

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**POLİ (LAKTİK ASİT) (PLA)/BOR OKSİT (B₂O₃) NANOKOMPOZİT
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Emine KANGALLI

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2022**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

POLİ (LAKTİK ASİT) (PLA) /BOR OKSİT (B_2O_3) NANOKOMPOZİT SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Emine KANGALLI

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Emine BAYRAKTAR

Bu çalışmada başta ambalaj sektörü olmak üzere, tıp, farmasötik, otomotiv gibi alanlarda öneme sahip biyobozunur PLA polimerinin bazı zayıf özelliklerini güçlendirmek ve yeni kullanım alanları sağlayabilmek için PLA/Bor oksit nanokompozitleri (PLA/BONPs) hazırlanarak/sentezlenerek bu yeni malzemenin kimyasal, morfolojik, termal, mekanik karakterizasyonu ile hidrolitik bozunması, antibakteriyel aktivitesi ve oksijen geçirgenliği araştırılmıştır. 300 µm elek altı amorf bor oksit tozu spex ve gezegen tipi öğütücülerde öğütülerek ~ 50-60 nm boyutta bor oksit nanopartikülleri (BONPs) elde edilmiş ve nanopartiküllere oleik asit (OA), 3-(trimetoksisilil) propil metakrilat (MPTMS) ve trietoksivinilsilan (VS) ile yüzey fonksiyonelleştirmesi yapılmıştır. Çözelti dökme yöntemiyle kütlece % 0.5 oranında BONPs-VS katkısı termal bozunma sıcaklığını 298°C'den 315°C'ye, %5 BONPs-VS kristaliniteyi % 13.68'den, % 32.55'e ve % 2.5 BONPs-VS çekme gerilimini 41.25 ±0.80 MPa'dan 51.12 ±2.54 Mpa'a ve %5 BONPs-VS LOI değerini 21.2'den 26.8'e yükseltmiştir, VS fonksiyonelleştirmesi bu özellikler yönünden daha etkilidir. Hidrolitik bozunmaya bağlı 3 aylık kütle kaybı % 5 BONPs katkısı ile %32.46 iken, % 5 BONPs-OA ile katkısı ile % 25.76'ya düşmüştür. Nanokompozit filmler antibakteriyel aktivite göstermemiştir. Yerinde polimerizasyonda, yapıdaki BONPs miktarı arttıkça kütlece molekül ağırlığında (M_w) azalma ve mekanik özelliklerde zayıflama meydana gelmiştir. Sentezlenen PLA için M_w 90300 Da iken yapıya kütlece % 0.5 oranında BONPs girdiğinde M_w =11200 Da, %1 BONPs için M_w =9000 Da, % 1.5 BONPs için M_w =5000 Da olarak bulunmuştur. Yapıya kütlece %1 oranında BONPs katılmasıyla çekme gerilimi sentezlenen saf PLA'ya göre 26.10 MPa'dan 13.30 MPa'a düşmüştür.

Temmuz 2022, 149 sayfa

Anahtar Kelimeler: Poli (laktik asit), bor oksit nanopartikülleri, nanokompozit, yüzey fonksiyonelleştirmesi, yerinde polimerizasyon

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY (LACTIC ACID) (PLA)/BORON OXIDE (B_2O_3) NANOCOMPOSITES

Emine KANGALLI

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Emine BAYRAKTAR

In this study, in order to reinforce some weak properties of PLA, which is important in medicine, pharmaceutical, automotive, especially in packaging industry, and to provide new areas of use, PLA/Boron oxide nanocomposites (PLA/BONPs) are prepared and chemical, morphological, thermal, mechanical properties and hydrolytic degradation, antibacterial activity and oxygen permeability of this new material were investigated. 300 μ m amorph boron oxide powder was ground via spex and planetary type grinder and particle size was reduced to ~50-60 nm. Surface functionalization was done with oleic acid (OA), 3-(triethoxysilyl)propyl methacrylate (MPTMS) and triethoxyvinylsilane (VS) to the obtained boron oxide nanoparticles (BONPs). VS functionalization provided better properties. Thermal degradation temperature increased from 298°C to 315°C upon the addition of 0.5wt% BONPs-VS, crystallinity increased from 13.68% to 32.55% with 5wt% BONPs-VS, tensile strength increased from 41.25 $\pm$ 0.80 MPa to 51.12 $\pm$ 2.54 Mpa with 2.5wt% BONPs-VS and LOI increased from 21.2 to 26.8 with 5wt% BONPs-VS. Functionalization slowed the hydrolytic degradation of the nanocomposite, especially OA. 3-month mass loss due to hydrolytic degradation is 32.46% for PLA/BONPs5 and 25.76% for PLA/BONPsOA5. Nanocomposite films didn't show antibacterial activity. In in-situ polymerization process, as the amount of BONPs increased, a decrease in molecular weight (Mw) and weakening in mechanical properties of nanocomposite. Mw for synthesized PLA is 90300 Da and Mw for PLA0.5, PLA1 and PLA1.5 is 11200 Da, 9000 Da and 5000 Da respectively. When compared to synthesized PLA, tensile strength decreased from 26.10 to 13.30 when 1wt% BONPs added to the nanocomposite structure.

July 2022, 149 page

Key Words: Poly (lactic acid), boron oxide nanoparticles, nanocomposite, surface functionalization, in situ polymerization

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Doktora eğitimimin her aşamasında beni yönlendiren, her konuda zamanını esirgmeden destek veren, bilgi ve tecrübeleriyle bana çok değerli katkılarda bulunan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Emine BAYRAKTAR'a (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), yaşadığım sorunlarda önerileri, bilgi ve tecrübeleriyle desteğini esirgemeyen, analiz cihazlarının kullanımlarını bana açan değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Nuray YILDIZ'a (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) ve Sayın Prof. Dr. Metin GÜRÜ'ye (Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), laboratuvar çalışmalarında ve analizlerde desteğini esirgemeyen Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünden değerli arkadaşlarım Araş. Gör. Dr. Rahime SONGÜR'e ve Araş. Gör. Dr. Ceren ATİLA DİNÇER'e, mekanik testleri yapmam için yardımlarını esirgemeyen Gazi Üniversitesi İnşaat Mühendisliği Bölümünden doktora öğrencisi Melih ŞAHİNÖZ'e, pandemi günlerinde laboratuvarında birlikte çalıştığım sevgili arkadaşım Yeşim YILDIRIM'a sonsuz teşekkür ederim.

Eğitimim boyunca evde ve laboratuvarında çalışmalarımı rahatça yürütebilmem için her türlü fedakarlığı yapan, desteğini hep hissettiğim sevgili eşim Savaş KANGALLI'ya onlara örnek olma hedefiyle çıktığım bu yolda beni motive eden canlarım, sevgili kızlarım Defne KANGALLI ve Ece KANGALLI'ya, manevi desteğiyle her zaman yanımda olan annem Sabriye ERDEM'e ve ablam Sakine ASLAN'a en derin duygularıyla sonsuz teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, Poli (laktik asit) (PLA)/ Bor Oksit (B_2O_3) Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu başlıklı Ankara Üniversitesi BAP Projesi (21L0443006) tarafından desteklenmiştir.

Emine KANGALLI

Ankara, Temmuz 2022

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1 Polimerler ve Özellikleri.....	5
2.1.1 Polimer	5
2.1.2 Biyobozunur polimerler	7
2.2 Poli (laktik asit) (PLA) Yapısı ve Sentezi.....	9
2.3 PLA'nın Malzeme Özellikleri	13
2.4 PLA'nın Bozunması.....	16
2.5 PLA'nın Avantajlı ve Dezavantajlı Yönleri.....	18
2.6 PLA'nın Kullanım Alanları	20
2.7 Nanopartiküller	21
2.7.1 Nanopartikül üretim yöntemleri.....	22
2.7.1.1 Mekanik aşındırma yöntemi	25
2.7.2 Nanopartiküllerin yüzey modifikasyonu	26
2.7.3 Nanopartiküllerin yüzey modifikasyonu teknikleri.....	27
2.7.3.1 Islak kimyasal yöntemi	27
2.7.3.2 Silan modifikasyonu.....	27
2.7.3.3 İyonize gaz yöntemi.....	28
2.7.3.4 UV radyasyon yöntemi	28
2.8 Kompozit Malzemeler.....	29
2.9 Nanokompozitler	33
2.9.1 Polimer nanokompozitler	36
2.9.2 Polimer nanokompozit hazırlama/ sentez yöntemleri	38
2.9.2.1 Çözelti dökme (solvent casting) yöntemi.....	38
2.9.2.2 Yerinde (in-situ) polimerizasyon yöntemi.....	39

2.9.2.3 Eriyikte harmanlama yöntemi	40
2.9.2.4 Sol-Jel yöntemi	40
2.10 Bor	41
2.10.1 Dünya’da ve Türkiye’de bor	43
2.10.2 Bor ürünleri kullanım alanları	43
2.11 Bor Oksit	45
2.12 Kaynak Araştırması	46
3. MATERYAL ve YÖNTEM	54
3.1 Materyal	54
3.1.1 Silanlı bileşikler	54
3.1.2 Oleik asit (OA)	55
3.2 Yöntem	56
3.2.1 Bor oksit nanopartiküllerinin (BONPs) eldesi	56
3.2.1.1 Spex öğütücü ile öğütme	56
3.2.1.2 Gezegen öğütücü ile öğütme	57
3.2.2 BONPs yüzey fonksiyonelleştirmesi	59
3.2.2.1 MPTMS ve VS ile fonksiyonelleştirme	59
3.2.2.2 OA ile fonksiyonelleştirme	59
3.2.3 PLA ve PLA/Bor oksit nanokompozit filmlerin (PLA/BONPs) çözelti dökme yöntemiyle hazırlanması	60
3.2.4 PLA’nın halka açılma polimerizasyonu ile sentezi	63
3.2.4.1 PLA polimerinin saflaştırılması ve kurutulması	65
3.2.5 PLA/BONPs Nanokompozitinin Yerinde Polimerizasyon ile Sentezi	66
3.2.6 Hidrolitik bozunma deneyi	67
3.2.7 Antibakteriyel Çalışma	68
3.2.8 Molekül ağırlığının belirlenmesi	69
3.3 Analizler	69
3.3.1 Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR)	69
3.3.2 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	70
3.3.3 Taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılım spektroskopisi (FESEM-EDS)	70
3.3.4 X-Işını kırınımı (XRD)	70
3.3.5 Termogravimetrik analiz (TGA)	71
3.3.6 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	71
3.3.7 Limit oksijen indeksi (LOI)	71
3.3.8 Mekanik test (Çekme testi)	72

3.3.9 Oksijen geçirgenlik analizi	72
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	73
4.1 Bor Oksit Nanopartiküllerinin (BONPs) Elde Edilmesi	73
4.1.1 Gezegen tip öğütücü ile öğütme bulguları	73
4.1.2 Spex tip öğütücü ile öğütme bulguları.....	74
4.2 Bor Oksit Nanopartikül (BONPs) Karakterizasyonu.....	75
4.3 BONPs Yüzey Fonksiyonelleştirmesi Bulguları	79
4.4 Çözelti Dökme Yöntemiyle Hazırlanan PLA ve PLA Nanokompozitlerin Karakterizasyonu.....	86
4.4.1 Morfoloji	86
4.4.2 Termal bozunma	89
4.4.3 Kristalizasyon ve Termal Özellikler	90
4.4.4 Kristal Yapı	96
4.4.5 Mekanik özellikler	98
4.4.6 Aleve dayanım özellikleri	107
4.4.7 Hidrolitik bozunma	109
4.4.8 Antibakteriyel özellik	117
4.4.9 Oksijen geçirgenliği.....	121
4.5 Yerinde (In-situ) Polimerizasyon Yöntemiyle Hazırlanan PLA ve PLA Nanokompozitlerin Karakterizasyonu.....	122
4.5.1 Sentezlenen nanokompozitlerin molekül ağırlıkları	122
4.5.2 PLA ve nanokompozitlerin FTIR analizi bulguları.....	123
4.5.3 Kristalizasyon ve termal özellikler	125
4.5.4 Mekanik özellikler	126
4.5.5 Aleve dayanım özellikleri	129
4.5.6 Hidrolitik bozunma	130
4.6 Çözelti Dökme ve Yerinde Polimerizasyon Yöntemleri ile Elde Edilen PLA ve Nanokompozit Özelliklerinin Karşılaştırılması	132
5. SONUÇLAR	135
KAYNAKLAR	138
ÖZGEÇMİŞ.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

B ₂ O ₃	Bor Oksit
CO ₂	Karbon dioksit
Da	Atomik kütle birimi
g	Gram
H ₂ O	Su
L	Litre
µl	Mikrolitre
µm	Mikrometre
mm	Milimetre
MPa	Megapaskal
Mw	Ağırlıkça ortalama mol kütlesi
µ	Viskozite
NaOH	Sodyum hidroksit
°C	Santigrad
Sn(Oct) ₂	Kalay Oktanoat
T _c	Kristalizasyon sıcaklığı
T _{cc}	Soğuk kristalizasyon sıcaklığı
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı
T _m	Erime sıcaklığı
TSA	p-toluensülfonik asit
ΔH _c	Kristalizasyon entalpisi
ΔH _{cc}	Soğuk kristalizasyon entalpisi
ΔH _m	Erime entalpisi

Kısaltmalar

BHI	Beyin kalp infüzyonu
BONPs	Bor oksit nanopartikülleri
COOH	Karboksil

DCM	Diklorometan
DSC	Diferansiyel tarama kalorimetresi
E. coli	Escherichia coli
FDA	Food and Drug Administration (Gıda ve İlaç İdaresi)
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
OA	Oleik asit
OH	Hidroksil
OTR	Oksijen geçirgenlik hızı
MPTMS	3-(trimetoksisilil) propil metakrilat
NCC	Nanokristalin selüloz
PAA	Poli akrilik asit
PBAT	Polibütilen adipat tereftalat
PBS	Fosfat tampon çözeltisi
PC	Polikondenzasyon
PCL	Polikaprolakton
PDLA	Poli (D laktik asit)
PDLLA	Poli (D, L laktik asit)
PEA	Poliester amid
PEG	Polietilen glikol
PET	Polietilen teraftalat
PGA	Poli (glikolik asit)
PHA	Polihidroksi alkanoat
PHB	Polihidroksi bütirat
PHVB	Polihidroksi bütirat ko valerat
PLA	Poli (laktik asit)
PLLA	Poli (l-laktik asit)
POEA	Poli (orto esteramid)
PS	Polistiren
PP	Polipropilen
PU	Poliüretan
PVA	Polivinil alkol
ROP	Halka açılma polimerizasyonu

S. aureus	Staphylococcus aureus
SEM-EDS	Taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılım spektroskopisi
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
UV	Ultraviyole ışın
VS	Trietoksivinilsilan
XRD	X Işınları Difraktometresi



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Polimer zincir biçimlerinin şematik gösterimi (Saçak 1998)	5
Şekil 2.2 Biyobozunur polimerlerin elde edildiği kaynaklara göre sınıflandırılması (Kumar ve Thakur 2017).....	8
Şekil 2.3 Laktik asit enantiyomerleri; L (+, S)-, D (-, R)- laktik asit optik izomerleri (Chahal 1990).....	10
Şekil 2.4 Laktidin üç farklı diastereomerik yapısı (Naser vd. 2021)	10
Şekil 2.5 PLA'nın izomerlerinin yapısı (Song vd. 2018).....	11
Şekil 2.6 PLA'nın sentez yöntemleri (Lim vd. 2008).....	13
Şekil 2.7 PLA'nın genel görüntüleri: a. Toz b. Granül.....	14
Şekil 2.8 PLA, PS, PET ve PP malzemelerin görüntüleri.....	14
Şekil 2.9 PLA'nın gerçek çevre koşullarında biyobozunması (Kale vd. 2007).....	18
Şekil 2.10 Nanopartikül türleri (Nadaroğlu vd. 2017)	22
Şekil 2.11 Nanopartikül üretimindeki yaklaşımlar (Arıç 2010)	23
Şekil 2.12 Nanopartikül üretim yöntemleri (Ateş ve Bahçeci 2015).	24
Şekil 2.13 Mekanik toz öğütme işleminde bilye-toz etkileşimi (Varol 2018)	26
Şekil 2.14 Takviye elemanının geometrisine bağlı olarak kompozit çeşitleri (Arslan 2011)	32
Şekil 2.15 Nanokompozit dolgu maddelerinin boyut sayılarına bağlı olarak şematik gösterimi (Arslan 2011)	35
Şekil 2.16 Nanokompozitlerin matris türüne göre sınıflandırılması (Dhillon ve Kumar 2018)	36
Şekil 2.17 Çözelti dökme yöntemi şematik gösterimi	39
Şekil 2.18 Yerinde polimerizasyon yöntemi şematik gösterimi	40
Şekil 2.19 Eriyikte Harmanlama Yöntemi Şematik Gösterimi (Erum ve Özcan 2013) .	41
Şekil 2.20 Bor Tüketiminin 2020 Yılı İtibariyle Nihai Kullanım Alanlarına Göre Dağılımı (Anonim 2021).....	44
Şekil 2.21 a. Amorf Bor Oksit Yapısı b. Kristal Bor Oksit Yapısı	45
Şekil 2.22 Bor oksitin öğütülmesinde sürenin tane boyutuna etkisi a.0 saat b. 1 saat c. 5 saat (Alizadeh vd. 2015)	46

Şekil 2.23 Bor oksit, oleik asit modifikasyonu yapılmış bor oksit ve karboksimetil dekstran modifikasyonu yapılmış bor oksite ait FTIR spektrumları (Ramachandran vd. 2018)	47
Şekil 2.24 Yüzey modifikasyonu yapılmış susuz boraksın gösterimi (Akpınar vd. 2020)	48
Şekil 2.25 Bor oksit nanopartikülleri ile PAA etkileşimi	48
Şekil 2.26 Farklı oranlarda bor nitrür nanopartikülleri içeren PLLA nanokompozitlerine ait WAXD desenleri	51
Şekil 2.27 PLLA ve PLLA nanokompozitlerin TGA eğrileri	53
Şekil 3.1 Silanlı bileşiklerin kimyasal yapıları (Atıla Dinçer 2015)	55
Şekil 3.2 Oleik asitin kimyasal yapısı	55
Şekil 3.3 SPEX 8000 Mixer/Mill bilyeli öğütücü	56
Şekil 3.4 Spex öğütücü reaktörleri ve bilyeleri	57
Şekil 3.5 Fritsch Pulverisette 6 Gezegen öğütücü	58
Şekil 3.6 Gezegen öğütücü reaktörü ve bilyeleri	58
Şekil 3.7 B ₂ O ₃ nanopartiküllerinin silanlanlama ile yüzey fonksiyonelleştirmesinin şematik gösterimi	59
Şekil 3.8 B ₂ O ₃ nanopartiküllerinin ses ötesi dalga kullanılarak OA ile fonksiyonelleştirilmesi	60
Şekil 3.9 Filmlerin çözelti dökme yöntemiyle hazırlanması	61
Şekil 3.10 PLA ve PLA nanokompozit filmlerin fotoğrafları	63
Şekil 3.11 L-laktidin halka açılma polimerizasyonu şematik gösterimi (Kaihara vd. 2007)	64
Şekil 3.12 Laktidin halka açılma polimerizasyonu deney düzeneği	64
Şekil 3.13 Vakumlu döner buharlaştırıcıda çözücünün uzaklaştırılması	65
Şekil 3.14 Laktidin halka açılma polimerizasyonu ile elde edilen PLA	66
Şekil 3.15 Yerde polimerizasyonla PLA/BONPs sentezi şematik gösterimi	66
Şekil 3.16 Yerde polimerizasyonla sentezlenen % 1 BONPs içeren PLA/BONPs nanokompoziti	67
Şekil 3.17 Antibakteriyel analiz için örnek disk hazırlanması	68
Şekil 3.18 Ubbelohde Kapiler Viskozimetresi	69
Şekil 4.1 Bor oksit tozunun öğütmeden önceki SEM görüntüsü	73

Şekil 4.2 Gezegen tip öğütücüde 6 saat öğütme ile elde edilen partiküllerin SEM görüntüsü.....	74
Şekil 4.3 Spex tip öğütücüde 10 saat öğütme ile elde edilen partiküllerin SEM görüntüsü.....	75
Şekil 4.4 Bor oksit partiküllerinin EDS analizi sonuçları	76
Şekil 4.5 BONPs FTIR analizi sonucu.....	77
Şekil 4.6 BONPs'ye ait XRD deseni	78
Şekil 4.7 BONPs'ye ait TEM görüntüsü.....	78
Şekil 4.8 Fonksiyonelleştirilmiş BONPs'ye ait SEM görüntüleri	80
Şekil 4.9 Fonksiyonelleştirilmiş BONPs'ye ait EDS analizleri	82
Şekil 4.10 BONPs'ye ve fonksiyonelleştirilmiş BONPs'ye ait FTIR spektrumları	83
Şekil 4.11 TGA Analiz Sonuçları	86
Şekil 4.12 PLA filmi ve PLA nanokompozitlere ait SEM görüntüleri.....	88
Şekil 4.13 PLA ve PLA nanokompozitlere ait TGA sonuçları.....	90
Şekil 4.14 PLA filmi ve PLA nanokompozitlerinin DSC eğrileri	91
Şekil 4.15 PLA'ya ait XRD spektrumu.....	97
Şekil 4.16 PLA ve nanokompozitlere ait XRD spektrumları.....	98
Şekil 4.17 Çekme dayanımı test cihazı	99
Şekil 4.18 Çekme testi numuneleri	99
Şekil 4.19 PLA gerilim-gerinim grafiği	101
Şekil 4.20 PLA/BONPs2.5 nanokompozitine ait gerilim-gerinim grafiği.....	101
Şekil 4.21 PLA/BONPs-OA2.5 nanokompozitine ait gerilim-gerinim grafiği.....	102
Şekil 4.22 PLA/BONPs-MPTMS2.5 nanokompozitine ait gerilim-gerinim grafiği	102
Şekil 4.23 PLA/BONPs-VS2.5 nanokompozitine ait gerilim-gerinim grafiği	103
Şekil 4.24 PLA'ya ve nanokompozitlere ait çekme gerilimi değerleri sütun grafiği....	105
Şekil 4.25 PLA'ya ve nanokompozitlere ait kopmada uzama değerleri sütun grafiği..	105
Şekil 4.26 PLA'ya ve nanokompozitlere ait elastisite modülü değerleri sütun grafiği	106
Şekil 4.27 PLA'ya ve nanokompozitlere ait tokluk değerleri sütun grafiği	106
Şekil 4.28 LOI (Limit Oksijen İndeksi) cihazı.....	107
Şekil 4.29 LOI analizi için hazırlanan numuneler	108
Şekil 4.30 PLA ve PLA/BONPs nanokompozitlerin hidrolitik bozunma nedeniyle kütle kayıpları.....	111

Şekil 4.31 PLA ve PLA/BONPs nanokompozitlerin hidrolitik bozunma nedeniyle 1 ay sonundaki kütle kayıpları	111
Şekil 4.32 PLA ve PLA/BONPs nanokompozitlerin hidrolitik bozunma nedeniyle 2 ay sonundaki kütle kayıpları	112
Şekil 4.33 PLA ve PLA/BONPs nanokompozitlerin hidrolitik bozunma nedeniyle 3 ay sonundaki kütle kayıpları	112
Şekil 4.34 PLA ve PLA/BONPs-OA nanokompozitlerin hidrolitik bozunma nedeniyle kütle kayıpları.....	113
Şekil 4.35 PLA ve PLA/BONPs-MPTMS nanokompozitlerin hidrolitik bozunma nedeniyle kütle kayıpları	114
Şekil 4.36 PLA ve PLA/BONPs-VS nanokompozitlerin hidrolitik bozunma nedeniyle kütle kayıpları.....	114
Şekil 4.37 PLA ile PLA/BONPs-OA, PLA/BONPs-MPTMS ve PLA/BONPs-VS nanokompozitlerinin hidrolitik bozunma nedeniyle kütle kayıplarının toplu gösterimi	115
Şekil 4.38 PLA ve nanokompozitlerin 3 aylık hidrolitik bozunmadan önce ve sonraki SEM görüntüleri.....	117
Şekil 4.39 Saf BONPs pelletlerine ait antibakteriyel analiz sonucu	118
Şekil 4.40 PLA/ BONPs0.5 ve PLA/BONPs1 filmlerine ait antibakteriyel analiz sonuçları	118
Şekil 4.41 PLA/ BONPs2.5 ve PLA/BONPs5 filmlerine ait antibakteriyel analiz sonuçları	119
Şekil 4.42 PLA/ BONPs-OA5 filmine ait antibakteriyel analiz sonuçları	119
Şekil 4.43 PLA/ BONPs-MPTMS5 filmine ait antibakteriyel analiz sonuçları	120
Şekil 4.44 PLA/ BONPs-VS5 filmine ait antibakteriyel analiz sonuçları	120
Şekil 4.45 Farklı oranlarda BONPs ile elde edilen PLA/ BONPs nanokompozitler için antibakteriyel analiz sonuçları.....	121
Şekil 4.46 Kütlece BONPs oranına karşı polimerin kütlece molekül ağırlığı	123
Şekil 4.47 PLA ve nanokompozitlerin FTIR analizi sonuçları	124
Şekil 4.48 PLA ve nanokompozitlerin DSC analizi soğutma eğrileri	125
Şekil 4.49 PLA ve nanokompozitlerin DSC analizi ikinci ısıtma eğrileri	126

Şekil 4.50 Halka açma polimerasyonu ile sentezlenen PLA'ya ait gerilim-gerinim grafiği	127
Şekil 4.51 Yerinde polimerizasyon ile sentezlenen PLA0.5'e ait gerilim-gerinim grafiği	128
Şekil 4.52 Yerinde polimerizasyon ile sentezlenen PLA1'e ait gerilim-gerinim grafiği	128
Şekil 4.53 PLA nanokompozit yapısındaki kütlece BONPs miktarına karşı LOI değeri	129
Şekil 4.54 PLA nanokompozit yapısındaki kütlece BONPs miktarına karşı LOI değeri sütun grafiği	130
Şekil 4.55 Halka açılma polimerizasyonu ile sentezlenen PLA ve yerinde polimerizasyonla sentezlenen PLA/BONPs nanokompozitlerinin hidrolitik bozunma nedeniyle kütle kayıpları grafiği	131
Şekil 4.56 Yerinde polimerizasyonla sentezlenen PLA0.5 nanokompozitinin 3 aylık hidrolitik bozunmadan önce ve sonraki SEM görüntüleri	131

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 PLA'nın fiziksel ve mekanik özellikleri (Cipriano vd. 2014, Kamarudin vd. 2019)	16
Çizelge 2.2 Ticari önemi olan bor mineralleri (Karaağaç 2015)	42
Çizelge 3.1 Hazırlanan nanokompozitlerin kütlece (%) dolgu içeriği*	62
Çizelge 4.1 FTIR spektrumlarından elde edilen pikler	84
Çizelge 4.2 PLA ve PLA nanokompozitlerin termal özellikleri	95
Çizelge 4.3 Çekme dayanımı testi verileri	104
Çizelge 4.4 PLA ve nanokompozitler için LOI analizi sonuçları	109
Çizelge 4.5 PLA ve nanokompozitler için hidrolitik bozunmaya bağlı % kütle kayıpları	110
Çizelge 4.6 PLA ve nanokompozitlerin DSC analizinden elde edilen termal verileri..	126
Çizelge 4.7 Çekme dayanımı testi verileri	128
Çizelge 4.8 Halka açılma polimerizasyonu ile sentezlenen PLA ve yerinde polimerizasyonla sentezlenen PLA nanokompozitlerinin hidrolitik bozunma nedeniyle kütle kayıpları.....	130
Çizelge 4.9 Ticari PLA ile sentezlenen PLA'nın karşılaştırılması	133
Çizelge 4.10 İki farklı yöntem ile elde edilen kütlece % 1 oranında BONPs içeren nanokompozit özelliklerinin karşılaştırılması	134
Çizelge 5.1 Çözelti dökme yöntemiyle elde edilen nanokompozitlerden kristalinite, mekanik özellikler ve aleve dayanım yönünden en iyi değere sahip nanokompozitler .	136
Çizelge 5.2 Yerinde polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen nanokompozitlerden Mw, kristalinite, mekanik özellikler ve aleve dayanım yönünden en iyi değere sahip nanokompozitler.....	137

1. GİRİŞ

Nanoteknoloji son yıllardaki hızlı gelişimi ile malzeme performansını artıran yeni imkanlar sunmaktadır. Polimerik nanokompozitler, saf polimerlere veya geleneksel yolla elde edilen kompozitlere kıyasla üstün özellikler sergileyerek alternatif hale gelen yeni bir malzeme sınıfıdır (Armentano vd.2018). Polimerin nano boyutta takviye malzemeleri ile bir araya gelmesi sonucu üretilen polimerik nanokompozitler; paketlenme, elektronik, biyomedikal, otomotiv, ziraat ve ilaç salımı gibi pek çok sektörde geniş kullanım alanına sahiptir.

Günümüzde halen petrol türevli polimerler, düşük fiyatlarının yanında iyi mekanik, termal ve bariyer özelliklerine sahip olduklarından, başta paketlenme olmak üzere birçok alanda yaygın olarak kullanılmakta fakat hem üretimleri hem de biriken atıklar yönünden çevresel sorunlara yol açmaktadırlar. Hem çevresel sorunların azaltılması hem de petrole bağımlılığın azaltılarak başka sürdürülebilir kaynaklar geliştirilmesi ihtiyacı ile doğal kaynaklardan elde edilen biyo temelli polimerler ile normal çevre koşullarında bozunduğunda su ve karbondioksit'e dönüşebilen ve kompostun basit şekilde bertaraf edilebildiği biyobozunur polimerler giderek önem kazanmaktadır (Scaffaro vd. 2019).

Doğal polimerlerle ilgili araştırmalar ve bu polimerlerin kullanımı aslında çok eskiye dayanmaktadır. Doğal polimerlerden elde edilen kağıt, ipek, deri ve kemik gibi malzemelere dünya çapında birçok müzede kolayca rastlanabilmektedir. Fakat gelişen sanayileşme ile beraber petrol ürünü malzemelerin daha düşük maliyetle elde edilebiliyor olması ve bu malzemelerin biyokimyasal olarak inert olması doğal polimerlerin kullanımının terk edilmesine sebep olmuştur. Sadece 50 yıllık bir aradan sonra çevre dostu biyobozunur polimerler yeniden önem kazanmış ve artan çevre sorunları ve petrol kaynaklarının azalıyor olması nedeniyle özellikle son 10 yılda giderek gelişmiştir. Biyobozunur polimerler genel olarak dört grupta sınıflandırılabilir: (1) Nişasta, protein ve selüloz gibi doğal polimerler; (2) Poli (laktik asit) (PLA) gibi doğal monomerlerden elde edilen sentetik polimerler ve (3) Poli (hidroksi bütirat) gibi mikrobiyal

fermentasyonla elde edilen polimerler (4) Ham petrolden üretilen biyopolimerler (Yu vd. 2006, Jamshidian vd. 2010)

PLA (Poli laktik asit ya da Poli laktit) petrol türevi polimerlerin yerini alabilecek, üzerinde çalışmaların yoğunlaştığı biyopolimerlerden biridir. PLA; şeker, mısır, patates, şeker kamışı ve pancar gibi yenilenebilen kaynakların fermentasyonu ile elde edilmiş laktik asit monomerinin kontrollü polimerizasyonu ile elde edilebilen lineer alifatik termoplastik polyesterdir (Şengül 2013). Yüksek şeffaflığa, yüksek molekül ağırlığına, suda çözünme direncine ve iyi işlenebilme özelliklerine sahiptir (Peterson vd. 2001). Ayrıca PLA; mükemmel biyoyumluluk ve düşük toksisite gibi birçok üstün özelliği ile FDA (Food and Drug Administration) tarafından onaylanan birkaç biyobozunur polimerden biridir. İnsan vücudunda yüksek derecede hidroliz olabilen bir polimerdir ve bu nedenle 1970'lerden beri biyomedikal ve ilaç uygulamalarında kullanılmaktadır. Başlangıçta yüksek maliyetinden dolayı PLA'nın yüksek değerli ürün uygulamaları üzerine odaklanılmıştır. Fakat sonra, yeni üretim teknolojileri ile PLA'nın üretim maliyetinin düşmesi sayesinde özellikle ambalaj uygulamaları için araştırılmaya başlanmıştır (Gruber vd. 2005, Niddeu vd. 2009)

PLA paketlenme (gıda, elektronik ürün), biyomedikal (doku mühendisliği, ortopedi, diş implant uygulamaları), ilaç (ilaç salım sistemleri), otomotiv ve ziraat başta olmak üzere pek çok alanda geniş kullanım alanına sahiptir (Gupta vd. 2006, Lim vd. 2008, Capra vd. 2014, Zhang vd. 2017, Rosely vd. 2018, Zhao vd. 2020). PLA'nın birçok üstün özelliği bulunmasına rağmen, kullanımını ve işlenebilirlik imkanlarını sınırlayan kırılgenlik, düşük termal stabilite, yüksek hidroliz oranı, zayıf kopma direnci, zayıf kristallenme davranışı ve gaz geçirgenliği gibi çeşitli zayıf yönleri de bulunmaktadır (Rasal vd. 2010)

PLA'nın zayıf yönlerinin geliştirilmesi, kullanım alanının arttırılması bakımından önem taşımaktadır. Bunun için, PLA ile çeşitli katkı maddeleri ve plastikleştiriciler ile harmanlama işlemi yapılmaktadır. Ayrıca PLA'nın son grup modifikasyonları da bazı özelliklerini geliştirebilmektedir. Ancak araştırmalar PLA nanokompozitleri üzerine

yoğunlaşmaktadır. PLA ile oluşturulan nanokompozitlerde, PLA matrisine eklenen nanopartikül takviyelerin türü ve miktarı nanokompozitin mekanik, termal, antibakteriyel, alev geciktirme özelliklerini, kristal yapısını, bozunma süresini, ışık ve gaz geçirgenliğini önemli ölçüde etkilemektedir (Sengupta vd. 2018). Bu takviyelerden bazıları, nanokil (Das vd. 2010), grafen oksit nanopartikülleri (Huang vd. 2013), karbon nanotüp (Barrau vd. 2011), selüloz nanokristal (Pracella vd. 2014), doğal fiberler (Serizawa vd. 2005), bor nitrid nanopartikülleri (Rosely vd. 2018,2019).

Son yıllarda bor bileşikleri; yeni nesil polimerik malzemeler, katalizörler, kimyasal sensörler, elektronik cihazlar, ısıtıcı materyallerin üretiminde ve nötron terapisi ile kanser tedavisi, biyocam ve doku iskelesi elde edilmesi gibi biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır (Cheng vd. 2011, Guiney vd. 2018, Prasad vd. 2018). Diğer taraftan ülkemiz dünya bor rezervinin % 73'üne sahip olup, rezerv bakımından lider durumdadır (Anonymous. 2022) Bor içeren ileri teknoloji ürünlerin üretilmesi ve geliştirilmesi ülkemize daha fazla katma değer sağlayabilecektir.

PLA'nın özelliklerinin iyileştirilmesinde kullanılan bir diğer dolgu maddesi ise bor temelli kimyasallardır. Bor bileşikleri katıldıkları polimerin mekanik, termal, antibakteriyel ve alev dayanım gibi bazı özelliklerinde iyileşme sağladığından son yıllarda oldukça ilgi görmüştür (Bindhu vd. 2018, Dogan vd. 2021, Rosely vd. 2019) Bor bileşikleri oldukça yüksek erime noktasına sahiptir ve alev maruz kaldığında camsı filmler oluşturur. Bu filmin oluşturduğu bariyer sayesinde yanıcı uçucu maddeler alev maruz kalan yüzeye ilerleyemez ve bu şekilde alev dayanım artar. Diğer bazı alev geciktirici kimyasallarla karşılaştırıldığında, bor bileşikleri toksik değildir ve çevre dostudur (Levan ve Tran 1990).

Bor oksit (B_2O_3), camlar ve emayeler için temel bir eritici ajan, bor ve borosilikat camlar için temel bir bileşen, optik fiberler için katkı maddesi veya organik sentezde bir asit katalizörü olarak endüstride birçok uygulamaya sahiptir (Pittoni vd. 2012). Literatürde bazı çalışmalarda, bor oksit katkısı ile elde edilen polimer kompozitlerin mekanik özelliklerinin iyileştiği ve alev dayanımının arttığı gözlemlenmiştir. (Polat ve

Kaynak 2014, Borazan ve Gökdağ 2018). Ayrıca bor oksitin polimer nanokompozitte dolgu maddesi olarak kullanıldığında, nanokompozite antibakteriyel özellik sağladığına dair çalışmalar da bulunmaktadır (Beyli vd. 2018).

Literatürde, bor oksitin polimer dolgu maddesi olarak kullanıldığında bazı üstün özelliklere sahip olduğu görülmüş ve biyobozunur, çevre dostu bir polimer olan PLA'nın nano yapılı bor oksit kullanılarak elde edilen bir nanokompozitlere ait detaylı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada, PLA/Bor oksit nanokompozitlerinin hazırlanması/sentezlenmesi ile nanokompozitlerin termal, mekanik, kristallilik, alev dayanım, oksijen geçirgenliği, hidrolitik bozunma ve antibakteriyel özellikler yönünden karakterizasyonu amaçlanmıştır. Öncelikle mikron boyutundaki bor oksit tozu öğütülerek bor oksit nanopartikülleri elde edilmiştir. Elde edilen bor oksit nanopartiküllerine oleik asit (OA), 3-(trimetoksisilil) propil metakrilat (MPTMS) ve trietoksivinilsilan (VS) ile yüzey fonksiyonelleştirilmesi yapılmıştır. Çözelti karıştırma yöntemi ve yerinde polimerizasyon yöntemleriyle farklı oranlarda bor oksit katkısı ile nanokompozitler elde edilmiştir. Çalışmada, farklı miktarlardaki bor oksit katkısının, bor oksitin fonksiyonelleştirilmesinin ve iki farklı bor oksit hazırlama yönteminin etkileri incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Polimerler ve Özellikleri

2.1.1 Polimer

Polimerler, birleşerek büyük molekülleri oluşturma potansiyeline sahip fonksiyonel grupları yapısında bulunduran ve monomer adı verilen çok sayıdaki küçük molekülün kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu yapılardır. Monomerler uygun koşullarda polimerizasyon tepkimesi sonucu birbirleriyle kimyasal bağ yaparlar ve polimer moleküllerine dönüşürler. Polimerleri diğer kimyasallardan ayıran en önemli özellik, moleküllerinin büyüklüğüdür. Polimer moleküllerinde bulunan monomer sayısı en az iki en çok ise sonsuz olabilir ancak genellikle bu sayı 100-100.000 arasındadır. Alt sınıra yakın sayıda monomer içeren polimerlerin molekül ağırlığı düşüktür ve bu yapılar oligomer olarak adlandırılır (Saçak 1998, Seçkin 2015).

Polimer zincirlerinin biçimleri polimerin özelliklerini etkiler. Polimer molekülleri doğrusal, dallanmış veya çapraz bağlı yapıda olabilirler. Çapraz bağ oranının fazla olması ağ yapılı polimer oluşumunu sağlar (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Polimer zincir biçimlerinin şematik gösterimi (Saçak 1998)

Doğrusal ya da dallanmış zincirlere sahip polimerler eritilebilir veya uygun çözücülerde çözünebilir. Bu gibi zincir özelliklerinden kaynaklanan özelliklere göre polimerler kendi

içlerinde termoplastikler, elastomerler ve termosettingler olmak üzere üç gruba ayrılabilirler. Termoplastikler günlük hayatta kullanılan polimerler içerisinde en fazla paya sahip olan gruptur. Doğrusal ve dallanmış zincirler içerirler, ısı etkisi ile yumuşar ve erirler, uygun çözücülerde çözünebilirler. Yapısal olarak plastikler normal koşullarda katı haldedirler, amorf ya da kristal yapıda bulunabilirler. Amorf polimerlerde polimer zincirleri rastgeledir ve yapısal bir düzen göstermezler. Moleküller arasında kendi kendini tekrar eden, düzenli boşluklar ve mesafeler yoktur. Kristalin polimerlerde ise polimer zincirlerinin bazı bölümleri düzenli biçimde dizilebilmekte, moleküller arasında kendi kendini tekrar eden, düzenli boşluklar ve mesafeler oluşabilmektedir. Plastikler genelde kristalin ve amorf bölgeleri yapılarında bir arada taşırlar, yani yarı-kristalindirler. Zincirlerin uzunluğu nedeniyle, polimerler diğer, küçük molekül ağırlıklı ve kristal yapıdaki klasik organik maddelerin tam düzenli yapısına ulaşamazlar. Zincir dolanmaları, üst üste binmeler vs. gibi nedenlerle, kristal derecesi yüksek polimerlerde bile belirli miktarda düzensiz (amorf) bölgeler bulunmaktadır. Bu düzensiz bölgeler polimer maddenin amorf kısmını oluşturur ve polimerden polimere toplam hacmin %5 ile %15 arasında değişebilir. Zincir özelliklerine göre sınıflandırılmış diğer polimer grubu olan elastomerler esnek bir yapıya sahiptirler ve üzerlerine uygulanan çekme kuvveti sonlandırıldığında ilk boyutlarına dönerler. Elastomerler polimer zincirleri arasında az oranda çapraz bağ bulundurulur ve çapraz bağ oluşumundan sonra erimezler. Termosettingler yoğun çapraz bağ içeren (ağ-yapılı) üç boyutlu sert polimerlerdir. Elastomerlere benzer olarak ısı etkisi ile eritilemezler. Yeniden şekillendirilemezler. Yüksek sıcaklıklarda zincir ve bağ kırılmaları nedeniyle bozunurlar (Saçak 1998, Savaşçı vd. 1998).

Polimerler tekrarlanan birimlerin türüne bağlı olarak da sınıflandırılabilirler. Polimer zinciri boyunca tek bir kimyasal yapı yer alıyorsa 'homopolimer', iki farklı monomer birimi söz konusu ise 'kopolimer' olarak adlandırılır. Eğer uzun dizilişli bir monomer grubu bir başka uzun dizilişli monomer grubunu takip ediyorsa 'blok kopolimer' olarak adlandırılır. Eğer tek tür monomer zinciri diğer tür bir monomer zincirine dallanıyorsa 'graft kopolimer' olarak adlandırılır (Saçak 1998, Chawla 2001).

2.1.2 Biyobozunur polimerler

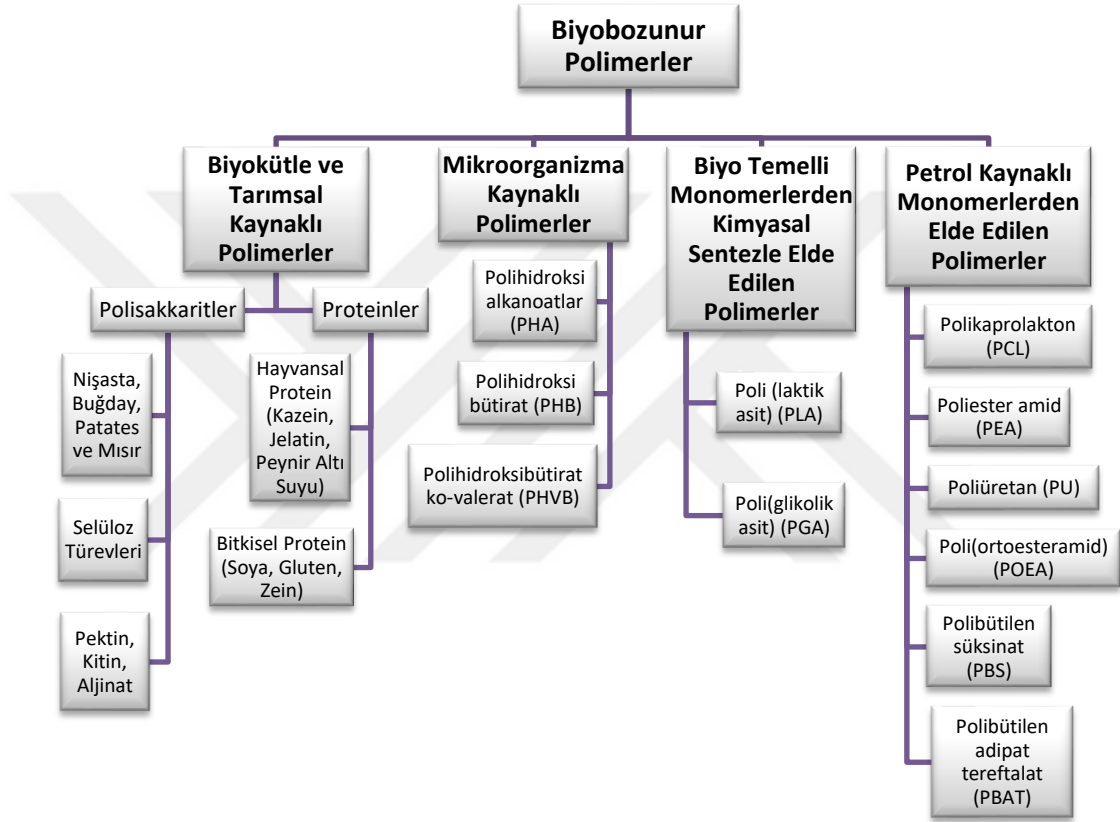
Biyobozunur polimerler (biyopolimerler) kendiliğinden biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerdir. Bu polimerler doğaya bırakıldıklarında toprakta bulunan mikroorganizmalar tarafından hızla tüketilerek basit kimyasal maddelere dönüştürülürler. Ayrıca insan vücudunda da kolayca hidrolize olabilirler. Biyolojik olarak parçalanabilen polimerler için dünya çapında henüz net bir tanım bulunmasa da biyobozunma genel olarak maddenin bakteri, mantar ve alg gibi doğal olarak oluşan mikroorganizmaların etkisi altında, kimyasal yapıdaki değişimler, mekanik ve yapısal özelliklerin kaybolması ve son olarak, su, karbondioksit ve mineraller ile biyokütle ve humik ara ürünlere dönüşmesi olarak özetlenebilir (Jamshidian vd. 2010). Biyobozunma enzimlerin etkisi ve/veya canlı organizmalarla ilişkili kimyasal bozunma ile gerçekleşir. Bu olay iki adımda gerçekleşir. İlk aşama, polimerlerin oksidasyon, fotobozunma ya da hidroliz gibi abiyotik reaksiyonlarla daha düşük moleküler kütleli polimer türlerine parçalanmasıdır. İkinci aşama ise polimer parçalarının biyotik reaksiyonlarla mikroorganizmalar tarafından biyoasimilasyonu ve mineralizasyonudur (Vroman ve Tighzert 2009). Biyobozunmanın nihai ürünleri aerobik koşullarda CO₂, H₂O, biyokütle iken anaerobik koşullarda ise hidrokarbonlar, metan ve biyokütledir (Karamanlıoğlu vd. 2017).

Doğada biyolojik olarak parçalanabilen polimerler dört grupta sınıflandırılabilir (Yu vd. 2006, Jamshidian vd. 2010, Kumar ve Thakur 2017):

- 1) Doğrudan doğal hammaddelerden elde edilen biyopolimerler, örneğin, nişasta, selüloz gibi doğal polisakkaritler; kazein ve ipek gibi proteinler ve deniz prokaryotları
- 2) Poli (laktik asit) (PLA) gibi biyo temelli monomerlerden kimyasal sentez yoluyla üretilen biyopolimerler
- 3) Poli (hidroksi bütirat) (PHB), Poli (hidroksi alkanoat) (PHA), bakteriyel selüloz, gibi mikroorganizmalar ve genetiği değiştirilmiş bakteriler tarafından üretilen biyopolimerler

- 4) Alifatik ve aromatik polyesterler, polivinil alkol, işığa ve sıcaklığa duyarlı poliolefinler gibi ham petrolden üretilen biyopolimerler

Şekil 2.2’de biyobozunur polimerlerin elde edildiği kaynaklara göre sınıflandırılması verilmiştir.



Şekil 2.2 Biyobozunur polimerlerin elde edildiği kaynaklara göre sınıflandırılması (Kumar ve Thakur 2017)

Tüm dünyada atıkların önemli bir bölümünü petrol türevi plastikler oluşturmaktadır. Plastik atıkların depolama sorunları ve bertaraf edilme yöntemleri ekosistemi tehdit etmektedir. Ayrıca artan petrol fiyatları ve petrol kaynaklarının uzun vadede sınırlı olması, biyobozunur polimerlerin önemini giderek artırmaktadır. Birçok biyobozunur polimer petrol bazlı polimerlerle yarışacak özelliklere sahiptir. Ancak biyobozunur polimerlerin kırılabilirlik, yüksek gaz geçirgenliği, düşük termal stabilite gibi bazı

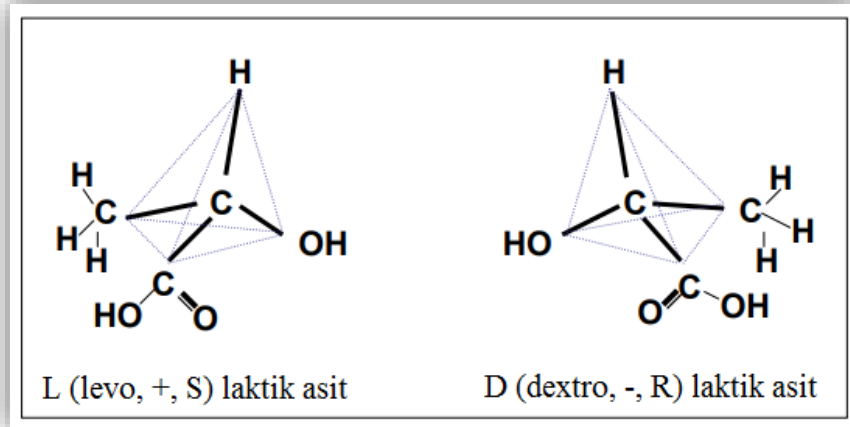
özeliklerinin geliştirilmesi kullanım alanlarının arttırılması yönünden önem taşımaktadır, bu yüzden araştırmalar bu yönde yoğunlaşmıştır.

Son yıllarda petrol kökenli biyobozunur polimerlerden ziyade tamamen yenilenebilir kaynaklardan elde edilenlere olan ilgi giderek artmaktadır. Poli(laktik asit) PLA, polihidroksi alkanoatlar (PHA) yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyobozunur polimerlerin ticari örneklerindendir. Özellikle PLA yaygın kullanım alanıyla, üzerinde araştırmaların yoğunlaştığı polimerlerin başında gelmektedir.

2.2 Poli (laktik asit) (PLA) Yapısı ve Sentezi

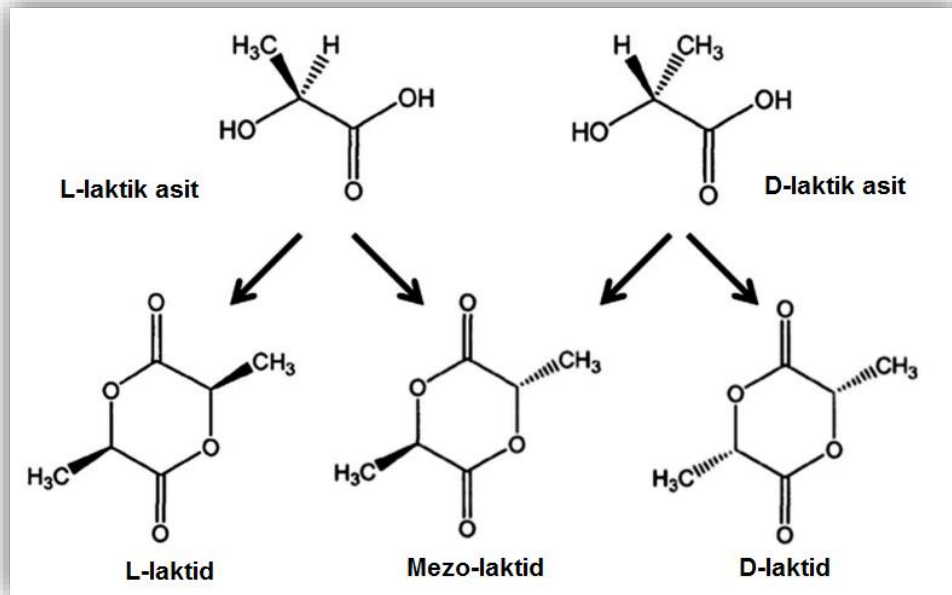
Poli(laktik) asit (PLA); mısır, şeker kamışı gibi doğal ve sürdürülebilir kaynaklardan elde edilen poli(α -hidroksi asit) ailesinden lineer alifatik polyesterdir (Garlotta 2001). PLA'nın tekrarlayan birimleri laktik asit monomeridir. Laktik asit geleneksel olarak mısır, şeker kamışı gibi şeker içeren gıdaların fermentasyonu ile elde edilmektedir. Ancak son yıllarda üretim maliyetlerinin düşürülebilmesi için fermentasyonla laktik asit üretimi için nişastalı biyokütle, lignoselülozik biyokütle, peynir altı suyu, yoğurt, gliserol ve alg biyokütlesi gibi substratlar üzerinde de çalışılmaktadır (Abdel-Rahman vd. 2013) Laktik asit karbohidrat fermentasyonu ile elde edildiği gibi kimyasal sentez ile de elde edilebilir.

Laktik asit (2- hidroksi propanoik asit) basit hidroksikarboksilik asittir. Yapısında merkezdeki karbon atomuna bağlı dört farklı grup vardır, bu nedenle kiral bir moleküldür. Kiral moleküller 'ayna görüntüleri' veya 'stereoizomerler' olarak bulunurlar. Optik olarak aktif formlar 'L' ve 'D' formlarıdır (Şekil 2.3). Kimyasal olarak sentezlenen laktik asit, yaklaşık % 50 L- ve % 50 D- izomerlerinin rasemik karışımını verir. Fermentasyonla üretilen laktik asit % 99,5 L- izomerinden oluşur, geri kalanı ise D- izomeridir (Maharana vd. 2009)



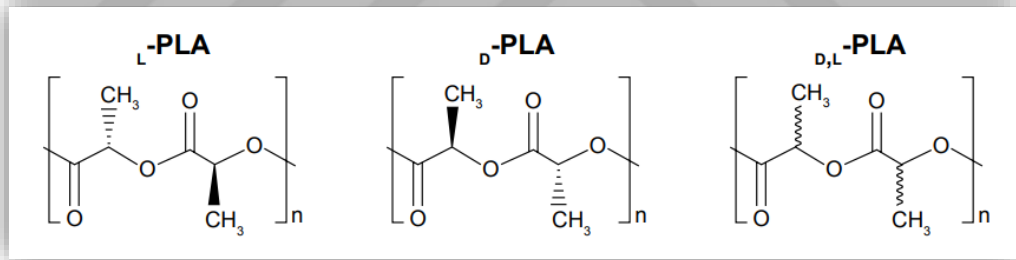
Şekil 2.3 Laktik asit enantiyomerleri; L (+, S)-, D (-, R)- laktik asit optik izomerleri (Chahal 1990)

Laktik asit dışında PLA sentezindeki diğer polimerizasyon öncüsü de laktiddir. Laktik asitin susuz siklik dimerine laktid denir. Molekülündeki iki asimetrik karbon atomu nedeniyle laktid D-laktid, L-laktid ve mezo-laktid olmak üç farklı formda bulunur (Şekil 2.4). Siklik laktidin D- ve L- formları optik olarak aktiftir fakat mezo forme aktif değildir (Naser vd. 2021).



Şekil 2.4 Laktidin üç farklı diastereomerik yapısı (Naser vd. 2021)

PLA'nın L- izomeri (PLLA), D- izomeri (PDLA) ve DL- izomeri (PDLLA) bulunmaktadır. Şekil 2.5'de PLA'nın izomerlerinin yapısı görülmektedir. Ticari PLA sırasıyla L-laktid ve D, L- laktid'den üretilen poli(L-laktik asit) (PLLA)ve poli(D,L-laktik asit) (PDLLA)'nın kopolimeridir. L- izomeri, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen PLA'nın büyük bir kısmını oluşturur, çünkü biyolojik kaynaklardan elde edilen laktik asitin çoğu bu formda bulunur. Optik olarak aktif L- ve D, L- enantiyomerlerinin kompozisyonuna bağlı olarak, PLA α , β ve γ olmak üzere üç formda kristalize olabilir. α yapısının erime sıcaklığı 185°C 'dir ve daha karardır, β yapısının erime sıcaklığı ise 175°C 'dir ve α yapısına göre daha az karardır. PLA'nın optik saflığının polimerin yapısal, mekanik, termal ve bariyer özellikleri üzerinde büyük etkisi vardır. L- içeriği ~% 90'dan fazla olan PLA polimeri kristalli olma eğilimindeyken, daha düşük optik saflıkta olanlar amorfudur. Ayrıca, erime sıcaklığı, camsı geçiş sıcaklığı ve kristalinite derecesi azalan L-izomer içeriği ile azalmaktadır. Kristallilik arttıkça, PLA polimer filminin su buharı geçirgenliği azalmaktadır (Lim vd. 2008).



Şekil 2.5 PLA'nın izomerlerinin yapısı (Song vd. 2018)

PLA üç farklı yöntem ile sentezlenebilmektedir: (Auras vd. 2004):

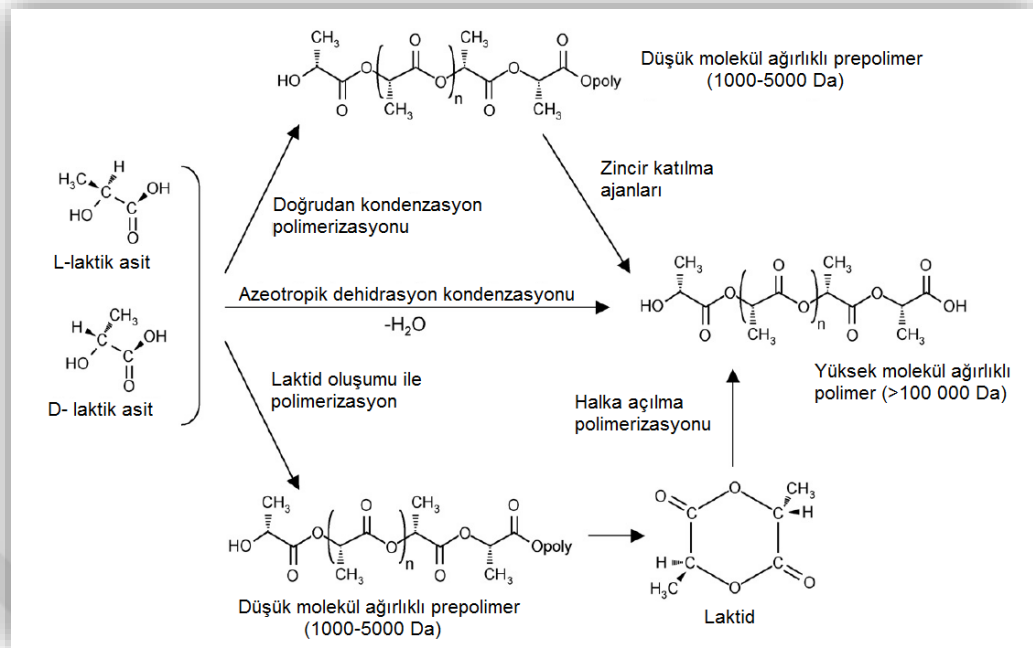
- Doğrudan kondenzasyon polimerizasyonu
- Laktid oluşumu yoluyla polimerizasyon (Halka açılma polimerizasyonu (ROP))
- Azeotropik dehidrasyon kondenzasyonu

PLA sentez yolları şekil 2.6'da görülmektedir.

a) *Doğrudan kondenzasyon polimerizasyonu*: PLA sentezi için en ucuz yöntemdir fakat bir denge reaksiyonudur ve su ile yabancı maddeleri uzaklaştırmanın zorlukları vardır. Bu nedenle genellikle bu yolla düşük molekül ağırlıklı PLA elde edilir. “-OH”, “-COOH”, “-NH₂” gibi fonksiyonel gruplar taşıyan monomerler, esterleşme, amidleşme, vb. reaksiyonlarla, genellikle H₂O, NH₃, CO₂, N₂, gibi küçük moleküllerin ayrılmasıyla kondenzasyon polimerlerini oluştururlar. Örneğin; L-Laktik asit (L-LA) monomerlerinin karboksil (-COOH) ve hidroksil (-OH) uçlarından ardı ardına birleşerek poli (laktik asit) polimerlerini oluşturması bir kondenzasyon polimerizasyonudur. Her iki L-LA monomeri bir molekül su açığa çıkararak polimerleşir. Doğrudan kondenzasyonla daha yüksek molekül ağırlıklarına ulaşmak için zincir katılma ajanları ve yardımcı kimyasallar kullanılması gerekir, bu da prosesin daha karmaşık hale gelmesine ve üretim maliyetinin artmasına sebep olur. Doğrudan kondenzasyon yönteminde karşılaşılan problemler nedeniyle, ticari üretim prosesleri, daha uzun zincirli PLA sentezine imkan veren laktidin halka açılma polimerizasyonuna dayanmaktadır.

b) *Halka açılma polimerizasyonu*: Bu yöntemin patenti 1992 yılında Cargill Inc. Şirketi tarafından alınmıştır. Laktid öncüsü üzerinden yürüyen bir reaksiyondur. Molekül ağırlığı 100 000 Da ve daha yüksek olan saf PLA sentezi için kullanılan bir yöntemdir.

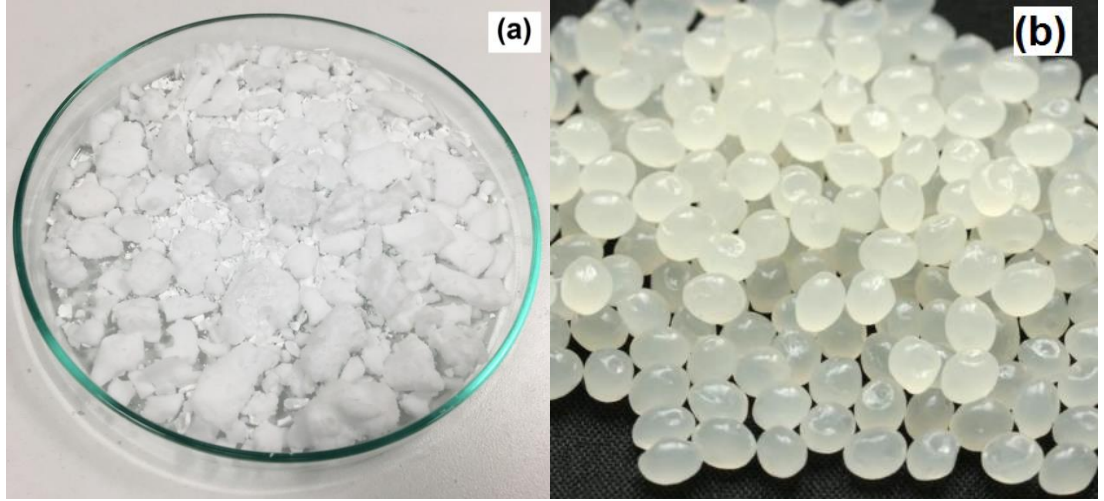
c) *Azeotropik dehidrasyon kondenzasyonu*: Bu yöntemle zincir katılma ajanları kullanılmasına gerek kalmadan uzun zincirli PLA elde edilebilmektedir. Bu yöntemde kısaca, 130°C’de 2-3 saat boyunca laktik asitin distilasyon basıncı düşürülür. Burada yoğunlaşan suyun çoğu uzaklaştırılır. Sonra çözücü olarak difenil ester ile birlikte katalizör eklenir ve moleküler elek dolu tüp reaksiyon tankına bağlanır ve 130°C’de ek bir 30-40 saat boyunca çözücü reaksiyon tankına geri beslenir. Son olarak ya olduğu gibi ayrılır ya da saflaştırma için yeniden çözülür ve çökeltir (Drumright vd. 2000, Auras vd.2004, Rasal vd. 2010, Masutani ve Kimura 2014).



Şekil 2.6 PLA'nın sentez yöntemleri (Lim vd. 2008)

2.3 PLA'nın Malzeme Özellikleri

PLA; genel olarak yüksek molekül ağırlıklı, şeffaf, suda çözünme direncine ve iyi işlenebilme özelliklerine sahip bir polimerdir. Şekil 2.7'de PLA'nın toz halde ve granül halde fiziksel yapısı görülmektedir. PS (polistiren), PET (polietilen teraftalat) ve PP (polipropilen) gibi petrokimya ürünü plastiklerle benzer fiziksel özelliklere sahiptir, bu nedenle ambalaj sektöründe ve tek kullanımlık plastik uygulamalarında yaygın olarak kullanılan bir malzemedir. Şekil 2.8'de PLA, PS, PET ve PP'den üretilmiş tek kullanımlık plastikler görülmektedir. PLA yenilenebilir kaynaklardan üretilbildiği için, petrokimya kaynaklı polimerlerle kıyaslandığında fosil yakıt tüketiminin azalmasına ve düşük sera gazı üretimine imkan sağlamaktadır. PLA, biyoyumumluluğu ve toksik olmaması sayesinde biyomedikal ve ilaç taşıyım uygulamalarında da kullanılmaktadır.



Şekil 2.7 PLA'nın genel görüntüleri: a. Toz b. Granül



Şekil 2.8 PLA, PS, PET ve PP malzemelerin görüntüleri

Katı halde PLA, stereokimyasına ve termal geçmişine bağlı olarak amorf ya da yarı-kristalin yapıda olabilir. Yüksek L-laktid içeren PLA daha kristalin yapıdayken, yapıdaki yüksek D-laktid oranı daha amorf yapıyla PLA elde edilmesine sebep olur. Amorf PLA için T_g (camsı geçiş sıcaklığı), ticari uygulamalardaki üst kullanım sıcaklığını belirler. Yarı kristalin PLA için hem T_g ($\sim 58^\circ\text{C}$) hem de T_m (yapıya bağlı

olarak 130°C- 230°C) çeşitli uygulamalar için kullanım sıcaklığını belirler. T_g ve T_m, optik bileşimden, molekül ağırlığından ve termal geçmişten önemli ölçüde etkilenir. PLA T_g üzerindeki bir sıcaklığa ısıtıldığında camsı yapıdan elastik yapıya geçer, daha da fazla ısıtılırsa viskoz bir sıvı haline gelir. T_g altındaki bir sıcaklıkta -45°C'ye kadar camsı yapıda davranır, bu sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda ise kırılğan br polimer gibi davranır (Henton vd. 2005).

PLA'nın mekanik özellikleri optik saflığına ve mol kütlesine bağlıdır. Daha yüksek mol kütlesi gerilme mukavemetini, elastisite (Young) modülü değerini yükseltmekte, kopma uzamasını düşürmektedir. Amorf PLA mükemmel şeffaflığa sahiptir. Şeffaflık PLA'nın en karakteristik özelliklerinden birisidir. Şeffaflık özelliği diğer biyobozunur polimerlerde gözlenmez. Bununla birlikte, bu şeffaf ürünler amorf halden dolayı ısı direnci açısından genellikle daha zayıftır. PLLA'nın bozunma oranı hızlıdır (Çelebi ve Karagöz 2019).

PLA diğer birçok termoplastik polimer gibi işlenerek film ya da fiber haline getirilebilir. Fakat optik özelliklerinden bağımsız olarak, saf PLA'nın hem amorf hem de kristalin formu, oda ve vücut sıcaklığında kırılğan davranış göstermektedir. Ayrıca, farklı ticari PLA ürünleri, önemli ölçüde farklı fiziksel, mekanik ve termal özellikler göstermektedir (Nampoothiri vd. 2010). Çizelge 2.1'de Nature Works firması tarafından üretilen PLA 2003 D ürününün fiziksel ve mekanik özellikleri görülmektedir.

Çizelge 2.1 PLA'nın fiziksel ve mekanik özellikleri (Cipriano vd. 2014, Kamarudin vd. 2019)

Fiziksel ve Mekanik Özellikler	PLA 2003D (Nature Works, Ingeo)	ASTM Metod
Özgül ağırlık	1.24	D792
Çekme gerilimi, MPa	53	D882
Elastisite modülü, GPa	3.6	D882
Erime akış indeksi, g/10min (210°C, 2.16 kg)	6	D1238
Camsı geçiş sıcaklığı, °C	55-66	D3418-03
Erime sıcaklığı, °C	145-160	D256-04
İzod mukavemeti, J/m	16	D256
Isıl eğilme sıcaklığı, °C (0.46 Mpa)	55	E2092
D-laktid, %	4-4.5	
Mn*g/mol	114317	
Mw*g/mol	181744	

*GPC ile belirlenmiştir.

2.4 PLA'nın Bozunması

PLA bozunması; mol kütlesi, kristallilik, saflık, sıcaklık, pH, terminal karboksil veya hidroksil gruplarının varlığı, katalitik olarak etki eden enzimler, bakteriler veya inorganik dolgu gibi çeşitli faktöre bağlıdır. (Nampoothiri vd. 2010) PLA'nın parçalanması abiyotik veya biyotik bozunma olarak gerçekleşmektedir. Abiyotik parçalanma termal veya hidrolitik parçalanma olarak gerçekleşir.

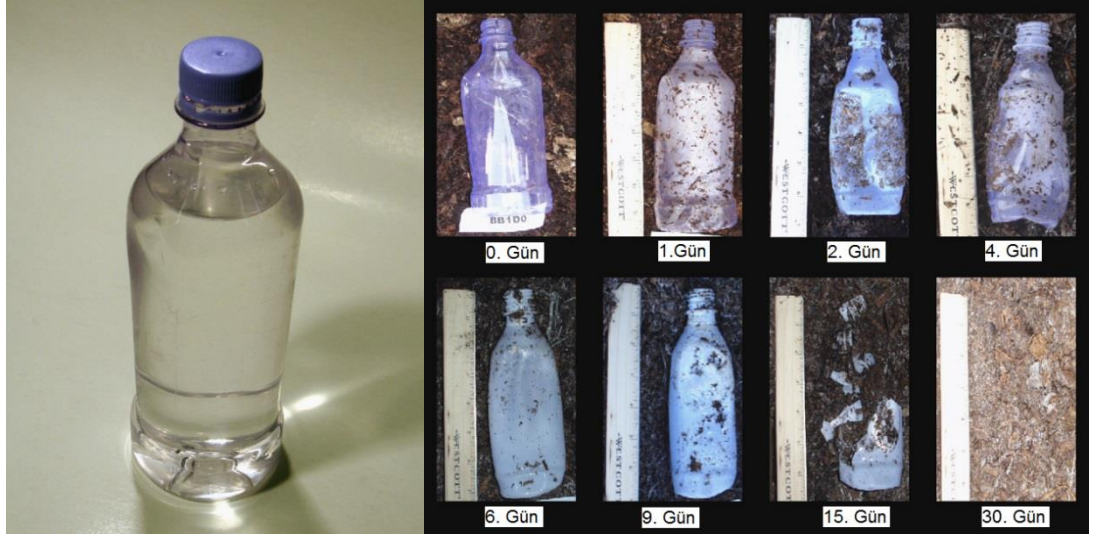
- a) *Termal bozunma:* Biyopolyesterlerin termal stabilitesi çok yüksek değildir ve bu durum kullanım alanlarını sınırlar. PLA'nın bozunma sıcaklığı 230°C ile 260 °C arasında değişir. Laktik asit bazlı polimerlerin parçalanması, termohidroliz,

termo-oksidatif bozunma ve transesterifikasyon reaksiyonları gibi farklı mekanizmalar üzerinden gerçekleşebilir.

b) *Hidrolitik bozunma*: PLA'nın hidrolitik bozunması; PLA'nın yapısı, molekül ağırlığı, morfolojisi, numunelerin şekli ve hidroliz koşullarından büyük ölçüde etkilenir. Hidrolitik bozunma, kompostlama yani çürüme aşamasında istene bir olay, işleme ve depolama sırasında ise istenmeyen bir olaydır. Alifatik polyesterlerin hidrolizi, su çekme fazı ile başlar ve onu takip eden ester bağlarının rastgele hidrolitik kırılması ile devam eder. Bu yüzden başlangıç aşaması amorf bölgede gerçekleşir ve bu durum ortamda kalan bozunmamış zincirlere daha çok alan sağlar ve hareket imkanı verir. Bu sayede bu zincirler yeniden organize olur ve kristalinite artar. İkinci aşamada, polyesterin kristalin bölgelerinde gerçekleşen bozunma ile kütle kaybı hızı artar. Hidrolitik bozunmada PLA'nın yapısı, molekül ağırlığı ve dağılımı, kristalinite, örneklerin şekli, termal ve mekanik geçmişleri (maruz kaldıkları işlemler) gibi çeşitli faktörlerden, hidroliz koşullarından ve sıcaklıktan etkilenir.

c) *Biyotik bozunma*: PLA'nın fiziksel ve yapısal özellikleri bu tip bozunmayı etkileyen faktörlerdir. Biyotik bozunma çok basamaklı bir süreçtir. PLA öncelikle abiyotik mekanizmalarla neme maruz kaldıktan sonra, hidrolize uğrar. Ester gruplarının enzimatik olmayan zincir kırılmaları ile molekül ağırlığında küçülmeler meydana gelir, sonuç olarak kırılabilirlik oluşur. Bu aşama asit ve bazlar ile hızlandırılabilir, sıcaklık ve nem seviyelerinden etkilenir. Ardından gelen PLA oligomerleri, yığın polimerden difüze olur ve mikroorganizmalar tarafından saldırıya uğrar. Bu kalıntıların biyotik bozunması karbondioksit üretir.

Şekil 2.9'da Nature Works firmasından temin edilen PLA'dan üretilmiş 500 ml'lik su şişesi ve toprakta doğal olarak gerçekleşen biyobozunması görülmektedir. 30 gün içerisinde şişe tamamen yok olmaktadır. Şişeler % 96 L-laktid ve mavi renkli katkı maddesi içermektedir. Şişelerin organik karbon içeriği % 49.5'tir (Kale vd. 2007).



Şekil 2.9 PLA'nın gerçek çevre koşullarında biyobozunması (Kale vd. 2007)

2.5 PLA'nın Avantajlı ve Dezavantajlı Yönleri

PLA'nın avantajlı yönleri:

- a) *Çevre dostu olması:* Biyobozunur, geri dönüştürülebilir ve kompostlanabilir bir polimerdir. Üretimi sırasında karbon dioksit tüketimi gerçekleşir. Sürdürülebilir ve çevre dostu olması nedeniyle PLA'ya olan ilgi fazladır.
- b) *Biyoyumlu olması:* Özellikle biyomedikal uygulamalar için son derece önemli bir özelliktir. Biyoyumlu bir materyal, dokularda toksik veya karsinojenik etkiler yapmamalıdır. Ayrıca bozunma ürünleri doku iyileşmesine müdahale etmemelidir. PLA, insan vücudu dahil, canlı organizmalara yerleştirildiğinde α -hidroksi asite hidrolize olur. Daha sonra trikarboksilik asit döngüsü içine dahil olur ve vücut dışına atılır. PLA'nın bozunma ürünleri toksik değildir, bu da onu biyomedikal uygulamalar için doğal bir seçenek haline getirir. The Food and Drug Administration (FDA) PLA'nın biyolojik sıvılarla temasını onayladı.

- c) *İşlenebilir olması*: PHA (poli hidroksi alkanoat), PEG (poli etilen glikol), PCL (poli kaprolakton) gibi diğer polimerlerle karşılaştırıldığında PLA daha iyi termal işlenebilirliğe sahiptir. Enjeksiyon kalıplama, film ekstrüzyon, şişirerek kalıplama, termoform şekillendirme, fiber spinning ve film oluşturma yöntemleriyle işlenebilir.
- d) *Enerji tasarrufuna imkan sağlaması*: Petrol bazlı polimerlere göre PLA üretimi % 25-55 daha az enerji gerektirir. Tahminler gelecekte bu oranın %10'dan daha da aza düşeceğini göstermektedir.

PLA, mükemmel biyouyumluluk, işlenebilirlik ve daha az enerji bağımlılığı ile çevre dostu bir polimer olmasına rağmen, bazı uygulamalarda kullanımını sınırlayan dezavantajları da vardır.

PLA'nın dezavantajlı yönleri:

- a) *Düşük tokluğa sahip olması*: PLA % 10'dan daha az kopmada uzamaya sahiptir. Çekme dayanımı ve elastisite modülü PET'inki ile karşılaştırılabilir olmasına rağmen, zayıf tokluğu nedeniyle yüksek stres seviyelerinde plastik deformasyon gerektiren durumlarda kullanımını sınırlar.
- b) *Yavaş bozunma hızı*: PLA omurga ester grupları üzerinden bozunur ve bozunma hızı PLA'nın kristalliliğine, moleküler ağırlığına, moleküler ağırlık dağılımına, morfolojisine, polimer içine su çekme hızına ve stereoizometrik içeriğine bağlıdır. Bozunma hızı genellikle biyomedikal uygulamalar için önemli bir kriterdir. Düşük bozunma hızı, canlı organizma içerisinde daha uzun kalmasını sağlar, bazı durumlarda bu süre yılları alabilir, bu istenen bir durum olabilir. Fakat bazen de düşük bozunma hızı istenmeyen bir durumdur, tüketim malzemelerinin atık olarak ortadan kaldırılması yönünden sorunlar oluşabilmektedir.

c) *Hidrofobik olması*: PLA 80° su temas açısı değeri ile hidrofobik bir polimerdir. Bu durum, biyolojik sıvılarla doğrudan temas etmesi halinde canlı konağın inflamatuvar yanıtına neden olabilir.

d) *Reaktif yan grup eksikliğinin olması*: PLA'nın reaktif yan grup eksikliği ve kimyasal olarak inert olması yüzey ve yığın modifikasyonunu güçleştirmektedir.

2.6 PLA'nın Kullanım Alanları

PLA biyobozunurluğu ve kolay işlenebilirliği sayesinde ambalaj ve tarım uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle esnek paketleme filmi, soğuk yiyecek içecek kapları, tepsiler, çatal-kaşık, pipet gibi mutfak eşyaları yapımında ve sera örtüsü, saksı, yabancı ot önleme ağları gibi tarımla ilgili malzemelerin yapımında önemli bir yere sahiptir.

PLA'nın yaygın olarak kullanıldığı diğer bir alan ise biyomedikal sektördür. PLA polimerinin yapı taşı olan laktik asit insan vücudunda doğal olarak bulunan bir bileşiktir. Canlı vücudunun özellikle kas dokularında bulunduğu için vücudun doğal metabolizmasıyla çözünür. Vücuttaki laktik asit pruvik asite çevrilir, daha sonra trikarboksilik asit döngüsüne girer ve karbondioksit ve su sağlar. Bu döngü vücutta gerçekleşen doğal bir olay olduğundan organlarda herhangi bir kalıntıya rastlanmaz. Bu sebeple PLA biyoyumludur. Biyoyumlu olması nedeniyle cerrahi dikiş uygulamalarında sıklıkla kullanılır. PLA vücutta yavaş çözündüğü için, bağ doku, tendon yapıları ve stent uygulamaları gibi mukavemet gerektiren uygulamalarda da tercih edilmektedir (Auras vd. 2010) PLA'nın yine biyoyumluluk özelliğinden yararlanılarak ilaç salınım uygulamalarında da kullanımı mevcuttur. Bu uygulama ile ilaç salınımı tamamlandıktan sonra ilaç taşıma ve verme sisteminin vücuttan çıkarılma gerekliliği ortadan kalkmaktadır. PLA doku mühendisliği uygulamaları, aşılar ve biyocam uygulamalarında da kullanım alanının sahiptir.

Bu uygulamalar dışında PLA; elektronik ürünlerin kasaları, ofis ekipmanları ve elektrikli cihazların üretimde de rol oynamaktadır. Bu tür uygulamalarda daha aktif

kullanımının sağlanması için aleve dayanım özelliklerinin geliştirilmesi için çalışmalar devam etmektedir.

PLA son yıllarda özellikle avrupa ülkelerinde araçların ağırlıklı olarak geri dönüştürülebilir malzemelerden üretilmesine ilişkin yasal düzenlemeler neticesinde otomotiv sektöründe de kendisine kullanım alanı bulmuştur. PLA'nın son grubunun kimyasal modifikasyonla kapatılmasıyla hidrolizi engellenmiş ve bu malzeme 2003 yılında Toyota marka otomobillerin bazı modellerinde zemin kaplaması olarak kullanılmıştır. Ayrıca yine Toyota marka araçlarda darbe direncini geliştirmek adına yedek lastik korumasında PLA/kenevir kompoziti kullanılmıştır. 2008'de Mazda markası kapı pervazı üretimi için PLA kullanmıştır. Mitsubishi markası, özel üretim aracında PLA/Naylon 6 lifleri içeren zemin kaplaması kullanmıştır. PLA'dan üretilmiş zemin kaplamalarında PLA reçinesi sert ve kırılkan olduğu için düşük aşınım direncine ve hidroliz direncine sahiptir. Bu sorunun üstesinden gelebilmek için PLA'nın molekül yapısında optimum seviyede değişiklikler yapılmıştır, ancak yeterli direnç sağlanamadığı için Naylon 6 lifi ile beraber kullanılmıştır. Mitsubishi iç döşeme kumaşı, yan gövde koruması, zemin halısı üretiminde de PLA kullanmıştır. Ayrıca tekstil fiberi, halı, yalıtım malzemeleri, yapı bağlantıları ve 3D filament gibi çok çeşitli malzemelerin yapımında da kullanılmaktadır (Üner ve Koçak 2012).

2.7 Nanopartiküller

Nanopartikül boyutları 1 ile 100 nm arasında, değişik geometrik şekillerde olabilen en az bir boyutlu partikül olarak tanımlanmaktadır. Nanopartiküller küre, silindir, tüp gibi çeşitli morfolojide bulunabilirler. Yaygın olarak metaller, metal oksitler, silikatlar, oksit olmayan seramikler, polimerler, organikler, karbon ve biyomoleküller gibi farklı kimyasal özellikteki malzemelerden üretilebilirler. Şekil 2.10'da nanopartikül türleri görülmektedir. Nanoparçacıklar, diğer malzemelere göre çok farklı ve üstün özelliklere sahip oldukları için otomotiv, kozmetik, ilaç, biyomedikal, petrokimya, elektronik ve yakma sistemleri gibi çok geniş uygulama alanında kullanılmaktadır. Nanoparçacıkların üstün özelliklerinin nedenleri; çok büyük yüzey alanı/hacim oranı, gelişmiş mekanik dayanım, yüzey atomlarının farklı karakteristikleri, kuantum boyut etkileri ve parçacığın

elektronik yapısının boyut bağımlılığı olduğu belirtilmektedir. Nanoparçacıklar üstün özelliklerinden dolayı önemli aktif bilim alanı haline gelmişlerdir (Çakmak ve Özcan 2022).



Şekil 2.10 Nanopartikül türleri (Nadaroğlu vd. 2017)

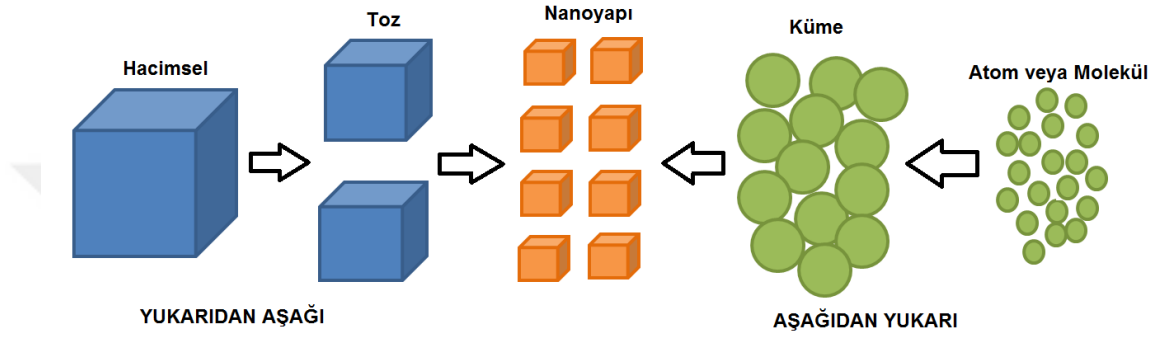
2.7.1 Nanopartikül üretim yöntemleri

Nanopartikül üretim yöntemi iki gruba ayrılabilir:

- 1) Aşağıdan-yukarıya üretim yöntemi
- 2) Yukarıdan-aşağıya üretim yöntemi

Aşağıdan-yukarıya üretim yönteminde en küçük yapı taşları olan atomlardan, moleküllerden başlayarak “atom-atom üstüne” veya “molekül-molekül üstüne” koyularak oluşturulan kümeler sonrasında nanopartiküller elde edilmektedir. “Aşağıdan-yukarıya” yaklaşımlarda istenilen özellik saptanarak nanopartiküllerin eldesi ve kimyasal bileşimi için uygun kimyasal prosesler seçilir. Kendi kendine düzenlenmeye dayalı fizikokimyasal kurallar geçerlidir. Bu yaklaşım ile çok iyi kontrol edilmiş boyut, morfoloji ve boyut dağılımına sahip nanopartiküller oluşturulabilir. Soğuk bir substrat üzerine buharlaştırma veya camsı durumdan kristallendirme, bu senteze ait örneklerdendir.

Yukarıdan-aşağıya üretim yönteminde ise büyük boyutlardan başlayarak, istenilen özellik ve fonksiyonlarla oluşturulan yapılardır. Burada, temel ilke “bütünden başlamaktır”. Bütün bir yapıdan aşama aşama nanopartiküllerin oluşturulması sağlanır. Yukarıdan-aşağıya yöntemlerde, kütsel hammadde, malzeme blokları ve külçelerden başlayarak öğütme, inceltme ve toz haline getirilerek nanopartikül elde edilir. Şekil 2.11’ de aşağıdan yukarı ve yukarıdan aşağı yaklaşımları görölmektedir (Arığ 2010).



Şekil 2.11 Nanopartikül üretimindeki yaklaşımlar (Arığ 2010)

Şekil 2.12’de nanopartiküllerin yukarıdan aşağı ve aşağıdan yukarı yaklaşımla gerçekleştirilebilen üretim yöntemleri verilmiştir.

ÜRETİM YÖNTEMLERİ



Şekil 2.12 Nanopartikül üretim yöntemleri (Ateş ve Bahçeci 2015).

Yukarıdan-aşağıya yaklaşımda; makineler, asitler ve benzeri mekanik ve kimyasal yöntemler kullanılarak nano yapıların fabrikasyonu ve imal edilmesi gerçekleştirilir. Bu yaklaşımdaki yöntemler yüksek enerjili bilyeli öğütme, mekano-kimyasal işlemler, dağlama, elektro patlatma, sonikasyon, püskürtme ve lazer ablasyonu, litografi (baskı), kimyasal, ısı ve doğal yöntemleridir. Bu tekniklerde kütsel malzeme ele alınır, ardından şekillendirilerek, yapısı oluşturularak ve yeniden düzenlenerek istenilen ürüne dönüştürülür. Bu yöntemle nano elektronik alanında cihazlar yapmak mümkündür. Bir diğer önemli yukardan-aşağıya üretim yaklaşımı, özellikle de optik alanına yönelik, mekanik ya da plazma işlemiyle gerçekleştirilen son derece hassas bileşenlerin yüzey şekillendirilmesidir. Litografi, nano bileşenlerde çok küçük parça boyutlar elde etmek için kullanılan anahtar teknolojidir. Farklı fiziksel ilkelere dayalı olan ve çözünürlük, hız, kalıptan çıkarma ve transfer adımlarıyla ilgili olarak, farklı özellikleri olan çeşitli litografi metotları bulunmaktadır. Bunlara örnek olarak, ışın litografi teknikleri (optik,

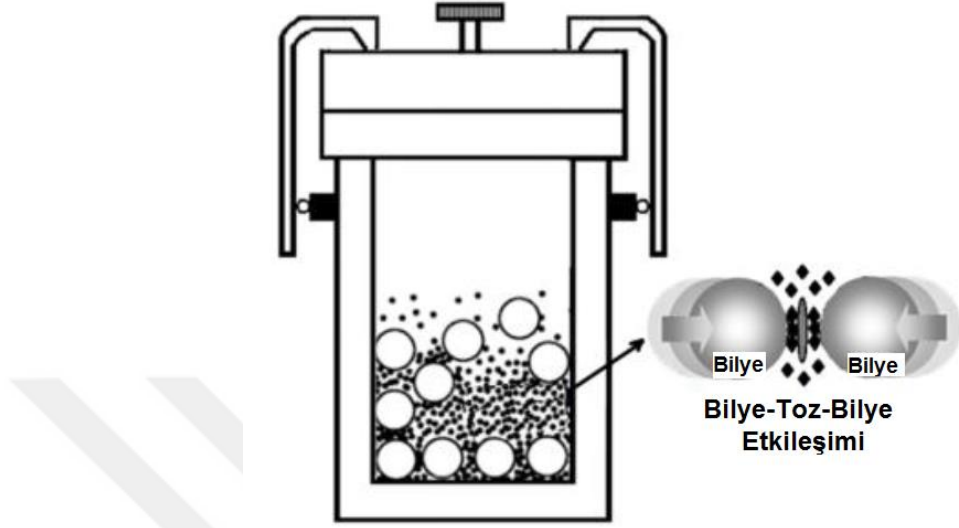
x-ray, iyon ışın ya da elektron) ya da yumuşak litografi teknikleri (baskı yapma, damgalama, kalıp ve kabartma hazırlama) verilebilir. Günümüzde mikro elektronik alanında en fazla kullanılan teknoloji olan optik litografi tekniği, bir direncin maskelenerek fotokimyasal yolla kalıplanmasına ve ardından da maruz bırakılmış bölgelerin kimyasal yolla oyulmasına dayanmaktadır (Ateş ve Bahçeci 2015).

Aşağıdan-yukarıya üretim yöntemleri genellikle organik malzemelerde görülür. Kimya ve biyoloji dünyasına ait faaliyetlerdir. Doğal sistemlerdeki özelliklere bakıldığında kendi kendini yenileme, en iyi üretim ortamlarında meydana gelme gibi durumlar aşağıdan-yukarıya yöntemlerinde görülmektedir. İlk bakışta aşağıdan-yukarıya yöntemi daha çok biyonano'yu ilgilendiriyor gibi dursa da, genel olarak nano malzeme üretiminde de önemli bir yöntemdir. Bu üretim yönteminde maddenin içinde bulunduğu faz hali önem kazanmaktadır. Nano parçacıkların atomlardan oluşması kimyasal bir işlemdir ve başlangıç malzemesi olarak çözeltilerden faydalanılır. Nano yapıdaki katmanlar ya da kümeleri oluşturmak üzere gaz veya sıvı fazda ya da vakumda uygulanabilecek, kendiliğinden düzenlenmeye dayalı çok sayıda teknik geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları; sol-jel, kimyasal buhar depolama, plazma ya da alev sentezi, lazer piroliz, atomik ya da moleküler yoğunlaşma olarak ifade edilmektedir (Ateş ve Bahçeci 2015).

2.7.1.1 Mekanik aşındırma yöntemi

Mekanik öğütücülerle boyut küçültme işleminin temeli numuneye, öğütücü ortam ve numune arasındaki çarpışmalar sonucu enerji uygulamasına dayanır. Şekil 2.13'de öğütücü ve içindeki bilye toz etkileşimi görülmektedir. Öğütücü ortamda yoğun toz bulutu, bilyeler ve toz parçacıkları bulunmaktadır. Tozların bilyeler arasında sıkışmasında ilk aşama yeniden düzenlenme ve yığın oluşturmaktır. Parçacıkların birinden diğerine doğru en az deformasyon ve kırılma ile kaymasıyla ince ve düzensiz parçacıklar oluşur. Sıkışmanın ikinci aşamasında ise parçacıkların elastik ve plastik deformasyona uğraması söz konusudur. Bu aşamada metalik sistemlerde soğuk kaynama görülür. Üçüncü aşamada ise parçacıkların daha fazla deformasyona uğraması ya da parçalara ayrılmasıyla kırılmalar gözlenir. Öğütme işlemi sonucunda meydana

gelen tozlardan, çeşitli nano boyuttaki malzemeler oluşur. Öğütme yöntemleri ile 20 nm'ye kadar parçacıklar elde edilmektedir (Ateş ve Bahçeci 2015).



Şekil 2.13 Mekanik toz öğütme işleminde bilye-toz etkileşimi (Varol 2018)

2.7.2 Nanopartiküllerin yüzey modifikasyonu

Nanopartiküller, geniş uygulama alanları nedeniyle, gün geçtikçe daha fazla ilgi çekmekte ve üzerindeki araştırmalar yoğunlaşmaktadır. Nanopartiküller, yığın halde mükemmel kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olmalarına rağmen, spesifik uygulamalar için uygun yüzey özelliklerine sahip olmayabilirler. Bu sebeple, bu partiküllere yüzey modifikasyonu yapılması ihtiyacı doğmuştur.

Yüzey modifikasyonu yapılmasının sebeplerinden biri nanopartikülleri aglomerasyona karşı stabilize edebilmektedir. Yüzey modifikasyonu için ikinci neden, nanopartikülleri başka bir faz ile uyumlu hale getirebilmektir. Örneğin metal partiküller, yüzeyine uygun gruplar eklendiğinde suda çözünür hale gelebilmektedirler. Diğer bir örnek ise, organik polimerler içinde modifiye inorganik nano dolgulardır. Modifikasyon sayesinde iki faz arasındaki homojenlik ve uyumluluk artabilir ve bu da nanokompozitin mekanik özelliklerinin iyileşmesini sağlar. Ayrıca, basit organik gruplar ile modifikasyonu nanopartiküllerin aglomere olmalarını engellerken, fonksiyonel organik gruplarla

modifikasyonu; moleküllere, diğer nanopartiküllerle, yüzeyler veya katılarla etkileşime girmesine olanak sağlayabilmektedir (Neouze ve Schubert 2008).

2.7.3 Nanopartiküllerin yüzey modifikasyonu teknikleri

2.7.3.1 Islak kimyasal yöntemi

Bu yöntemde, partikül yüzeyinde reaktif fonksiyonel gruplar oluşturmak için malzemeye sıvı kimyasallarla muamele edilir. Yüzey modifikasyonundaki bu klasik yaklaşımda özel ekipmanlara ihtiyaç duyulmaz, kolaylıkla uygulanabilmektedir. Örneğin; PE (polietilen) ve PP (polipropilen)'ye reaktif gruplar eklemek için sülfirik asit içerisinde kromik asit ve potasyum permanganat kullanılmıştır. Ya da asit baz hidrolizi ile PMMA'da karboksilik asit grupları meydana getirmek için sodyum hidroksit ve sülfirik asit kullanılmıştır. Kolay uygulanabilir bir yöntem olmasına rağmen, spesifik değildir ve oksijen içeren fonksiyonel grupların belirli bir aralığını üretir. Yüzey fonksiyonelleştirme derecesi, farklı molekül ağırlık, kristallilik veya taktikliğe sahip polimerler arasında tekrarlanabilir olmayabilir. Ayrıca bu yöntemle tehlikeli kimyasal atıklar ortaya çıkmaktadır. Bu sebeplerden dolayı, bu yöntem, laboratuvar uygulamaları için uygun olsa da büyük ölçekli endüstriyel uygulamalar için uygun olmayabilir (Goddard ve Hotchkiss 2007).

2.7.3.2 Silan modifikasyonu

Organosilanların yüzeye tutunması ilk olarak cam ve polimerler arasındaki adezyonu sağlamak ya da cam takviyeli polimerlerin (fiberglass) geliştirilmesi gibi organik polimer ve inorganik substrat çifti oluşturmak için kullanılmıştır. Bu yarı kristalin yapı, cam veya silikon ya da altın, gümüş, bakır gibi inorganik substratlarda optik ve elektronik cihazların mikro ve nano boyutta üretimi için geniş bir şekilde incelenmiştir. PEG (polietilen glikol) brom ve vinil ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) içeren farklı son grup içeren

organosilanlar, protein ve fibroblast yapışmasında farklılıkları gözlemlemek için temiz cam yüzeylere uygulanmıştır (Goddard ve Hotchkiss 2007).

2.7.3.3 İyonize gaz yöntemi

Plazma: Plazma, yüklü partiküller, elektronlar ve nötral moleküllere kısmen iyonize edilen gaz şeklinde maddenin yüksek enerji halidir. Plazma metodu, çözücüler kullanmadan veya kimyasal atık oluşturmada ve malzemenin çoğu ıslak kimyasal uygulamasından daha az bozunma ve pürüzlenmesine olanak sağlar ve polimer yüzeyinin nanometre boyutunda modifikasyonunu sağlar. Fonksiyonelleştirmenin tipi plazma gazının (Ar, N₂, O₂, H₂O, CO₂, NH₃) ve işletme parametrelerine (basınç, güç, zaman, gaz akış hızı) bağlıdır.

Korona boşaltması: Bu yöntem, basit, düşük maliyetli ve polimer yüzeylerine yüklü hava bombardımanlarının elektrikle akım ilettiği sürekli prosestir. İnert polimerlere yüzey oksidasyon ürünlerinin tanıtılmasıyla adezyonu geliştirmek amacıyla ticari olarak kullanılmaktadır.

Alev uygulaması: Korona boşaltmasına benzer bir metot olup çeşitli monotabakalara yüzey oksidasyon ürünlerinin geniş spektrum oluşturduğu ve yüklü havayla polimer yüzeylerinin bombardıman edildiği bir yöntemdir. Bu metotta reaktif oksijen, oksijence zengin gaz karışımının yanmasıyla oluşturulur (Goddard ve Hotchkiss 2007).

2.7.3.4 UV radyasyon yöntemi

Polimer yüzeyleri UV ışığına maruz kaldığında, üzerlerinde, gaza maruziyet ile fonksiyonel gruplar haline gelen reaktif bölgeler oluşur. Bu bölgeler UV uyarılmış graft polimerizasyonunun başlaması için de kullanılabilir. Örneğin, UV radyasyonu, PMMA'a karboksilik asit fonksiyonelleştirmesi yapmak için kullanılmış, aynı şekilde PS yüzeyleri enzim mobilizasyonu ve doku mühendisliği uygulamaları için aktive

edilmiştir. Ayrıca antimikrobiyal malzemeler üretmek için PP filmlerin yüzeyleri bu yöntemle N-vinilpirolidon ile kaplanmıştır. Bu uygulama dezavantaj olarak polimerin optik özelliklerini olumsuz etkilemektedir (Goddard ve Hotchkiss 2007).

2.8 Kompozit Malzemeler

Kompozit malzeme; iki ya da daha fazla sayıdaki inorganik ya da organik yapılu bileşenin, en iyi özelliklerini tek bir malzemede toplamak amacıyla, birleştirilmesiyle oluşturulan yeni bir malzeme türüdür. Kompozit malzemelerde her bileşen kendi ayrı kimyasal, fiziksel ve mekanik özelliklerini korur. Başka bir deyişle, bu bileşenler birbiri içinde tamamen çözünmez veya birleşmezler, yani fiziksel ayrı ayrı tanımlanabilirler ancak birlikte hareket ederler. Kompozit bir malzemedeki iki bileşen takviye ve matristir. Takviye fazı lif veya parçacıklar şeklinde olabilir. Çoğu durumda takviye matristen daha sert, daha güçlü ve daha rijittir. Matris, bileşenleri bir arada tutan, gerilimleri ileten ve dağıtan bağlayıcı görevi görür, dolayısıyla malzemelerin mekanik özelliklerini belirler. Moleküler ve atomik düzeyde birleştirilen malzemeler, alaşımlar mikroskobik olarak homojen olduklarından kompozit malzeme olarak sınıflandırılmaz. Kompozitler, mikroskobik açıdan heterojen bir malzeme özelliği göstermekte olup, ancak makroskobik açıdan homojen bir malzeme gibi davranmaktadırlar. Örneğin, çelikteki krom ve vanadyum bir karışım oluşturur ve bir kompozit değildir, bu yapı mikroskobik olarak homojendir (Şahin 2000, Ersoy 2001, Campbell 2010).

Kompozit malzemede genelde dört koşul aranmaktadır (Ersoy 2001):

- i. İnsan yapısı olması, dolayısıyla doğal bir malzeme olmaması
- ii. Kimyasal bileşimleri birbirinden farklı ve belirli ara yüzlerle ayrılmış en az iki malzemenin bir araya getirilmiş olması
- iii. Farklı malzemenin üç boyutlu olarak bir araya getirilmiş olması
- iv. Bileşenlerinin hiçbirinin tek başına sahip olmadığı özellikleri taşıması, dolayısıyla bu amaçla üretilmiş olması

Bu malzeme sınıfının sanayide kullanılmaya başlaması II. Dünya Savaşı sırasında mevcut konvansiyonel malzemelerin tek başlarına belli ihtiyaçlara cevap veremez hale gelmesiyle başlamıştır. Ancak kompozitler sanayide üretim teknolojilerinin geliştirilmesinden önce de insanlık tarihinin büyük bir bölümünde kullanılmıştır. Örneğin Anadolu'da eski dönemlerde yaygın bir şekilde kullanılan saman, kil ve çamur karışımından oluşturulan kerpiç aslında bir kompozit malzemedir. Kerpiğin sağlamlığı ve dayanımı; saman, kil ve çamur bileşenlerinin özelliklerinden daha iyidir. Kompozit malzemeler sadece insan yapımı değildir, aynı zamanda doğada da bulunabilirler. Örneğin ahşap, selüloz lifleri ile güçlenmiştir ve içeriğindeki matris ise lignindir. Kemikler ayrıca kalsiyum ve fosfat iyonlarından oluşan kemik tuzu plakalarının yumuşak kollajeni güçlendirdiği kompozit yapılardır (Şahin 2000, Kaw 2006).

Uygun matriks ve takviye elemanı seçiminin, sistemin mekanik ve fiziksel özellikleri üzerine etkisi büyüktür. Uygun matriks ve takviye eleman seçimi, üretim tekniği, optimizasyonu, bileşenlerin mukavemet özellikleri ve bunlara benzer diğer faktörler göz önüne alınarak üretim yapılırsa istenilen özelliklerde kompozit elde etmek mümkündür. Kompozit malzemeler konvansiyonel malzemelere göre bazı üstün özelliklere sahiptir. Bunlardan bazıları (Şahin 2000, Ersoy 2001);

- Yüksek mekanik dayanım
- Yüksek yorulma dayanımı
- Kırılma tokluğu
- Yüksek rijitlik
- Mükemmel aşınma direnci
- Yüksek sıcaklığa dayanıklılık
- İyi korozyon direnci
- İyi termal ve ısı iletkenliği
- Akustik iletkenlik
- Hafiflik
- Estetik görünüm

Kompozit malzemenin özelliklerini genel itibariyle takviye türü ve miktarı ile matris özellikleri belirler ancak en önemli faktörlerden biri de bileşenlerin yüzey etkileşimleridir. Arayüzey; bileşenlerin konsantrasyonları, kristallik, fiziksel ve mekanik özellikler gibi malzeme parametrelerinin bir taraftan diğerine değişebildiği bölge olarak tanımlanır. Matrisler tarafından yükün takviye elemanına iletilmesinde matris ve takviye elemanı arasındaki ara yüzey bağının da kuvvetli olması gerekmektedir. Çoğu durumda arayüzeyde birden çok bağlanma türü vardır. Bunlar mekanik, kimyasal ve fiziksel bağlardır. Arayüzeyde paralel kuvvet uygulandığında yük transferinde mekanik bağlanma etkilidir. Reaksiyonlarla bağlanma, bağlama ajanları ve moleküler zincir dolaşmalarını içeren kimyasal bağlanma, mekanik bağlanmadan daha güçlüdür. Fiziksel bağlanma ise, van der Waals kuvvetleri, dipolar etkileşimler ve hidrojen bağı gibi nispeten zayıf ikincil etkileşimleri içerir. Mekanik bağlanmada olduğu gibi, yalnızca küçük mesafelerde etkili olduğu için çoğu durumda fiziksel bağlanma yeterli değildir (Schwartz 1996, Şahin 2000, Chawla 2013).

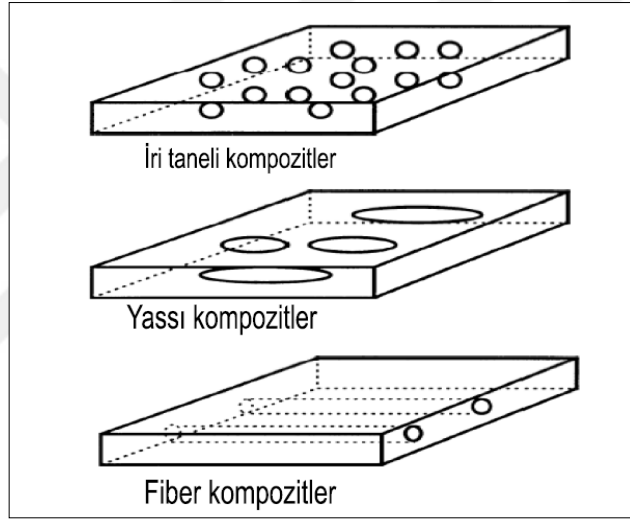
Kompozitler, takviye türüne göre veya matris malzemesinin türüne göre iki farklı açıdan sınıflandırılabilir. Kompozitler; takviyenin geometrisine göre iri taneli partikül, yassı partikül, fiber kompozitler olarak sınıflandırılabilir.

İri taneli partikül içeren kompozitler; alaşım ve seramik gibi matrislere parçacıkların daldırılmasıyla elde edilir. Parçacıklar rastgele eklendiği için genelde izotropiktir. İri taneli kompozitler gelişmiş dayanım, yüksek işletme sıcaklığı ve oksidasyon direnci gibi avantajlara sahiptir. Tipik örnekleri; kauçuk içinde kullanılan alüminyum parçacıkları, alüminyum içinde kullanılan silikon karpit parçacıkları şeklindedir (Arslan 2011).

Tabakalı (yassı) partikül içeren kompozitler; matrislere yassı takviye elemanlarının eklenmesiyle oluşur. Tipik yassı malzemeler; cam, mika, alüminyum ve gümüşdür. Yassı kompozitler; düzlem dışı yüksek eğilme modülü, yüksek dayanım ve düşük maliyet gibi avantajlar sağlarlar. Ancak, tabakalar kolayca oryantasyon sağlayamaz ve

yalnızca birkaç sınırlı sayıda malzeme kullanımı için mevcuttur. (Arslan 2011). Şekil 2.14'te takviye elemanının geometrisine bağlı olarak kompozit çeşitleri görülmektedir.

Fiber kompozitler; kısa (sürekli olmayan) ya da uzun (sürekli) fiberler tarafından desteklenen matrislerden oluşur. Fiberler genelde anizotropiktir ve karbon, aramit örneklerini içerir. Matris örnekleri; epoksi gibi reçineler, alüminyum gibi metaller ve kalsiyum- alimino silikat gibi seramiklerdir. Sürekli fiber matris kompozitlerinin temel birimleri tek yönlü ya da dokunmuş fiber laminalardır. Laminalar; birbirleri üzerinde çok yönlü lamina oluşturmak için çeşitli açılarda yığın oluştururlar (Arslan 2011).



Şekil 2.14 Takviye elemanının geometrisine bağlı olarak kompozit çeşitleri (Arslan 2011)

Kompozitler matris fazın çeşidine göre ise plastik, metal ve seramik matrisli kompozitler olarak sınıflandırılmaktadırlar.

Metal matrisli kompozitler; alüminyum, bakır, magnezyum, titanyum gibi hafif metal veya alaşımlarının oluşturduğu matris faz ile karbon, bor ve diğer bazı metal elyaf, parçacık, plakacık, whisker yapısındaki takviye fazının bir araya gelmesiyle oluşur. Bu tür kompozit malzemelerde dolgu maddesinin eritme, sıcak presleme gibi teknikler kullanılarak metalik matris faz içindeki dağılımı esastır. Metal matrisli kompozitlerde

güçlendirme, aşınma dirençleri ile birlikte mukavemeti ve sertliği sağlar. Metal matrisli kompozitler en çok uzay ve havacılık sektörlerinde, otomotiv ve savunma sanayinde, platform taşıyıcı parçalar ile uzay haberleşme cihazlarının reflektör ve destek parçalarında, kullanılmaktadır (Arı 2009, Arslan 2011).

Seramik matrisli kompozitler; Al_2S_3 , Ni_3N_4 , SiC gibi seramik matris malzemelerine, seramik veya metal türündeki parça, plaka, kristal ya da elyaf takviye malzemelerinin ilavesiyle oluşturulan, yüksek ısıl dayanımı ve mekanik mukavemeti olan kompozit malzemelerdir. Bu tür kompozitler genellikle askeri amaçlı parçaların ve uzay aracı parçalarının üretimi ile elektrik ve sağlık malzemelerinin üretiminde kullanılırlar. Ayrıca son yıllarda yapılan çalışmalar doğrultusunda, alümina ve zirkonya esaslı seramik kompozit malzemelerin sadece roket başlığı, uzay araçları gibi uygulamalarda değil aynı zamanda insan vücudunda biyomalzeme olarak kullanılabildiği de bilinmektedir (Arı 2009, Arslan 2011).

Polimer matrisli kompozitler; polimerlerin hafifliği ve kolay işlenebilirliği sayesinde yaygın kullanım alanına sahip olmuştur. Birkaç farklı dolgu maddesi ile takviye edilmiş, epoksi, polyester veya ürean gibi bir polimerik matristen oluşan en yaygın kompozit malzeme türüdür. Polimer matris ile doğal veya sentetik dolgu maddesinin harmanlanmasıyla oluşan bu malzeme grubu yüksek mukavemet, boyutsal ve ısıl kararlılık, sertlik ve aşınmaya karşı dayanıklılık gibi üstün özelliklere sahiptir. Kompozit malzemelerin %90 gibi büyük bir oranı polimer esaslı matrislerle üretilirler. Başlıca kullanım alanları ise, yüksek korozyon direncinden dolayı denizcilik uygulamaları, hafifliği sebebiyle otomotiv ve diğer taşımacılık endüstrileri, spor malzemeleri ve yanmazlık özelliği istenen otomotiv iç dekorasyonu gibi alanlardır (Arı 2009, Arslan 2011).

2.9 Nanokompozitler

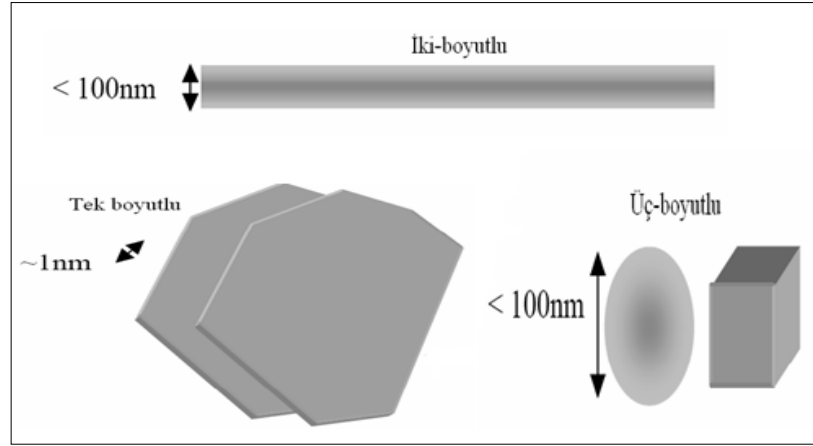
Geleneksel kompozit malzemelerinin üretiminde, mikro ölçekte (10^{-6} m) dolgu maddeleri kullanılmaktadır. Nanokompozitler ise dolgu maddelerinin en az bir

boyutunun nanometre (10^{-9} m) seviyesinde olmasıyla elde edilen malzemelerdir. Bir malzemenin nanokompozit olarak kabul edilebilmesi için bileşenlerinden en az birinin 100 nm olması gerekir. Bu ölçekte, malzemelerin özellikleri, yığın malzemelerden farklıdır. Nanokompozitlerin özelliklerinin çoğu mikro ölçektekilere daha iyidir. Bu tür malzemeler makro özellikteki diğer malzemelerden farklı olarak atomik, moleküler ve makromoleküler ölçekte incelenmektedirler. Günümüzde nanokompozit malzemelerin üretimi ve özelliklerinin incelenmesi ile ilgili çalışmalar hem sanayide hem de bilimsel çevrede büyük ilgi çekmektedir. Nanokompozitlerin sınıflandırılmasına ilişkin çok farklı yollar vardır.

Nanokompozitler nano ölçekteki dolgu maddelerinin boyut sayılarına bağlı olarak üç ana gruba ayrılabilir (Mark 1996, Reynauld vd. 1999, Weme ve Patten 1999).

- 1) Dolgu maddesinin üç boyutu da nanometre mertebesinde ise “*isodimensional (eş boyutlu) nanopartiküller*” olarak adlandırılır ve in-situ, sol-gel metodu ile elde edilen kübik silis nanopartikülleri buna örnek olarak verilebilir.
- 2) Eğer nanokompozit iki boyutta nanometrik ve diğer boyutta daha büyük boyda ise “*iki boyutlu nanopartiküller*” olarak adlandırılır. Selülozik fırçalar (whiskers) ve karbon nanotüpler bu tip nanokompozitlere örnek olarak verilebilir, bunlar malzemelerin güçlendirilmesinde nano dolgu malzemesi olarak kullanılırlar.
- 3) Dolgu maddesi tek boyutta nanometrik seviyede ise “*tek boyutlu nanopartiküller*” olarak adlandırılır. Bu tür nanokompozitlerde dolgu malzemesi bir defter yaprağı gibi yalnızca tek bir boyutta nanometrik seviyededir, diğer boyutlarda ise yüzlerce ya da binlerce nanometre boyutundadır. Bu gruba örnek olarak tabakalı silikatlar verilebilir.

Şekil 2.15’te nanokompozit dolgu maddelerinin boyut sayılarına bağlı olarak şematik gösterimi görülmektedir.

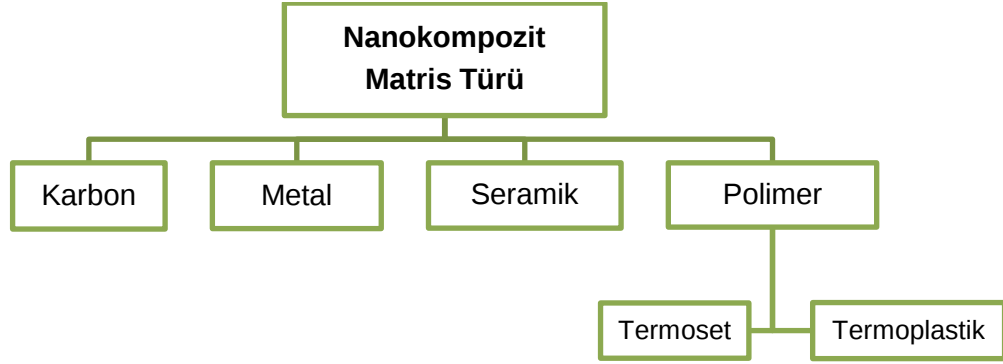


Şekil 2.15 Nanokompozit dolgu maddelerinin boyut sayılarına bağlı olarak şematik gösterimi (Arslan 2011)

Nanokompozitler geleneksel kompozitlerde olduğu gibi matris ve dolgu türüne göre de sınıflandırılabilirler. Bunlar (Dhillon ve Kumar 2018);

- *Organik-organik nanokompozitler*: Organik matris ile organik dolgu maddesinden oluşan nanokompozitler
- *İnorganik-inorganik nanokompozitler*: İnorganik matris ve inorganik dolgu maddesinden oluşan nanokompozitler
- *Hibrid nanokompozitler*: İnorganik dolgu maddesi organik matris ya da organik dolgu maddesi inorganik matristen oluşan nanokompozitler

Şekil 2.16'da görüldüğü üzere nanokompozit matris türleri karbon, metal, seramik ve polimer esaslı olabilmektedir. Nanokompozitlerin mekanik, termal, optik ve fizikokimyasal özellikleri, saf polimerlere ve konvansiyonel kompozitlere oranla daha üstündür ve hem matris hem de dolgu maddesinin türüne bağlı olarak farklılık göstermektedir. Üstün özellikleri sayesinde nanokompozitler, ambalajlama, otomotiv endüstrisi, inşaat sektörü, biyomedikal, havacılık ve uzay sanayi gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Özellikle polimer nanokompozitlerin ortaya çıkışı malzeme bilimi alanında yeni bir boyut açmıştır.



Şekil 2.16 Nanokompozitlerin matris türüne göre sınıflandırılması (Dhillon ve Kumar 2018)

2.9.1 Polimer nanokompozitler

Polimer nanokompozitler, çeşitli polimer matrisler (termoset, termoplastik, epoksi, polyester vb.) içerisine nano boyutlu organik ya da anorganik, doğal veya sentetik katkı (tanecik, elyaf, tabaka vb.) maddelerinin dağıtılması ile elde edilen yapılardır. Bazı durumlarda polimer fazı ile dolgu maddesi arasındaki etkileşimi arttırmak için üçüncü bileşen olarak uyumlaştırıcılar da kullanılabilir. Uyumlaştırıcılar genel olarak polar yapılı kil veya poliolefinler gibi apolar yapılı ve ana zincir üzerinde herhangi bir reaktif grup içermeyen bileşenlerdir. Katkı maddeleri nano boyutlara küçültüldükçe yüzey alanlarının artmasıyla polimer ve katkı maddesi arasındaki güçlü etkileşim sonucu polimer nanokompozitlerin özellikleri daha çok gelişme göstermiştir. Polimer matrisli nanokompozitler, hafiflik, yüksek sertlik, aşınma direnci, korozyon direnci ve takviye yönü boyunca yüksek mukavemet gibi avantajları sayesinde kendilerine farklı alanlarda çok amaçlı uygulama imkanı bulmuşlardır. Özellikle son yıllarda dolgu maddesi olarak inorganik nanomateriyallerin kullanıldığı polimer nanokompozitler, ayırıcı özellikleri ve otomotiv, yapı, uzay ve elektronik endüstrilerinde çeşitli potansiyel kullanım imkanları dolayısıyla büyük dikkat çekmektedir. Polimer matrisli nanokompozitlerde, güçlendirici dolgu maddesi olarak kullanılan nanokompozitlerin rolünü etkileyen pek çok faktör ve koşul bulunmaktadır. Güçlendirici dolgu malzemesi, yüksek mekanik ve termal özelliklere sahip olmalıdır. Dolgu ile matris arasında güçlü bir bağlanma olmalı ve dolgu matris içinde homojen şekilde dağılmalıdır. Ek olarak takviyelerin geometrisi yüksek yüzey alanı ve en boy oranına imkan sağlamalıdır (Joy vd. 2020).

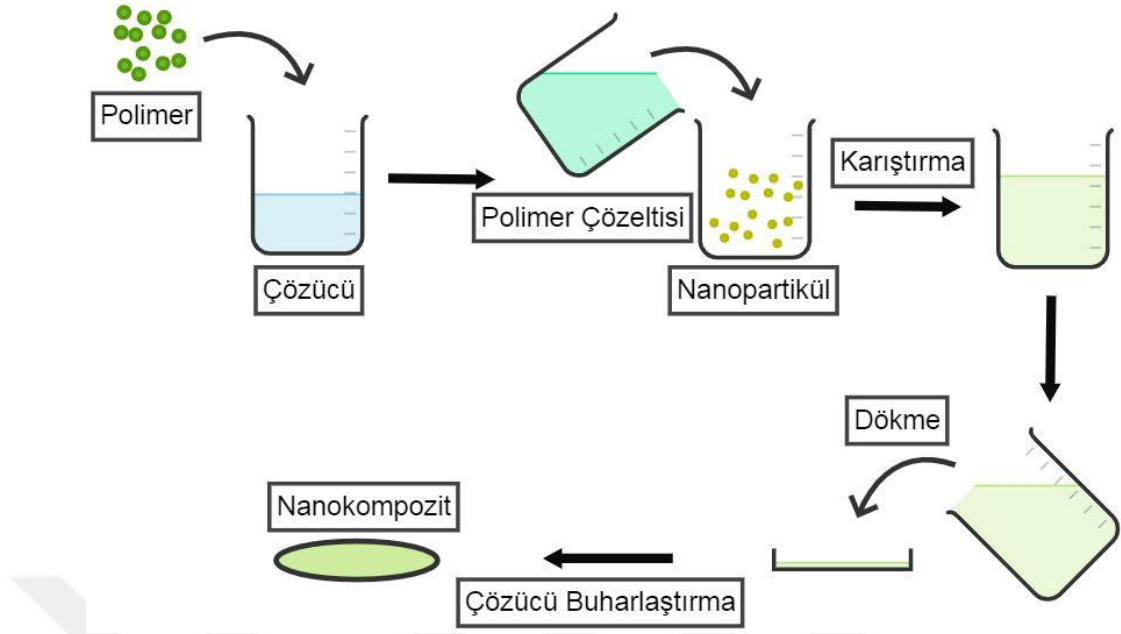
Polimer nanokompozitlere ait ilk çalışmalara 1987 yılında Toyota Araştırma Laboratuvarlarında başlanmış ve geliştirilen Naylon-6/doğal kil (montmorillonit) nanokompozitinin, poliamid (PA) ve konvansiyonel dolgularla hazırlanan PA kompozitlere göre %50-70 oranlarında daha üstün mekanik ve ısı özelliklere sahip olduğu saptanmıştır. 1989 yılında bu çalışmanın sonuçlarının yayınlanmasından sonra tüm dünyada polimer nanokompozit çalışmaları hızla yaygınlaşmış ve farklı yapıdaki polimerlerin ve dolgu maddelerinin nanokompozit yapısı üzerindeki araştırmalar büyük bir ivme kazanmıştır (Arslan 2011).

Günümüzde kaynakları her geçen gün azalan doğal malzemelere alternatif olarak geliştirilen polimerler yaygın bir uygulama alanına sahiptirler. Polimerlerin işleme kolaylığı, mekanik davranışları, esnek yapıları ve düşük yoğunluğa sahip olmaları önemli avantajlarıdır. Ayrıca mikro ve makro kompozitlere göre daha gelişmiş özellikler gösterirler. Bu özellikler, yüksek elastiklik modülü, yüksek mukavemet, ısı kararlılık, düşük gaz geçirgenliği ve biyobozunur polimerlerin kullanılması ile artan biyobozunurluk özellikleridir. Polimerik nanokompozitler daha çok elektronik elemanlar, otomotiv sanayi, uçak sanayi alanlarında kullanılmaktadır. Örneğin, elektronik elemanlarda kullanılan polimerlerin yüksek ısı iletkenliğe sahip olmaları istenmektedir, bu nedenle de ısı iletken olan polimerler üzerinde çalışmalar yürütülmektedir. Yapılan birçok çalışma sonucunda, polimerik nanokompozitler günümüzde otomobillerde kullanılmaya başlanmıştır (dış şasi paneli, vs.). Çok düşük dolgu maddesi içerikli nanokompozit malzemeler geleneksel kompozitlere göre 10 kat daha hafif ve 10 kat daha mukavemetli durumdadırlar. Bu önemli özellik bu malzemeleri otomotiv sanayi için çok uygun kılmaktadır. Polimerler yalıtkan malzemeler olmasına rağmen, son zamanlarda polimer matris içerisine iletken tanecikler katılarak elde edilen bazı iletken polimerik nanokompozitler geliştirilmiştir. İletken polimerlerin yaygın olarak kullanıldığı alanlar; şarj olabilen pil yapımı, elektronik alet (transistor, kapasitor, sensor) yapımı, iyon seçici elektrot yapımı, korozyon önleme, biyokimyasal analizler, foto elektrokimyasal hücreler ve elektroeolojik çalışmalardır. Sağlık sektöründe de yoğun bir şekilde polimerik nanokompozit geliştirme ve kullanımı üzerine araştırmalar yapılmaktadır (Arslan 2011)

2.9.2 Polimer nanokompozit hazırlama/ sentez yöntemleri

2.9.2.1 Çözelti dökme (solvent casting) yöntemi

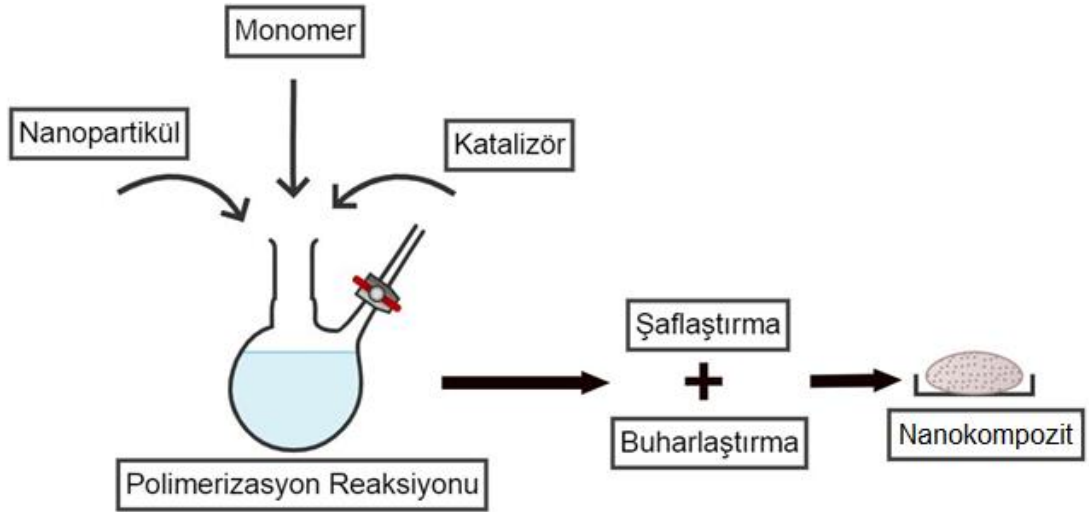
Çözelti dökme yöntemi, plastik film üretimindeki en eski teknolojidir ve 100 yıldan daha uzun süre önce geliştirilmiştir. Son yıllarda bu yöntem yüksek kaliteli filmlerin üretimi için daha da çekici hale gelmiştir. Dökme prosesinde; öncelikle polimer aseton, kloroform, dimetil formamid ve etanol gibi organik bir çözücünde çözülerek bir polimer çözeltisi elde edilir. Bu çözeltiye dolgu maddesi eklenip karıştırılır, daha sonra çözelti üç boyutlu bir kalıba veya düzleme dökülür. Son olarak çözücünün oda sıcaklığında veya uygun sıcaklıkta buharlaşması sağlanır. Çözelti buharlaştığında polimer molekülleri yeniden düzenlenir ve film oluşumu gerçekleşir. Bu yöntem biyomateryallerin, fotografik filmlerin, hoparlör membranlarının, yüksek sıcaklığa dayanıklı filmlerin üretiminde ve doku mühendisliği uygulamalarında geleneksel olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemin avantajları; boyutsal stabilite, düşük bulanıklık, uniform kalınlık dağılımı, maksimum optik saflık ve yüzeyin hidrofiliğini artırmasıdır (Joy vd. 2020). Bu yöntemin olumlu yönleri ve karmaşık ekipmanlara ihtiyaç duyulmaması avantajlı görünse de, düz ve yaprak şekli gibi sadece belirli şekillerde üretim yapılabilmesi ve polimerden toksik çözücünün tamamen uzaklaştırılamaması gibi dezavantajları da bulunmaktadır (Rezwan vd. 2006). Şekil 2.17’de çözelti dökme yöntemi şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.17 Çözelti dökme yöntemi şematik gösterimi

2.9.2.2 Yerinde (in-situ) polimerizasyon yöntemi

Yerinde polimerizasyon yönteminde dolgu maddeleri polimerizasyon sırasında polimer monomerlerine bağlanmakta ve polimerizasyon işlemi dolgu maddeleri ile birlikte gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemde dolgu maddesi, monomer, başlatıcılar ve katalizör aynı anda polimerizasyon ortamında bulunmakta, polimer zincirinin büyümesi ile nanopartiküllerin yerinde olarak polimer matrisi içerisinde dağılması sağlanmaktadır. İlk olarak nanopartikül, monomer veya monomer çözeltisi ile karıştırılır ve ardından polimerizasyon ısı, radyasyon veya başlatıcı etkisi ile gerçekleştirilir. Böylece büyüyen polimer zincirleri arasında nanopartiküllerin dağılması sağlanır. Kısaca bu yöntemde polikondenzasyon, tersinir eklenme- parçalanma zincir transfer polimerizasyonu ve kimyasal oksidatif polimerizasyon gibi reaksiyonların gerçekleşmesi ile nanopartiküller moleküler ölçekte polimer içerisine dağılarak nanokompozitler sentezlenmektedir (Joy vd. 2020). Şekil 2.18’de yerinde polimerizasyon yöntemi şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.18 Yerinde polimerizasyon yöntemi şematik gösterimi

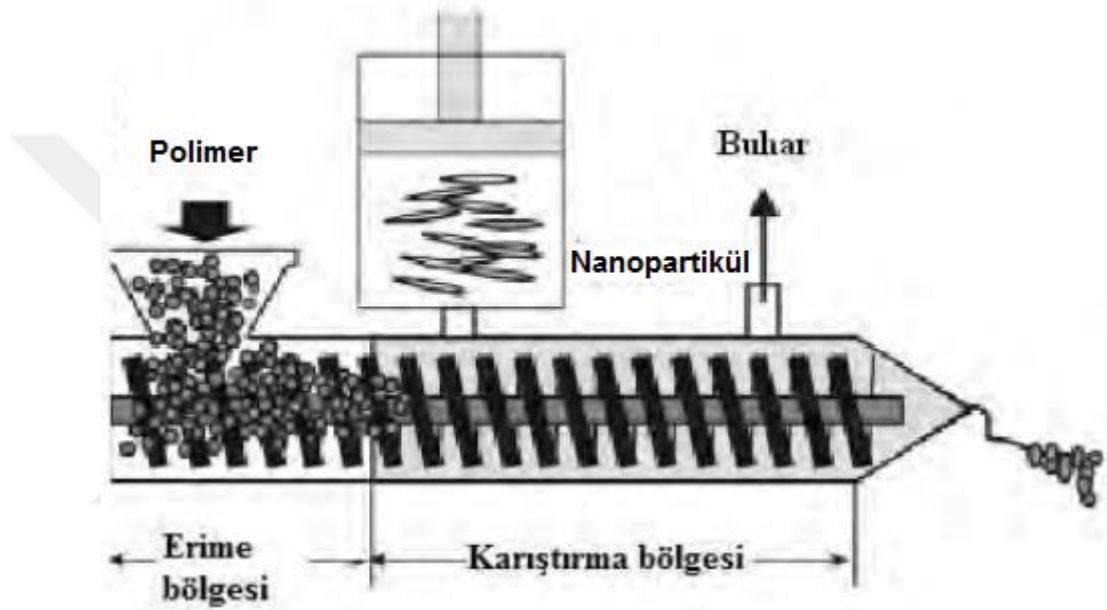
2.9.2.3 Eriyikte harmanlama yöntemi

Eriyikte harmanlama yöntemi, nanopartikül ile polimerin doğrudan karıştırılarak ısıtılması veya nanopartiküllerin polimer eriyiğe katılması esasına dayanır. Kompozit ve nanokompozit hazırlamada en çok kullanılan yöntemdir. Çözücüye ihtiyaç duyulmaması nedeniyle hem ekonomik açıdan hem de çevre açısından daha temiz bir yöntemdir. Bu yöntem ekstruder ve enjeksiyon gibi polimer şekillendirme için kullanılan ticari proseslerde gerçekleştirilebilmektedir. Çift vidalı ekstruderler kullanılarak polimer eritilmekte ve nanopartikül ile karıştırılmaktadır. Vida tasarımı ve ekstruderde kalma süresi nanopartikülün dağılımını etkileyen parametrelerdir. Genellikle, ekstruderde kalma süresinin artması ve geri karışımın sağlanması ile dağılım iyileşmektedir (Dhillon ve Kumar 2018, Joy vd. 2020). Şekil 2.19’da eriyikte harmanlama yöntemi şematik gösterimi verilmiştir.

2.9.2.4 Sol-Jel yöntemi

Sol-jel prosesi anorganik polimerizasyon tepkimelerinden oluşmaktadır. Genellikle metal alkoksitler ve metal tuzları uygun çözücüde çözülüp, su ve katalizör yardımıyla hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonları oluşturulur. Bu yöntemle nanokompozit

hazırlanırken monomerler, oligomer veya polimerler ve öncü olarak inorganik partiküller bir çözelti içerisinde birlikte karıştırılır. Hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri sonucu oluşan nanopartiküller polimer matrisi içerisinde iyi bir şekilde dağılır. Bu yöntem oda sıcaklığında ve basıncında gerçekleştirilebilir. Organik ve inorganik bileşikler nanometrik seviyede karışıkları için homojen bir dağılım elde edilebilmektedir.



Şekil 2.19 Eriyikte Harmanlama Yöntemi Şematik Gösterimi (Erum ve Özcan 2013)

2.10 Bor

Periyodik tabloda III A grubunda yer alan ve “B” simgesi ile gösterilen bor yarı metal ve yarı iletken özelliğe sahip bir elementtir. Yer kabuğunda 51. yaygın element olan borun atom numarası 5, atom ağırlığı ise 10.81g/mol’dür. Bor, doğada B^{10} ve B^{11} olarak adlandırılan iki ayrı kararlı izotopa sahiptir. B^{10} izotopunun doğada bulunma oranı %19.1 -20.3, B^{11} ’in ise %79.7-80.9’dur. Oksijen ile reaksiyon verme isteği oldukça yüksektir.

Doğada hiçbir zaman serbest halde bulunmayan bor elementi, genellikle Na, Ca, Mg gibi alkali ve toprak alkali metallerle birleşmiş hidratlı boratlar olarak yer kabuğunun yapısında %0.001 oranında bulunur. Çeşitli metal veya ametal elementlerle farklı özellikler gösteren bileşikler oluşturmaktadır. Bu sayede, birçok bor bileşiği, endüstrinin farklı dallarında kullanılmaktadır. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır. Saf bor ise karbon gibi elektrik iletkeni özelliği taşımaktadır. Oda koşullarında elektriği az ileten borun, ısıtıldıkça iletkenliği artar. Bu bir ametal özelliği olduğundan periyodik tabloda IIIA grubundaki tek ametaldir. Kristalize bor, görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzer ve neredeyse elmas kadar serttir. Bor'un saf elementi; ilk kez 1808 yılında Fransız kimyager J.L. Gay – Lussac ve Baron L.J. Thenard ile İngiliz kimyager H. Davy tarafından elde edilmiştir (Karaağaç 2015, Anonim 2022).

Doğada bulunan borun 230 kadar mineralin yapısında yer aldığı belirlenmiştir. Bor mineralleri, yapısında yüksek oranda B_2O_3 bulunduran doğal bileşiklerdir. Mineralin yapısındaki B_2O_3 oranı arttıkça ticari değeri ve işlenebilirliği o oranda artmaktadır. Ülkemizde ve dünyada ticari öneme sahip bor mineralleri Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Ticari önemi olan bor mineralleri (Karaağaç 2015)

Mineral	Kimyasal Formülü	% B	% B_2O_3
Tinkal (Boraks)	$Na_2O.B_2O_3.10H_2O$	11.4	36.5
Kolemanit	$2CaO.3B_2O_3.5H_2O$	15.7	50.8
Üleksit	$Na_2O.2CaO.5B_2O_3.16H_2O$	13.3	42.9
Kernit (Razorit)	$Na_2O.2B_2O_3.4H_2O$	15.8	50.9
Pandermit	$4CaO.5B_2O_3.7H_2O$	15.4	49.8
Borosit	$5MgO.MgCl_2.7B_2O_3$	19.3	62.2
Borik asit	$B_2O_3.3H_2O$	17.5	56.4

2.10.1 Dünya’da ve Türkiye’de bor

Bor çok önemli endüstriyel hammaddelerden biri olup, borun sanayinin birçok alanında kullanılması ve dünyada ham madde kaynaklarının hızla tükeniyor olması sebebiyle her geçen gün önemi artmaktadır. Dünya bor ürünleri tüketimi ise 2000 yılında 3.1 milyon ton iken, bu değer 2014 yılında 4.3 milyon ton, 2015 yılında 3.8 milyon ton, 2016 yılında 3.77 milyon ton, 2017 yılında 3.87 milyon, 2019 yılında 3.71 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Dünyadaki en yüksek bor rezervine sahip ülkeler sırasıyla Türkiye, Rusya, Güney Amerika ve Amerika Birleşik Devletleridir. Bor rezervine sahip diğer ülkeler; Peru, Arjantin, Çin, Bolivya, Şili, Kazakistan ve Sırbistan’dır. 2020 yılı itibariyle Dünya Bor rezervi 1.299.000 ton B_2O_3 olarak belirlenmiştir. 2020 yılı dünya bor üretim kapasitesinin 5.4 milyon ton ve dünya fiili bor üretiminin ise 3.07 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. Fiili bor üretiminde; Türkiye’nin %56 pay ile birinci sırada yer aldığı, onu ABD’nin %27 ve diğerlerinin %17 payla takip ettiği öngörülmektedir (Anonim 2021).

Türkiye, dünya bor rezervlerinin %73,6’sına sahip olup, rezerv büyüklüğünün yanı sıra bor kaynaklarının niteliği ve çeşitliliği açısından da dünyada birinci sıradadır. 2020 yılı itibariyle Türkiye bor rezervi 956.000 ton B_2O_3 olarak belirlenmiştir. Türkiye’de bilinen bor yatakları; Eskişehir – Kırka, Kütahya- Emet, Balıkesir Bigadiç, Bursa-Kestelek’te bulunmaktadır. Türkiye’de rezerv açısından en çok bulunan bor mineralleri Tinkal ve Kolemanit’tir. 2840 sayılı Kanun ile birlikte Türkiye’de bor ve bor ürünlerinin üretilmesi, işletilmesi ve pazarlanması faaliyetlerini gerçekleştirme görevi Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından yürütülmektedir (Anonim 2021).

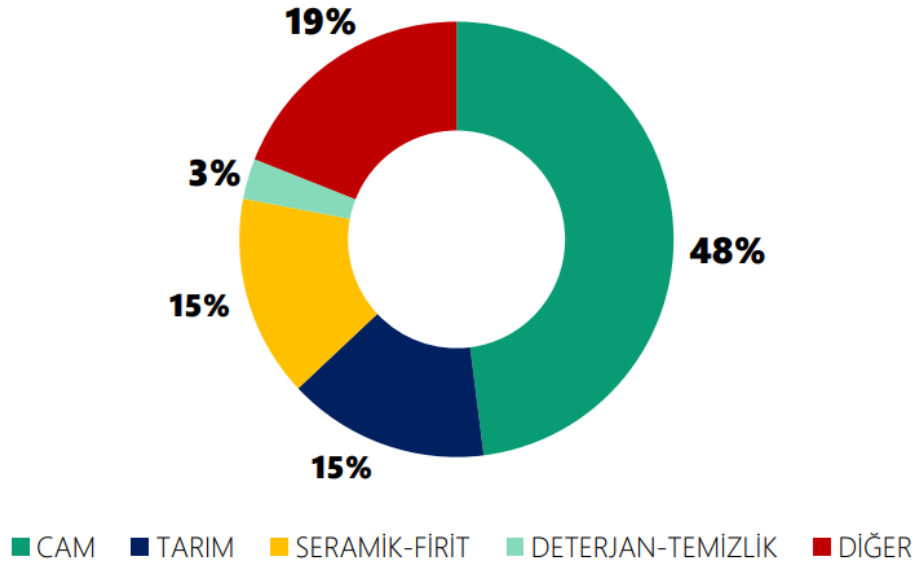
2.10.2 Bor ürünleri kullanım alanları

Dünyada yaşanan olumsuz ekonomik ve ticari gelişmelerin yanı sıra, Covid-19 pandemisinin de etkisi ile azalan sanayii üretimine bağlı olarak bor pazarında yaşanan daralma sonucunda dünya bor ürünleri tüketiminin 2019 yılında 3.71 milyon ton iken

2020 yılında %17 oranında azalarak 3.07 milyon ton seviyesine indiği tahmin edilmektedir (Anonim 2021).

Bor sektöründeki talebin yaklaşık %57'si Türkiye ve %30'u Amerika olmak üzere 2 ana üretici tarafından karşılanmaktadır. Ayrıca, Rusya, Çin, Şili ve Arjantin gibi ülkeler de kapasitelerini artırarak bor pazarından pay almaya başlamışlardır (Anonim 2021).

2020 yılında Dünya bor ürünleri tüketiminin sektörel olarak dağılımının %48 payla cam (borosilikat camlar %22, cam yünü %15, cam elyafı %8, TFT-LCD %3), %15 payla tarım, %15 payla seramik frit, %3 payla deterjan-temizlik sektörlerinde olduğu tahmin edilmektedir. Bu rakamlara göre sektör bazında; cam sektörü 2020 yılında da (cam elyafı, cam yünü ve borosilikat camlar) en fazla bor tüketen sektör olma özelliğini korumuştur. Tarım ve Seramik-frit sektörleri ise bor tüketimi açısından ikinci önemli sektör durumundadır. Şekil 2.20' de borun nihai kullanım alanlarındaki tüketim oranları görülmektedir (Anonim 2021).



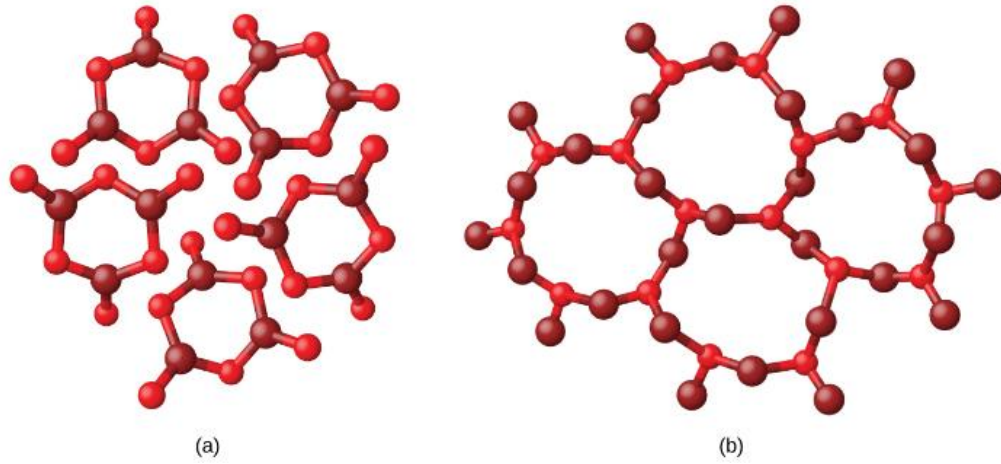
Şekil 2.20 Bor Tüketiminin 2020 Yılı İtibariyle Nihai Kullanım Alanlarına Göre Dağılımı (Anonim 2021)

Bor cevherinden elde edilen ürünler, tüketim alanlarının hiçbirinde ana bileşen olmayıp, üretim sürecinde %20'den %0.01'e kadar değişen oranlarda nihai ürünün bünyesine

girmekte ve malzemeye farklı özellikler katmaktadır. Bor, nihai kullanım alanı olan sektörlerde çoğunlukla rafine bor ürünleri şeklinde tüketilmektedir (Anonim 2021).

2.11 Bor Oksit

Diborantrioksit, borik anhidrit ya da susuz borik asit olarak da bilinen bor oksit (B_2O_3), genellikle borik asitin yüksek sıcaklıklarda dehidrasyonu ile üretilir. Bor bileşikleri arasında ticari öneme sahip olan tek oksit bor oksittir. Rensiz, camsı ve sert yapılıdır. Amorf veya camsı yapıda bulunabilir (Şekil 2.21). Oda sıcaklığında higroskopiktir. Endüstride yaygın olarak cam sanayiinde kullanılır. Bunun yanında seramik üretiminde, optik malzemelerde, sırlarda, düşük ısıl genleşme gerektiren (emaye vb.) malzemelerin imalatında, tarım ilaçlarında, deterjanlarda ve ağartıcılarda kullanılmaktadır. Ayrıca birçok reaksiyonda katalizör olarak kullanılır. Pek çok bor bileşiğinin de başlangıç maddesidir. Cam üretim prosesinde borik asit yerine bor oksit kullanılması enerji ve hammadde avantajı sağlamaktadır (Ediz ve Özdağ 2001, Kararağaç 2015).

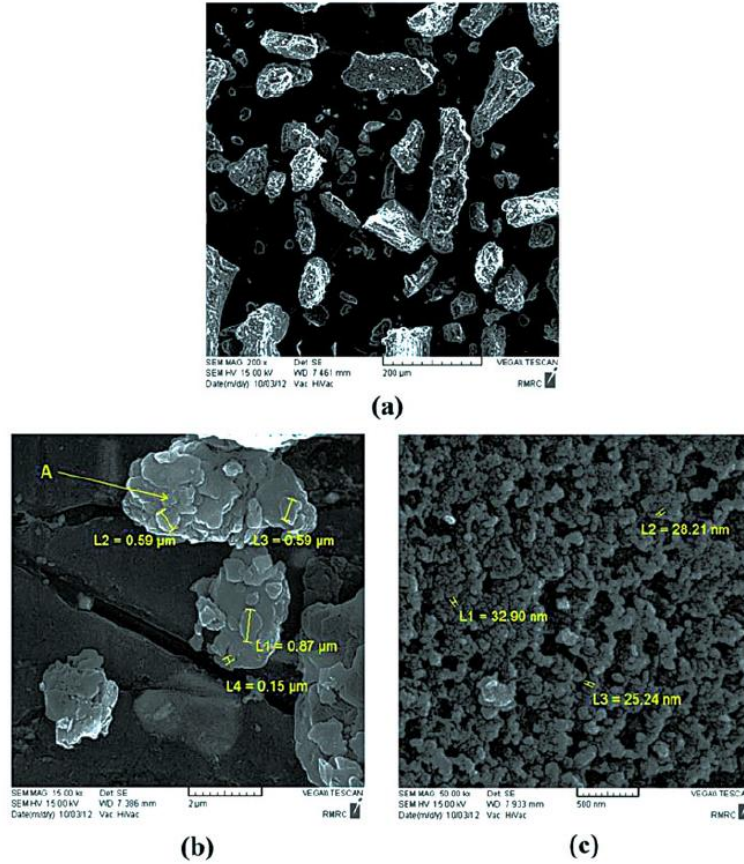


Şekil 2.21 a. Amorf Bor Oksit Yapısı b. Kristal Bor Oksit Yapısı

2.12 Kaynak Araştırması

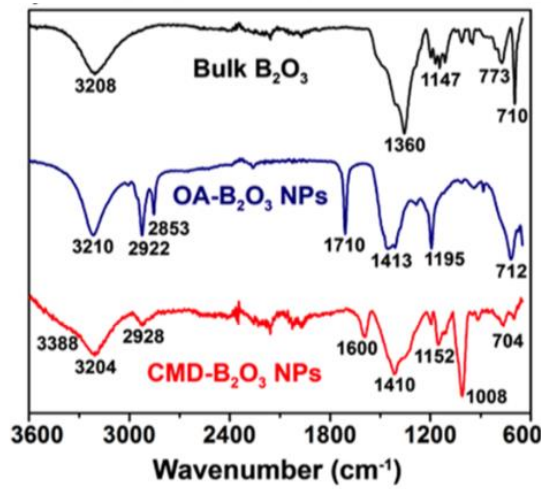
Bu bölümde; öğütme ile nanopartikül eldesi, nanopartikül yüzey modifikasyonu ve PLA kompozit ve nanokompozitleri ve bor oksitin polimer kompozit katkısı olarak kullanılması ile ilgili literatürdeki çalışmaların bir bölümü özetlenmiştir.

Alizadeh vd. (2015) yüksek enerjili bilyeli öğütme ile nano boyutlu bor oksit tozu elde etmişlerdir. Frithch Pulverisette 5 marka gezegen tipi bir öğütücüde 10mm çapında krom karbid bilyeler kullanarak, argon atmosferinde ve 500 rpm hızda öğütme işlemini gerçekleştirmişlerdir. Öğütmeye sürenin etkisinin incelendiği bu çalışmada 1 saat ve 5 saat öğütmenin etkisi gözlemlenmiştir. Bor oksit tozunun öğütmeden önceki partikül boyutu 25-250 μm iken 1 saat öğütme ile partikül boyutu 30nm'ye 5 saat öğütme ile ise 19 nm'ye kadar düşürülmüştür (Şekil 2.22).



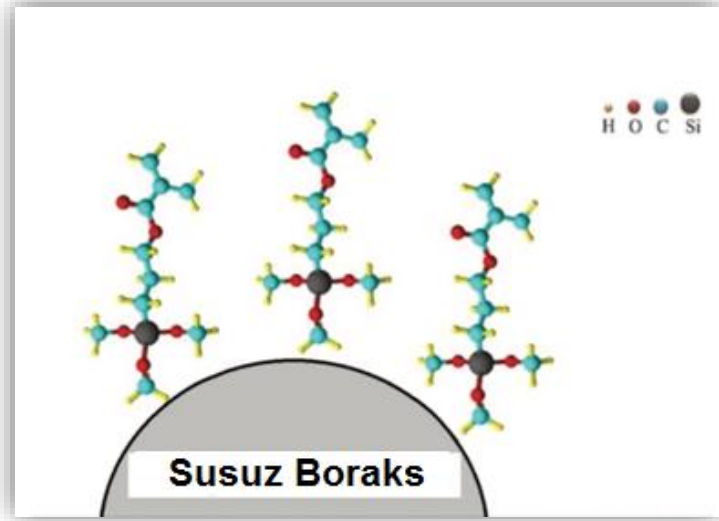
Şekil 2.22 Bor oksitin öğütülmesinde sürenin tane boyutuna etkisi a.0 saat b. 1 saat c. 5 saat (Alizadeh vd. 2015)

Ramachandran vd. (2018) kimyasal sonikasyon ile 4-5 nm boyutlarında oleik asit modifiye bor oksit nanopartikülleri sentezlemişlerdir. Havanda öğütülmüş bor oksit tozunu oleik asit ortamında 3 saat boyunca ses ötesi dalga ile prob daldırılarak reaksiyona tabii tutmuşlardır. Reaksiyon sonunda hegzan ile yıkama yapılmış ve ürün santrifüj ile ayrılmıştır. Distile su içerisinde dağılabilen hidrofobik bir yapı elde edilmiş ve oleik asit modifiye nanopartiküllerin bor nötron yakalama terapisi için ihtiyaç duyulan 4-5 nm gibi küçük boyutlarda elde edilebildiğini belirlemişlerdir. Şekil 2.23'te bor oksite kimyasal sonikasyon ile yapılan yüzey modifikasyonlarına ait FTIR analizleri görülmektedir.



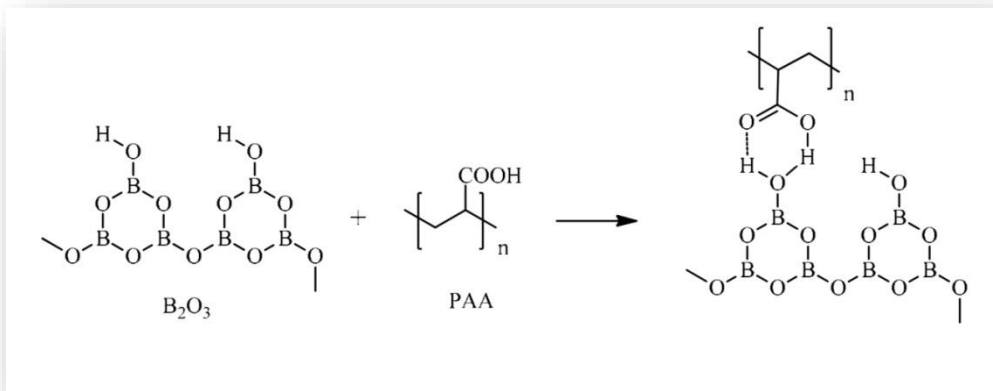
Şekil 2.23 Bor oksit, oleik asit modifikasyonu yapılmış bor oksit ve karboksimetil dekstran modifikasyonu yapılmış bor oksite ait FTIR spektrumları (Ramachandran vd. 2018)

Akpınar vd. (2020) susuz boraks yüzey modifikasyonuna silanlama süresinin etkisini incelemişlerdir. Susuz boraksa MPTMS (3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate) ile 1,6,12 ve 24 saat boyunca silanlama yaparak sürenin etkisini incelemişlerdir. Sonuçta; 1 saatlik silanlamadan daha uzun sürelerde topaklanmalar gerçekleştiğini belirlemişlerdir. 1 saatlik silanlama sonucunda temas açısı 27°'den 87.54°'ye artarak daha hidrofobik bir yapı elde edilmiştir. Şekil 2.24'te yüzey modifikasyonu yapılmış susuz boraksın gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.24 Yüzey modifikasyonu yapılmış susuz boraksın gösterimi (Akpınar vd. 2020)

Beyli vd. (2018) hazırladıkları bor oksit (B_2O_3)/poliakrilik asit (PAA) nanokompozitin termal ve antibakteriyel özelliklerini incelemişlerdir. Nanokompozit saf PAA'ya göre daha iyi termal stabilite göstermiş ve bozunma sıcaklığı artmıştır. FTIR ve XRD analizlerinde ortaya çıkan yeni piklerin B_2O_3 yüzeyindeki -OH grubu ile PAA (poliakrilik asit) yüzeyindeki karboksil grubunun etkileşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 2.25). Bozunma; dehidrasyon, dekarboksilasyon ve zincir kırılması şeklinde üç basamaklı olarak gerçekleşmiştir. Nanokompozitler, *E. coli* ve *S. aureus* bakterilerine karşı yüksek antibakteriyel aktivite göstermiştir.



Şekil 2.25 Bor oksit nanopartikülleri ile PAA etkileşimi

Kuru vd. (2018) tavuk tüyü fiberi ile güçlendirilmiş poliester kompozitine, bor oksit, boraks pentahidrat ve boraks dekahidrat dolgularını, mekanik ve fiziksel özelliklerin değişimi ve alev geciktirme özelliği yönünden incelemişlerdir. Bu üç mineralden, polimer matrisi ile en iyi uyum gösteren ve mekanik özellikleri geliştirenin bor oksit olduğunu, alev geciktirme yönünden de bor oksitin en iyi sonucu verdiğini belirlemişlerdir.

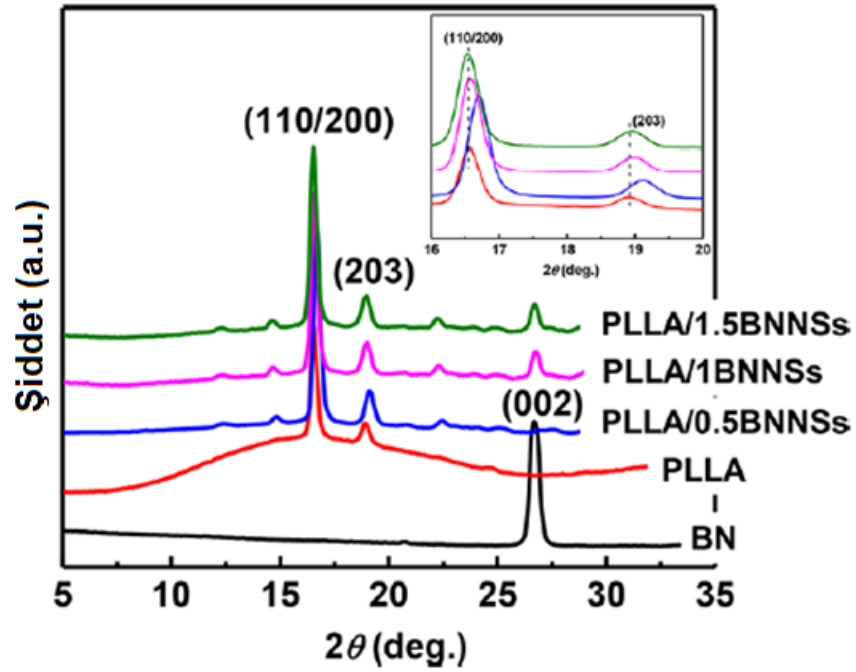
Borazan ve Gokdai (2018) çam kozalakları ile güçlendirilmiş polyester daha iyi mekanik özellikler ve kazandırmak ve kompozitin alev dayanımını artırmak için bor oksit, boraks pentahidrat ve boraks dekahidrat olmak üzere üç farklı bor bileşiği kullanmışlardır. Mekanik test sonuçlarına göre bor oksit katkısı digger iki bor bileşiğine göre daha iyi eğilme mukavemeti sağlamıştır. Bor oksit katkısı ile LOI değeri % 10 oranında artmıştır.

Borat bileşikleri; alev geciktirici, duman bastırıcı, korozyon geciktirici olarak polimerlerde ve kaplamalarda, halojenli polyester ve naylonlarda, kablolarda, yanmaya dayanıklı boyalarda, kumaşlarda, elektrik/elektronik parçalarda, yanmaya dayanıklı halı kaplamalarda, otomobil/uçak iç aksamalarında, tekstil ve kağıt endüstrisinde kullanılmaktadır. Yüksek dehidrasyon sıcaklığına sahip olduğu için yüksek sıcaklıklara dayanıklı plastik malzemelerin imalatında yaygın olarak kullanılmaktadır. Borlu bileşikler alev geciktirici olarak kullanıldıklarında çevre dostudurlar. Toksik gaz salınımına neden olmazlar. Düşük uçuculuk değerine sahiptirler. Borlu alev geciktiriciler, ergime sıcaklıkları çok yüksek olduğu için yanmaya karşı dayanıklıdırlar, yanma esnasında eriyerek yanan madde üzerinde, polimer zincir oksidasyonu için bariyer görevi gören camsı koruma tabakasının oluşumuna neden olurlar. Bu tabaka yanmayı sağlayan alevin oksijen ile temasını keserek yanmayı engellemektedir. Aydın vd. (2016) borun alev geciktirme etkisini inceledikleri çalışmada, çinko borat katkılı boyanın tahta parçasına yüksek yanmazlık özelliği kazandırdığı LOI değerinin %55'e yükseldiği belirlenmiştir. Aynı şekilde, magnezyum borat katkılı boyanın tahta parçasına yüksek yanmazlık özelliği kattığı görülmüştür. Çalışmanın diğer bölümünde çinko floroborat çözeltisi emdirilmiş çadır kumaşı numunelerinde yüksek derecede yanmazlık özelliği kazandığı görülmüştür.

PLA özelliklerinin iyileştirilmesinde kullanılan bir diğer dolgu maddesi ise bor temelli kimyasallar ve nanoyapılardır. Son yıllarda bor içeren nanomateriyaller; yeni nesil polimerik malzemeler, katalizörler, kimyasal sensörler, elektronik cihazlar, ışıldayan materyallerin üretiminde ve nötron terapisi ile kanser tedavisi gibi biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır (Cheng ve Jahle 2011). Bunların dışında radyasyon engelleyici ve alev geciktirici özellikleri de bulunmaktadır (Alizadeh vd. 2014, Avcıoğlu vd. 2020). Diğer taraftan ülkemiz dünya bor rezervinin %73'üne sahip olup, bor içeren ileri teknoloji ürünlerin geliştirilmesi ve üretilmesi Türkiye'ye daha fazla katma değer sağlayabilecektir (Gökdağ vd. 2016).

Prasad vd. (2018) yaptıkları çalışmada $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ baz biyoaktif cam sisteminde, SiO_2 yerine %25, 50, 75, 100 oranlarında bor oksit (B_2O_3) kullanımının yüzey apatit oluşumu, antibakteriyel özellik ve hücre oluşumu üzerine etkisini incelemişlerdir. Optimize bor oksit kullanımında, cam stabilite faktöründe gelişme sağlanmıştır. Simüle vücut sıvısı içinde yapılan testler sonucunda, artan B_2O_3 miktarı ile pH değerinde ve Ca^{+2} , B^{+3} değerlerinde artış ve daha hızlı apatit oluşumu gözlenmiştir. Bor oksit ilavesi ile *E. coli* bakterisine karşı artan antibakteriyel etki gözlenmiştir.

Rosely vd. (2018) bor nitrür nanoyaprakları (BNNSs) kullanmışlar ve ürettikleri nanokompozitin karakteristik incelemesini yapmışlardır. Bor nitrür nanoyapraklarının Poli-L-laktik asitin kristalizasyon davranışı ve kristal yapısı üzerine etkisi incelenmiştir. Ağırlıkça %0,5 BNNSs oranındaki düşük nanopartikül konsantrasyonunda en iyi dağılım ve kristallilik derecesi gerçekleşmiş, BNNSs'nın PLLA'nın termal özelliklerini önemli ölçüde etkilediği ortaya konulmuştur (Şekil 2.26).



Şekil 2.26 Farklı oranlarda bor nitrür nanopartikülleri içeren PLLA nanokompozitlerine ait WAXD desenleri

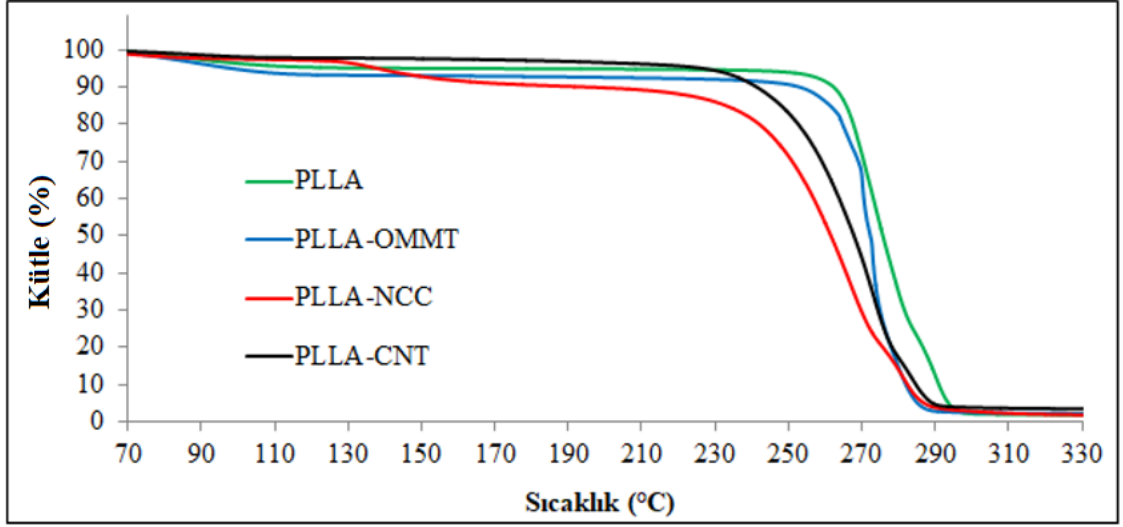
Rosely vd. (2019) bor nitrür nanotabakalarını (BNNSs) çözücü karıştırma yöntemi ile hidroksil (OH-BNNSs), amin (NH₂-BNNSs) ve poli etilen glikol (PEG-BNNSs) yapıları ile fonksiyonelleştirerek, PLLA / BNNSs nanokompozitleri hazırlamışlar ve kütlece % 5 oranında fonksiyonelleştirilmiş BNNS'lerin, PLLA kompozitlerinin kristalleşme hızı, polimorfizmi, termal kararlılığı ve termal iletkenliği üzerindeki etkisini araştırmışlardır. PLLA'nın toplam kristalizasyon hızı, saf BNNS'ler ve OH-BNNS'lerin mevcudiyetinde önemli ölçüde artmış ve saf α kristal formuna 10 °C / dakika hızında kristalleştirilmiştir. Ancak PLLA / NH₂-BNNSs ve PLLA / PEG-BNNSs nanokompozitlerde, PLLA'nın α ve α' formlarının karışımına kristallendiği gözlenmiştir. Fonksiyonelleştirmenin termal iletkenliği ve termal stabiliteyi arttırdığı belirlenmiştir. Hazırlanan nanokompozitler arasında PLLA/PEG-BNNSs nanokompozitlerinin termal iletkenlik artışı (~%62) gözlenmiştir.

Rosely vd. (2020) ilk aşamada bor nitrür nanotabakalarının yüzeyine, yüksek enerjili bilyeli öğütme yöntemi ile su ve üre kullanarak hidroksil ve amin grupları eklemişlerdir. İkinci aşamada elde ettikleri modifiye bor nitrür nanoyapraklarının -OH grupları ile γ -

aminopropil trietoksisilanın etoksi gruplarının birleşmesini sağlayarak silan modifiye bor nitrür nanoyaprakları elde etmişlerdir. Üçüncü aşamada ise silan modifiye bor nitrürün etoksi grubu ile fitik asitin -OH grubunun birleşmesini sağlayarak hegzagonal bor nitrürü fitik asit ile fonksiyonelleştirmişlerdir(f-BNNS). Daha sonra PLLA ve bu fitik asit modifiye hegzagonal bor nitrür ile hazırladıkları PLLA/ f-BNNS nanokompozitlerini kristalinite, kristalizasyon kinetiği, polimorfizm, termal kararlılık, termal iletkenlik, alev geciktirme özellikleri yönünden incelemişlerdir. Bor nitrür nanoyapraklarını, Fitik asit ile fonksiyonelleştirmenin PLLA'nın kristalizasyonu üzerinde kayda değer çekirdeklenme etkisi yarattığını ve f-BNNS miktarı arttıkça kristalleşme oranının arttığını belirlemişlerdir. PLLA'nın termal stabilitesi ve termal iletkenliği, f-BNNS'lerin hidroksil grupları ile PLLA'nın karboksil grupları arasındaki güçlü ara yüzey etkileşimi nedeniyle önemli ölçüde artmıştır. F-BNNS'lerdeki fosfor, azot, silikon ve karbon elementlerinin varlığı kömür oluşturma kabiliyetini geliştirir ve PLLA/ f-BNNS nanokompozitlerde PLLA'nın alev geciktirilmesinin arttırılmasına yol açar.

Bindhu vd. (2018) elektronik ürünlerin paketlemesinde kullanılabilecek ultrasonik olarak eksfoliye edilmiş bor nitrür (BN) ile PLA nanokompoziti sentezlemişlerdir. Bor nitrür ilavesi ile PLA'nın mekanik özelliklerinin önemli ölçüde iyileştiği, çekme geriliminin arttığını belirlemişlerdir.

Karakehya ve Bilgiç (2020) nano boyutta çeşitli dolgu maddeleri kullanarak yerinde (in-situ) polimerizasyon yöntemi ile üç farklı PLLA nanokompoziti hazırlamışlardır. Ağırlıkça % 2 oranında nano kristalin selüloz (NCC), organo-montmorillonit (OMMT) ve çok duvarlı karbon nanotüp (CNT) kullanılarak, kalay-2-etilheksanoat ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) katalizörlüğünde ve pentaeritritol başlatıcısı ile halka açılma polimerizasyonu ile yıldız şekilli PLLA nanokompoziti sentezlenmiştir. Kristallilik eklenen dolgu maddelerinden etkilenmemiştir. Nanokompozitlerin bozunma sıcaklığı PLLA'ninkine göre daha düşük sıcaklığa kaymıştır (Şekil 2.27).



Şekil 2.27 PLLA ve PLLA nanokompozitlerin TGA eğrileri

Bu doktora çalışmasında PLA/Bor oksit nanokompozitleri hem çözücü dökme yöntemiyle hem de yerinde polimerizasyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Literatürde nano yapıllı bor oksit kullanılarak PLA nanokompoziti hazırlanmasına ilişkin detaylı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Öncelikle mikron boyutundaki bor oksit tozu spex öğütücünde öğütülerek bor oksit nanopartikülleri elde edilmiştir. Elde edilen bor oksit nanopartiküllerine oleik asit (OA), 3-(trimetoksisilil) propil metakrilat (MPTMS) ve trietoksivinilsilan (VS) ile yüzey fonksiyonelleştirmesi yapılmıştır. Elde edilen bor oksit ve yüzey fonksiyonelleştirmesi yapılmış bor oksit katkısı ile nanokompozitler hazırlanmıştır. Nanokompozitlerin termal, mekanik, kristallilik, aleve dayanım, oksijen geçirgenliği, hidrolitik bozunma ve antibakteriyel özellikler yönünden karakterizasyonu yapılmıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Tez çalışması kapsamında kullanılan materyaller ve deneylerde uygulanan yöntemler; bor oksitin öğütülmesi, bor oksit nanopartiküllerinin fonksiyonelleştirilmesi, çözücü dökme yöntemi ile nanokompozit hazırlanması, yerinde polimerizasyon yöntemi ile nanokompozit sentezlenmesi, termal analizler, mekanik testler, antibakteriyel analiz, hidrolitik bozunma analizleri, LOI analizi ve oksijen geçirgenlik analizi olarak bu bölümde detaylandırılmıştır.

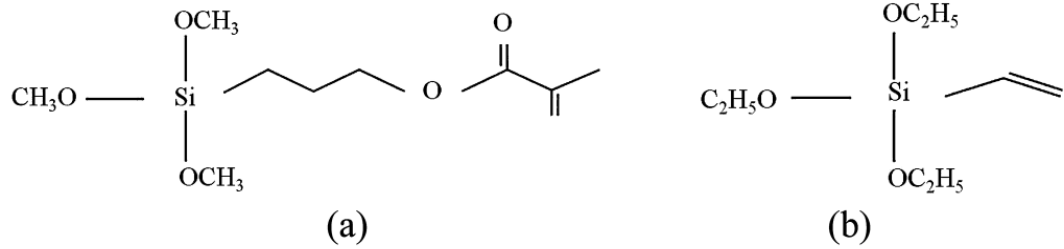
3.1 Materyal

Çalışma kapsamında çözelti dökme yöntemi ile nanokompozit hazırlanmasında kullanılan PLA (Nature Works LLC with 2003D) Nature Works LLC, USA firmasından temin edilmiştir. 300 μm elek altı bor oksit tozu (B_2O_3) (%99.8 saflıkta) Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğünden temin edilmiştir. Kloroform (CHCl_3) (%99), metanol (CH_3OH) (%99.8), susuz toluene (%99.8) ve hegzan (%98.5) Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Yüzey fonksiyonelleştirmesinde kullanılan 3-(trimetoksisil)propil metakrilat (MPTMS), trietoksivinilsilan (VS) oleik asit (OA) Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Hegzadesiltrimetil amonyum bromid (CTAB) (%96) Fluka firmasından temin edilmiştir. Yerinde polimerizasyonda kullanılan L-laktid ((3S)-cis-3,6- Dimetil-1,4-dioksan-2,5-dion Aldrich firmasından, Kalay oktoat [% 95 saflıkta (Tin (II) 2-Ethylhexanoate) $\text{Sn}(\text{Oct})_2$] Aldrich firmasından temin edilmiştir.

3.1.1 Silanlı bileşikler

Organosilanlar yapılarında farklı organofonksiyonel ve alkoksil grupları bulundurmaktadırlar. Silalı bileşikteki alkoksil grubu bor oksit nanopartiküllerinin yüzeyindeki hidroksil (-OH) grubuna bağlanmaktadır. Fonksiyonel grup ise bor oksit nanotaneceklerinin PLA ile bağlanmasını sağlamaktadır (Atıla Dinçer 2015). Bu çalışmada bor oksit nanopartiküllerinin yüzey fonksiyonelleştirmesi amacıyla kullanılan

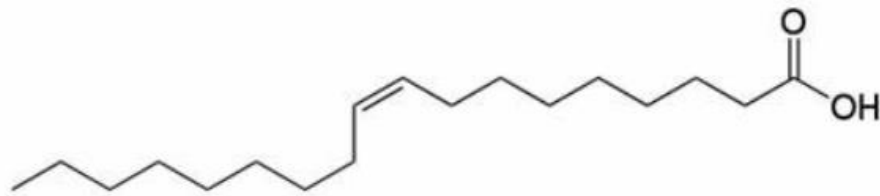
silanlı bileşiklerin (3-(trimetoksil) propil metakrilat (MPTMS), trietoksivinilsilan (VS)) kimyasal yapıları şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1 Silanlı bileşiklerin kimyasal yapıları (Atıla Dinçer 2015)
a. 3-(trimetoksil)propil metakrilat (MPTMS) b. Trietoksivinilsilan (VS)

3.1.2 Oleik asit (OA)

Oleik asit doğada en çok bulunan yağ asididir. Yapısındaki karboksil grubu (-COOH) ile nanopartikül yüzeyindeki hidroksil (-OH) grubunun esterifikasyon reaksiyonu sonucunda nanopartiküle yüzey fonksiyonelleştirilmesi yapılması amacıyla kullanılabilmektedir (Ramos-Gonzales 2012). Oleik asitin kimyasal yapısı şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2 Oleik asitin kimyasal yapısı

3.2 Yöntem

3.2.1 Bor oksit nanopartiküllerinin (BONPs) eldesi

3.2.1.1 Spex öğütücü ile öğütme

Öğütme öncesinde bor oksit tozu vakumlu etüvde 100°C’de 3 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutulan bor oksit tozu SPEX 8000 Mixer/Mill Bilyeli Öğütücü’de (Şekil 3.3), argon atmosferinde, 1/10 bilye oranında (toz/bilye), çelik bilyeler (Şekil 3.4) kullanılarak farklı sürelerde öğütülmüştür. Öğütme işlemi gerçekleştirilirken reaktörler her yarım saatte bir 15 dk -18° C’de soğutma yapılmıştır. Öğütme 4,6,8,10 ve 12 saat olmak üzere farklı sürelerde gerçekleştirilmiştir. Proses Kontrol ajanı kullanılmamıştır. Kullanılan Spex Öğütücü şekil 3.3’de, reaktörler ve bilyeler şekil 3.4’te görülmektedir.



Şekil 3.3 SPEX 8000 Mixer/Mill bilyeli öğütücü



Şekil 3.4 Spex öğütücü reaktörleri ve bilyeleri

3.2.1.2 Gezegen öğütücü ile öğütme

Öğütme öncesinde vakumlu etüvde 100°C 'de 3 saat boyunca kurutulan bor oksit tozu. Kurutulan bor oksit tozu Fritsch Pulverisette 6 Gezegen Öğütücü'de (Şekil 3.5), argon atmosferinde, 1/20 bilye oranında (toz/bilye), çelik bilyeler (Şekil 3.6) kullanılarak farklı sürelerde öğütülmüştür. Öğütme işlemi gerçekleştirilirken reaktör her yarım saatte bir 15 dk -18°C 'de soğutma yapılmıştır. Öğütme 3,4,5, 6 ve 7 saat olmak üzere farklı sürelerde gerçekleştirilmiştir. Proses Kontrol ajanı kullanılmamıştır. Kullanılan Gezegen öğütücü şekil 3.5'de, reaktör ve bilyeler şekil 3.6'te görülmektedir.



Şekil 3.5 Fritsch Pulverisette 6 Gezegen öğütücü

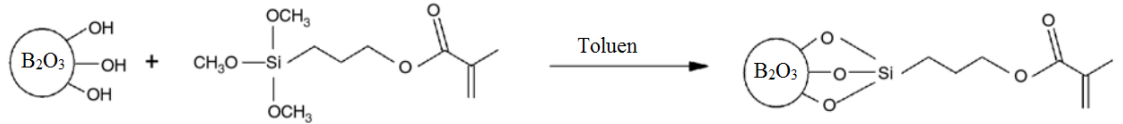


Şekil 3.6 Gezegen öğütücü reaktörü ve bilyeleri

3.2.2 BONPs yüzey fonksiyonelleştirmesi

3.2.2.1 MPTMS ve VS ile fonksiyonelleştirme

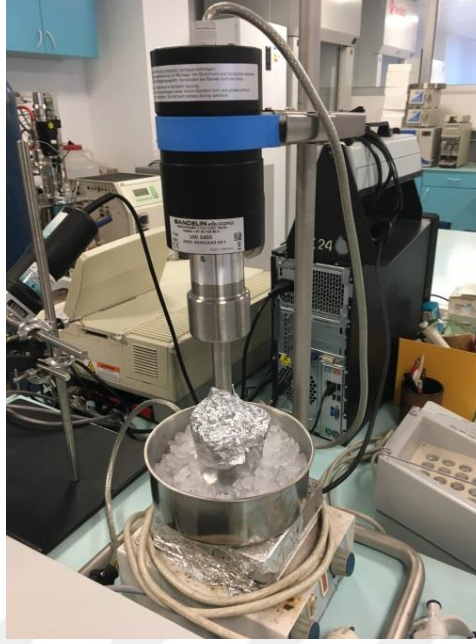
Silanlama işlemi MPTMS ve VS olmak üzere iki farklı silan bileşiği kullanılarak yapılmıştır (Akpınar ve Arsoy 2020). 100 ml'lik üç boyunlu cam bir balon içerisine koyulan 20 ml susuz toluene içerisine 1.5 ml MPTMS veya VS eklenmiş ve azot atmosferinde 1 saat karıştırılarak silan çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözelti içerisine 0.5 g BONPs ve %1 (v/v) CTAB eklenerek, manyetik karıştırıcıda 6 saat boyunca 750 rpm'de, oda sıcaklığında ve azot atmosferinde karıştırılmıştır. Kolloidal ürün 8500 rpm'de santrifüj edilerek, çöken kısım ayrılmış ve üç kez susuz toluen ile yıkanmıştır. Ürün vakumlu etüvde 80 °C'de 24 saat kurutulmuştur. B₂O₃ nanopartiküllerinin silanlanlama ile yüzey fonksiyonelleştirmesinin şematik gösterimi şekil 3.7'de görülmektedir. MPTMS ile fonksiyonelleştirilmiş ürün BONPs-MPTMS olarak, VS ile fonksiyonelleştirilmiş ürün BONPs-VS olarak isimlendirilmiştir.



Şekil 3.7 B₂O₃ nanopartiküllerinin silanlanlama ile yüzey fonksiyonelleştirmesinin şematik gösterimi

3.2.2.2 OA ile fonksiyonelleştirme

Olek asit fonksiyonelleştirmesi kimyasal sonikasyon yöntemiyle yapılmıştır (Ramachandran vd. 2018). 0.5 g BONPs 50 ml oleik asit ve %1 (v/v) CTAB içerisinde ve 20 kHz ses ötesi dalga ile 3 saat boyunca prob sonikasyona tabii tutulmuştur (Şekil 3.8) Elde edilen ürün 8500 rpm'de santrifüj edilerek çöken kısım ayrılmış ve üç kez susuz hegzan ile yıkanmıştır. Ürün vakumlu etüvde 80 °C'de 24 saat kurutulmuştur. OA ile fonksiyonelleştirilmiş ürün BONPs-OA olarak isimlendirilmiştir.



Şekil 3.8 B_2O_3 nanopartiküllerinin ses ötesi dalga kullanılarak OA ile fonksiyonelleştirilmesi

3.2.3 PLA ve PLA/Bor oksit nanokompozit filmlerin (PLA/BONPs) çözelti dökme yöntemiyle hazırlanması

PLA ve PLA/BONPs filmleri çözelti dökme yöntemi ile hazırlanmıştır (Şengül ve Dilsiz 2014, Bindhu vd. 2018, Rosely vd. 2019). Öncelikle PLA 80°C’de 3 saat boyunca vakumlu etüvde kurutulmuştur.

PLA filmi hazırlamak için 2 g PLA 20 ml kloroform içerisinde manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında karıştırılarak tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Bu çözelti alüminyum folyo ile kaplanmış petri kabına dökülerek 2 gün oda sıcaklığında kurutulmuştur (Şekil 3.9). 250 μm kalınlığındaki filmle alüminyum folyodan tek parça halinde soyulmuştur.



Şekil 3.9 Filmlerin çözelti dökme yöntemiyle hazırlanması

PLA/BONPs nanokompozit filmleri hazırlamak için kütlece % 0.5, 1, 2.5 ve 5 oranında BONPs 10 ml kloroform içerisinde manyetik karıştırıcıda 2 saat karıştırılarak ve ardından ultrasonik banyoda 2 saat tutularak dağıtılmıştır. Diğer tarafta 2 g PLA 20 ml kloroform içerisinde oda sıcaklığında karıştırılarak çözülmüştür. Hazırlanan BONPs çözeltisi, PLA çözeltisine eklenerek 30 dk ultasonik banyoda tutulmuştur. Bu çözelti alüminyum folyo kaplı petri kabına dökülerek 2 gün boyunca oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kuruyan nanokompozit film folyo yüzeyinden tek parça halinde soyulmuştur.

Fonksiyonelleştirilmiş BONPs ile de nanokompozitler aynı yöntemle hazırlanmıştır. MPTMS ile fonksiyonelleştirilen bor oksit ile hazırlanan nanokompozit PLA/BONPs-MPTMS, VS fonksiyonelleştirmesi ile hazırlanan PLA/BONPs-VS ve oleik asit fonksiyonelleştirmesi ile hazırlanan PLA/BONPs-OA olarak isimlendirilmiştir. Hazırlanan PLA ve PLA nanokompozit filmlerin içerdiği dolgu miktarına bağlı olarak kodlaması çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Hazırlanan nanokompozitlerin kütlece (%) dolgu içeriği*

Numune	PLA	BONPs	BONPs-MPTMS	BONPs-VS	BONPs-OA
Saf PLA	100	0	0	0	0
PLA/BONPs0.5	99.5	0.5	0	0	0
PLA/BONPs1	99	1	0	0	0
PLA/BONPs2.5	97.5	2.5	0	0	0
PLA/BONPs5	95	5	0	0	0
PLA/BONPs-OA0.5	99.5	0	0	0	0.5
PLA/BONPs-OA1	99	0	0	0	1
PLA/BONPs-OA2.5	97.5	0	0	0	2.5
PLA/BONPs-OA5	95	0	0	0	5
PLA/BONPs-MPTMS0.5	99.5	0	0.5	0	0
PLA/BONPs-MPTMS1	99	0	1	0	0
PLA/BONPs-MPTMS2.5	97.5	0	2.5	0	0
PLA/BONPs-MPTMS5	95	0	5	0	0
PLA/BONPs-VS0.5	99.5	0	0	0.5	0
PLA/BONPs-VS1	99	0	0	1	0
PLA/BONPs-VS2.5	97.5	0	0	2.5	0
PLA/BONPs-VS5	95	0	0	5	0

* BONPs: Bor oksit nanopartikülleri

BONPs-MPTMS: MPTMS ile fonksiyonelleştirilmiş bor oksit nanopartikülleri

BONPs-VS: VS ile fonksiyonelleştirilmiş bor oksit nanopartikülleri

BONPs-OA: OA ile fonksiyonelleştirilmiş bor oksit nanopartikülleri

PLA/BONPs: PLA ve BONPs ile hazırlanan nanokompozit

PLA/BONPs-MPTMS: PLA ve BONPs-MPTMS ile hazırlanan nanokompozit

PLA/BONPs-VS: PLA ve BONPs-VS ile hazırlanan nanokompozit

PLA/BONPs-OA: PLA ve BONPs-OA ile hazırlanan nanokompozit

Hazırlanan PLA ve PLA nanokompozit filmlerin içerdği dolgu miktarına bağlı olarak fotoğrafları şekil 3.10’da görülmektedir.

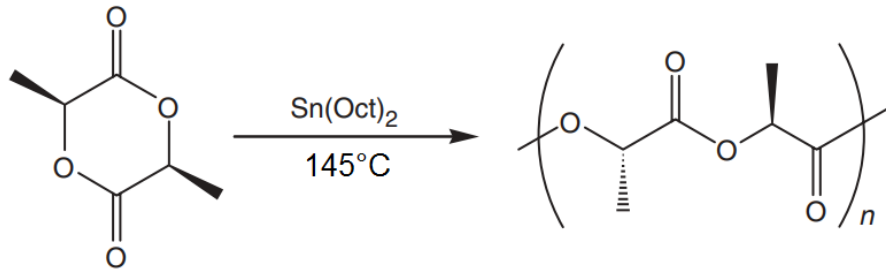


Şekil 3.10 PLA ve PLA nanokompozit filmlerin fotoğrafları

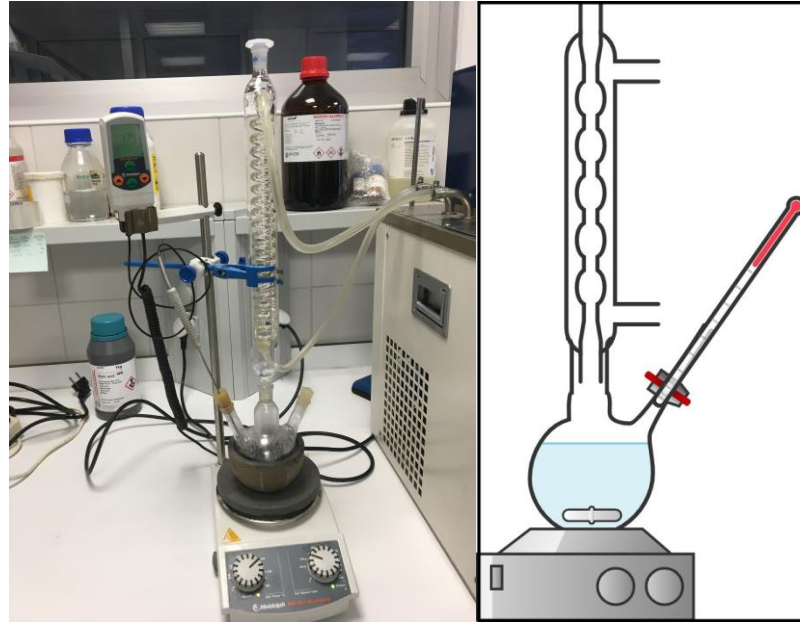
3.2.4 PLA’nın halka açılma polimerizasyonu ile sentezi

Bu yöntemde PLA laktid monomeri kullanılarak kalay oktoat $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ katalizörlüğünde sentezlenmiştir (Korhonen vd. 2001). Kesikli bir reaktörde (üç boyunlu cam balon)

laktid miktarına göre molce % 0.03 oranında $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ve molce % 0.05 oranında başlatıcı (pentaeritritol) kullanılmıştır. Polimerizasyon, ortama laktid (20 g), başlatıcı ve katalizörün birlikte eklenmesiyle, azot atmosferinde ve 145°C 'de 10 dk boyunca karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Isıtma kademeli olarak yapılmıştır. Başlangıçta katı haldeki laktid, 90°C civarında eriyerek sıvı hale geçmiş, sıcaklık arttırıldıkça giderek daha viskoz hale gelmiş ve 145°C civarında katılaşılarak polimerize olmuştur. Şekil 3.11'da L-laktidin halka açılma polimerizasyonu, şekil 3.12'de L-laktidin halka açılma polimerizasyonu deney düzeneği görülmektedir.



Şekil 3.11 L-laktidin halka açılma polimerizasyonu şematik gösterimi (Kaihara vd. 2007)



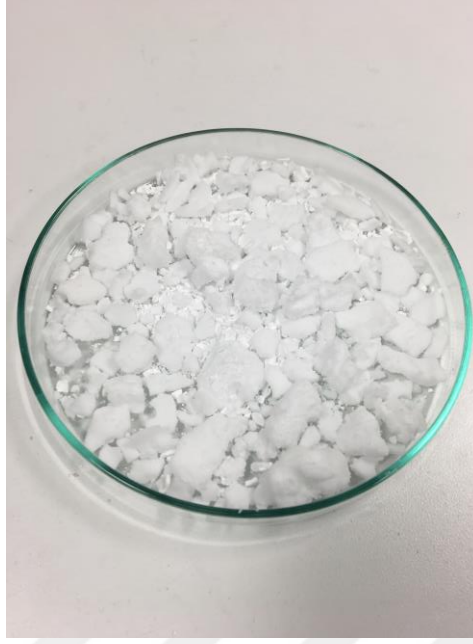
Şekil 3.12 Laktidin halka açılma polimerizasyonu deney düzeneği

3.2.4.1 PLA polimerinin saflaştırılması ve kurutulması

Ürün katılaşıp polimerizasyon tamamladıktan sonra, cam balon oda sıcaklığına soğutulmuş ve içerisinde bulunan katı haldeki polimer toplam 50 ml kloroform ile çözülerek, çözelti bir behere alınmıştır. Çözme işlemi kloroformun azar azar eklenmesi ile yapılmıştır. Elde edilen polimer çözeltisi üzerine kloroformun aşırısı kadar metanol (~ 80-100 ml) eklenmiştir. Bu işlem sonunda oluşan beyaz kremi çözelti armut tipi bir balına aktararak, vakumlu döner buharlaştırıcıda 50°C 'de yaklaşık 1 saatte çözücü uzaklaştırılarak katı polimer elde edilmiştir (Şekil 3.13). Polimerdeki artık çözücü ve nemin uzaklaştırılması için polimer 50°C'de etüvde 24 saat kurutulmuş ve desikatöre kaldırılmıştır. Elde edilen polimer şekil 3.14'de görülmektedir.



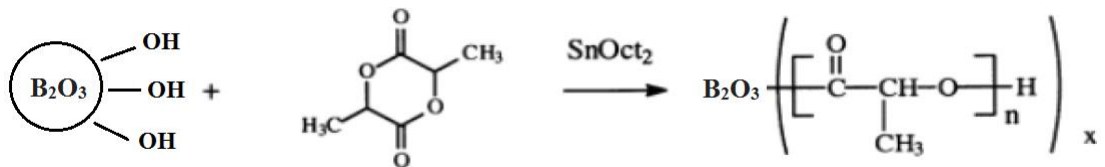
Şekil 3.13 Vakumlu döner buharlaştırıcıda çözücünün uzaklaştırılması



Şekil 3.14 Laktidin halka açılma polimerizasyonu ile elde edilen PLA

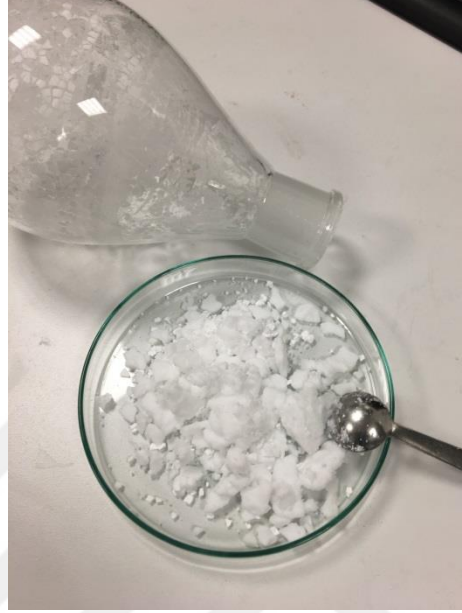
3.2.5 PLA/BONPs Nanokompozitinin Yerinde Polimerizasyon ile Sentezi

Nanokompozitler, “3.2.4 PLA’nın Halka Açılma Polimerizasyonu ile Sentezi” bölümünde anlatıldığı yöntemle aynı şekilde, başlangıçta reaksiyon ortamına laktid, laktid miktarına göre molce % 0.03 oranında $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ve kütlece % 0.5, 1 ve 1.5 oranında BONPs eklenmesiyle sentezlenmiştir. BONPs yüzeyinden gelen $-\text{OH}$ grupları başlatıcı olarak rol oynadığı için, ayrı bir başlatıcı kullanılmamıştır. Polimerizasyon azot ortamında 145°C ’de ve 30 dk’da gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon reaksiyonu şekil 3.15’te görülmektedir.



Şekil 3.15 Yerinde polimerizasyonla PLA/BONPs sentezi şematik gösterimi

Polimerizasyon tamamlandıktan sonra “3.2.4.1 PLA polimerinin saflaştırılması ve kurutulması” bölümünde anlatıldığı şekilde saflaştırma ve kurutma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.16’da görüldüğü şekilde ürün elde edilmiştir.



Şekil 3.16 Yerinde polimerizasyonla sentezlenen % 1 BONPs içeren PLA/BONPs nanokompoziti

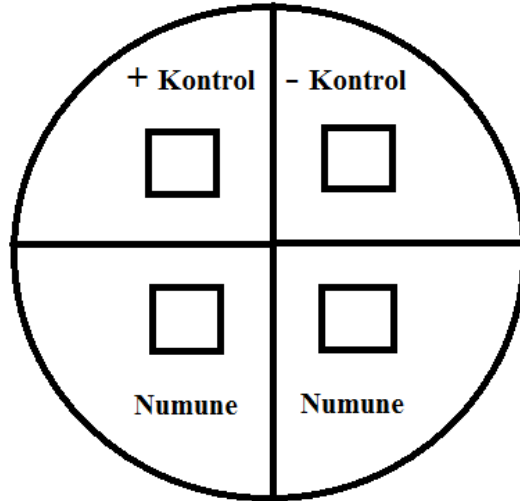
3.2.6 Hidrolitik bozunma deneyi

Bu deney için öncelikle 1 mm kalınlığında PLA ve PLA/BONPs nanokompozitleri çözelti dökme yöntemiyle hazırlanmış 5x10 mm boyutlarında kesilmiştir. Hazırlanan numuneler 25 mL’lik pH 7.4 PBS çözeltisine daldırılmıştır. Numuneler haftalık olarak tartılmıştır. Kütle kaybı hesaplamaları denklem 3.1 kullanılarak yapılmıştır. m_0 : t_0 anındaki kütle (g), m_t : t anındaki kütle(g) değerini göstermektedir.

$$\% \text{ Kütle Kaybı} = \frac{m_0 - m_t}{m_t} \times 100 \quad (3.1)$$

3.2.7 Antibakteriyel Çalışma

Filmlerin antibakteriyel aktivitesi, agar disk difüzyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. (-) Kontrol olarak PLA filmi, (+) kontrol olarak 10 µl siprofloksasin etken maddeli antibiyotik damlatılmış süzgeç kağıdı kullanılmıştır. Her bir petri kabı bir (+) kontrol, bir (-) kontrol ve 2 numune filmi içerecek şekilde 4 bölüm olarak hazırlanmıştır (Şekil 3.17). 0.100 mm kalınlığındaki numuneler, çözelti dökme yöntemiyle, PLA'ya ağırlıkça % 0.5, 1, 2.5, 5 oranında BONPs ve fonksiyonelleştirilmiş BONPs dolgusu eklenerek hazırlanmış ve her numune 1 × 1 cm olarak kesilmiştir. Petri kabı içerisine hazırlanan besi ortamı (BHI (Beyin kalp infüzyonu) (37 g/L) ve agar (15 g/L)) üzerine 1×10^4 CFU gram negatif *E. coli* bakterisi ekilmiş ve numuneler petriye yerleştirilerek 37 ° C'de 18 saat inkübe edilmiştir. Numunelerin antibakteriyel aktivitesini belirlemek için çevrelerindeki inhibisyon bölgelerinin varlığı kontrol edilmiş ve var ise çapları ölçülmüştür. Şekil 3.17'de antibakteriyel analiz için örnek petri kabı hazırlanması görülmektedir.



Şekil 3.17 Antibakteriyel analiz için örnek disk hazırlanması

3.2.8 Molekül ağırlığının belirlenmesi

Yerinde polimerizasyon yöntemiyle elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı Ubbelohde Kapiler Viskozimetresi (Şekil 3.18) ile viskozite ölçümü yapılarak gerçekleştirilmiştir. Polimerler 2-10 g/L derişim aralığında kloroformda çözülmüştür. Hesaplamalar Mark-Houwink denklemi (Denklem 3.2) kullanılarak yapılmıştır ($K=2.21 \times 10^{-4}$ ve $\alpha=0.77$) (Yıldırım 2021).

$$[\mu]=K \times M_g^\alpha \quad (3.2)$$



Şekil 3.18 Ubbelohde Kapiler Viskozimetresi

3.3 Analizler

3.3.1 Fourier dönüşümlü infrared spektrokopisi (FTIR)

FTIR analizleri Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliğinde FTIR Shimadzu 8400 S cihazında, 4000-500 cm^{-1} dalga sayısı aralığında transmisyon modda gerçekleştirilmiştir. Numuneler potasyum bromür (KBr) ile birlikte tablet haline getirilerek analizlenmiştir.

3.3.2 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

TEM analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarında FEI Tecnai G2 cihazında gerçekleştirilmiştir.

3.3.3 Taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılım spektroskopisi (FESEM-EDS)

FESEM-EDS analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarında QUANTA 400F FESEM cihazında gerçekleştirilmiştir. Örnekler SEM görüntülemesinden önce 5nm Au/Pd (PECS-682) ile kaplanmıştır. EDS analizi ise yapıda bulunan elementleri tanımlamak için yapılmıştır.

3.3.4 X-Işını kırınımı (XRD)

XRD analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarında Rigaku Ultima-IV X-Işını Kırınım Cihazı'nda, 2°/dk tarama hızında, $2\theta = 2^\circ - 90^\circ$ aralığında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Nanopartiküllerin ortalama kristal boyutu XRD analizi verileri kullanılarak Debye Scherrer (Denklem 3.3) eşitliği ile hesaplanmıştır.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte; D ortalama kristal boyutu, k kristal biçimine bağlı bir sabit (0.9), λ kullanılan X-ışını dalga boyu, β yarı pik genişliği (radian) ve θ Bragg kırınım açısıdır (Mulmi vd 2016, Phan vd 2020).

3.3.5 Termogravimetrik analiz (TGA)

TGA analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarında Perkin Elmer Pyris 1 cihazında yapılmıştır. Analizler 15 mg numune kullanılarak, 10 °C/dk ısıtma hızında, 10-600°C ısıtma aralığında azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

3.3.6 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

DSC analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarında Perkin Elmer Diamond cihazında yapılmıştır. Camı geçiş sıcaklığı (T_g), kristalizasyon sıcaklığı (T_c), soğuk kristalizasyon sıcaklığı (T_{cc}), erime sıcaklığı (T_m), kristalizasyon entalpisi (ΔH_c), erime entalpisi (ΔH_m) tayininde kullanılmıştır. Analizler 10 mg numune kullanılarak 25-200°C aralığında ve 10°C/dk ısıtma hızında argon atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Polimer filmlerin kristalinitesi entalpiler kullanılarak hesaplanmıştır. Kristalinite yüzdesi, X_c, aşağıdaki eşitlikle (Denklem 3.4) hesaplanmıştır:

$$X_c = \left[\frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{(1-\phi)\Delta H_m^\circ} \right] \times 100\% \quad (3.4)$$

Burada ΔH_m spesifik erime entalpisi, ΔH_{cc} spesifik soğuk kristalizasyon entalpisi, φ dolgu oranı, ΔH_m[°] %100 kristalin PLA'nın erime entalpisidir (93 J/g) (Auras vd. 2004, Fukushima vd. 2012, Yi vd. 2019).

3.3.7 Limit oksijen indeksi (LOI)

Limit oksijen indeksi ölçümleri Dynisco Polymer test cihazı kullanılarak ASTM D 2863 standartına göre gerçekleştirilmiştir. Numuneler çözelti dökme yöntemiyle hazırlanmış 50mm×4 mm×1.5 mm (uzunluk × genişlik × kalınlık) boyutlarında kesilmiştir.

3.3.8 Mekanik test (Çekme testi)

Çekme testleri AG-I 5 kN Shimadzu Autograph mekanik test makinesinde ASTM D 638 standartına göre yapılmıştır. Test hızı 2mm/dk olarak belirlenmiş ve her örnek için 5 numune ile ölçümler tekrarlanmıştır.

3.3.9 Oksijen geçirgenlik analizi

Analiz Bursa Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında Systech İllinois-8001 cihazında yapılmıştır.

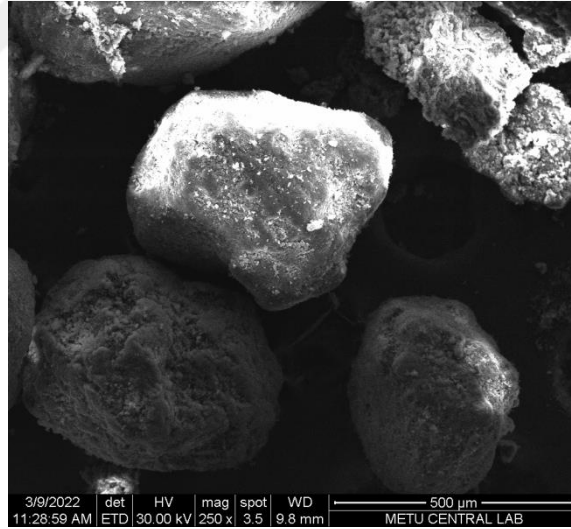


4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında bor oksit nanopartiküllerinin (BONPs) elde edilmesi, BONPs yüzey modifikasyonu, nanopartikül şekil ve boyut incelemesi, çözelti dökme yöntemiyle PLA/BONPs nanokompozit hazırlanması ve karakterizasyonu, yerinde polimerizasyon yöntemiyle nanokompozit sentezi ve karakterizasyonu ile hidrolitik bozunma, antibakteriyel analiz, LOI analizi ve oksijen geçirgenlik analizi bulgularına bu bölümde yer verilmiştir.

4.1 Bor Oksit Nanopartiküllerinin (BONPs) Elde Edilmesi

300µm bor oksit tozunun spex ve gezegen tip olmak üzere iki farklı öğütücüde öğütülerek bor oksit nanopartikülleri elde edilmiştir. Bor oksit tozunun öğütmeden önceki SEM görüntüsü Şekil 4.1’de verilmiştir.

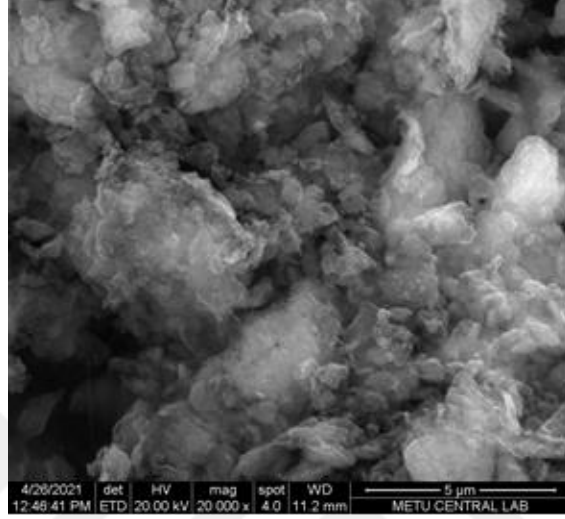


Şekil 4.1 Bor oksit tozunun öğütmeden önceki SEM görüntüsü

4.1.1 Gezegen tip öğütücü ile öğütme bulguları

Toz/bilye oranı (1/20) sabit olacak şekilde 3,4,5,6 ve 7 saat süreyle öğütme gerçekleştirilmiştir (Alizadeh vd. 2015). 7 saat öğütmede parçacıkların birbirine

yapışarak aglomere olmaya başladığı, reaktör cidarına sıvanmaya başladığı gözlemlenmiştir. Şekil 4.2’de 6 saat öğütme ile elde edilen bor oksit partiküllerinin SEM görüntüsü verilmiştir.

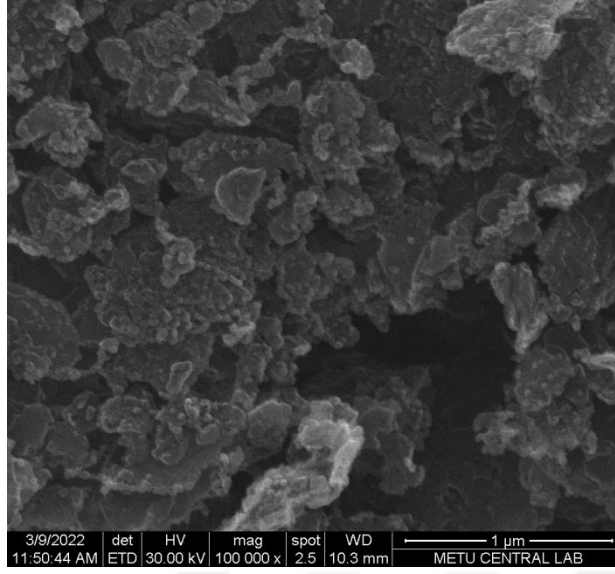


Şekil 4.2 Gezegen tip öğütücüde 6 saat öğütme ile elde edilen partiküllerin SEM görüntüsü

SEM görüntüsü incelendiğinde mikron altı boyuttaki parçacıkların çoğunlukta olduğu ancak parçacıkların kümelendiği ve üst üste binmeler olduğu görülmektedir.

4.1.2 Spex tip öğütücü ile öğütme bulguları

Toz/bilye oranı (1/10) sabit olacak şekilde 4,6,8,10 ve 12 saat süreyle öğütme gerçekleştirilmiştir. Öğütme süresi arttıkça reaktör cidarına yapışmalar ve tanecikler arasında aglomerasyon meydana gelmiştir. 12 saat öğütmede parçacıkların kümelenmesi iyice belirginleşmiştir. Şekil 4.3’de 10 saat öğütme ile elde edilen bor oksit partiküllerinin SEM görüntüsü verilmiştir.



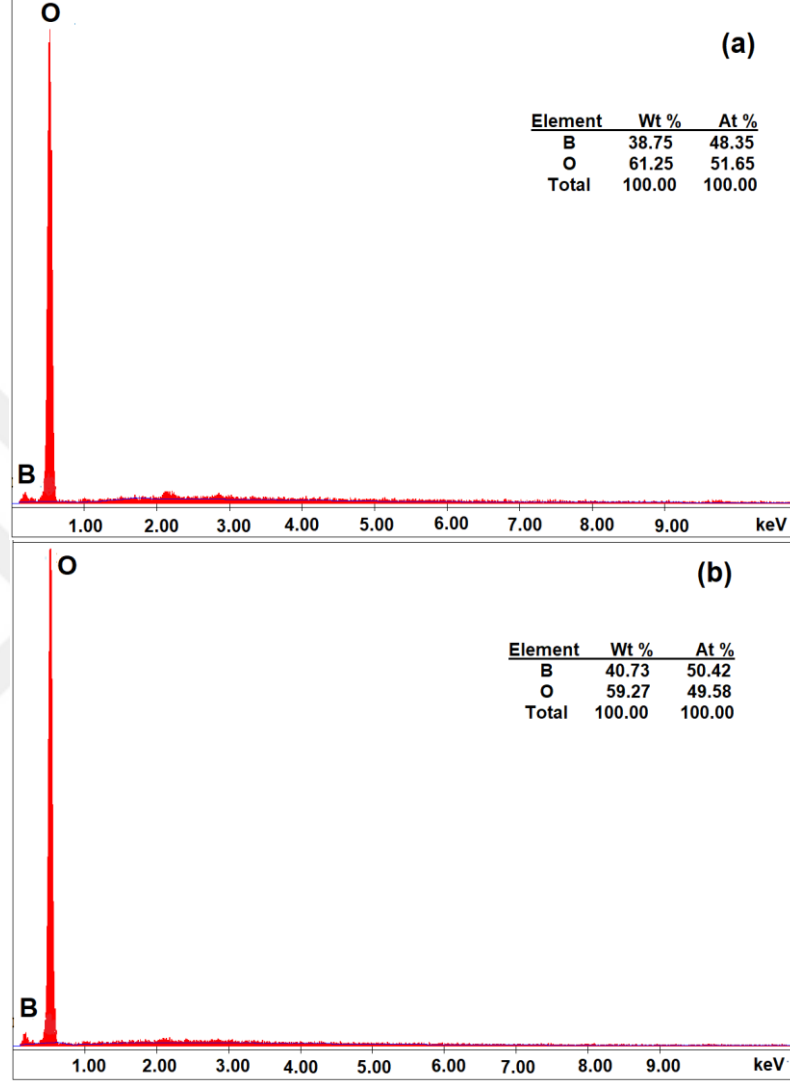
Şekil 4.3 Spex tip öğütücüde 10 saat öğütme ile elde edilen partiküllerin SEM görüntüsü

Şekil 4.3'teki SEM görüntüsü incelendiğinde 300µm boyutlarındaki bor oksit tozunun öğütme sonucunda mikron altı boyuta indiği, partiküllerin boyutunun çoğunlukla ~100 nm altında olduğu, ancak parçacıkların kümелendiği ve üst üste binmeler olduğu görülmektedir. Partikül yapısı ve boyutları ile ilgili daha fazla bilgi sahibi olabilmek için TEM, EDS, XRD analizleri yapılmıştır.

4.2 Bor Oksit Nanopartikül (BONPs) Karakterizasyonu

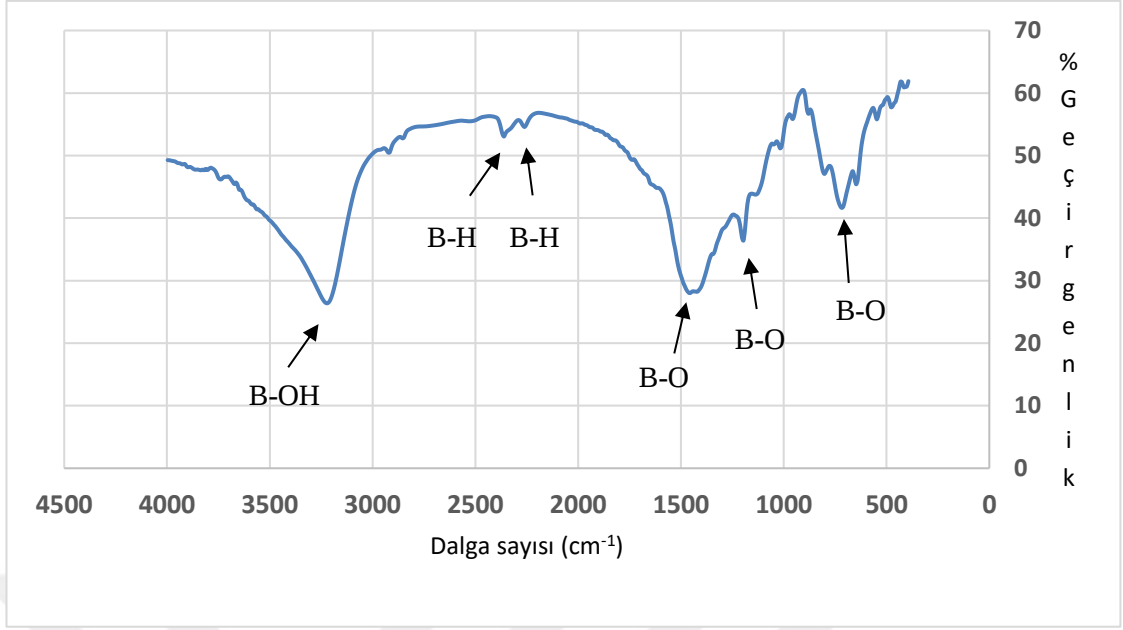
Bor oksit partiküllerinin öğütme öncesi ve öğütme sonrasında element içeriğini belirlemek için EDS analizi yapılmıştır. Karakterizasyon için Spex öğütücüde 10 saat öğütme ile elde edilen BONPs kullanılmıştır. Şekil 4.4 bor oksit tozunun ve BONPs'nin kimyasal kompozisyonunu göstermektedir. Analize göre; hem bor oksit tozunda hem de BONPs'de bor ve oksijen elementleri tespit edilmiştir. Bor içeren materyallerin, borun düşük atom numarasına sahip olması, iyonizasyon zorluğu ve düşük floresan verimi nedeniyle taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışını enerji dağılım spektroskopisi (EDS) analizleri kullanılarak karakterize edilmesi oldukça zorlu bir iştir (Zhang vd. 2020). Bor elementi kendisinden daha büyük atom numarasına sahip elementlerle

birlikte analiz edildiğinde, bu elementler daha büyük spektrum piki verirken, bor elementinin pikini kaplayabilir (Borazan ve Gökdağ 2018).



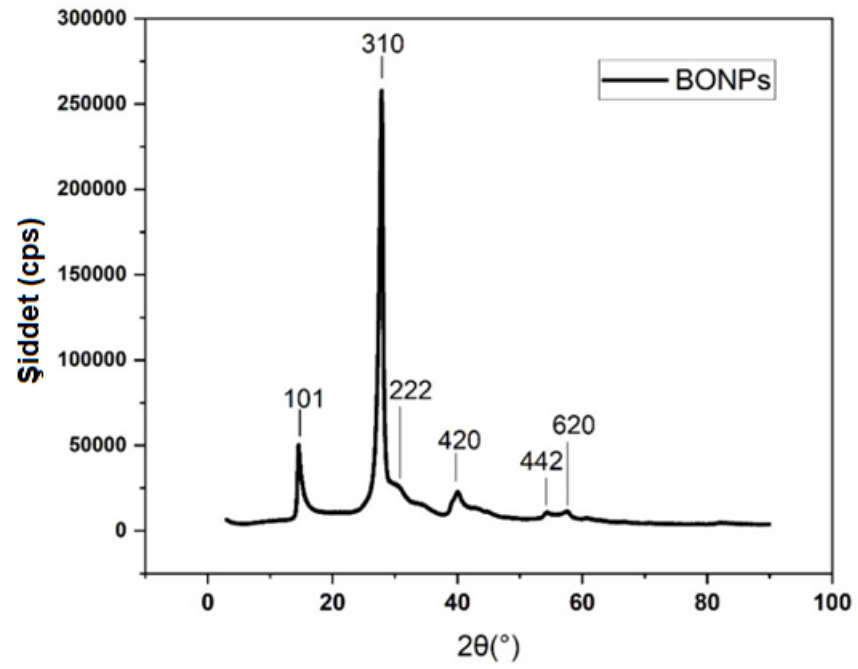
Şekil 4.4 Bor oksit partiküllerinin EDS analizi sonuçları
a.Öğütme öncesi b.Öğütme sonrası

Şekil 4.5’de BONPs’ye ait FTIR analizi sonucu görülmektedir. FTIR spektrumu incelendiğinde bor oksite atit karakteristik B-O-H, B-H ve B-O karakteristik pikleri görülmektedir. Spektrumda 3217 cm^{-1} ’de B-O-H gerinim piki, 2260, 2368, 2376 ve 2522 cm^{-1} ’de B-H gerinim piki, 1195 cm^{-1} ’de B-O deformasyon piki, 547, 648 ve 725 cm^{-1} ’de B-O gerinim piki ortaya çıkmıştır (Ramachandran vd. 2018, Lee vd.2019, Wang vd. 2021).



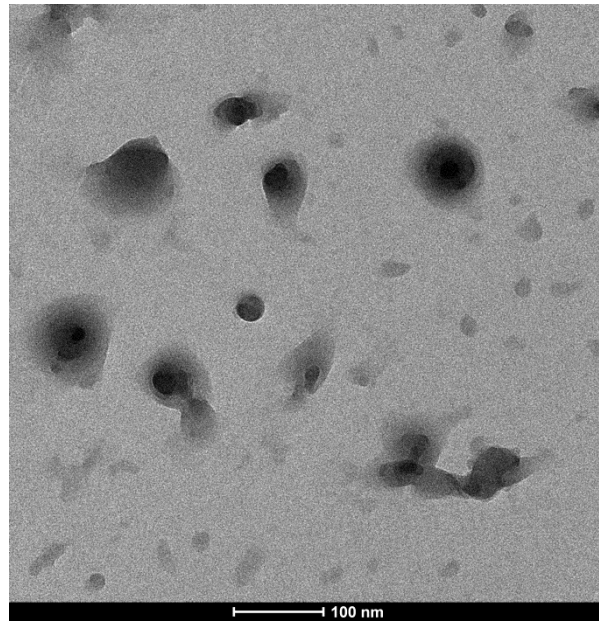
Şekil 4.5 BONPs FTIR analizi sonucu

Şekil 4.6’da BONPs’nin XRD deseni görülmektedir. BONPs bor oksitin karakteristik kırınım piklerini göstermektedir (Alizadeh vd. 2015). Kırınım pik pozisyonları 06-0297 JCPDS kart ile uyum göstermektedir (Yang vd. 2005). Bor oksitin kristal yapısı ile ilişkili olarak sırasıyla $2\theta=14.55^\circ$, 27.88° , 30.15° , 39.98° , 54.20° ve 57.61° de (101), (310), (222), (420), (442) ve (620) düzlemlerinde altı adet iyi tanımlanmış karakteristik kırınım piki gözlenmiştir. BONPs’nin ortalama kristal boyutu, denklem 3.3’te verilen Debye Scherrer Eşitliği kullanılarak ~ 68.8 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 4.6 BONPs'ye ait XRD deseni

Şekil 4.7'de BONPs'ye ait TEM görüntüsü verilmiştir. TEM analizine göre BONPs'nin partikül boyutunun ~ 50-60 nm civarında olduğu görülmektedir. TEM analizi sonucu, XRD analizi sonucuna göre hesaplanan ~68 nm partikül boyutu ile uyumludur.

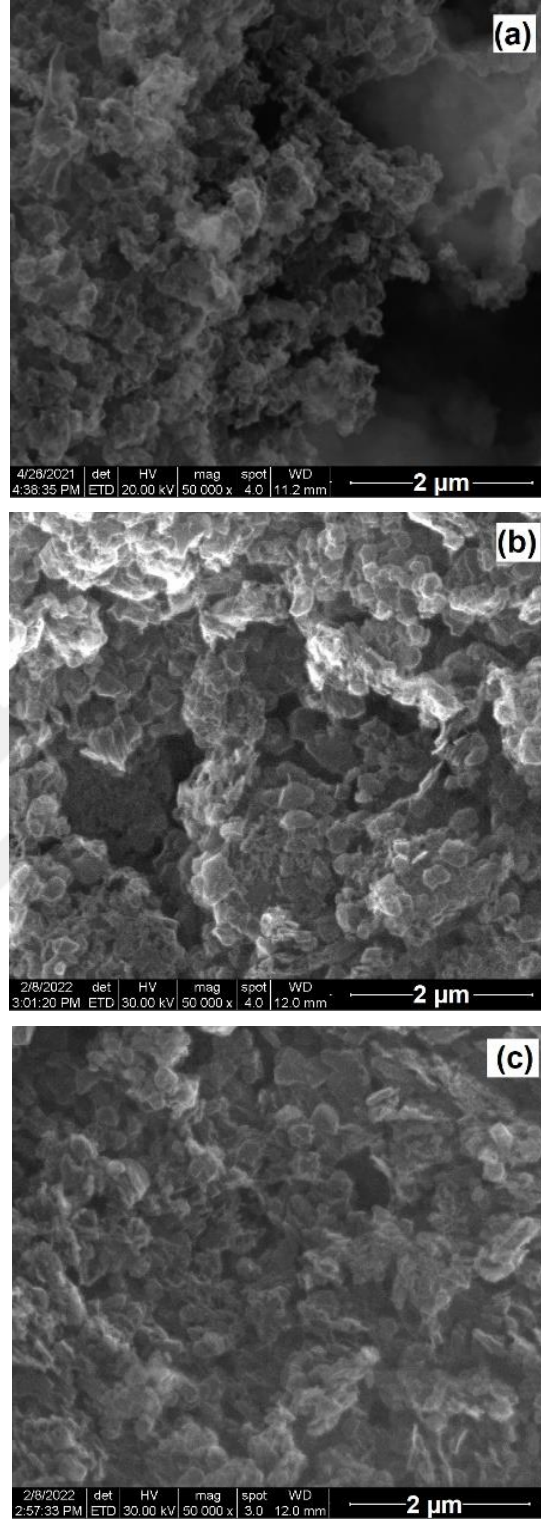


Şekil 4.7 BONPs'ye ait TEM görüntüsü

4.3 BONPs Yüzey Fonksiyonelleştirmesi Bulguları

Nanokompozitlerde, polimerik matriks ile dolgu maddesi arasındaki etkileşim polimerin matriksin kristalizasyon kinetiğini, kristalizasyon derecesini ve zincir konformasyonunu önemli ölçüde etkilemektedir. Dolgu malzemesinin yüzey fonksiyonelleştirmesi polimer matriks ile dolgu malzemesi arasında daha iyi bir etkileşim sağlayabilmektedir (Ray ve Okamoto 2003, Rosely vd. 2019)

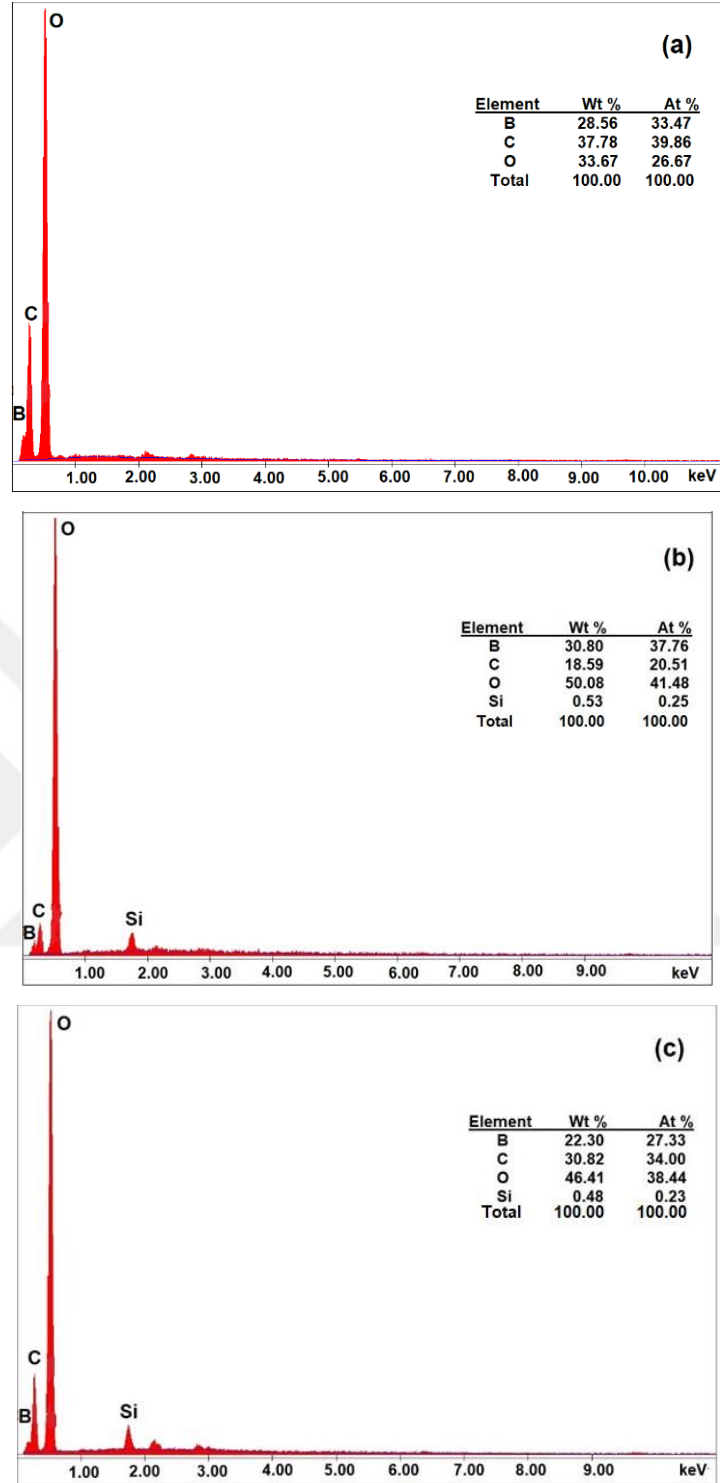
Bor oksit havadaki nemi bile kolayca alabilen hidrofilik bir bileşiktir. Bu çalışmada, PLA ile bor oksit nanokompozitleri oluştururken, bor oksitin suya karşı reaktifliğini azaltabilmek, PLA ile bor oksit arasında son grup etkileşimleri sağlayabilmek ve bor oksitin PLA içerisinde daha iyi bir şekilde dağılmasını sağlayabilmek için BONPs'ye yüzey fonksiyonelleştirmesi yapılmıştır. Şekil 4.8'de fonksiyonelleştirilmiş BONPs'ye ait SEM görüntüleri verilmiştir. Üst üste binmeler olsa da nanopartiküller net bir şekilde görülebilmektedir. Şekil 4.8. a' da OA fonksiyonelleştirmesine ait SEM görüntüsünde nanopartikül boyutu MPTMS ve VS fonksiyonelleştirmesinde elde edilen partiküllere göre daha küçüktür. OA fonksiyonelleştirmesi ses ötesi dalga kullanılarak gerçekleştirildiğinden nanopartikül boyutu prop bile yapılan sonikasyon nedeniyle daha da küçülmüştür (Ramachandran vd. 2018).



Şekil 4.8 Fonksiyonelleştirilmiş BONPs'ye ait SEM görüntüleri
a. BONPs-OA b. BONPs-MPTMS c. BONPs-VS

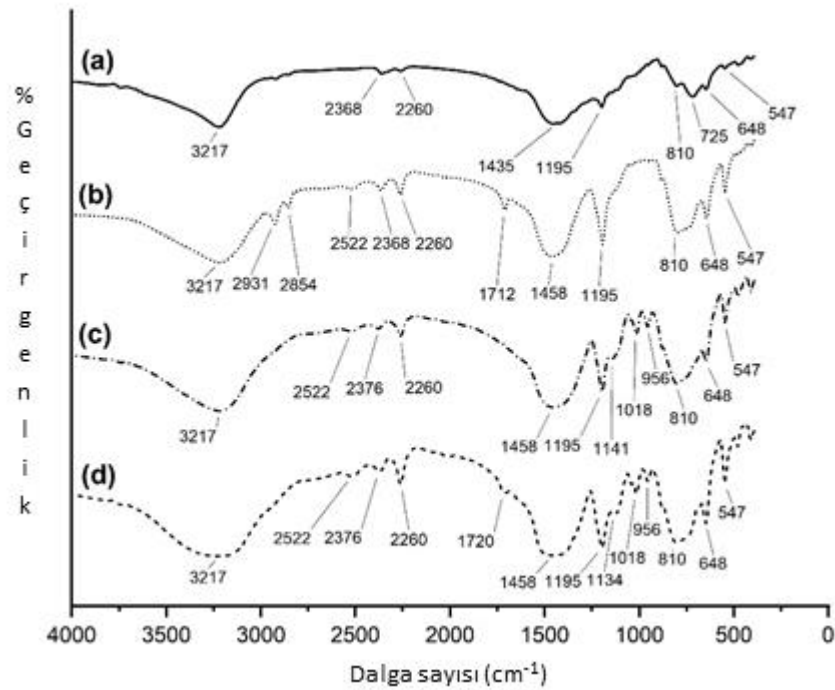
Şekil 4.9’da fonksiyonelleştirilmiş BONPs’ye ait EDS analizleri verilmiştir. Şekil 4.9. a’da görülen oleik asit fonksiyonelleştirmesine ait EDS analizinde bor, oksijen ve karbon elementleri tespit edilmiştir. Şekil 4.9.b ve c’de görülen MPTMS ve VS fonksiyonelleştirmesine ait EDS analizlerinde ise bor, oksijen, karbon ve silisyum elementleri tespit edilmiştir.





Şekil 4.9 Fonksiyonelleştirilmiş BONPs'ye ait EDS analizleri
a. BONPs-OA b. BONPs MPTMS c. BONPs-VS

Şekil 4.10'da yüzey fonksiyonelleştirilmesi yapılmış BONPs'ye ait FTIR spektrumları görülmektedir. FTIR spektrumları incelendiğinde OA fonksiyonelleştirmesinde 2931 ve 2854 cm^{-1} 'de asimetrik ve simetrik C-H gerinim piklerinin, 1712 ve 1720 cm^{-1} 'de asimetrik C=O gerinim piklerinin ortaya çıktığı görülmektedir. MPTMS fonksiyonelleştirmesinde 1134 cm^{-1} 'de C-O gerinim piki ile 956 ve 1018 cm^{-1} 'de Si-O gerinim piki ortaya çıkmıştır. Benzer şekilde VS fonksiyonelleştirmesinde de 1141 cm^{-1} 'de C-O gerinim piki, 956 ve 1018 cm^{-1} 'de Si-O gerinim piki ortaya çıkmıştır. Fonksiyonelleştirmeler ile ortaya çıkan C=O ve Si-O pikleri BONPs yüzeyine OA ve silen bileşiklerinin bağlandığını göstermektedir (Ramachandran vd. 2018, Lee vd.2019, Wang vd. 2021). Çizelge 4.1'de FTIR spektrumlarından elde edilen pikler ve ilişkilendirildikleri bağlar görülmektedir.



Şekil 4.10 BONPs'ye ve fonksiyonelleştirilmiş BONPs'ye ait FTIR spektrumları
a. BONPs b. BONPs-OA c. BONPs-MPTMS d. BONPs-VS

Çizelge 4.1 FTIR spektrumlarından elde edilen pikler

BONPs (cm ⁻¹)	BONPs-OA (cm ⁻¹)	BONPs-MPTMS (cm ⁻¹)	BONPs-VS (cm ⁻¹)	İşaretleme
3217	3217	3217	3217	B-O-H gerinim
2260	2260	2260	2260	B-H gerinim
2368	2368	2376	2376	
	2522	2522	2522	
1435	1458	1458	1458	B-O gerinim
1195	1195	1195	1195	B-O deformasyon
547	547	547	547	B-O gerinim
648	648	648	648	
725				
-	2931	-	-	Asimetrik C-H gerinim
	2854			Simetrik C-H gerinim
-	1712	1720	-	Asimetrik C=O gerinim
-	-	1134	1141	C-O gerinim
-	-	956	956	Si-O gerinim
		1018	1018	Si-O gerinim
810	810	810	810	B-O-B gerinim

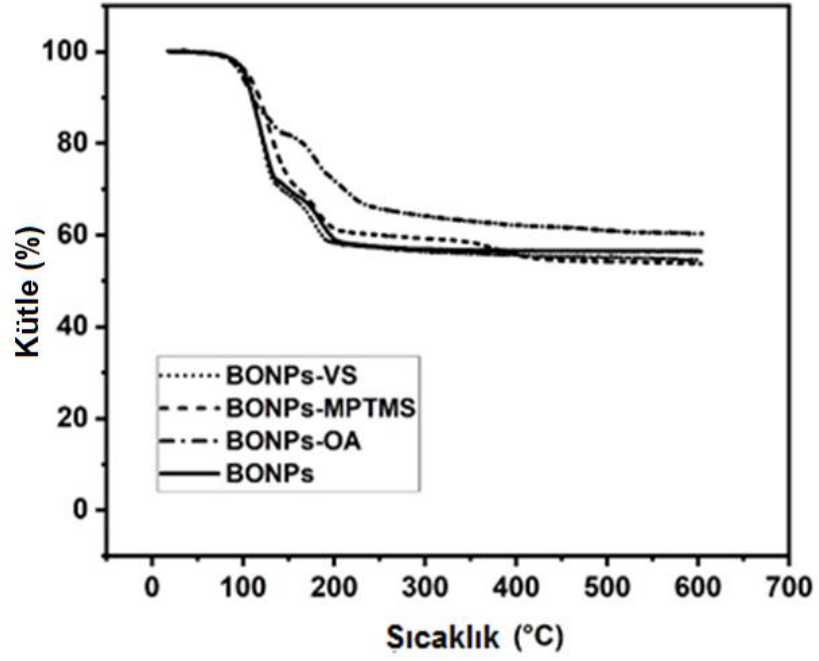
BONPs ve fonksiyonelleştirilmiş BONPs'nin termal bozunması TGA analizi ile incelenmiştir. Şekil 4.11'de TGA analiz sonuçları verilmiştir. Pivkina vd. (2020)'ne göre, bor oksitin termal bozunma davranışı üç aşamalıdır: (i) bor oksitin dehidrasyonu (yaklaşık 0°C ve 310°C aralığında), (ii) bor oksitin erimesi (yaklaşık 310°C ve 1200°C aralığında), (iii) bor oksitin buharlaşması (1200°C ve üzerinde). Bor oksit partikülleri içerisinde bazı partiküller havadaki nemi kolayca alabildiklerinden borik asit formuna dönüşmüş olarak bulunurlar. Bu borik asit partikülleri ısıtma sırasında nemini kaybeder ve tekrar bor oksite dönüşürler, bu proses bor oksitin termal bozunma sürecindeki dehidrasyon basamağını oluşturur. Ayrıca Aghili vd. (2018)'ne göre borik asitin dehidrasyonu da üç aşamalı bir prosesdir. Borik asit (H₃BO₃) suyunu kaybederek metaborik asite (HBO₂), metaborik asit suyunu kaybederek tetraborik asite (H₂B₄O₇), son olarak da tetraborik asit suyunu kaybederek bor oksite dönüşür. Bu iki önerme ile uyumlu olarak; bor oksitin termal bozunmasındaki ilk basamak olan dehidrasyon prosesi şekil 4.11'de görüldüğü gibi üç aşamalı olarak gerçekleşmiştir. Bu aşamalardan

ilki 0°C-140°C arasında gerçekleşen ve borik asitin metaborik asite dönüşümü ile ilişkilendirilebilen % 29 kütle kaybı, ikincisi 140°C-185°C arasında gerçekleşen ve metaborik asitin tetraborik asite dönüşümü ile ilişkilendirilebilen % 12 kütle kaybı, son olarak, üçüncüsü ise 185°C - 350°C arasında gerçekleşen tetraborik asitin bor oksite dönüşümü ile ilişkilendirilebilen % 2.5 kütle kaybıdır. Bu dehidrasyon prosesi toplam % 43.5 kütle kaybı ile yaklaşık 350°C’de sonlanmıştır. Daha sonra termal bozunmanın ikinci basamağını oluşturan bor oksitin erimesi prosesi gerçekleşmiştir. 350°C-600°C arasında gerçekleşen bu proseste kütle kaybı gerçekleşmemiştir. Yani 600°C’deki kütle kaybı halen % 43.5’tir. TGA analizleri 0°C-600°C aralığında yapıldığından bor oksitin buharlaşma aşaması incelenememiştir.

BONPs-OA’ya ait termogram incelendiğinde, BONPs’ninkine benzer şekilde dehidrasyon ve erime basamağı gerçekleşmiş ve 600°C’de toplam kütle kaybı %39.5 olarak gözlemlenmiştir. Baek vd. (2018) yaptıkları çalışmada, oleik asitin 200 °C ve 320 °C arasında neredeyse tamamen bozunduğunu göstermişlerdir. Bu çalışmadan yola çıkarak, BONPs-OA’ya ait termogramda 200°C ve 350°C arasındaki % 13 kütle kaybı oleik asitin bozunmasına atfedilebilir. BONPs’nin % 43.5 kütle kaybı ile BONPs-OA’nın % 39.5 kütle kaybı arasındaki fark, oleik asit ile fonksiyonelleştirilen BONPs’nin hidrofilikliğin azalması ve dolayısıyla yüzeyinde nemi daha az tutmuş olması ile ilişkilendirilebilir (M-Ardakani vd. 2017). Bu da BONPs-OA’nın özellikle dehidrasyon basamağında % 4 daha az kütle kaybı gerçekleşmiş olması ile desteklenebilir.

BONPs-VS’ye ait termogram incelendiğinde, BONPs’ninkine oldukça benzer olduğu, 350°C ve 500°C arasında kütle kaybında sadece %1.5 artış olduğu görülmektedir. Kütle kaybındaki bu küçük artış VS’nin bozunması ile ilişkilendirilebilir (Rahman vd. 2009).

BONPs-MPTMS’ye ait termogram incelendiğinde, 0°C ve 350°C arasındaki % 40 kütle kaybı dehidrasyon basamağı ile ilişkilendirilebilir. 350°C ve 500°C arasındaki % 3 kütle kaybı MPTMS’nin bozunmasına atfedilebilir (Rahman vd. 2009).



Şekil 4.11 TGA Analiz Sonuçları

4.4 Çözelti Dökme Yöntemiyle Hazırlanan PLA ve PLA Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

Bu bölümde çözelti dökme yöntemiyle hazırlanan PLA ve PLA/BONPs nanokompozitlerinin morfolojisi, termal, mekanik, kristallilik, aleve dayanım antibakteriyel ve oksijen geçirgenlik özellikleri incelenmiştir.

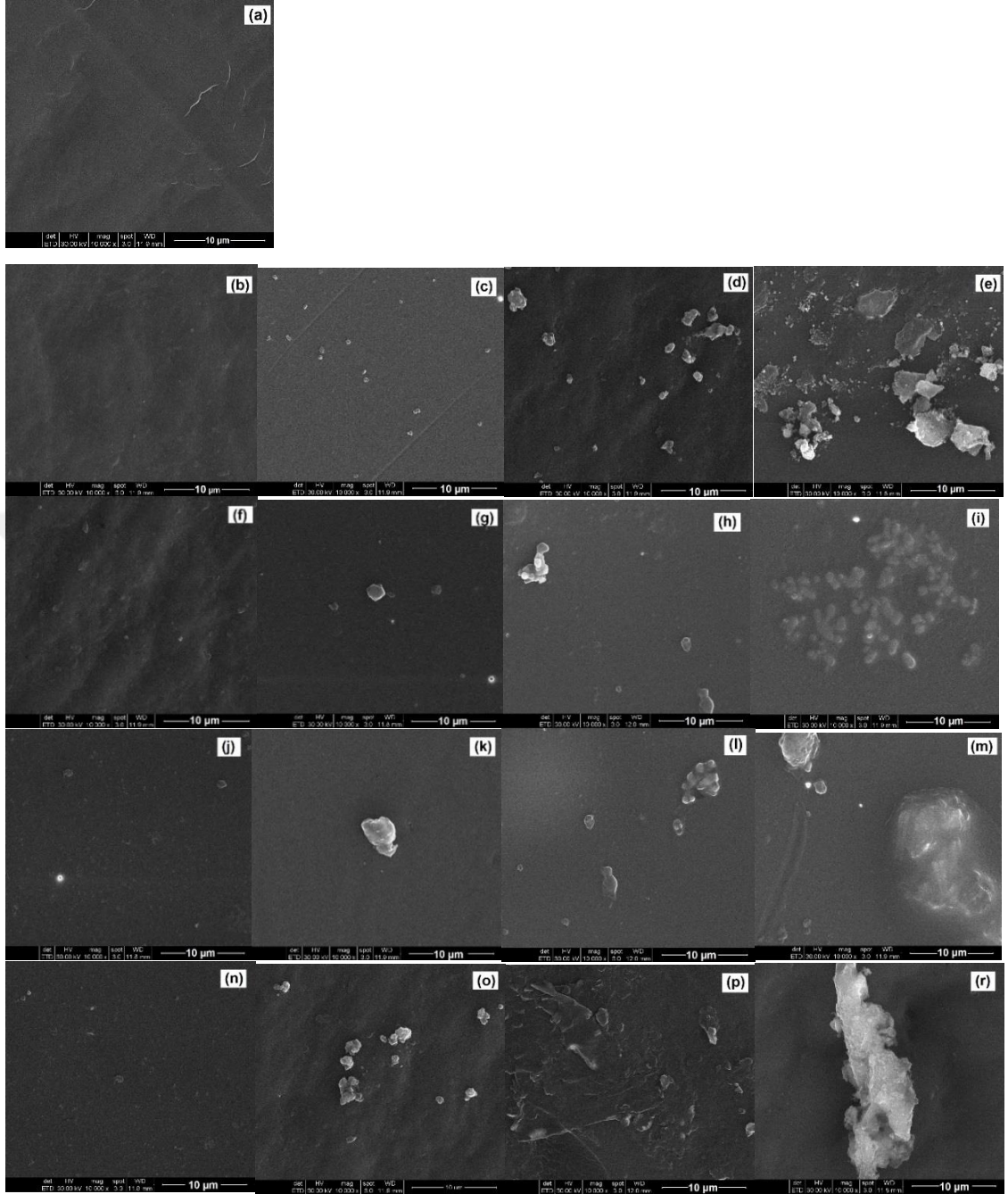
4.4.1 Morfoloji

PLA ve nanokompozitlerin yüzey incelemeleri Şekil 4.12’de verilen SEM analizi ile yapılmıştır. PLA filmi düzgün ve pürüzsüz bir yüzeye sahiptir (Şekil 4.12 a) Üzerinde görülen çatlak benzeri izlerin, filmin dökme yüzeyinden soyulurken oluştuğu düşünülmektedir.

SEM görüntülerinden nanokompozitlerin yüzeyi incelendiğinde, artan dolgu miktarı ile yüzeyde dolgu kümelenmelerinin de arttığı görülmektedir. % 0.5 oranında dolgu

kullanılarak hazırlanan nanokompozitlerin yüzeyinde kümelenmeler daha az ve daha küçüktür (Şekil 4.12 b, f, j, n) Ayrıca, oleik asit fonksiyonelleştirmesi bor oksit nanopartiküllerinin daha hidrofobik olmasını sağladığından, BONPs-OA nanopartiküllerinin PLA matrisi içinde nispeten daha iyi dağıldığı görülmektedir (Şekil 4.12 f, g, h, i).





Şekil 4.12 PLA filmi ve PLA nanokompozitlere ait SEM görüntüleri

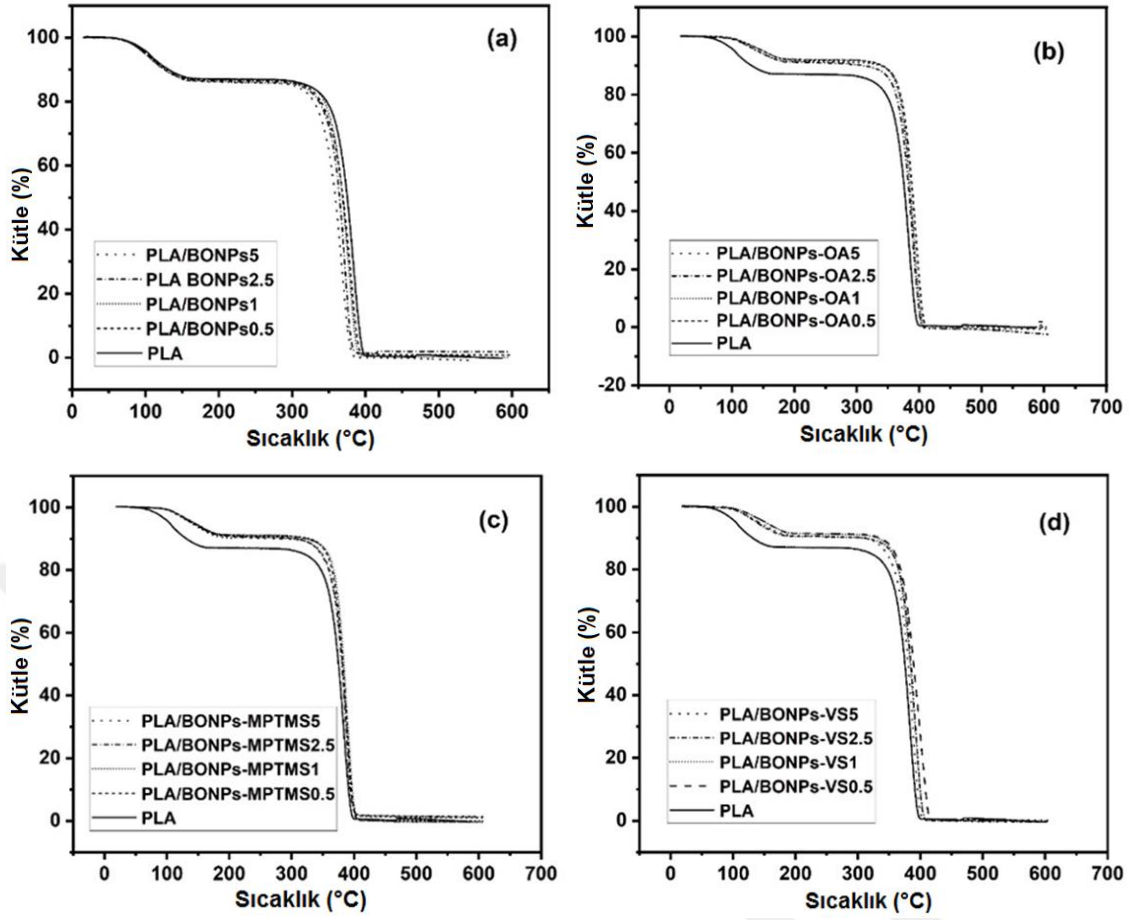
a. PLA b. PLA/BONPs0.5 c. PLA/BONPs1 d. PLA/BONPs2.5 e. PLA/BONPs5 f. PLA/BONPs-OA0.5 g. PLA/BONPs-OA1 h. PLA/BONPs-OA2.5 i. PLA/BONPs5 j. PLA/BONPs-MPTMS0.5 k. PLA/BONPs-MPTMS1 l. PLA/BONPs-MPTMS2.5 m. PLA/BONPs-MPTMS5 n. PLA/BONPs-VS0.5 o. PLA/BONPs-VS1 p. PLA/BONPs-VS2.5 r. PLA/BONPs-VS5

4.4.2 Termal bozunma

PLA'nın ve nanokompozitlerin termal bozunması TGA analizi ile incelenmiştir. Analize ilişkin termogramlar Şekil 4.13'te verilmiştir. Termogramlar incelendiğinde, PLA ve PLA/BONPs nanokompozitler için 70-150 °C arasında meydana gelen % 12 kütle kaybının nemden veya filmlerin yapısında kalan artık nemden kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 4.13 a). Fonksiyonelleştirilmiş BONPs ile hazırlanan nanokompozitlerde başlangıç kütle kaybının % 8'e düştüğü görülmektedir (Şekil 4.13 b, c, d). Kütle kaybındaki bu düşüş, fonksiyonelleştirilen BONPs ile hazırlanan nanokompozitin daha az nem çektiğini düşündürmektedir.

PLA'nın termal bozunması 298°C ve 400 °C arasında gerçekleşmiştir. BONPs ile hazırlanan nanokompozitin bozunma sıcaklığında hafif bir düşüş meydana gelmiştir. Bu düşüş PLA ile karşılaştırıldığında PLA/BONPs nanokompozitlerinin termal stabilitesinin azaldığını göstermektedir. Nanokompozit içerisindeki BONPs arttıkça, bozunma sıcaklığı hafif şekilde düşmüştür. PLA/BONPs5 nanokompoziti için bozunma sıcaklık aralığı 295 °C ile 382°C'dir (Şekil 4.13 a).

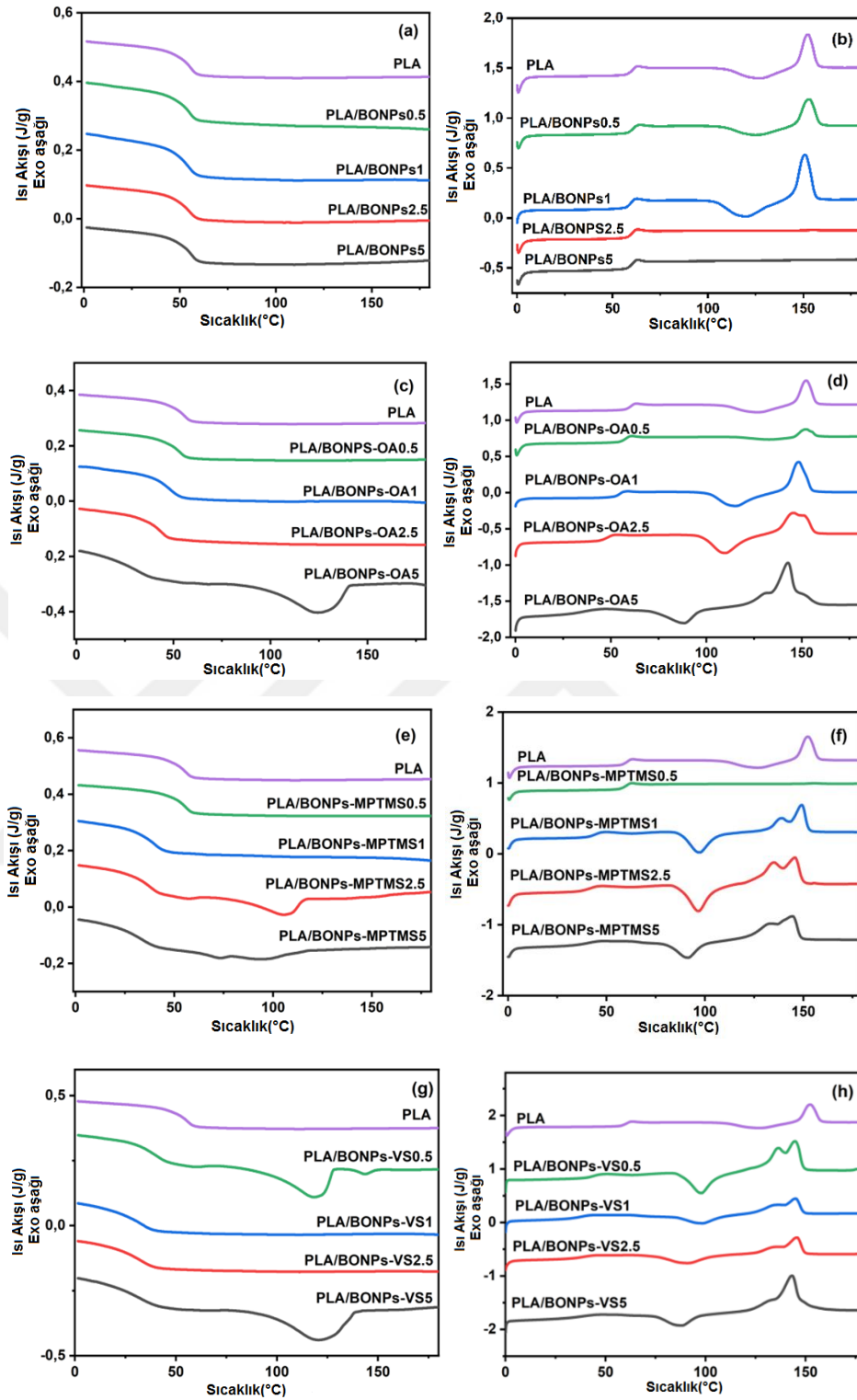
Fonksiyonelleştirilmiş BONPs ile hazırlanan nanokompozitlerin termogramları hafif şekilde sağa kaymıştır (Şekil 4.13 b, c, d). Bozunma sıcaklığındaki bu hafif artış, fonksiyonelleştirmenin termal stabiliteyi arttırdığını göstermektedir. Bozunma sıcaklığının en yüksek olduğu nanokompozit PLA/BONPs-VS0.5 olup, bozunma sıcaklık aralığı 315 °C ve 420°C olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.13 PLA ve PLA nanokompozitlere ait TGA sonuçları
a. PLA/BONPs b. PLA/BONPs-OA c. PLA/BONPs-MPTMS d. PLA/BONPs-VS

4.4.3 Kristalizasyon ve Termal Özellikler

PLA filmi ve PLA nanokompozitlerinin kristalizasyonu ve termal özellikleri DSC analizi ile incelenmiştir. Soğutma ve ikinci ısıtma işlemlerindeki DSC eğrileri şekil 4.14'te verilmiştir. Camısı geçiş sıcaklığı (T_g), kristalizasyon sıcaklığı (T_c), soğuk kristalizasyon sıcaklığı (T_{cc}), erime sıcaklığı (T_m) (çift tepeli piklerde birinci erime sıcaklığı T_{m1} ve ikinci erime sıcaklığı T_{m2}), kristalizasyon entalpisi (ΔH_c), erime entalpisi (ΔH_m) ve kristalizasyon derecesi (X_c) çizelge 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.14 PLA filmi ve PLA nanokompozitlerinin DSC eğrileri

a. PLA/BONPs nanokompozitlerin soğutma eğrisi b. PLA/BONPs nanokompozitlerin ikinci ısıtma eğrileri c. PLA/BONPs-OA nanokompozitlerin soğutma eğrileri d. PLA/BONPs-OA nanokompozitlerin ikinci ısıtma eğrileri e. PLA/BONPs-MPTMS nanokompozitlerin soğutma eğrileri f. PLA/BONPs-MPTMS nanokompozitlerin ikinci ısıtma eğrileri g. PLA/BONPs-VS nanokompozitlerin soğutma eğrileri h. PLA/BONPs-VS nanokompozitlerin ikinci ısıtma eğrileri

PLA'nın termal özellikleri, ürün özellikleri (L- ve D-laktid içeriği, erime akış indeksi, molar kütle, yayılım indeksi) işleme teknikleri, proses koşulları ve DSC analizinin ölçüm parametreleri gibi pek çok faktörle ilişkilidir (Ljungberg ve Wesslen 2002, Çelebi ve Güneş 2017). Literatür incelendiğinde, aynı ürün özelliklerindeki PLA kullanılarak, elektroğirme, ekstrüzyon ve çözelti dökme yöntemleri gibi farklı işleme yöntemleri kullanılarak elde edilen PLA filmlerin termal özelliklerinin büyük ölçüde farklılık gösterdiği görülmüştür (Rojas vd. 2021). Örneğin, elektroğirme ile elde edilen PLA film Tg'si 40°C (Rojas vd. 2020) civarında, ekstrüzyonla elde edilen filminki ise 61°C (Abarca vd. 2019) civarında gözlemlenmiştir. Çözelti dökme yöntemiyle elde edilen filmlerin Tg'si ise film içerisinde kalabilen artık çözücü ile ilişkili olarak 44.3°C (Javidi vd. 2016), 49.34°C (Gao vd. 2017) ve 59.66°C (Şengül ve Dilsiz 2014) gibi farklı değerlerde olabilmektedir (Abarca vd. 2019). Bu çalışmada ise PLA filminin Tg'si 59.54°C'dir. Kurutma işleminden sonra PLA filmleri içerisinde kalan artık çözücü miktarı plastikleştirme etkisi yapabilmekte ve kalan çözücü miktarına bağlı olarak farklı Tg değerleri ortaya çıkabilmektedir. PLA ve PLA nanokompozit filmi içerisinde artık olarak kalan çözücü miktarının yanında, çözücünün uçuculuğunun ve çözelti dökme koşullarının da termal özellikleri önemli ölçüde etkilediği bazı çalışmalarda gösterilmiştir (Gao vd. 2017, Alvarado vd. 2018).

Nanokompozitin termal özelliklerini etkileyen diğer bir faktör de kullanılan dolgu maddesidir. Farklı dolgu maddeleri ile hazırlanan PLA nanokompozitlerinin, nano dolgunun yapısına ve yüzey fonksiyonelleştirmesi yapıp yapılmadığına bağlı olarak farklı termal özellikler sergilediği bazı araştırmacılar tarafından gösterilmiştir. Baek vd (2018) PLA matrisine eklenen oleik asit ile fonksiyonelleştirilmiş titanyum dioksitin plastikleştirici etki nedeniyle PLA'nın kristallinitesini artırdığını gözlemlemişlerdir. Benzer olarak Basillissi vd. (2013) silan ile fonksiyonelleştirilmiş silika nanopartiküllerinin PLA matrisine eklenmesiyle, artan nanopartikül miktarı ile kristalinitenin arttığını bildirmişlerdir.

Bu doktora çalışmasında, çözelti dökme yöntemiyle hazırlanan saf PLA filminin Tg'si şekil 4.14 a'da verilen ikinci ısıtma işlemi eğrisine göre 59.54°C olarak belirlenmiştir. BONPs katkısı ile hazırlanan nanokompozitlerde Tg değeri 59°C - 60°C civarında

kalmış, PLA/BONPs0.5 için 60.45°C'ye hafifçe artmıştır. PLA matriksine fonksiyonelleştirilmiş BONPs eklenmesiyle Tg önemli ölçüde azalmıştır. En düşük Tg değeri PLA/BONPs-OA5 nanokompozitinde ortaya çıkmış, Tg değeri saf PLA'ya göre 59.54°C'den 34.85°C'ye düşmüştür. Tg yani camsı geçiş sıcaklığı değeri; moleküller arası etkileşime, sterik etkiler, zincir elastikiyeti, molekül ağırlığı, dallanma ve çapraz bağlanma yoğunluğu gibi pek çok faktöre bağlı olarak değişen kompleks bir olaydır (Jariyasakoolroj ve Chirachanchai 2014). Bu çalışmada ise camsı geçiş sıcaklığındaki bu düşüşün filmler içinde kalan çözücünden (Rojas vd. 2021) ve fonksiyonelleştirilmiş bor oksit yüzeyindeki oleik asit (Baek vd. 2018) ve silan bileşiklerinin (Jariyasakoolroj ve Chirachanchai 2014) plastikleştirici etkisinden kaynaklanıyor olabileceği düşünülmektedir.

Bu çalışmanın DSC termogramları daha detaylı incelendiğinde; şekil 4.14 a'ya göre, soğutma işleminde PLA'ya ait termogramda kristalizasyon pikine rastlanmamıştır (Luo vd. 2009). Soğutma işlemi sırasında PLA/BONPs nanokompozitlerine ait termogramlarda da ekzotermik kristalizasyon pikine rastlanmamıştır (Şekil 4.14 a). Fakat, şekil 4.14 c,e ve g'de görülen PLA/BONPs-OA5, PLA/BONPs-MPTMS2.5, PLA/BONPs-VS0.5 ve PLA/BONPs-VS5 nanokompozitlerine ait soğutma rejimi termogramlarında kristalizasyon pikleri ortaya çıktığı görülmektedir. Bu da fonksiyonelleştirilmiş BONPs'nin PLA'nın kristalizasyonunu teşvik ettiğini ve arttırdığını göstermektedir (Luo vd.2009, Bindhu vd.2018).

İkinci ısıtma işlemine ait termogramlar incelendiğinde (şekil 4.14 b,d,f,h); numunelerin 10°C/dk'da ısıtıldığı koşulda, PLA ve nanokompozitlere ait termogramlarda ekzotermik pik yani kristalizasyon piki ortaya çıktığı görülmektedir. Söz konusu pikler PLA'nın soğuk kristalizasyon pikleri olarak tanımlanmaktadır (Luo vd. 2009). Soğuk kristalizasyon tanımı genellikle yarı kristalin plastiklerde camsı geçiş sıcaklığı üzerinde artmış moleküler hareketlilikle birlikte kristalin yapı ve amorf bölge arasındaki geçiş bölgesinde yeni kristal yapıların oluşması olarak tanımlanabilir (Tsujimoto vd.2019). Bu yeni kristaller daha önceden varolanlardan daha düşük erime sıcaklıkları ile ayrılabilirler. Bu çalışmada PLA için Tcc yani soğuk kristalizasyon sıcaklığı 126.80°C olarak belirlenmiştir. Soğuk kristalizasyon pikine sahip nanokompozitler için Tcc

değerinde artan dolgu maddesi miktarı ile azalma görülmektedir. Tcc değerindeki bu düşüş, soğuk kristalizasyon performansındaki artışı göstermektedir (Bindhu vd.2018). Tcc'nin en çok düştüğü nanokompozitler PLA/BONPs-OA5 ve PLA/BONPs-VS5 olup, sırasıyla Tcc değerleri 88.62°C ve 88.30°C'dir.

İkinci ısıtma işlemi sırasında ayrıca, özellikle silan fonksiyonelleştirmesi yapılmış BONPs ile hazırlanan nanokompozitlerin termogramlarında çift erime sıcaklığı (T_{m1} ve T_{m2}) ve çift tepeli erime piki de gözlenmiştir. Bu durum eriyik-yeniden kristalizasyon mekanizması ile ilişkilendirilmiştir. Bu mekanizmada, DSC analizindeki ısıtma işlemi sırasında kusurlu kristaller eriyip daha kararlı ve mükemmel kristallere yeniden organize olmakta ve daha yüksek sıcaklıkta yeniden erimekte-dirler (Liu vd. 2006, Huang vd. 2009, Bindhu vd. 2018). Şekil 4.14 f ve h incelendiğinde silan fonksiyonelleştirmesi yapılan BONPs ile hazırlanmış olan PLA/BONPs-MPTMS ve PLA/BONPs-VS nanokompozitlerinde çift tepeli erime pikleri görülmektedir. Erime sıcaklıkları incelendiğinde, saf PLA için T_{m1} değeri saptanmamış olup, T_{m2} değeri 152.33°C olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.2'den nanokompozitlerin T_{m2} değerleri incelendiğinde, fonksiyonelleştirilmiş BONPs ile hazırlanan nanokompozitlerin T_{m2} değerlerinde düşme görülmektedir. Bu düşüş fonksiyonelleştirme ajanlarının ve film içerisinde kalan artık çözücünün plastikleştirici etkisi ile ilişkilendirilebilir. En düşük erime sıcaklığı PLA/BONPS-OA5 nanokompoziti için 142.77 °C olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.2 PLA ve PLA nanokompozitlerin termal özellikleri

Numuneler	T _g (°C)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	T _{cc} (°C)	T _c (°C)	ΔH _m (J/g)	ΔH _{cc} (J/g)	ΔH _c (J/g)	X _c (%)
Saf PLA	59.54	-	152.33	126.80	-	26.31	13.59	-	13.68
PLA/BONPs 0.5	60.45	-	152.92	124.82	-	24.52	10.44	-	15.21
PLA/BONPs 1	59.49	-	150.60	119.44	-	31.45	16.48	-	16.25
PLA/BONPs 2.5	59.38	-	155.00	-	-	-	-	-	-
PLA/BONPs 5	59.31	-	155.20	-	-	-	-	-	-
PLA/BONPs- OA0.5	56.81	-	152.10	131.89	-	17.63	2.51	-	15.12
PLA/BONPs- OA1	54.43	-	148.44	114.96	-	33.58	19.56	-	15.22
PLA/BONPs- OA2.5	47.81	-	145.57	109.82	-	36.52	22.38	-	15.59
PLA/BONPs- OA5	34.85	-	142.77	88.62	124.68	43.52	17.32	15.55	29.05
PLA/ BONPs- MPTMS0.5	58.88	-	155.49	-	-	-	-	-	-
PLA/ BONPs- MPTMS1	44.07	138.52	149.19	97.21	-	37.12	20.96	-	17.55
PLA/ BONPs- MPTMS2.5	41.35	136.24	145.67	96.71	105.62	41.36	25.76	5.79	17.20
PLA/ BONPs- MPTMS5	39.25	-	144.50	91.55	-	40.63	20.87	-	22.36
PLA/BONPs- VS0.5	43.21	135.48	144.75	98.13	118.23	49.87	30.45	14.31	20.98
PLA/BONPs- VS1	36.66	133.2	144.94	98.38	-	37.68	19.18	-	20.09
PLA/BONPs- VS2.5	39.50	132.84	145.72	90.73	-	39.25	16.51	-	25.07
PLA/BONPs- VS5	38.51	132.26	143.18	88.30	138.60	45.63	16.87	18.02	32.55

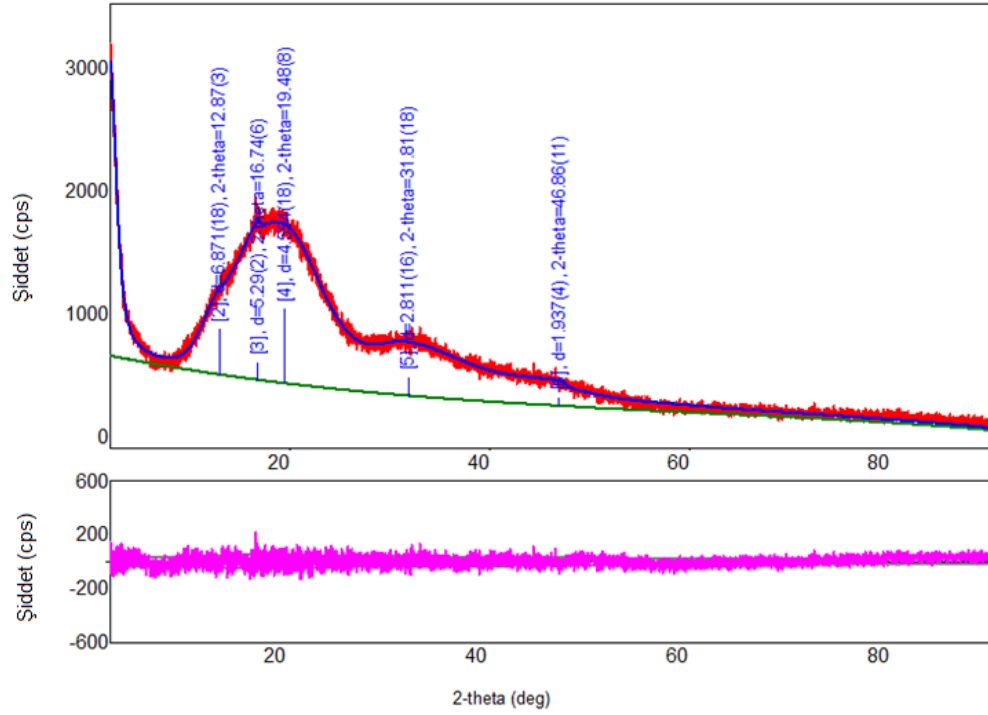
DSC analizlerinden elde edilen ve çizelge 4.2’de verilmiş olan erime ve kristalizasyon entalpilerinden faydalanılarak denklem 3.4 ile % kristalinite (X_c) değerleri hesaplanmıştır. Buna göre, saf PLA için kristalinite % 13.68 olarak bulunmuştur. PLA/BONPs0.5 ve PLA/BONPs1 nanokompozitleri için kristalinite hafifçe artmış ve sırasıyla % 15.21 ve % 16.25 olarak hesaplanmıştır. Kristalinite derecesi nanokompozit yapısında fonksiyonelleştirilmiş BONPs kullanılmasıyla artış göstermiştir. Maksimum kristalinite değeri PLA/BONPs-VS5 için % 32.55 olarak bulunmuştur.

PLA’nın plastikleştirilmesinin artan moleküler hareketlilik nedeniyle kristalizasyon prosesini geliştirdiği bazı araştırmacılar tarafından gözlemlenmiştir (Ljungberg ve Wesslen 2005, Herrera vd. 2015). Bu sebeple, bu çalışmada hazırlanan nanokompozit filmler içerisinde kalan artık çözücü, oluşturduğu plastikleştirici etki sayesinde molekül hareketleri için serbest hacmi artırmış, zincir dolaşmalarını azaltmış ve kristalin yapıya geçişi kolaylaştırmış olabilir (Rojas vd. 2021).

Ek olarak, oleik asit ve silan bileşikleriyle yüzey fonksiyonelleştirilmesi yapılmış BONPs ve PLA arasındaki arayüzey etkileşimi, PLA’nın fonksiyonel grupları (karboksil ve hidroksil) ile BONPs yüzeyindeki modifiye edicilerin fonksiyonel grupları arasındaki potansiyel bağlanma ile gelişmiş olabilir ve kristallenme için daha fazla nükleasyon alanı ortaya çıkmış olabilir. Bunun sonucu olarak da PLA’nın kristalizasyonu, nanokompozit yapıda artan fonksiyonelleştirilmiş BONPs miktarı ile artmış olabilir (Insung vd. 2019).

4.4.4 Kristal Yapı

PLA’nın ve nanokompozitlerin kristal yapısı XRD analizleri ile incelenmiştir. Şekil 4.15’te PLA’ya ait XRD spektrumu görülmektedir. Spektrumda $2\theta = 16.74^\circ$ ’teki pik PLA’nın düzenli α kristal formuna $2\theta = 19.48^\circ$ ’deki piki ise düzensiz α' kristal formuna ait kırınım pikidir (Şengül vd. 2013). $2\theta = 12.87^\circ$, 31.81° ve 46.86° ’daki pikler PLA’nın amorf yapısına ait piklerdir.



Peak list

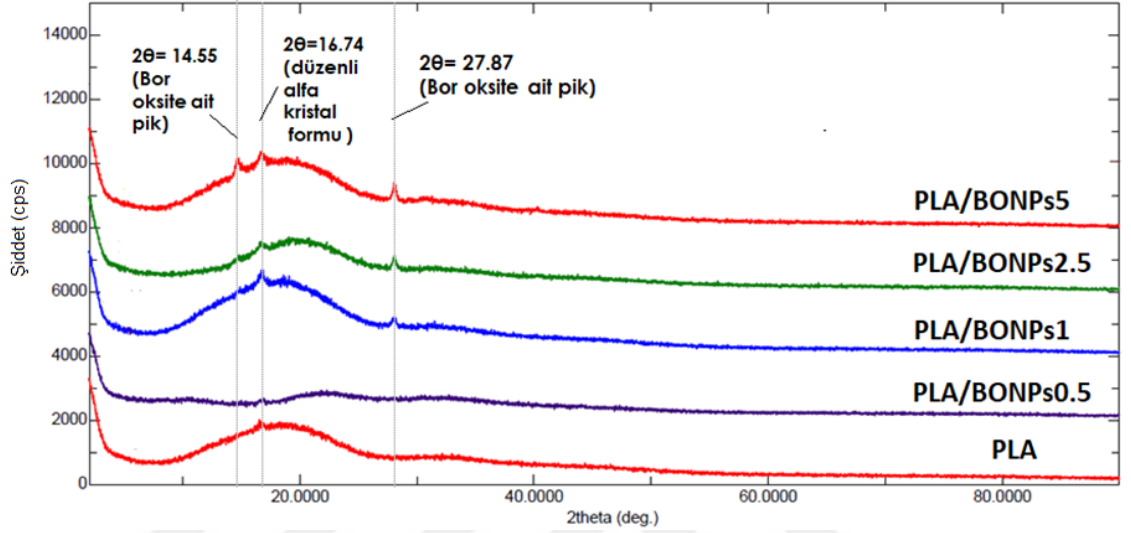
2-theta(deg)	d (Å)	Height(cps)	Int. I(cps deg)	FWHM(deg)	Size	Phase name
1.97(5)	44.9(10)	1596(52)	10973(144)	4(393648)	22(2350973)	Unknown,
12.87(3)	6.871(18)	368(25)	9062(105)	13(26)	7(14)	Unknown,
16.74(6)	5.29(2)	146(16)	569(63)	3.1(9)	27(8)	Unknown,
19.48(8)	4.554(18)	607(32)	5018(109)	7.72(14)	10.90(19)	Unknown,
31.81(18)	2.811(16)	151(16)	1572(337)	9.6(2)	9.0(2)	Unknown,
46.86(11)	1.937(4)	71(11)	743(28)	8(8)	11(11)	Unknown,

Şekil 4.15 PLA'ya ait XRD spektrumu

Şekil 4.16'da PLA ve nanokompozitlere ait XRD spektrumları görülmektedir. PLA/BONPs0.5 nanokompozitin kırınım deseni bor oksite ait pik içermemektedir. Buna göre kütlece % 0.5 BONPs'nin PLA matrisinde iyi bir dağılım gösterdiği sonucuna varılabilmektedir. Ayrıca aynı kırınım deseninde PLA'nın düzensiz α' kristal formuna ait $2\theta = 19.48^\circ$ 'deki geniş pikin şiddetinin azaldığı ve düzenli $2\theta = 16.74^\circ$ deki α kristal formuna ait pikin ortaya çıktığı görülmekte, % 0.5 oranında BONPs'nin düzenli yapıdaki kristal oluşumunu teşvik ettiği sonucuna varılabilmektedir (Şengül vd. 2013, Rosely vd. 2018).

Nanokompozit yapıda kütlece %1 oranında BONPs miktarı bulunduğu durumda, $2\theta = 16.74^\circ$ deki düzenli kristal formunun yanında $2\theta = 19.48^\circ$ 'deki geniş pikin şiddetinin

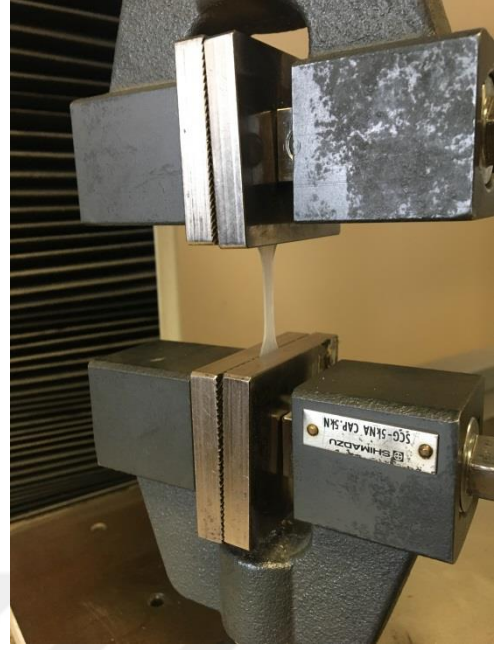
yeniden arttığı görülmekte ve düzensiz kristal yapının tekrar oluşmaya başladığı söylenebilmektedir. Artan BONPs miktarı ile nanokompozit yapı içerisinde bor oksite ait pikler belirginleşmekte, bu durum artan oranlarda BONPs'nin PLA matrisi içerisinde iyi bir şekilde dağılmadığını, yığılmalar olduğunu göstermektedir.



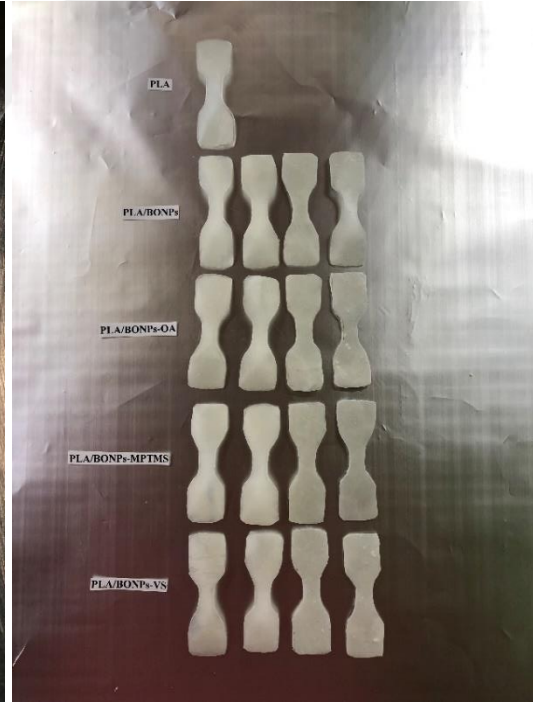
Şekil 4.16 PLA ve nanokompozitlere ait XRD spektrumları

4.4.5 Mekanik özellikler

Çözelti dökme yöntemiyle hazırlanan PLA'ya ve nanokompozitlere çekme dayanımı testi uygulanmıştır. Çekme dayanımı deneyi malzemenin statik bir kuvvete karşı dayanımını belirlemek üzere yapılır (Gürü ve Yalçın 2012). Çekme testleri AG-I 5 kN Shimadzu Autograph mekanik test makinesinde ASTM D 638 standartına ve test hızı 2mm/dk olacak şekilde yapılmıştır. Şekil 4.17'de çekme dayanımı test cihazı görülmektedir. Şekil 4.18'de test için hazırlanan numuneler görülmektedir.



Şekil 4.17 Çekme dayanımı test cihazı



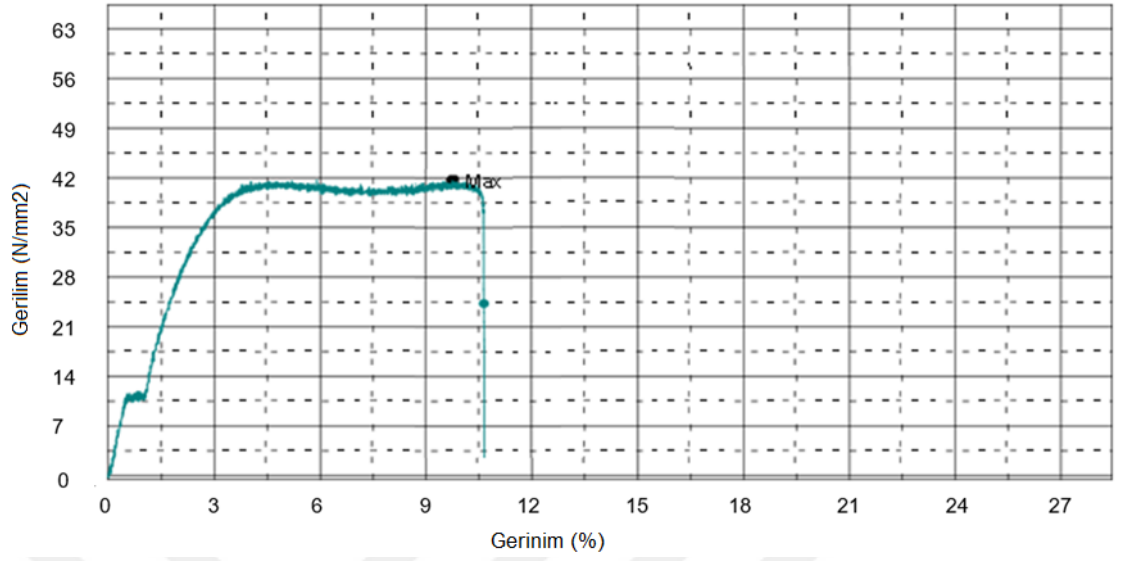
Şekil 4.18 Çekme testi numuneleri

Çekme deneyleri sonucunda elde edilen gerilim-gerinim grafikleri kullanılarak, PLA ve nanokopozitler için maksimum çekme gerilimi (dayanımı), akma noktası, akma

gerilmesi, kopmada uzama yüzdesi, (Young) elastisite modülü ve tokluk değerleri bulunmuştur. Çekme gerilimi; malzemenin kopmaksızın dayanabileceği en yüksek çekme gerilmesi değeridir. Akma noktası; numune üzerindeki yük esneklik sınırını aşınca öyle bir gerilmeye gelinebilir ki, burada yük artmaksızın malzeme uzamaya devam eder ve hatta yükte biraz azalma olabilir. Erişilen bu gerilmeye akma noktası denir. Bazen iki akma noktası gözlenebilir. Gerilmenin ani olarak ilk düşme gösterdiği noktaya üst akma noktası, gerilmenin tekrar yükselmeye başladığı nokta da alt akma noktası olarak kabul edilir. Akma gerilmesi; esnek olmayan deformasyonun başladığı gerilme değeridir. Kopmada uzama; kopma noktasında malzemenin uzama miktarıdır ve daima ilk uzunluğun yüzdesi olarak verilir. Elastisite modülü; Hook Yasası'nın doğruluk veya yaklaşıklıkla geçerli olduğu esnek bölgede, uygulanan gerilmenin malzemede meydana getirdiği uzamaya oranıdır. Aynı zamanda gerilim gerinim eğrisinin başlangıçtaki doğrusal bölgesinin eğimidir. Tokluk ise bir malzemenin kopmadan enerji emme yeteneğidir. Bu da gerinim gerinim eğrisinin altındaki alana eşittir (Gürü ve Yalçın 2012).

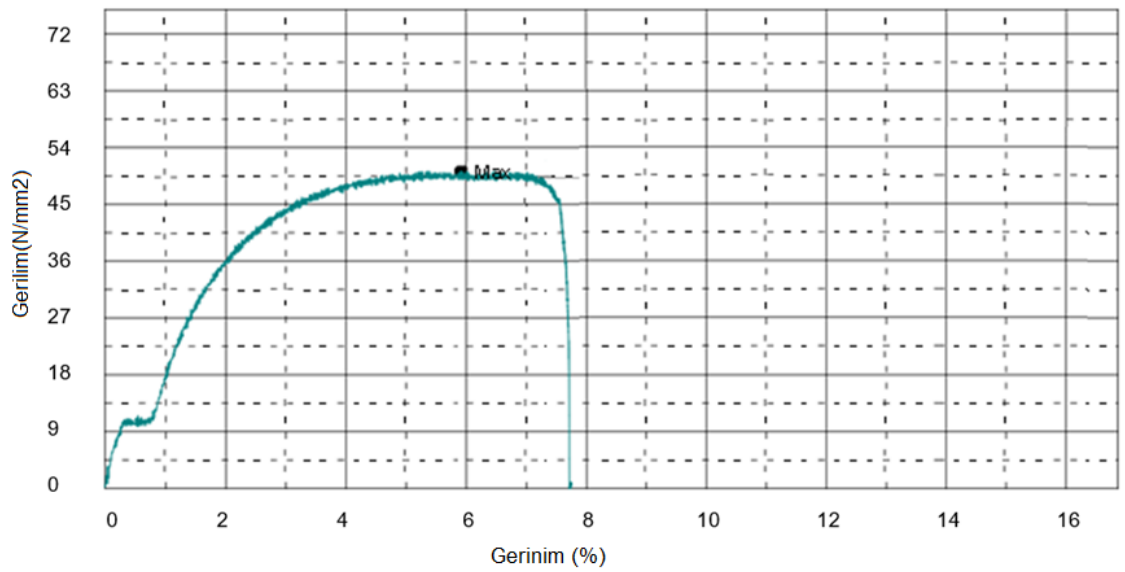
Literatürde farklı yöntemlerle elde edilen PLA filmlerin mekanik özellikleri elde edildikleri yonteme göre farklılık göstermektedir. Genel olarak çekme gerilimi 40-65 Mpa, kopmada uzama yüzdesi % 1-6 ve elastisite modülü 2800-3400 MPa arasında değişkenlik göstermektedir. İstisna olarak çözücü dökme yöntemiyle hazırlanan PLA filmlerinin elastisite modülü 1700 MPa gibi daha düşük değerlerde ortaya çıkmaktadır (Rojas vd. 2021).

Bu doktora çalışmasında PLA'ya ait gerilim-gerinim grafikleri incelendiğinde genel olarak plastiklere ait gerilim gerinim grafiklerine benzer bir eğri ortaya çıktığı görülmektedir. PLA'ya ait gerilim-gerinim grafiği şekil 4.19'da verilmiştir. Testler ölçüm doğruluğunun sağlanması açısından 5 numune ile tekrarlanmıştır. Saf PLA için akma noktası, üst akma ve alt akma noktası olarak ortaya çıkmış olup sırasıyla 8.5 MPa ve 7.0 MPa olarak belirlenmiştir. Akma gerilmesi 40.75 ± 0.60 MPa, çekme gerilimi 41.25 ± 0.80 MPa, kopmada uzama yüzdesi % 10.6 ± 0.60 ve elastisite modülü 1833 ± 61 MPa olarak belirlenmiştir. Tokluk değeri ise grafiğin altındaki alan hesaplanarak 4.0 ± 0.20 MJ/m³ olarak bulunmuştur.

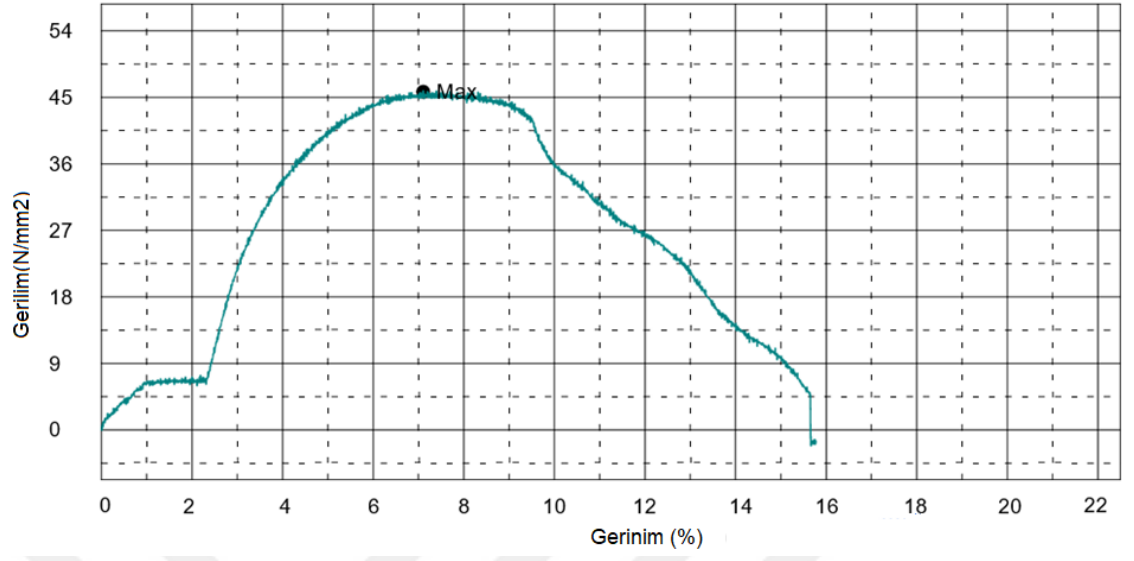


Şekil 4.19 PLA gerilim-gerinim grafiği

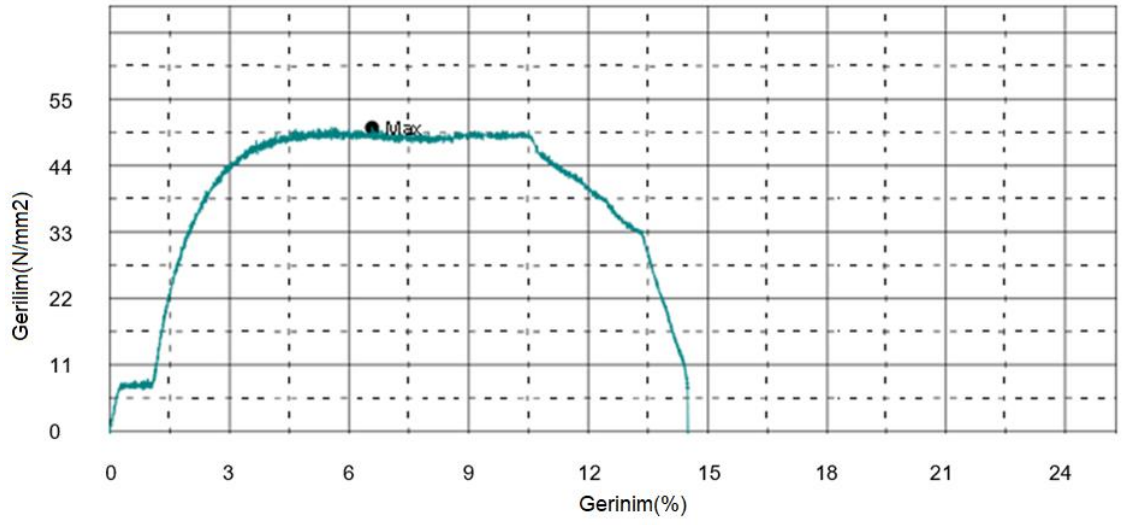
Nanokompozitlerin gerilim gerinim grafikleri incelendiğinde PLA'ninkine benzer eğriler fakat farklı değerler elde edilmiştir. BONPs nanopartikülleri ve fonksiyonelleştirme ile elde edilen BONPs-OA, BONPs-MPTMS ve BONPs-VS nanopartikülleri ile hazırlanmış nanokompozitlerden en yüksek çekme gerilimine sahip olanlara ait gerilim-gerinim grafikleri sırasıyla şekil 4.20, şekil 4.21, şekil 4.22 ve şekil 4.23'de verilmiştir.



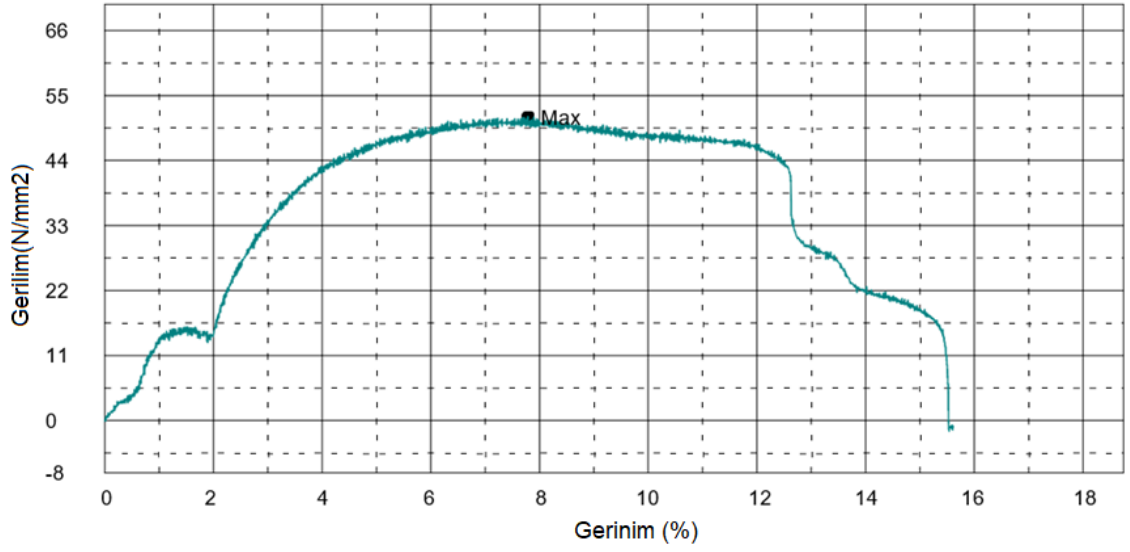
Şekil 4.20 PLA/BONPs2.5 nanokompozitine ait gerilim-gerinim grafiği



Şekil 4.21 PLA/BONPs-OA2.5 nanokompozitine ait gerilim-gerinim grafiği



Şekil 4.22 PLA/BONPs-MPTMS2.5 nanokompozitine ait gerilim-gerinim grafiği



Şekil 4.23 PLA/BONPs-VS2.5 nanokompozitine ait gerilim-gerinim grafiği

Çizelge 4.3'te PLA ve hazırlanan tüm nanokompozitlere ait çekme dayanımı testi verileri yer almaktadır. Saf PLA'ya göre, nanokompozitlerin çekme geriliminin PLA/BONPs-OA0.5 nanokompozitininin dışında daha yüksek değerlerde çıktığı görülmektedir. Maksimum çekme gerilimi PLA/BONPsVS2.5 nanokompoziti ile 51.12 ± 0.54 Mpa olarak belirlenmiştir, bu da saf PLA'nın çekme gerilimine göre (41.25 ± 0.80 MPa) % 23.93 artış olduğunu göstermektedir. Çekme gerilimindeki bu artış, PLA ile BONPs nanopartikülleri arasında etkili bir yüzey etkileşimi olduğunu göstermektedir. Çekme gerilimi artan nanopartikül dolgu oranı ile artış göstermiş, dolgu oranı kütlece % 2.5 üzerine çıktığında ise azalmıştır. Bunun sebebinin, nanopartikül oranının artmasıyla polimer matrisi içinde kümelenmelerin artması ve mekanik özellikleri zayıflatması olduğu düşünülmektedir. Benzer şekilde, Bindhu vd. (2018) yaptıkları çalışmada PLA ile bor nitrür (BN) kompoziti hazırlamışlar ve kütlece % 3' ün üzerinde BN katkısının aglomerasyona bağlı olarak çekme geriliminde azalmaya sebep olduğunu belirlemişlerdir.

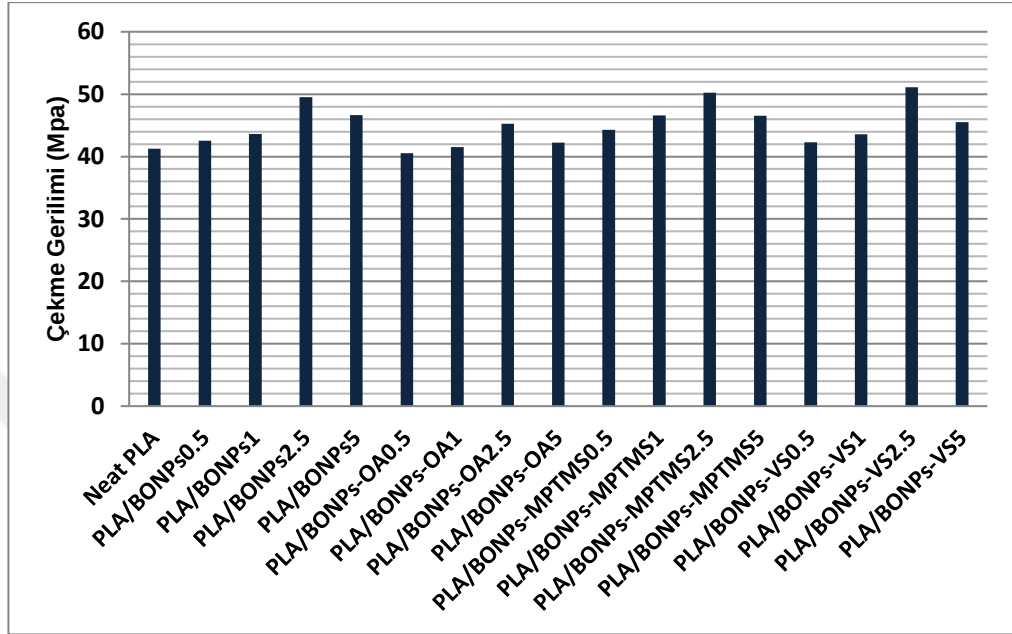
Kopmada uzama değerleri ve elastisite modülü değerleri incelendiğinde BONPs ile hazırlanan nanokompozitlerde saf PLA'ninkine göre kopmada uzama yüzdesinde azalma, elastisite modülünde de artış gözlenmiştir. Bu da BONPs katkısı ile nanokompozitin sünekliğinde azalma, sertliğinde ise artış olduğunu göstermektedir. BONPs-OA ve BONPs-MPTMS ile hazırlanan nanokompozitlerde artan dolgu oranı ile

kopmada uzama yüzdesinde artış gözlenmiştir, elastisite modülünde ise azalma gözlenmiştir. Bu durumun, yüzey fonksiyonelleştirmesinin, nankompozit yapı için plastikleştirici etki yapmasından kaynaklanıyor olabileceği düşünülmektedir. Özellikle BONPs-OA katkısı ile nanokompozitin sünekliği artmış, elastisite modülü ise azalmıştır. Gerilim-gerinim grafikleri altındaki alandan malzemelerin tokluk değerleri hesaplanmıştır. Saf PLA'nın tokluk değeri $4.03 \pm 0.20 \text{ MJ/m}^3$ olarak hesaplanmıştır. PLA/BONPs nanokompozitlerinde tokluk değeri fazla bir değişiklik göstermemiştir. PLA/BONPs5 nanokompozitinde $3.6 \pm 0.30 \text{ MJ/m}^3$ 'e düşmüştür. Fonksiyonelleştirilmiş BONPs katkısı tokluk değerini saf PLA'nınkine göre yaklaşık 0.5 birim kadar arttırmıştır.

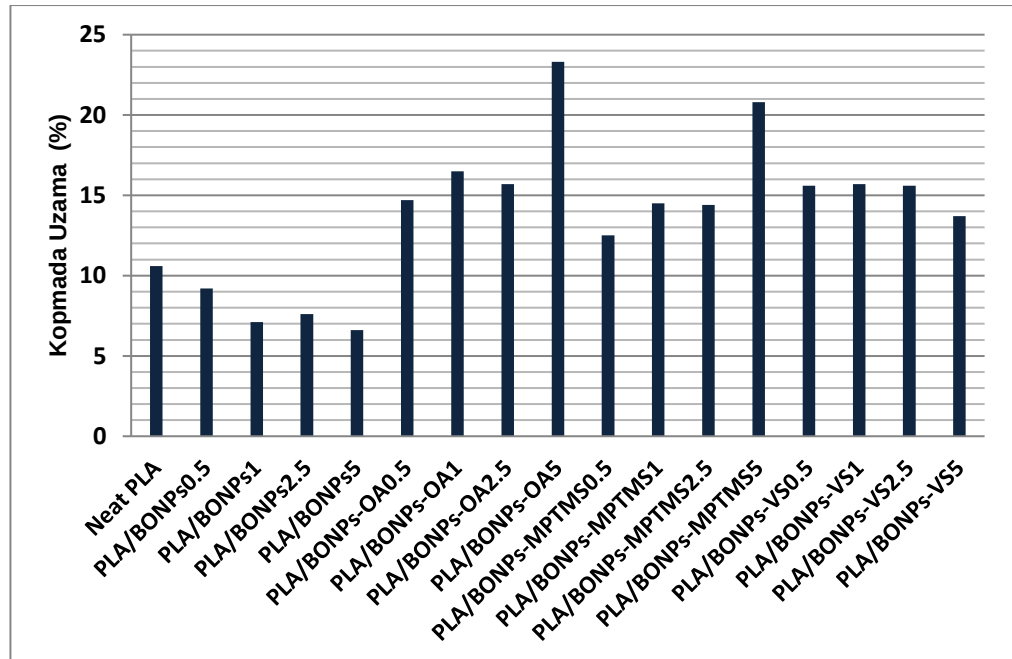
Çizelge 4.3 Çekme dayanımı testi verileri

Numune	Çekme Gerilimi (MPa)	Kopmada Uzama (%)	Elastisite Modülü (MPa)	Tokluk (MJ/m^3)
Saf PLA	41.25 ± 0.80	10.6 ± 0.60	1833 ± 61	4.0 ± 0.20
PLA/BONPs0.5	42.55 ± 1.20	9.2 ± 0.50	2031 ± 43	4.0 ± 0.30
PLA/BONPs1	43.62 ± 1.80	7.1 ± 0.80	2307 ± 52	4.2 ± 0.23
PLA/BONPs2.5	49.52 ± 1.17	7.6 ± 0.22	2444 ± 40	3.9 ± 0.10
PLA/BONPs5	46.67 ± 2.54	6.6 ± 0.35	2388 ± 50	3.6 ± 0.30
PLA/BONPs-OA0.5	40.54 ± 1.18	14.7 ± 0.25	1583 ± 39	4.5 ± 0.12
PLA/BONPs-OA1	41.52 ± 1.60	16.5 ± 0.50	1785 ± 53	4.6 ± 0.10
PLA/BONPs-OA2.5	45.27 ± 1.90	15.7 ± 0.20	1114 ± 64	4.6 ± 0.20
PLA/BONPs-OA5	42.22 ± 1.62	23.3 ± 0.42	1220 ± 65	4.3 ± 0.42
PLA/BONPs-MPTMS0.5	44.28 ± 0.96	12.5 ± 0.36	1750 ± 53	4.5 ± 0.45
PLA/BONPs-MPTMS1	46.57 ± 1.32	14.5 ± 0.42	2005 ± 74	4.6 ± 0.14
PLA/BONPs-MPTMS2.5	50.25 ± 2.93	14.4 ± 0.24	2153 ± 62	4.7 ± 0.10
PLA/BONPs-MPTMS5	46.53 ± 1.46	20.8 ± 0.20	1800 ± 45	4.7 ± 0.20
PLA/BONPs-VS0.5	42.28 ± 1.25	15.6 ± 0.42	1904 ± 55	4.4 ± 0.32
PLA/BONPs-VS1	43.58 ± 1.31	15.7 ± 0.50	2058 ± 56	4.4 ± 0.20
PLA/BONPs-VS2.5	51.12 ± 2.54	15.6 ± 0.42	2353 ± 36	4.6 ± 0.12
PLA/BONPs-VS5	45.53 ± 2.65	13.7 ± 0.35	2100 ± 62	4.5 ± 0.13

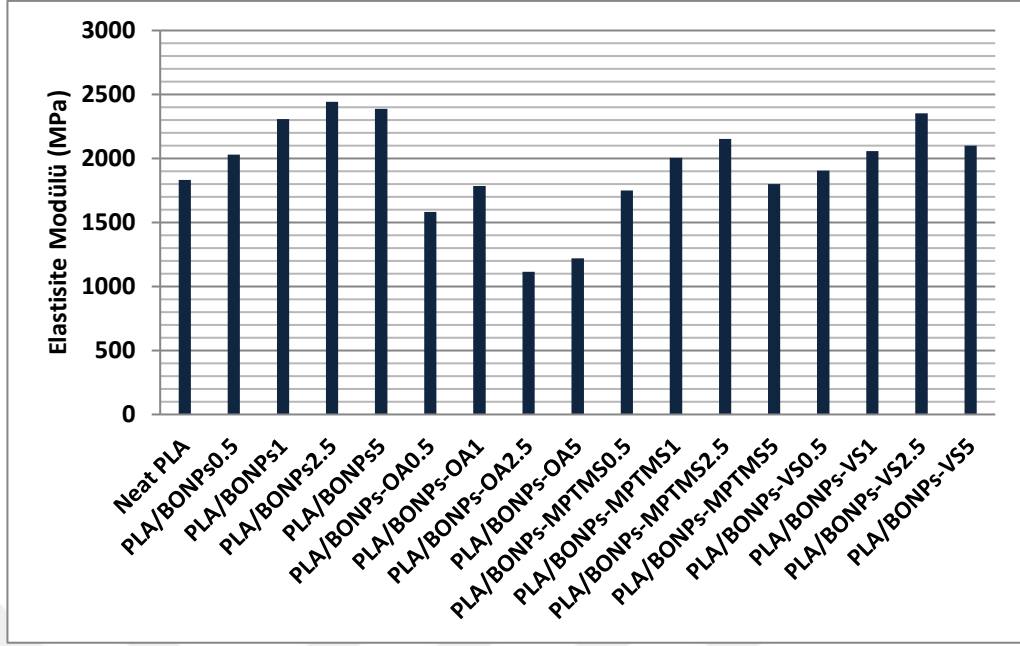
PLA ve nanokompozitlerin çekme gerilimi, kopmada uzama, elastisite modülü ve tokluk değerlerine ilişkin sütun grafikleri sırasıyla şekil 4.24, 4.25 ,4.26 ve 4.27’de verilmiştir.



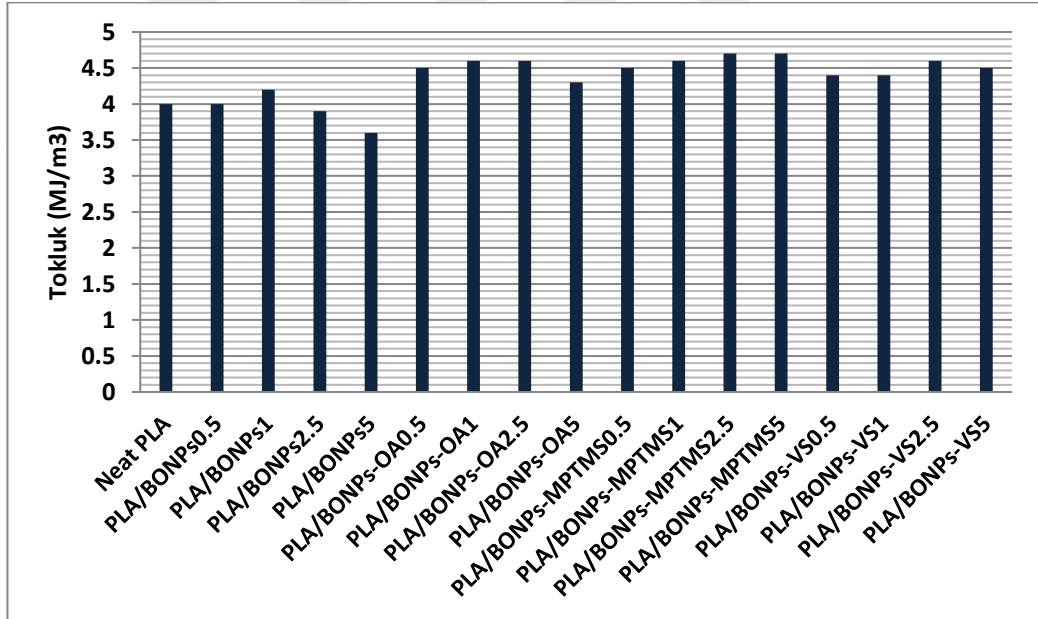
Şekil 4.24 PLA’ya ve nanokompozitlere ait çekme gerilimi değerleri sütun grafiği



Şekil 4.25 PLA’ya ve nanokompozitlere ait kopmada uzama değerleri sütun grafiği



Şekil 4.26 PLA'ya ve nanokompozitlere ait elastisite modülü değerleri sütun grafiği



Şekil 4.27 PLA'ya ve nanokompozitlere ait tokluk değerleri sütun grafiği

4.4.6 Aleve dayanım özellikleri

Bor bileşikleri ile hazırlanan kompozit/nanokompozitlerde yapıdaki bor aleve maruz kaldığında camsı filmler oluşturmaktadır. Bu filmin oluşturduğu bariyer sayesinde uçucu ve yanıcı maddeler aleve maruz kalan yüzeye ilerleyemez ve bu şekilde aleve dayanım artar. Diğer bazı alev geciktirici kimyasallarla karşılaştırıldığında, bor bileşikleri toksik değildir ve çevre dostudur (Levan ve Tran 1990).

Bu çalışmada PLA'nın ve nanokompozitlerin aleve dayanım özellikleri LOI (Limit Oksijen İndeksi) analizi ile belirlenmiştir. LOI analiz cihazı şekil 4.28'de, analiz için hazırlanan numuneler şekil 4.29'da görülmektedir.



Şekil 4.28 LOI (Limit Oksijen İndeksi) cihazı



Şekil 4.29 LOI analizi için hazırlanan numuneler

Saf PLA için LOI değeri 21.2 olarak ölçülmüştür. Literatürde saf PLA'nın LOI analizi sonuçları, 19 (Akar ve Hacaloğlu 2021) ve 20.4 (Arslan ve Dilsiz 2020) gibi değerlerde farklılık göstermektedir. Çizelge 4.4'te PLA ve nanokompozitler için ölçülen LOI analizi sonuçları verilmiştir. Çizelgeden, nanokompozit yapıdaki BONPs ve fonksiyonelleştirilmiş BONPs miktarlarının artmasıyla LOI değerlerinin hafifçe arttığı görülmektedir. Benzer şekilde Akar ve Hacaloğlu bor bileşiklerinden çinko borat (kütlece % 1) ile hazırladıkları PLA kompozitinin LOI değerinin saf PLA'ya göre 19'dan 19.6'ya çıktığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca çizelge 4.4'ten görüldüğü üzere maksimum LOI değeri PLA/BONPsVS5 nanokompoziti için 26.8 olarak ölçülmüştür. LOI değerindeki artışa fonksiyonelleştirmenin bir katkısı olmadığı artışın daha ziyade artan BONPs miktarından kaynaklandığı anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.4 PLA ve nanokompozitler için LOI analizi sonuçları

Numune	LOI, %
Saf PLA	21.2
PLA/BONPs0.5	21.4
PLA/BONPs1	22.0
PLA/BONPs2.5	24.2
PLA/BONPs5	26.6
PLA/BONPs-OA0.5	20.3
PLA/BONPs-OA1	21.2
PLA/BONPs-OA2.5	21.3
PLA/BONPs-OA5	22.3
PLA/BONPs-MPTMS0.5	21.2
PLA/BONPs-MPTMS1	21.2
PLA/BONPs-MPTMS2.5	23.4
PLA/BONPs-MPTMS5	24.6
PLA/BONPs-VS0.5	21.4
PLA/BONPs-VS1	22.3
PLA/BONPs-VS2.5	24.4
PLA/BONPs-VS5	26.8

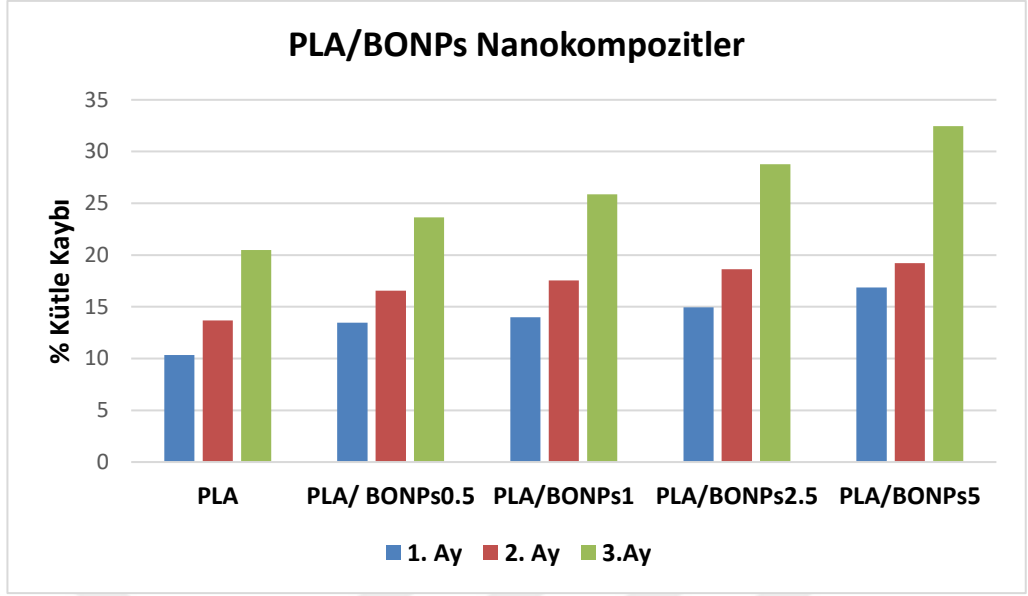
4.4.7 Hidrolitik bozunma

PLA ve nanokompozitlerin hidrolitik bozunması, numunelerin pH 7.4 PBS çözeltisinde 37°C’de 3 aylık süre boyunca bekletilmesi ve aralıklarla tartımlarının yapılarak oluşan kütle kaybının hesaplanması ile incelenmiştir. Şekil 4.30’da PLA ve PLA/BONPs nanokompozitlerin hidrolitik bozunma nedeniyle kütle kayıpları sütun grafiği verilmiştir. Grafik incelendiğinde PLA’nın kütle kaybının zamanla birlikte arttığı, 3 ay sonunda toplam kütle kaybının % 20.48 olduğu görülmektedir. Çelikkol vd. (2018) laktik asitin erime polikondenzasyonu yöntemiyle sentezledikleri PLA için 2 ay sonundaki kütle kaybını % 28 olarak belirlemişlerdir. PLA’nın üretim yöntemine ve işleme tekniklerine göre hidrolitik bozunması farklılık gösterebilmektedir. Çizelge 4.5’te PLA ve nanokompozitler için hidrolitik bozunma verileri görülmektedir. Haftalık olarak tartımları alınan numunelerin eşitlik 3.1’e göre kütle kayıpları hesaplanmış ve aylık olarak bulunan değerler hidrolitik bozunmadaki kütle kaybı olarak verilmiştir.

Çizelge 4.5 PLA ve nanokompozitler için hidrolitik bozunmaya bağlı % kütle kayıpları

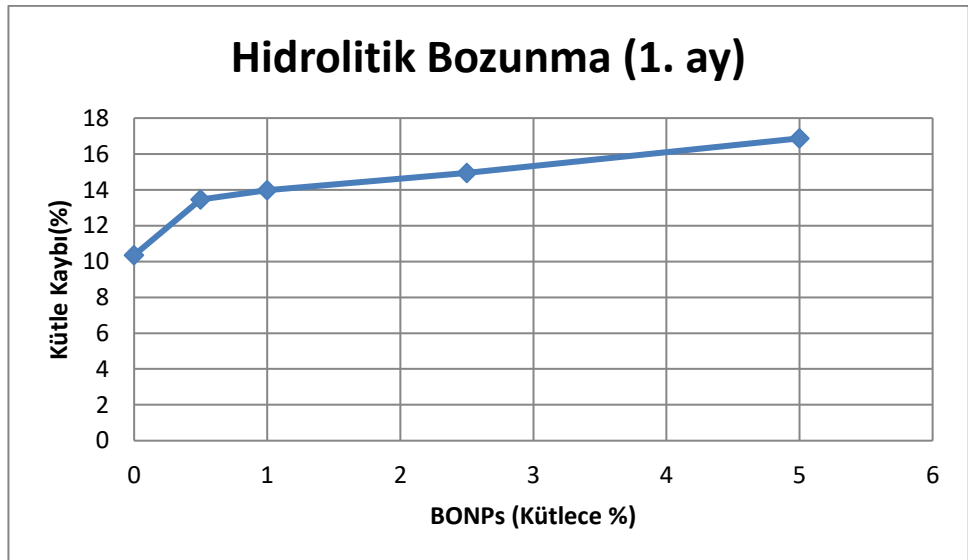
Numune	1. Ay	2. Ay	3. Ay
PLA	10.35	13.69	20.48
PLA/ BONPs0.5	13.45	16.56	23.65
PLA/BONPs1	13.98	17.54	25.87
PLA/BONPs2.5	14.95	18.63	28.79
PLA/BONPs5	16.87	19.21	32.46
PLA/BONPs-OA0.5	11.02	15.48	18.58
PLA/BONPs-OA1	12.87	16.25	21.46
PLA/BONPs-OA2.5	13.65	17.26	24.36
PLA/BONPs-OA5	15.69	18.38	25.76
PLA/BONPs-MPTMS0.5	12.56	15.69	17.69
PLA/BONPs-MPTMS1	13.25	17.12	22.69
PLA/BONPs-MPTMS2.5	14.1	18.12	25.94
PLA/BONPs-MPTMS5	15.52	19.37	27.46
PLA/BONPs-VS0.5	11.69	16.25	19.25
PLA/BONPs-VS1	13.45	18.21	22.89
PLA/BONPs-VS2.5	12.98	19.48	26.87
PLA/BONPs-VS5	13.46	20.35	28.54

Şekil 4.30’da PLA/BONPs nanokompozitlerinin hidrolitik bozunması incelendiğinde hem bozunma süresiyle, hem de yapısındaki BONPs miktarının artmasıyla hidrolitik bozunmanın arttığı görülmektedir. BONPs suya karşı son derece reaktif olan hidrofilik bir bileşiktir. Nanokompozit yapısında artan BONPs miktarlarıyla hidrolitik bozunmanın artmasının sebebinin, PLA/BONPs yüzeyindeki BONPs üzerinden suyun nanokompozit içlerine doğru daha fazla penetre olmasından kaynaklanıyor olabileceği düşünülmektedir. En yüksek bozunma, PLA/BONPs5 nanokompozitinde 3 ayın sonunda % 32.46 olarak bulunmuştur.

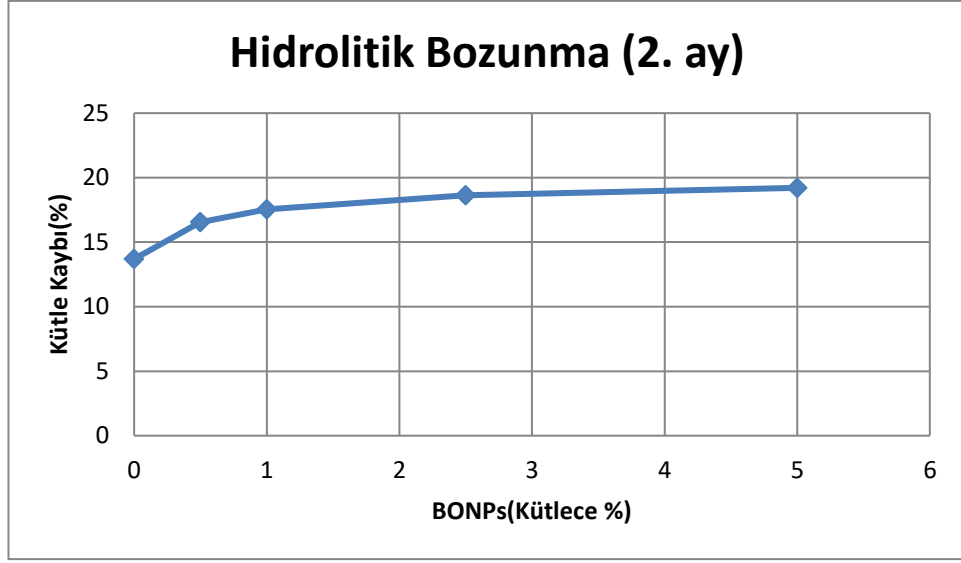


Şekil 4.30 PLA ve PLA/BONPs nanokompozitlerin hidrolitik bozunma nedeniyle kütle kayıpları

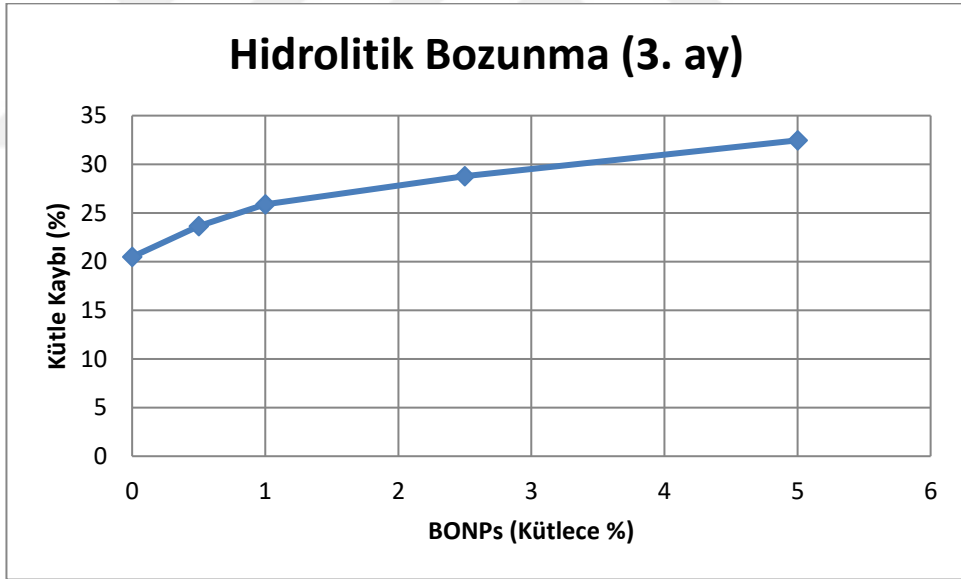
Şekil 4.31, 4.32 ve 4.33’de sırasıyla 1., 2. ve 3. ay sonunda PLA ve PLA/BONPs nanokompozitlerindeki hidrolitik bozunmaya bağlı kümülatif artan kütle kayıpları görülmektedir.



Şekil 4.31 PLA ve PLA/BONPs nanokompozitlerin hidrolitik bozunma nedeniyle 1 ay sonundaki kütle kayıpları



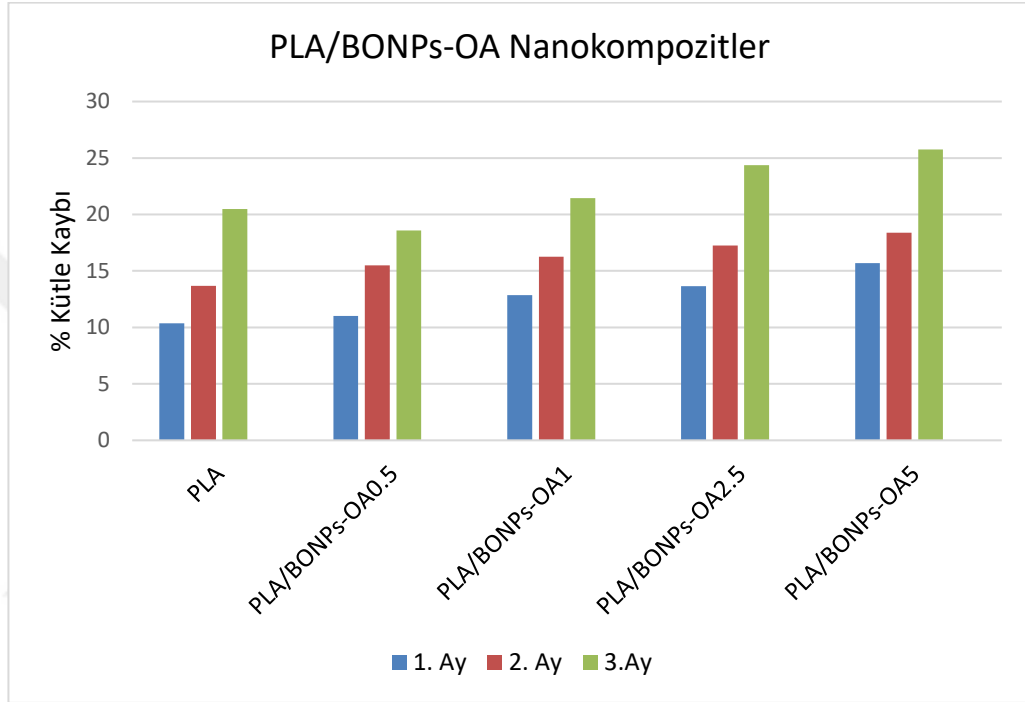
Şekil 4.32 PLA ve PLA/BONPs nanokompozitlerin hidrolitik bozunma nedeniyle 2 ay sonundaki kütle kayıpları



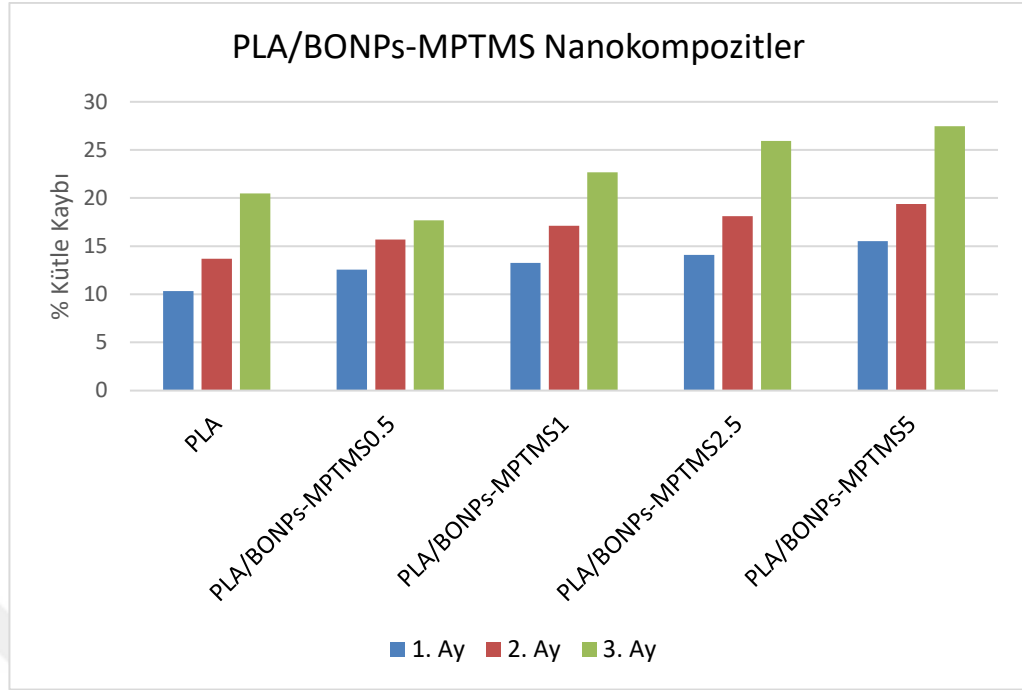
Şekil 4.33 PLA ve PLA/BONPs nanokompozitlerin hidrolitik bozunma nedeniyle 3 ay sonundaki kütle kayıpları

Şekil 4.34, 4.35 ve 4.36'da sırasıyla PLA/BONPs-OA, PLA/BONPs-MPTMS ve PLA/BONPs-VS nanokompozitlerin hidrolitik bozunma nedeniyle kütle kayıpları görülmektedir. PLA/BONPs nanokompozitlerinin hidrolitik bozunmasına benzer olarak fonksiyonelleştirilmiş BONPs ile hazırlanan nanokompozitlerin de hidrolitik

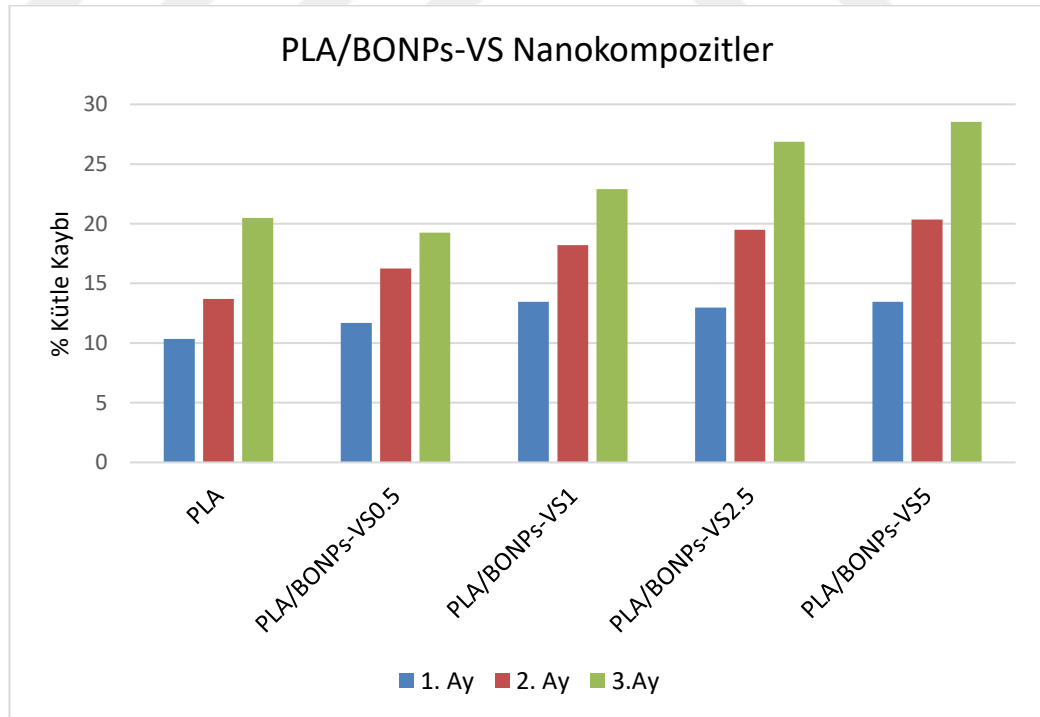
bozunmasının, nanokompozit yapısında artan nanopartikül miktarıyla arttığı görülmektedir. En yüksek bozunma değeri üç grup nanokompozit için de, PLA matrisine kütlece % 5 oranında fonksiyonelleştirilmiş BONPs dolgusu eklenmesiyle gerçekleşmiştir. PLA/BONPs-OA5, PLA/BONPs-MPTMS5 ve PLA/BONPsVS5 için sırasıyla toplam kütle kayıpları %25.76, %27.46 ve % 28.54 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.34 PLA ve PLA/BONPs-OA nanokompozitlerin hidrolitik bozunma nedeniyle kütle kayıpları

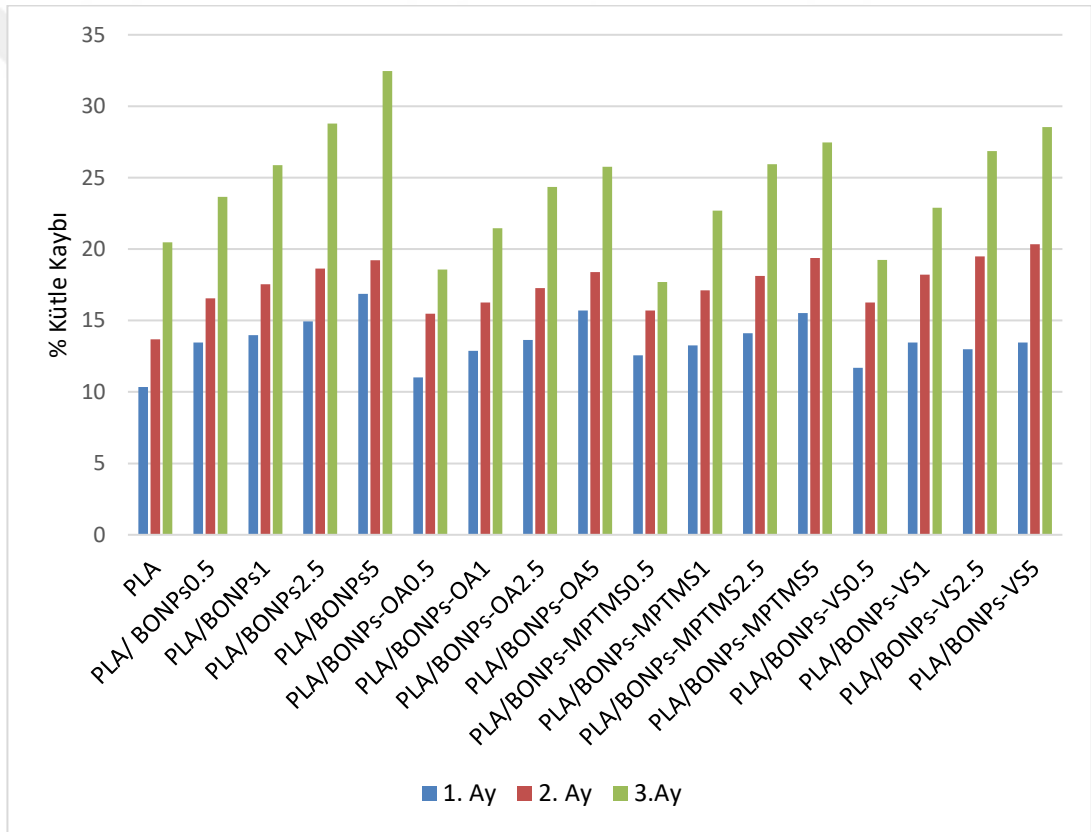


Şekil 4.35 PLA ve PLA/BONPs-MPTMS nanokompozitlerin hidrolitik bozunma nedeniyle kütle kayıpları



Şekil 4.36 PLA ve PLA/BONPs-VS nanokompozitlerin hidrolitik bozunma nedeniyle kütle kayıpları

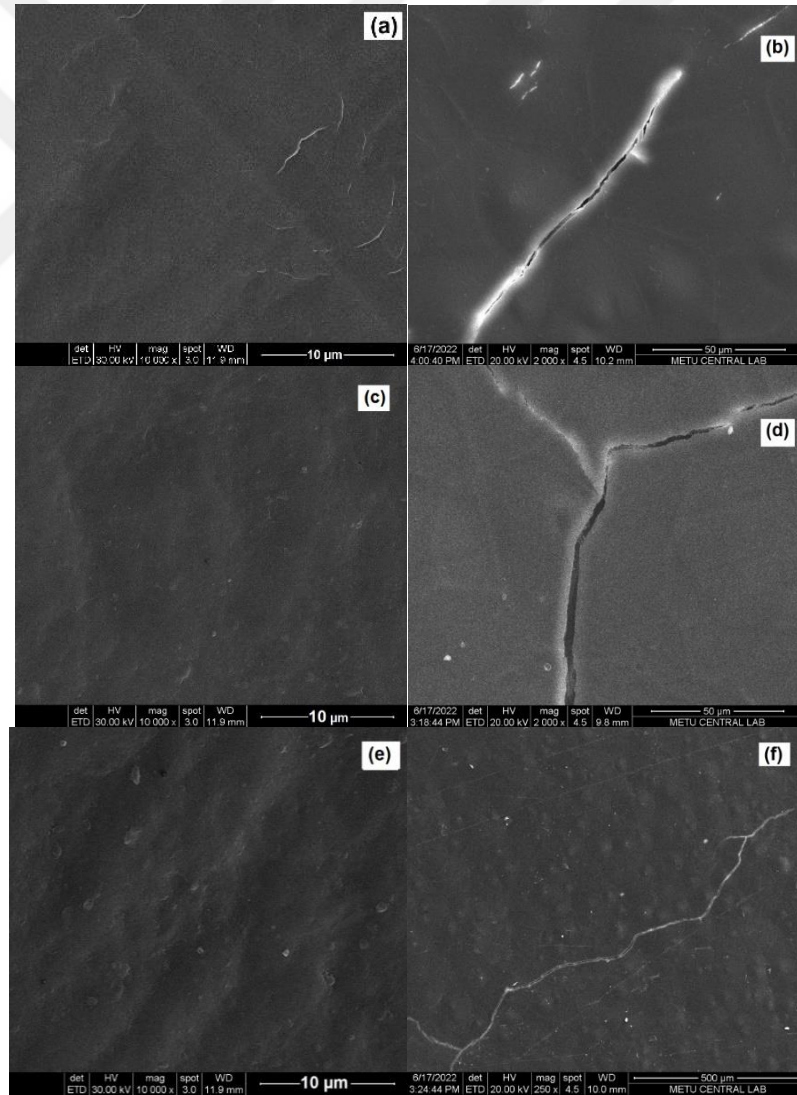
Elde edilen nanokompozitlerin kütle kayıplarının karşılaştırılabilmesi için grafikler şekil 4.37’de toplu olarak gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde PLA/BONPs nanokompozitlerinde diğerlerine göre daha fazla kütle kaybı olduğu görülmektedir. En düşük kütle kaybı ise PLA/BONPs-OA nanokompozitlerinde görülmüştür. Fonksiyonelleştirilmiş BONPs’nin bozunmanın azalmasında etkili olduğu görülmektedir. Bunun sebebinin ise oleik asit ve silan bileşikleriyle yüzey fonksiyonelleştirmesinin BONPs’nin yüzeyini daha hidrofobik hale getirmiş olmasından ve bu sayede nanokompozit içerisine suyun daha az girmiş olabileceğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

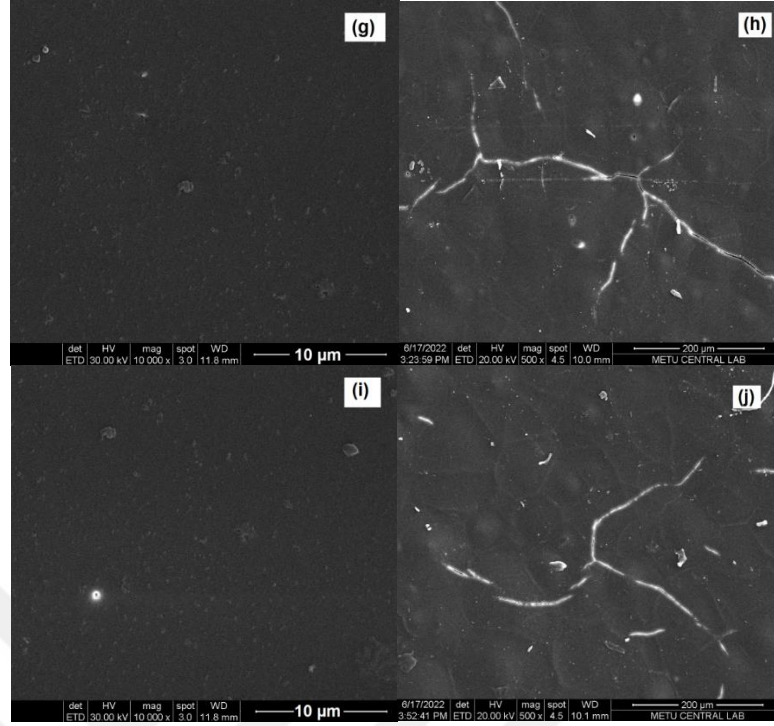


Şekil 4.37 PLA ile PLA/BONPs-OA, PLA/BONPs-MPTMS ve PLA/BONPs-VS nanokompozitlerinin hidrolitik bozunma nedeniyle kütle kayıplarının toplu gösterimi

PLA’nın ve nanokompozitlerdeki hidrolitik bozunmayı görsel olarak inceleyebilmek için yüzeyleri SEM analizi ile görüntülenmiştir. SEM analizi görüntülemesi yalnızca kütlece % 0.5 oranında BONPs ve fonksiyonelleştirilmiş BONPs içeren örnekler için

yapılmıştır. PLA ve nanokompozit yüzeylerinin hidrolitik bozunma ile ilişkili SEM görüntüleri şekil 4.38’de verilmiştir. Şekil 4.35 a, c, e, g ve i’ de örnekler hidrolitik bozunmaya tabi tutulmadan önceki görüntüler yer almaktadır. Hidrolitik bozunmadan önce PLA’nın yüzeyi pürüzsüz olup küçük çatlak benzeri izlerin PLA’nın döküldüğü yüzeyden soyulurken mekanik zorlamaya bağlı olduğu düşünülmektedir. Nanokompozitlerde ise hidrolitik bozunmadan önce herhangi bir çatlak gözlenmemiştir. Şekil 4.38 b, d, f, h ve j’de 3 aylık hidrolitik bozunmadan sonra PLA ve nanokompozit yüzeylerinin SEM görüntüleri verilmiştir. PLA ve PLA/BONPs0.5 nanokompozitinde büyük ve derin çatlaklar gözlenirken, fonksiyonelleştirilmiş bor oksit kullanılarak hazırlanan nanokompozitlerde daha küçük çatlaklar gözlenmiştir.

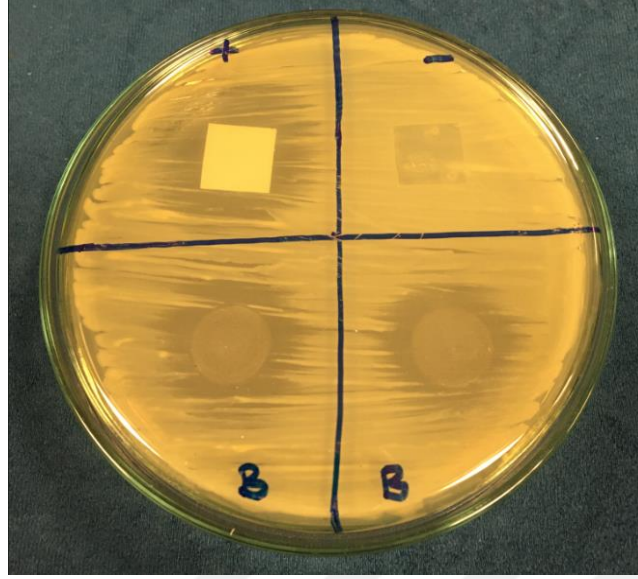




Şekil 4.38 PLA ve nankompozitlerin 3 aylık hidrolitik bozunmadan önce ve sonraki SEM görüntüleri a. PLA(önce) b. PLA(sonra) c. PLA/BONPs0.5(önce) d. PLA/BONPs0.5 (sonra) e. PLA/BONPs-OA0.5 (önce) f. PLA/BONPs-OA0.5 (sonra) g. PLA/BONPs-VS0.5 (önce) h. PLA/BONPs-VS0.5 (sonra) i. PLA/BONPs-MPTMS0.5 (önce) j. PLA/BONPs-MPTMS0.5 (sonra)

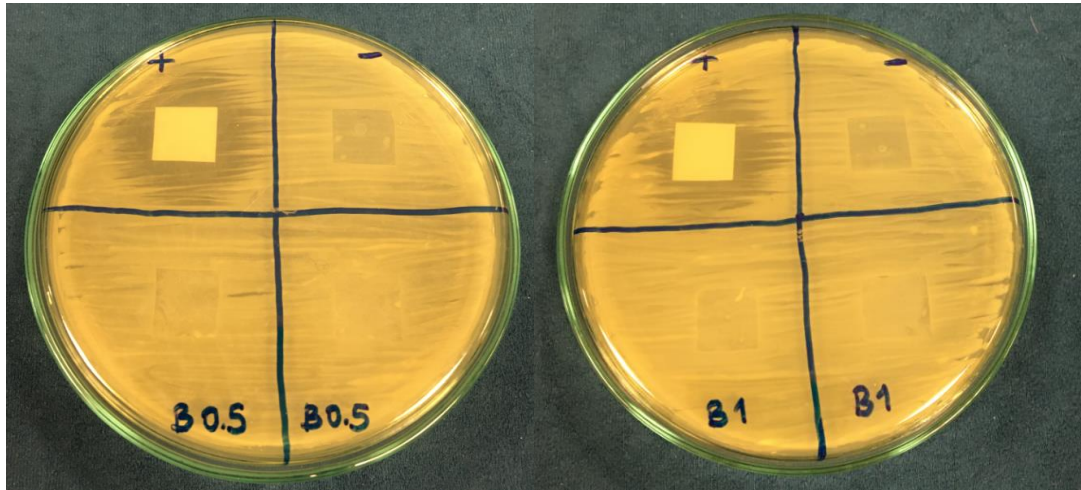
4.4.8 Antibakteriyel özellik

Filmlerin antibakteriyel özelliği agar disk difüzyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 37 ° C’de 18 saat *E.coli* bakterisinde, (+) kontroller net bir şekilde antibakteriyel inhibisyon bölgeleri göstermektedir. (-) kontrol olarak görülen saf PLA filmlerinde antibakteriyel aktivite gözlenmemiştir. Şekil 4.39’da BONPs nanopartiküllerinin antibakteriyel aktivitesi incelenmiştir. B ile gösterilen her iki bölümde de inhibisyon bölgeleri olduğu, BONPs’nin antibakteriyel etkiye sahip olduğu görülmektedir.

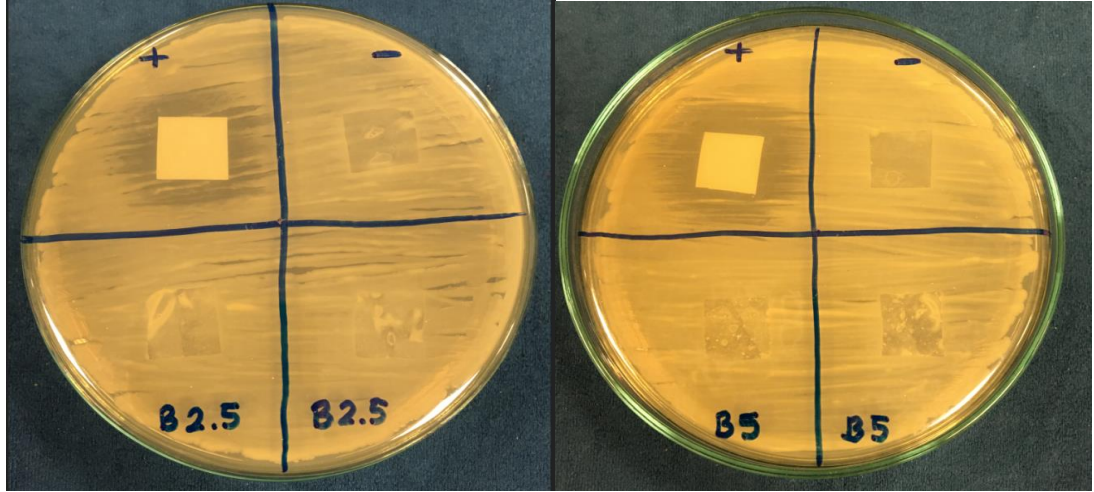


Şekil 4.39 Saf BONPs pelletlerine ait antibakteriyel analiz sonucu ((+): Kontrol, (-): Kontrol, B: BONPs)

Şekil 4.40 ve 4.41 incelendiğinde PLA/BONPs0.5, PLA/BONPs1, PLA/BONPs2.5 ve PLA/BONPs5 nanokompozitleri için herhangi bir antibakteriyel aktivite gözlenmemiştir. Nanokompozit filmlerden BONPs'nin difüzyon gücü nedeniyle, antibakteriyel aktivitenin gerçekleşmediği düşünülmektedir.

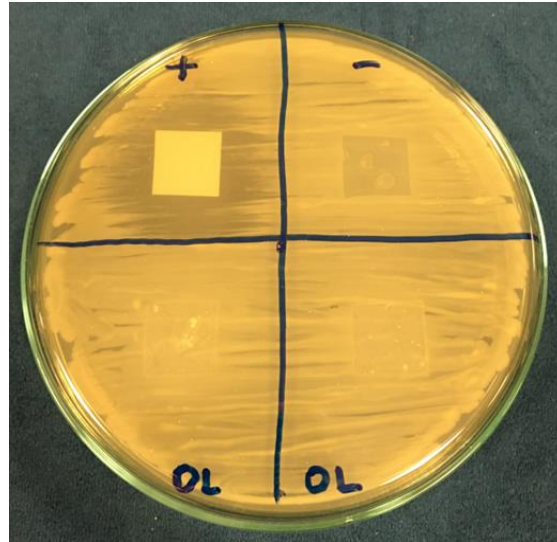


Şekil 4.40 PLA/ BONPs0.5 ve PLA/BONPs1 filmlerine ait antibakteriyel analiz sonuçları ((+): Kontrol, (-): Kontrol, B0.5: PLA/BONPs0.5, B1: PLA/BONPs1)

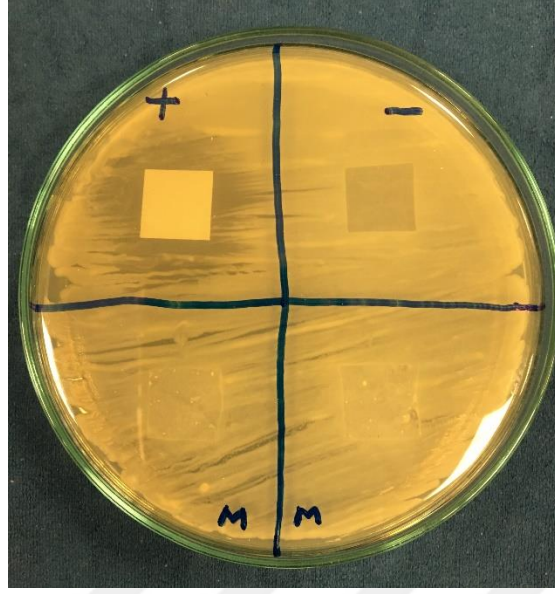


Şekil 4.41 PLA/ BONPs2.5 ve PLA/BONPs5 filmlerine ait antibakteriyel analiz sonuçları ((+): Kontrol, (-): Kontrol, B02.5: PLA/BONPs2.5, B5: PLA/BONPs5)

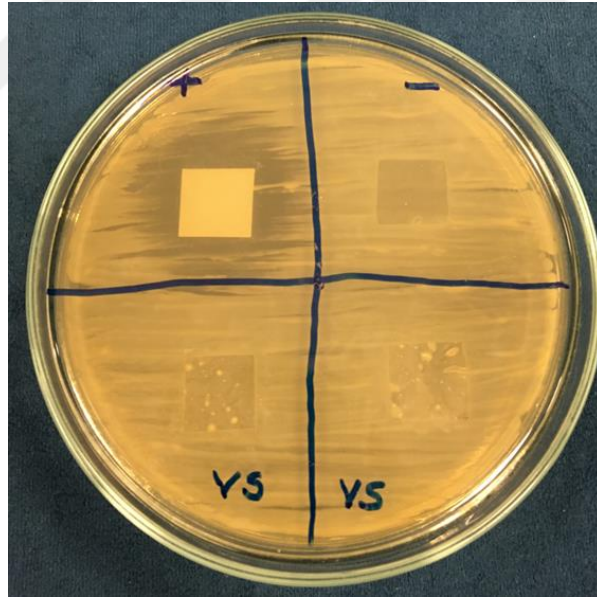
Şekil 4.42’de OA, 4.43’de MPTMS ve 4.44’de VS fonksiyonelleştirmesi yapılmış BONPs ile hazırlanan nanokompozitlere ait antibakteriyel analiz sonuçları görülmektedir. Film içerisindeki BONPs oranı kütlece %5 olan filmler antibakteriyel analize tabi tutulmuştur. Fonksiyonelleştirme ile hazırlanan filmlerde de antibakteriyel aktivite gözlenmemiştir.



Şekil 4.42 PLA/ BONPs-OA5 filmine ait antibakteriyel analiz sonuçları ((+): Kontrol, (-): Kontrol, OL: PLA/BONPs-OA5)



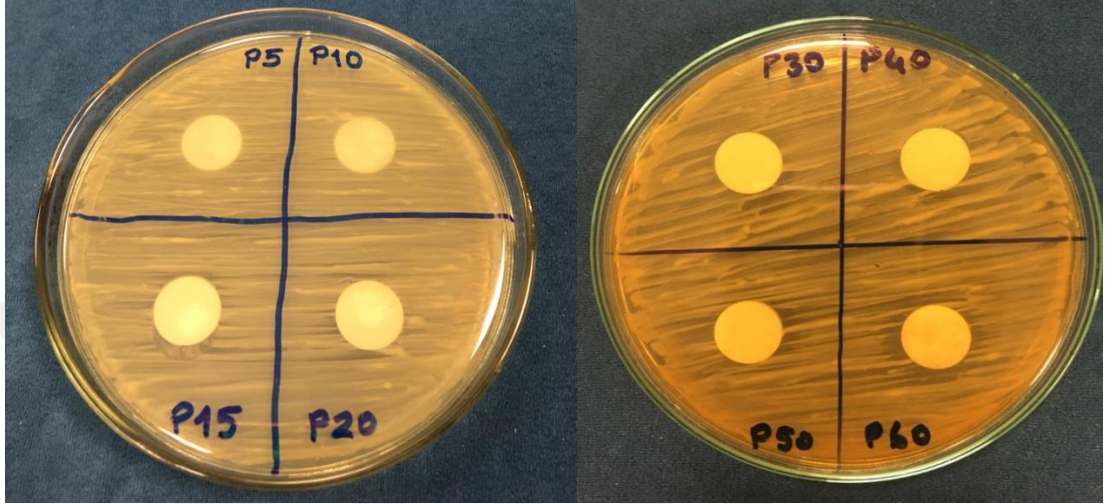
Şekil 4.43 PLA/ BONPs-MPTMS5 filmine ait antibakteriyel analiz sonuçları ((+): Kontrol, (-): Kontrol, M: PLA/BONPs-MPTMS5)



Şekil 4.44 PLA/ BONPs-VS5 filmine ait antibakteriyel analiz sonuçları ((+): Kontrol, (-): Kontrol, VS: PLA/BONPs-VS5)

Filmlerde antibakteriyel aktivite gözlemlenmediği için Şekil 4.45’de görülen kütlece % 5, %10, %15, %20, %30, %40, % 50 ve % 60 BONPs içeren PLA/BONPs pelletleri

hazırlanmıştır. Kütlece % 50 oranında BONPs içeren pellette az miktarda ve %60 oranında BONPs içeren pellette ise daha belirgin şekilde antibakteriyel aktivite gözlemlenmiştir.



Şekil 4.45 Farklı oranlarda BONPs ile elde edilen PLA/ BONPs nanokompozitler için antibakteriyel analiz sonuçları ((+): Kontrol, (-): Kontrol, B5: PLA/BONPs5, B10: PLA/BONPs10, B15: PLA/BONPs15, B20: PLA/BONPs20, B30: PLA/BONPs30, B40: PLA/BONPs40, B50: PLA/BONPs50, B60: PLA/BONPs60)

4.4.9 Oksijen geçirgenliği

Oksijen geçirgenlik özelliği başta ambalaj sektöründe olmak üzere malzemenin performansını belirlemek için kullanılan parametrelerden birisidir. Delikli olmayan bir bariyer tabakadan gaz geçiş hızı yüzeyin diğer tarafına geçen bu gazın kısmi basıncının fonksiyonudur. Gaz geçiş hızı örneğin birim alanından diğer yüzeyine geçen gazın hacmi olarak ifade edilir (Şengül 2014). Ambalaj malzemesi olarak kullanılan bir filmin oksijen geçirgenlik değeri olmak (O_2TR) yüksek olduğunda paketlemesinde kullanılan gıda maddesinin raf ömrünü etkilemektedir. Bu değer, filmin kalınlığı ve gözenekliliği gibi faktörlerden etkilenebilmektedir.

PLA filmi için O_2TR değeri farklılık gösterebilmekte olup Siracusa vd. (2008) tarafından yapılan çalışmada 56.33 ± 0.12 cc/m²gün olarak belirlenmiştir. Bu doktora

çalımasında ise PLA filminin O₂TR değeri 128 cc/ m²gün olarak belirlenmiştir. PLA/BONPs1 nanokompozit filmi için ise bu değer 138cc/ m²gün olarak tespit edilmiştir. Yani kütlece %1 oranında BONPs dolgu maddesi kullanılarak elde edilen nanokompozitin oksijen geçirgenlik hızı değeri saf PLA filmininkine göre artış göstermiştir. Bu artışta, BONPs'nin PLA matrisi içerisinde çeşitli bölgelerde aglomere olmasının ve kümelenmiş BONPs'nin PLA matrisi ile arayüzey etkileşimlerinin zayıflamasının birlikte etkili olduğu düşünülmektedir.

4.5 Yerinde (In-situ) Polimerizasyon Yöntemiyle Hazırlanan PLA ve PLA Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

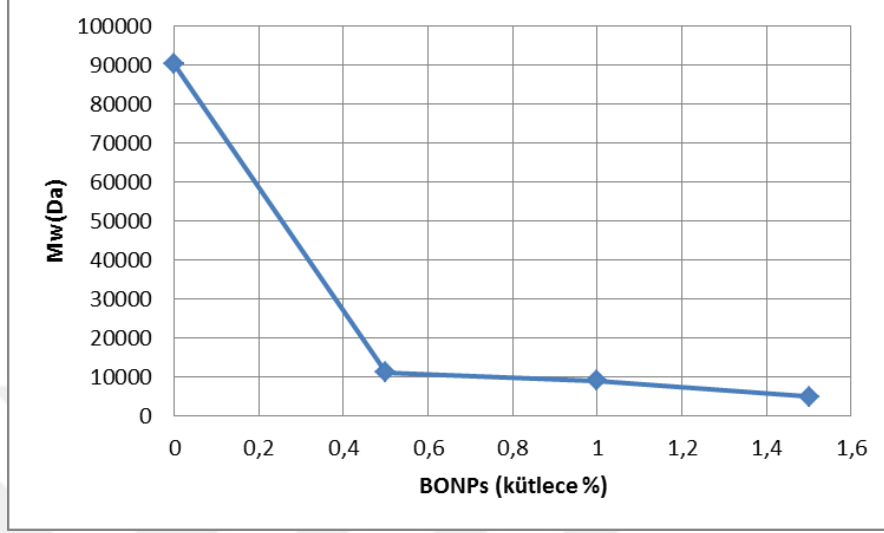
Bu bölümde yerinde polimerizasyon yöntemiyle hazırlanan PLA ve PLA/BONPs nanokompozitlerinin molekül ağırlığı, kimyasal yapısı, termal ve kristallilik özellikleri, mekanik özellikler, hidrolitik bozunması ve aleve dayanım özellikleri incelenmiştir.

4.5.1 Sentezlenen nanokompozitlerin molekül ağırlıkları

Laktid monomerinden sentezlenen PLA'nın ve laktid ile BONPs'nin yerinde polimerizasyonu ile sentezlenen nanokompozitlerin molekül ağırlığı Ubbelohde Kapiler Viskozimetresi ile viskozite ölçümü yapılarak gerçekleştirilmiştir. Laktid monomeri kullanılarak halka açılma polimerizasyonu ile PLA sentezinde yüksek molekül ağırlıklı PLA sentezlenebildiği bilinmektedir (Korhonen vd. 2001). Bu çalışmada sentezlenen saf PLA'nın kütlece molekül ağırlığı $M_w = 90300$ Da olarak hesaplanmış olup, yüksek molekül ağırlıklıdır.

PLA/BONPs nanokompozitleri laktid ve kütlece % 0.5, 1 ve 1,5 oranında BONPs kullanılarak yerinde polimerizasyon ile sentezlenmiştir. PLA/BONPs0.5, PLA/BONPs1 ve PLA/BONPs1.5 nanokompozitleri için viskozimetre ölçümleri ile hesaplanan M_w değerleri sırasıyla 11200 Da, 9000 Da ve 5000 Da olarak belirlenmiştir. Şekil 4.46'da kütlece % BONPs oranına karşılık polimerin kütlece molekül ağırlığı grafiği verilmiştir.

Grafik incelendiğinde yapıdaki BONPs miktarının artmasıyla molekül ağırlığında azalma olduğu görülmektedir.



Şekil 4.46 Küttele BONPs oranına karşı polimerin küttele molekül ağırlığı

Molekül ağırlığındaki düşmenin BONPs miktarı arttıkça ortamdaki -OH gruplarının artmasına bağlı olarak daha kısa zincirli polimerlerin oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

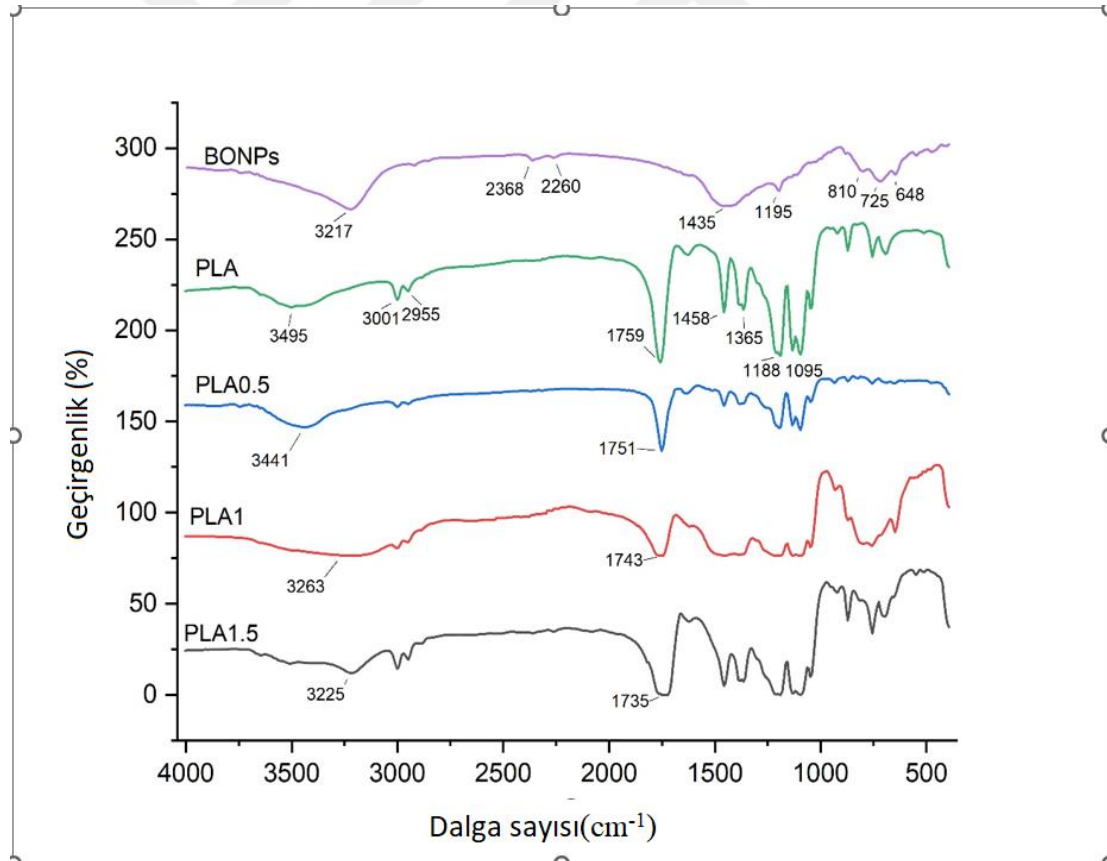
Yerinde polimerizasyon için küttele % 1.5 üzerindeki BONPs oranları ile fonksiyonelleştirilmiş BONPs kullanıldığında polimer oluşumu gözlenmemiştir.

4.5.2 PLA ve nanokompozitlerin FTIR analizi bulguları

PLA ve nanokompozitlerin kimyasal yapısı FTIR analizi ile incelenmiştir. Şekil 4.47’de PLA ve nanokompozitlerin FTIR analizi sonuçları verilmiştir. BONPs’ye ait FTIR spektrumu incelendiğinde bor oksite ait karakteristik 3217 cm^{-1} ’de B-O-H gerinim piki, 2260 , 2368 B-H gerinim piki, 1195 cm^{-1} ’de B-O deformasyon piki, B-O gerinim piki 547 , 648 ve 725 cm^{-1} ve 1453 cm^{-1} ’de B-O gerinim piki ortaya çıkmıştır (Ramachandran vd. 2018, Lee vd.2019, Wang vd. 2021).

PLA' ya ait FTIR spektrumu incelendiğinde karakteristik 3495 cm^{-1} 'de O-H gerinim piki, 3001, 2955 cm^{-1} 'de C-H gerinim piki, 1759 cm^{-1} 'de C=O gerinim piki, 1458 cm^{-1} 'de C-H deformasyon piki, 1365 cm^{-1} 'de C-H₃ gerinim piki, 1188,1095 cm^{-1} C-O-C gerinim pikleri ortaya çıkmıştır (Şengül 2014).

Nanokompozit yapılara ait spektrumlar incelendiğinde PLA yapısında bulunan 1759 cm^{-1} deki C=O pikinin artan BONPs miktarı ile pik hafif derecede sola doğru kaydığı görülmektedir. Bor oksitin -OH grubu ile PLA'nın C=O grubu arasında zayıf hidrojen bağları oluştuğu düşünülmektedir (Kong vd. 2019). PLA yapısındaki 3495 cm^{-1} 'deki -OH pikinin artan BONPs miktarı ile sağa doğru kaydığı görülmektedir. PLA'nın -OH grubu ile bor oksitin B-O grubu arasında zayıf hidrojen bağları oluştuğu düşünülmektedir (Liu vd. 2013).

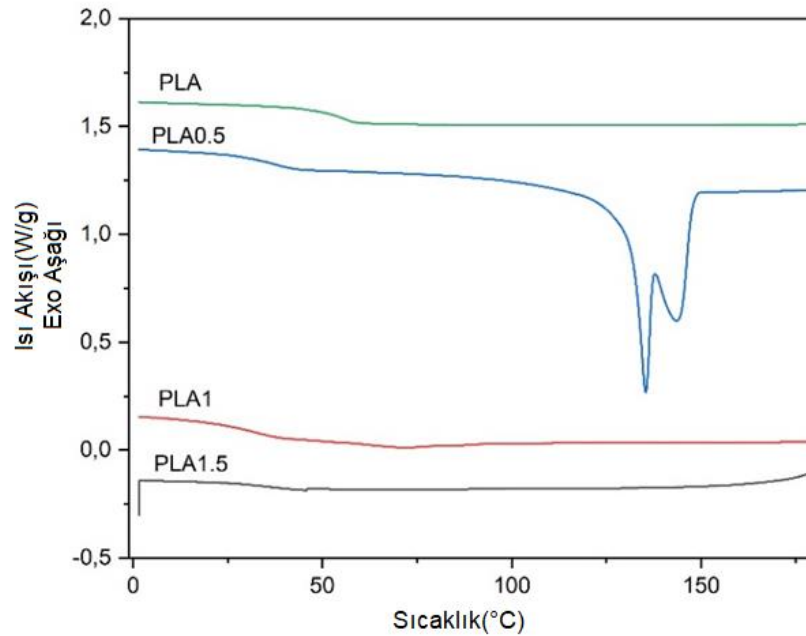


Şekil 4.47 PLA ve nanokompozitlerin FTIR analizi sonuçları

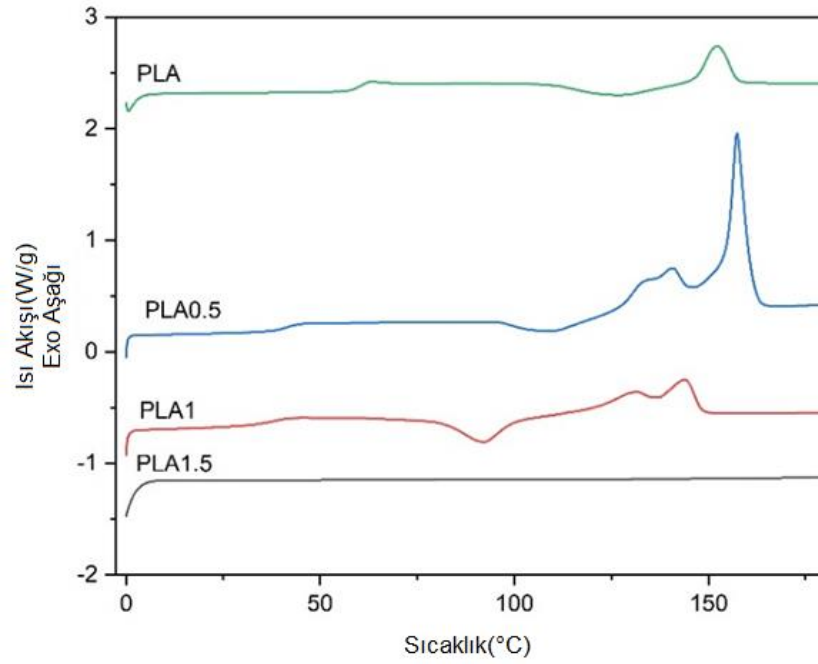
4.5.3 Kristalizasyon ve termal özellikler

PLA ve nanokompozitlerin termal özellikleri DSC analizi ile belirlenmiş, % kristallilik değerleri ise termal verilerin denklem 3.4'te kullanılmasıyla hesaplanmıştır. Şekil 4.48'de PLA ve nanokompozitlerin DSC analizi soğutma eğrileri, şekil 4.49'da ikinci ısıtma eğrileri verilmiştir. Çizelge 4.5 PLA ve nanokompozitlerin DSC analizinden elde edilen termal veriler görülmektedir.

Şekil 4.45 incelendiğinde, DSC analizi soğutma rejiminde PLA için bir pik gözlenmezken, PLA0.5 nanokompoziti ekzotermik bir kristalizasyon piki ortaya çıktığı görülmektedir. Bu da kütlece % 0.5 oranında BONPs'nin kristalizasyonu teşvik ettiğini göstermektedir. % 0.5 BONPs katkısında daha iyi dağılım gerçekleşmiş, dolayısıyla kristal oluşumu için daha fazla nükleasyon alanı ortaya çıkmış ve kristalizasyon bu sebeple artmış olabilir. Şekil 4.46 incelendiğinde PLA0.5 ve PLA1 nanokompozitleri için çift tepeli endotermik erime pikleri ve soğuk kristalizasyon pikleri ortaya çıktığı görülmektedir.



Şekil 4.48 PLA ve nanokompozitlerin DSC analizi soğutma eğrileri



Şekil 4.49 PLA ve nanokompozitlerin DSC analizi ikinci ısıtma eğrileri

Çizelge 4.6'daki DSC termal verilerinden hesaplanan % kristalinite değerleri saf PLA için % 15.48 iken PLA0.5 için % 23.35'e, PLA1 için %30.07'ye artmıştır. Bu da, yerinde polimerizasyon ile PLA yapısına katılan BONPs'nin kristal yapı oluşmasına katkı sağladığını göstermektedir.

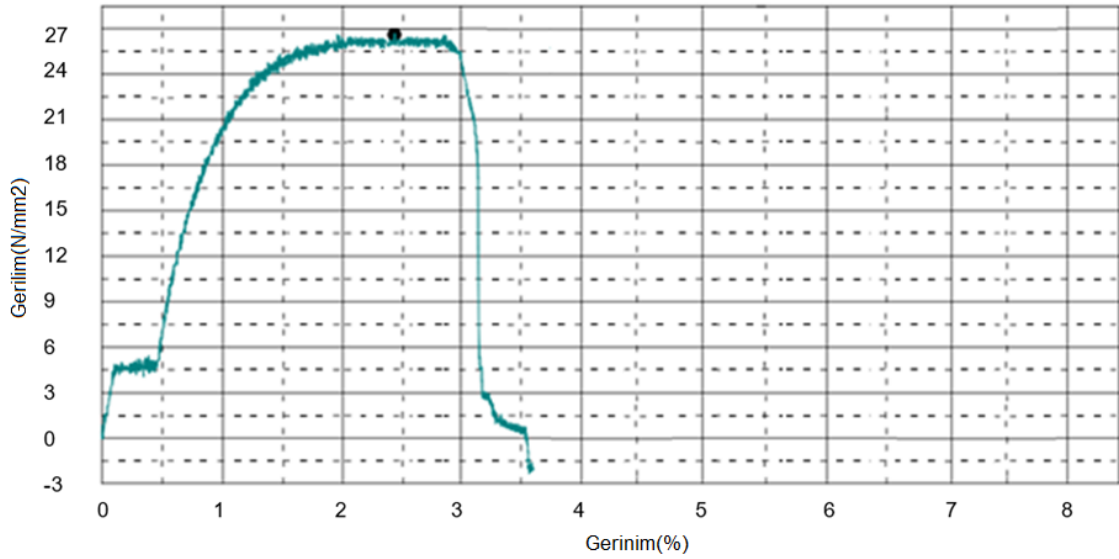
Çizelge 4.6 PLA ve nanokompozitlerin DSC analizinden elde edilen termal verileri

Numuneler	T _g (°C)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	T _{cc} (°C)	T _c (°C)	ΔH _m (J/g)	ΔH _{cc} (J/g)	ΔH _c (J/g)	X _c (%)
Saf PLA	59.60	-	153.45	127.26	-	28.41	14.02	-	15.48
PLA0.5	41.46	140.18	157.35	109.63	135.39	32.83	11.22	59.48	23.35
PLA1	36.88	131.26	144.00	92.38	-	27.69	16.38	-	30.07
PLA1.5	-	-	-	-	73.75	-	-	0.04	-

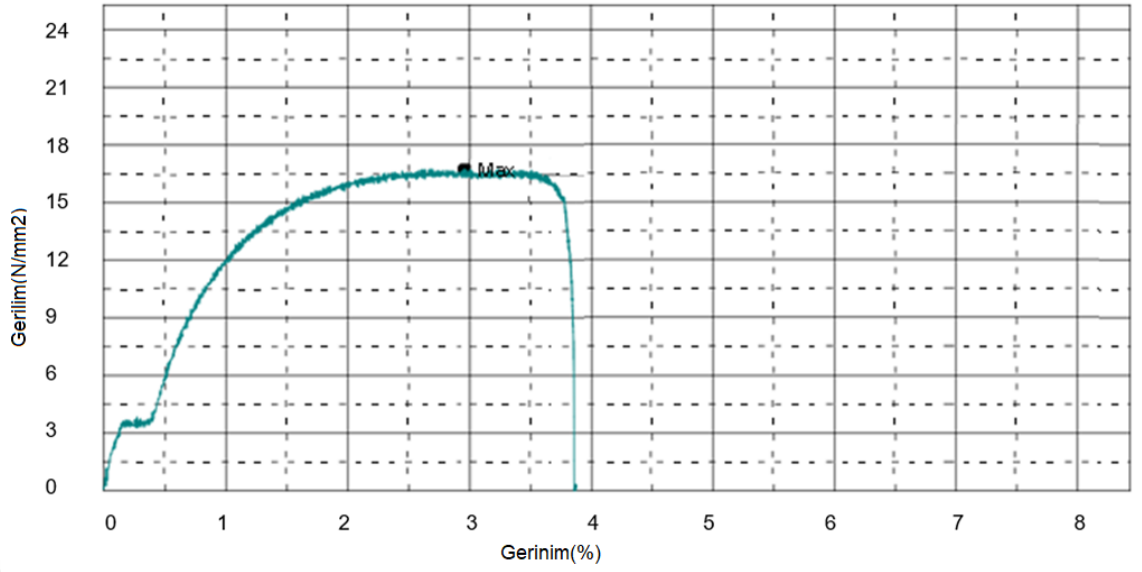
4.5.4 Mekanik özellikler

Halka açma polimerizasyonu ile sentezlenen PLA ve yerinde polimerizasyon ile sentezlenen PLA nanokompozitlerinin mekanik özellikleri çekme dayanımı testleri ile

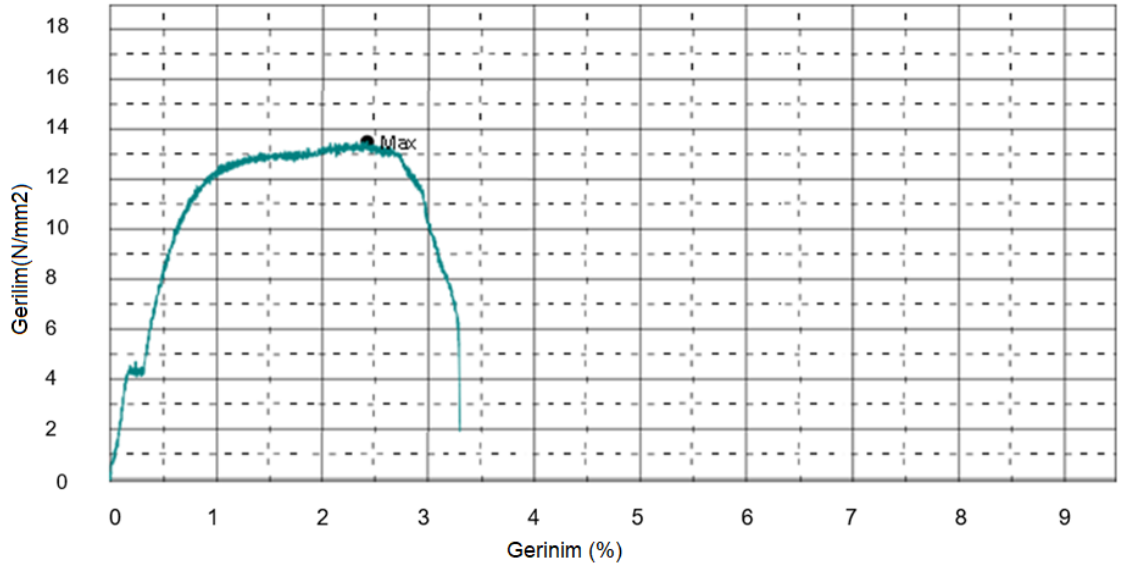
incelenmiştir. Şekil 4.50’de halka açma polimerasyonu ile sentezlenen PLA’ya, şekil 4.51’de yerinde polimerizasyon ile sentezlenen PLA0.5’e ve şekil 4.52’de yerinde polimerizasyon ile sentezlenen PLA1’e ait gerilim-gerinim grafikleri verilmiştir. Çizelge 4.7’deki çekme dayanımı testi verileri incelendiğinde PLA’nın çekme gerilimi 26.10 MPa olarak ölçülmüş, yapıya katılan BONPs miktarının artması ile çekme geriliminde azalma görülmüştür. Çekme gerilimi PLA0.5 için 15.50 MPa, PLA1 için 13.30 Mpa olarak belirlenmiştir. Çekme gerilimindeki azalmanın polimerin yapıda artan BONPs miktarı ile birlikte molekül ağırlığındaki düşmeden kaynaklanıyor olabileceği düşünülmektedir. Kopmada uzama fazla değişmemekle birlikte 3.3-3.6 aralığındadır. Elastisite modülü PLA için 3407 MPa olarak hesaplanmışken, yapıya BONPs katılmasıyla birlikte 2866-2800 MPa’a düşmüştür. Bu düşüş molekül ağırlığındaki azalma ile ilişkili olabilir. PLA1.5 nanokompozitine kırılgan ve hassas yapısı nedeniyle çekme dayanımı testi uygulanamamıştır.



Şekil 4.50 Halka açma polimerasyonu ile sentezlenen PLA’ya ait gerilim-gerinim grafiği



Şekil 4.51 Yerde polimerizasyon ile sentezlenen PLA0.5'e ait gerilim-gerinim grafiği



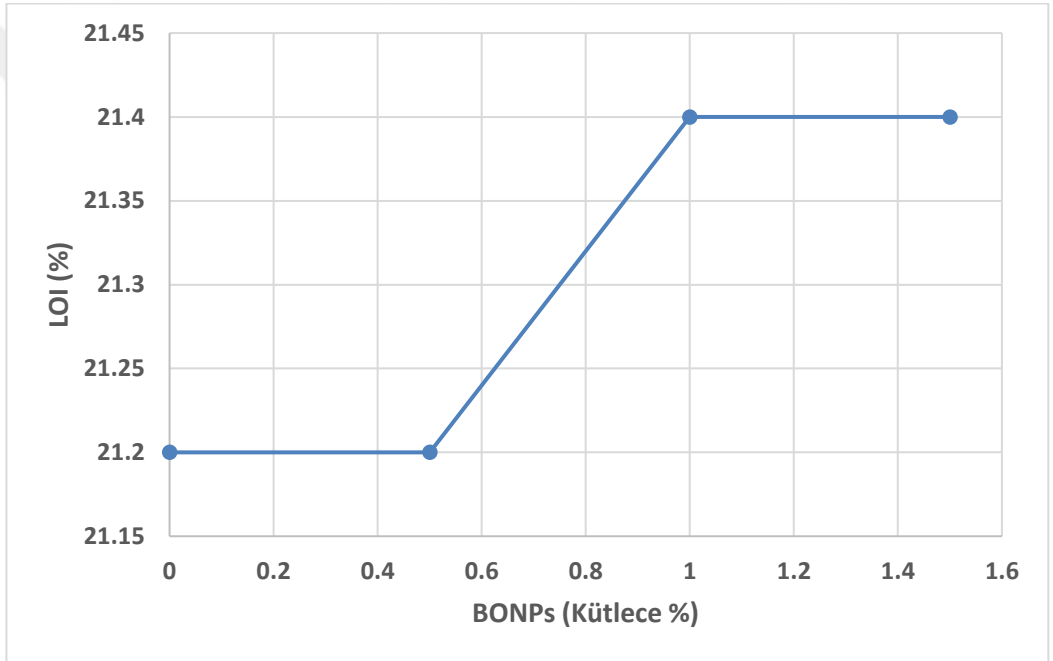
Şekil 4.52 Yerde polimerizasyon ile sentezlenen PLA1'e ait gerilim-gerinim grafiği

Çizelge 4.7 Çekme dayanımı testi verileri

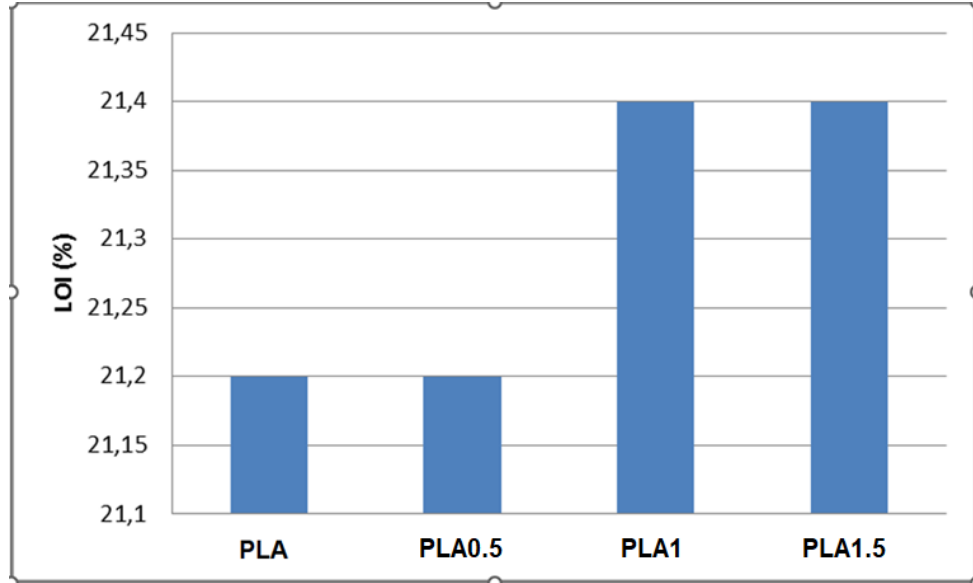
Numune	Çekme Gerilimi (Mpa)	Kopmada Uzama (%)	Elastisite Modülü (Mpa)	Tokluk (MJ/m ³)
Saf PLA	26.10	3.6	3407	1.2
PLA0.5	15.50	3.8	2800	0.8
PLA1	13.30	3.3	2866	0.4
PLA1.5	-	-	-	-

4.5.5 Aleve dayanım özellikleri

PLA ve nanokompozitlerin aleve dayanım özellikleri LOI analizi ile belirlenmiştir. Şekil 4.53'de PLA nanokompozit yapısındaki kütlece BONPs miktarına karşı LOI değeri grafiği ve şekil 4.54 PLA nanokompozit yapısındaki kütlece BONPs miktarına karşı LOI değeri sütun grafiği verilmiştir. Halka açılma polimerizasyonu ile sentezlenen PLA'nın LOI değeri 21.2 olarak ölçülmüştür. BONPs katkısı ile LOI değerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 4.53 PLA nanokompozit yapısındaki kütlece BONPs miktarına karşı LOI değeri



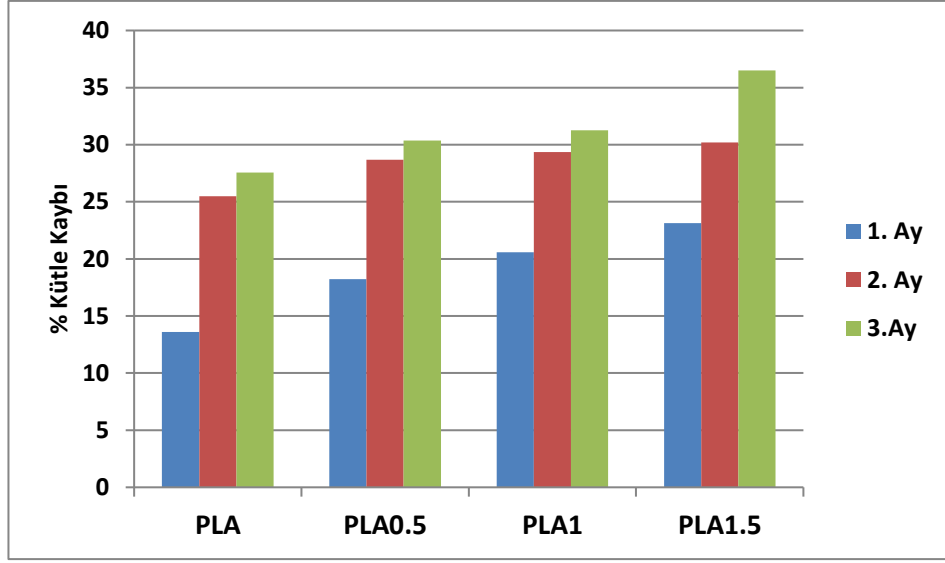
Şekil 4.54 PLA nanokompozit yapısındaki kütlece BONPs miktarına karşı LOI değeri sütun grafiği

4.5.6 Hidrolitik bozunma

Çizelge 4.8 ve şekil 4.55’de PLA ve nanokompozitlerin hidrolitik bozunmaları ile ilişkili kütle kayıpları görülmektedir. PLA/BONPs nanokompozitlerinin hidrolitik bozunması incelendiğinde hem bozunma süresiyle, hem de yapısındaki BONPs miktarının artmasıyla hidrolitik bozunmanın arttığı görülmektedir. Nanokompozit yapısında artan BONPs miktarlarıyla hidrolitik bozunmanın artmasının sebebinin, PLA nanokompozit yüzeyindeki BONPs üzerinden suyun nanokompozit içlerine doğru daha fazla penetre olmasından kaynaklanıyor olabileceği düşünülmektedir.

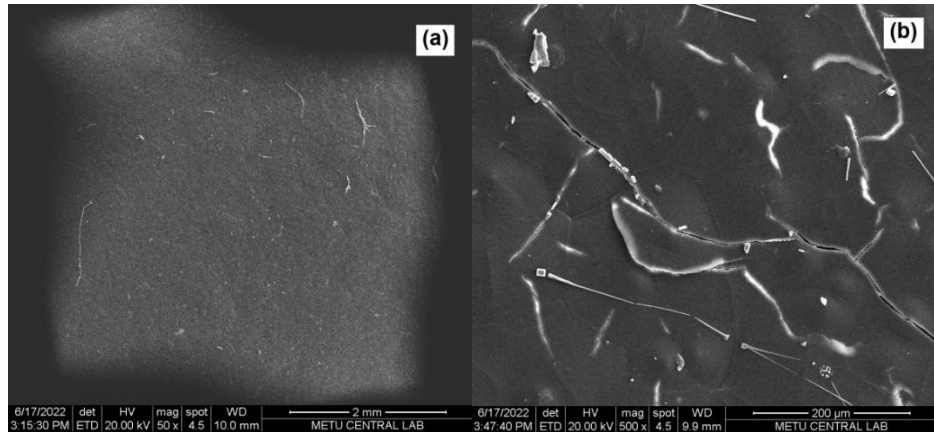
Çizelge 4.8 Halka açılma polimerizasyonu ile sentezlenen PLA ve yerinde polimerizasyonla sentezlenen PLA nanokompozitlerinin hidrolitik bozunma nedeniyle kütle kayıpları

	PLA	PLA0.5	PLA1	PLA1.5
1. Ay	13.59	18.23	20.59	23.12
2. Ay	25.48	28.69	29.36	30.21
3. Ay	27.56	30.36	31.25	36.49



Şekil 4.55 Halka açılma polimerizasyonu ile sentezlenen PLA ve yerinde polimerizasyonla sentezlenen PLA/BONPs nanokompozitlerinin hidrolitik bozunma nedeniyle kütle kayıpları grafiği

Şekil 4.56'da yerinde polimerizasyonla sentezlenen PLA0.5 nanokompozitinin 3 aylık hidrolitik bozunmadan önce ve sonraki SEM görüntüleri verilmiştir. Hidrolitik bozunmadan sonra nanokompozit yüzeyinde yaygın ve derin çatlaklar gözlemlenmiştir.



Şekil 4.56 Yerinde polimerizasyonla sentezlenen PLA0.5 nanokompozitinin 3 aylık hidrolitik bozunmadan önce ve sonraki SEM görüntüleri a. Önce b. Sonra

4.6 Çözelti Dökme ve Yerinde Polimerizasyon Yöntemleri ile Elde Edilen PLA ve Nanokompozit Özelliklerinin Karşılaştırılması

Bu çalışmada çözelti dökme yöntemiyle PLA filmlerinin hazırlanmasında Nature Works firmasından temin edilen ticari PLA kullanılmış, yerinde polimerizasyon yöntemiyle kompozit elde ederken laktid monomerinden çıkarak halka açılma polimerizasyonu ile PLA sentezlenmiştir. Bu iki farklı PLA ürünü karşılaştırıldığında:

- Bu iki üründen ticari PLA granül şeklinde ve plastik görünümlü iken, sentezlenen PLA toz halinde elde edilmiştir.
- Ticari PLA'nın % kristalinitesi % 13.68 iken sentezlenen PLA'nın % 15.48 olarak hesaplanmıştır. Çok büyük bir fark olmamakla birlikte laktidten sentezlenen PLA'nın kristalinitesi hafifçe daha yüksektir.
- Ticari PLA için $M_w=180477$ Da (Kmetty ve Litauszki 2020) iken, laktidten sentezlenen PLA için $M_w= 90300$ Da olarak bulunmuştur. PLA'nın molekül ağırlığı prosesdeki işletim parametrelerinden etkilenmektedir.
- Ticari PLA'nın çekme gerilimi 41.25 MPa, LOI değeri 21.2, 3 aylık hidrolitik bozunma sonucu kütle kaybı % 20.48 iken sentezlenen PLA için bu değerler 26.10 MPa, 21.2 ve %27.56 olarak bulunmuştur. Ticari PLA'nın çekme dayanımı daha yüksektir, LOI değeri iki ürün için de değişmezken, hidrolitik bozunma sentezlenen PLA için daha yüksektir.

Çizelge 4.9'da Nature Works firmasından temin edilmiş olan 2003 D teknik özellikteki PLA ile l-laktid monomerinden halka açılma polimerizasyonu ile sentezlenmiş olan PLA'nın özelliklerinin karşılaştırması görülmektedir. Bu çalışmada kullanılan Ticari PLA daha yüksek molekül ağırlığına sahiptir. Laktid monomerinden halka açılma polimerizasyonu ile sentezlenen PLA'nın molekül ağırlığı, başlatıcı kullanılıp kullanılmaması, kullanılan başlatıcının türü, reaksiyon sıcaklığı ve süresi gibi pek çok faktörden etkilenmektedir. Sentezlenen PLA'nın düşük molekül ağırlığı ile ilişkili olarak mekanik özelliklerde zayıflama ve hidrolitik bozunmada artış gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.9 Ticari PLA ile sentezlenen PLA'nın karşılaştırılması

Özellik	Ticari PLA (Nature Works, 2003D)	Sentezlenen PLA
Mw	180477 Da	90300 Da
Kristalinite	% 13.68	% 15.48
Çekme Gerilimi	41.25 MPa	26.10 MPa
Elastisite Modülü	1833 MPa	3407 MPa
Kopmada Uzama	% 10.6	% 3.6
Tokluk	4.0 MJ/m ³	1.2 MJ/m ³
LOI	21.2	21.2
Hidrolitik Bozunmaya Bağlı 3 aylık kütle kaybı	% 20.48	% 27.56

Çözelti dökme yöntemi ve yerinde polimerizasyon yöntemiyle elde edilen nanokompozit yapılar karşılaştırılacak olursa:

- Çözelti dökme yöntemiyle hazırlanan nanokompozit yapıda daha yüksek oranlarda BONPs veya fonksiyonelleştirilmiş BONPs kullanılabilir. Ancak yerinde polimerizasyon ile sentezlenen nanokompozite eklenebilecek BONPs miktarı sınırlıdır. Çünkü yerinde polimerizasyonda BONPs oranı arttıkça molekül ağırlığı düşmekte, polimer fiziksel olarak katı hal özelliğini kaybetmeye başlamaktadır. Kütlece %1.5 oranında BONPs katkısı üzerinde polimer oluşumu gözlenmemektedir
- Çözelti dökme yöntemiyle elde edilen nanokompozitleri çekme gerilimi 40.54 Mpa ile 51.12 Mpa değerleri arasında belirlenmiş, yerinde polimerizasyonda ise 13.30 Mpa ile 26.10 Mpa arasında belirlenmiştir.
- Ticari PLA ile çözelti dökme yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin 3 aylık hidrolitik bozunması, yerinde polimerizasyon sentezlenen nanokompozitin hidrolitik bozunmasına göre daha düşüktür. Yerinde polimerizasyonda molekül ağırlığındaki azalma ve mekanik özelliklerde zayıflamaya paralel olarak hidrolitik bozunma daha hızlı gerçekleşiyor olabilir. Çözelti dökme yöntemiyle

hazırlanan PLA/BONPs1 nanokompoziti için 3 aylık hidrolitik bozunmaya bağlı kütle kaybı % 25.87 iken, yerinde polimerizasyonda PLA1 nanokompoziti için %31.25 olarak bulunmuştur.

- LOI değeri yapıdaki BONPs miktarı arttıkça artış göstermiştir. Çözelti dökme yönteminde daha yüksek oranda BONPs kullanılabildiğinden daha yüksek LOI değerleri elde edilmiştir. Aynı oranda BONPs katkısı ile karşılaştırma yapılacak olursa, kütlece % 1 oranında BONPs katkısı ile iki yöntemde de % 21.2 olarak eşit LOI değeri elde edilmiştir.

Çizelge 4.10'da çözelti dökme yöntemiyle hazırlanan ve yerinde polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen ve kütlece %1 oranında BONPs katkısı içeren nanokompozitlerin karşılaştırması görülmektedir. Yerinde polimerizasyonla sentezlenen nanokompozitlerin yapısındaki BONPs miktarının artmasıyla kütlece molekül ağırlığında düşme meydana geldiği önceki bölüm 4.5.1'de gösterilmişti. Molekül ağırlığındaki bu düşmeye bağlı olarak mekanik özelliklerde zayıflama ve hidrolitik bozunmada artış meydana gelmiştir. Kristalinite yerinde polimerizasyon yönteminde görülen artış, BONPs ilavesiyle ortamda artan -OH gruplarının etkisiyle kısa zincirli polimer moleküllerinin artması ve daha fazla nükleasyon alanı ortaya çıkması ve artan bu alanlarda daha düzenli kristallerin oluşmasıyla ilişkili olabilir.

Çizelge 4.10 İki farklı yöntem ile elde edilen kütlece % 1 oranında BONPs içeren nanokompozit özelliklerinin karşılaştırılması

Özellik	Çözelti Dökme Yöntemi	Yerinde Polimerizasyon Yöntemi
Çekme Gerilimi	43.62 MPa	13.30 MPa
Elastisite Modülü	2307 MPa	2866 MPa
Kopmada Uzama	% 7.1	% 3.3
Tokluk	4.2 MJ/m ³	0.4 MJ/m ³
LOI	22	21.4
Hidrolitik Bozunmaya Bağlı 3 Aylık Kütle Kaybı	25.87	31.25
Kristalinite	% 16.25	% 30.07

5. SONUÇLAR

Bu doktora çalışmasında, ortalama 300 µm boyutunda bor oksit tozu SPEX öğütücüde öğütülerek yaklaşık 100 nm altı boyutta bor oksit nanopartikülleri elde edilmiştir. Bor oksit nanopartiküllerine OA, MPTMS ve VS ile yüzey fonksiyonelleitirmesi yapılmıştır. PLA ve PLA nanokompozitleri çözelti dökme ve yerinde polimerizasyon yöntemleriyle başarıyla elde edilmiştir.

Çözelti dökme yönteminde:

Nanokompozit yapıda fonksiyonelleştirilmiş BONPs kullanılması nanokompozitlerin termal stabilitesini hafifçe arttırmıştır. Hem BONPs hem de fonksiyonelleştirilmiş BONPs PLA'nın soğuk kristalizasyonunu arttırmıştır. Yüzey fonksiyonelleştirmesinde kullanılan modifiye edicilerin plastikleştirici etkileri sebebiyle camsı geçiş sıcaklığı 59.54°C'den 34.85 °C'ye kadar düşmüştür. Kristalinite, nanokompozit yapıda fonksiyonelleştirilmiş BONPs kullanılmasıyla % 13.68'den, % 32.55'e yükselmiştir. Benzer olarak, çekme gerilimi 41.25 Mpa'dan 51.12 Mpa'a yükselmiştir. Fakat dolgu oranı kütlece % 2.5 üzerine çıktığında aglomerasyon nedeniyle çekme gerilimi düşmüştür. Nanokompozitin aleve dayanım özellikleri hem BONPs hem de fonksiyonelleştirilmiş BONPs ile artmıştır. En yüksek LOI değeri PLA/BONPs-VS5 nanokompoziti için 26.8 olarak ölçülmüştür. BONPs PLA'nın aleve dayanımını iyileştirmiştir. Nanokompozit filmler antibakteriyel aktivite göstermemiştir. Filmler çok ince olmasına rağmen BONPs'nin filmlerden difüzyon güçlüğü nedeniyle antibakteriyel aktivite gözlenmemiştir. Hidrolitik bozunma artan BONPs miktarı ile ve bozunma süresi ile artmaktadır. BONPs'nin fonksiyonelleştirilmesi hidrolitik bozunmayı azaltmaktadır. Nanokompozitin oksijen geçirgenliği PLA'ya oranla daha yüksektir. PLA için oksijen geçirgenliği 128 cc/m²gün iken PLA/BONPs1 için 138 cc/m²gün olarak ölçülmüştür. Özellikle ambalaj sektöründe kullanım yönünden dikkate alınabilecek kristalinite, mekanik özellikler ve aleve dayanım özelliklerinin en iyi olduğu nanokompozitler çizelge 5.1'de görülmektedir.

Çizelge 5.1 Çözelti dökme yöntemiyle elde edilen nanokompozitlerden kristalinite, mekanik özellikler ve aleve dayanım yönünden en iyi değere sahip nanokompozitler

Özellik	Numune	Değer
Kristalinite	PLA/BONPs-VS5	% 32.55
Çekme gerilimi	PLA/BONPs-VS2.5	51.12 MPa
Tokluk	PLA/BONPs-MPTMS2.5	4.7 MJ/m ³
LOI	PLA/BONPs-VS5	26.8
3 aylık hidrolitik bozunmaya bağlı kütle kaybı (en yüksek)	PLA/BONPs5	% 32.46
3 aylık hidrolitik bozunmaya bağlı kütle kaybı (en düşük)	PLA/BONPs-OA5	% 25.76

Çözelti dökme yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin BONPs ve özellikle fonksiyonelleştirilmiş BONPs katkısı ile mekanik özellikleri ve aleve dayanım özelliklerindeki belirgin iyileşme ile bu nanokompozitlerin ambalaj ve otomotiv sektöründe kullanım için aday olduğu düşünülmektedir. Hidrolitik bozunma fonksiyonelleştirme ile azalmaktadır. Ancak artan BONPs miktarı ile hidrolitik bozunmadaki artışın ise kullanım yerine bağlı olarak biyomedikal uygulamalar için avantajlı olabileceği düşünülmektedir.

Yerinde polimerizasyon yönteminde:

Nanokompozit yapıdaki BONPs'nin artmasıyla kütlece molekül ağırlığında azalma meydana gelmiştir. Bu da beraberinde çekme dayanımında azalmayı getirmiştir. PLA için çekme dayanımı 26.10 Mpa iken yapıya % 1 oranında BONPs katılmasıyla 13.30MPa'a düşmüştür. %1.5'ten daha yüksek oranlarda BONPs katkısı bu yöntemle polimer oluşumuna imkan vermemektedir. Fonksiyonelleştirilmiş BONPs ise düşük oranlarda kullanılsa bile polimer oluşumu gerçekleşmemiştir. % 0.5 oranında BONPs katkısı soğuk kristallenmeyi arttırmıştır. Kristalinite değeri % 15.48'den BONPs

katkısının artması ile artış göstermiş, PLA1 nanokompoziti için % 30.07 olarak hesaplanmıştır. BONPs katkısı kristaliniteyi arttırmaktadır. Hidrolitik bozunma hem süreyle hem de yapıdaki BONPs miktarının artmasıyla artmıştır. Yerinde polimerizasyon ile nanokompozit yapıya katılan BONPs miktarının düşük olması sebebiyle aleve dayanım özelliğinde önemli bir değişim sağlamamıştır. Çizelge 5.2’de yerinde polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen nanokompozitlerden Mw, kristalinite, mekanik özellikler ve aleve dayanım yönünden en iyi değere sahip nanokompozitler görülmektedir.

Çizelge 5.2 Yerinde polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen nanokompozitlerden Mw, kristalinite, mekanik özellikler ve aleve dayanım yönünden en iyi değere sahip nanokompozitler

Özellik	Numune	Değer
Mw	PLA0.5	11200 Da
Kristalinite	PLA1	% 30.07
Çekme gerilimi	PLA0.5	15.50 MPa
Tokluk	PLA0.5	0.8 MJ/m ³
LOI	PLA1 ve PLA1.5	21.4

KAYNAKLAR

- Abarca, R.L., Rodriguez, F. J., Guarda, A., Galotto, M. J. J. , Bruna, E., Perez, M.A.F, Felipe, F. R. S., Padula, M. 2017. Application of β -Cyclodextrin/2-Nonanone Inclusion Complex as Active Agent to Design of Antimicrobial Packaging Films for Control of Botrytis cinerea. Food Bioprocess Technology, 10, 1585-1594.
- Abdel-Rahman, M. A., Tashiro, Y. And Sonomoto, K. 2013. Recent advances in lactic acid production by microbial fermentation processes. Biotechnology Advances, 31,877-902.
- Akar, A.O. and Hacaloglu, J. 2021. Preparation and characterization of poly(lactic acid) composites involving aromatic diboronic acid and organically modified montmorillonite. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 143,3117-3126.
- Akpınar, S. ve Arsoy, Z. 2020. Effect of silanization time on the surface modification of anhydrous borax. Journal of Boron, 5(3),144-151.
- Alizadeh, M., Sharifianjazi, F., Haghshenasjazi, E., Aghakhani, M. ve Rajabi, L. 2015. Production of Nanosized Boron Oxide Powder by High-Energy Ball Milling. Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 45,11-14.
- Alvarado, N., Romero, J. , Torres, A. , Dicastillo, C.L. , Rojas, A., Galotto, M. J., Guarda, A. 2018. Supercritical impregnation of thymol in poly(lactic acid) filled with electrospun poly(vinyl alcohol)-cellulose nanocrystals nanofibers: Development an active feed packaging material. Journal of Food Engineering, 217, 1-10.
- Anonim 2021. Bor Sektör Raporu. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Strateji Geliştirme Dairesi Başkanlığı, 36, Ankara.
- Anonim. 2022. Web Sitesi:
[https:// www.etimaden.gov.tr](https://www.etimaden.gov.tr) Erişim tarihi: 11.04.2022.
- Arı, A.G. 2009. Polimer Nanokompozitlerin Özelliklerine Değişik Nanopartiküllerin Etkisinin İncelenmesi. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 167, İstanbul.
- Arıg, E. 2010. Nanoyapıda Çinko Oksit Partiküllerinin Üretimi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, 53, İstanbul.
- Armentano, I., Bitinis, N., Fortunati, E., Mattioli, S., Rescignano, N., Verdejo, R., Lopez Manchado, M.A., Kenny, J.M. 2013. Multifunctional Nanostructured PLA Materials for Packaging and Tissue Engineering. Progress in Polymer Science, 38 (10-11), 1720-1747.

- Armentano, I., Puglia, D., Luzi, F., Arciola, C., Morena, F., Martino, S. ve Torre, L. 2018. Nanocomposites Based on Biodegradable Polymers. *Materials*, 11, 795.
- Arslan, F. 2011. Karbon nanotüp takviyeli polimer nanokompozit geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, 130, Ankara.
- Ateş, H. ve Bahçeci, E. 2015. Nanomalzemeler İçin Üretim Yöntemleri. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji, 3(2), 483-499.
- Atila Dinçer, C. 2015. Atmosferik Koşullarda ve Süperkritik Akışkan Ortamında Fe₃O₄-PLGA Nanokompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 126.
- Auras, R.A., Harte, B., Selke, S. 2004. An overview of Polylactides as Packaging Materials. *Macromolecular Bioscience*, 4, 9, 835-864.
- Avcıoğlu, S., Buldu, M., Kaya, F., Üstündağ, C.B., Kam, E., Menceloğlu, Y.Z., Kaptan, H.Y. ve Kaya, C. 2020. Processing and properties of boron carbide (B₄C) reinforced LDPE composites for radiation shielding. *Ceramics International*, 46, 343-352.
- Averous, L. 2008. Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications, Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, Elsevier, 433-450.
- Aydın, D. Y., Gürü, M., Ayar, B., ve Çakanyıldırım, Ç. 2016. Bor bileşiklerinin alev geciktirici ve yüksek sıcaklığa dayanıklı pigment olarak uygulanabilirliği. *Bor Dergisi*, 1(1), 33-39.
- Baek, N., Kim, Y.T., Marcy, J. E., Duncan, S.E and O'Keefe, S. F. 2018. Physical properties of nanocomposite polylactic acid films prepared with oleic acid modified titanium dioxide. *Food Packag. Shelf Life.*, 17, 30-38.
- Barrau, S., Vanmansart, C., Moreau, M., Addad, A., Stoclet, G., Lefebvre J.- M., Seguela, R. 2011. Crystallization Behaviour of Carbon Nanotube- Polylactide Nanocomposites. *Macromolecules*, 44, 6496-6502.
- Basillissi, L., Silvestro, G. D., Farina, H., Ortenzi, M. A. 2012. Synthesis and characterization of PLA nanocomposites containing nanosilica modified with different organosilanes on the properties of nanocomposites: Thermal characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 128, 5, 3057-3063.
- Beyli, P. T., Dogan, M., Gunduz, Z., Alkan, M., Turhan, Y. 2018. Synthesis, Characterization and Their Antimicrobial Activities of Boron Oxide/Poly (Acrylic Acid) Nanocomposites: Thermal and Antimicrobial Properties. *Advances in Material Science*, 1(55), 18-28.

- Bindhu, B., Renisha, R., Roberts, L. and Varghese, T. O. 2018. Boron Nitride reinforced polylactic acid composites film for packaging: Preparation and properties. *Polymer Testing*, 66, 172-177.
- Borazan, A. A., Gokdai, D. 2018. Pine Cone and Boron Compounds Effect as Reinforcement on Mechanical and Flammability Properties of Polyester Composites. *De Gruyter*, 16, 427-436.
- Çakmak, A. ve Özcan, H. 2022. Bor oksit nanoparçacıklarının dizel yakıt katkısı olarak kullanılabilirliğinin araştırılması. *Journal of Boron*, 7(1), 420-429.
- Capra, P. B., Briasco, Sorrenti, M., Catenacci, L., Sachet, M., Perugini, P. 2014. Preliminary evaluation of packaging-content interactions: Mechanical and physicochemical characterization of polylactide bottles. *Journal of Applied Polymer Science*, 131 (7),40067.
- Chahal, S.P. 1990. Lactic Acid. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Puplichers, 29456, New York, USA.
- Chawla, K.K. 2001 *Composite Materials Science and Engineering*. Springer, 292, 528 page, New York.
- Cheng, F. ve Jahle, F. 2011. Boron-containing polymers as versatile building blocks for functional nanostructured materials. *Polymer Chemistry*, 2, 2122.
- Cipriano, T.F., Silva, A. L. N., Silva, A. H. M. F., Sousa, A. M. F., Silva, G. M. And Rocha, M. G. 2014. Thermal, rheological and morphological properties of poly (lactic acid) (PLA) and talc composites. *Polimeros*, 24(3), 276-282.
- Celebi, H., Gunes, E. 2017. Combined effect of a plasticizer and carvacrol and thymol on the mechanical, thermal, morphological properties of poly (lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, 135, 8, 45895.
- Çelebi, M. ve Karagöz, İ. 2019. *Biyobozunur Polimerler ve Özellikleri; Nişasta, Poli(Glikolik Asit), Poli(Laktik Asit) ve Poli(ε Kaprolakton.) Mühendislik Alanında Yeni Ufuklar*, Gece Kitaplığı Yayınları, No:29377, 414 , Ankara
- Das, K., Ra, D., Banerjee, I., Bandyopadhyay, N. R., Sengupta, S., Mohanty, A. K., Misra, M. 2010. Crystalline Morphology of PLA/ Clay Nanocomposite Films and Its Correlation with Other Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 118, 143-151.
- Dhillon, A., Kumar, D. 2018. Recent advances and perspectives in polymer-based nanomaterials for Cr(IV) removal, *New Polymer Nanocomposites for Environmental Remedition*, 29-46.

- Dogan, M., Dogan, S. D., Savas, L. A., Ozcelik, G. and Tayfun, U. 2021. Flame retardant effect of boron compounds in polymeric materials. *Composites Part B*. 222, 109088.
- Drumright, R. E., Gruber, P. R., and Henton, D. E., 2000, *Polylactic Acid Technology*. *Advanced Materials*, 12, 23, 1841-1845.
- Ediz, N. ve Özdağ, H. 2001. Bor mineralleri ve ekonomisi. *Journal of Science and Technology of Dumlupınar University*, 002, 133-151.
- Ersoy, H.Y. 2001. *Kompozit Malzeme, Literatür Yayınları*, 66 sayfa, İstanbul.
- Erum, A. D. ve Özcan, G. 2013. Polimer Esaslı Nanokompozitler ve Tekstil Uygulamaları. *Journal of Textiles and Engineer*, 20(89), 36-47.
- F. Campbell. 2010. *Structural Composite Materials*. ASM International, 599 page, Ohio, USA
- Fukushima, K. D., G. Tabuani, Camino, G. 2012. Poly (lactic acid)/ clay nanocomposites: effect of nature and content of clay on morphology, thermal and thermo-mechanical properties. *Material Science and Engineering C, Materials for Biological Applications* 32 (7) 1790-1795.
- Garlotta, D. 2001. A literature review of poly (lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9(2); 63–84.
- Goddard, J.M. and Hotchkiss, J.H. 2007. Polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds. *Progress in Polymer Science*, 32, 698-725
- Gökdağ, D., Gürü, M. Toğrul, T. 2016. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 31(2), 425-433.
- Gruber, P., O'Brien, M. 2005. *Poly lactides NatureWorks TM PLA* , *Biopolymers Online*, Steinbüchel, A., Wiley, 235-239.
- Gupta, B., Revagade, N., Anjum, N., Atthoff, B., Hilborn. J. 2006. Preparation of poly(lactic acid) fiber by dry-jet-wet-spinning. I. Influence of draw ratio on fiber properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 100 (2), 1239-1246.
- Gürü, M ve Yalçın, H. 2012. *Malzeme Bilgisi*, Palme Yayıncılık, 461 sayfa, Ankara.
- Henton, D. E., Gruber, P., Lunt, J. and Randall, J. 2005. *Polylactic Acid Technology in Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*, CRC Press, 578 page.
- 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. *Composite Science and Technology*, 106, 149–155.

- Huang, J-W., Hung, Y. C., Wen, Y-L., Kang, C-C., Yeh, M-Y. 2009. Polylactide/ nano and micro scale silica composite films. I. Preparation and Characterization, Journal of Applied Polymer Science. 2009, 112, 3149.
- Huang, H.- D., Xu, J.-Z., Fan, Y., Xu, L., Li, Z.- M. 2013. Poly (-lactic acid) Crystallization in a Confined Space Containing Graphene Oxide Nanosheets. The Journal of Physical Chemistry B, 117 (36), 10641-10651.
- Hull. D. 1981. An Introduction to Composite Materials, Cambridge University Press, Cambridge.
- Insung, T., Chaiyut, N., Ksapabutr, B., Panapoy, M. 2019. Preparation and properties of silane-treated banana fiber/ poly(lactic acid) biocomposites IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Mat. Sci. Eng. 544, 012011.
- Jamshidian, M., Tehrani, E. A., Imran, M., Jacquot, M. and Desobry, S. 2010. Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 9(5), 552-571.
- Jariyasakoolroj, P., Chirachanchai, S. 2014. Silane modified starch for compatible reactive blend with poly(lactic acid), Carbohydrate Polymers, 106, 255-263.
- Javidi, Z., Hosseini, S. F., Rezaei, M. 2016. Development of flexible bactericidal films based on poly(lactic acid) and essential oil and its effectiveness to reduce microbial growth of refrigerated rainbow trout. LWT-Food Science and Technology, 72, 251-260.
- Joy, J., George, E., Haritha, P., Thomas, S., Anas, S. 2020. An overview of boron nitride based polymer nanocomposites. Journal of Polymer Science, 1-27.
- Kaihara, S., Matsumura, S., Mikos, A.G., ve Fisher, J.P. 2007. Synthesis of poly(L-lactide) and polyglycolide by ring-opening polymerization. Nature Protocols, 2 (11), 2767-2771.
- Kale, G., Auras, R. Singh, S.P. and Narayan, R. 2007. Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions. Polymer Testing, 26, 1049-1061.
- Kamarudin, S. H., Abdullah, L. Aung, M. And Ratnom, C. 2019. Mechanical and physical properties of kenaf-reinforced poly(lactic acid) plasticized with epoxidized jatropo oil. Bioresources, 14, 9001-9020.
- Karaağaç, A. 2015. Endüstriyel Bor Atıklarından Borun Geri Kazanımı ve Nano Bor Oksit Eldesi. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, 64, Ankara.

- Karakehya, N. ve Bilgiç, C. 2020. Yıldız-Şekilli Poli (L-Laktik Asit)Nanokompozitlerin Yerde Polimerizasyon Yöntemiyle Hazırlanması ve İncelenmesi. Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(2), 631-642.
- Karamanlioğlu, M., Preziosi, R., ve Robson, G. D.2017 Abiotic and biotic environmental degradation of the bioplastic polymer poly(lactic acid): A review.Polymer Degradation and Stability,137, 122-130.
- Kaw, A. 2006. Mechanics of Composite Materials, Boca Raton: Taylor & Francis Group.
- Kmetty, A. And Litauszki K. 2020. Development of Poly (Lactide Acid) Foams with Thermally Expandable Microspheres, Polymers, 12, 463.
- Korhonen, H., Helminen, A. and Seppala, V. 2001. Synthesis of polylactides in the presence of co-initiators with different numbers of hydroxyl groups. Polymer, 42 ;7541-7549.
- Kumar, S. and Thakur, KS. 2017. Bioplastics-classification, production and their potential food applications. Journal of Hill Agriculture, 8(2), 118-129.
- Kuru, D., Borazan, A.A. ve Guru, M. 2018. Effect of chicken feather and boron compounds as filler on mechanical and flame retardancy properties of polymer composite materials. Waste Management & Research, 1-8.
- Levan, S.L., Tran, H.C. 1990. The role of boron in flame- retardant treatments, 28- 30 November, First International Conference on Wood Protection with Diffusible Preservatives, 39-41, Nashville, USA.
- Lim, L.-T, Auras, R. And Rubino, M. 2008. Processing Technologies for poly(lactic acid). Progress in Polymer Science. 33, 820-852.
- Liu, X., Li, C., Zhang, D., Xiao, Y. 2006. Melting behaviours, crystallization kinetics, and spherulitic morphologies of poly (butylene succinate) and its copolyester modified with rosin maleopimaric acid anhydride. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 44, 6, 900-913.
- Livage, J. and Sanchez, C. 1992. Sol-gel chemistry. J. Non-Cryst. Solids, 145: 11-19.
- Ljungberg, N. and Wesslen, B. 2002. The effects of plasticizers on the dynamic mechanical and thermal properties of poly(lactic acid). Journal of Applied Polymer Science, 86, 1227-1234.
- Ljungberg, N. and Wesslen, B. 2005. Preparation and Properties of Plasticized Poly(lactic acid) Films, Biomacromolecules, 6, 3, 1789-1796.

- Luo, Y.B., Li, W.D., Wang, X.L., Xu, D.Y., Wang, Y.Z. 2009. Preparation and properties of nanocomposites based on poly(lactic acid) and functionalized TiO₂. *Acta Materialia*, 57,11, 3182-3191.
- Maharana, T., Mohanty, B. and Negi, Y. 2009. Melt-solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability. *Progress in Polymer Science*, Vol. 34 ; PP. 99-124.
- Majdzadeh-Ardakani, K., Zekriardehani, S., Coleman, M.R., Jabarin. S. A. 2017. A novel Approach to Improve the Barrier Properties of PET/Clay Nanocomposites. *International Journal of Polymer Science*, 7625906.
- Mark, J. E. 1996. Ceramic Reinforced Polymers and Polymer-Modified Ceramics, *Polymer Engineering and Science*, 36, 2905-2920.
- Masutani, K. And Kimura, Y. 2014. PLA synthesis from the monomer to the polymer. *Poly(lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications*,1, 1-36.
- Mulmi, D. D., Thapa, D., Dahal, B., Baral, D. and Solanki, P.B. 2016. Spectroscopic Studies of Boron Doped Titanium Dioxide Nanoparticles. *International Journal of Materials Science and Engineering*. 4, 3, 172-178.
- Nadaroğlu, H., Güngör, A.A. ve İnce, S. 2017. Synthesis of Nanoparticles by Green Synthesis Method. *International Journal of Innovative Research and Reviewers*, 1(1),6-9.
- Nampoothiri, K. M., Nair N. R. and John, R. P. 2010. An Overview of the Recent Developments in Polylactide (PLA) Research. *Bioresource Technology*, 101, 8493-8501.
- Naser, A.Z., Deiab, I. and Darras, B.M. 2021. Poly(lactic acid) (PLA) and polyhydroxyalkanoates (PHAs), green alternatives to petroleum- based plastics: a review. *RSC Advances*, 11, 17151-17196.
- Neouze, M.-A. Ve Schubert, U. 2008. Surface Modification and Functionalization of Metal and Metal Oxide Nanoparticles by Organic Ligands. *Monatsh Chem*, 139, 183-195.
- Nieddu, E., Mazzucco, L., Gentile, P., Benko, T., Balbo, T., Mandrile, R., Ciardelli, G. 2009. Preparation and biodegradation of clay composites of PLA. *Reactive & Functional Polymers*, 69, 371-379.
- Peterson, K., Nielsen, P. V., Olsen, M. B. 2001. Physical and Mechanical Properties of Biobased Materials-Starch, Polylactate and Polyhydroxybutyrate, *Starch/Stärke*, 53: 356-361.

- Phan, D-N., Rebia, R.A., Saito, Y., Kharaghani, D., Khatri, M., Tanaka, T., Lee, H. And Kim. I-S. 2020. Zinc oxide nanoparticles attached to polyacrylonitrile nanofibers with hinokitiol as gluing agent for synergistic antibacterial activities and effective dye removal. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 85, 258-268.
- Pittoni, P. G., Chang, Y.-Y. and Lin, S.-Y. 2012. Interpretation of the peculiar temperature dependence of surface tension for boron trioxide. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43, 852-859.
- Pivkina, D.B. Meerov, K.A. Monogarov, Y. V. Frolov, N. V. Muravyev. 2021. Prospects of Using Boron Powders As Fuel. II. Influence of Aluminum and Magnesium Additives and Their Compounds on the Thermal Behaviour of Boron Oxide, *Combust., Explos. Shock Waves*. 56, 2, 148-155.
- Polat, O., Kaynak, C. 2014. Boron Oxide and Boric Acid to Improve Flame Retardancy of an Organophosphorus Compound in Neat and Fiber Reinforced Polyamide-6. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 22, 300-310.
- Pracella, M., Haque, Md. M.- U., Puglia, D. 2014. Morphology and properties tuning of PLA/cellulose nanocrystals bio-nanocomposites by means of reactive functionalization and blending with PVAc. *Polymer*, 55, 3720-3728.
- Prasad, S., Datta, S., Adars, T., Diwan, P., Annapurn, K., Kundu, B., Biswas, K. 2018. Effect of boron oxide addition on structural, thermal, in vitro bioactivity and antibacterial properties of bioactive glasses in the base S53P4 composition. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 498, 204–215.
- Rahman, W.A.W.A., Adenan, N., Ali, R. R., Sulaiman, H. 2009. Effect of Silane Crosslinker on the Thermal Properties of Rice Straw/HDPE Biocomposite. *Journal of Applied Science*, 9, 17, 3041-3047.
- Ramachandran, R., Jung, D., Bernier, N.A., Logan, J.K., Waddington, M, A., Spokoyny, A. M. 2018. Sonochemical Synthesis of Small Boron Oxide Nanoparticles. *Inorganic Chemistry*. 57, 14, 8037-8041.
- Ramos- Gonzalez, R., Garcia-Cerda, L.A. ve Quevedo-Lopez, M.A. 2012. Study of the surface modification with oleic acid of nanosized HfO₂ synthesized by the polymerized complex derived sol-gel method. *Applied Surface Science*, 258, 6034-6039.
- Rasal, R.M., Janorkar, A.V. ve Hirt, E.D. 2010. Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science*, 35, 338-356.
- Ray, S. S. and Okamoto, M. 2003. Polymer/Layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28, 1539-1641.

- Ray, S.S., Bousmina, M. 2005. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Progress in Materials Science*, 50, 962–1079.
- Reynauld, E., Gauthier, C. and Perez, J. 1999. Nanophases in Polymers, *Revue De Metallurgie-cahiers D Informations Techniques*, 96, 169-176.
- Rezwan, K., Chen, Q.Z., Blaker, J.J., Boccaccini, A.R. 2006. Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering, *Biomaterials*, 27, 3413-3431.
- Rojas,A., Velasquez, E., Vidal, C. P., Guarda, A., Galotto, M. J., Dicastillo, C. L. 2021. Active PLA Packaging Films: Effect of Processing and the Addition of Natural Antimicrobials and Antioxidants on Physical Properties, Release Kinetics, and Compostability, *Antioxidants*, 10, 1976.
- Rosely, C.V. S., Nagendra, B., Sivaprasad, V. P. and Gowd, E.B. 2018. Influence of Boron Nitride Nanosheets on the Crystallization and Polymorphism of Poly(l-lactide). *The journal of physical chemistry B*, 122(24), 6442-6451.
- Rosely, C.V. S., Shaiju, P. and Gowd, E. B. 2019. Poly (l- lactic acid)/ Boron Nitride Nanocomposites: Influence of Boron Nitride Functionalization on the Properties of Poly (l-lactic acid). *The Journal of Physical Chemistry B*, 123(40) 8599-8609.
- Rosely, CV. S., Joseph, M. A., Leuttreitz, A. ve Gowd, B. E. 2020. Phytic Acid Modified Boron Nitride Nanosheets as Sustainable Multifunctional Nanofillers for Enhanced Properties of Poly (L-lactide). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(4), 1868-1878.
- Saçak, M. 1998. *Polimer Kimyası Giriş. Döner Sermaye işletmesi Yayınları* No: 50, 158, Ankara
- Savaşçı, Ö.T., Uyanık, N., Akovalı, G. 1998. *Plastikler ve Plastik Teknolojisi. Çantay Kitabevi*, 506, İstanbul.
- Scaffaro, R.,Maio, A., Suter, F., Gulino, E., F. ve Morreale, M. 2019. Degradation and Recycling of Films Based on Biodegradable Polymers: A Short Review. *Polymers*, 11, 651.
- Schwartz, M. M. 1996. *Composite Materials: Properties, Nondestructive Testing and Repair*, New Jersey: Prentice-Hall.
- Seçkin, T. 2018. *Polimer Kimyası Fonksiyonel Yaklaşım ve Uygulamaları. Seçkin Yayıncılık*, 688, Ankara
- Serizawa, S., Inoue, K. and Iji, M. 2006. Kenaf- Fiber Reinforced Poly (lactic acid) Used for Electronic Products. *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 618-624.

- Siracusa, V., Rocculi, P., Romani S., Rosa, M.D. 2008. Biodegradable Polymers for Food Packaging: A Review, Trends in Food Science & Technology, 19, 634-643.
- Song, R., Murphy, M., Li, C., Ting, K., Soo, C., and Zheng, Z. 2018. Current development of biodegradable polymeric materials for biomedical applications. Drug Design, Development and Therapy, 12, 3117–3145.
- Şahin, Y. 2000. Kompozit Malzemeler ve Uygulama Alanları. Gazi Kitabevi, 320 sayfa, Ankara 320.
- Şengül, B. 2013. Poli (laktik asit)/Tabakalı Silikat Nanokompozitlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Gıda Ambalajı Olarak Uygulanabilirliğinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 242.
- Şengül, B. ve Dilsiz, N. 2014. Barrier Properties of Polylactic Acid/ Layered Silicate Nanocomposites for Food Contact Applications. Composites, 56(6), 896-906.
- Tombal, T.D., Özkan, Ş. G., Ünver, İ.K., Osmanlıoğlu, A.E. 2016. Bor Bileşiklerinin Özellikleri, Üretimi, Kullanımı ve Nükleer Reaktör Teknolojisinde Önemi. Journal of Boron, 1(2), 86-95.
- Tsujimoto, Y. Sakurai, T. Ono, Y. Nagano, S., Seki, S. 2019. Cold Crystallization of Ferrocene-Hinged π -Conjugated Molecule Induced by the Limited Conformational Freedom of Ferrocene. The Journal of Physical Chemistry B, 123, 8325-8332.
- Üner, İ., Koçak, E. D. 2012. Poli (laktik asit) in kullanım alanları ve nano lif üretimindeki uygulamaları. İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 11, 79-88.
- Weme T. and Patten, T. E. 1999. Preparation of Structurally Well Defined Polymer-Nanoparticle Hybrids with Controlled Living Radical Polymerization. Journal of the American Chemical Society, 121, 7409-7410.
- Varol, T. 2018. Mekanik öğütme yöntemi ile üretilen mikronaltı Al_2O_3 seramik parçacıklarının fiziksel özellikleri üzerine öğütme zamanı, öğütme hızı ve bilye toz ağırlık oranının etkisi. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 24(4), 635-642.
- Vroman, I. and Tighertz, L. 2009. Biodegradable Polymers. Materials, 2, 307-344.
- Yang, Q., Sha, J., Wang, L., Zou, Y., Niu, J., Cui, C. and Yang, D. 2005. Crystalline boron oxide nanowires on silicon substrate, Physica E., 27, 319-324.

- Yıldırım, Y. 2021. Poli (laktik-ko-glikolik asit) (PLGA)/ Yağ kompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 62.
- Yi, Z., Yang, J., Liu, X., Mao, L., Cui, L. And Liu. Y. 2019. Enhanced mechanical properties of poly(lactic acid) composites with ultrathin nanosheets of MXene modified by stearic acid. Journal of Applied Polymer Science, 1, 48621.
- Yu, L., Dean, K., Li, L. 2006. Polymer blends and composites from renewable resources. Progress in Polymer Science, 31, 576-602.
- Zhang, P., Gao, D., Zou, P., Wang, B. 2017. Preparation and thermomechanical properties of nanocrystalline cellulose reinforced poly(lactic acid) nanocomposites, Journal of Applied Polymer Science, 134(14), 44683.
- Zhang, C.C., Gao, X., Yilmaz, B. 2020. Development of FTIR spectroscopy methodology for characterization in boron species in FCC catalysts. Catalysts, 10, 1327.
- Zhao, X., Huan, H., Wang, X., Yu, X., Zhou, W., Peng. S. 2020. Super tough poly (lactic acid) blends: a comprehensive review. The Royal Society of Chemistry, 10, 13316-13368.