changes in molecular weight. *Polymer Degradation and Stability*, 6: 95-103.
- Griffin, G. J. (Ed.). (1994). *Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers*. Chapman & Hall, New York.
- Gunning, M.A., Geever, L.M., Killion, J.A., Lyons, J.G. ve Higginbotham, C.L. (2013). Mechanical and biodegradation performance of short natural fibre polyhydroxybutyrate composites. *Polymer Testing*, 32: 1603-1611.
- Han, W.Q. (2008). Anisotropic Hexagonal Boron Nitride Nanomaterials- Synthesis and Applications. Multi Metallic and Metal Oxide Nanomaterials for Life Sciences, Brookhaven National Laboratory, 60s.
- Haubner, R.; Wilhelm, M.; Weissenbacher, R.; Lux, B. (2002). Boron nitrides - properties, synthesis and applications. In *High Performance Non-Oxide Ceramics II*, Ed Jansen, M, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, pp. 1–45.
- Herrera, N., Mathew A.P. and Oksman, K. (2015). Plasticized polylactic acid/cellulose nanocomposites prepared using melt-extrusion and liquid feeding: Mechanical, thermal and optical properties. *Composites Science and Technology*, 106: 149-155.
- Imre, B. (2013). Modification of Biopolymers – Chemistry, Interactions, Structure and Properties. Doctoral Thesis, Budapest University of Technology and Economics Institute of Materials and Environmental Chemistry, Budapest, 128 s.

- İşçi, S. (2007). Kil/PVA Ve Organokil/PVA Nanokompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, İstanbul, 119 s.
- Jang, W.Y., Shin, B.Y., Lee, T.J.; Narayan, R. (2007). Thermal properties and morphology of biodegradable PLA/starch compatibilized blends. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 13 (3): 457-464.
- Jonoobi, M., Harun, J., Mathew, A.P. ve Oksman, K. (2010). Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. *Composites Science and Technology*, 70: 1742-1747.
- Karakuş S. (2006). Polivinil-Klorid-Bentonoit Nanokompozitin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, 87 s.
- Kowalczyk, M., Piorkowska, E., Kulpinski, P. ve Pracella, M. (2011). Mechanical and thermal properties of PLA composites with cellulose nanofibers and standard size fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42: 1509-1514.
- Krishnaprasad, R., Veena, N.R., Maria H.J., Rajam, R., Skrifvars M. ve Joseph K. (2009). Mechanical and thermal properties of bamboo microfibril reinforced polyhydroxybutyrate biocomposites. *Journal of Polymers and Environment*, 17: 109-114.
- Laksman, K. (2004). Studies on the Production of Biopolymers by *Rhizobium sps*. Their Isolation and Characterization. Doctoral Thesis, Mysore University Food Microbiology Department, Mysore, 327s.
- Lee, Y.S., Chang, H.N., ve Chang, Y.K. (1994). Production of Poly (β -Hydroxybutyric acid) by recombinant *Escherichia coli*. *Applied and Environmental Microbiology*, 61(1): 34-39.
- Linss, V., Rodil, S.E., Rodil, P., Reinke, P., Garnier, M.G., Oelhafen, P., Kreissig, U. Ve Richter, F. (2004). Bonding characteristics of DC magnetron sputtered B-C-N thin films investigated by Fourier-transformed infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. *Thin Solid Films*, 467 (1-2): 76-87.
- Lörcks, J. (2006). Bioplastics, plants Raw materials products. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) Hofplatz 1.18276 Gülzow. Germany, www.fnr.de (10.05.2015)
- Lu, H. (2014). Processing and Characterization of Bio-based Composites. Master Thesis, Iowa State University Materials Science and Engineering, Ames, 67 s.
- Lunt, J. (1998). Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 59: 145-152.
- Lupke, T., Radusch, H.J. ve Metzner, K. (1998). Solid State processing of PHB-powders. *Macromolecular Symposia*. 127: 227-240.

- Macedo, J. de S., Costa, M.F., Tavares, M.I.B ve Thir , R.M.S.M. (2010). Preparation and characterization of composites based on polyhydroxybutyrate and waste powder from coconut fibers processing. *Polymer Engineering and Science*, 50: 1466-1475.
- Maddock, B. (1959). A visual analysis of flow and mixing in extruder screw. *Society of Plastic Engineers Journal*, 15(5): 383-389.
- Madison, L.L., ve Huisman, G.W. (1999). Metabolic engineering of poly (3-hydroxyalkanoates): From DNA to plastic. *Microbiology Molecular Biology Review*, 63(1): 21-53.
- Malayo lu, U. Ve Akar, A. (1995). Killerin sınıflandırılmasında ve kullanım alanlarının saptanmasında aranan kriterlerin irdelenmesi. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, ed. Köse ve Kızıl, İzmir, 125-142 s.
- Mathew, A.P., Oksman, K. ve Sain, M. (2006). The effect of morphology and chemical characteristics of cellulose reinforcements on the crystallinity of polylactic acid. *Journal of Applied Polymer Science*, 101: 300-310.
- Matsuura, E., Ye, Y. ve He, X. (2008). Sustainability Opportunities and Challenges of Bioplastics. Master Thesis, Blekinge Institute of Technology, Karlskrona, 69s.
- McCrum, N.G., Buckley, C.P. ve Bucknall, C.B. (1997) *Principles of Polymer Engineering*, 2nd edn, Oxford University Press, New York.
- McKirahan, J.N., Jr. (2013). Processing Research and Development of ‘Green’ Polymer Nanoclay Composites Containing A Polyhydroxybutyrate, Vinyl Acetates, and Modified Montmorillonite Clay. Doktora Tezi, Indiana State University, Terre Haute, 151 s.
- Micheal, A.T. ve Billington S.L. (2012). Characterization of poly-hydroxybutyrate films and hemp fiber reinforced. *Polymer Degradation and Stability*, 97: 870-878.
- Mirkarimi, P.B., McCarty, K.F., ve Medlin, D.L. (1997). Review of advances in cubic boron nitride film synthesis. *Material Science Engineering*, 21: 47-100.
- Mohamad Haafiz, M.K., Hassan, A., Zakaria, Z., Inuwa, I.M., Islam, M.S. ve Jawaid, M. (2013). Properties of polylactic acid composites reinforced with oil palm biomass microcrystalline cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 98: 139-145.
- Mohamed A.M.E. (2010). Synthesis And Characterisation Of Novel Biopolymers Via Click Chemistry. Doctoral Thesis, Durham University Department of Chemistry, Durham, 247 s.
- Mohanty, A.K., Misra, M. ve Drzal, L.T. (2005). Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites, Eds.; Mohanty A.K., Misra M., Drzal L.T., Selke S.E., Harte B.R. and Hinrichsen G, Taylor&Francis, Florida, pp.1-36.

- Momani, B. (2009). *Assessment of the Impacts of Bioplastics: Energy Usage, Fossil Fuel Usage, Pollution, Health Effects, Effects on the Food Supply, and Economic Effects Compared to Petroleum Based Plastics*. An Interactive Qualifying Project Report, Submitted to the Faculty of the Worcester Polytechnic Institute, 58s.
- Mostafa, H.M.S. (2010). *Studies on Bioplastic for Developing and Evaluating of Drip. Irrigation*. Doctoral Thesis, Justus-Liebig University Institute of Agricultural Technology and Biosystems Engineering, Giessen, 138s.
- Mukherjee, T., Sani, M., Kao, N., Gupta, R.K., Quazi, N. ve Bhattacharya, S. (2013). Improved dispersion of cellulose microcrystals in polylactic acid (PLA) based composites applying surface acetylation. *Chemical Engineering Science*, 101: 655-662.
- Murti, B. (2010). *Simulation and Analysis of Injection Moulding product and rapid prototyping*. Degree Thesis, Arcada University of Applied Science Industrial Management, Helsinki, 74s.
- Najafi, N., Heuzey, M.C. ve Carreau, P.J. (2012). Polylactide (PLA)-clay nanocomposites prepared by melt compounding in the presence of a chain extender. *Composites Science and Technology*, 72: 608-615.
- Nevell, T.P. ve Zeronian, S.H. (1985). *Cellulose Chemistry and Its Applications*. Ellis Horwood Ltd, Chichester.
- Njobet, N.L. (2012). *Energy Analysis in The Extrusion of Plastics*. Degree Thesis, Arcada University of Applied Science Plastics Technology Engineering, Helsinki, 54s.
- Oksman K. (2008). Wood-Polymer Composites. *Interactions between wood and synthetic polymers*, Eds. K Oksman, ve M, Sain; Woodhead Publishing, 41-69s.
- Oksman, K. ve Bengtsson, M. (2007). Handbook of Engineering Biopolymers; Homopolymers, Blends and Composites. *Wood fibre thermoplastic composites; processing, properties and future developments*, Eds. S, Fakirov and D; Bhattacharyya, Hansa Publisher, 655-671s.
- Oksman, K., Lindberg, H. ve Holmgren, A. (1998). The nature and location of SEBS–MA compatibilizer in polyethylene–wood flour composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 69: 201-209.
- Oksman, K., Mathew, A.P., Bondeson, D. ve Kvien, I. (2006). Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 66: 2776-2784.
- Österger, A. (2013). *Prediction of Residual Stresses in Injection Moulded Parts*. Master Thesis, Chalmers University Department of Applied Mechanics, Göteborg, 54s.

- Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., Österberg, M., Ruokolainen, J., Laine, J., Larsson, P.T., Ikkala, O. ve Lindström, T. (2007). Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*, 8 (6): 1934-1941.
- Pakdel, A., Bando, Y. ve Golberg, D. (2014). Nano boron nitride flatland. *Chemical Society Reviews*, 43: 934-959.
- Pappas, W.L. (2011). Characterization And Comparison of Stress History in Various Sized Twin-Screw Extruders Using Residence-Stress Distributions. Master Thesis, Maryland University Department of Mechanical Engineering, College Park, 150 s.
- Peacock, A.J. ve Calhoun, A. (2006). *Polymer Chemistry – Properties and Applications*. Hanser Publisher, p. 418.
- Petersson, L., Kvien, I. ve Oksman, K. (2007). Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. *Composites Science and Technology*, 67: 2535-2544.
- Phillips, A.L. (2008). Bioplastics boom, *American Scientist*, 96 (2): 109, <http://www.americanscientist.org/issues/pub/bioplastics-boom> (15.04.2015)
- Rabiej, M. (2003). Application of the genetic algorithm and multi-objective optimisation to the resolution of X-Ray diffraction curves of semicrystalline polymers. *Fibers & Textiles in Eastern Europe*, 11(5): 83-87.
- Rabiej, S. (1991). A comparison of two X-Ray diffraction procedures for crystallinity determination. *European Polymer Journal*, 27(9): 947-954.
- Raghupathi, N. (1990). Composite Materials Technology, Chapter 7: *Long fiber thermoplastic composites*, Eds., P.K, Mallick ve S, Newman; Hanser Publishers, Munich, pp. 237–264.
- Rasal, R., Janorkar, A.V. ve Hirt, D.E. (2010). Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science*, 35(3): 338-356.
- Rauwendaal, C. (2001). *Polymer extrusion*. Fourth edition, Hanser Publications.
- Rauwendaal, C. (2009). *Polymer Extrusion*. Fourth edition. Antec, p.1157.
- Richter, F. (2004). Bonding characteristics of DC magnetron sputtered B-C-N thin films investigated by Fourier-transformed infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. *Thin Solid Films*, 467: 76-87.
- Roether, J., Boccaccini, A., Hench, L., Maquet, V., Gautier, S. ve Jérôme, R. (2002). Development and in vitro characterisation of novel bioresorbable and bioactive composite materials based on polylactide foams and bioglass for tissue engineering applications. *Biomaterials*, 23: 3871-3878.

- Rosa, D.S., Lotto, N.T., Lopes, D.R. ve Guedes, C.G.F (2004). The use of roughness for evaluating the biodegradation of poly- β -valerate. *Polymer Testing*, 23: 3-8.
- Shinzawa, H., Nishida, M., Tanaka, T. ve Kanematsu, W. (2012). Accelerated weathering-induced degradation of poly(lactic acid) fiber studied by near-infrared (NIR) hyperspectral imaging. *Applied Spectroscopy*, 66 (4): 470-474.
- Shivaram, S. ve Singh, R.P. (2003). *Biodegradable Plastics Myths and Realities. In Plastics for environment and sustainable development, monograph*. Thomas Press India Ltd, New Delhi.
- Silviya, E.K., Varma, S. ve Unnikrishnan, G. (2009). Advances in Polymer Processing, Chapter 4. *Compounding and Mixing of Polymers*, Eds., S, Thomas ve Y, Weimin, Cambridge, pp. 71-104.
- Singh, S. ve Mohanty, A.K. (2007). Wood fiber reinforced bacterial bioplastic composites: Fabrication and performance evaluation. *Composites Science and Technology*, 67: 1753-1763.
- Singh, B. ve Sharma, N. (2008). Mechanistic implications of plastic degradation: Review article. *Polymer Degradation and Stability*, 93: 561-584.
- 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: 875-886.
- Singh, N.B., Rai, S. ve Agarwal, S. (2014). Polymer nanocomposites and Cr(VI) removal from water. *Nanoscience and Technology*: 1(1): 2-10.
- Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S. ve Rosa, M.D. (2008). Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science and Technology*, 19: 634-643.
- Smith, R. (2005). *Biodegradable Polymers For Industrial Applications*. CRC Press, Florida, pp. 531.
- Song, W. (2011). The Role of Zinc Ionomer in the Impact Performance of Polylactide (PLA) Ternary Blends: Effect of Acid Content and Degree of Neutralization. Master Thesis, Washington State University School Of Mechanical And Materials Engineering, Washington, 71 s.
- Spiridion, I., Paduraru, O.M, Zaltariov, M.F. ve Darie R.N. (2013). Influence of keratin on polylactic acid/chitosan composite properties. behavior upon accelerated weathering. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 52(29): 9822-9823.
- Stark, N.M. (2005). Changes in wood flour/HDPE composites after accelerated weathering with and without water spray. *2nd Wood Fibre Polymer Composites Symposium: Applications and Perspectives*, Bordeaux, p. 1-12.

- Sunny, A.T. ve Thomas, S. (2009). Advances in Polymer Processing, Chapter 3. *Polymeric Materials: Elastomers, Plastics, Fibers, Composites, Nanocomposites and Blends*, Eds., S, Thomas ve Y, Weimin; Cambridge, pp. 47-70.
- Surhone, L.M., Tennoe, M.T., ve Henssonow, S.F. (2011). *Nanocellulose: nanometer, cellulose*. Betascript Publishing, USA, pp. 59.
- Şahin, Y. (2006). Kompozit Malzemelere Giriş: *Kompozit – Nanokompozit Malzemeler ve İstatiksel Modeller Oluşturulması*. 1. basım, Teknik Bilimler Dizisi: 16, Seçkin Yayıncılık San. Ve Tic A.Ş., Ankara, 424s.
- Tanur, A.E. (2012). Structure and Properties of Nanomaterials: From Inorganic Boron Nitride Nanotubes to the Calcareous Biomineralized Tubes of *H. Dianthus*. Doktora Tezi, University of Toronto Department of Chemistry, Toronto, 137 s.
- Teklehaimanot, S. (2011). Simulation and Design of a Plastic Injection Mold. Lisans Tezi, Arcada University of Applied Science Plastic Technology, Helsinki, 53s.
- Ullmann, J., Baglin, J.E.E., & Kellock, A.J. (1998). Effects of MeV ion irradiation of thin cubic boron nitride films. *Journal of Applied Physics*, 83(6): 2980-2987.
- URL- 1 (2014) <http://en.european-bioplastics.org/press/press-pictures/labelling-logos-charts/>, Global Production Capacities of Bioplastics, European Bioplastics, 25 Aralık 2014.
- URL-2 (2014). <http://en.european-bioplastics.org/multimedia/>, Bioplastics Facts and Figures, European Bioplastics, Publications, 20 Aralık 2014.
- URL-3 (2014). http://www.greener-industry.org.uk/pages/protecting/protecting_2_green_products.htm, Some Degradable Polymers, Polyhydroxybutyrate(PHB), 10 Şubat 2015.
- URL-4 (2015). http://2013.igem.org/Team:Imperial_College/BioPlastic_Recycling:_PHB, Plasticity, Module 2: Plastic Fantastic, 09 Şubat 2015.
- URL-5 (2015). <http://imgarcade.com/1/polylactic-acid-synthesis/>, Gallery for polylactic acid synthesis, of polylactic acid pla, 08 Ocak 2015.
- URL-6 (2015). http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/c6/Pla_synthesis.png (10.01.2015).
- URL-7 (2015). http://www.futero.com/products_lactide.html, Futero, The lactide, 10 Ocak 2015.
- URL-8 (2015). <http://www.makeitfrom.com/material-properties/Polylactic-Acid-PLA-Polylactide/>, PLA (Polylactide), 06 Mart 2015.
- URL-9 (2015) www.google.com.tr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CBsQFjAA&url=http%3A%2F%2Fen.wikipedia.org%2Fwiki%2FPolylactic_acid&usq=AFQjCNFuVVUQgwmAxOcJyJOV2h0EyKlXkQ&bvm=bv.85970519,d.d24&cad=rja Wikipedia, Polylactic acid, 06 Mart 2015.

- URL-10 (2014). <http://www7430.nrlssc.navy.mil/facilities/emf/nanocomp.htm>, Marine Geosciences- Electron Microscopy Facility Research, 11 Aralık 2014.
- URL-11 (2014) <http://www.geol.umd.edu/~jmerck/geol342/lectures/07.html>, Mudrocks, University of Maryland, Department of geology, 13 Aralık 2014.
- URL-12 (2015). <http://soils.missouri.edu/tutorial/page8.asp>, The cooperative soil survey, Soil texture–physical properties, 06 Mart 2015.
- URL-13 (2015) http://www.ihrdc.com/els/ipimsdemo/t26/offline_IPIMS_s23560/resources/data/G4105.htm, 06 Mart 2015.
- URL-14 (2015). <http://www.chemistry-assignment.com/59-2>, Chemistry assignment, Classification of polymers, 15 Mart 2015.
- URL-15 (2015). <http://polymer-filler.blogspot.com.tr/2008/08/chapter-1-introduction-fillers.html>, Polymer&fillers, Chapter 1–Introduction (Fillers), 08 Nisan 2015.
- URL-16 (2015). http://www.dc.engr.scu.edu/cmdoc/dg_doc/develop/material/overview/a3000002.htm, 17 Şubat 2015.
- URL-17 (2015). <http://juhiagarwal15.blogspot.com.tr/2013/05/classification-of-textile-fibres.html>, Textile fibers, Classification of textile fibres, 12 Mart 2015.
- URL-18 (2015). <http://www.plastics.com/extrusion-what-is-pg2.html> Extrusion, What is extrusion, 16 Nisan 2015.
- URL-19 (2015). <http://www.vulcanmold.com/article/Plastic-Injection-molding-process.html>, Vulcan global manufacturing solution, What is injection molding, 20 Mayıs 2015.
- URL-20 (2015). <http://www.ramehart.com/contactangle.htm>, Rame-hart Information on contact angle, 25 Mart 2015.
- URL-21 (2015). http://www.goodfellow.com/catalogue/GFCat4I.php?ewd_token=VgdHOB9qhPlH5IHtgMOMatDUOlFVwX&n=Pj1Dkss6SXGj68WlPnVaSxOUbFAkH, Goodfellow, 22 Mayıs 2015.
- URL-22 (2015). http://www.goodfellow.com/catalogue/GFCat4I.php?ewd_token=OaitPSTO6ovtEChsKOxs9Noy7eJ48Y&n=yeSlZtmWznCtXdtVKz0TPBgqgrqRwI, Goodfellow, 22 Mayıs 2015.
- URL-23 (2015). http://www.jrs.eu/jrs_en/fiber-solutions/bu-industrie/produkte/arbocel/, What is Arbocel?, Properites of Arbocel Cellulose Fibers, 25 Mayıs 2015.
- URL-24 (2015). <http://www.nanocor.com/techsheets/G105.pdf>, Polymer Grade Montmorillonites ,28 Mayıs 2015.
- URL-25 (2015). <http://www.borteknolojileri.com/hbn.php>, Bortek, 22 Haziran 2015.

- URL-26 (2015). <http://bumlab.bartın.edu.tr/workpage.aspx?sayfaId=5>, Bartın Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Taramalı Elektron Mikroskopi, 15 Temmuz 2015.
- URL-27 (2015). <http://bumlab.bartın.edu.tr/workpage.aspx?sayfaId=4>, Bartın Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı, RIGAKU SmartLabTM X-Işını Diffraktometresi, 15 Temmuz 2015.
- URL-28 (2015). <http://www.hindawi.com/journals/amse/2015/526570/fig1/>, The CIE L,a,b color space, 10 Temmuz 2015
- Wågberg, L., Decher, G., Norgen, M., Lindström, T., Ankerfors, M. ve Axnäs, K. (2008). The built-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes. *Langmuir*, 24 (3): 784-795.
- Wang, Y. (2000). *Compounding in Co-Rotating Twin-Screw Extruders*. Rapra Publishing.
- Wang, Y., Weng, Y. ve Wang L. (2014). Characterization of interfacial compatibility of polylactic acid and bamboo flour (PLA/BF) in biocomposites. *Polymer Testing*, 36: 119-125.
- Ward, O.P. (1989). *Fermentation Biotechnology: Principles, Processes, and Products*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice.
- Wertz, J.L, Bédué, O. ve Mercier, J.P. (2010). *Cellulose Science and Technology*. CRC Press, Italy, 350s.
- White, J.L., Potente, H. ve Berghaus, U. (2003). *Screw Extrusion: Science and Technology*. Hanser Gardner Publications, p.444.
- Xanthos, M. (2010). Functional Fillers for Plastics: Second, Updated and enlarged edition. *Polymers and fillers*, Eds: M. Xanthos; Wiley-VHC, 3-18.
- Yalçınkaya, S.E (2008). Nanokil-Polimer Kompozitlerinin Sentez ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 75 s.
- Zenkiewicz, M., Richert, J., Rytlewski, P., Moraczewski, K., Stepczynka, M. ve Karasiewicz, T. (2009). Characterisation of multi-extruded poly (lactic acid). *Polymer Testing*, 28(4): 412-418.
- Zhang, M. (2010). Development of Polyhydroxybutyrate Based Blends for Compostable Packaging. Doctoral Thesis, Loughborough University Department of Materials, Leicestershire, 169 s.
- Zheng, R., Tanner, R.I. ve Fan, X.J. (2011). *Injection Molding: Integration of Theory and Modeling Methods*. Springer, p.185.

- Zhong, W., Ge, J., Gu, Z., Li, W., Chen, X., Zang, Y. ve Yang, Y. (1999). Study on biodegradable polymer materials based on poly-(lactic acid). I. chain extending of low molecular weight poly(lactic acid) with methylenediphenyl diisocyanate. *Journal of Applied Polymer Science*, 74: 2546–2551.
- Zhou, C. ve Wu, Q. (2012). Nanocrystals-Synthesis, Characterization and Applications. *Recent Development in Applications of Cellulose Nanocrystals for Advanced Polymer-Based Nanocomposites by Novel Fabrication Strategies*, Eds. Neralla, S; InTech, 103-120.
- Zhu, R. (2011). Preparation of Maleic Anhydride Grafted Poly(lactid acid) (PLA) and Its Compatibilization Effects on PLA/Soy Protein Compsites. Yüksek Lisans Tezi, Washington State University Department of Mechanical and Materials Engineering, Washington, 77s.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Gülyaz AL
Doğum Yeri ve Tarihi : Antakya / 16.06.1989

Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : Bartın Üniversitesi / Orman Endüstri Mühendisliği
Yüksek Lisans Öğrenimi : Bartın Üniversitesi / Orman Endüstri Mühendisliği
A.B.D
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce
Bilimsel Faaliyet/Yayınlar :
Aldığı Ödüller :

İş Deneyimi

Stajlar : Hayat Kimya Sanayi A.Ş (2011)
Kartonsan A.Ş (2010)

Projeler ve Kurs Belgeleri :

Çalıştığı Kurumlar :

İletişim : Fevzi Çakmak Mah. Sefa Sirmen Cad. Yuvam Akarca
Konutları C2-4B D:13 KOCAELİ/İZMİT

E-Posta Adresi : gulyaz89@hotmail.com

Tarih : 30/07/2015