



T.C.

BARTIN ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**POLİHİDROKSİBUTİRAT (PHB) BİYOPOLİMERİNİN
MODİFİKASYONU VE NANOSELÜLOZ KATKILI PHB
NANOKOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ**

GÜLYAZ AL

DANIŞMAN

PROF. DR. DENİZ AYDEMİR

BARTIN-2023



T.C.

BARTIN ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**POLİHİDROKSİBUTİRAT (PHB) BİYOPOLİMERİNİN MODİFİKASYONU VE
NANOSELÜLOZ KATKILI PHB NANOKOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ**

DOKTORA TEZİ

Gülyaz AL

BARTIN-2023

BEYANNAME

Bartın Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre Prof. Dr. Deniz AYDEMİR danışmanlığında hazırlamış olduğum “POLİHİDROKSİBUTİRAT (PHB) BİYOPOLİMERİNİN MODİFİKASYONU VE NANOSELÜLOZ KATKILI PHB NANOKOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ” başlıklı doktora tezimin bilimsel etik değerlere ve kurallara uygun, özgün bir çalışma olduğunu, aksinin tespit edilmesi halinde her türlü yasal yaptırımını kabul edeceğimi beyan ederim.

14.07.2023

Gülyaz AL

ÖNSÖZ

“Polihidroksibutirat (PHB) Biyopolimerinin Modifikasyonu ve Nanoselüloz Katkılı PHB Nanokompozitlerinin Üretimi” isimli bu çalışma, Bartın Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Doktora Tezi olarak hazırlanmıştır. Bu tez çalışmasının planlanmasında, araştırılmasında ve yürütülmesinde desteğini esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Deniz AYDEMİR’ e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmanın yürütülmesi için maddi destek sağlayan Bartın Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (BAP)’ ne (2021-FEN-CD-001) ve Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK-1002) tarafından sağlanan 222O422 nolu projeye teşekkür ederim. FTIR testlerinin yapılmasında cihazlarımı kullanmama izin veren Sayın Prof. Dr. Ayben KILIÇ PEKGÖZLÜ ve Arş. Gör. Esra CEYLAN’ a teşekkürlerimi sunarım. Aşı polimeri ve CNC takviyeli kompozit üretiminde laboratuvar imkânlarından ve bilgilerinden yararlandığım Sayın Doç. Dr. Ertuğrul ALTUNTAŞ’ a teşekkür ederim. Yaşlandırma testi için laboratuvar imkânlarından ve bilgilerinden yararlandığım Sayın Prof. Dr. Hüseyin SİVRİKAYA’ ya teşekkürlerimi sunarım. Biyobozunma testlerinde yardımlarından dolayı Dr. Öğr. Üyesi Veysel TOKDEMİR’ e teşekkür ederim. Mantar testlerinin yapılmasında laboratuvar imkânlarından ve bilgilerinden yararlandığım Sayın Prof. Dr. Çoşkun KÖSE ve Doç. Dr. Evren TERZİ’ ye teşekkürlerimi sunarım. Tezimin daha iyi bir şekilde ulaşmasına katkı sağlayan ve tavsiyelerinden faydalandığım Sayın Prof. Dr. Gökhan GÜNDÜZ, Prof. Dr. Bülent KAYGIN ve Doç. Dr. Suat ALTUN’ a teşekkür ederim. Deneysel örneklerinin hazırlanmasında yardımlarından dolayı Bartın Üniversitesi Mobilya Atölyesi çalışanlarından Veysel KARAGÜL’ e ve ayrıca Çanakkale Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu Tasarım Bölümü İç Tasarım Uygulama Atölyesi çalışanlarından İbrahim ÖVÜNÇ, İsmail ŞEVİK ve Serkan SEZER’ e teşekkürlerimi sunarım. Biyobozunma deneylerimin devam etmesinde laboratuvarlarımı kullandığım Çanakkale Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu Gıda İşleme Bölümü’ne ve deneysel örneklerimin ölçümünde laboratuvar imkanlarından yararlandığım Çanakkale Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu İnşaat Bölümü’ne teşekkür ederim. Her zaman maddi ve manevi desteklerini gördüğüm babam Mustafa AL, annem Güldane AL ve kardeşlerim Gonca ÖZDEMİR ve Görkem Anıl AL’ a sonsuz şükranlarımı sunarım. Tez çalışmam boyunca desteklerini benden esirgemeyen arkadaşlarım; Ayşenur Kılıç AK, Sema SAMATYA YILMAZ ve Zeynep Eda ÖZAN’ a ayrıca çalışmada emeği geçen herkese teşekkür ederim.

Bu tez Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (BAP) (2021-FEN-CD-001) ve Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu tarafından sağlanan 222O422 nolu TÜBİTAK-1002 projeleri ile desteklenmiştir.

Gülyaz AL

ÖZET

Doktora Tezi

POLİHİDROKSİBÜTİRAT (PHB) BİYOPOLİMERİNİN MODİFİKASYONU VE NANOSELÜLOZ KATKILI PHB NANOKOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ

Gülyaz AL

Bartın Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Deniz AYDEMİR

Bartın-2023, sayfa: XXV+140

Bu çalışmada Polihidroksibütirat (PHB) biyopolimerine maleik anhidrit (MA) aşılansarak PHB-g-MA kopolimeri üretilmiş ve bu kopolimerin saf PHB' ye ilave edilmesiyle PHB' nin morfolojik yapısının iyileştirilerek kırılabilirliğinin azaltılması amaçlanmıştır. Literatüre bakıldığında farklı polimerlerin MA ilavesi ile morfolojik yapılarının iyileştirilerek mekanik özelliklerinde istenen iyileşmelerin sağlandığı görülmektedir. MA aşılması sonrasında birçok polimerin (polipropilen, polietilen gibi) dayanım, renk soğurması, adezyon, hidrofiliklik ve antistatik özellikleri gibi özelliklerinin iyileştiği görülmüştür. Bu bağlamda çalışmamızda benzoil peroksit (BPO) varlığında PHB zincirleri kırılarak bu zincirlere MA aşılması yapılmıştır. Kopolimer (PHB-g-MA) üretiminde %5 ve %10 oranında MA mikrodalga (MW) ve ekstrüder (Ext) aşılama yöntemleri kullanılarak, bu yöntemler arasındaki verimlilik araştırılmıştır. PHB-g-MA aşılı polimeri üretiminde kullanılan metotlar içerisinde ekstrüder yöntemiyle elde edilen aşılı polimerlerinin aşılama oranlarının daha yüksek çıktığı görülmüştür. PHB-g-MA ilaveli PHB karışımların ve CNC ilaveli nanokompozitlerin hazırlanmasında Aysa Instruments marka çift vidalı ekstrüder kullanılmıştır. Karışımlar ve nanokompozitler BOY 22A marka enjeksiyon kalıplama makinesi kullanılarak üretilmiştir. PHB' ye PHB-g-MA ilavesiyle karışımların morfolojik yapılarında ve mekanik özelliklerinde iyileşme olduğu görülmüştür. XRD sonuçlarına

bakıldığında MA ilavesiyle saf PHB' nin kristalinitelerinin arttığı görülmüştür. DSC sonuçlarına göre PHB-g-MA ilavesiyle erime (T_m) ve kristalleşme (T_c) sıcaklık değerlerinde anlamlı bir fark görülmemiştir. PHB-g-MA ilavesiyle depolama ve kayıp modülünün iyileştiği ve karışımların tan delta değerlerinin birbirine benzer olduğu görülmüştür. Reolojik özelliklerde, frekans değerleri arttıkça PHB ve PHB-g-MA takviyeli karışımların depolama ve kayıp modüllerinin arttığı görülmüştür. PHB-g-MA kopolimerleri içerisinde mikrodalga yöntemiyle elde edilen PHB-g-%5-MA ilaveli karışımların özellikle mekanik özelliklerinin daha iyi olduğu görülmüştür. Bu nedenle çalışmanın ikinci basamağı olan kristalin nano selüloz (CNC) ilaveli nanokompozit üretiminde bu kopolimer kullanılmıştır. %1,5 ve %3 PHB-g-MA ve %0,125, %0,25 ve %0,5 CNC kullanılarak nanokompozitler hazırlanmıştır. Bu adımda PHB' ye MA ilavesinin PHB-CNC kompozitleri üzerine etkileri incelenmiştir. PHB-g-MA ve CNC ilavesi PHB' nin mekanik özelliklerini olumlu yönde etkilemiştir. PHB-g-MA kopolimerinin eklenmesiyle genellikle CNC lifleri polimer içerisinde homojen olarak dağılmıştır. DSC sonuçlarına göre örneklerin T_m ve T_c değerlerinde neredeyse hiçbir değişiklik olmağı görülmüştür. PHB-g-MA+CNC ilavesiyle depolama ve kayıp modüllerinin arttığı görülmüştür. XRD sonuçlarına bakıldığında PHB-g-MA+CNC ilavesiyle kompozitlerin kristalinitelerinin azaldığı görülmüştür. PHB ve kompozitlerin depolama ve kayıp modülleri frekans değeri arttıkça artış göstermiştir. PHB-g-MA takviyesinin PHB' nin biyodegradasyon özelliğini iyileştirdiği sonucuna ulaşılmıştır. Yapılan mantar testinde saf PHB' de PHB-g-MA takviyeli karışımlara göre daha az büyüme meydana geldiği görülmüştür. Yaşlandırma testi sonrası SEM görüntülerine göre PHB-g-MA-MW karışımlarında PHB-g-MA-Ext karışımlarına göre yaşlandırma sonrasında yüzeyde meydana gelen deformasyonun daha az olduğu görülmüştür. PHB-g-MA ilaveli karışımların yüzeylerinin daha düz ve pürüzsüz olduğu görülmektedir. Yüksek oranda MA içeren PHB-g-MA ilaveli karışımların renk kararlılığının arttığı görülmüştür. PHB-g-MA ve CNC ilavesiyle PHB' nin biyodegradasyon özelliğinin iyileştiği söylenebilir. Saf PHB ve PHB-g-MA+CNC katkılı kompozitler kıyaslandığında saf PHB' de kompozitlere nazaran daha fazla bir mantar büyümesi görülmüştür. PHB-g-MA+CNC ilavesinin dış ortam şartlarına karşı dayanımını arttığı görülmüştür. PHB-g-MA ve CNC oranı arttıkça yüzeyde çatlakların ve deformasyonların azaldığı görülmüştür. PHB-g-MA+CNC oranı arttıkça kompozitlerin renk kararlılığı artmaktadır. Yüzey pürüzlülük değerlerine bakıldığında PHB-g-MA+CNC ilavesiyle yüzey pürüzlülük değerlerinin azaldığı ve böylece daha pürüzsüz yapıda kompozitler elde edildiği görülmektedir. DMA sonucuna göre CNC

ilavesiyle uzun süreli dış ortam şartlarına maruz kalan kompozitlerin PHB-g-MA takviyeli karışımlara nazaran daha dayanıklı olduğu söylenebilir.

Anahtar Kelimeler: Ekstrüder, kristalin nanoselüloz, maleik anhidrit, mikrodalga, polihidroksibütirat.

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

MODIFICATION OF POLYHYDROXYBUTYRATE (PHB) BIOPOLYMER AND PRODUCTION OF PHB NANOCOMPOSITES WITH NANOCELLULOSE

Gülyaz AL

Bartın University

Graduate School

Department of Forest Industry Engineering

Thesis Advisor: Prof. Dr. Deniz AYDEMİR

Bartın-2023, pp: XXV+140

This study produced a PHB-g-MA copolymer by grafting maleic anhydride (MA) to Polyhydroxybutyrate (PHB) biopolymer. It aimed to reduce its fragility by improving the morphological structure of PHB by adding this copolymer to neat PHB. The literature shows that the morphological structure of different polymers is improved by adding MA, thus improving mechanical properties. It has been observed that the properties of many polymers (polypropylene and polyethylene etc.), such as strength, color absorption, adhesion, hydrophilicity, and antistatic properties, have improved after MA grafting. In our study, MA grafting was performed on PHB in benzoyl peroxide's (BPO) presence. The efficiency between these methods was investigated using 5% and 10% wt MA microwave (MW) and extruder (Ext) grafting methods in copolymer (PHB-g-MA) production. Among the methods used in producing PHB-g-MA graft polymers, the grafting rates of graft polymers obtained by the extruder method were higher. Aysa Instruments' twin screw extruder was used to prepare PHB-g-MA-added PHB mixtures and CNC-added nanocomposites. The mixtures and nanocomposites were produced using the BOY 22A brand injection molding machine. It was observed that the morphological structures and mechanical properties of the mixtures improved with the addition of PHB-g-MA to PHB. According to XRD results, the crystallinity of neat PHB increased with the addition of MA. No significant difference was

observed in melting (T_m) and crystallization (T_c) temperature values with the addition of PHB-g-MA. It was observed that the storage and loss modulus were improved with the addition of PHB-g-MA, and the tan delta values of the mixtures were similar. In the rheological properties, it was observed that the storage and loss modulus of the PHB and PHB-g-MA added mixtures increased as the frequency values increased. The mechanical properties of the mixtures with PHB-g-5%-MA added, obtained by microwave method among PHB-g-MA copolymers, are better. For this reason, this copolymer was used to produce crystalline nanocellulose (CNC) added nanocomposite, the second step of the study. Nanocomposites were prepared using 1.5% and 3% wt PHB-g-MA and 0.125%, 0.25% and 0.5% wt CNC. This step investigated the effects of MA addition to PHB on PHB-CNC composites. The addition of PHB-g-MA and CNC positively affected the mechanical properties of PHB. With the addition of PHB-g-MA copolymer, CNC fibers are generally homogeneously dispersed in the polymer. According to the DSC results, there was almost no change in the T_m and T_c values of the samples. It was observed that the storage and loss moduli increased with the addition of PHB-g-MA+CNC. According to XRD results, the crystallinity of the composites decreased with the addition of PHB-g-MA+CNC. The storage and loss moduli of PHB and composites increased as the frequency value increased.

The addition of PHB-g-MA improved the biodegradation of PHB. In the fungi test, less growth occurred in pure PHB compared to PHB-g-MA-added mixtures. In morphologic structure, it was observed that the deformation on the surface after aging was less in the PHB-g-MA-MW mixtures than in the PHB-g-MA-Ext mixtures. The surfaces of the mixtures with the addition of PHB-g-MA were flatter and smoother. It was observed that the color stability of the mixtures with PHB-g-MA addition containing high MA increased. It can be said that the biodegradation property of PHB improved with the addition of PHB-g-MA and CNC. When neat PHB and PHB-g-MA+CNC doped composites were compared, a higher fungal growth was observed in neat PHB compared to composites. It was observed that adding PHB-g-MA+CNC increased its resistance to outdoor conditions. It was observed that the cracks and deformations on the surface decreased as the ratio of PHB-g-MA and CNC increased. The color stability of the composites increases as the PHB-g-MA+ CNC ratio rises. Surface roughness values decrease with the addition of PHB-g-MA+CNC; thus, smoother composites are obtained. According to the DMA result, it can be said that the composites exposed to long-term outdoor conditions with the addition of CNC are more durable than the mixtures added with PHB-g-MA.

Keywords: Crystalline nanocellulose. extruder, maleic anhydride, microwave, polyhydroxybutyrates.

İÇİNDEKİLER

BEYANNAME	iii
ÖNSÖZ	iv
ÖZET	vi
ABSTRACT	ix
İÇİNDEKİLER.....	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvi
TABLolar DİZİNİ.....	xxi
EKLER DİZİNİ	xxiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxiv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Polimerler	3
1.3. Biyopolimer	4
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	9
2.1. Çalışmada Kullanılan Materyallere ait Genel Bilgiler.....	13
2.1.1 Polihidroksibutirat (PHB).....	13
2.1.2 Maleik Anhidrit (MA).....	14
2.1.3 Kristalin Nano Selüloz (CNC).....	15
2.2. Çalışmada Kullanılan Aşılama Yöntemleri.....	18
2.2.1 Mikrodalga Yöntemi.....	18
2.2.2 Ekstruder Yöntemi.....	18
2.3. Yapılan Çalışmalar	20
3. MATERYAL VE METOT	24
3.1. Materyal.....	24
3.2. Aşı Polimerinin Hazırlanması.....	24
3.2.1 Aşı Polimerinin Üretimi.....	24
3.2.1.1 Mikrodalga Aşılama Metodu	24
3.2.1.2 Ekstruder Aşılama Metodu.....	25
3.2.1.3 PHB-g-MA Aşılama Yüzdesinin Belirlenmesi.....	26
3.2.2 PHB-g-MA ile Saf PHB Karışımlarının Hazırlanması.....	27
3.3. Kompozitlerin Hazırlanması	28
3.4. Uygulanan Testler	30

3.4.1 Mekanik Testler	30
3.4.1.1 Çekme Testi.....	30
3.4.1.2 Eğilme Testi.....	31
3.4.1.3 Çentikli Şok Testi	31
3.4.2 Morfolojik Özellikler	32
3.4.2.1 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	32
3.4.3 Termal Özellikler	33
3.4.3.1 Termogravimetrik Analiz (TGA).....	33
3.4.3.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	33
3.4.3.3 Dinamik Mekanik Analiz (DMA)	34
3.4.4 Yapısal Özellikler	35
3.4.4.1 Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	35
3.4.4.2 X-Işını Kırınım Analizi (XRD) ve Partikül Kristallik İndeksinin Belirlenmesi.....	35
3.4.5 Reolojik Özellikler.....	36
3.4.5.1 Reometre	36
3.4.6 Dış Ortam Özellikleri.....	37
3.4.6.1 Biyobozunma Testi	37
3.4.6.2 Mantar Testi	39
3.4.6.3 Yaşlandırma Testi	41
3.4.6.4 Renk Ölçümü	42
3.4.6.5 Yüzey Pürüzlülüğü	42
3.4.7 İstatiksel Analiz	43
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	46
4.1. PHB-g-MA ile PHB karışımlarına Ait Sonuçlar	46
4.1.1 Mekanik Testler	46
4.1.2 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	49
4.1.3 Termal Özellikler	51
4.1.3.1 Termogravimetrik Analiz (TGA).....	51
4.1.3.2 Diferansiyel Tarama Spektroskopu (DSC)	53
4.1.3.3 Dinamik Mekanik Analiz (DMA)	56
4.1.4 Yapısal Özellikler	59
4.1.4.1 Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	59

4.1.4.2 X-Işını Kırınım Analizi (XRD) ve Partikül Kristallik İndeksinin Belirlenmesi.....	61
4.1.5 Reolojik Özellikler.....	62
4.1.6 Dış Ortam Özellikleri.....	65
4.1.6.1 Biyobozunma Testi	65
4.1.6.2 Mantar Testi	68
4.1.6.3 Yaşlandırma Testi	71
4.1.6.4 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	71
4.1.6.5 Renk Ölçümü	73
4.1.6.6 Yüzey Pürüzlülüğü	73
4.1.6.7 Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	75
4.1.6.8 Dinamik Mekanik Analiz (DMA)	76
4.1.6.9 Reolojik Özellikler	78
4.2. PHB-g-MA ve CNC İlaveli PHB Nanokompozitlerine Ait Sonuçlar	81
4.2.1 Mekanik Testler	81
4.2.2 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	84
4.2.3 Termal Özellikler	86
4.2.3.1 Termogravimetrik Analiz (TGA).....	86
4.2.3.2 Diferensiyel Tarama Spektroskobu (DSC)	88
4.2.3.3 Dinamik Mekanik Analiz (DMA)	91
4.2.4 Yapısal Özellikler	93
4.2.4.1 Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	93
4.2.4.2 X-Işını Kırınım Analizi (XRD) ve Partikül Kristallik İndeksinin Belirlenmesi.....	96
4.2.5 Reolojik Özellikler.....	97
4.2.6 Dış Ortam Özellikleri.....	100
4.2.6.1 Biyobozunma Testi	100
4.2.6.2 Mantar Testi	101
4.2.6.3 Yaşlandırma Testi	104
4.2.6.4 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	105
4.2.6.5 Renk Ölçümü	107
4.2.6.6 Yüzey Pürüzlülüğü	107
4.2.6.7 Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	109

4.2.6.8 Dinamik Mekanik Analiz (DMA)	110
4.2.6.9 Reolojik Özellikler.....	112
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	115
KAYNAKLAR.....	118
EKLER	128

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Sayfa No
1.1: Monomer ve polimerin yapısı.	3
1.2: Polimerlerin sınıflandırılması.....	4
1.3: Biyopolimerlerin Sınıflandırılması.	6
1.4: Çeşitli biyoplastikler ve biyobozunma davranışları	7
2.1: PHB' nin kimyasal yapısı.....	13
2.2: Maleik anhidrid kimyasal yapısı, üç boyutlu şekli, toz formu.	15
2.3: (a) Ksilem hücresinin sekonder hücre çeperinin üç boyutlu yapısı ve (b) odun hücresinin enine kesiti (i: selüloz, ii: lignin, iii: hemiselüloz)	16
2.4: Selülozun moleküler yapısı	16
2.5: Kristalin Nano selüloz üretim süreci.....	17
2.6: Ekstruder aşılama yöntemi.	19
3.1: Mikrodalga yöntemi	25
3.2: Ektruder yöntemi.....	26
3.3: Aşı polimerinde aşılama yüzdesinin belirlenmesi.....	27
3.4: Ekstruderden çıkan numunelerin öğütülmesi.....	28
3.5: Enjeksiyon kalıplama makinesi.....	29
3.6: İklimlendirme cihazında bekletilen örnekler.....	30
3.7: Çekme direnci testi.....	31
3.8: Eğilme direnci testi.....	31
3.9: Çentikli şok direnci testi.....	32
3.10: SEM cihazı.	32
3.11: TGA cihazı.	33
3.12: Dinamik Mekanik Analiz Cihazı.....	34
3.13: FTIR cihazı.....	35
3.14: XRD Cihazı.....	36
3.15: Biyobozunma Testi	39
3.16: Mantar süspansiyonunun hazırlanması	41
3.17: Mantar süspansiyonunun örneklerle püskürtülmesi	41
4.1: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımların çekme direnci ve çekmede elastikiyet modülü.....	46

4.2: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımların eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü.....	47
4.3: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımların çentikli şok direnci.	48
4.4: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımların SEM görüntüleri; a: Saf PHB, b: PHB-g-%5 MA-MW, c: PHB-g-%10 MA-MW, d: PHB-g-%5 MA-Ext, e: PHB-g-%10 MA-Ext.	50
4.5: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımların TGA grafiği	51
4.6: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımların DTG grafiği	52
4.7: PHB' nin termal bozunma mekanizması.....	53
4.8: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarının DSC 1. ısıtma eğrisi.....	54
4.9: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarının DSC 2. ısıtma eğrisi.....	54
4.10: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarının DSC 1. soğutma eğrisi.....	55
4.11: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarının DSC 2. soğutma eğrisi.....	55
4.12: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımların depolama modülü grafiği.....	57
4.13: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımların kayıp modülü ve grafiği.....	58
4.14: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımların tan delta grafiği.....	58
4.15: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarının FTIR grafiği; a: PHB, b: PHB-g-%5 MA-MW, c: PHB-g-%10 MA-MW, d: PHB-g-%5 MA-Ext, e: PHB-g-%10 MA-Ext.	60
4.16: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarının FTIR grafiği maleik anhidrit grupları.....	60
4.17: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarının XRD grafiği; a: PHB, b: PHB-g-%5 MA-MW, c: PHB-g-%10 MA-MW, d: PHB-g-%5 MA-Ext, e: PHB-g-%10 MA-Ext.	62
4.18: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarına ait kompleks viskozite grafiği.....	63
4.19: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarına ait depolama modülü grafiği.....	64
4.20: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarına ait kayıp modülü grafiği.....	64
4.21: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarına ait tan delta grafiği.	65
4.22: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarına ait evrimleşen kümülatif HCl miktarları	66
4.23: Kontrol (Toprak) reaktöründen evrimleşen CO ₂	67
4.24: Kontrol (Toprak) reaktöründen evrimleşen kümülatif CO ₂	67
4.25: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarına ait evrimleşen kümülatif CO ₂ miktarı.....	68

4.26: Kontrol örnekleri; a: mantar sporu ile muamele edilmemiş örnekler, b: metal pullar, c: mantar sporlarına maruz kalmış Sarıçam örnekleri.	69
4.27: Mantar deneyi sonrası PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımları; a: Saf PHB, b: PHB-g-%5 MA-MW, c: PHB-g-%10 MA-MW, d: PHB-g-% 5MA-Ext, e: PHB-g-%10 MA-Ext.....	70
4.28: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımların SEM görüntüleri; a: Saf PHB, b: PHB-g-%5 MA-MW, c: PHB-g-%10 MA-MW, d: PHB-g-% 5MA-Ext, e: PHB-g-%10 MA-Ext.	72
4.29: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarına ait pürüzlülük değerlerinde meydana gelen değişim.....	75
4.30: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarına ait FTIR grafiği.	76
4.31: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarının depolama modülü grafiği.....	77
4.32: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarının kayıp modülü grafiği.....	77
4.33: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarının tan delta grafiği.....	78
4.34: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarının kompleks viskozite grafiği.....	79
4.35: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarının depolama modülü grafiği.....	79
4.36: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarının kayıp modülü grafiği.....	80
4.37: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarının tan delta grafiği.....	80
4.38: PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerinin çekme direnci ve çekmede elastikiyet modülü	81
4.39: PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerinin eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü.....	82
4.40: PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerinin çentikli şok direnci.....	83

4.41: SEM görüntüleri; a: PHB, b: PHB+1,5 PHB-g-MA+0,125 CNC kompoziti, c: PHB+1,5 PHB-g-MA+0,25 CNC kompoziti, d: PHB+1,5 PHB-g-MA+0,5 CNC kompoziti, e: PHB+3 PHB-g-MA+0,125 CNC kompoziti, f: PHB+3 PHB-g-MA+0,25 CNC kompoziti, g: PHB+3 PHB-g-MA+0,5 CNC kompoziti.....	85
4.42: Saf PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerine ait TGA grafikleri	87
4.43: Saf PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerine ait TGA grafikleri	87
4.44: Saf PHB ve PHB+P-g-MA+CNC kompozitlerinin DSC 1. ısıtma eğrisi.	89
4.45: Saf PHB ve PHB+P-g-MA+CNC kompozitlerinin DSC 2. ısıtma eğrisi.	89
4.46: Saf PHB ve PHB+P-g-MA+CNC kompozitlerinin DSC 1. soğutma eğrisi.	90
4.47: Saf PHB ve PHB+P-g-MA+CNC kompozitlerinin DSC 2. soğutma eğrisi.	90
4.48: PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerinin depolama modülü grafiği.	92
4.49: PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerinin kayıp modülü grafiği.....	92
4.50: PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerinin tan delta grafiği.	93
4.51: PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerinin FTIR grafiği.	94
4.52: FTIR grafiği; C–O–C’ nin güçlendirilmiş karakteristik bölgeleri.	95
4.53: FTIR grafiği; C=O bağları.....	95
4.54: XRD grafiği; a: PHB, b: PHB+1,5 PHB-g-MA+0,125 CNC kompoziti, c: PHB+1,5 PHB-g-MA+0,25 CNC kompoziti, d: PHB+1,5 PHB-g-MA+0,5 CNC kompoziti, e: PHB+3 PHB-g-MA+0,125 CNC kompoziti, f: PHB+3 PHB-g-MA+0,25 CNC kompoziti, g: PHB+3 PHB-g-MA+0,5 CNC kompoziti.....	96
4.55: PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerine ait kompleks viskozite grafiği.	98
4.56: PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerine ait depolama modülü grafiği.	98
4.57: PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerine ait kayıp modülü grafiği.	99
4.58: PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerine ait tan delta grafiği.	99
4.59: PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerine ait evrimleşen kümülatif HCl miktarları	100
4.60: PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerine ait evrimleşen kümülatif CO ₂ miktarı	101
4.61: Kontrol örnekleri; a: mantar sporu ile muamele edilmemiş saf PHB ve kompozitler, b: metal pullar, c: mantar sporlarına maruz kalmış Sarıçam örnekleri.	102

4.62: Mantar deneyi sonrası a: PHB, b: PHB+1,5 PHB-g-MA+0,125 CNC kompoziti, c: PHB+1,5 PHB-g-MA+0,25 CNC kompoziti, d: PHB+1,5 PHB-g-MA+0,5 CNC kompoziti.	103
4.63: Mantar deneyi sonrası a: PHB, b: PHB+3 PHB-g-MA+0,125 CNC kompoziti, c: PHB+3 PHB-g-MA+0,25 CNC kompoziti, d: PHB+3 PHB-g-MA+0,5 CNC kompoziti.....	104
4.64: SEM görüntüleri; a: PHB, b: PHB+1,5 PHB-g-MA+0,125 CNC kompoziti, c: PHB+1,5 PHB-g-MA+0,25 CNC kompoziti, d: PHB+1,5 PHB-g-MA+0,5 CNC kompoziti, e: PHB+3 PHB-g-MA+0,125 CNC kompoziti, f: PHB+3 PHB-g-MA+0,25 CNC kompoziti, g: PHB+3 PHB-g-MA+0,5 CNC kompoziti.....	106
4.65: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerine ait pürüzlülük değerlerinde meydana gelen değişim.	109
4.66: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası FTIR grafiği; a: PHB, b: PHB+1,5 PHB-g-MA+0,125 CNC kompoziti, c: PHB+1,5 PHB-g-MA+0,25 CNC kompoziti, d: PHB+1,5 PHB-g-MA+0,5 CNC kompoziti, e: PHB+3 PHB-g-MA+0,125 CNC kompoziti, f: PHB+3 PHB-g-MA+0,25 CNC kompoziti, g: PHB+3 PHB-g-MA+0,5 CNC kompoziti.	110
4.67: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerinin depolama modülü grafiği.....	111
4.68: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerinin kayıp modülü grafiği.	111
4.69: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerinin tan delta grafiği.....	112
4.70: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerine ait kompleks viskozite grafiği.....	113
4.71: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerine ait depolama modülü grafiği.	113
4.72: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerine ait kayıp modülü grafiği.....	114
4.73: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerine ait tan delta grafiği.	114

TABLolar DİZİNİ

Tablo	Sayfa
No	No
2.1: PHB'nin fiziksel ve mekanik özellikleri	14
2.2: Maleik Anhidritin teknik özellikleri.....	15
2.3: Kristalin Nano Selülozun teknik özellikleri	17
2.4: PHB-g-MA ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitleri ile ilgili yapılan çalışmalar.....	20
3.1: PHB-g-MA polimerinin bileşimleri	24
3.2: Ekstrüder parametreleri	25
3.3: PHB-g-MA polimer kompozitlerinin bileşimleri	27
3.4: Ekstrüder parametreleri	28
3.5: Enjeksiyon kalıplama parametreleri	28
3.6: Kompozit karışım oranları	29
3.7: Ekstrüder parametreleri	29
3.8: Enjeksiyon kalıplama parametreleri	29
3.9: Mantar Türleri ve kodları	40
3.10: Mantar büyümesinin değerlendirilmesi (BS EN ISO 846:2019)	40
4.1: GRA analizine göre PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımların mekanik özelliklerine ilişkin sonuçlar.	48
4.2: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarına ait TG/DTG analiz verilerine ait özet sonuçlar	52
4.3: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarına ait DSC verileri.....	56
4.4: FTIR bantları	61
4.5: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarının XRD ile elde edilen kristalinite indeks değerleri.....	62
4.6: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarına ait renk değişimleri.....	73
4.7: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarına ait pürüzlülük değerleri.	74
4.8: GRA analizine göre saf PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerinin mekanik özelliklerine ilişkin sonuçlar.	83
4.9: Saf PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerine ait TG/DTG analiz verilerine ait özet sonuçlar	88

4.10: Saf PHB ve PHB+P-g-MA+CNC kompozitlerinin DSC verileri.	91
4.11: PHB ve PHB+P-g-MA+CNC kompozitlerinin XRD ile elde edilen kristalinite indeks değerleri.	97
4.12: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB+P-g-MA+CNC kompozitlerine ait renk değişimleri	107
4.13: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerine ait pürüzlülük değerleri	108
5.1: PHB-g-MA ilaveli karışımların mekaniksel özelliklerine ait sonuçlar	116
5.2: PHB-g-MA+CNC kompozitlerinin mekaniksel özelliklerine ait sonuçlar	117

EKLER DİZİNİ

Ek	Sayfa
No	No
EK 1: Kontrol örneğinde (Sarıçam) mantar gelişimi	128
EK 2: PHB' de mantar gelişimi	129
EK 3: PHB-g-%5MA-MW karışımında meydana gelen mantar gelişimi	130
EK 4: PHB-g-%10MA-MW karışımında meydana gelen mantar gelişimi	131
EK 5: PHB-g-%5MA-Ext karışımında meydana gelen mantar gelişimi	132
EK 6: PHB-g-%10MA-Ext karışımında meydana gelen mantar gelişimi	133
EK 7: PHB+1,5PHB-g-MA+0,125 CNC kompozitinde meydana gelen mantar gelişimi.....	134
EK 8: PHB+1,5PHB-g-MA+0,25 CNC kompozitinde meydana gelen mantar gelişimi	135
EK 9: PHB+1,5PHB-g-MA+0,5 CNC kompozitinde meydana gelen mantar gelişimi....	136
EK 10: PHB+3PHB-g-MA+0,125 CNC kompozitinde meydana gelen mantar gelişimi	137
EK 11: PHB+3PHB-g-MA+0,25 CNC kompozitinde meydana gelen mantar gelişimi... 138	
EK 12: PHB+3PHB-g-MA+0,5 CNC kompozitinde meydana gelen mantar gelişimi.....	139

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

GPa	: Gigapascal
MPa	: Megapascal
rpm	: dakikadaki devir sayısı
T_c	: Kristalizasyon noktası
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
T_m	: Erime sıcaklığı
X_c	: Kristalinite
ΔE	: Toplam renk değişimi
ΔH_c	: Soğuma entalpisi
ΔH_m	: Erime entalpisi
θ	: Temas açısı
gr	: Gram
w	: Ağırlık fraksiyonu
ΔH_{mo}	: %100 kristalin haldeki erime entalpisi
Hz	: Hertz
mm	: milimetre
G'	: Depolama modülü
G''	: Kayıp modülü
η^*	: Kompleks viskozite

KISALTMALAR

ASTM	: American society for testing and materials
CNC	: Kristalin Nano Selüloz
CO ₂	: Karbondioksit
ÇBK	: Çok Bozuk Karışık
ÇD	: Çekme Direnci
ÇEMO	: Çekmede Elastikiyet Modülü
DMA	: Dinamik Mekanik Analiz
DSC	: Diferensiyel Tarama Spektroskopu
ED	: Eğilme Direnci
EEMO	: Eğilmede Elastikiyet Modülü
Ext	: Ekstrüder
FTIR	: Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
MA	: Maleik Anhidrit
MW	: Mikrodalga
PE	: Polietilen
PHB	: Polihidroksibutirat
PHB-g-MA	: MA aşılı PHB
PHB-g-MA+CNC	: PHB-g-MA ve CNC ilaveli
PP	: Polipropilen
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik analiz
XRD	: X-ışını kırınım analizi

1. GİRİŞ

1.1. Giriş

Günümüzün en önemli enerji kaynağı ve kimyasal hammaddesi olan petrolün yakın bir gelecekte tükeneceği görüşü yoğunluk kazanmaktadır. Bunun yanı sıra fosil hidrokarbon kaynaklarının işlenmesi maliyetlidir ve aynı zamanda atmosferdeki artan CO₂ konsantrasyonu ile ilişkili çevresel sorunlar da günümüzde artmaktadır. Ayrıca ortaya çıkan atıkların imhası ya da geri dönüşümü ile ilgili kaygılar da bulunmaktadır. Çoğu plastik atık yakılarak ya da gömülerek imha edilmekte olup, yakma işlemi eğer yeterince kontrollü bir şekilde yapılmazsa toksik hava kirliliğine neden olmaktadır. Atıkların depolanmasında ise atık depolama sahalarının kısıtlı olmasından kaynaklı sorunlar yaşanmaktadır. Ortaya çıkan bu atıkların bertaraf edilmesi önemli olup, küresel ısınma gibi zararlı etkilerinin önlenmesi için önemli bir farkındalık söz konusudur. Bu nedenlerden dolayı petrol türevli plastiklerin yerini alabilecek yenilenebilir hammaddelerden elde edilen, çevre dostu biyopolimerlere yönelinmiştir. Kullanım sonrası biyopolimerler biyolojik olarak parçalanabilme avantajlarından dolayı çevre sorunlarına yol açmamaktadır. Tüm bu nedenler göz önüne alındığında özellikle kısa süreli paketleme ve tek kullanımlık uygulamalarda biyolojik temelli ve biyobozunur biyopolimerler geleneksel polimerlerin önüne geçmektedir (Yılmaz ve Beyatlı, 2003; Queiroz ve Collares-Queiroz, 2009; Yeo vd., 2018; Zhang, 2010). Bu avantajlarına karşın mekanik olarak direncinin düşük olması ve yapıları itibarıyla kırılma eğilimleri sebebiyle farklı modifikasyonlar ve katkıların kullanılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle polimerlerin çeşitli özelliklerini iyileştirmek için çeşitli katkı malzemeleri kullanılmaktadır. Bu katkı malzemelerinden bir tanesi ise lifler olup, lif takviyeli polimer kompozitlerin üretimi çok eskilere dayanmaktadır. Lif takviyeli polimer kompozitlerle ilgili ilk çalışmalardan biri 1908 yılında cam lifinin sentetik plastiklerle doyurulmasıdır. Sonrasında 1941 yılında Henry Ford kenevir, sisal ve selüloz temelli plastiklerden yapılan biyokompozitleri piyasaya sürmüştür. Bu çalışmalardan sonra biyokompozit üzerine birçok araştırma yapılmış olup bu alanda büyük bir ilerleme kaydedilmiş ve böylece biyokompozitler pek çok alanda kullanılmaya başlamıştır. Bu kompozitler; gitar, tenis raketi, elektronik aksam ve yapı malzemesi, otomotiv, inşaat ve yapı, denizcilik, tüketim malları gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Ayrıca günümüzde çevre bilinci ve kaynakların azalmasından biyo esaslı polimer ve kompozitlerin kullanımı yaygınlaşmaya başlamıştır. Biyo esaslı kompozitlerde kullanılan matrisler; bitkisel yağlar ve nişasta gibi tercih

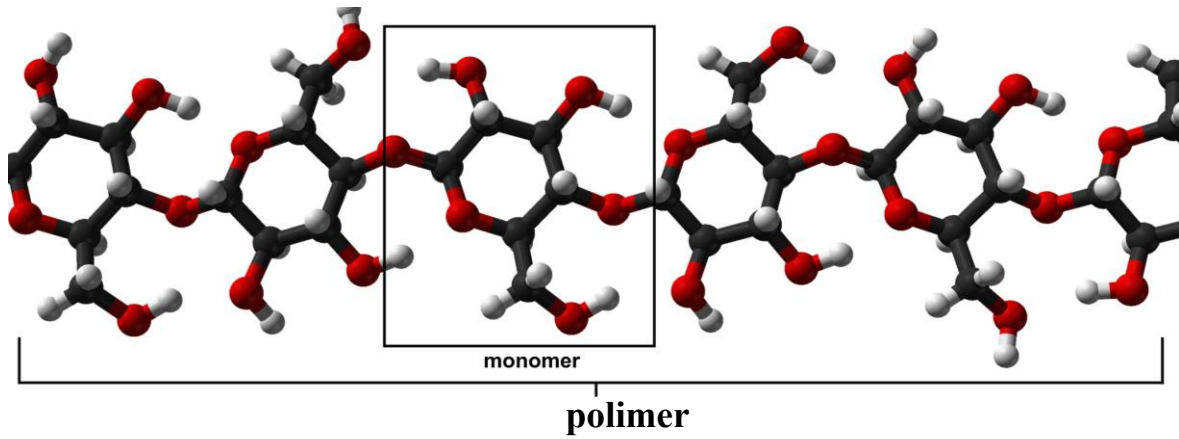
yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyopolimerlerdir (Fowler vd., 2006; Al, 2015). Bütün bunlara rağmen petrolün bulunması ve kullanım kolaylığı biyopolimerlere olan ilgiyi azaltmıştır. Petrolün maliyetinin de düşük olması özellikle 1920' li yıllardan sonra biyopolimer çalışmalarını tamimiyle durdurmuştur. Fakat petrol bazlı ürünlerin çevrede, denizlerde birikmesiyle Dünyamız ciddi oranlarda kirlenmiş, bu malzemelerin geri dönüşüm zorluğu ve maliyetleri farklı alternatifleri gündeme getirmiştir.

Biyopolimerlerin kullanımı, karbondioksit emisyonlarını, evsel katı atıkları ve petrol bazlı kaynaklara olan bağımlılığı en aza indirmektedir. Biyopolimerlerin bu özelliklerini etkilemeden, hayvansal ve bitkisel kaynaklardan elde edilen çeşitli doğal liflerin doğal ya da sentetik biyopolimerlere ilavesi ile biyokompozitler üretilmektedir. Biyopolimerlerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi için doğal elyaf eklenmektedir. Böylelikle biyopolimerlerin daha iyi mekaniksel özellikler göstermesi ve daha dayanıklı hale gelmesi sağlanmaktadır. Bunun yanı sıra doğal elyaf takviyeleri biyopolimer kompozitlerin termal özelliklerini, elektriksel iletkenliğini, morfolojik özelliklerini, kristallliğini, parçalanabilirliğini ve üretim maliyetini etkilemektedir. Biyopolimer kompozitlerin özellikleri; elyafın tipi, biyopolimer içerisine eklenen elyaf içeriğinin yüzdesi, elyafın nem emilimin oranı, elyafın yüzey modifikasyon yöntemi, elyaf ve matris arasındaki arayüzey yapışması, kompozit içerisinde meydana gelen boşluklar ve katkı maddelerinin (plastikleştiriciler, uyumlaştırıcılar, nano lifler ve bağlayıcı maddeler) dahil edilmesine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Biyokompozitlerin performansı işleme tipine, işleme gereksinimlerine ve çevre koşullarına bağlı olarak kimyasal modifikasyonla iyileştirilebilmektedir. Biyopolimer kompozit uygulamalarının göze çarpan bazı faydaları; sürdürülebilirlik, maliyet etkinliği, malzemelerin hafif özellik göstermesi, biyolojik olarak parçalanabilirlik, yenilenebilir, çevre dostu malzemeler olmaları ve üretici ile tüketicilerin sağlığı ve güvenliği olarak söylenebilir. Günümüzde pek çok alanda kullanılmakta olan biyokompozitlerin ana pazarı olarak inşaat ve otomotiv sektörleri olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra medikal ve gıda ambalajları alanlarında da oldukça yaygın olarak kullanım alanı bulmaktadırlar. Biyopolimerler günümüzde petrol bazlı polimerlerin yerini alabilmek için hala daha çalışılan malzemelerdir. Günümüzde biyopolimerlerin petrol türevli polimerlere göre işleme zorluğu, maliyetleri, düşük mekaniksel, termal özellikleri gibi nedenlerle ticari olarak kullanımı oldukça sınırlıdır. Bununla birlikte gelecekte biyokompozitlerin performanslarındaki daha fazla gelişme ve iyileştirmelerle birlikte, yeni

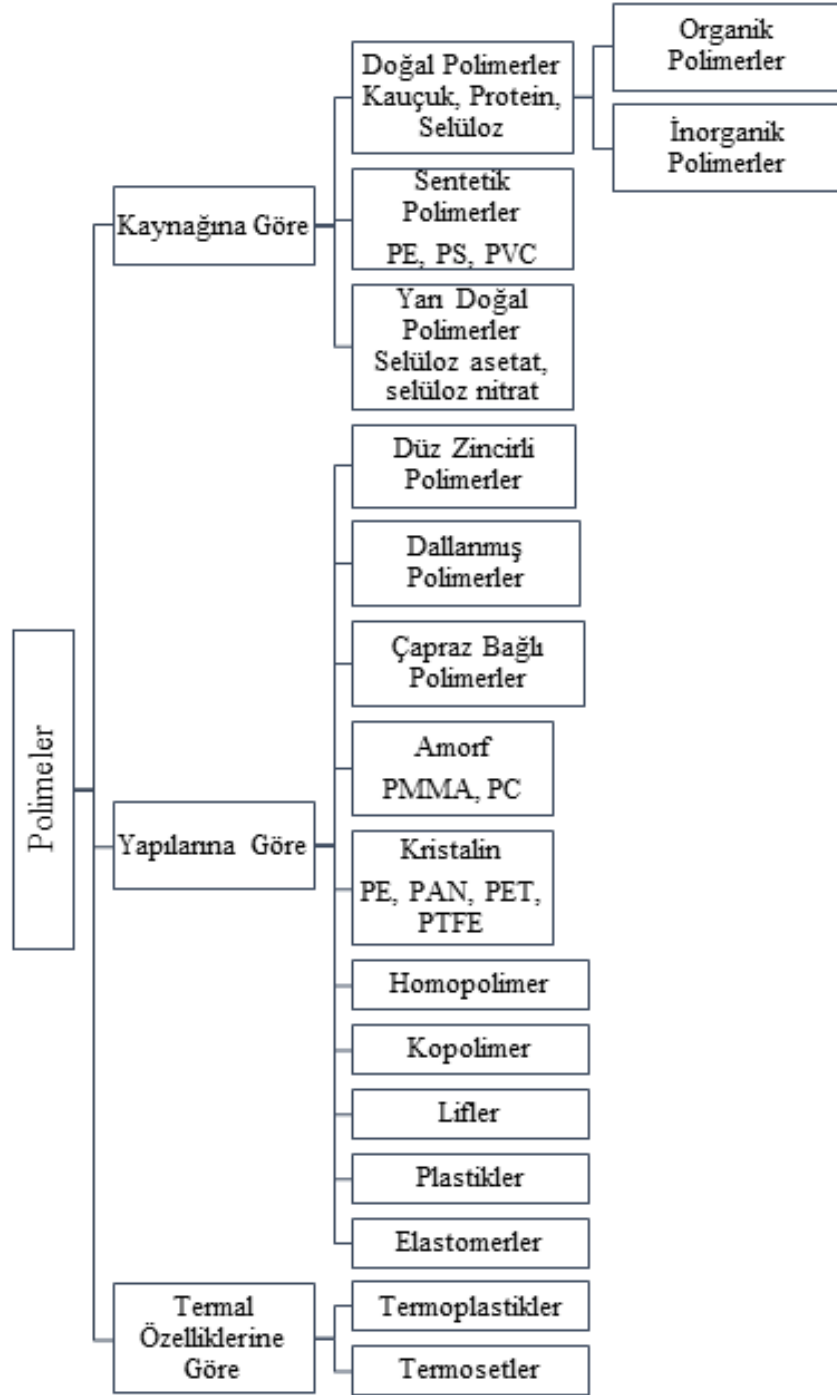
fırsatlar ve uygulama alanlarının ortaya çıkacağı da düşünülmektedir (Fowler vd., 2006; Aaliya vd., 2021; Mtibe vd., 2021; Baranwal vd., 2022).

1.2. Polimerler

Polimerler, birbirine bağlı bir dizi tekrar eden üniteye sahip hidrojen ve karbon atomlarından oluşan dev organik moleküllerdir ve tekrar eden yapı molekülü monomer olarak isimlendirilir. Monomer ve polimerlerin düz yapı görünümü Şekil 1.1’ de gösterilmektedir. Polimerler molekül büyüklükleri sayesinde diğer kimyasallardan ayrılmaktadırlar. Polimerlerin zincir biçimleri farklı şekillerde olabilmektedir ve bu zincir biçimleri polimerlerin özelliklerini etkilemektedir. Polimerler genel olarak üç kategoriye ayrılabilir: termoplastikler, termosetler ve elastomerler (kauçuklar) (Saçak, 2000; Vadivelu vd., 2016). Polimerlerin sınıflandırılması Şekil 1.2’ de verilmiştir. Polimerler, büyük ölçüde kimyalarına, moleküler yapılarına ve işleme geçmişlerine bağlı olan çok çeşitli özelliklere sahiptirler (Crosby ve Lee, 2007).



Şekil 1.1: Monomer ve polimerin yapısı (Vadivelu vd., 2016)



Şekil 1.2: Polimerlerin sınıflandırılması (URL-1 ,2023)

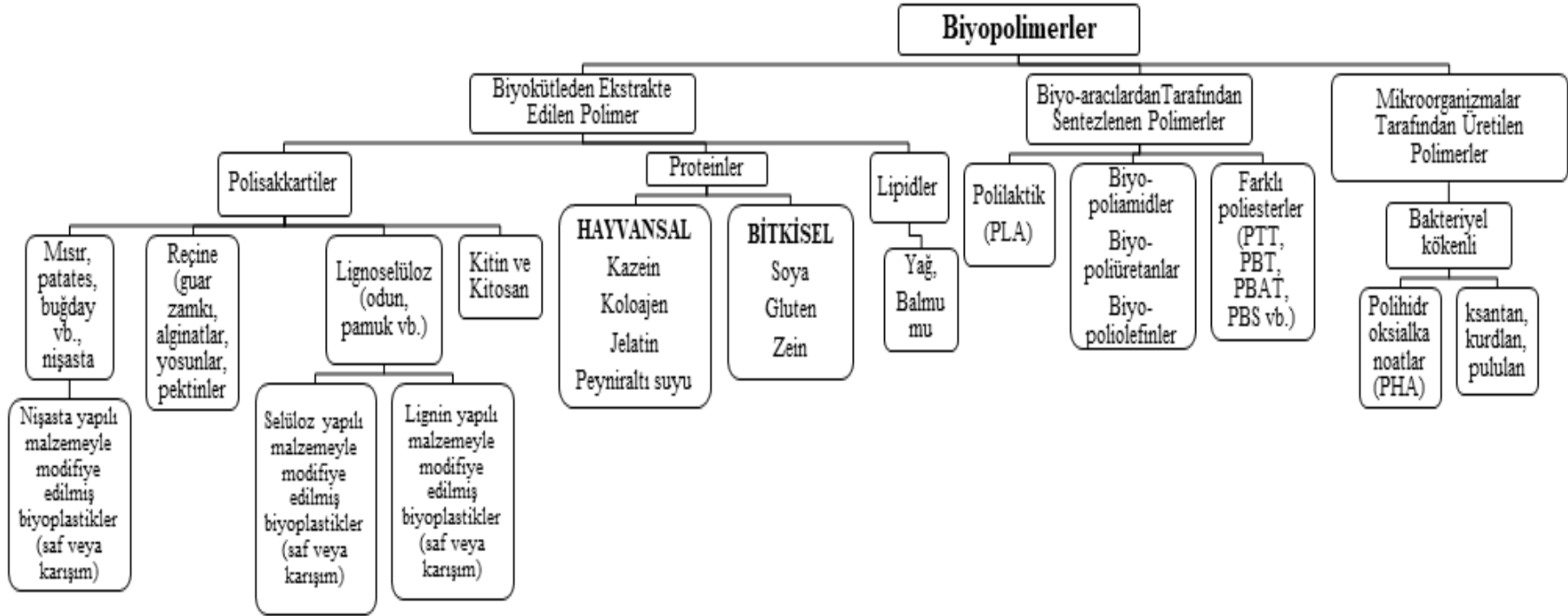
1.3. Biyopolimer

Biyopolimerler (ASTM D6866-06) sentezlenme süreçlerinde canlı organizmalar içeren polimerlerdir. Kısmen veya tamamen doğal, yenilenebilir malzemelerden (biyokütleler) üretilen ve biyolojik olarak parçalanabilen kısmen veya tamamen biyokimyasal bir

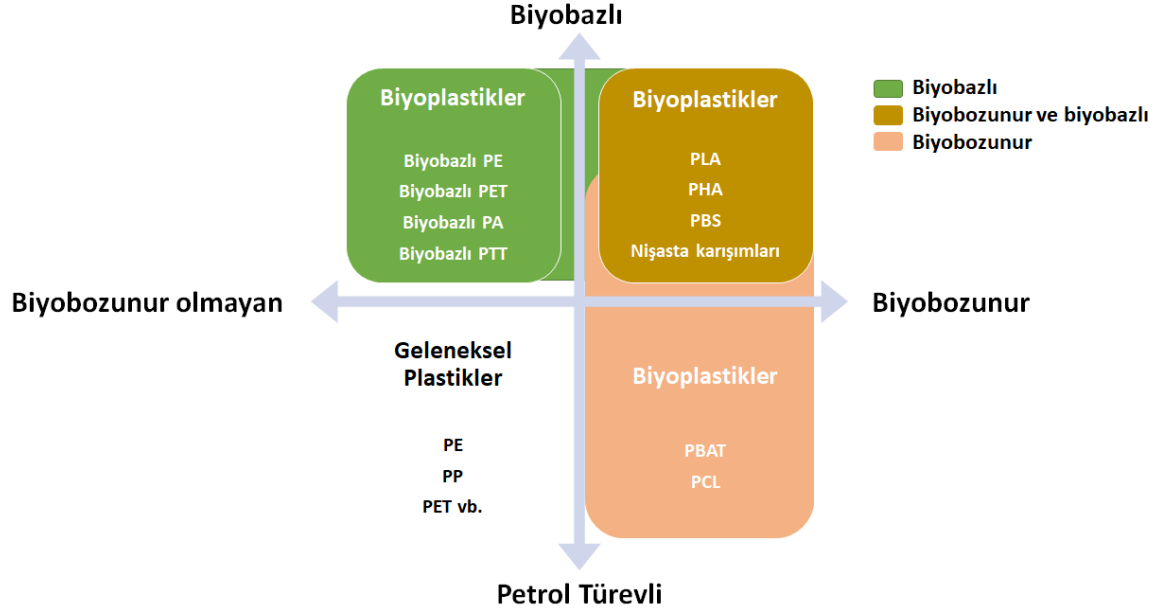
kökene sahip malzemelerdir. Biyopolimerler aşağıda verildiği gibi üç sınıfa ayrılabilir:

1. Modifiye edilmiş veya edilmemiş doğrudan biyokütlelerden ekstrakte edilen polimerler. Örneğin nişasta ile modifiye edilmiş polimerler ve selülozdan türetilen polimerler.
2. Doğal veya genetiği değiştirilmiş hallerinde doğrudan mikroorganizmalar tarafından üretilen polimerler. Örneğin polihidroksialkanoatlar (PHA'lar).
3. Biyo-aracıların katılımıyla elde edilen, yenilenebilir hammaddelerle üretilen polimerler. Örnekler: polilaktik asit (PLA); biyo-etanolden üretilen etilenin polimerizasyonundan biyo-polietilen (BPE); biyokütlelerden diasitler yoluyla biyo-naylonlar ve bitkisel kökenli polioller içeren biyo-poliüretanlar (Queiroz ve Collares-Queiroz, 2009).

Biyopolimerlerin sınıflandırılması Şekil 1.3'te verilmiştir. Günümüzde biyopolimerler, uyumlu, yenilenebilir, toksik olmayan, biyolojik olarak parçalanabilir, sürdürülebilir ve çevre dostu olmaları nedeniyle endüstrilerde çok daha fazla ilgi çekmektedir. Biyopolimerlerin ticari pazarda kullanım alanları her geçen gün önemli oranda artmaktadır. Bu kullanım alanları; akıllı ve aktif gıda ambalaj malzemeleri, ikram ürünleri (catering products), gıda katkı maddeleri, tarım ürünleri, biyomedikal cihazlar, diş implantları ve çeşitli hijyenik ürünler gibi alanlardır. Biyopolimer üretimi, yüksek sermaye maliyeti nedeniyle önemli bir dezavantaja sahiptir. Bu önemli sorun nedeniyle, materyal seçimi, yüksek verimli mikroorganizmalar ve saflaştırma süreci gibi maliyet düşürme stratejilerine odaklanan birçok araştırma yapılmaktadır (Udayakumar vd., 2021).



Şekil 1.3: Biyopolimerlerin Sınıflandırılması (Queiroz ve Collares-Queiroz, 2009)



Şekil 1.4: Çeşitli biyoplastikler ve biyobozunma davranışları (Sharma, 2015)

Biyoplastikler, çeşitli kaynaklar (bitkisel, hayvansal ya da bakteriyel) kullanılarak elde edilebilmektedir. Nişasta kaynaklı biyoplastikler genellikle buğday, mısır, pirinç, patates, arpa ve sorgumdan, selüloz kaynaklı biyoplastikler genellikle orman kökenli hammaddelerden elde edilmektedir. Bunun yanı sıra soya, palmye ve diğer bitkilerden elde edilen doğal yağlar da biyoplastik yapımında kullanılmaktadır. Hayvansal kaynaklı monomer olan hiyalüronik asit (HA) bakteri kullanılarak elde edilebilmektedir. Biyoplastikler elde edildikleri kaynakların yanı sıra biyobozunur özelliğine göre de sınıflandırılabilir. Bazı biyoplastikler biyobozunur özelliğe sahipken bazı biyoplastikler biyobozunur özellik göstermezler. Şekil 1.4’ te çeşitli biyoplastikler ve biyobozunma davranışları verilmiştir. Çok geniş bir çeşitlilik yelpazesine sahip olan biyoplastiklerin ticari alanda kullanılan çeşitleri sınırlı sayıdadır. Genellikle nişasta kaynaklı biyoplastikler bu pazarın çoğunluğunu oluşturmaktadır. Bunların yanı sıra yaygın olarak kullanılan biyoplastikler; polilaktik asit (PLA), Poliamid 11 (PA11), Biyo-polietilen ve Poli – 3 – hidroksibütrat’ tır (Momani, 2009; Al, 2015).

Biyoplastikler geleneksel plastiklerden farklı olup %100 yenilenebilir biyokütle malzeme kaynaklarından üretilmektedirler ve pek çok avantaja sahiptirler. Bunlar;

- Yenilebilir hammaddelerden üretilmeleri,

- Yapılarına bağı olarak nispeten daha uzun bir stabiliteye sahip olmaları,
- Biyolojik olarak parçalanabilir olmaları,
- Toksik kaynaklı olmayan malzemeler halinde bileşenlerine ayrılabilmeleri,
- Karbondioksit (CO₂) salınımlarının düşük olması, (Matsuura vd., 2008; Al, 2015; Mostafa, 2010).

Biyopolimerler yapıları gereği zayıf mekanik özelliklere ve kısıtlı işleme kapasitesine sahiptirler. Bu dezavantajları azaltmak ve daha geniş uygulama alanları oluşturmak için biyopolimerlere dolgu maddeleri ya da nano dolgu maddeleri ilave edilmektedir. Bu şekilde daha güçlü kompozitler elde edilmektedir. Biyokompozitler artan çevre endişelerinin yanı sıra gün geçtikçe azalan petrol kaynakları nedeniyle büyük malzeme dünyası için oldukça önemli malteriyaller olup hava, ışık, ısı ya da mikroorganizmalar gibi çevresel faktörlerin etkisiyle bozunabilirler. Bu nedenle biyokompozitler ‘yeşil kompozitler’ olarak da adlandırılmaktadırlar. Biyopolimer kompozit uygulamalarının göze çarpan bazı faydaları, sürdürülebilirlik, maliyet etkinliği, hafiflik özellikleri, kayda değer özgül mukavemet, biyolojik olarak parçalanabilirlik, yenilenebilir malzemelerin çevre dostu olması ve üretici ile tüketicilerin sağlığı ve güvenliğidir. Biyokompozitlerde petrol türevli polimer kompozitlerde olduğu gibi biyopolimer matris esas olarak yapıyı, çevresel duyarlılığı ve dayanıklılığı belirlemektedir. Takviye maddeleri ise kompozitin sertliği ve dayanıklılığını etkilemektedir. Takviye elemanı olarak kullanılan doğal lifler kompozitlerin termal özelliklerini, elektriksel iletkenliklerini, morfolojik özelliklerini, kristalliliğini, parçalanabilirliğini ve üretim maliyetlerini etkilemektedirler. Biyopolimer kompozitlerin özellikleri; lif türü, lif içeriğinin yüzdesi, lif nem emilimi, lifin yüzey modifikasyon yöntemi, kompozitin yapısı ve tasarımı, lif ve matris arasındaki arayüzey yapışması, boşlukların varlığı, plastikleştiriciler, uyumlaştırıcılar, nano dolgular ve bağlayıcı maddelerinin kompozit içerisine ilave edilmesinden etkilenmektedir. Çeşitli takviye malzemeleri ve plastikleştiriciler, biyopolimer kompozitlerin yoğunluğunu, su hassasiyetini, gaz geçirgenliğini, parçalanabilirliğini ve raf ömrünü etkilemektedir. Bu kompozitler otomobil, havacılık, yapı malzemeleri gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır (Muralisrinivasan , 2017a, 2017b; Aaliya vd., 2021; Díez-Pascual, 2022).

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Polimerik malzemeler kullanım çeşitliliği ve düşük maliyetleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Ancak bu malzemelerin doğada bozunma sürelerinin uzun olması, doğada çok fazla miktarda atık malzeme kalması nedeniyle çevresel endişelerin artmasına neden olmuştur. Çevresel endişelerin artması ile doğada bozunan ya da biyolojik kökenli polimerlere olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Biyopolimer Yunanca ‘bio’ ve ‘polymer’ kelimelerinden gelmektedir. Biyopolimerler doğal kaynaklardan sentezlenen polimerler olup; biyolojik materyallerden kimyasal yollarla sentezlenebildikleri gibi canlı mikroorganizmalar tarafından tamamen biyosentezlenebilmektedirler. Biyopolimerler, doğal ortamda bulunan mikroorganizmalar tarafından parçalandığında, çevresel kirliliğe neden olmayan polimerlerdir (Hamamcı, 2018; Baranwal vd., 2022; Díez-Pascual, 2022). Bakteriler tarafından elde edilen Polihidroksibütirat (PHB) ve kopolimerleri yine bakteri ve mantarların faaliyetleri sonucu biyolojik olarak kolayca parçalanabilir. Genel olarak -10 °C –4 °C arasında camsı geçişi sıcaklığına ve yaklaşık 175 °C erime sıcaklığına sahiptir. Termal olarak kararsız bir malzeme olan PHB eridiğinde düşük viskoziteye sahiptir. PHB büyük sferülitlere (dallanmamış doğrusal polimerler içindeki küresel yarı kristal bölgeler) sahiptir ve bu nedenle sert ve kırılğan bir yapıdadır. Bununla birlikte kristalleşme sıcaklığı oda sıcaklığına çok yakın olduğundan, kristallliği zamanla artar (De Mesquita vd., 2016). Polipropilen’e benzeyen yapısıyla işlenmesi kolay ve biyolojik olarak parçalanabilen en iyi polimerlerden birisi PHB’ dir. Fakat zayıf mekanik özellikleri, termal kararsızlığı, yüksek üretim maliyeti gibi dezavantajları vardır. Bu nedenlerden dolayı endüstriyel uygulamalarda geleneksel plastiklere oranla kullanımları sınırlı kalmaktadır (Wei vd., 2015; Yeo vd., 2018). Biyolojik olarak parçalanabilmesi, yenilenebilir kaynakların kullanımı, toksik olmaması ve biyolojik olarak uyumlu olması sebebiyle PHB’ nin kullanımı belli bir pazar alanı ile sınırlanmıştır (Gunning vd., 2014). Sonuç olarak PHB yeni nesil bir biyopolimerdir ve geleceğin polimer materyalleri arasında gösterilmektedir. Bu nedenle hakkında bilimsel çalışmalar halen sürmektedir. Bu çalışmalar literatürden de anlaşılacağı üzere genellikle mekaniksel ve termal özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine yapılmaktadır. Bu çalışmalar da genellikle PHB’ nin farklı materyallerle karıştırılarak kompozitleri ya da farklı polimerlerle karışımları çalışılmaktadır. Son yıllarda ise PHB’ nin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesinde maleik anhidrit (MA) ile kopolimerlerin üretilmesi ve bunların kullanımı yaygınlaşmaktadır.

Kompozitler çok çeşitli olabildikleri gibi sağladıkları avantajlar nedeniyle günümüzde pek çok alanda kullanılmaktadırlar. Uygulama alanlarında polimerler tek başlarına fiziksel, kimyasal, termal ve mekaniksel özellikler bakımından istenilen performans değerlerini karşılayamazlar. Bu nedenle takviye malzemelerine ihtiyaç duyulmaktadır (Bulut ve Erdoğan, 2011). Kompozitler genellikle iki ya da daha fazla bileşenin birleştirilmesi ile meydana gelen malzemelerdir. Bu bileşenlerden birisi dolgu maddeleri ya da liflerdir. Lif takviyeli kompozitler düşük yoğunluğa ve yüksek mekanik özelliklere sahiptirler. Bunun yanı sıra çevreye zararları az olup yüksek biyobozunurluğa ve düşük üretim maliyetine sahiptirler. Fakat çoğu doğal lif büyük oranda hidroksil grubu içermektedir ve bu nedenle hidrofilik bir yapıya sahiptirler. Polimer malzemelerin çoğu ise hidrofobik yapıdadır. Bu nedenle lif/polimer matris arası bağlanmada zayıflıklar meydana gelmektedir. Bu da kompozitlerde düşük mekanik özelliklere ve çevresel şartlara karşı (su emme, biyolojik olarak bozunum gibi) daha düşük dayanıma sahip olmasına neden olmaktadır. Biyolifler biyokompozit üretiminde umut verici özelliklere sahip takviye malzemeleri olmalarına rağmen pratik uygulamada en büyük engel takviye malzeme ile polimer arasındaki zayıf gerilim aktarımıdır. Genel olarak, matristen dolgu maddesine ya da takviyeye gerilim transferi büyük ölçüde iki faz arasındaki bağlanma derecesine bağlıdır. İki arayüzdeki zayıf arayüzey yapışması, kompozitin tüm yeteneklerinden yararlanılamayacağı anlamına gelir, kompozitin mekanik özelliklerini zayıflatabilir ve böylece ömrünü kısaltabilir. Bu da selülozun sadece bir dolgu maddesi olmasına ve gerçek bir takviye olmamasına neden olur. Bu sorunu gidermek için biyoliflerin hidrofilikliğini azaltmak ya da birleştirme ajanı kullanmak gerekir. Selüloz lif yüzeylerindeki hidrofilik yapıyı azaltmak için fiziksel veya kimyasal birtakım işlemler yapılarak lif ile polimer arasındaki yüzey yapışması iyileştirilebilmektedir. Fakat bu işlemler maliyetli olup toksik kimyasallar içermektedirler. Bu nedenle aşılama kopolimerizasyonu yöntemi ile istenilen özelliklere sahip polimer elde edilirken hidrofilik yapıdaki bu liflerin özelliklerini de değiştirmek mümkündür. Ayrıca iki faz arasındaki gerilim transferi büyük ölçüde geliştirilebilir. Selülozun kimyasal modifikasyonu için en etkili yöntemlerden birinin, polimer zincirlerini doğrudan "aşılama" olarak adlandırılan selüloz fiber yüzeylere bağladığı bulunmuştur. Aşılama yoluyla biyolifler, çok çeşitli polimerizasyon teknikleri kullanılarak polimer matris üzerine kovalent olarak bağlanır. Bu, oluşturulan biyokompozitin iki fazı arasındaki uyumluluğu ve stres transferini etkili bir şekilde geliştirebilir. Böylelikle biyokompozitlerin performansları önemli ölçüde geliştirilebilir (Wei vd., 2015).

Polimer matris ve takviye maddesi arasındaki arayüz yapışmasını arttırmak için çeşitli yöntemler (lif modifikasyonu ve matrise uyumlaştırıcı olarak MA gibi) önerilmiştir. MA çok çeşitli polimer zincirleri ve protein, lipid ve glikoz gibi biyolojik makromoleküllerle oldukça reaktiftir. Termoplastik polimere MA ilavesi polariteyi arttırabilir böylece yüzeylerinde polar gruplar bulunan biyoliflerle daha iyi yapışma sağlar (Montanheiro vd., 2016).

Hong vd. (2008a) üç farklı yöntem (eriyik aşılama, çözücü aşılama ve mekanik aşılama) ile PHB' nin MA aşılmasını gerçekleştirmiştir. PHB-g-MA kristalizasyon ve termal bozunma davranışları, diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC), termogravimetrik analiz (TGA) ve jel permeasyon kromatografisi (GPC) ile analiz etmişler ve her üç aşılama yönteminin de termal kararlılığı artırdığını, PHB' nin kristalleşme hızını ve T_m değerini arttırdığını gözlemlemişlerdir. Az miktarda MA' nin, PHB' nin termal stabilitesini ve kristalleşmesini önemli ölçüde arttırabildiği sonucuna ulaşmışlardır. Başka bir çalışmada da Montanheiro vd. (2016), mekanik aşılama yöntemiyle PHBV-g-MA aşı polimerini elde etmişler ve elde ettikleri aşı polimerinin özelliklerini Fourier dönüşüm kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ve jel permeasyon kromatografisi (GPC) ile karakterize etmişler ve aşı polimerinin özelliklerini saf PHB ile karşılaştırmışlardır. FTIR sonuçlarında 699 cm^{-1} ' de aşılansız anhidrit halkasının CH grubunun bükülmesiyle ilgili yeni bir emme bandı gözlenmiş bu da aşılama işleminin başarılı olduğunu doğrulamıştır. TGA sonuçlarında PHBV-g-MA için; %1' lik ağırlık kaybı $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de gözlemlemişlerdir. Fakat aşılama işleminin ana bozunma davranışlarını değiştirmedeği görülmüştür. DSC analizi ile PHBV-g-MA aşı polimerinin kristalleşme sıcaklığının saf PHBV' den yaklaşık 20°C daha yüksek olduğunu ve kristallik derecesinin arttığı görülmüştür. GPC analizi, PHBV üzerine aşılandığında MA' nın moleküler ağırlık ve polidispersitede (çok dağılımlılık) bir azalmaya yol açtığı belirlenmiştir. Wei vd. (2015), Polihidroksibutirat (PHB)'a dikumil peroksit (DCP) radikalini kullanarak selüloz lifi aşılansızlardır. Aşılamanın etkinliğinin aşılama süresine ve DCP miktarına bağlı olduğunu görmüşlerdir. En yüksek aşılansız kopolimer verimini, %2 DCP ile 5 dakika muamele sonucunda elde ettiklerini belirtmişlerdir. SEM ile selüloz-g-PHB kopolimerinin selüloz ve PHB yüzeyleri arasında selüloz-PHB karışımlarına kıyasla sürekli bir faz oluşturduğunu gözlemlemişlerdir. Kristallik derecesi, diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ile değerlendirilmiş ve kristalinitenin azalması aşılama reaksiyonunun sadece amorf bölgede değil, aynı zamanda hem selülozun hem de PHB' nin kristalin bölgelerinde hafifçe meydana

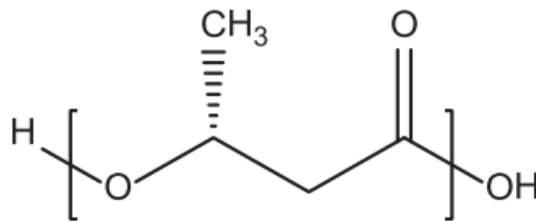
geldiğini görmüşlerdir. Ayrıca daha küçük kristal boyutlar, PHB' nin kırılgenliğinin azaldığını gösterdiği sonucuna ulaşmışlardır. Bunun yanı sıra TGA' nın, aşılınmış kopolimerin PHB' ye göre stabilize olduğunu gösterdiğini belirtmişlerdir. Diğer bir çalışmada da Lao vd. (2007), 2-hidroksietilmetakrilat (HEMA) 'nın poli (3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksvalerat) (PHBHV) filmleri üzerine aşılı kopolimerizasyonunu araştırılmışlardır. Aşılı kopolimerizasyonunda başlatıcı olarak benzoil peroksit (BPO) kullanmışlardır. Monomer konsantrasyonu, başlatıcı konsantrasyonu ve reaksiyon süresi gibi aşılı verimini etkileyen farklı parametrelere bakmışlardır. Aşılama derecesini, özellikle HEMA konsantrasyonu olmak üzere hazırlık koşulları etkilemektedir. Fakat başlatıcı (BPO) oranının aşılı oranı üzerinde az bir etkiye sahip olduğunu görmüşlerdir. Aşılı verimi arttıkça kristalinitenin önemli ölçüde azaldığını ve ıslanabilirliğin arttığını tespit etmişlerdir. Sonuç olarak yapılan çalışmalar PHB' ye MA aşılamanın mekanik özellikleri iyileştirdiği ve saf PHB' ye göre selüloz kompozitlerinin daha iyi mekanik özellik gösterdiği saptanmıştır. Ekstruder ile yapılan mekanik karıştırma ile sağlanan verimlilik; vida geometrisine, erime sıcaklığına, basınca, polimerin reolojik özelliklerine ve monomer ile başlatıcı maddenin çözünürlüğüne bağlıdır. Çok yüksek işlem sıcaklıkları bozunma reaksiyonlarına neden olduğundan işleme sıcaklığı kritik öneme sahiptir. İşleme sıcaklığı yüksekse başlatıcı etkili olamayacak kadar çabuk ayrışabilir. Bunun yanı sıra işlem basıncının yüksek olması monomerin çözünürlüğünü ve başlatıcı maddenin polimer içerisindeki çözünürlüğünü artırabilmektedir. Bu işlem de ekstruder sonrası reaksiyona girmemiş MA bulunabileceğinden Polimer-dolgu materyali karışımında bazı sorunlar oluşabilmektedir. Buna karşın aşılı polimerinin yüksek sıcaklıkta bozunmaya uğramadığı için elde edilen eriğin mekanik özelliklerinin safaya göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu işlem de ekstruder sonrası reaksiyona girmemiş MA bulunabileceğinden Polimer-dolgu materyali karışımında bazı sorunlar oluşabilmektedir. Buna karşın aşılı polimerinin yüksek sıcaklıkta bozunmaya uğramadığı için elde edilen eriğin mekanik özelliklerinin safaya göre daha yüksek olduğu görülmüştür (Wang vd., 2007; Wang vd., 2019; Fink, 2013). PHB aşılama yöntemleri içerisinde (Tablo 2.4) mikrodalga yöntemiyle yapılan çalışmalara literatürde rastlanmamıştır.

2.1. Çalışmada Kullanılan Materyallere ait Genel Bilgiler

2.1.1 Polihidroksibutirat (PHB)

Petrokimyasal plastiklerin neden olduğu çevresel kirliliğe alternatif olarak ortaya çıkan polihidroksialkanat (PHA) ailesinden olan PHB ilk olarak 1920 yılında Lemoigne tarafından keşfedilmiştir. Termoplastik bir malzeme olan PHB' nin ticari üretimi için ilk çalışmalar 1960' lı yıllarda başlamış olup endüstriyel olarak ilk üretim 1970' li yıllarda yapılmış ve BIOPOL adıyla patentlenmiştir (Yılmaz ve Beyatlı, 2003; Yeo vd., 2018).

Polihidroksialkanoat (PHA) ailesinin en çok araştırılan üyelerinden biri olan PHB petrol türevli olan polipropilen (PP) ve polietilene (PE) benzer özelliklere sahiptir. Mekanik özelliklerine bakıldığında tipik olarak sert ve kırılğan olan PHB düşük bir termal kararlılığa ve yüksek kristaliniteye sahiptir. PHB bakteriler ve algler tarafından karbon ve enerji rezervleri olarak üretilen, biyoyumlu ve biyobozunur özellikte bir malzeme olduğu için PP ve PE gibi sentetik polimerlere alternatif olabilecek bir malzemedir (Yoon vd., 1999; Thiré vd., 2006; McAdam vd., 2020; Adnan vd., 2022; Han vd., 2023). PHB tamamen doğada parçalanabilir olup kimyasal formülü Şekil 2.1' deki gibidir (Godbole vd., 2003; Yeo vd., 2018).



Şekil 2.1: PHB' nin kimyasal yapısı (Yeo vd., 2018)

PHB, bir metil fonksiyonel grubuna (CH₃) ve bir ester bağlantı grubuna (-COOR) sahiptir. Bu fonksiyonel gruplar PHB' nin termoplastik, hidrofobik, yüksek kristallinite ve kırılğan özellikte olmasına sebep olmaktadır. Kristalinite, polimer malzemelerin molekül düzenlemesindeki yapısal düzen veya kristallik derecesi olarak adlandırılabilir ve malzemenin mekanik özelliklerini belirlemede baskın olduğu için polimerlerin en önemli özellikleri arasında yer almaktadır (dos Santos vd., 2017; McAdam vd., 2020). Tablo 2.1'de

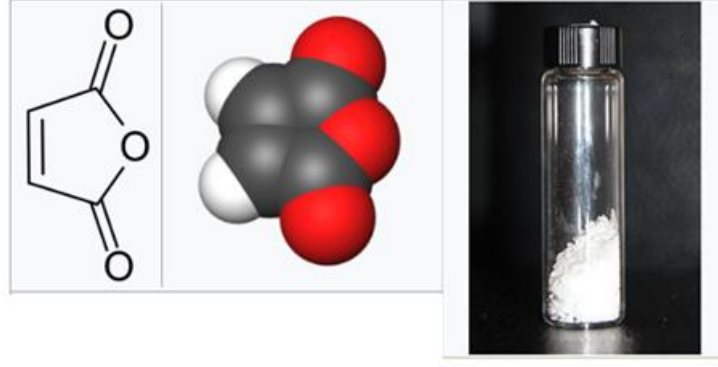
çalışmada kullanılan PHB' ye ait fiziksel ve mekaniksel özellikler yer almaktadır.

Tablo 2.1: PHB'nin fiziksel ve mekanik özellikleri (URL-2, 2023)

Özellikler	Değer
Kopmada Uzama (%)	6
Çekme Direnci (MPa)	40
Çekmede Elastikiyet Modülü (GPa)	3,5
Çentikli Şok Direnci (J.m ⁻¹)	35-60
Yoğunluk (g/cm ⁻³)	1.25
Üst Çalışma Sıcaklığı (°C)	95

2.1.2 Maleik Anhidrit (MA)

Yaklaşık 180 yıl önce maleik asitin dehidrasyonu sonucu elde edilen maleik anhidrit (MA)' in genel formülü C₄H₂O₃' dir (Karakuş, 2015; Tansık, 2019). Aseton, kloroform, benzen, tolüen gibi organik çözücülerde çözünen MA bir karbon karbon çift bağı (C=C) ve iki karboksil grubu içeren bir karbonil bileşiğidir. Bu yapısal kombinasyon heterosiklik halkanın polimerik matrisle aşılama reaksiyonunu büyük oranda arttırmakta olup ara yüzde çapraz bağlanma veya güçlü yapışma meydana getirir. Çoğunlukla birbirine karışmayan polimer karışımlarda uyumlaştırıcı olarak maleik anhidrit kullanılmaktadır. MA, iyi kimyasal reaktivitesi, düşük toksisitesi ve serbest radikal aşılama koşulları altında düşük çapraz bağlanma potansiyeli nedeniyle kullanılan en reaktif uyumlaştırıcılardan biridir. Bu uyumlaştırma mekanizması; aşılansız MA ve polimer ana atom zinciri arasındaki hidrojen bağlarını oluşturan moleküller arası kuvvetin artması sonucuna dayanmaktadır. Maleik anhidrit asetonda çözünmekte suda hidrolize olmaktadır (Sun, 2005; Şengöz, 2014; Karasakal, 2015; Dzul-Cervantes vd., 2017). MA ve eş yapılı analogları (maleik, fumarik, sitrakonik ve itakonik asitler ve bunların amid, imid, ester ve nitril türevleri) polifonksiyonel monomerler olarak, lineer, hiperdallanmış ve kendiliğinden oluşan yapılarla reaktör makromoleküllerin sentezinde, yüksek performanslı mühendislik, biyomühendislik ve nano mühendislik malzemelerinin hazırlanmasında kullanılmaktadırlar (Rzayev, 2011). Şekil 2.2 'de MA' nın kimyasal yapısı, Tablo 2.2' de çalışmada kullanılan MA' nın özellikleri yer almaktadır.



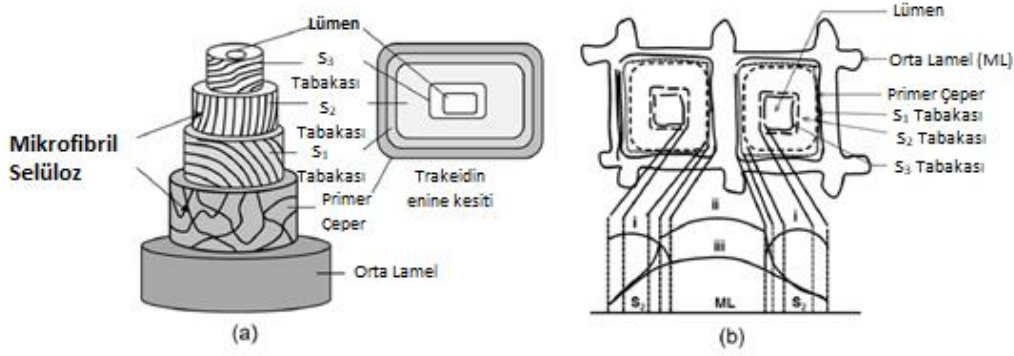
Şekil 2.2: Maleik anhidrid kimyasal yapısı, üç boyutlu şekli, toz formu (URL-3,2023)

Tablo 2.2: Maleik Anhidritin teknik özellikleri (URL-4, 2023)

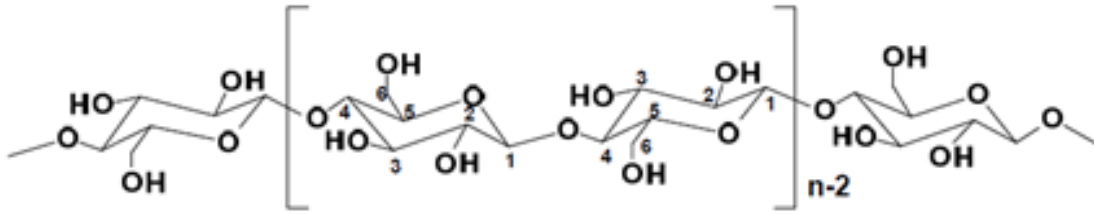
Görünüm (Renk)	Beyaz
Erime Noktası	51-56 °C
Ortalama Parçacık Boyutu	10-20 nm genişlik, 300-900 nm uzunluk
Kaynama Noktası	200 °C
Parlama Noktası	103 °C

2.1.3 Kristalin Nano Selüloz (CNC)

Kaynakların sınırlı olması ve Dünya nüfusunun artması nedeniyle çevreye duyarlı, yenilenebilir ve sürekliliği olan biyolojik kökenli malzemeler önem kazanmıştır. Birçok alanda gelecek vaat eden doğal bir malzeme olan selülozdan selüloz katkılı birçok malzeme üretilmektedir. Ağaçlar, bitkiler, su yosunları, hayvanlar, amip, bakteri gibi çeşitli biyokütleden elde edilebilen selüloz biyobozunur olup aynı zamanda toksik olmayan biyo-absorban olarak da bilinen bir malzemedir (Giese vd., 2015; Özkan ve Güner, 2021). Dünyada en çok bulunan doğal bir polimer olan selüloz lignoselülozik bitki kütledeki ana bileşendir. Ağaç türüne bağlı olarak selüloz ağacın ağırlıkça yaklaşık %40–45' ini oluşturmaktadır. Selüloz ilk olarak 1938 yılında Anselme Payen tarafından odunun nitrik asitle muamelesi sonucu bulunmuştur. Genel formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ olan selüloz ($n < 20.000$) tekrar eden halkalı anhidro-D-glikoz monomerlerinden oluşan doğrusal zincirli bir homopolimerdir (Zhu vd., 2016; Tayeb vd., 2018).



Şekil 2.3: (a) Ksilem hücresinin sekonder hücre çeperinin üç boyutlu yapısı ve (b) odun hücresinin enine kesiti (i: selüloz, ii: lignin, iii: hemiselüloz) (Wei vd., 2015)

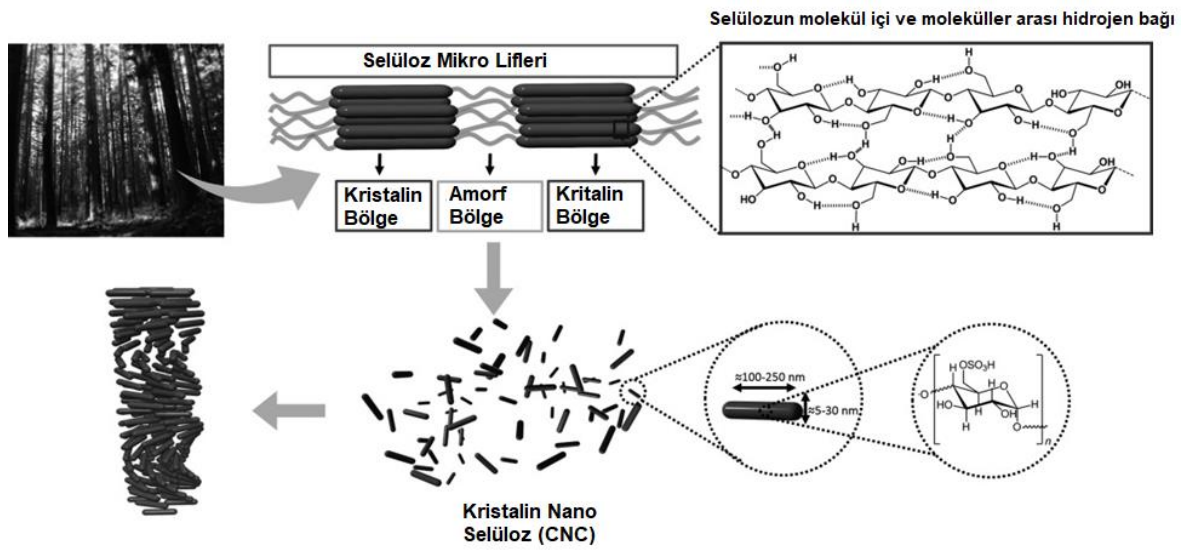


Şekil 2.4: Selülozun moleküler yapısı (Wei vd., 2015)

Nanoteknoloji, metrenin milyarda biri ölçeğindeki maddelerle ilgilenen bir bilim olup bir nanoparçacık, genellikle 1 ile 100 nm ebat aralığını kapsamaktadır. Nanoteknolojiyle günümüzde pek çok ürün geliştirilmektedir ve günlük yaşantımızda pek çok alanda bu ürünler kullanılmaktadır. Bu ürünlere örnek olarak; su geçirmez nanofiberlerden yapılan kayak malzemeleri ve kil polimer nanokompozitler kullanılarak yapılan tenis topları verilebilir. Nanoteknoloji ile geliştirilen bu ürünler klasik ürünlere göre daha sağlam, daha kaliteli, daha uzun ömürlü, daha ucuz ve daha hafif olup daha az enerji, daha ucuz ve kolay nakliye, daha çok fonksiyon ve kullanımda kolaylık olarak üretimde kendini göstermektedir (Yakar, 2018).

1950'lerde Rånby ilk kez selüloz liflerinin kontrollü sülfürik asit katalizli parçalanmasıyla koloidal selüloz süspansiyonlarının elde edilebileceğini ortaya koymuştur. Kristalin nano selülozlar genellikle mikro kristaller, kristal flaman, nanokristaller, nanopartiküller, mikrokristalitler veya nanolifler olarak adlandırılmaktadır. CNC 1–100 nm çapında ve onlarca ila yüzlerce nanometre uzunluğunda sert, çubuk şeklinde bir yapıya sahiptir. Oldukça kristalin yapıya sahip olan CNC yüksek bir çekme direncine ve Young modülüne

sahiptir. Bu nedenle birçok kompozit malzeme için çok iyi bir dolgu malzemesidirler. Termoset ve termoplastik malzemelerin direnç özelliklerinin artırılmasında CNC takviyesinin önemli bir rol oynadığı görülmektedir. CNC' nin geometrik özellikleri CNC takviyeli kompozitlerin mukavemetini belirleyen önemli bir faktördür. CNC' ler biyolojik kaynaklarına göre farklı geometriler gösterebilir. Örneğin, alg selüloz membranı dikdörtgen yapıya düzen gösterirken hem bakteriyel hem de tünikli selüloz zincirleri bükülmüş şerit bir geometriye sahiptir (Bai vd., 2009; Habibi vd., 2010; Klemm vd., 2011; Tayeb vd., 2018). Tablo 2.3'te çalışmada kullanılan CNC' nin özellikleri yer almaktadır.



Şekil 2.5: Kristalin Nano selüloz üretim süreci (Giese vd., 2015)

Tablo 2.13: Kristalin Nano Selülozün teknik özellikleri (URL-5, 2023)

Görünüm (Renk)	Beyaz
Görünüm (Biçim)	Kuru toz (~%4 wt. nem)
Ortalama Parçacık Boyutu	10-20 nm genişlik, 300-900 nm uzunluk
Selüloz Kristallliği (XRD)	%92
Kristal Nanoselülozün Ayrışma Sıcaklığı (TGA N₂)	349 °C
Yoğunluk	1.49 g/cm ³

2.2. Çalışmada Kullanılan Aşılama Yöntemleri

2.2.1 Mikrodalga Yöntemi

Bugün evlerimizde kullandığımız mikrodalga fırınlar ilk kez 1954 yılında piyasaya sürülmüş olup laboratuvarlarda kullanılmak için tasarlanmış endüstriyel mikrodalga fırınlar ise 1980'lerde üretilmeye başlanmıştır. Tüm elektromanyetik ışımalarda olduğu gibi mikrodalga ışımaya da manyetik ve elektrik alan olmak üzere iki bileşenden oluşur. Mikrodalga gıda, kimya, metalurji, biyomedikal gibi alanlarda çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır (Gümüşderelioğlu ve Kaynak, 2012).

Mikrodalga ışınması polimer aşılması için potansiyel yöntemlerden birisidir. Mikrodalga yönteminde aşılama yüzdesi; monomer konsantrasyonuna, mikrodalga gücüne ve uygulama süresine bağlıdır. Mikrodalga aşılama iki farklı yolla yapılabilir;

1. Mikrodalga destekli aşılama
2. Mikrodalga ile başlatılan aşılama

1. Mikrodalga destekli aşılama: Reaksiyon karışımına harici olarak redoks başlatıcı eklenir, bunların varlığı, sulu reaksiyon karışımının mikrodalga enerjisini ısı enerjisine dönüştürme yeteneğini artırır. Mikrodalga, dielektrik ısıtmanın etkisi altında, başlatıcılardan serbest radikallerin oluşumu aşılama reaksiyonlarını kolaylaştırır.

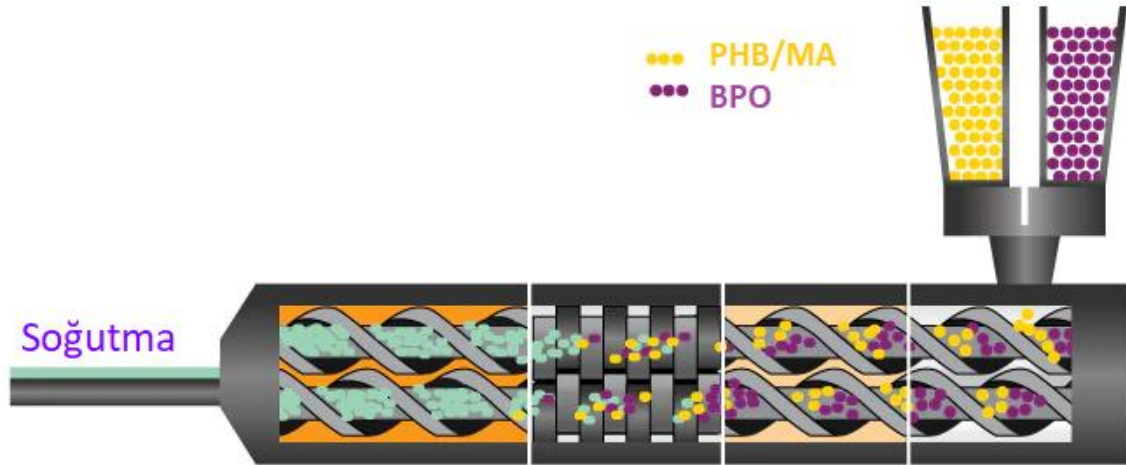
2. Mikrodalga ile başlatılan aşılama: Bu aşılama yöntemde aşılama için herhangi bir başlatıcı kullanılmaz. Mikrodalga ışınması altında aşılama için bir serbest radikal mekanizması, hidrokinon gibi az miktarda radikal inhibitör varlığının aşılama reaksiyonlarını engellemek için yeterli olduğu varsayılmıştır, ancak reaksiyon karışımında serbest radikallerin varlığı ESR (Elektron Spin Rezonans) gibi modern aletlerle doğrulanmamıştır (Muñoz Prieto vd., 2013; Kaur ve Gupta, 2017).

2.2.2 Ekstruder Yöntemi

Yeni malzemeler üretmek için çift vidalı ekstruder sistemlerindeki termoplastiklerin modifikasyonu, ticari olarak değerli yeni polimerler elde etmenin ucuz ve hızlı bir yoludur.

Çift vidalı ekstrüderler, yüksek performanslı termoplastiklerin üretilmesinde giderek daha önemli bir rol oynarlar. Bu yöntemle çeşitli endüstriyel uygulamalar için büyük miktarda modifiye polimer üretmek mümkündür bu nedenle giderek daha önemli bir yöntem olduğu belirtilmiştir. Çift vidalı ekstrüderler, yüksek performanslı mühendislik termoplastiklerinin üretiminde giderek daha önemli bir rol oynamaktadır. Çift vidalı ekstrüderdeki aşılama reaksiyonu, büyük ölçüde toplam ekstrüderin ilk yarısında gerçekleştirilmekte olup, MA aşılama derecesi, peroksit konsantrasyonunun artmasıyla artmaktadır (Rzayev, 2011).

Extruder metodunda karıştırma verimliliği, vida geometrisine, erime sıcaklığına, basınca, polimerin reolojik özelliklerine ve monomer ile başlatıcı maddenin çözünürlüğüne bağlıdır. Çok yüksek işlem sıcaklıkları bozunma reaksiyonlarına neden olduğundan işleme sıcaklığı kritik öneme sahiptir. İşleme sıcaklığı yüksekse başlatıcı etkili olamayacak kadar çabuk ayrışabilir. Bunun yanı sıra işlem basıncının yüksek olması monomerin çözünürlüğünü ve başlatıcı maddenin polimer içerisindeki çözünürlüğünü geliştirebilir. Son olarak reaksiyona girmemiş monomerler ve başlatıcı maddeler eriğe vakum uygulanarak uzaklaştırılır (Fink, 2013).



Şekil 2.6: Ekstruder aşılama yöntemi (URL-6,2023)

2.3. Yapılan Çalışmalar

Tablo 2.4: PHB-g-MA ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitleri ile ilgili yapılan çalışmalar

	Polimer	Aşı Maddesi	Katkı Maddeleri	Proses Yöntemi	Karakterizasyon Yöntemi	Referanslar
PHB-g-MA	PHB	MA	NiO	Çözücü Aşılama, Sol-gel metodu	FTIR, XRD, TGA, TEM, Antibakteriyel test, Nanopartiküllerin boyut dağılımı, UV-Görünür	Salahuddin vd. (2022)
	PHB	MA	-	Çözücü Aşılama, Eriyik Aşılama, Mekanik Aşılama,	DSC, TGA, GPC,	Hong vd. (2008a)
	PHB	MA	St, DCP	Ekstruder Aşılama	FTIR, TGA, DSC	Ma vd. (2014)
	PHBV	MA	-	Mekanik Aşılama	FTIR, TGA, DSC, GPC	Montanheiro vd. (2016)
	PHB	MA	Jüt, liyosel, kenevir	Ekstruder Aşılama	FTIR, Su Alma, Eriyik akış İndeksi, Optik Mikroskopi, Mekanik Özellikler, Kompostlanabilirlik	Gunning vd. (2014)
	PHB	MA	-	Kimyasal aşılama	DSC, WAXD, TGA, Optik Mikroskopi,	Chen vd. (2003)
	PHB	MA	Kitosan	Kimyasal aşılama	FTIR, XPS, WAXD, DSC	Chen vd. (2005)
	PVOH, PHA	MA	-	Ekstruder Aşılama	Reoloji, Bariyer Özellikleri, Mekanik Özellikler, DSC, DMA, Biyobozunma	Thellen vd. (2013)
	PHB	MAc, ETA	-	Mekanik Aşılama	DSC, TGA, GPC	Hong ve Lin (2010)
	PHB	MA	-	Radyasyon Aşılama	NMR, TGA, DSC	Ye vd. (2005)
PHB	MA	-	Kimyasal	DSC	Chen vd. (2002)	

aşılama						
	PHB	MA	-	Radyasyon Aşılama	FTIR, TGA, Su Alma	González vd., (2009)
	PHB	MA	-	Eriyik Aşılama, Mekanik Aşılama	DSC, TGA, GPC, Biyobozunma	Hong vd., (2008b)
	PHB, PHB-g-MA	MA	CNFs, MCC, WF,	Ekstruder, Enjeksiyon Kalıplama	SEM, TGA, DSC, DMA, Reoloji, Mekanik Özellikler	Aydemir ve Gardner (2020)
	PHB, PHBV, PLA	MA	WF	Ekstruder, Basınçlı Kalıplama	Hızlı yaşlandırma, Optik Mikroskopi, Renk Değişimi, Su Alma, DSC, Mekanik Özellikler,	Yatigala vd., (2018)
PHB+PHB-g-MA+CNC	PHA	MA	TPF	Ekstruder, 3D yazıcı	FTIR, NMR, SEM, Mekanik Özellikler, Su Alma, Biyobozunma,	Wu vd., (2017)
	PHB, PP	MA	CNC	Ekstruder, Enjeksiyon Kalıplama	SEM, Mekanik Özellikler, LCA	Ansari Movahed vd., (2023)
	PHB	-	CF	Brabender	Mantar Testi, Biyobozunma	Popa vd., (2018)
	PHB	-	CNC, BC	Solvent Yöntemi	FTIR, DSC, XRD, Mekanik Özellikler,	Seoane vd., (2017)
	PHB	-	CNC	Solvent Yöntemi	SEM, Mekanik Özellikler, Reoloji,	Dhar vd., (2017)

* NiO: Nikel oksit, St: Stiren, DCP: Dikünil peroksit, Mac: Maleik asit, ETA: ekzo-3,6-epoksi-1,2,3,6-tetrahidroftalik anhidrit, CF: Selüloz lifi, CNFs,: Nanofibril selüloz, MCC: Mikrokristalin selüloz, WF: Odun lifi, TPF: Palm Lifi, CNC: Kristalin nanoselüloz, BC: Bakteriyel selüloz, LCA: Yaşam döngüsü değerlendirmesi

PHB birçok avantaja sahip olmakla birlikte bazı dezavantajlarından dolayı PHB' nin yaygın uygulaması sınırlıdır. Bu dezavantajlar;

1. Kırılma dayanıklılığına neden olan ikincil kristalleşmeye dayalı fiziksel olarak yaşlanma etkisi

2. Yavaş kristalleşme hızı ve düşük çekirdeklenme yoğunluğu büyük sferülitlerin (eriyik halde olan polimerler genellikle küresel kristaller oluşturarak büyürler) oluşumunu teşvik eder. Bu da daha kolay çatlama ve kırılmaya yol açar.
3. Sınırlı termal işlem aralığı nedeniyle termal kararsızlığı: PHB 170–200 °C derece sıcaklık aralığında ester bağı üzerinde rastgele zincir kesilmesi yoluyla bozunur (Yeo vd., 2018).

Bu nedenlerden dolayı PHB' nin kullanım alanı oldukça sınırlıdır. Bunun yanı sıra polimer lif bağlanma sıkıntısı da bulunmaktadır. MA ile aşılama polimerlerin pek çok özellikleri iyileştirilebilmektedir. PHB, nişasta bazlı bir biyopolimerdir ve yapısı gereği kırılğan yapıdadır. Önceki çalışmalarda selülozik lifler ya da kristaller kullanılarak PHB' nin kırılğanlığı azaltılarak mekanik özellikleri iyileştirilebildiği literatür taramasından da anlaşılmıştır. Çalışmamızda kullanılan Polihidroksibutirat biyopolimerleri çok kırılğan olduğu için kompozitlerin üretiminde PHB-g-MA kopolimeri de üretilerek kullanılmıştır. PHB-g-MA, mikrodalga yöntemiyle %5 ve 10 oranında MA kullanılarak hazırlanmıştır. Elde edilen PHB-g-MA karışımları arasında en iyi mekanik özelliklere sahip olan kopolimer ile PHB-CNC kompozitleri hazırlanmıştır. Elde edilen kompozitlerin hızlandırılmış yaşlandırma testleri ve biyobozunma analizleri gerçekleştirilerek PHB-g-MA' in PHB-CNC kompozitlerinin bozunma davranışına etkisi araştırılmıştır. Literatürde PHB-g-MA ile hazırlanan kompozitlerin mekaniksel, termal ve morfolojik özellikleri çalışmış ve bazı iyileşmeler olduğu saptanmıştır. Ancak bu PHB-g-MA ve nanokristal desteğinin polimer kompozitlerinin yaşlanma ve bozunma davranışlarına etkileri yeterince araştırılmamıştır. Bu bağlamda çalışmanın hipotezi gerek PHB-g-MA ve gerekse selüloz nanokristal ilavesiyle iyileşen iç yapışma sonucunda yaşlanmanın daha yavaş olacağı ve bozunma süresinin stabil ve homojen olacağı yönündedir. Yapılacak çalışmanın başarılı olması özellikle plastik sanayide PHB ve kompozitlerinin yaygınlaşmasına ve özellikle sağlık sektöründe daha düşük alerjen etkiye sahip olan ürünlerin üretilmesinde kullanımının artıracacağı düşünülmektedir. Bu çalışmayla hedeflerimiz;

1. MA aşılama yöntemi kullanılarak PHB kompozitlerini daha dayanıklı hale getirmek
2. PHB selüloz arası bağlanma sorunlarının çözülmesi,

3. PHB' ye MA aşılması yoluyla yeni karışımlar elde edilerek ve PHB polimerinin termal, morfolojik ve mekanik direnç değerlerinin geliştirilmesi ve literatüre katkı sağlanması,
4. PHB–MA karışımlarının geliştirilmesi, direnç değerlerinin araştırılması ve PHB polimerleri için yeni kullanım alanları oluşturulması,
5. Malzemenin kullanım sahasının genişletilerek alternatif sahalarda kullanılabilir hale getirilebilmesi için çözüm önerileri sunulması,
6. MA ile birçok polimerin karışımı üzerinde pek çok araştırma yapılmıştır. Fakat PHB bu alanda az çalışılan bir polimerdir. Ülkemizde bu alandaki çalışmalar ise oldukça kısıtlıdır. Genelde yapılan çalışmalarda ise bu karışımların termal özellikleri üzerinde durulmuş bunun dışındaki özellikleriyle ilgili pek bir çalışma yapılmamıştır. Bu çalışma neticesinde literatürde eksik olan bu kısımların giderilmesi,

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Çalışmada kullanılan Polihidroksibutirat (PHB) Good Fellow (İngiltere) firmasından, Kristalin nano selüloz (CNC) Maine Üniversitesi'nden temin edilmiştir. Aşı polimeri üretiminde kullanılan kimyasallardan maleik anhidrit (MA) ve toz haldeki benzoil peroksit (BPO) Sigma Aldrich, kloroform ve hegzan Merc firmasından satın alınmıştır

3.2. Aşı Polimerinin Hazırlanması

3.2.1 Aşı Polimerinin Üretimi

Aşı polimerlerinin üretilmesinde mikrodalga ve ekstrüder metotları kullanılmış olup aşı polimerleri Tablo 3.1'de yer alan oranlara göre hazırlanmıştır.

Tablo 3.1: PHB-g-MA polimerinin bileşimleri

Üretim Yöntemi	PHB (%)	MA (%)	BPO (%)
Mikrodalga	91	5	4
Aşılama Metodu (MW)	82	10	8
Extruder Aşılama Metodu (Ext)	91	5	4
	82	10	8

3.2.1.1 Mikrodalga Aşılama Metodu

Mikrodalga aşılama metodu kullanılarak aşı polimeri hazırlanmasına ait görseller Şekil 3.1'de yer almaktadır. Bir balon içerisine 100 ml kloroform ve toz PHB konulmuştur. Bu karışım tamamen çözününceye kadar 200 rpm hız ve 250 wattta mikrodalga içerisinde çözüldürülmüştür. Sonrasında MA ilave edilip 15 dakika daha mikrodalga içerisinde bekletilmiştir. Son olarak BPO ilave edilip 15 dakika daha mikrodalga içerisinde bırakılmıştır. Karışım soğuduktan sonra reaksiyona girmemiş MA ve BPO'nun uzaklaştırılması için karışım vakum pompası kullanılarak hegzan ile tekrar tekrar yıkanmıştır. Süzülen ve filtre kağıdının üzerinde kalan PHB-g-MA aşı polimerleri 65°C derecedeki etüvde 24 saat boyunca kuruması için bırakılmıştır (Ertaş vd., 2019; Wang vd.

2019; Lu vd. 2020).



Şekil 3.1: Mikrodalga yöntemi (Fotoğraf: Gülyaz AL, 2021)

3.2.1.2 Ekstrüder Aşılama Metodu

Granül haldeki PHB' ye MA ve BPO eklenmiştir bu karışım Tablo 3.2'de verilen sıcaklık ve vida hız değerleri kullanılarak Xiaolang vd. (2008) tarafından yapılan çalışmaya göre ekstrüderden geçirilmiştir. Ekstrüder aşılama metodu kullanılarak aşı polimeri hazırlanmasına ait görseller Şekil 3.1' de yer almaktadır. PHB, MA ve BPO karışımı ekstrüdere verilmiş ve bu şekilde aşı polimeri elde edilmiştir. Elde edilen PHB-g-MA aşı polimerleri 65°C derecedeki etüvde 24 saat boyunca bekletilmiştir.

Tablo 3.2: Ekstrüder parametreleri

Vida (rpm)	Hızı	Sıcaklık (°C)			
		Z1	Z2	Z3	Z4
50	70	135	135	135	135



Şekil 3.2: Ektruder yöntemi (Fotoğraf: Gülyaz AL, 2021)

3.2.1.3 PHB-g-MA Aşılama Yüzdesinin Belirlenmesi

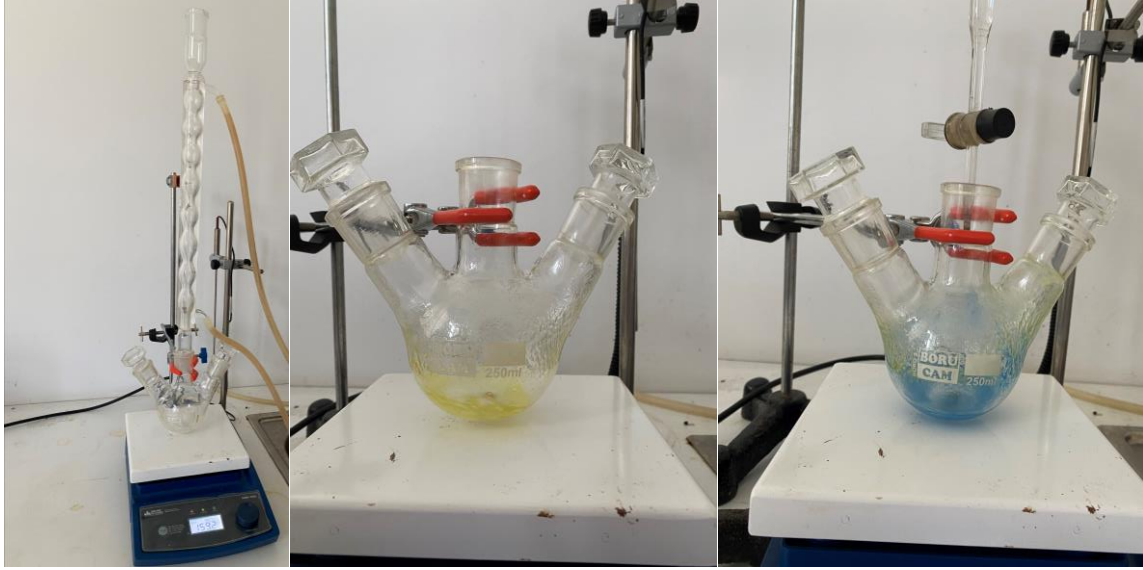
PHB' ye aşılamanın oranının belirlenmesi için titrasyon (Şekil 3.3) yapılmıştır. 10 ml ksilen içerisinde 0,1 gr PHB-g-MA kopolimeri eklenmiş ve karıştırılmıştır. Anhidriti karboksilik aside hidroliz etmek için birkaç damla destile su eklenmiştir. Karboksilik asit konsantrasyonunu ölçmek için 0,1 N alkollü sodyum hidroksit kullanılmıştır. Titrasyonda gösterge olarak %1 konsantrasyonda bromotimol mavisi kullanılmıştır. PHB-g-MA tamamen çözünmüştür ve titrasyon sırasında reaksiyon ortamında herhangi bir PHB-g-MA çökmesi olmamıştır. Titrasyon işlemi üç kez tekrarlanmış ve ortalama aşılama yüzdesi hesaplanmıştır. Aşağıda yer alan hesaplamalar kullanılarak aşılama yüzdesi hesaplanmıştır (Salahuddin vd., 2022);

$$\text{Asit numarası} \left(\frac{\text{mg NaOH}}{\text{g}} \right) = \frac{V_{\text{NaOH}}(\text{mL}) \times C_{\text{NaOH}}(\text{N}) \times 40}{\text{Polimerin ağırlığı (g)}} \quad (1)$$

$$\text{Aşılama Yüzdesi (\%)} = \frac{\text{Asit numarası} \times 98.1}{2 \times 400} \quad (2)$$

V: Hacim

C: Normalite



Şekil 3.3: Aşı polimerinde aşılama yüzdesinin belirlenmesi (Fotoğraf: Gülyaz AL, 2021)

3.2.2 PHB-g-MA ile Saf PHB Karışımlarının Hazırlanması

Aşı polimer kompozitleri çift vidalı ekstrüder (Aysa Instruments, Türkiye) kullanılarak Tablo 3.3’ te yer alan değerlere göre hazırlanmıştır. Çift vidalı ekstrüder ait parametreler Tablo 3.4’te verilmiştir. Ekstrüderden çıkan karışımlar etüvde 65 °C’ de 24 saat bekletilmiştir. Sonrasında öğütülen bu karışımlar BOY 22A marka enjeksiyon kalıplama makinesi (Tablo 3.5’ te verilen parametrelere göre) kullanılarak çekme (115×13×3mm), eğilme (80×12×3mm) ve DMA (24x4x2 mm) test örnekleri elde edilmiştir.

Tablo 3.3: PHB-g-MA polimer kompozitlerinin bileşimleri

PHB-g-MA Üretim Metodu	Kompozitler	PHB-g-MA (5)	PHB-g-MA (10)	PHB
-	Saf PHB	-	-	100
Mikrodalga Metodu	PHB/MA	5	-	95
	PHB/MA	-	5	95
Ekstrüder Metodu	PHB/MA	5	-	95
	PHB/MA	-	5	95

Tablo 3.4: Ekstrüder parametreleri

Vida Hızı (rpm)	Sıcaklık (°C)				
	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5
200	135	150	155	160	160



Şekil 3.4: Ekstrüderden çıkan numunelerin öğütülmesi (Fotoğraf: Gülyaz AL, 2021)

Tablo 3.5: Enjeksiyon kalıplama parametreleri

Basınç (bar)		Sıcaklık (°C)					Kalıp
Başlangıç	Son	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	
150	50	148	151	160	160	158	30

3.3. Kompozitlerin Hazırlanması

Üretim öncesi PHB peletleri, PHB-g-MA ve CNC 65°C etüvde 3 saat kurutulmuştur. Bu aşamadan sonra hızlı karıştırıcıda karıştırılarak çift vidalı ekstrüderden (Aysa Instruments, Türkiye) geçirilerek polimer karışımları hazırlanmıştır. Tablo 3.6'da çift vidalı ekstrüde kullanılan sıcaklıklar ve vida hızı yer almaktadır. Elde edilen bu karışım 40°C sıcaklıktaki bir etüvde 24 saat kurutulmuştur. Plastik kırıcıdan geçirilen polimer karışımları BOY 22A marka enjeksiyon kalıplama makinesi kullanılarak çekme (115×13×3mm), eğilme

(80×12×3mm) ve DMA (24x4x2 mm) test örnekleri elde edilmiştir. Enjeksiyon kalıplama makinesinde kullanılan parametreler Tablo 3.6’da verilmiştir.

Tablo 3.6: Kompozit karışım oranları

Formulation	PHB (%)	PHB-g-MA (%)	CNC (%)
Saf PHB	100	-	-
PHB+PHB-g-%1.5 MA+0.125 CNC	98,375	1,5	0,125
PHB+PHB-g-%1.5 MA+0.25 CNC	98,25	1,5	0,25
PHB+PHB-g-%1.5 MA+0.5 CNC	98	1,5	0,5
PHB+PHB-g-%3 MA+0.125 CNC	96,875	3	0,125
PHB+PHB-g-%3 MA+0.25 CNC	96,75	3	0,25
PHB+PHB-g-%3 MA+0.5 CNC	96,5	3	0,5

Tablo 3.7: Ekstrüder parametreleri

Vida Hızı (rpm)	Sıcaklık (°C)				
	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5
200	135	150	155	160	160

Tablo 3.8: Enjeksiyon kalıplama parametreleri

Basınç (bar)		Sıcaklık (°C)					Kalıp
Başlangıç	Son	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	
150	50	148	151	160	160	158	30



Şekil 3.5: Enjeksiyon kalıplama makinesi (Fotoğraf: Gülyaz AL, 2021)

3.4. Uygulanan Testler

3.4.1 Mekanik Testler

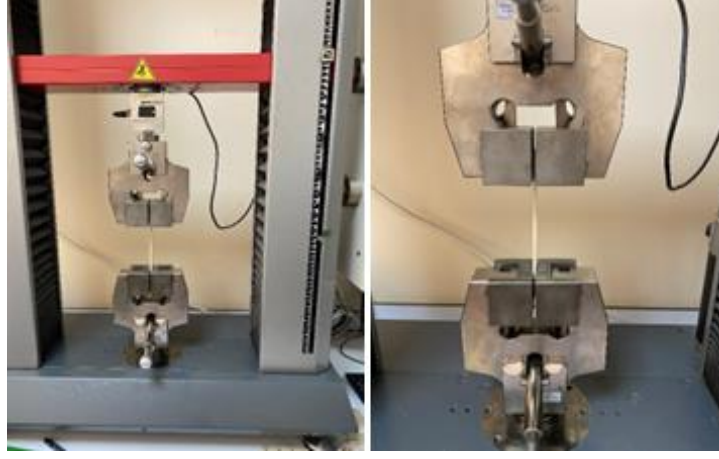
Kompozitlerin mekanik özellikleri çekme, eğilme ve çentikli şok direnci testleri ile incelenmiştir. Testlerden önce kompozitler iklimlendirme cihazında $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ ve %60 bağıl nemde 24 saat bekletilmiştir. Testler beş tekrarlı olarak yapılmıştır.



Şekil 3.6: İklimlendirme cihazında bekletilen örnekler (Fotoğraf: Gülyaz AL, 2021)

3.4.1.1 Çekme Testi

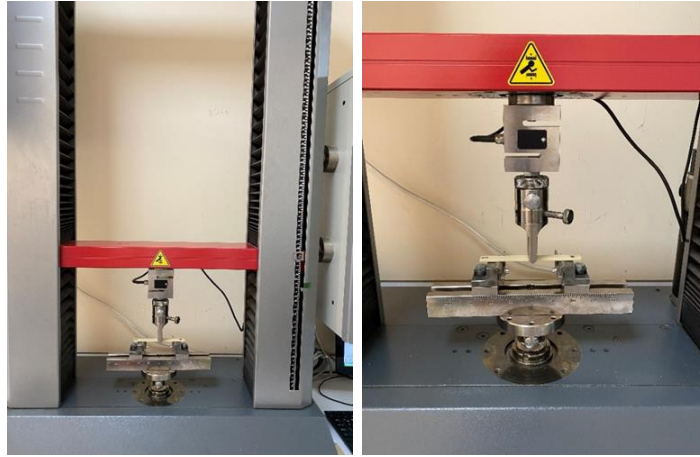
Çekme direnci testinde $115\times 13\times 3\text{mm}$ boyutlarındaki numuneler kullanılmıştır. ASTM D638 standartına uygun olarak yapılan bu testte makine hızı 5 mm/dk olup universal test makinesi Zwick/Roell Z010 (Zwick Inc., Almanya) kullanılmıştır.



Şekil 3.7: Çekme direnci testi (Fotoğraf: Gülyaz AL, 2021)

3.4.1.2 Eğilme Testi

Eğilme testinde $80 \times 12 \times 3$ mm boyutlarındaki numuneler kullanılmış kompozitler üç noktalı bir eğme testine tabi tutulmuştur. ASTM D790 standartına uygun olarak yapılan bu testte makine hızı 2 mm/dak olup üniversal test makinesi Zwick/Roell Z010 (Zwick Inc., Almanya) kullanılmıştır.



Şekil 3.8: Eğilme direnci testi (Fotoğraf: Gülyaz AL, 2021)

3.4.1.3 Çentikli Şok Testi

Çentikli şok direnci testi, 4 m/s darbe hızına sahip 5J sarkaç ile donatılmış bir HIT5.5P test makinesi (Zwick Inc.) kullanılarak ASTM D256-05 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Izod darbe Test numunesi olarak eğilme testi sonrası kalan örneklere ortasından çentik

açılmıştır.



Şekil 3.9: Çentikli şok direnci testi (Fotoğraf: Gülyaz AL, 2021)

3.4.2 Morfolojik Özellikler

3.4.2.1 Taramalı Elektron Mikroskoptu (SEM)

PHB, PHB-g-MA ve PHB-g-MA+CNC kompozitlerinin morfolojik özelliklerinin incelenmesinde taramalı elektron mikroskoptu (Tescan (MAIA3 XMU)) kullanılmıştır. Çekme testi sonrası kırılan numunelerin kırılan yüzeylerinden SEM görüntüsü alınmıştır. Kompozit yüzeylerinin parlamasının önlenmesi için örnekler altın tozuyla kaplanmıştır.



Şekil 3.10: SEM cihazı (URL-7,2023)

3.4.3 Termal Özellikler

3.4.3.1 Termogravimetrik Analiz (TGA)

PHB, PHB-g-MA ve PHB-g-MA+CNC kompozitlerinin termal bozunma özelliklerini değerlendirmek için TGA testi yapılmıştır. Yaklaşık 5-10 mg numuneler üzerinde gerçekleştirilen TGA deneyinde Perkin Elmer marka analiz cihazı kullanılmıştır. Oksidasyonu önlemek için her numune 20 ml/dk akış hızıyla nitrojen altında 10°C/dak ısıtma hızında 50 ila 700 °C'de taranmıştır. Test sonucunda T%10 (%10 kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık), T%50 (%50 kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık), T%85 (%85 kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık), DTGmax (bozunmanın en yüksek olduğu sıcaklık değeri), Tm (erime sıcaklığı) ve Td (bozunma sıcaklığı) değerleri incelenmiştir.



Şekil 3.11: TGA cihazı (URL-8, 2023)

3.4.3.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

PHB, PHB-g-MA ve P-g-MA+CNC kompozitlerinin termal özellikleri, yaklaşık 5 mg'lık numuneler üzerinde Mettler Toledo DSC 1 analiz cihazı kullanılarak incelenmiştir. Test esnasında kullanılan sıcaklık hızı 10 °C /dk' tır. Numuneler 200 °C' ye ısıtılmış, termal geçişin çıkarılması için 5 dakika dengelenmeye bırakılmıştır, ardından -20 °C' ye soğutulduktan sonra 200 °C' ye ısıtılmıştır. Test sonunda Tm (erime sıcaklığı), Tc (camı geçiş sıcaklığı), ΔH_m (erime entalpisi) ve ΔH_c (Kristalizasyon entalpisi) değerlerine bakılmıştır. Kristalinite değeri Eşitlik 1 kullanılarak bulunmuştur;

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{w \times \Delta H_{mo}} \times 100 \quad (3)$$

Burada;

X_c (%)= Kristalinite değeri,

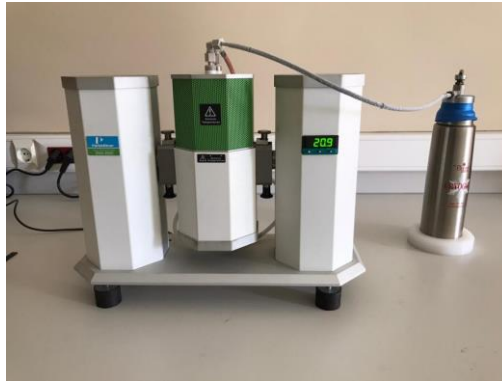
ΔH_m = Erime entalpisi,

w= Ağırlık fraksiyonu,

ΔH_{mo} = % 100 kristalin haldeki erime entalpisi

3.4.3.3 Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

Kompozitlerin dinamik mekanik özellikleri Perkin ELMER DMA 8000 (Şekil 3.12) marka cihaz kullanılarak değerlendirilmiştir. DMA testleri 3 noktadan eğme modunda, 5 °C/ dk ısıtma hızında ve -20 °C ila 120 °C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilmiştir. Ortam sıcaklığını düşürmek için sıvı nitrojen kullanılmıştır. Tüm ölçümler 1 Hz. frekansta yapılmıştır. DMA örneklerinin boyutları 24x4x2 mm' dir. DMA testi ile malzemenin elastiklik, sertlik, esneklik, viskoelastik özellikleri belirlenebilir bunun yanı sıra malzemenin mekanik performans değerlendirmesi de yapılabilir. DMA testinde; depolama modülü, kayıp modülü ve tan delta dediğimiz kavramlar bulunmaktadır. Depolama modülü malzemenin elastik davranışını, kayıp modülü malzemenin viskoz davranışını, depolama modülünün kayıp modüle bölünmesi ile elde edilen tan delta ise bu iki değer arasındaki enerji kaybını ifade etmektedir.



Şekil 3.12: Dinamik Mekanik Analiz Cihazı (URL-9, 2023)

3.4.4 Yapısal Özellikler

3.4.4.1 Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

FTIR analizi Şekil 3.13' te verilen (4000–400 cm⁻¹) Shimadzu IRAffinity-1 FTIR (Made in Japan) marka cihaz kullanılarak numune (mekanik deneyler ve yaşlandırma testi sonrasında kalan örnekler) başına 16 tarama ile ve 4 cm⁻¹ çözünürlükte yapılmıştır.



Şekil 3.13: FTIR cihazı (Fotoğraf: Gülyaz AL, 2021)

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

Kristallik derecesinin araştırılmasında X-ışını kırınım analizinden yararlanılmıştır. XRD analizinde; 40 kV voltaj ve 30 mA elektirik akımına sahip Rigaku Smartlab (Şekil 3.14) marka cihaz kullanılmıştır.

Kristallik indeksi Eşitlik 4 kullanılarak hesaplanmıştır (Rabiej, 1991; Rabiej, 2003);

$$X_c(\%) = \frac{\sum A_c}{\sum (A_c + A_a)} \quad (4)$$

Burada;

A_c = Kristalin tepeler altındaki toplam alan

A_a = Amorf üst noktalar altındaki toplam alan

X_c = % cinsinden kristalinite indeks değerini göstermektedir.



Şekil 3.14: XRD Cihazı (URL-10, 2023)

3.4.5 Reolojik Özellikler

3.4.5.1 Reometre

Kompozitlerin reolojik özellikleri Anton Paar MCR 102 marka cihaz kullanılarak değerlendirilmiştir. Testler 175 °C' de 25 mm çapında ve yaklaşık 1,0 mm kalınlığında diskler halinde gerçekleştirilmiştir. Paralel plaka geometrisi, küçük genlikli salınımlı kesme deneyleri, elastik modülü (G'), viskoz modülü (G'') ve tan delmayı değerlendirmek için yapılmıştır. 102 ve 101 (1/sn) Her örnek lineer bölgede bir gerinim taramasına tabi tutuldu ve 102 ila 102 Hz. arasında bir frekans taraması gerçekleştirmek için %1 gerinim kullanılmıştır.

Reoloji testi malzemelerin akış davranışlarını incelemek için kullanılan bir test yöntemi olup malzemenin hizmet ömrü boyunca nasıl bir davranış göstereceği hakkında bilgi vermektedir. Ayrıca işlenebilirlik (örneğin enjeksiyon kalıplama) özellikleri ile ilgili de üreticiye fikir vermektedir. . Reoloji testinde; Kompleks viskozite, depolama modülü, kayıp modülü ve tan delta dediğimiz kavramlar bulunmaktadır. Kompleks viskozite malzemenin viskoz özelliklerini, depolama modülü malzemenin elastik davranışını, kayıp modülü malzemenin viskoz davranışını ifade etmektedir. Depolama modülünün kayıp modüle bölünmesi ile elde edilen tan delta ise bu iki değer arasındaki enerji kaybını ifade etmektedir.

3.4.6 Dış Ortam Özellikleri

3.4.6.1 Biyobozunma Testi

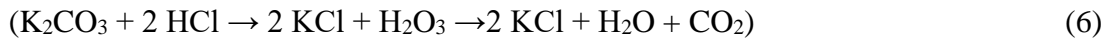
Kompozitlerin biyolojik ortamda bozunma oranını belirlemek için ASTM D5988- 03 standardının bir türevi olan ve Lori Rosario ve Elizabeth Dell'in (2010) geliştirdikleri test yöntemi takip edilerek laboratuvar ölçekli bir toprağa gömme testi yapılmıştır. Kullanılan toprak örnekleri, biyo çeşitliliğin artırılması bakımından Karabük ili içerisinde farklı bölgelerdeki ormanlarından alınmıştır. Toprak örnekleri 2 mm' den küçük partikül boyunda elenmiş olup pH' ı 6.0 ile 8,0 arasında, rutubeti ise %80 ila %100 arasındadır. Her 500 g toprak için 200 mg ila 1000 mg arasında numune kullanılmıştır. Örnekler toprağa gömülmüş ve toprak test sırasında kapalı reaktörde inkübe edilmiştir. Ortaya çıkan karbondioksit, biyolojik bozunma sürecinde belirlenen soğurucu çözelti ile tutulmuştur. Çözeltinin yakalama kapasitesi aşılmadan önce reaktörler açılarak, inkübasyon süresince oluşan karbondioksit çözeltinin titre edilmesiyle ölçülmüştür. Bu verilerle birlikte zaman içerisinde meydana gelen biyolojik bozunma oranı hesaplanmış ve deney süresi standartta da belirtildiği gibi 180 gün sürmüştür (Tokdemir, 2022). Toplam 11 reaktör hazırlanmıştır; bunlardan bir tanesi kontrol reaktörü olup içerisinde sadece toprak bulunmaktadır. Diğer reaktörlerde ise saf PHB, PHB-g-MA ilaveli karışımlar ve PHB-g-MA ve CNC takviyeli kompozitler yer almaktadır. Oluşan karbondioksiti hesaplamak için şu denklemler kullanılmıştır;

KOH ve Karbondioksit reaksiyonu için;



Bu nedenle CO₂'nin HCl' ye oranı 1 mol' dür.

Titrasyon Reaksiyonu



C + O₂ → CO₂ olduğuna göre;

Polimerde ve / veya toprakta 12 gram karbon 44 gram CO₂ verir;

$$Z_n = Z_b - Z_t;$$

*Z_n = CO₂' i sadece örnekten titre etmek için gerekli HCl (mL)

*Z_b = boşluğu titre etmek için gerekli HCl (mL) gereklidir (Titrasyonda KOH kullanılır)

*Z_t = Test maddesini titre etmek için gerekli HCl (mL)

Mineralleşmenin yüzdesini hesaplamak için, önce karbondioksit, CO₂' nin Molar Kütlesi (MM) hesaplanmalıdır. Karbondioksit formülü bir karbon atomu ve iki oksijen atomundan oluşur.

Karbon atomunun kütlesi = 12.01 (Periyodik Tablodan).

Oksijen atomunun kütlesi = 16.00 (Periyodik Tablodan).

Karbondioksit için Molar Kütle (MM) = atomik kütle karbon + (2 x atomik kütle oksijen).

$$\text{Molar Kütle (MM)} = 12.01 + (2 \times 16.00)$$

$$= 12.01 + 32.00$$

$$= 44.01 \text{ g/mol}$$

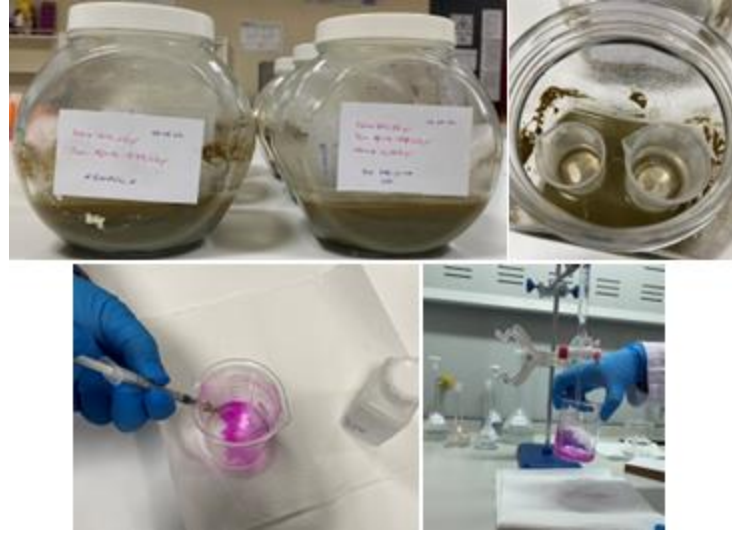
Bu nedenle, CO₂ kütle olarak $12.01 / 44.01 \times 100 = \%27,3$ karbon içerir.

Reaktörler içerisinde oluşan karbondioksit miktarları; kontrol reaktöründe kapak kapatıldıktan sonraki boşluktan kaynaklanan karbondioksit yani reaktörün üst kısmında oluşan karbondioksit ve toprak içindeki mikrobiyal aktiviteden kaynaklı karbondioksittir. Numunelerin bulunduğu reaktörlerde ise buna ilave olarak biyolojik bozunmadan kaynaklanan karbondioksit miktarı bulunmaktadır. Deneydeki amaç karışımların gömülü olduğu reaktörlerde oluşan bu karbondioksit oranını tespit etmektir. Oluşan karbondioksit miktarlarını tespit etmek için hidroklorik asit (HCl) ile titre işlemi gerçekleştirilmiştir. Titrasyon işlemi sırasında harcanan HCl miktarı, reaktörde oluşan karbon dioksit değerini göstermektedir. Tüketilen hidroklorik asit miktarı incelenerek reaktörlerde açığa çıkan karbondioksit miktarı hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar hem toprak (kontrol) hem de kompozit içeren reaktörler için yapılmıştır. Reaktörlerde açığa çıkan karbondioksit miktarı titrasyon yoluyla hesaplanmıştır. Her bir reaktörde 20 mL 0,5 N potasyum hidroksit bulunmakta olup kalan miktarlar sonrasında 0,5 N hidroklorik asit ile titre edilmiştir.

Herhangi bir karbondioksit oluşumu görülme-yene kadar (ölçümler 4 hafta aralıklarla yapılmıştır) ölçümler yapılmıştır. Evrimleşen karbondioksit miktarı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$m \text{ mole CO}_2 = 0,5 \text{ N} \times \text{mL HCl}; \quad (7)$$

$$\text{Evrimeleşen m gr CO}_2 = 0,5 \text{ N} \times \text{mL HCl} \times 44 \quad (8)$$



Şekil 3.15: Biyobozunma Testi (Fotoğraf: Gülyaz AL, 2023)

3.4.6.2 Mantar Testi

Küf mantarı testi BS EN ISO 846:2019 standartına göre yapılmıştır. Standartta belirtilen mantar türlerinden (Tablo 3.9) bir solüsyon hazırlanmış ve 3x12x23 mm boyutlarında hazırlanan numuneler bu mantarların etkisine maruz bırakılmıştır. Her bir formülasyon için 5 tekrar yapılmıştır. Kontrol örneği olarak her bir numunenin steril örnekleri ve Sarıçam kullanılmıştır. Mantarların besi ortamı için malt-agar karışımı kullanılmış olup 120±1 °C’ de 20 dakika sterilize edilmiş ve yaklaşık 45 dakika boyunca soğutularak petri kaplarına dökülmüştür. Besi ortamlarına mantarları aşılandıktan sonra mantarların büyüebilmesi için petri kapları 29 ± 1 °C ve %95±5 bağıl nemdeki iklimlendirme odasında mantar gelişimi tamamlanincaya kadar bekletilmiştir. Gelişen spor kültürleri steril bir alet ile kazınarak bir süspansiyon karışımı hazırlanmıştır. Petri kaplarına yerleştirilen örnekler üzerine homojen bir şekilde püskürtülerek 29 °C ± 1 °C’de 4 hafta bekletilmiştir. Süre sonunda tablo 14’te yer

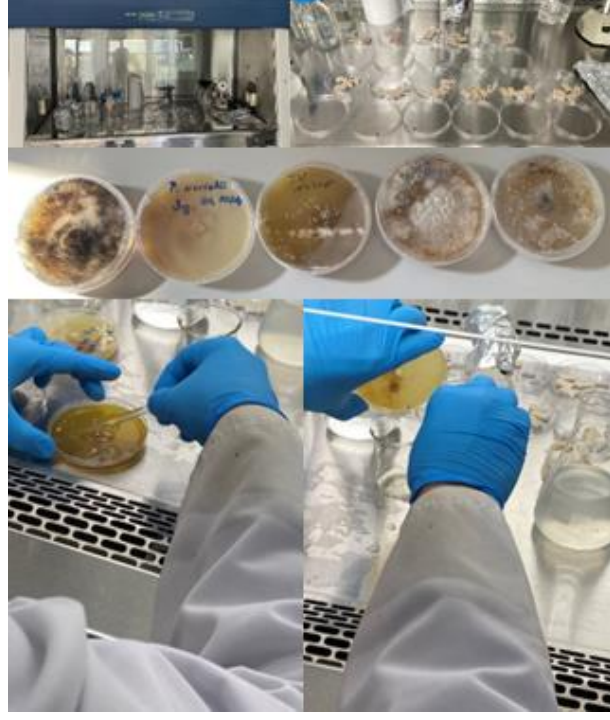
alan ölçeklendirmeye göre numunelerde meydana gelen mantar gelişimi değerlendirilmiştir. Ayrıca test öncesi ve sonrası numuneler 35 ± 5 °C'de sıcaklıktaki bir etüvde ağırlığı değişmez hale gelinceye kadar en az bir hafta bekletilmiştir.

Tablo 3.9: Mantar Türleri ve kodları

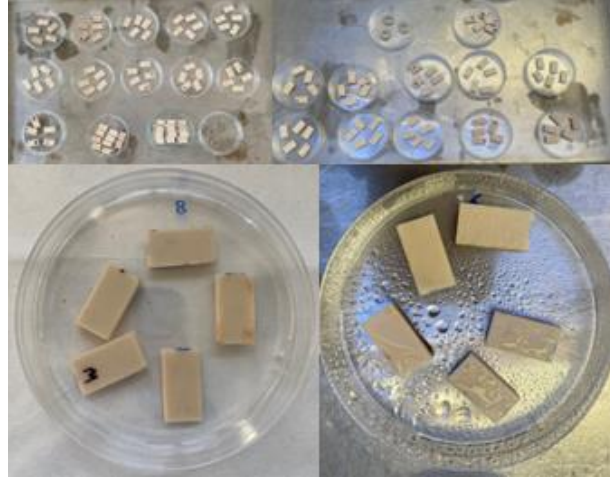
Kod	Mantar Türü
ASN 5131	<i>Aspergillus niger</i>
Jog. 041004	<i>Paecilomyces variotii</i>
FP-102208	<i>Trichoderma viride</i>
ATCC-6205	<i>Chaetomium globosum</i> Kunze
H-2894	<i>Penicillium pinophilum</i>

Tablo 3.10: Mantar büyümesinin değerlendirilmesi (BS EN ISO 846:2019)

Büyüme Yoğunluğu	Değerlendirme
0	Mikroskop altında belirgin bir büyüme yoktur.
1a	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %25' ini kaplar).
1b	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %50' sini kaplar).
1c	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %50' den fazlasını kaplar).
2	Test yüzeyinin %25' ini kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.
3	Test yüzeyinin %50' sini kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.
4	Test yüzeyinin %50' den fazlasını kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.
5	Tüm test yüzeyini kaplayan yoğun büyüme.



Şekil 3.16: Mantar süspansiyonunun hazırlanması (Fotoğraf: Gülyaz AL, 2022)



Şekil 3.17: Mantar süspansiyonunun örneklere püskürtülmesi (Fotoğraf: Gülyaz AL, 2022)

3.4.6.3 Yaşlandırma Testi

Hızlandırılmış yaşlanma testi (Q-LAB model QUV) PHB ve PHB-g-MA kompozitlerinin dış ortam davranışını incelemek için kullanılmıştır. Örnekler 8 saat UV ve 15 dakika su spreyine maruz bırakılmış olup test toplam 500 saat sürmüştür. Bu testte, ASTM G154 standardına göre, UV dalga uzunluğu 4 adımda 0.75 olup sıcaklık 50 °C' ye ayarlanmıştır.

Bu testten sonra örnekler FTIR, SEM, DMA testleri yapılmış ve reolojik özellikleri incelenmiştir.

3.4.6.4 Renk Ölçümü

Renk ölçümü ASTM D2244-21 standartına uygun olarak D65 ışık kaynağı cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. CIELab sistemi üç parametreden oluşmaktadır; L , a ve b. Bunlar renklilik koordinatlarıdır. a > 0 kırmızı, a < 0 yeşil, b > 0 sarı, b < 0 mavi rengi temsil etmekte olup, L sıfır (siyah) ile 100 (beyaz) arasında değişmektedir. Renk koordinatları (L, a ve b), hızlandırılmış hava koşullarına maruz kalmadan önce ve sonra her numune için belirlendi. Bu değerler, Eşitlik 7-10' a göre renk değişimini hesaplamıştır.

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

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

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

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

Burada;

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

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

3.4.6.5 Yüzey Pürüzlülüğü

Yüzey pürüzlülük ölçümlerinin yapılmasında Mitutoyo SurfTest SJ-301 marka cihaz kullanılmıştır. Deney örneklerinin ortalama yüzey pürüzlülüğü (Ra), maksimum yükseklik (Rz) ve on nokta ortalama pürüzlülük (Rq) değerleri belirlenerek yüzey pürüzlülüğü değerlendirilmiştir. ISO 4287 standardına uygun olarak yapılan bu testte kontrol ve test örneklerinin yüzeylerinde ayrı ayrı ölçümler gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde sınır dalga

boyu 8 mm, hız 0,5mm/s, tarama uzunluğu 12 mm olarak kullanılmış olup her grubun yüzey pürüzlülüğünü değerlendirmek için 3 adet ölçüm gerçekleştirilmiştir.

3.4.7 İstatiksel Analiz

Mekanik testlerin sonuçlarının istatiksel analizinde Gri İlişkiler Analizi kullanılmıştır. Gri İlişkiler Analizi;

1. Karar Matrisinin Oluşturulması
2. Referans Serinin ve Karşılaştırma Matrisinin Oluşturulması
3. Normalizasyon İşlemi ve Normalizasyon Matrisinin Oluşturulması
4. Mutlak Değer (Fark) Matrisinin Oluşturulması
5. Gri İlişki Katsayılarının Hesaplanması
6. Gri İlişki Derecesinin Hesaplanması

olmak üzere altı adımda gerçekleştirilmektedir.

1. Karar Matrisinin Oluşturulması

“n” alternatifleri, “m” ise kriterleri temsil etmek üzere “nxm” boyutlu bir karar matris Eşitlik (13)’teki gibi oluşturulmaktadır.

$$X_i = \begin{bmatrix} x_1(1) & x_1(2) & \dots & x_1(n) \\ x_2(1) & x_2(2) & \dots & x_2(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_n(1) & x_n(2) & \dots & x_n(n) \end{bmatrix} \quad (13)$$

2. Referans Serinin ve Karşılaştırma Matrisinin Oluşturulması

Karar probleminde faktörleri karşılaştırmak amacıyla referans seri belirlenmekte olup bu serinin karar matrisine eklenmesiyle karşılaştırma matrisi elde edilmektedir. Referans seri; $X_0=(X_0(1), X_0(2), \dots, X_0(j), \dots, X_0(n))$ olup $X_0(j)$, j. kriterin değerleri içindeki en büyük veya en küçük ve olması istenen bir değeri ifade etmektedir.

3. Normalizasyon İşlemi ve Normalizasyon Matrisinin Oluşturulması

Karar probleminde kullanılan seriler farklı ölçeklerde ve farklı birimleri değerlendirmektedir bu nedenle kıyaslama yapabilmek için verilerin aynı birime dönüştürülmesi gerekmektedir. Serinin aldığı değerler geniş aralıklarda olduğu zaman da verilerin daha küçük aralıklara indirgenmesine normalizasyon denilmektedir.

Fayda durumu: Amaç en büyük değeri elde etmek olduğunda aşağıda yer alan eşitlik kullanılır.

$$Xi^*(k) = \frac{x_i(j) - \min x_i(j)}{\max x_i(j) - \min x_i(j)} \quad (14)$$

Normalizasyon işleminden sonra karar matrisi normalizasyon matrisine dönüştürülmüş olup Eşitlik (15)'teki halini almaktadır.

$$Xi^* = \begin{bmatrix} X1^*(1) & X1^*(2) & \dots & X1^*(n) \\ X2^*(1) & X2^*(2) & \dots & X2^*(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ Xn^*(1) & Xn^*(2) & \dots & Xn^*(n) \end{bmatrix} \quad (15)$$

4. Mutlak Değer (Fark) Matrisinin Oluşturulması

$X0^*$ ile Xj^* arasındaki mutlak farkın değeri $\Delta 0i(j)$ olup Eşitlik 16' da formül verilmiştir.

$$\Delta 0i(j) = |X0^*(j) - Xi^*(j)| \begin{bmatrix} \Delta 01(1) & \Delta 01(2) & \dots & \Delta 01(n) \\ \Delta 02(1) & \Delta 02(2) & \dots & \Delta 02(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Delta 0m(1) & \Delta 0m(2) & \dots & \Delta 0m(n) \end{bmatrix} \quad (16)$$

5. Gri İlişki Katsayılarının Hesaplanması

Gri ilişki katsayıları Eşitlik (17) yardımıyla hesaplanmaktadır.

$$\gamma_{0i}(j) = \frac{\Delta_{\min} + \xi \Delta_{\max}}{\Delta_i(j) + \xi \Delta_{\max}} \quad (17)$$

6. Gri İlişki Derecesinin Hesaplanması

Gri ilişki derecesinin hesaplanmasında;

Kriterlerin önem seviyesinin eşit olduğunun varsayıldığında Eşitlik 18,

Kriterlerin önem seviyesinin farklı oldu durumlarda ise Eşitlik 19 kullanılmaktadır (Işıkçelik ve Ağırbaş, 2022).

$$\Gamma_{oi} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \gamma_{oi}(j) \quad (18)$$

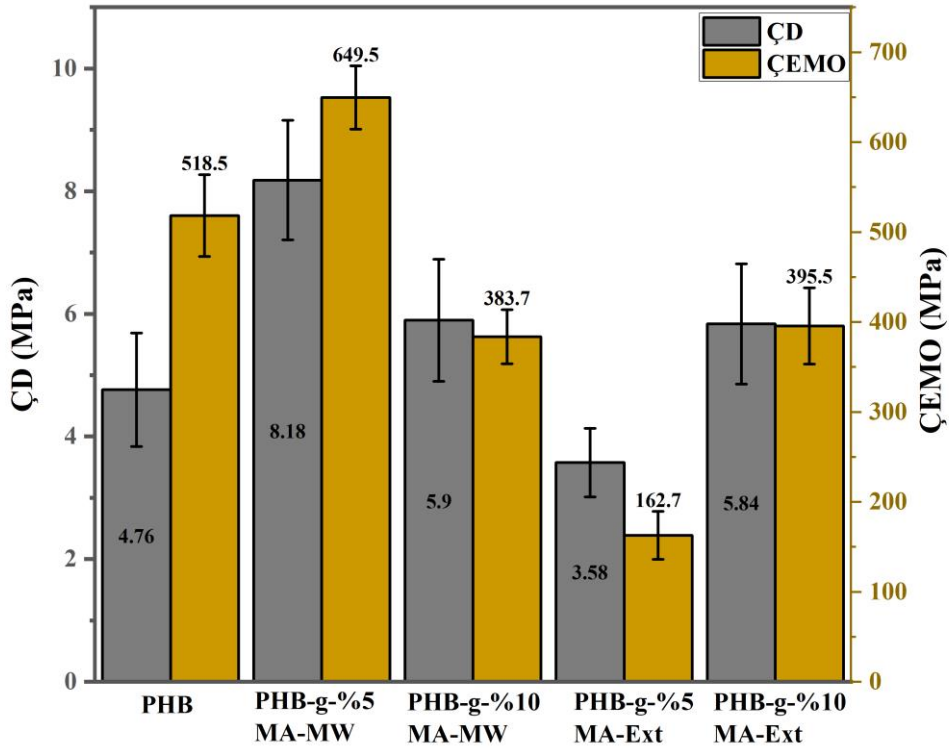
$$\Gamma_{oi} = \sum_{j=1}^n [W_i(j) \gamma_{oi}(j)] \quad (19)$$

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. PHB-g-MA ile PHB karışımlarına Ait Sonuçlar

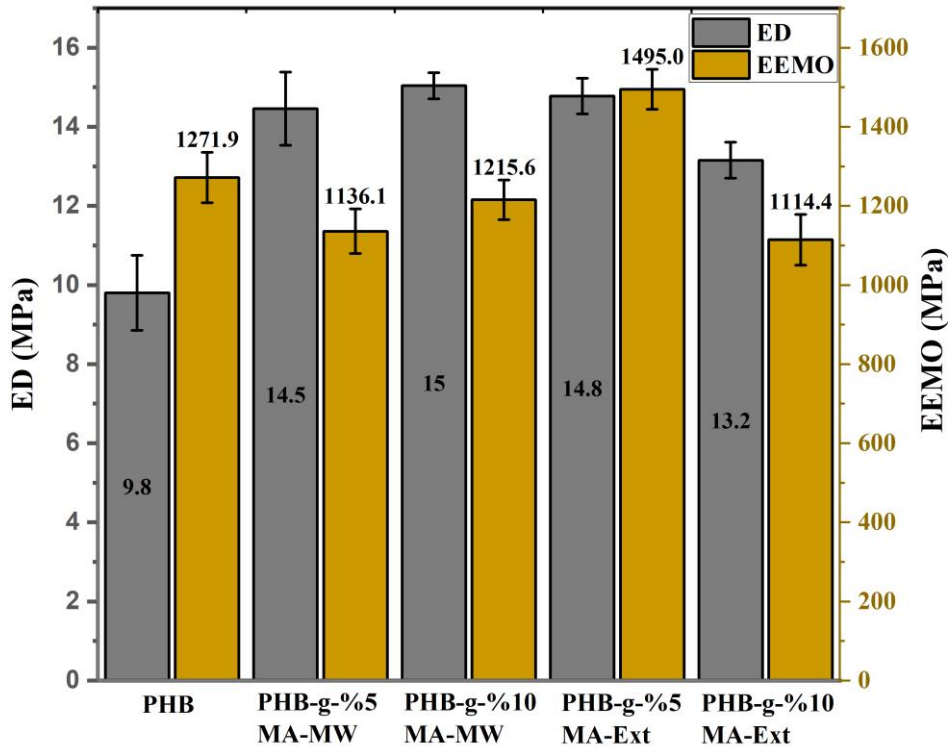
4.1.1 Mekanik Testler

Saf PHB ve PHB-g-MA ilaveli PHB karışımlarının çekme direnci ve çekmede elastikiyet modülü, Şekil 4.1’de verilmiştir. Çekme direnci genel olarak PHB-g-MA katkısı ile artmıştır. Saf PHB’ nin çekme direnci 4,8 MPa’ dır. Mikrodalga aşılama yöntemiyle elde edilen PHB-g-MA kopolimerinin saf PHB’ nin çekme direnci üzerindeki etkisinin ekstrüder aşılama yöntemiyle elde edilen PHB-g-MA’ ya göre daha fazla olduğu görülmüştür. En yüksek çekme dayanımı PHB-g-%5MA-MW içeren PHB karışımlarında olup bu değer 8,2 MPa olarak bulunmuştur. Çekme direncinde yaklaşık olarak %70,8 oranında bir iyileşme görülmüştür. Saf PHB’ nin çekmede elastikiyet modülü 518,5 MPa olup %5MA-MW karışımlar dışında genel olarak PHB-g-MA ilavesi ile düşmüştür. Çekmede elastikiyet modülündeki en yüksek artış PHB-g-%5MA-MW içeren PHB karışımları için %25,3 (649,5 MPa) olarak bulunmuştur.



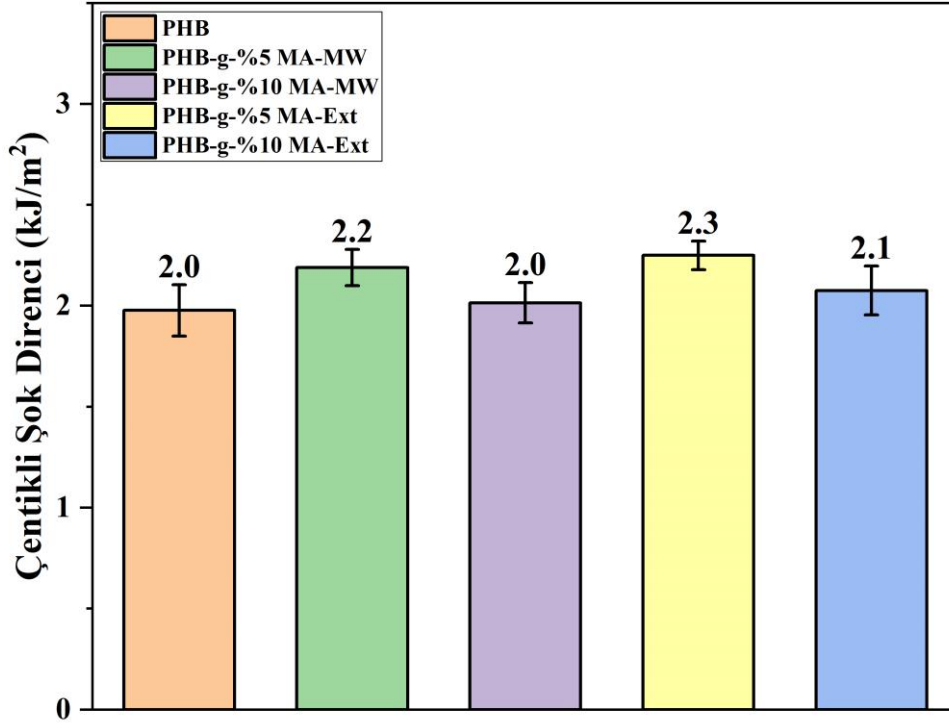
Şekil 4.1: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımların çekme direnci ve çekmede elastikiyet modülü

Saf PHB ve PHB-g-MA ilaveli PHB karışımlarının eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü, Şekil 4.2’de verilmiştir. Eğilme direncindeki en yüksek artış %53 ile PHB-g-%10MA-MW (15 MPa) kompozitinde bulunmuştur. Saf PHB’ nin eğilmede elastikiyet modülü 1271,9 MPa olup PHB-g-5%MA-Ext dışındaki aşırı polimerlerinin takviyesi ile elastikiyet modülünde azalma olduğu görülmüştür. Eğilmede elastikiyet modülündeki en yüksek artış PHB-g-%5MA-Ext içeren PHB karışımları için %17,5 (1495 MPa) olarak bulunmuştur.



Şekil 4.2: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımların eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü

Şekil 4.3’ te görüldüğü gibi, PHB-g-MA ilavesi ile çentikli şok direncinde küçük artışlar meydana gelmiştir. Saf PHB’ ye PHB-g-MA eklenmesi çentikli şok direncini artırırken, saf PHB’ ye (2 kJ/m²) kıyasla iyileştirme oranının %15 (2,1 kJ/m²) ile %21,1 (2,3 kJ/m²) arasında değiştiği bulunmuştur.



Şekil 4.3: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımların çentikli şok direnci

Tablo 4.1: GRA analizine göre PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımların mekanik özelliklerine ilişkin sonuçlar

Formülasyon	Çekme Direnci	Çekmede elastikiyet modülü	Eğilme Direnci	Eğilmede elastikiyet modülü	Çentikli Şok Direnci	Ortalama	Sıralama
Saf PHB	0.403	0.650	0.333	0.460	0.333	0.436	5
PHB-g-%5MA-MW	1.000	1.000	0.819	0.346	0.723	0.778	1
PHB-g-%10MA-MW	0.502	0.478	1.000	0.405	0.399	0.557	3
PHB-g-%5 MA-Ext	0.333	0.333	0.910	1.000	1.000	0.715	2
PHB-g-%10 MA-Ext	0.495	0.489	0.581	0.333	0.473	0.475	4

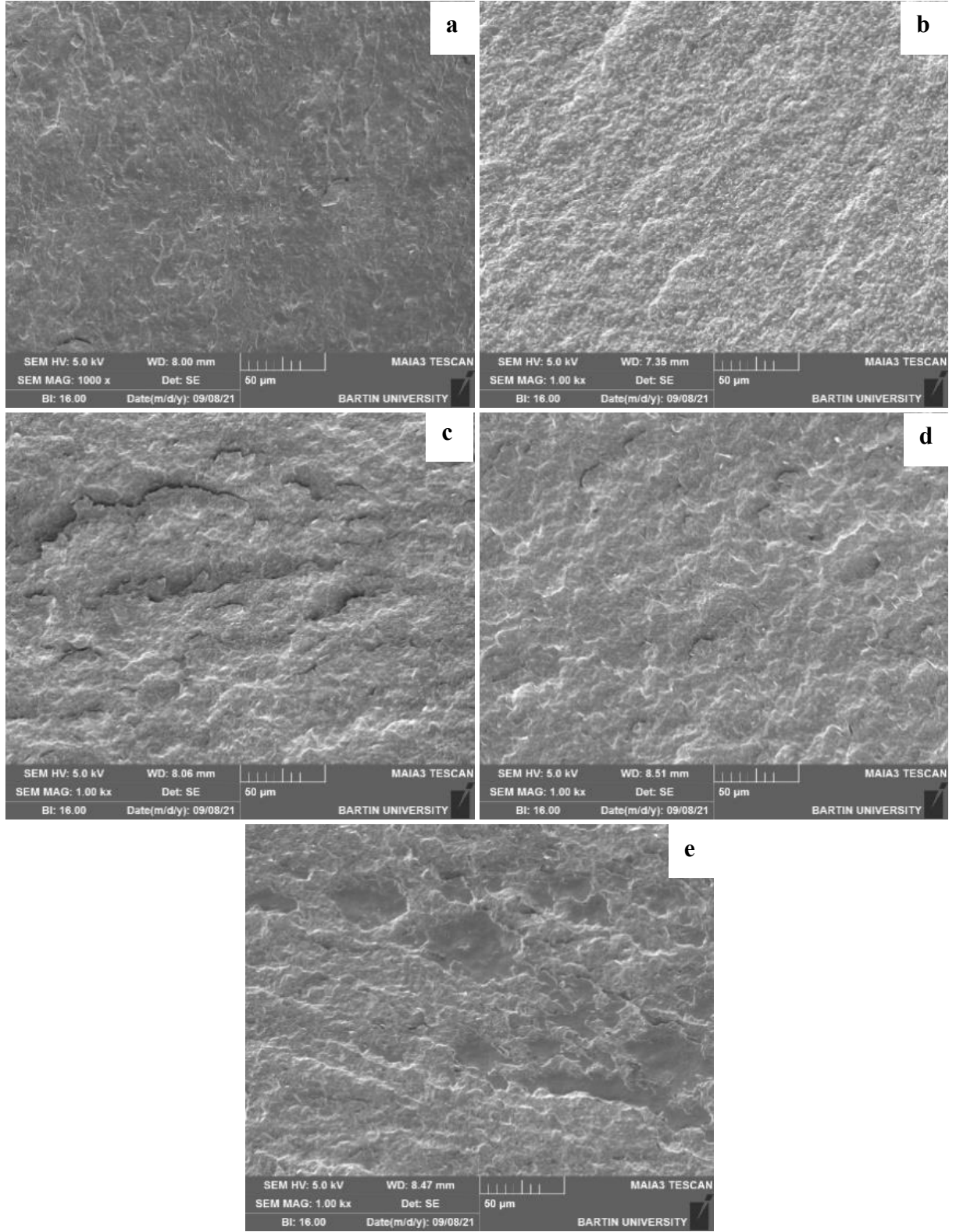
Mekanik test sonuçlarına göre, PHB-g-MA ilavesi genel olarak çekme ve eğilme mukavemetini arttırmış; ancak çekme ve eğilme modülü genel olarak PHB-g-MA'nın varlığıyla azalmıştır. Şekil 4.4'te verilen SEM görüntülerine bakıldığında mekanik özelliklerdeki iyileşmeyi desteklediği görülmüştür. Yine SEM görüntülerinde Saf PHB'nin morfolojik yapısının genel olarak PHB-g-MA ilavesiyle iyileştiği sonucuna varılmıştır. PHB-g-MA üretimi için en iyi yöntemin mikrodalga aşılama yöntemi olduğu ve PHB'ye en iyi MA yükleme oranının %5 olduğu belirlenmiştir. İstatistiksel analiz sonuçları Tablo 4.1'de

verilmiştir. GRA' ya göre en iyi mekanik özelliklere sahip karışımlar PHB-g-MA %5 MW kopolimeri ilave edilen karışımlar olarak saptanmıştır.

Sonuç olarak, PHB-g-MA' nın saf PHB matrisine uyumlaştırıcı madde olarak eklenmesi, Şekil 4.4' te de görüldüğü gibi morfolojik yapıyı iyileştirmiş (kesit yüzeyleri daha pürüzsüz hale gelmiştir) ve böylece kompozitlerin mekanik dayanıklılıkları artmıştır. Maleik anhidrit, peroksitler dahil herhangi bir reaktif maddenin varlığında, olası çapraz bağlanma reaksiyonu, matrisin kristallik oranındaki düşük gelişme ile uyum içindedir ve bu, elastik modülde bir azalmaya neden olurken, mukavemette bir iyileşme sağlamaktadır. Uyumlaştırıcı maddelerle yapılan çalışmalar, saf matrisin kırılmadan önce daha yüksek deformasyon kabiliyetine dayanabilmesini sağlayabildiklerini ve böylece çekme, eğilme ve darbe gibi dayanımları iyileştirebildiklerini göstermiştir (de Koning ve Lemstra, 1993; Zhang vd., 2014; Crétois vd., 2016; Sánchez-Safont vd., 2020).

4.1.2 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Şekil 4.4' te PHB ve PHB-g-MA kompozitlerine ait SEM görüntüleri yer almaktadır. Görüntüler incelendiğinde saf PHB' nin morfolojik yapısının PHB-g-MA eklenmesiyle değiştiği görülmüştür. Hem mikrodalga hem de ekstrüder yöntemi kullanılarak elde edilen PHB-g-MA aşılı polimerinin saf PHB' ye eklenmesiyle saf PHB' nin morfolojik yapısı iyileşmiştir. Fakat PHB-g-10%MA-MW ve PHB-g-10%MA-Ext ilave edilen kompozitlerin yapısında daha fazla boşluk olduğu kırılma kesitlerinin PHB-g-5%MA-MW ve PHB-g-5%MA-Ext içeren PHB karışımlarından daha pürüzlü olduğu görülmüştür. MA oranı arttıkça yüzeyde tabakalaşma oranı artmaktadır. Sonuç olarak en homojen dağılımın PHB-g-MA %5 MW ilaveli kompozitlerde olduğu görülmektedir.

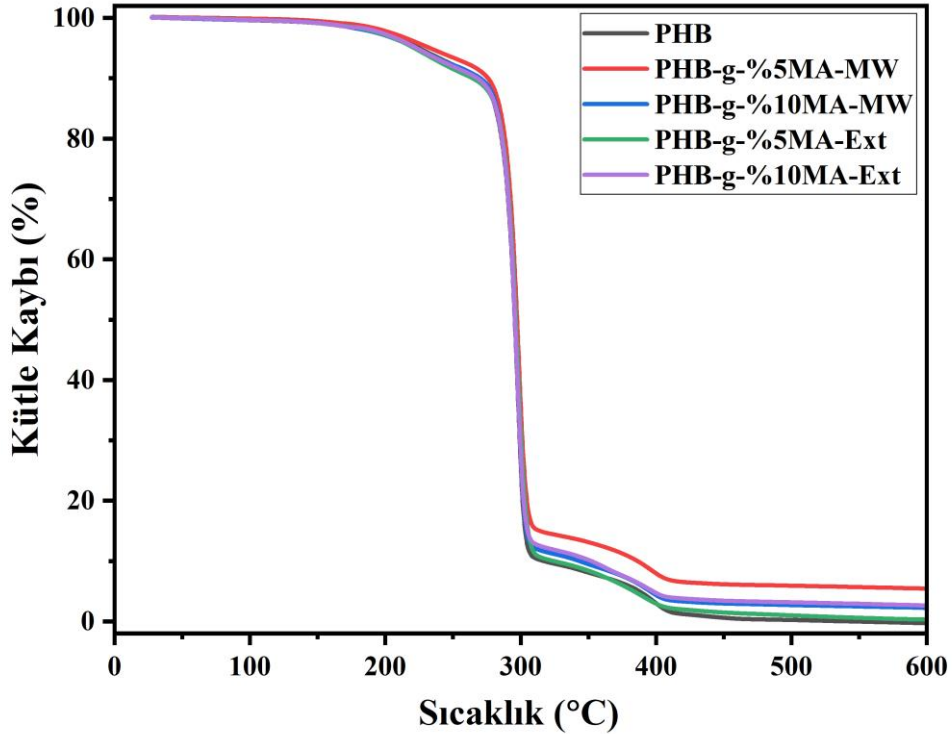


Şekil 4.4: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımların SEM görüntüleri; a: Saf PHB, b: PHB-g-%5 MA-MW, c: PHB-g-%10 MA-MW, d: PHB-g-% 5MA-Ext, e: PHB-g-%10 MA-Ext.

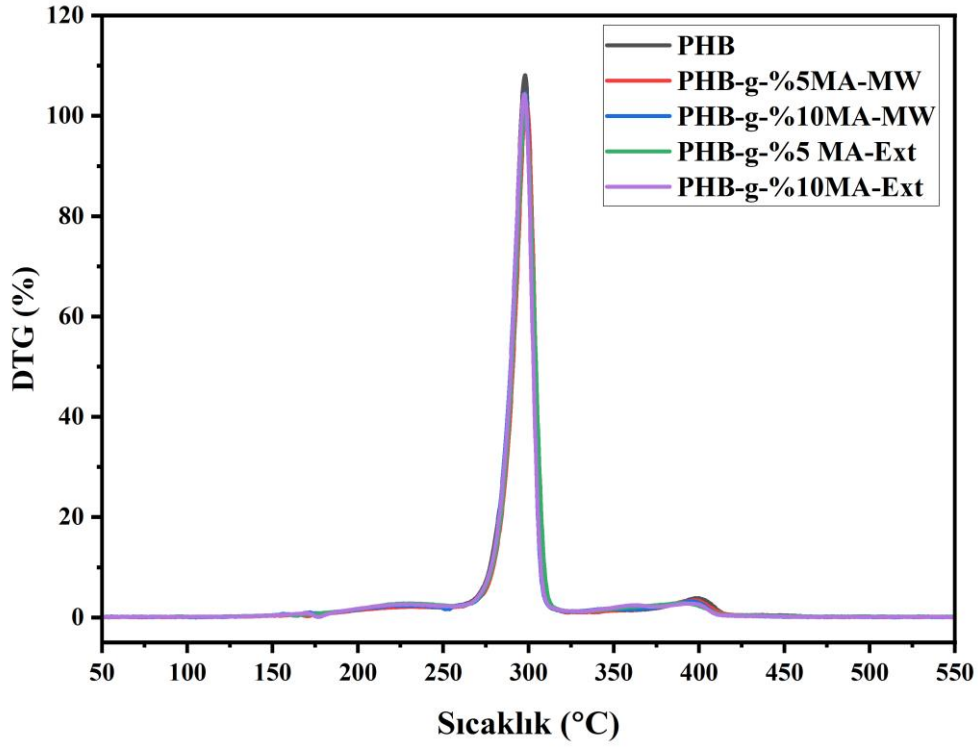
4.1.3 Termal Özellikler

4.1.3.1 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’ da PHB ve PHB-g-MA kompozitlerinin TGA grafikleri, Tablo 4.2’ de ise TG/DTG verileri verilmiştir. Şekil 4.5’ e bakıldığında saf PHB ve PHB-g-MA kompozitlerinde sıcaklık artışı ile birlikte benzer bir ağırlık kaybı eğrisi gözlenmiştir. Ağırlık kaybı üç aşamalı olarak gerçekleşmiştir. PHB’ de termal ayrışma sıcaklığı (T_{onset}) yaklaşık olarak 185 °C, %10 kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık 296,12 °C’ dır. PHB’ nin tamamen ayrıştığı sıcaklık ise 411,8 °C’ dir. Termal ayrışma sıcaklığı PHB-g-%5MA ilaveli kompozitlerde bir miktar artmış ve sıcaklık yaklaşık 190 °C olmuştur. Tablo 4.2’ de T_m ve T_d sıcaklıkları verilmiştir. Saf PHB ve PHB-g-MA takviyeli kompozitlerde bu değerlerin yaklaşık olarak benzer olduğu görülmüştür. Kütle kayıpları yaklaşık olarak 275 °C ila 310 °C arasında olup kütle kayıpları %94,6 ila %97,3 arasında değişmektedir.



Şekil 4.5: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımların TGA grafiği



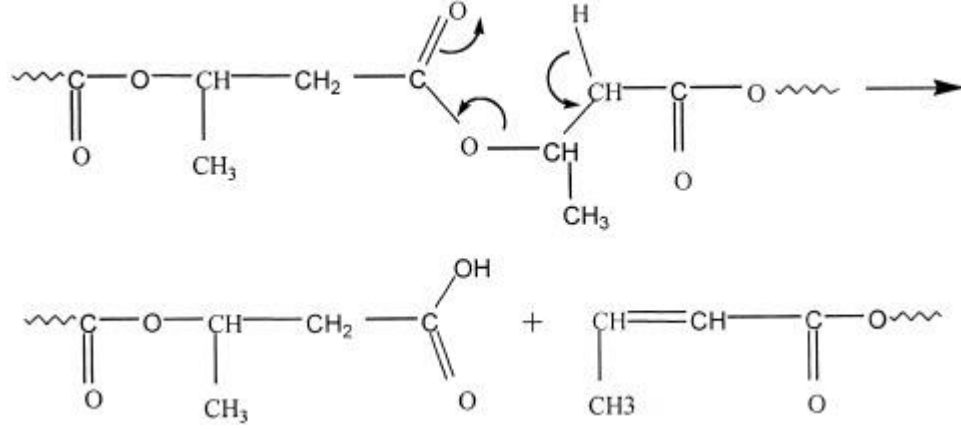
Şekil 4.6: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımların DTG grafiği

Tablo 4.2: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarına ait TG/DTG analiz verilerine ait özet sonuçlar

Formülasyon	TGA (°C)			DTA (°C)		DTG _{max} (%/min)	Kütle Kaybı (%)
	T _{10%}	T _{50%}	T _{85%}	T _m	T _d		
Saf PHB	269,1	295,6	303,4	172,9	301,1	298	97,3
PHB-g-%5MA-MW	275,9	297,4	314,4	171,4	300,6	298,7	92,1
PHB-g-%10MA-MW	270,4	295,8	304,4	172,3	301,4	297,8	95,3
PHB-g-%5MA-Ext	264,7	296,4	305,4	158,2	299,8	297,9	96,8
PHB-g-%10MA-Ext	268,2	295,8	304,9	174,1	301,5	297,5	94,6

PHB termal bozunması, Şekil 4.7' de gösterildiği gibi neredeyse tamamen altı üyeli bir halka geçişini ve rastgele zincir bölünmesini içerir. PHB' nin termal kararlılığının iyileştirilmesi iki faktöre bağlı olabilir;

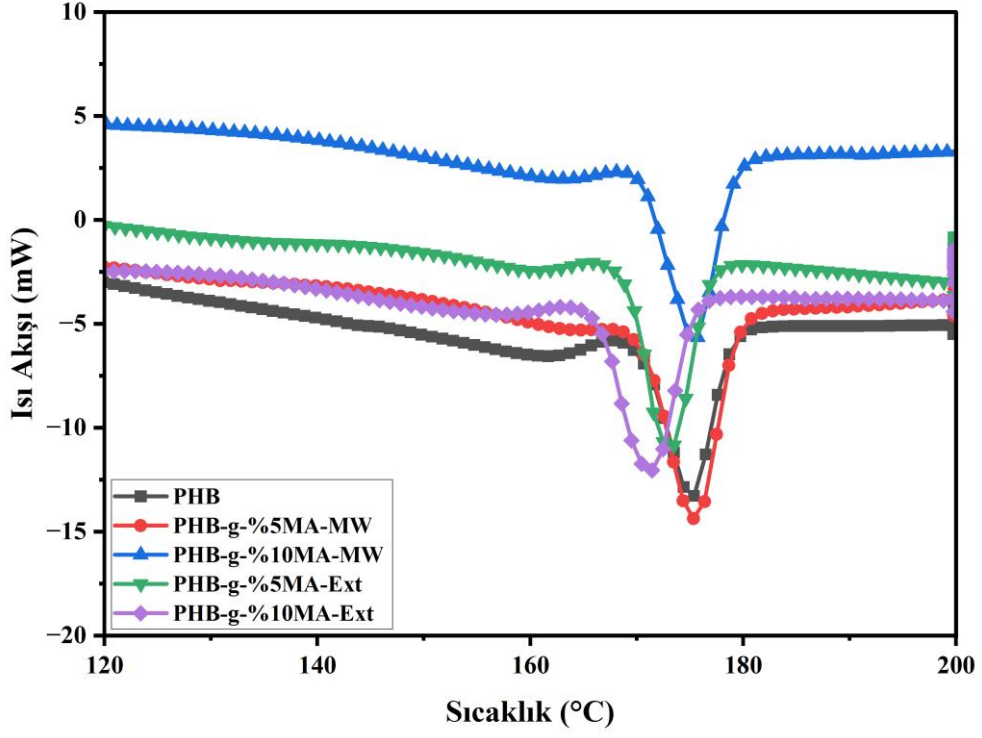
1. MA, tersiyer karbon atomundan çıkarılan labil hidrojen ile değiştirilir. MA'nın eklenmesi PHB'nin sterik engelini artırır, zincirlerde altı üyeli bir halkanın oluşumunu engeller ve termal stabiliteyi geliştirir.
2. Maleatlanmış PHB zincirleri arasındaki artan etkileşim, segmentin hareketliliğini kısıtlar bu nedenle MA grubunu içeren siklizasyon işlemi çok zorlaşır ve böylece siklizasyon olasılığını azaltır (Chen vd., 2003; Ma vd., 2014).



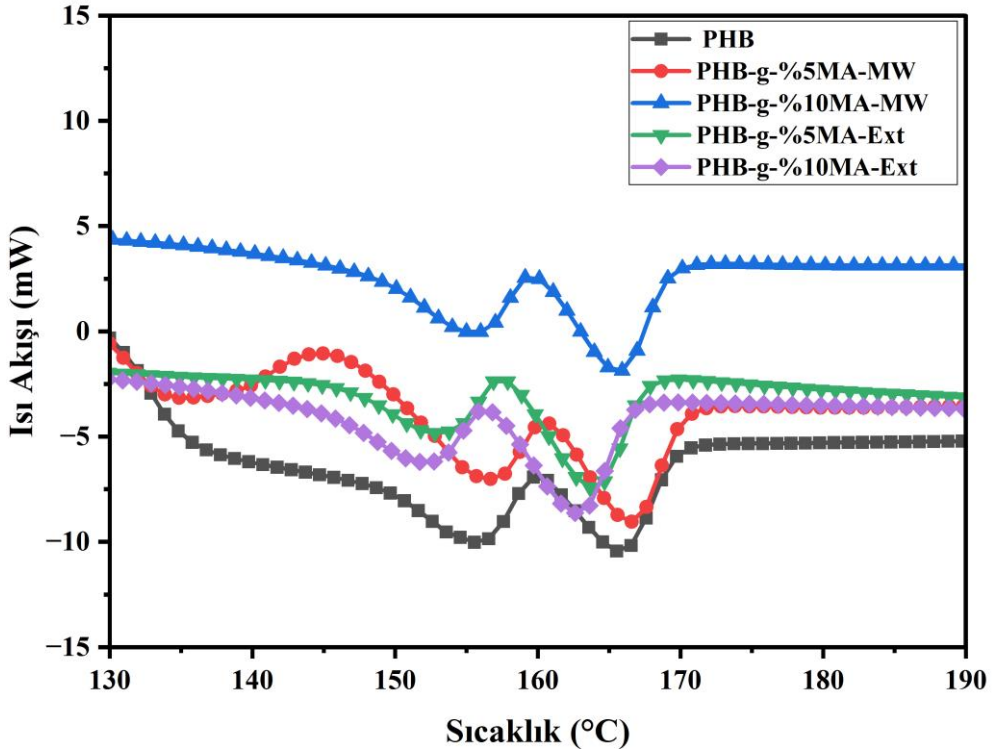
Şekil 4.7: PHB' nin termal bozunma mekanizması (Chen vd., 2003)

4.1.3.2 Diferensiyel Tarama Spektroskopu (DSC)

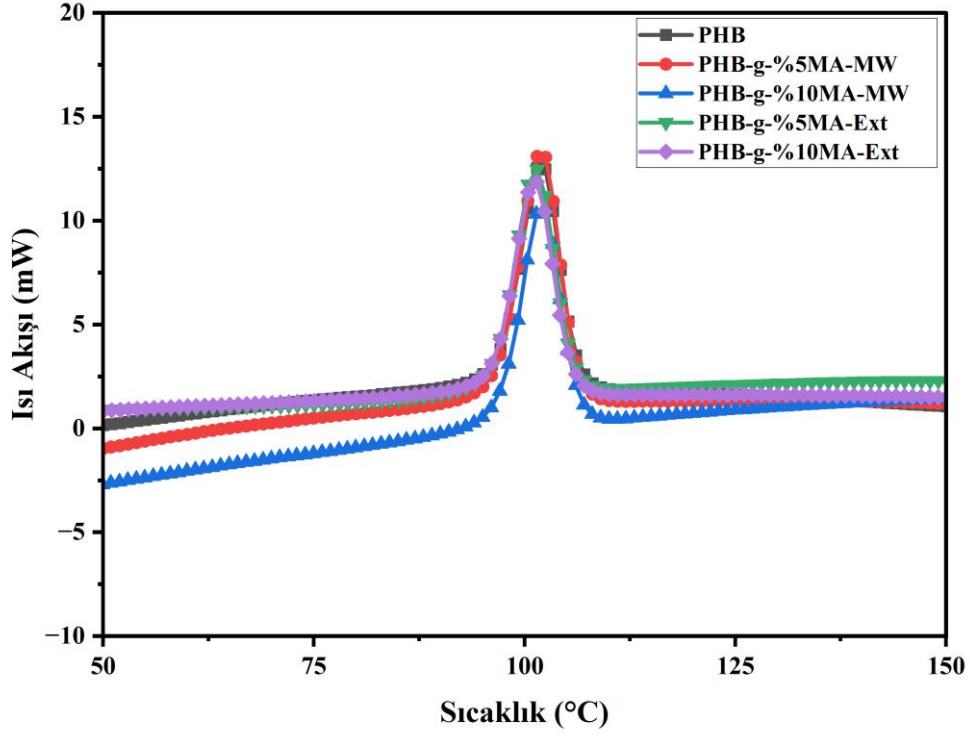
Saf PHB ve PHB-g-MA/PHB karışımlarının DSC verileri Tablo 4.5' te ve DSC termogramları (ısıtma ve soğutma) Şekil 4.8–Şekil 4.11' de verilmiştir. Örneklerin Tm ve Tc değerlerinde neredeyse hiçbir değişiklik olmağı görülmüştür. Ekstrüder aşılama yönteminde aşılama işleminden sonra fazla kalan MA uzaklaştırılmamaktadır. Ortamda serbest kalan MA erime noktasını düşürebilmektedir bu nedenle ekstrüder aşılama yöntemi kullanılarak elde edilen karışımlarda Tm değerinde az da olsa bir azalma olduğu görülmüştür. PHB' ye aşılama MA PHB' nin kristalleşmesini engelleyebileceği ve aşılama MA moleküler zincirlerde düzensizliğe neden olabileceği belirtilmiştir. Ayrıca aşılama MA miktarı da kristalinite üzerinde etkili olduğu Tm ve Tc ' yi etkileyebileceği belirlenmiştir (Chen vd., 2003; Hong vd., 2008b). Kristalinite azaldığında amorf yapı artış gösterir ΔHm kristalin bölgede meydana gelen erimedir. Kristalinite değerinde meydana gelen azalma ile birlikte ΔHm değeri de azalmıştır. Yani malzeme daha az enerji alarak eriyebilmektedir.



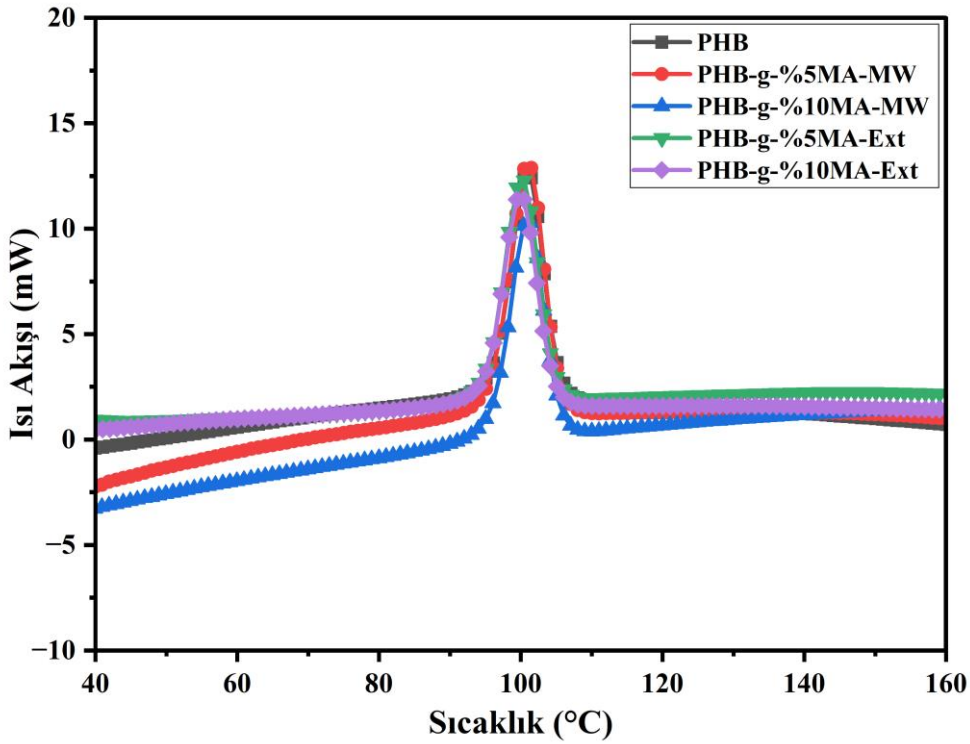
Şekil 4.8: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarının DSC 1. ısıtma eğrisi



Şekil 4.9: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarının DSC 2. ısıtma eğrisi



Şekil 4.10: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarının DSC 1. soğutma eğrisi



Şekil 4.11: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarının DSC 2. soğutma eğrisi

Tablo 4.3: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarına ait DSC verileri

Formülasyon	Aşılama Derecesi	Soğutma			Isıtma			Kristalinite (%)
		T _{c1} (°C)	T _{c2} (°C)	ΔH _c (J/g)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	ΔH _m (J/g)	
Saf PHB	-	102	101	59,8	164	166	70,8	48,5
PHB-g-%5MA-MW	0.98%	102	101	51,5	166	167	48,5	35
PHB-g-%10MA-MW	0.82%	102	101	50,4	166	169	47,8	36,4
PHB-g-%5MA-Ext	1.63%	101	100	50,5	160	164	49,6	35,8
PHB-g-%10MA-Ext	2.61%	101	100	54,5	162	164	53,8	40,9

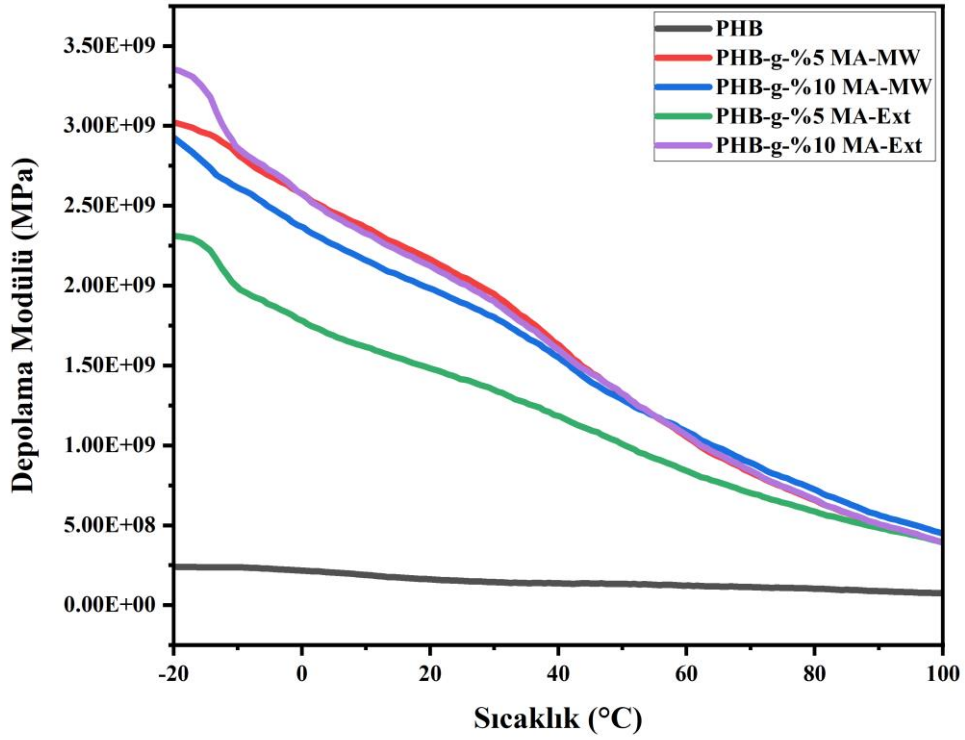
4.1.3.3 Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

Çok düşük sıcaklıktan yüksek sıcaklıklara kadar polimerin davranışı moleküler hareketliliğine göre değişir. Sıcaklık eksenini boyunca sağdan sola doğru hareket ederken alt-camsı geçiş (camsı) bölgesi, camsı geçiş bölgesi, kauçuksu plato ve akış bölgesi olmak üzere dört farklı bölge bulunmaktadır. Termoplastik malzemeler kauçuksu platoda kauçuksu özellikler sergilemektedir ve plastikler deforme olabilmektedir. Molar kütle arttıkça kauçuksu plato genişliği artar. Tan delta değeri arttıkça depolama modülü azalmakta ve malzeme sıvı gibi davranmaktadır. DMA analizinin polimerlerin viskoelastik özelliklerinin değerlendirilmesinde oldukça faydalı olduğu kanıtlanmıştır. Düşük sıcaklıklarda malzeme sert bir yapıda olduğu için depolama ve kayıp modülleri yüksektir. Camsı geçiş sıcaklığından sonra polimerler yumuşadığı için bu değerler düşmeye başlar (Chen ve Wang, 2002; Thellen vd., 2013; Cristea vd., 2020).

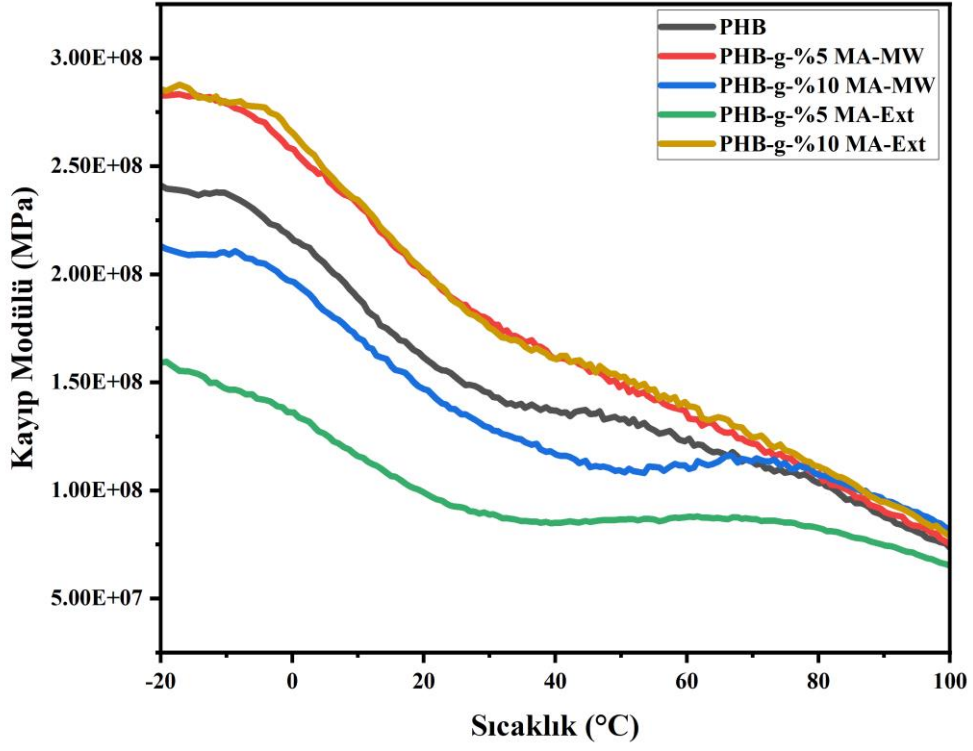
Saf PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımların viskoelastik özellikleri (depolama modülü, kayıp modülü ve tan delta) oda sıcaklığından 120 °C' ya kadar incelenmiş ve grafikler Şekil 4.12–Şekil 4.14' te verilmiştir. Depolama modülü PHB' ye MA aşılması ile iyileşmiştir. Sıcaklık arttıkça depolama modülünün tüm karışımlarda düştüğü bulunmuştur. Saf PHB dışında PHB-g-MA ilaveli karışımların hepsi depolama modülü eğrilerinde 3 farklı bölge göstermiştir. En yüksek depolama modülü %5 MA-MW ve %10 MA-Ext. ilaveli karışımlarında, en düşük depolama modülü ise saf PHB' de görülmüştür. Depolama modülündeki artış malzemenin dinamik mekaniksel olarak daha elastik olduğunu gösterir. Kompozitlerin depolama modülü düşüşleri kıyaslandığında en az düşüş saf PHB' de görülmüştür. Bunun nedeni polimer yapıdaki çapraz bağ yoğunluğu ile açıklanabilir, düşüş

miktarı artan çapraz bağ yoğunluğu ile azalmaktadır (Saraç vd., 2019).

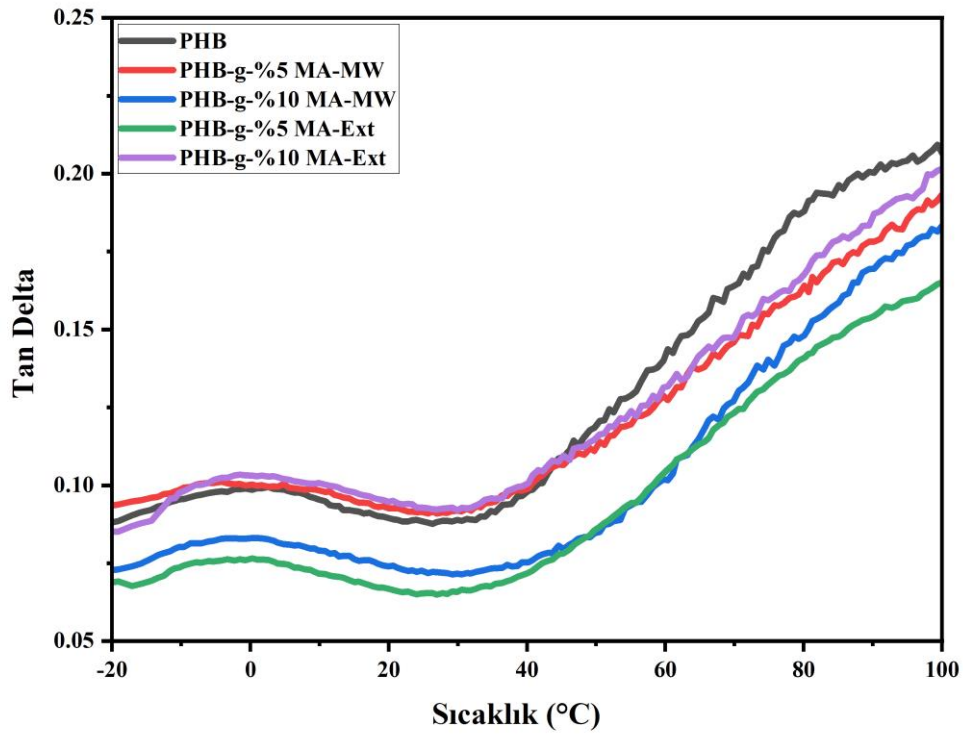
Genel olarak kayıp modülü PHB' ye MA aşılması ile iyileşmiştir. Sıcaklık arttıkça depolama modülü tüm karışımlarda düşmüştür. En yüksek kayıp modülü %5 MA-MW ve %10 MA-Ext. karışımlarında, en düşük kayıp modülü ise %5 MA-Ext. karışımında görülmüştür. Tan delta depolama modülünün (G') kayıp modüle (G'') bölünmesi ile elde edilir. Tan delta bu iki değer arasındaki enerji kaybını ifade etmektedir. Tan deltanın maksimum olduğu sıcaklık değeri camsı geçiş sıcaklığını vermektedir. Kompozitlerin maksimum tan delta değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür.



Şekil 4.12: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımların depolama modülü grafiği



Şekil 4.13: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımların kayıp modülü ve grafiği

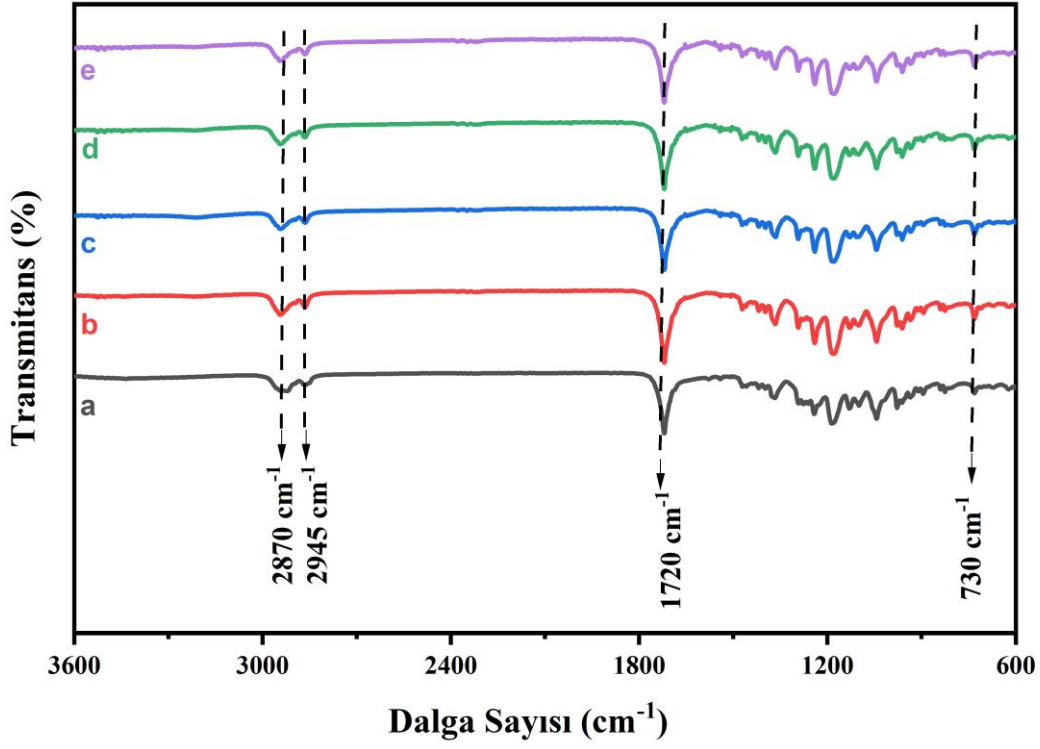


Şekil 4.14: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımların tan delta grafiği

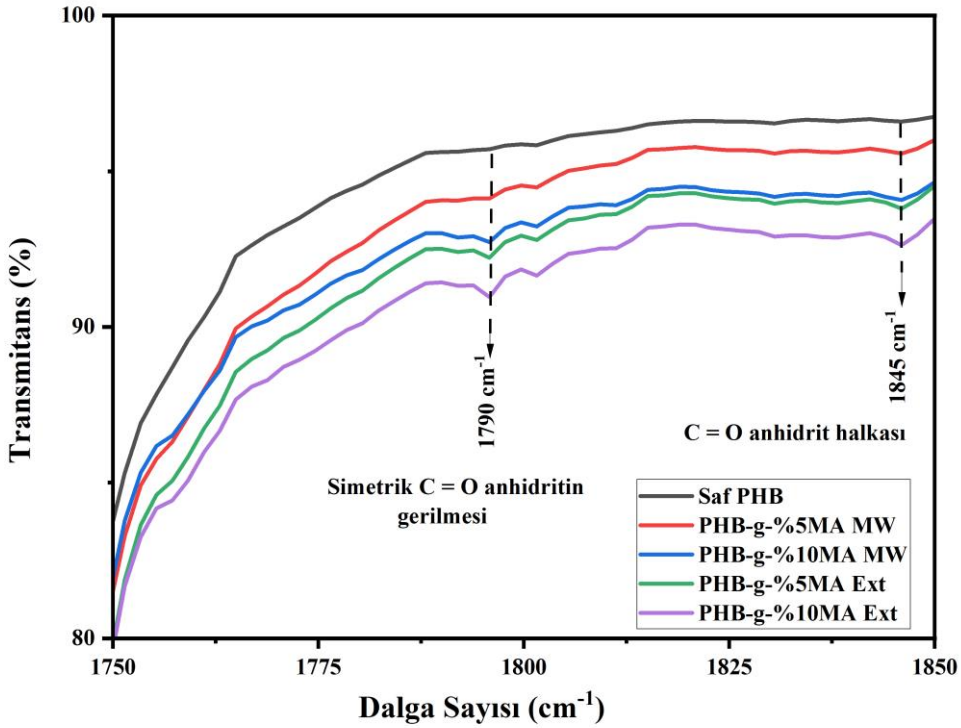
4.1.4 Yapısal Özellikler

4.1.4.1 Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımların kimyasal yapılarında meydana gelen değişiklikleri incelemek için FTIR analizi yapılmıştır. Şekil 4.15 ve şekil 4.16' da PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlara ait FTIR grafikleri yer almaktadır. Polimerlerin FTIR spektrumlarında bulunan bantların çoğu kristal ve amorf bölgelere aittir ve genellikle belirli IR bantlarının yoğunlukları ve dalga sayıları da bir polimerin kristallliği değiştiğinde değişir (Bayari ve Severcan, 2005). Şekil 4.15' e bakıldığında saf PHB' nin tüm karakteristik piklerinin PHB-g-MA ilaveli karışımlarında da bulunduğu görülmektedir. Alifatik bir poliester olan PHB yaklaşık 1720 cm^{-1} ' de karbonil gruplarının gerilmesine karşılık gelen güçlü bir FT-IR absorpsiyon bandı sergilemektedir. Yaklaşık 2870 cm^{-1} ve 2945 cm^{-1} ' de CH_3 grubunun simetrik ve asimetrik gerilmesine atfedilen iki tepe noktası bulunmaktadır. Şekil 4.16' ya bakıldığında MA 1845 cm^{-1} ' de MA' nın karbonil gruplarının simetrik ve asimetrik gerilmesine karşılık gelen küçük bir FT-IR absorpsiyon bandı sergiler. Ayrıca PHB-g-MA ilaveli karışımların spektrumları, aşılınmış anhidrit halkasının CH grubunun bükülmesine atfedilen 730 cm^{-1} merkezli bir absorpsiyon bandı ve 1790 cm^{-1} ' de C=O gerilme bandı göstermiştir. MA' nın simetrik C=O germe bağları bu banttan sorumludur ve bu da bir aşılama reaksiyonunun gerçekleştiğini kanıtlamaktadır (Kennouche vd., 2016; Montanheiro vd., 2016; Salahuddin vd., 2022). FTIR poliolefinlerin maleatlanmış yapılarını analiz etmek için etkili bir yöntemdir. Fakat hem poliesterler hem de MA karbonil grubu içerdiği için MA' nın polyesterler üzerine aşılmasını FTIR yoluyla karakterize etmek zordur (Ma vd., 2014).



Şekil 4.15: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarının FTIR grafiği; a: PHB, b: PHB-g-%5 MA-MW, c: PHB-g-%10 MA-MW, d: PHB-g-%5 MA-Ext, e: PHB-g-%10 MA-Ext.



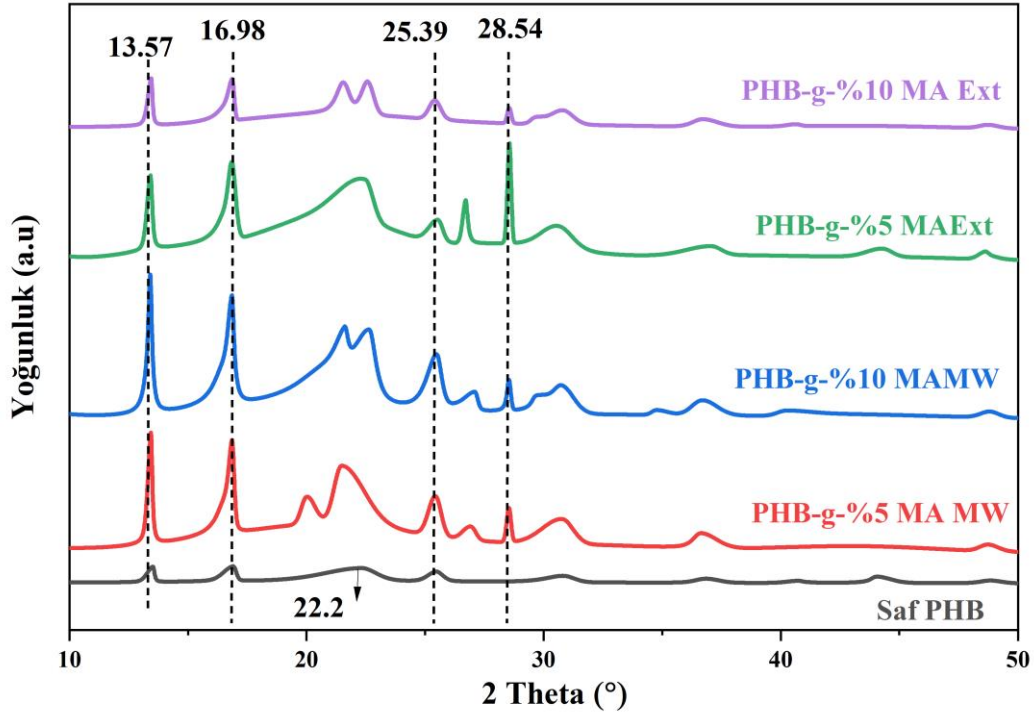
Şekil 4.16: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarının FTIR grafiği maleik anhidrit grupları için.

Tablo 4.4: FTIR bantları

Polimer	Bağlar	Bantlar (cm ⁻¹)	Kaynaklar
PHB	C–O	1125, 1275, 1282	
	C=O	1716, 1721, 1730, 1734	
	C–H	2853, 2926, 2972, 2926, 2985	
	hydroxyl end groups	3437	
	CH ₃ stretching vibration	822 and 976	(Barud vd., 2011;
	Crystalline C–O–C vibration	895, 1053, 1282	Zembouai vd., 2013;
	C–O–C stretching	1178, 1046,1118,1182,1224,1261	Mohamed El-Hadi, 2014;
	CH ₃ vibration	1372, 1377, 1454	Al vd., 2018; Salahuddin
	C–H–O hydrogen bond formation	2993	vd., 2022)
OH group	3444		
MA	C=O	1790, 1845	(Ma vd., 2014;
	CH	699, 729	Montanheiro vd., 2016;
	C=C	1635	Salahuddin vd., 2022)

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

Şekil 4.17’ de PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlara ait XRD grafiği verilmiştir. Saf PHB 13,57°, 16,98°, 22,2° ve 25,39° tepe noktalarına sahiptir. Bu pikler daha önce yapılan çalışmalar ile de uyumludur (Uzun ve Aydemir, 2017; Al vd., 2018; De Oliveira vd., 2021). Saf PHB’ nin kristal yapısı, sırasıyla ortorombik birim hücrelerine ve PHB kristalinin yansımalarına karşılık gelen 13.57°, 16.98°, 22.2° ve 25.39° 2θ’ daki ayırt edici tepe noktaları ile doğrulanmaktadır (Salahuddin vd., 2022). PHB ve kompozitlerin yüzdelik kristalinite (X_c) değerleri Tablo 4.5’ te verilmiştir. PHB’ ye MA ilavesiyle X_c değeri arttığı görülmüştür.



Şekil 4.17: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarının XRD grafiği; a: PHB, b: PHB-g-%5 MA-MW, c: PHB-g-%10 MA-MW, d: PHB-g-%5 MA-Ext, e: PHB-g-%10 MA-Ext.

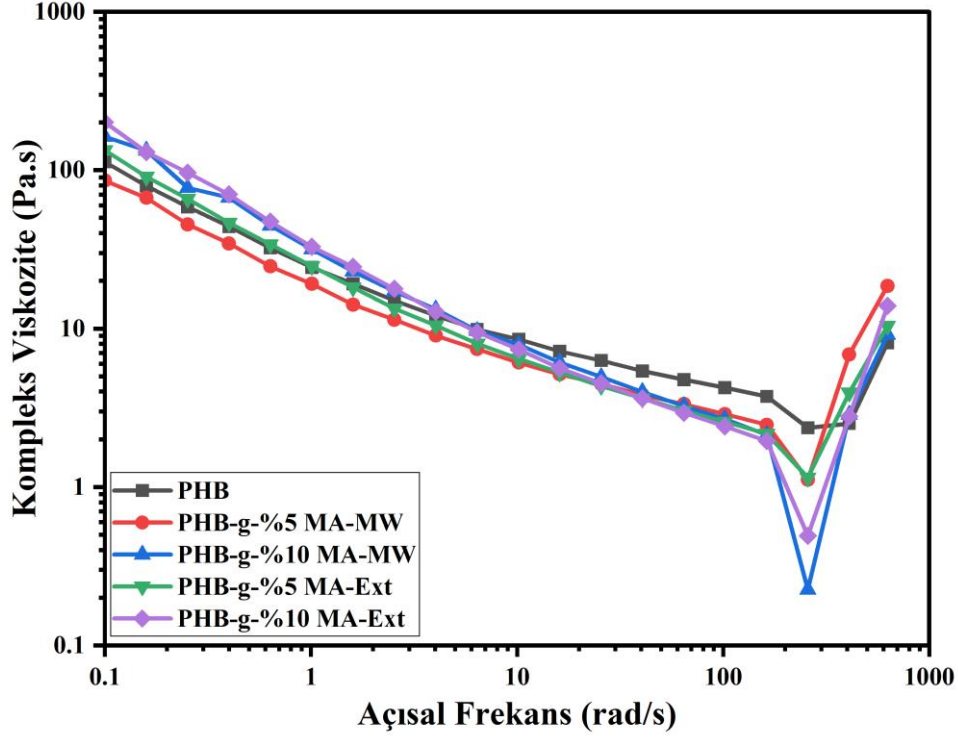
Tablo 4.5: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarının XRD ile elde edilen kristalinite indeks değerleri

Formülasyon	X _c (%)
Saf PHB	56
PHB-g-%5MA-MW	56
PHB-g-%10MA-MW	61
PHB-g-%5MA-Ext	58
PHB-g-%10MA-Ext	58

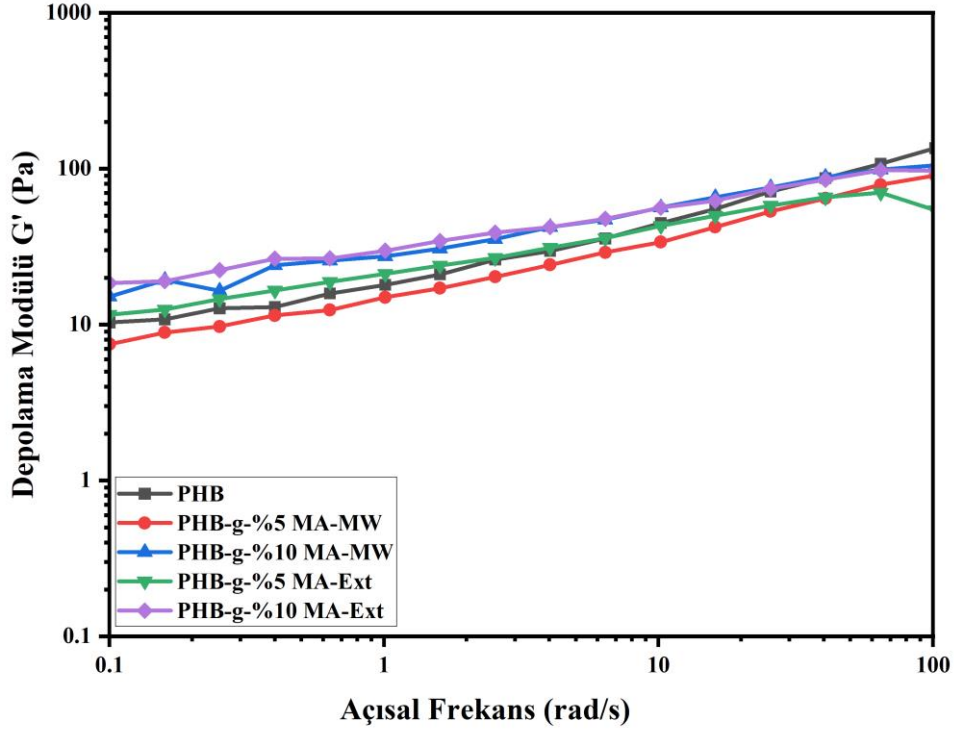
4.1.5 Reolojik Özellikler

Reoloji analizi 175°C’ de gerçekleştirilmiş olup saf PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımların kompleks viskozitesi (η^*), depolama modülü (G'), kayıp modülü (G'') ve tan delta değerleri Şekil 4.18–Şekil 4.21’ de verilmiştir. Düşük frekanslarda, PHB-g-MA ilaveli karışımlar saf PHB’ den daha yüksek G' ve η^* değerleri göstermiştir. Saf PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlar tipik bir polimer eriyik davranışı göstermişlerdir. Tüm karışımlarda frekans (ω) değeri arttıkça η^* değeri azalmıştır. ω arttıkça, tüm karışımlarda G' ve G'' artmıştır. PHB-g-

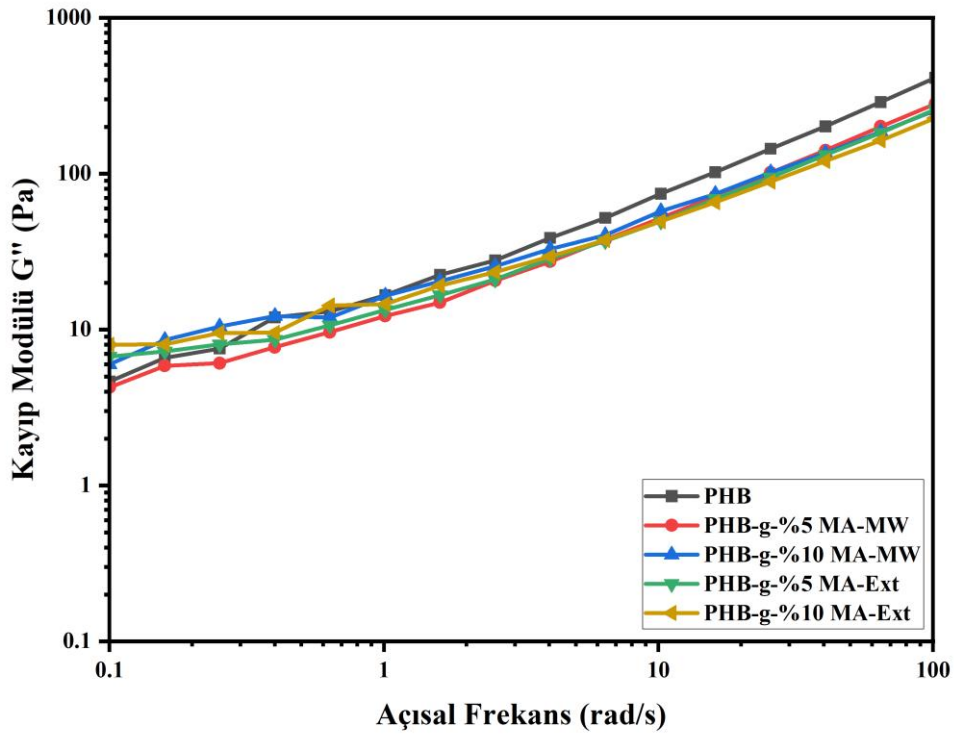
%5 MA MW ilaveli karışımların 175°C’ deki yüksek elastikiyetinden ziyade yüksek viskozitesi nedeniyle, elastik ve viskoz modülleri saf PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlara göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Aydemir ve Gardner, 2020). Tan delta δ , PHB-g-MA ilavesiyle önemli ölçüde azalmıştır.



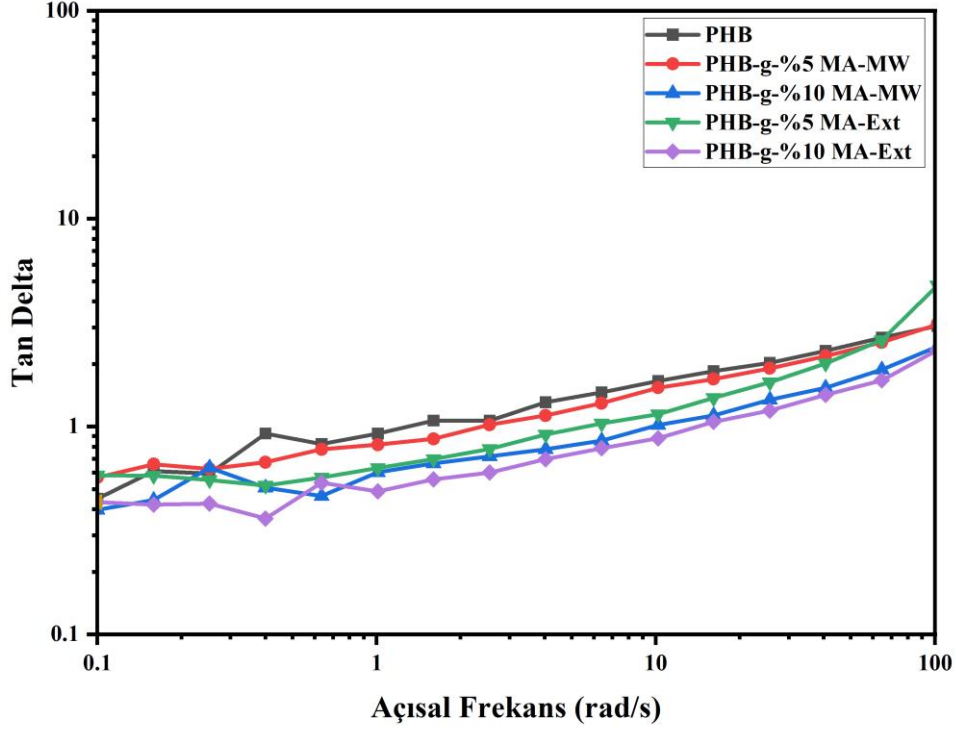
Şekil 4.18: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarına ait kompleks viskozite grafiği



Şekil 4.19: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarına ait depolama modülü grafiği



Şekil 4.20: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarına ait kayıp modülü grafiği

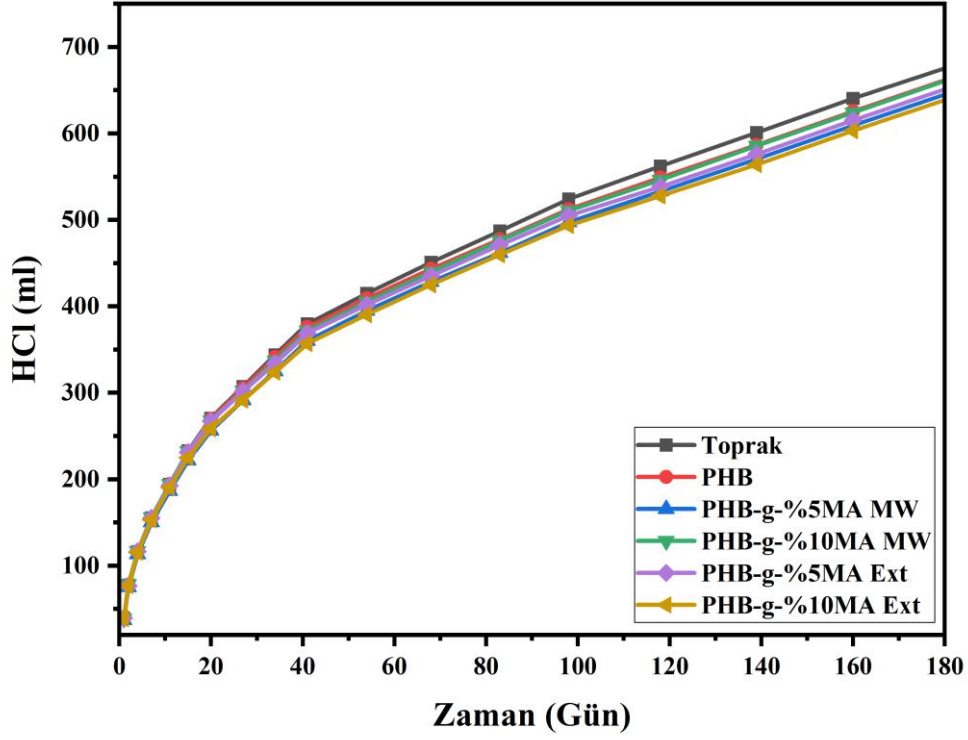


Şekil 4.21: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarına ait tan delta grafiği

4.1.6 Dış Ortam Özellikleri

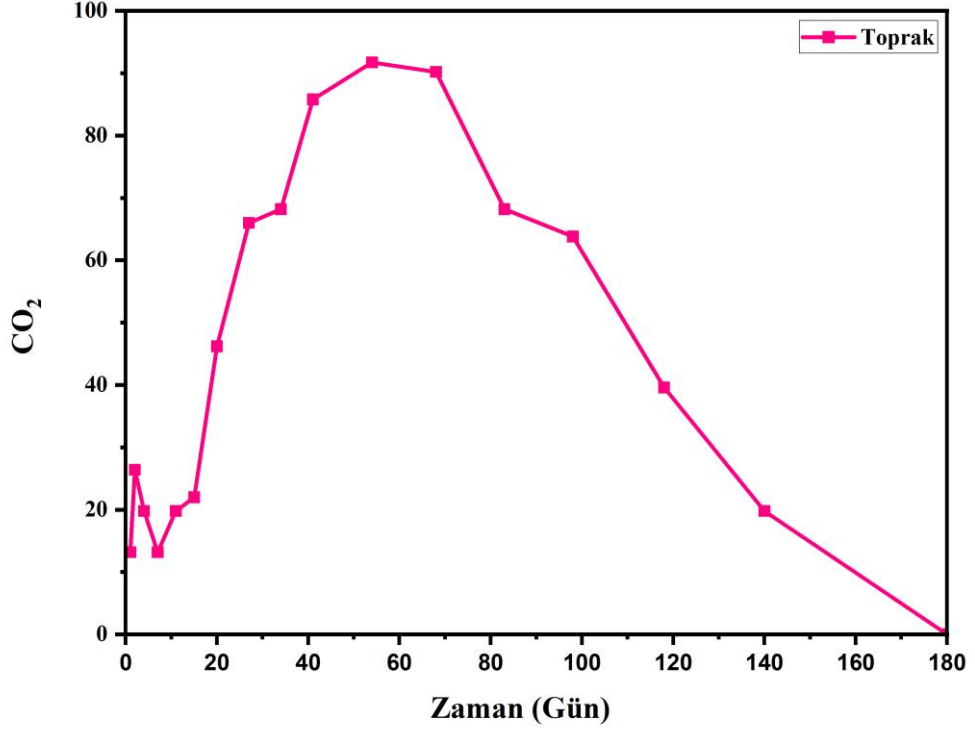
4.1.6.1 Biyobozunma Testi

Biyobozunma deneyinde toplam 6 reaktör hazırlanmıştır. Bunların bir tanesi kontrol reaktörü olup içerisinde sadece toprak bulunmaktadır. Diğer reaktörlerde ise toprak içerisine gömülmüş saf PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlar yer almaktadır. Titrasyon sonucu elde edilen kümülatif HCl miktarlarına ait grafik Şekil 4.22’ de yer almaktadır. Grafiğe bakıldığında en yüksek değerlerin toprak (kontrol reaktörü) reaktöründe olduğu görülmüştür. Bunun nedeni ise bu reaktörde biyolojik olarak bozunabilecek herhangi bir malzemenin olmamasıdır. PHB’ ye PHB-g-MA takviyesinin biyobozunmayı artırıcı etkisi olduğu görülmüştür. En yüksek biyobozunma PHB-g-%10MA Ext kompozitinde görülmüştür.

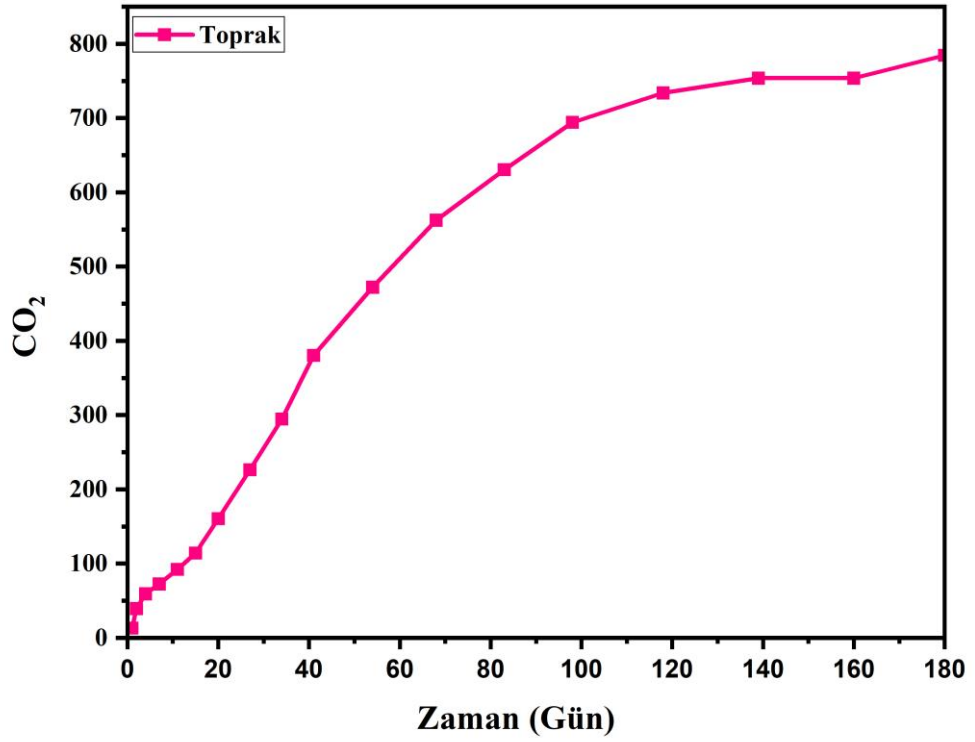


Şekil 4.22: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarına ait evrimleşen kümülatif HCl miktarları

Yalnızca toprak içeren kontrol reaktöründe oluşan CO₂ grafikleri Şekil 4.23 ve 4.24' te verilmiştir. Toprakta bulunan organik madde miktarına bağlı olarak mikrobiyal aktivite de zamanla azalmakta olup bunun sonucunda ise CO₂ üretimi de zamanla azalmaktadır. Kontrol reaktörüne ait grafiklere bakıldığında bu nedenden dolayı üretilen CO₂ miktarının zamanla azaldığı görülmektedir.

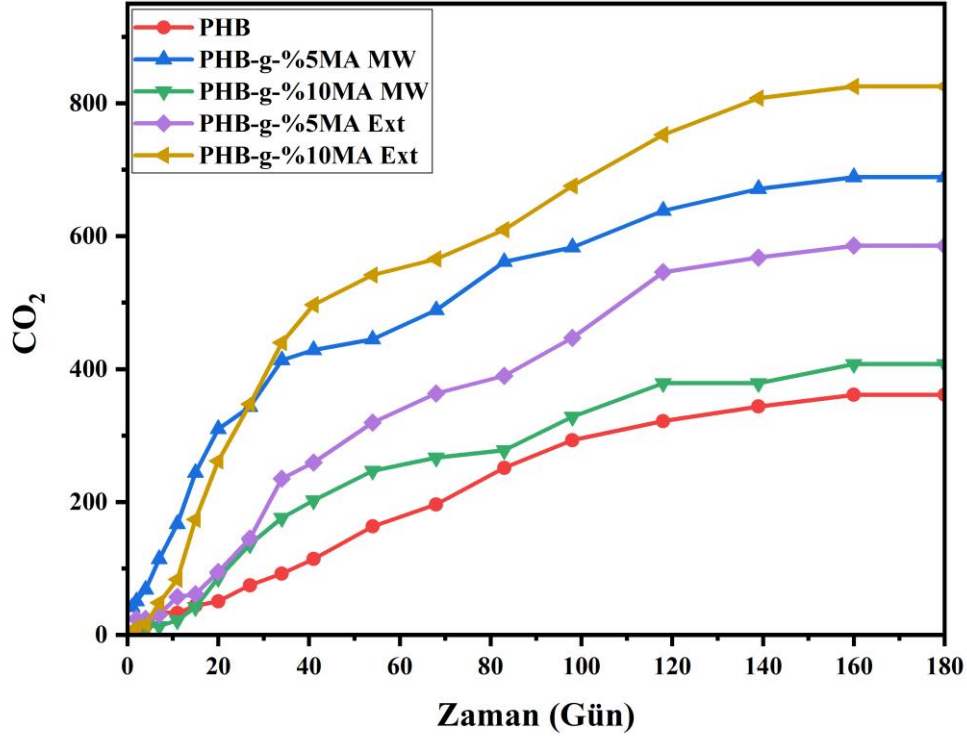


Şekil 4.23: Kontrol (Toprak) reaktöründen evrimleşen CO₂



Şekil 4.24: Kontrol (Toprak) reaktöründen evrimleşen kümülatif CO₂

PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımların evrimleşen kümülatif CO₂ miktarı şekil 4.25’ te yer almaktadır. MA takviyesi ile saf PHB’ ye oranla daha fazla CO₂ üretimi gerçekleştiği görülmektedir. Buna göre PHB-g-MA takviyesinin PHB’ nin biyodegradasyon özelliğini iyileştirdiği sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 4.25: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarına ait evrimleşen kümülatif CO₂ miktarı

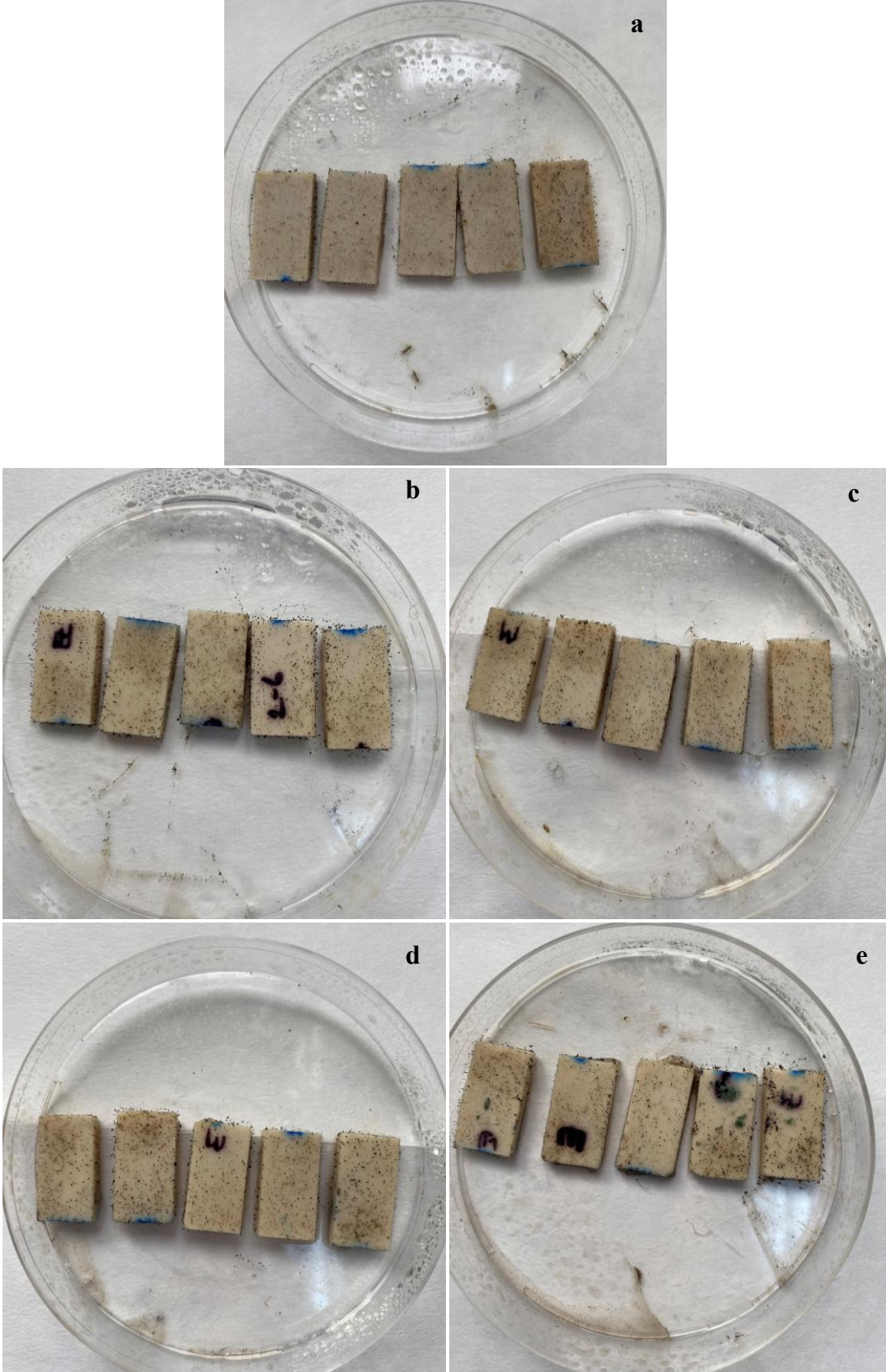
4.1.6.2 Mantar Testi

Şekil 4.26’ da mantar deneyi boyunca herhangi bir mantar sporu ile muamele edilmemiş örnekler (a: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlar ve b: metal pullar) ve sarıçam kontrol örnekleri yer almaktadır. Şekil 4.27’ de ise 4 hafta süresince mantarlara maruz kalmış örnekler yer almaktadır. BS EN ISO 846:2019’ da yer alan ve Tablo 3.10’ da verilen değerlendirme tablosuna göre örneklerin mantar deneyi sonrası durumları değerlendirilmiştir. Değerlendirme tabloları Ek 1 (Sarışam), Ek 2 (PHB), Ek 3 (PHB-g-%5MA-MW), Ek 4 (PHB-g-%10 MA-MW), Ek 5 (PHB-g-%5MA-Ext), Ek 6 (PHB-g-%10 MA-Ext) yer almaktadır. Tüm örneklerde (sarışam kontrol ve tüm karışımlar) çıplak gözle görülebilen bir büyüme söz konusudur. Bu büyüme tüm yüzeyi kaplamaktadır. Saf PHB ve aşılı polimerleri kıyaslandığında saf PHB’ de aşılı polimerlerine göre daha az büyüme meydana

geldiği görülmüştür. En yoğun büyümenin görüldüğü PHB-g-MA ilaveli karışımlar ise PHB-g-%10 MA Ext ilaveli karışımlardır. Deney sonunda örneklerde ağırlık kaybı ve rutubet değişimine bakılmıştır. Kontrol (sarıçam) örnekleri dışındaki kompozitlerde deney sonunda herhangi bir ağırlık kaybı ve rutubet değişimi meydana gelmemiştir.



Şekil 4.26: Kontrol örnekleri; a: mantar sporu ile muamele edilmemiş örnekler, b: metal pullar, c: mantar sporlarına maruz kalmış Sarıçam örnekleri (Fotoğraf: Gülyaz AL, 2023)



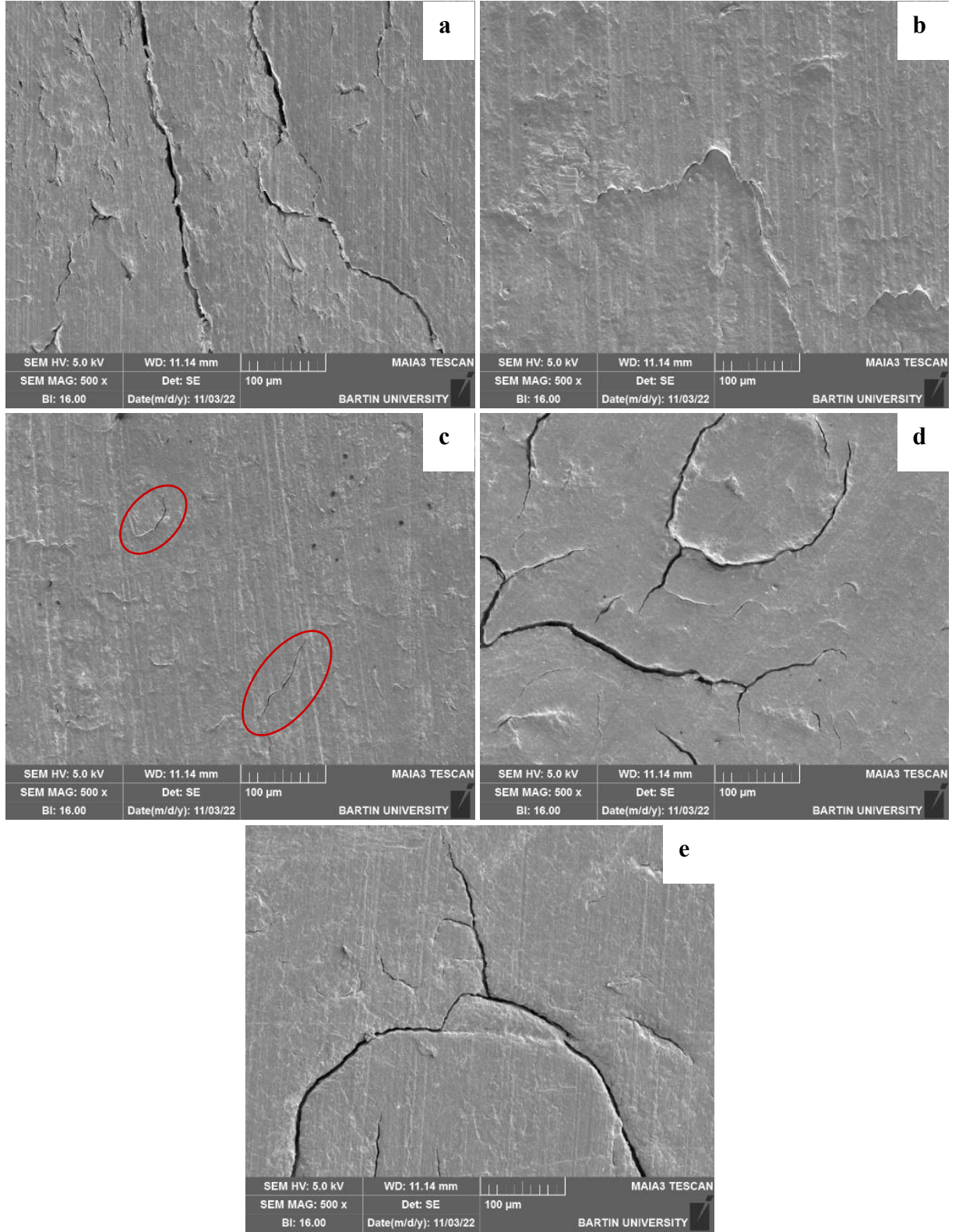
Şekil 4.27: Mantar deneyi sonrası PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımları; a: Saf PHB, b: PHB-g-%5 MA-MW, c: PHB-g-%10 MA-MW, d: PHB-g-% 5MA-Ext, e: PHB-g-%10 MA-Ext (Fotoğraf: Gülyaz AL, 2023)

4.1.6.3 Yaşlandırma Testi

PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarının dış ortam performansını araştırmak için UV ve su altında hızlandırılmış yaşlandırma testi yapılmıştır. Ultraviyole (UV) ışımaya maruz kaldığında birçok malzemede önemli ölçüde bozunma meydana gelebilir (Yousif ve Haddad, 2013) Yaşlanma sonrasındaki yüzeylerdeki değişimi belirlemek için SEM analizi yapılmıştır. Ayrıca renk değişimi ve yüzey pürüzlülüğü testi ile yüzeylerdeki bozulma dereceleri analiz edilmiştir.

4.1.6.4 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Yaşlanma sonrasında saf PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımların yüzeylerinde meydana gelen değişimi belirlemek için SEM analizi yapılmıştır. Şekil 4.28 'de örneklerin SEM görüntüleri verilmiştir. PHB-g-MA MW ilaveli karışımlarında PHB-g-MA Ext ilaveli karışımlarına göre yaşlandırma sonrasında yüzeyde meydana gelen deformasyonun daha az olduğu görülmüştür. PHB-g-%5MA-MW ilaveli karışımın yüzeyinde aşınma şeklinde deformasyon meydana gelmiştir, PHB-g-%10MA-MW ilaveli karışımın yüzeyinde ise küçük boyutlu mikro çatlaklara rastlanmıştır. PHB-g-%5MA- Ext ve PHB-g-%10MA-Ext ilaveli karışımların yüzeylerinde geniş çaplı çatlaklar görülmüştür. Karışımların yüzeylerinde meydana gelen çatlaklar UV ve nemin kompozit malzemeye nüfus etmesine neden olarak bozunma süresini hızlandırmaktadır (Antunes vd., 2020). Dış ortam koşullarının yıpratıcı etkilerine maruz kalmış HDPE, PP ve PHBV polimerlerine benzer olarak PHB kompozitinin yüzeyinde meydana gelen çatlaklar yüksek oranda kristalleşmiş PHB bölgelerinin oluşmasına yol açan polimer zincir bölünmesinden kaynaklanmış olabilir (Wei ve McDonald, 2016).



Şekil 4.28: PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımların SEM görüntüleri; a: Saf PHB, b: PHB-g-%5 MA-MW, c: PHB-g-%10 MA-MW, d: PHB-g-% 5MA-Ext, e: PHB-g-%10 MA-Ext.

4.1.6.5 Renk Ölçümü

Elde edilen sonuçlara göre 500 saat hızlandırılmış yaşlanma testine maruz kalan örneklerin ışık stabilitesi (ΔL), kırmızı-yeşil kromotografik koordinat (Δa), sarı-mavi kromotografik koordinat (Δb), toplam renk değişimi (ΔE) değerleri Tablo 4.6’ da verilmiştir. Dış ortam koşullarında, özellikle UV ve yağmur suyundan en fazla etkilenen parametre ΔL değeri olup diğer renk parametreleri yağmur suyundan daha az etkilenmektedir (Can, 2018). PHB’ ye aşılana MA oranı arttıkça ΔL değeri azalmıştır. ΔL değerinde meydana gelen azalma kompozit yüzeylerinin koyulaştığını göstermektedir. Genellikle MA ilavesi ile Δa ve Δb değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Δa değerinin azalması karışımların yüzeylerinde yeşil rengin arttığının göstergesidir. PHB-g-%5MA-Ext karışımının Δa değeri saf PHB’ ye göre bir miktar artış göstermiştir. Bu karışımda kırmızı renge doğru bir eğilim söz konusudur. Δb değerinin azalması karışımların yüzeylerinde mavi rengin arttığının göstergesidir. PHB-g-MA ilaveli karışımların Δb değerlerinin saf PHB’ ye göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu karışımlarda sarı renge doğru bir eğilim söz konusudur. ΔE değeri düşüğe çok az bir renk değişimi meydana geldiği yani karışımda renk kararlılığı olduğu söylenir. MA oranı arttığında hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası ΔE değerlerinde azalma meydana geldiği görülmüştür. Yani yüksek oranda MA içeren PHB-g-MA ilaveli karışımların renk kararlılığı artmıştır. En düşük ΔE PHB-g-%10MA-Ext karışımında en yüksek ΔE PHB-g-%5MA-MW karışımında olduğu belirlenmiştir.

Tablo 4.6: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarına ait renk değişimleri

Formülasyon	ΔL	Δa	Δb	ΔE
Saf PHB	7,2±0,97	-1,3±0,43	-2,2±0,2	7,6±1,8
PHB-g-%5MA-MW	8,5±1,66	-1,1±0,23	2±0,23	8,8±1,66
PHB-g-%10MA-MW	5,4±0,42	-2,2±0,4	0,9±0,2	5,9±0,38
PHB-g-%5MA-Ext	7,4±0,33	0,6±0,25	0,4±0,12	7,4±0,43
PHB-g-%10MA-Ext	4,8±1,95	-1,3±0,29	-0,7±0,67	5,4±1,34

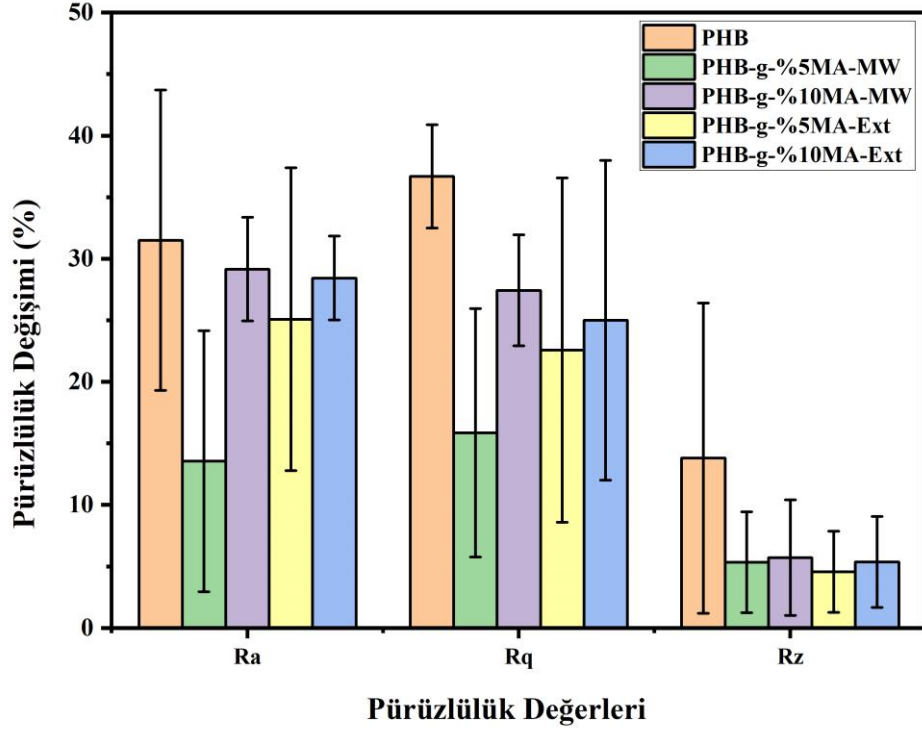
4.1.6.6 Yüzey Pürüzlülüğü

Tablo 4.7’de 500 saat hızlandırılmış yaşlanma testine maruz kalan PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımların yüzey pürüzlülük değerleri yer almaktadır. Yüzey pürüzlülüğü testinde R_a ; yüzeydeki en yüksek ve en düşük noktalar arasındaki ortalama farkı, R_q ; yüzeydeki

dalgalanmaların karelerinin ortalamasının karekökünü, R_z ; yüzeydeki en yüksek ve en düşük noktalar arasındaki maksimum yükseklik farkını ifade etmektedir. R_a ve R_q değerlerinin düşük olması, yüzeyin daha düz ve daha az pürüzlü olduğunu göstermektedir. Yaşlandırma testinde su etkisiyle yüzeyde meydana gelen çatlama ve yarılmaların pürüzlülüğü artırıcı etkisi olduğu düşünülmektedir (Arpacı, 2020). Tablo 4.7’de yer alan bu değerlere bakıldığında PHB-g-MA ilaveli karışımların yüzeylerinin daha düz ve pürüzsüz olduğu görülmektedir. En pürüzlü yüzeye saf PHB kompozitin, en az pürüzlü yüzeye ise PHB-g-%5MA-MW ilaveli karışım sahiptir. R_z değeri yüksekse, yüzeyde büyük dalgalanmaların olduğu sonucuna ulaşılmaktadır. R_z değeri, yüzey profilindeki en yüksek ve en düşük noktalar arasındaki maksimum yükseklik farkını ifade eden değerdir. Bu değer PHB-g-MA ilavesiyle azaldığı görülmektedir. Şekil 4.29’ da hızlandırılmış yaşlanma testine maruz kalan PHB ve PHB+PHB-g-MA ilaveli karışımların pürüzlülük değişimlerine ait grafik yer almaktadır. Buna göre en düşük R_a ve R_q PHB-g-%5MA-MW ilaveli karışımında, en düşük R_z PHB-g-%5MA-Ext ilaveli karışımında görülmüştür. Pürüzlülüğün PHB-g-MA ilavesiyle azaldığı görülmektedir.

Tablo 4.7: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarına ait pürüzlülük değerleri

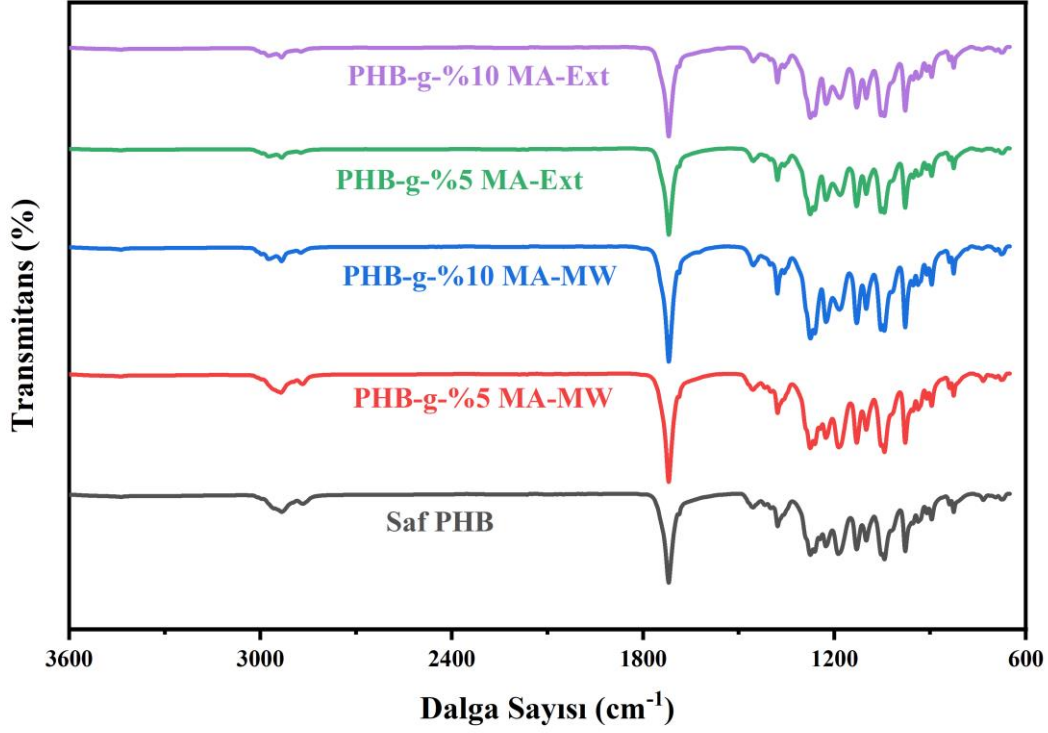
Formülasyon	Yaşlandırma Öncesi			Yaşlandırma Sonrası		
	R_a	R_q	R_z	R_a	R_q	R_z
Saf PHB	0,9±0,1	1,1±0,1	11,6±1,3	1,4±0,2	1,8±0,1	13,5±0,5
PHB-g-%5MA-MW	0,7±0,1	1±0,1	11±1	0,8±0,1	1,2±0,1	11,6±0,9
PHB-g-%10MA-MW	0,8±0,1	1,1±0,2	12,2±0,9	1,1±0,2	1,4±0,2	12,9±1,4
PHB-g-%5MA-Ext	0,8±0,1	1±0,1	5,3±0,3	1±0,1	1,2±0,1	5,6±0,4
PHB-g-%10MA-Ext	1,4±0,2	1,1±0,1	9,2±0,8	2±0,3	1,3±0,2	9,7±0,6



Şekil 4.29: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarına ait pürüzlülük değerlerinde meydana gelen değişim

4.1.6.7 Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

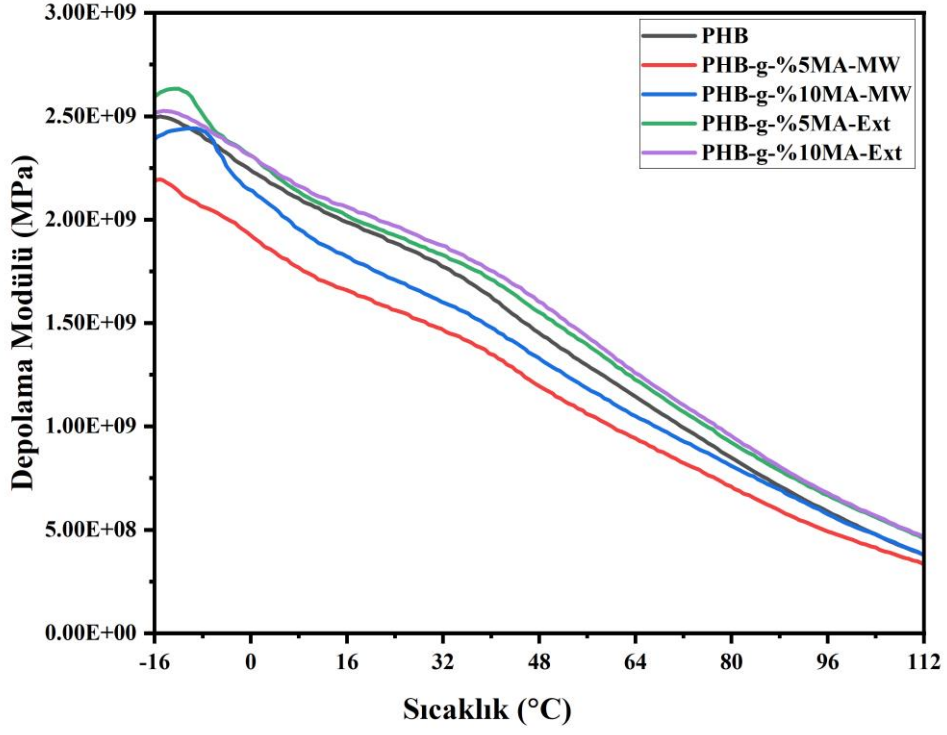
Şekil 4.30' da yaşlandırma deneyi sonrası PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarına ait FTIR grafiği yer almaktadır. Yaşlanma deneyi sonrası PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarında FTIR analizi ile değişen ya da yeni oluşan pik tepeleri olup olmadığı araştırılmıştır. Yapılan analiz sonrası karışımlarda pik tepe yoğunluklarının arttığı ve yeni oluşan veya değişen pik tepelerinin olmadığı görülmüştür.



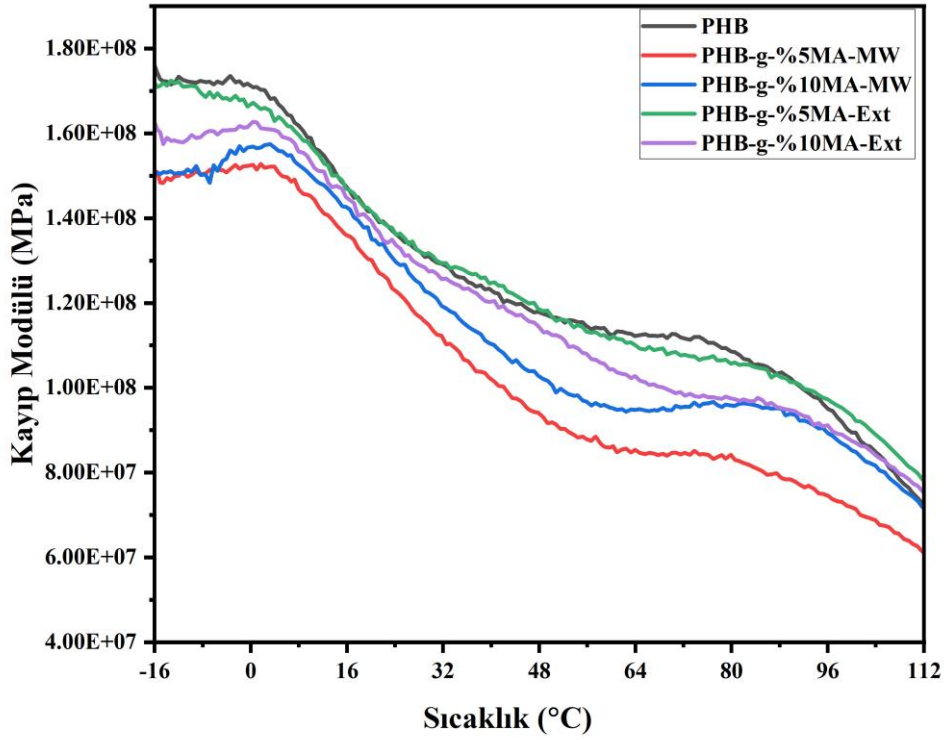
Şekil 4.30: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarına ait FTIR grafiği

4.1.6.8 Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

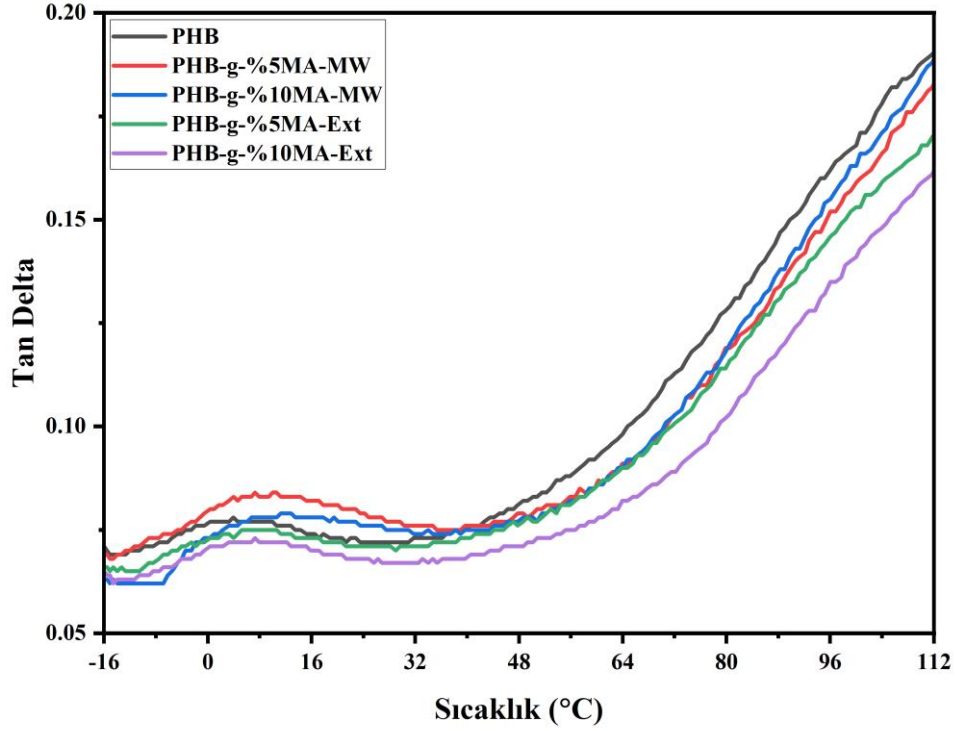
Şekil 4.31–Şekil 4.33’ te yaşlandırma deneyi sonrası saf PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımların viskoelastik özelliklerine (depolama modülü, kayıp modülü ve tan delta) ait grafikler verilmiştir. Yaşlandırma deneyi sonrasında depolama modülü (G'), kayıp modülü (G'') ve tan delta değerlerinde düşüş meydana geldiği görülmüştür. Yaşlanma deneyi boyunca UV ve su etkisi ile malzeme yoğun bir şekilde tahribata uğramaktadır. Böylece malzemenin kullanım süresi boyunca uğrayabileceği dış ortam faktörleri göz önüne alınarak malzemenin performansı test edilir. DMA testinin sonucuna bakıldığında malzemenin mekanik özelliklerinde bozulma meydana geldiği sonucuna ulaşılabilir. Malzemenin elastik davranışını temsil eden G' aynı zamanda malzemenin enerjiyi depolama kabiliyetini gösteren bir değerdir. G'' ise malzemenin viskoz davranışını temsil eden ve malzemenin enerjiyi kaybedebilme yeteneğini gösteren değerdir. Malzeme dış ortam etkisine maruz kaldıkça, malzemenin elastik davranışının azaldığı ve viskoz davranışının arttığı sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu durumda malzemenin kullanım yerinde dış ortam şartları içerisinde zamanla performansının düşeceği ve daha az dayanıklı bir hale geleceği görülmüştür.



Şekil 4.31: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarının depolama modülü grafiği



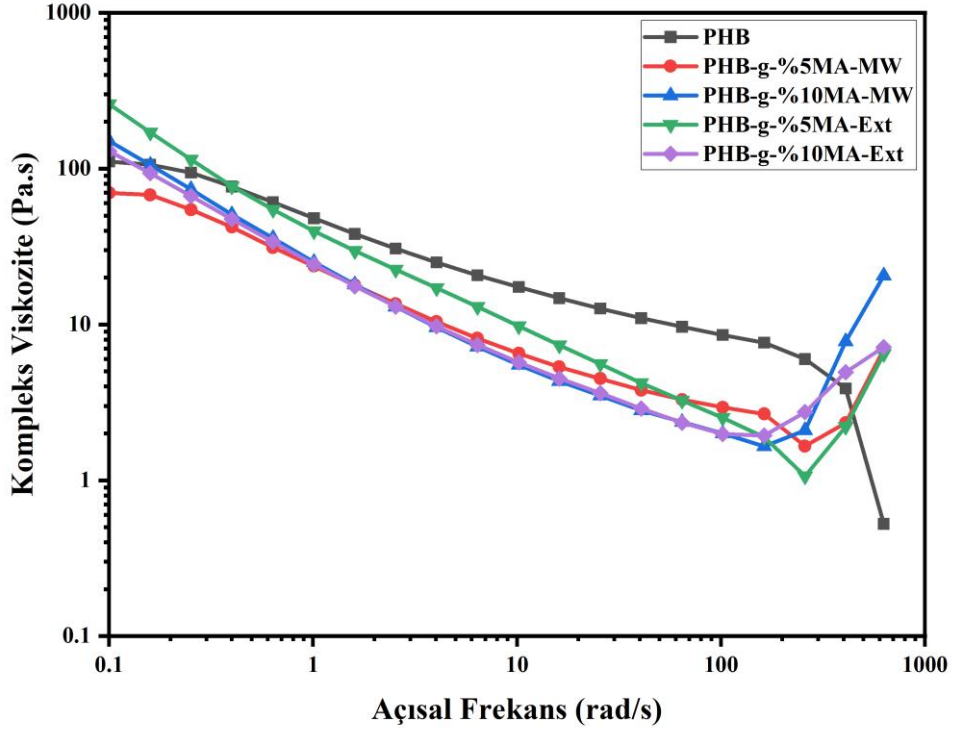
Şekil 4.32: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarının kayıp modülü grafiği



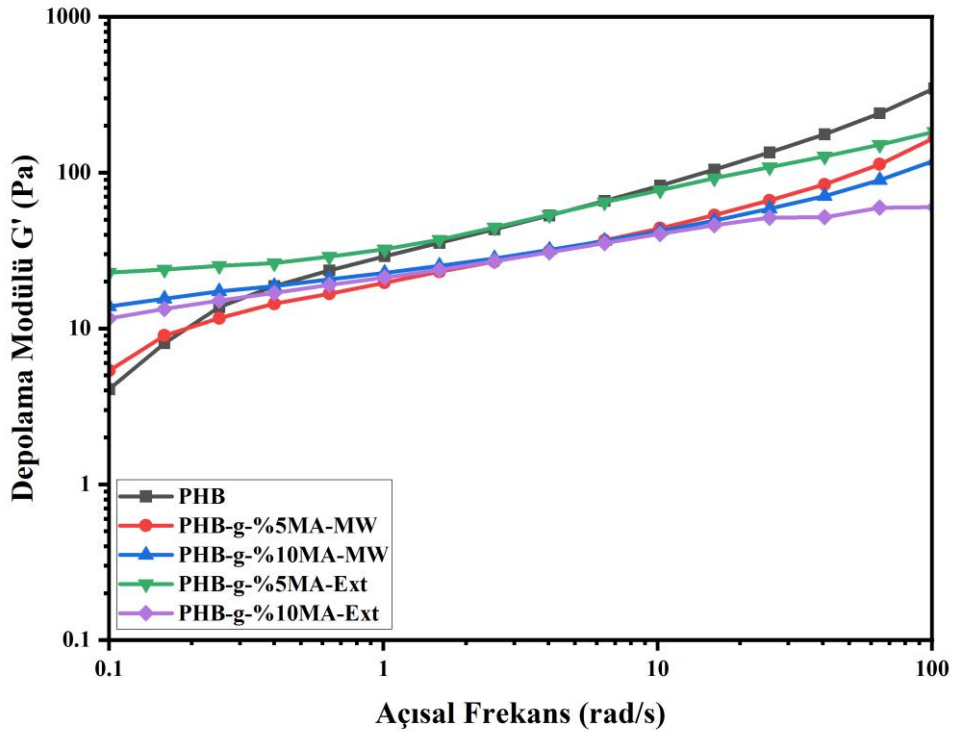
Şekil 4.33: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarının tan delta grafiği

4.1.6.9 Reolojik Özellikler

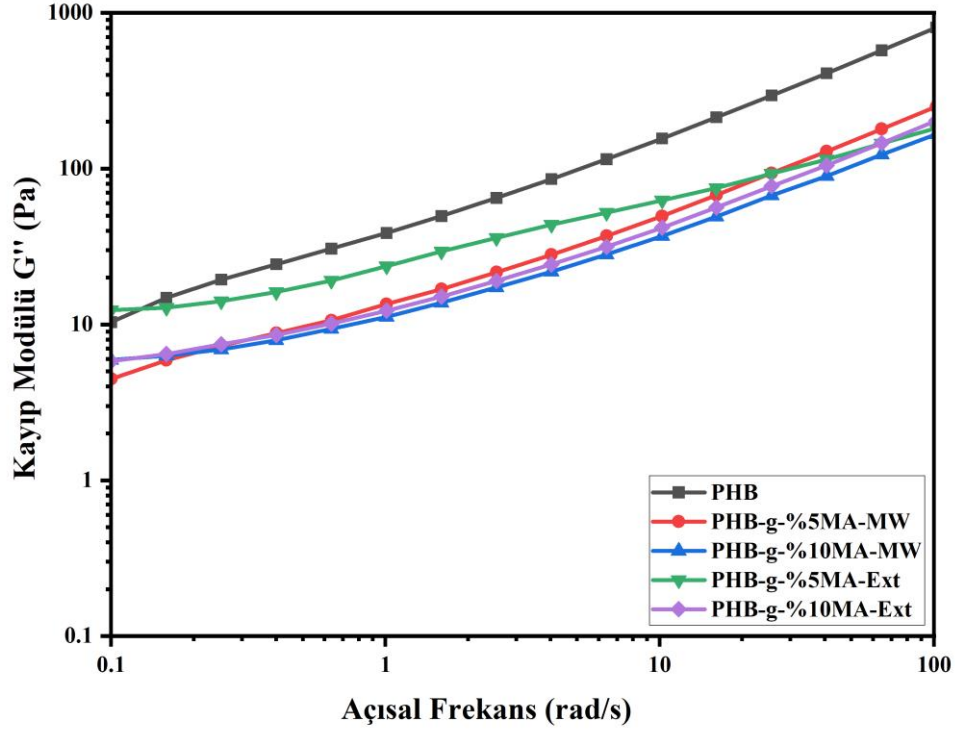
Şekil 4.34' de yaşlandırma deneyi sonrası saf PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımların kompleks viskozitesi (η^*), depolama modülü (G'), kayıp modülü (G'') ve tan delta grafikleri verilmiştir. Kompleks viskozite, malzemenin viskoz özelliklerini, depolama modülü, malzemenin elastik davranışını, kayıp modülü ise malzemenin viskoz davranışını temsil etmektedir. Yaşlandırma öncesi ve sonrasında grafiklere bakıldığında değerlerin çok farklı olmadığı fakat özellikle PHB-g-%5MA Ext, PHB-g-%5MA MW ve PHB-g-%10MA Ext ilaveli karışımlarda değişiklik yaşandığı görülmüştür. PHB-g-%5MA Ext ilaveli karışımda yaşlandırma deneyi sonrasında η^* , G' , G'' değerlerinde artış olduğu görülmüştür. Bu nedenle bu karışım için yaşlandırma deneyi sonrasında viskoz davranışın arttığı, elastik davranışının azaldığı ve daha gevşek bir yapı kazandığı söylenebilir. PHB-g-%5MA MW ve PHB-g-%10MA Ext ilaveli karışımlarda ise yaşlandırma deneyi sonrasında η^* , G' , G'' değerlerinde azalma olduğu görülmüştür. Bu karışımlarda ise yaşlandırma deneyi sonrasında viskoz davranışın azaldığı, elastik davranışın arttığı ve daha katı bir yapı kazandığı söylenebilir.



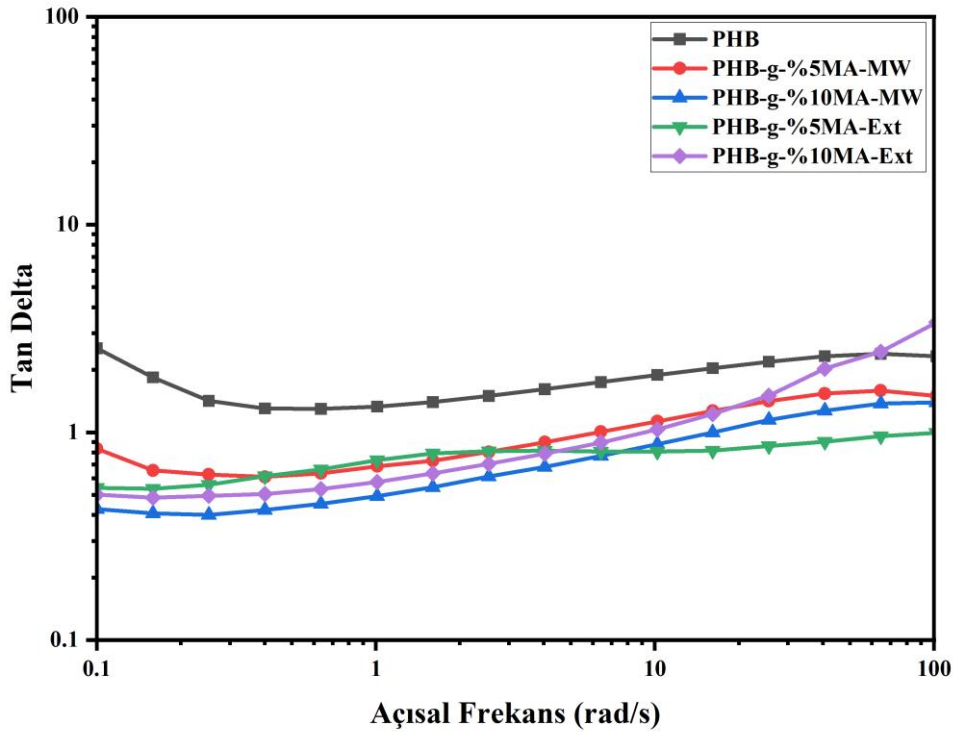
Şekil 4.34: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarının kompleks viskozite grafiği



Şekil 4.35: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarının depolama modülü grafiği



Şekil 4.36: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarının kayıp modülü grafiği

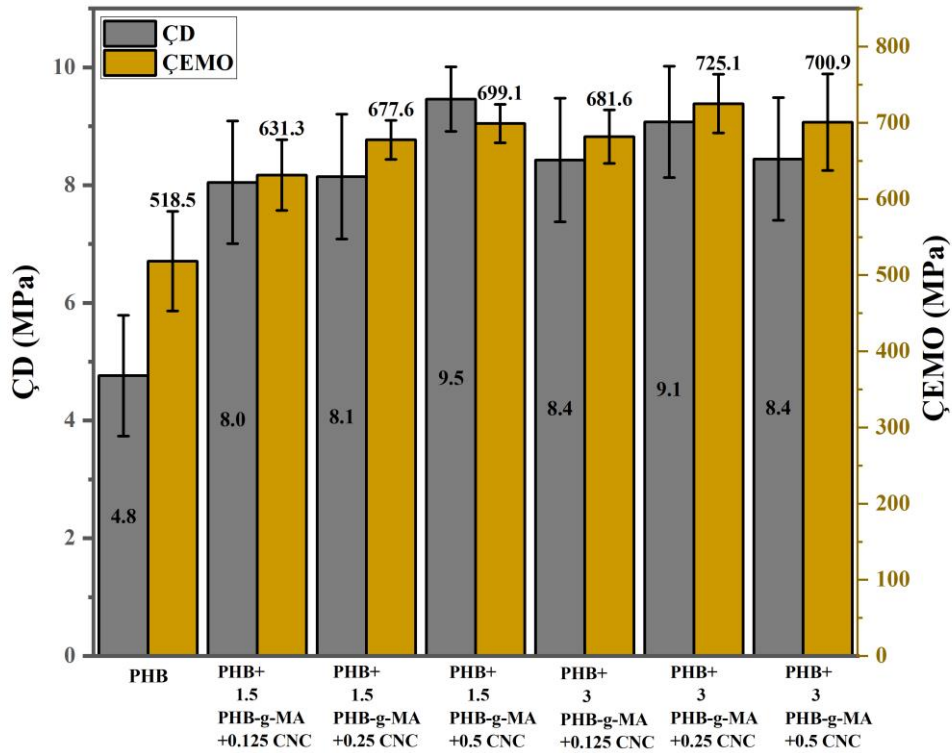


Şekil 4.37: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarının tan delta grafiği

4.2. PHB-g-MA ve CNC İlevli PHB Nanokompozitlerine Ait Sonuçlar

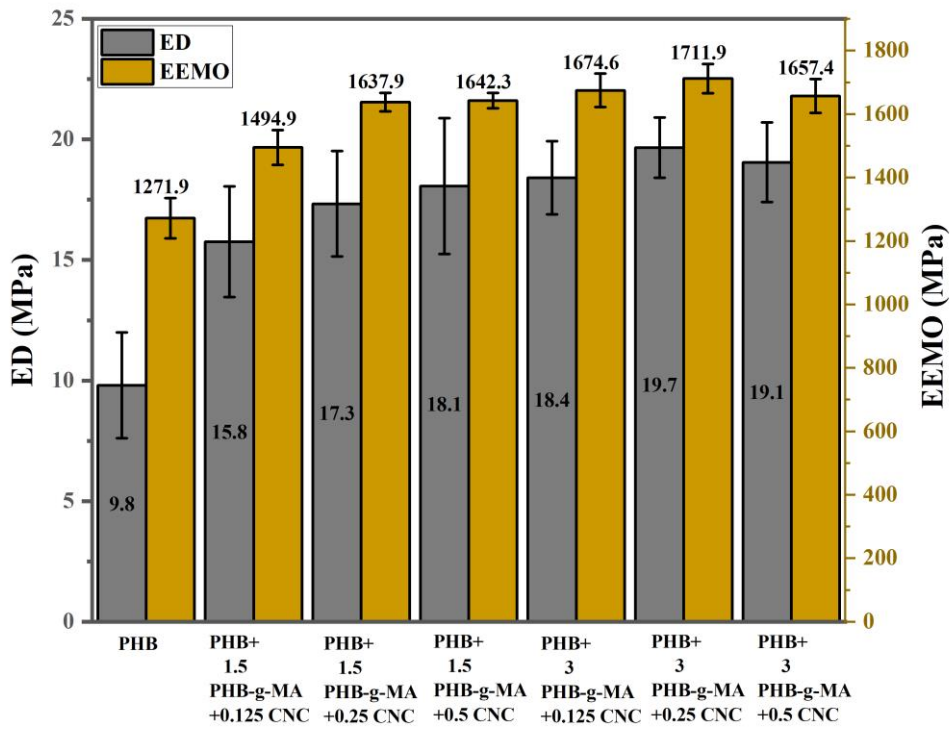
4.2.1 Mekanik Testler

Saf PHB' ye ve kompozitlere ait mekanik test grafikleri Şekil 4.38–Şekil 4.40' ta yer almaktadır. Şekil 4.38'e göre hem çekme direnci hem de çekmede elastikiyet modülü PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerinde saf PHB' den daha yüksek çıkmıştır. Kompozitlerin çekme dirençlerine ve elastikiyet modüllerine bakıldığında saf PHB' ye oranla daha yüksek olduğu görülmektedir. En yüksek çekme direnci 9 MPa olup, PHB+1,5 PHB-g-MA+0,5 CNC kompozitine aittir. PHB' den sonra en düşük çekme direnci (PHB+1,5 PHB-g-MA+0,125 CNC) 8 MPa' dır. Bu değerlere bakıldığında saf PHB' ye oranla çekme direncinin %98 arttığı görülmüştür. En yüksek çekmede elastikiyet modülü ise 725.1 MPa olup PHB+3 PHB-g-MA+0,25 CNC kompozitine aittir. PHB' den sonra en düşük çekmede elastikiyet modülü (PHB+1,5 PHB-g-MA+0,125 CNC) 631,3 MPa' dır. Bu değerlere bakıldığında saf PHB' ye oranla çekmede elastikiyet modülünün %40 arttığı görülmüştür.



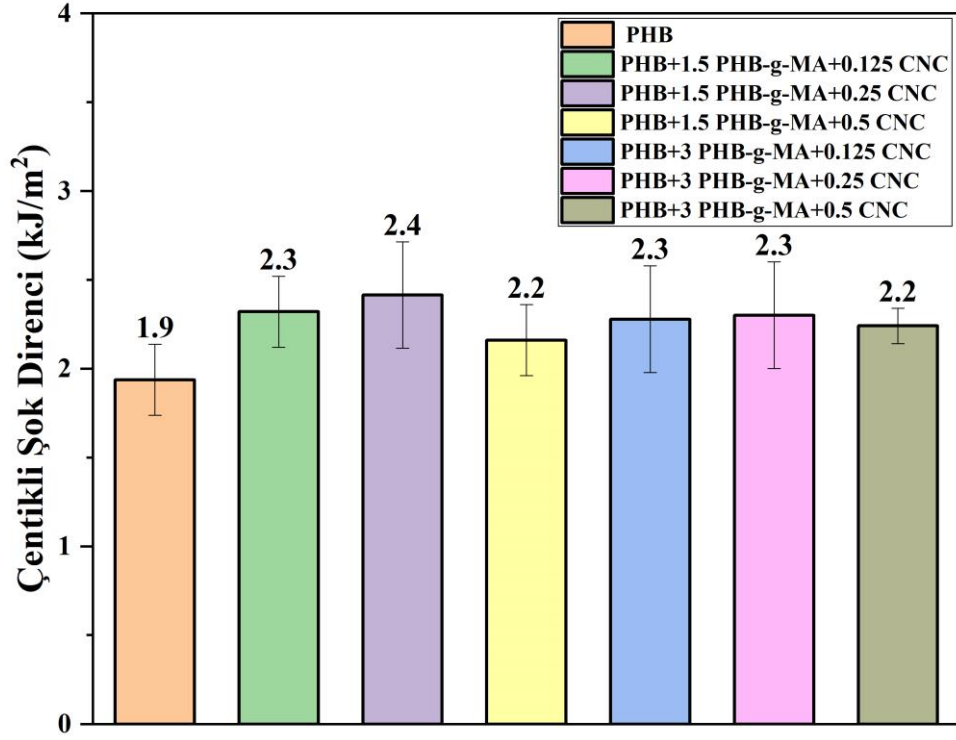
Şekil 4.38: PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerinin çekme direnci ve çekmede elastikiyet modülü

Şekil 4.39’da kompozitlerin eğilme dirençleri ve eğilmede elastikiyet modülleri verilmiştir. Buna göre eğilme dirençleri ve eğilmede elastikiyet modülleri PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerinde saf PHB’ den daha yüksek çıktığı görülmektedir. En yüksek eğilme direnci 19,7 MPa, en yüksek eğilmede elastikiyet modülü ise 1711,9 MPa olup, PHB+3 PHB-g-MA+0,25 CNC kompozitine aittir. PHB’ den sonra en düşük eğilme direnci 15,8 MPa, en düşük eğilme elastikiyet modülü ise 1494,9 MPa olup, PHB+1,5 PHB-g-MA+0,125 CNC kompozitine aittir. Bu değerlere bakıldığında saf PHB’ ye oranla eğilme direncinin %101, eğilmede elastikiyet modülünün %35 arttığı görülmüştür.



Şekil 4.39: PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerinin eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü

Şekil 4.39’da kompozitlerin çentikli şok dirençlerine ait grafik yer almaktadır. PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerinin çentikli şok dirençleri saf PHB’ den yüksek çıkmıştır. Kompozitlere %0,5 CNC eklendiğinde çok az bir oranda da olsa çentikli şok direncinde düşüş meydana geldiği görülmüştür. Saf PHB’ ye oranla çentikli şok direnci %20 artmıştır.



Şekil 4.40: PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerinin çentikli şok direnci

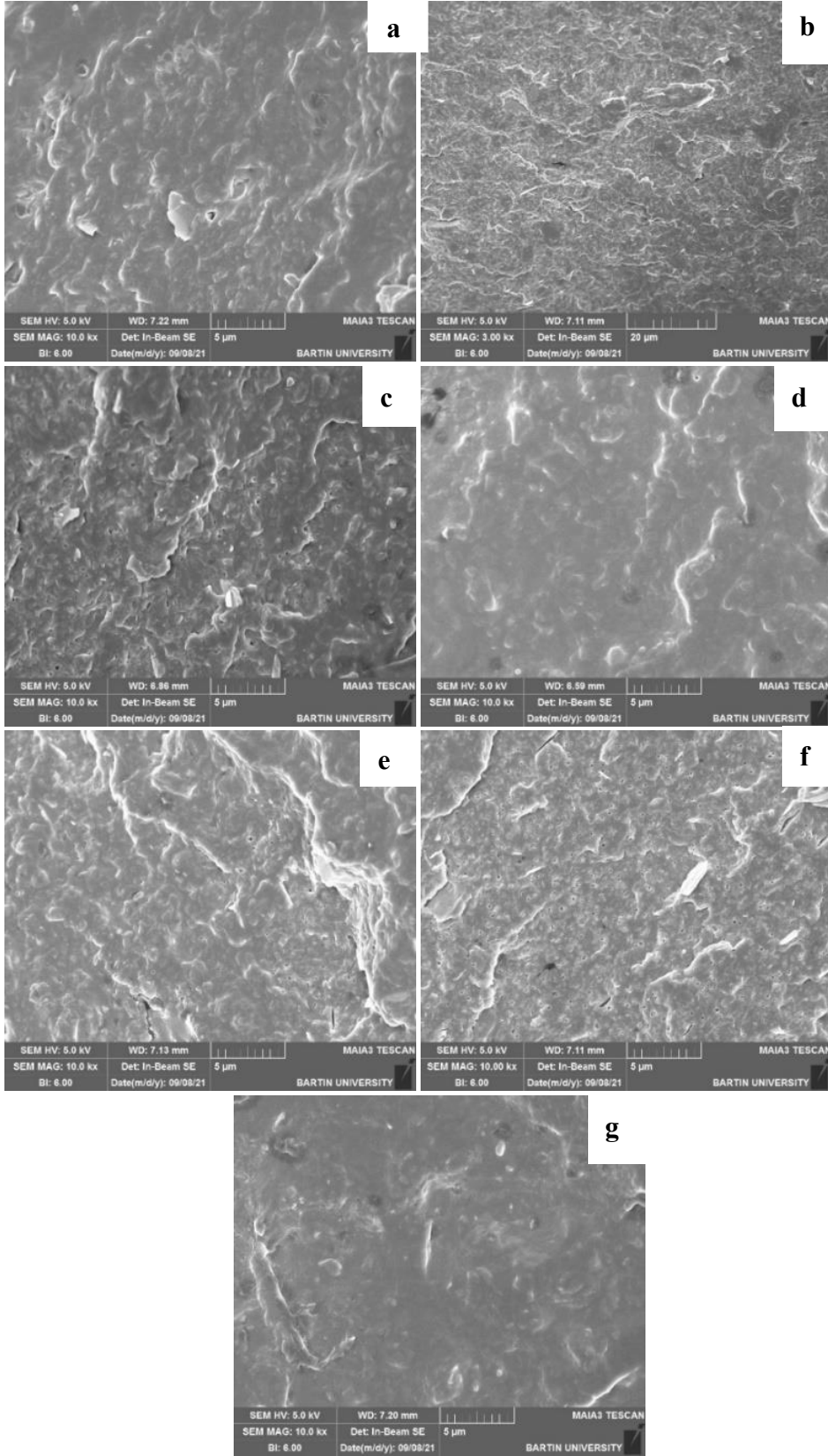
Tablo 4.8: GRA analizine göre saf PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerinin mekanik özelliklerine ilişkin sonuçlar

Formülasyon	Çekme Direnci	Çekmede elastikiyet modülü	Eğilme Direnci	Eğilmelerde elastikiyet modülü	Çentikli Şok Direnci	Ortalama	Sıralama
Saf PHB	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	7
PHB+1,5 PHB-g-MA+0,125 CNC	0,624	0,524	0,558	0,503	0,718	0,586	6
PHB+1,5 PHB-g-MA+0,25 CNC	0,641	0,685	0,679	0,748	1,000	0,751	4
PHB+1,5 PHB-g-MA+0,5 CNC	1,000	0,799	0,755	0,760	0,485	0,760	2
PHB+3 PHB-g-MA+0,125 CNC	0,694	0,704	0,797	0,855	0,637	0,737	5
PHB+3 PHB-g-MA+0,25 CNC	0,858	1,000	1,000	1,000	0,677	0,907	1
PHB+3 PHB-g-MA+0,5 CNC	0,698	0,810	0,890	0,801	0,579	0,756	3

Denklemler yardımıyla elde edilen Gri İlişkiler Analizinin ilişki katsayıları ve deney sıralamalarına ait sonuçlar Tablo 4.8' de verilmiştir. Tabloda görüldüğü üzere mekanik özelliklere ait en iyi sonuçlar PHB+3 PHB-g-MA+0.25 CNC kompozitine aittir.

4.2.2 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Şekil 4.41' de kompozitlere ait SEM görüntüleri yer almaktadır. Görüntüler incelendiğinde PHB+3 PHB-g-MA+0,125 CNC ve PHB+3 PHB-g-MA+0,25 CNC kompozitlerinde mikro çatlaklar görülmüştür. PHB içerisine PHB-g-MA eklenmesi ile genellikle CNC lifleri polimer içerisinde homojen olarak dağılmıştır. Fakat PHB+1,5 PHB-g-MA+0,25 CNC ve PHB+3 PHB-g-MA+0,25 CNC kompozitlerinde az miktarda CNC' ye ait parçalar gözlenmiştir. Yapılan mekanik testler incelendiğinde bu durumun kompozit malzemelerin mekanik özellikleri üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığı görülmüştür.



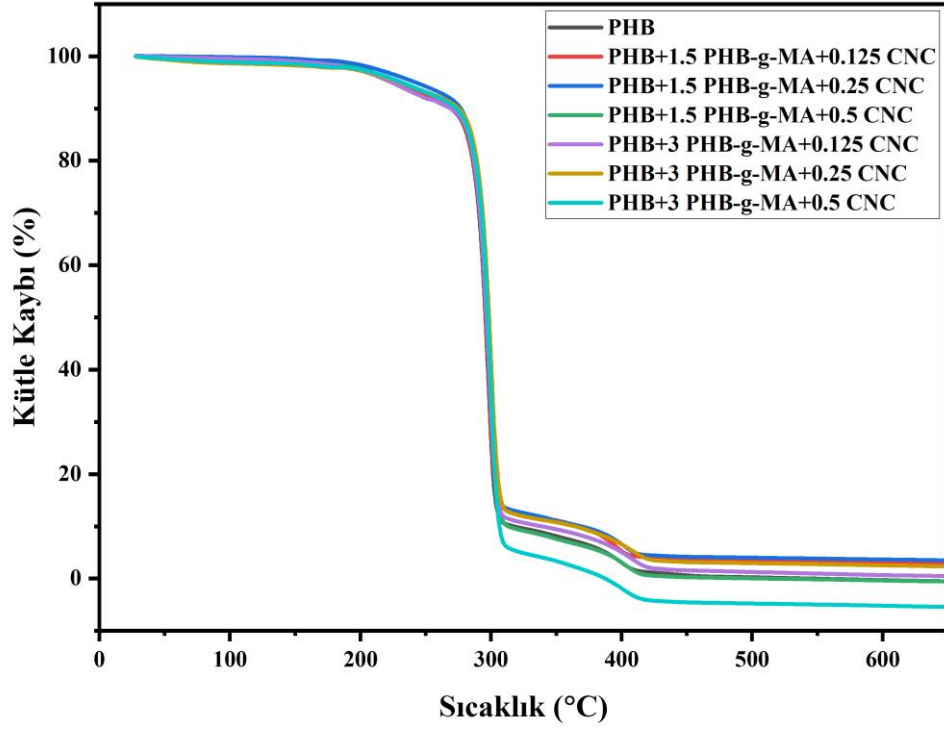
Şekil 4.41:SEM görüntüleri; a: PHB, b: PHB+1,5 PHB-g-MA+0,125 CNC kompoziti, c: PHB+1,5 PHB-g-MA+0,25 CNC kompoziti, d: PHB+1,5 PHB-g-MA+0,5 CNC kompoziti, e: PHB+3 PHB-g-MA+0,125 CNC kompoziti, f: PHB+3 PHB-g-MA+0,25 CNC kompoziti, g: PHB+3 PHB-g-MA+0,5 CNC kompoziti

4.2.3 Termal Özellikler

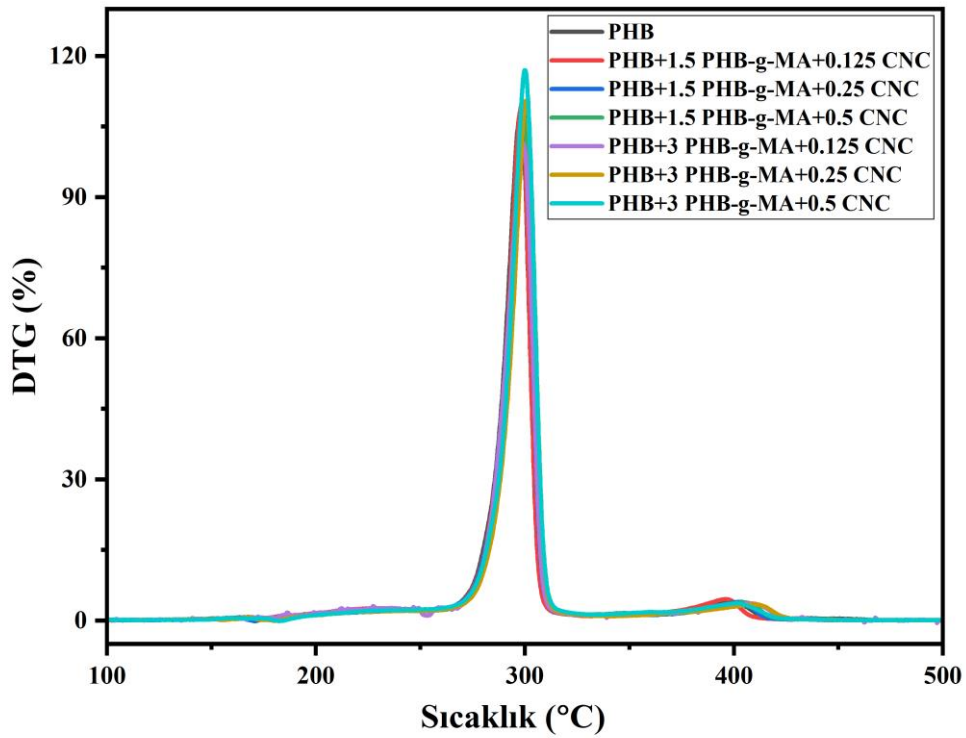
4.2.3.1 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Şekil 4.42–Şekil 4.43’ te PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerinin TGA grafikleri, tablo 4.9’ da ise TG/DTG verileri verilmiştir. Şekil 4.42’ ye bakıldığında saf PHB ve kompozitlerin benzer bir eğri gösterdiği görülmüştür. PHB ve biyokompozitler nitrojen atmosferi altında 3 aşamalı bir bozunma davranışı göstermiştir. Biyolojik kökenli malzemeler kullanıldığı için ilk aşamada meydana gelen kütle kaybının rutubetten dolayı meydana geldiği söylenebilir (Aktürk, 2017). PHB’ de termal ayrışma sıcaklığı (T_{onset}) yaklaşık olarak 185 °C, %10 kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık 296,12 °C’ dır. PHB’ nin tamamen ayrıştığı sıcaklık (hiçbir kalıntının kalmadığı sıcaklık) ise 411,8 °C’ dır. PHB’ nin termal ayrışmasının ana mekanizması, krotonik asit, dimerik, trimerik ve tetramerik uçucuların oluşumunu kolaylaştıran PHB zincirlerinin β -eliminasyonuna karşılık gelmektedir (Vahabi vd., 2019). CNC ilavesi ile kompozitlerin T_{onset} ve tamamen bozunmaya uğradıkları sıcaklık değerleri yükselmiştir. Kütle kayıpları yaklaşık olarak 270 °C ila 315 °C arasında olup kütle kayıpları %92,6 ila %100 arasında değişmektedir. DTA grafiği incelendiğinde saf PHB ve kompozitlerine ait 2 tepe noktası olduğu görülmektedir. Bu tepe noktalarından ilki erime noktası (T_m) ve ikincisi ise bozunma sıcaklıkları (T_d) olarak adlandırılmaktadır. Tablo 4.9’ da yer alan T_m ve T_d sıcaklıklarına bakıldığında Saf PHB ve PHB-g-MA+CNC biyokompozitlerinde bu değerlerin yaklaşık olarak benzer olduğu görülmüştür.

Thompson vd., (2020); CNC’ nin 200–300 °C’ de önemli bir bozunma noktası sergilediğini söylemişlerdir. Chen vd., (2011); CNC’ ye ait eğrilerin 240 °C ila 400 °C arasında olduğunu söylemektedirler.



Şekil 4.42: Saf PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerine ait TGA grafikleri



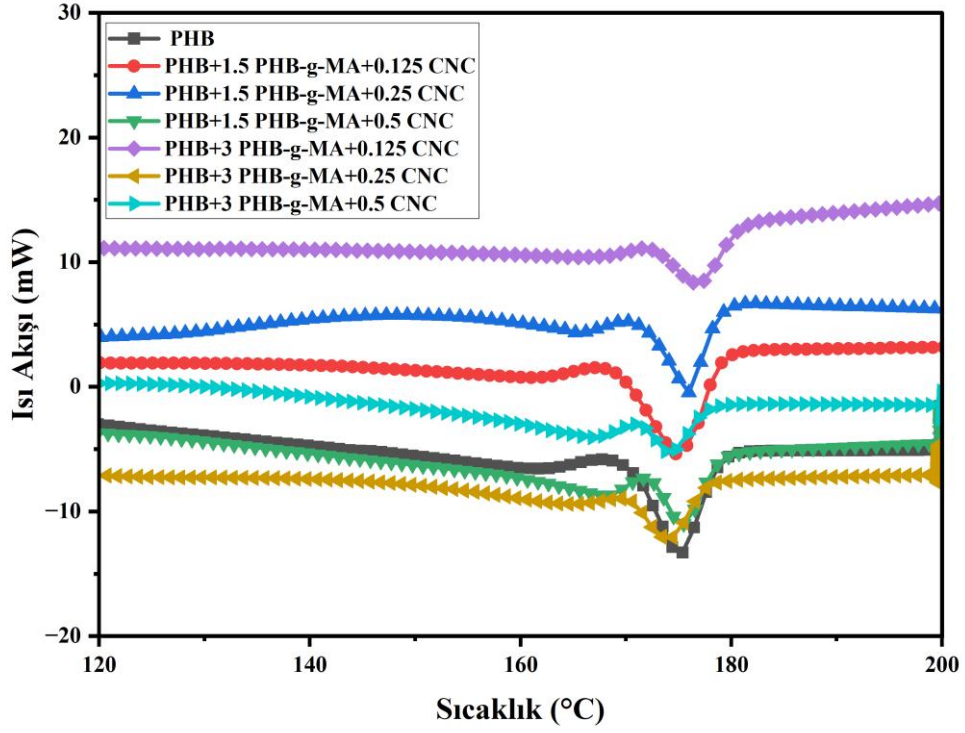
Şekil 4.43: Saf PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerine ait TGA grafikleri

Tablo 4.9: Saf PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerine ait TG/DTG analiz verilerine ait özet sonuçlar

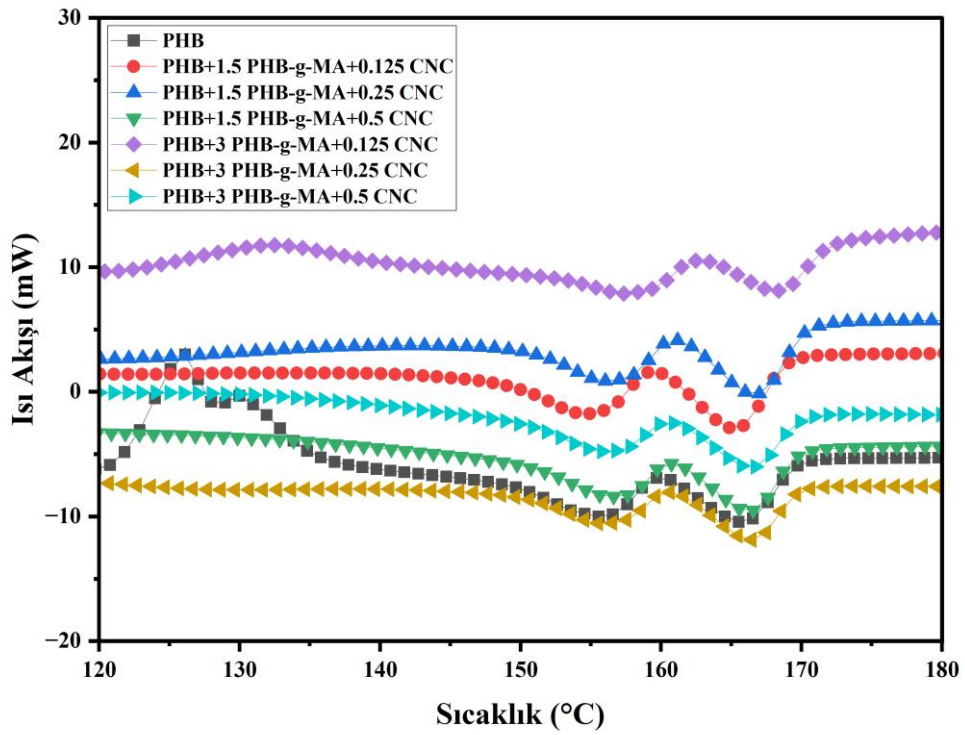
Formülasyon	TGA (°C)			DTA (°C)		DTG _{max} (%/min)	Kütle Kaybı (%)
	T _{10%}	T _{50%}	T _{85%}	T _m	T _d		
Saf PHB	269,1	295,6	303,4	172,9	301,1	298	97,3
PHB+1,5 PHB-g-MA+0,125CNC	270,2	296,2	305,2	172,3	301,1	298,4	94,5
PHB+1,5 PHB-g-MA+0,25 CNC	276,6	297	306,7	171,1	302,3	299,2	92,6
PHB+1,5 PHB-g-MA+0,5 CNC	274,7	297,4	305,4	174	302,7	299,5	97,7
PHB+3 PHB-g-MA+0,125 CNC	268,9	296,6	305,2	172,6	302,3	299,2	96,4
PHB+3 PHB-g-MA+0,25 CNC	275,2	298,3	307,5	170,5	303,8	300,5	93,8
PHB+3 PHB-g-MA+0,5 CNC	273,1	297,4	304,2	176,2	303,3	300,1	100

4.2.3.2 Diferensiyel Tarama Spektroskopu (DSC)

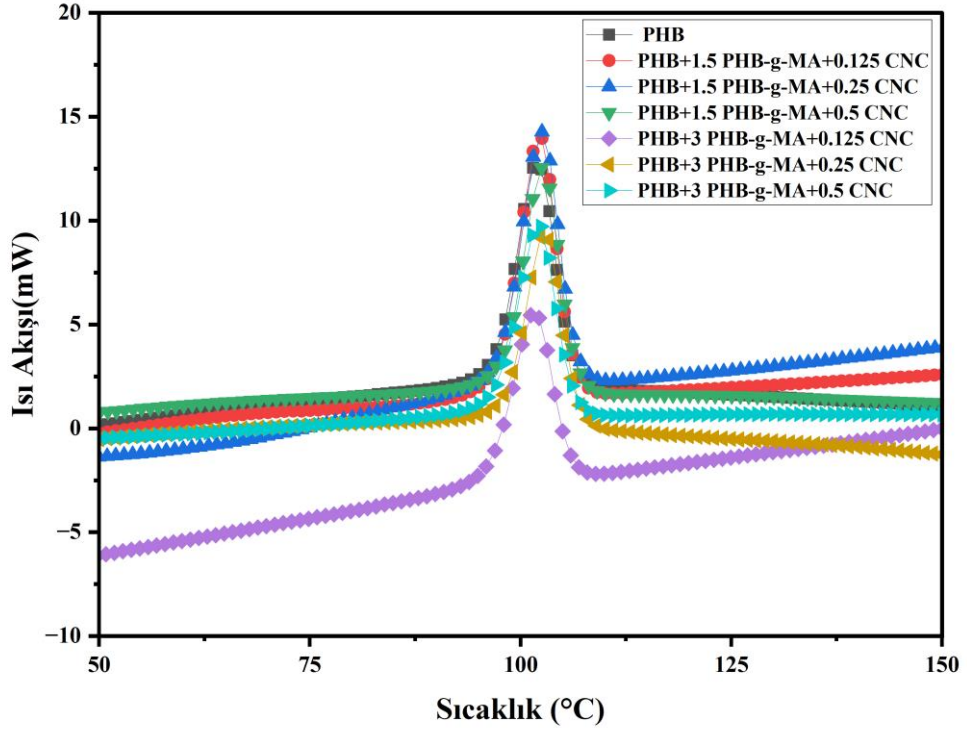
Saf PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerinin DSC verileri Tablo 4.10' da ve DSC termogramları (ısıtma ve soğutma) Şekil 4.44–Şekil 4.47' de verilmiştir. Örneklerin T_m ve T_c değerlerinde neredeyse hiçbir değişiklik olmağı görülmüştür. En yüksek T_m ve T_c değerleri PHB+3 PHB-g-MA+0,125 CNC kompozitinde görülmüştür. PHB' ye CNC ilavesiyle kristalinite değerlerinde azalma meydana gelmiştir.



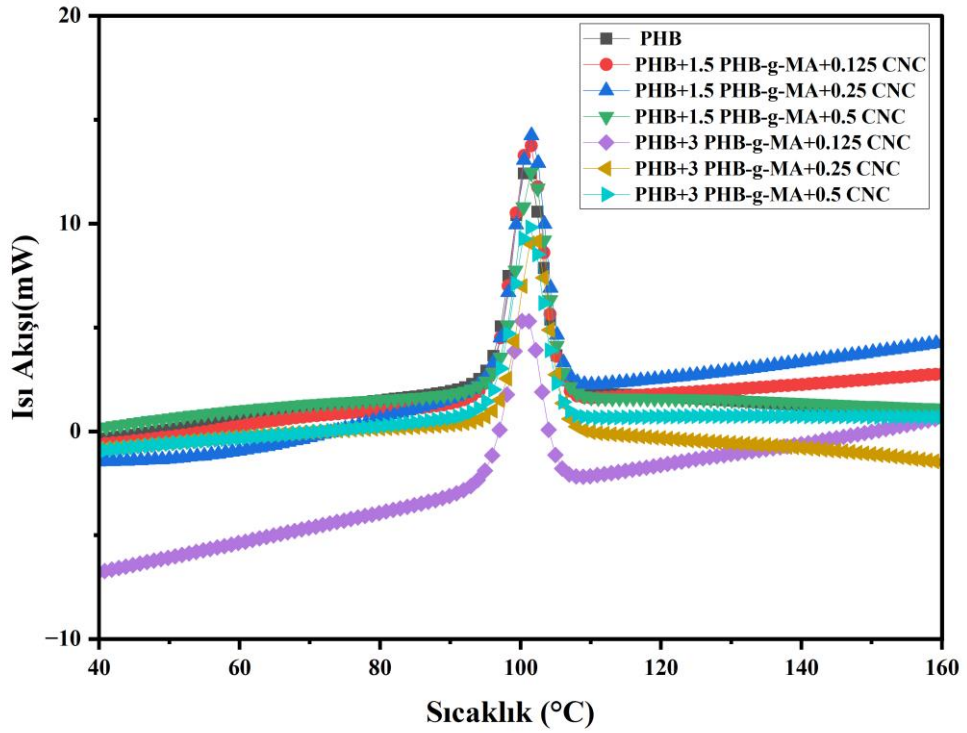
Şekil 4.44: Saf PHB ve PHB+P-g-MA+CNC kompozitlerinin DSC 1. ısıtma eğrisi



Şekil 4.45: Saf PHB ve PHB+P-g-MA+CNC kompozitlerinin DSC 2. ısıtma eğrisi



Şekil 4.46: Saf PHB ve PHB+P-g-MA+CNC kompozitlerinin DSC 1. soğutma eğrisi



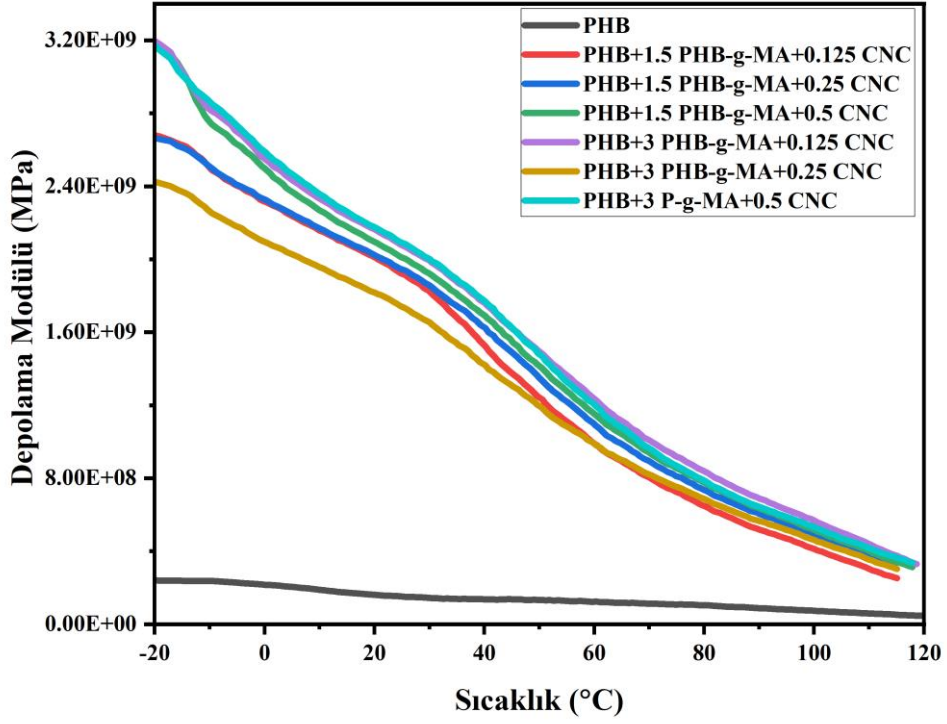
Şekil 4.47: Saf PHB ve PHB+P-g-MA+CNC kompozitlerinin DSC 2. soğutma eğrisi

Tablo 4.10: Saf PHB ve PHB+P-g-MA+CNC kompozitlerinin DSC verileri

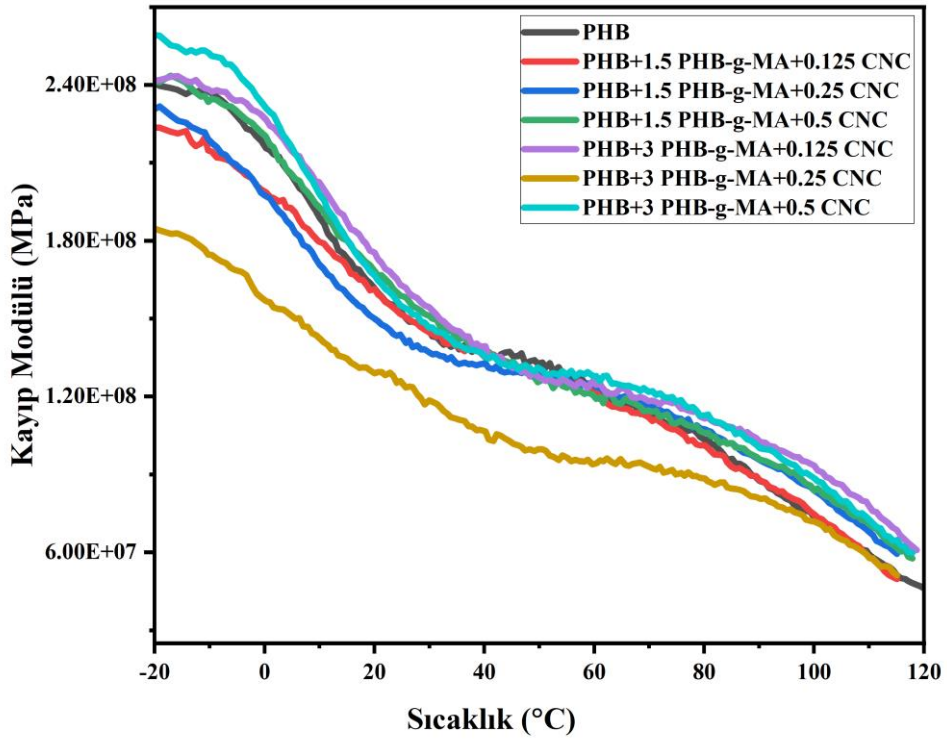
Formülasyon	Soğutma			Isıtma			Kristalinite (%)
	Tc ₁ (°C)	Tc ₂ (°C)	ΔHc (J/g)	Tm ₁ (°C)	Tm ₂ (°C)	ΔHm (J/g)	
Saf PHB	102	101	59,8	164	166	70,8	48,5
PHB+1,5 PHB-g-MA+0,125CNC	102	101	52,5	162	165	45,8	31,9
PHB+1,5 PHB-g-MA+0,25 CNC	103	102	58	159	167	43,5	30,3
PHB+1,5 PHB-g-MA+0,5 CNC	103	102	54	164	166	53,1	37,1
PHB+3 PHB-g-MA+0,125 CNC	102	101	39	173	168	54,3	38,4
PHB+3 PHB-g-MA+0,25 CNC	103	102	49	159	166	46,7	33,1
PHB+3 PHB-g-MA+0,5 CNC	102	101	50	160	166	59,1	41,9

4.2.3.3 Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

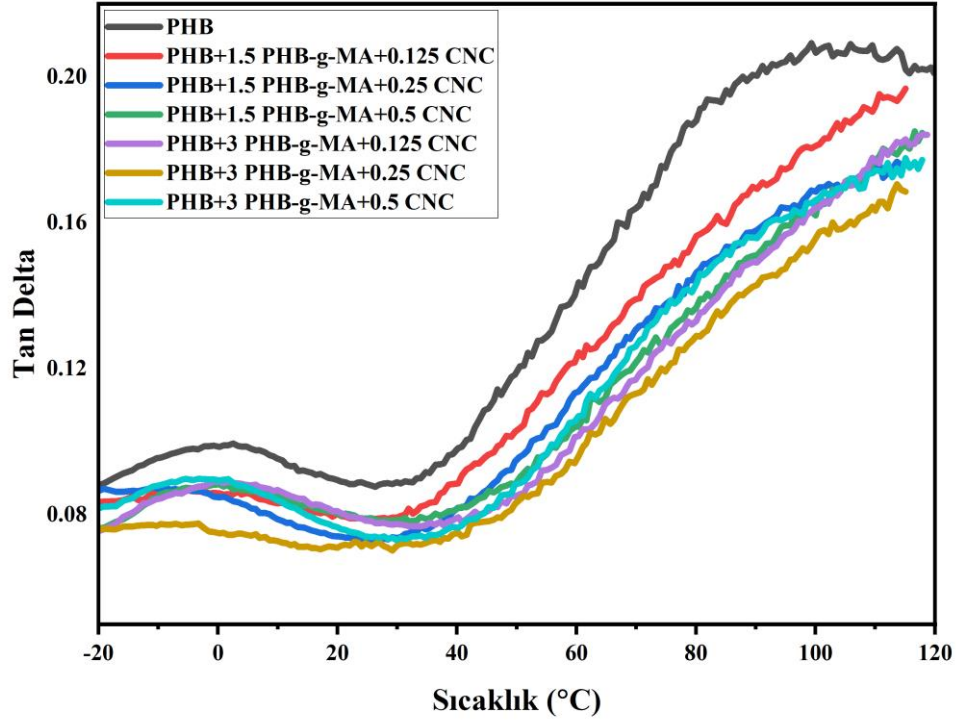
Saf PHB' ye PHB-g-MA ve CNC eklenmesi ile depolama modülünün arttığı görülmüştür. En yüksek depolama modüllerine PHB+3 PHB-g-MA+0,125 CNC ve PHB+3 PHB-g-MA+0,5 CNC kompozitleri sahipken en düşük depolama modülü Saf PHB' ye aittir. Yaklaşık 46 °C' da PHB+3 PHB-g-MA+0.125 CNC kompoziti en yüksek depolama modülü değeri vermiştir. Tüm kompozitlerin depolama modülleri yaklaşık 60 °C' dan sonra doğrusal bir azalış göstermiştir. 60 °C ile 70 °C sıcaklıkları aralığında polimere selülozik dolgu maddelerinin eklenmesinin polimerin amorf fazındaki hareketliliği arttırdığını ve dolayısıyla kompozitlerde sönümü azalttığı sonucuna varılmıştır. Bu azalma polimer zincirlerinin hareketliliğinden kaynaklı olabilir (Aydemir ve Gardner, 2020). Depolama modülüne benzer olarak en düşük kayıp modüle saf PHB, en yüksek modüle ise PHB+3 PHB-g-MA+0,125 CNC ve PHB+3 PHB-g-MA+0,5 CNC kompozitleri sahiptir. Sıcaklık artışıyla birlikte PHB+3 PHB-g-MA+0,125 CNC kompoziti en yüksek kayıp modülü değeri vermiştir.



Şekil 4.48: PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerinin depolama modülü grafiği



Şekil 4.49: PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerinin kayıp modülü grafiği



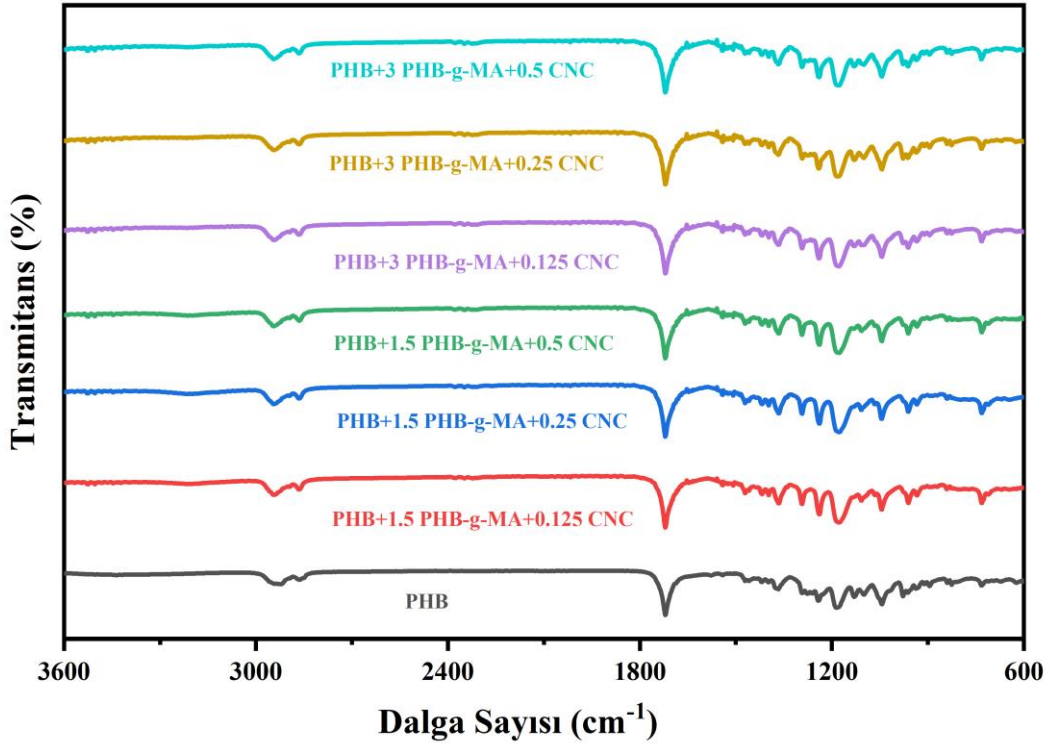
Şekil 4.50: PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerinin tan delta grafiği

4.2.4 Yapısal Özellikler

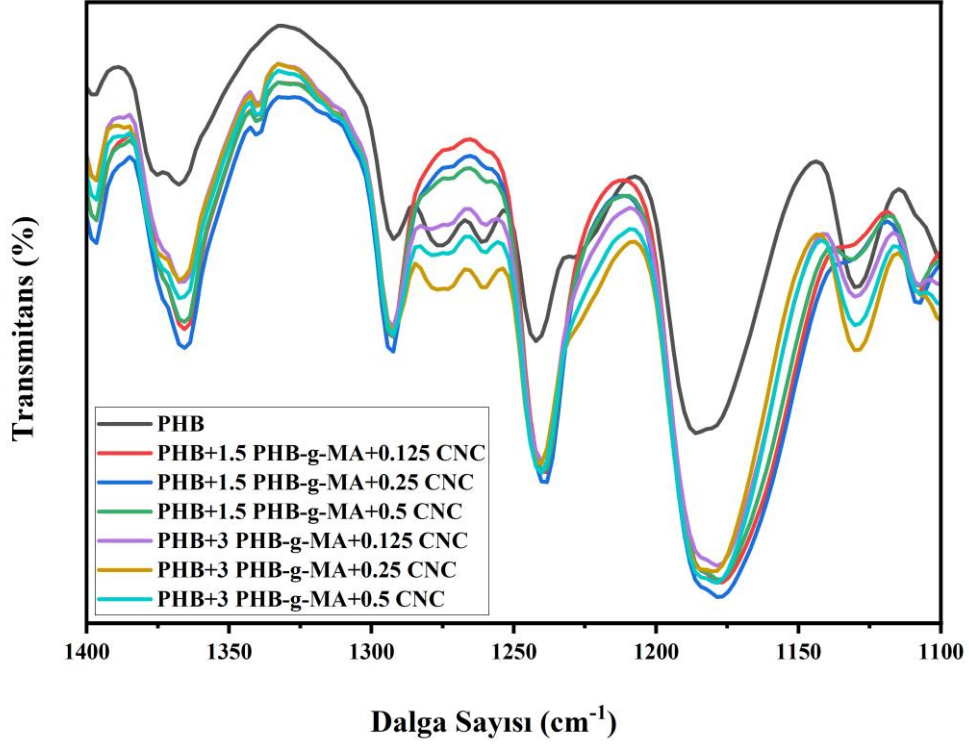
4.2.4.1 Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Şekil 4.51' de $600-3600 \text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki saf PHB ve nanokompozitlerin FTIR spektrumlarını göstermektedir. CNC ilavesi ile PHB' nin karakteristik FTIR piklerinde herhangi bir değişiklik görülmemiştir. Saf PHB' nin tüm karakteristik pikleri PHB-g-MA+CNC kompozitlerinde de görülmektedir. Alifatik bir poliester olan PHB yaklaşık 1720 cm^{-1} ' de karbonil gruplarının gerilmesine karşılık gelen bir tepe noktası ve yaklaşık 2870 cm^{-1} ve 2945 cm^{-1} ' de CH_3 grubunun simetrik ve asimetric gerilmesine atfedilen iki tepe noktası sergilemektedir. Nanokristaller dahil olmak üzere malzemelerdeki yüksek polimer konsantrasyonu PHB spektrumunu değiştirmemiştir. Her kompozit, $1400-800 \text{ cm}^{-1}$ aralığında ve 1720 cm^{-1} ' de (PHB' nin C=O grubu) (Şekil 4.53) artan bant geçirgenliği göstermiştir. $1300-1100 \text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki çoklu bantlar (Şekil 4.52), kristal (1275 ve 1227 cm^{-1}) ve amorf fazlar (1261 ve 1185 cm^{-1}), C-O-C gruplarının geriliminden kaynaklanmaktadır. FTIR materyalin kristallliğini tahmin etmek için de kullanılabilir. CNC' nin eklenmesiyle, PHB kristallisinin (Tablo 4.10: DSC verilerinde yer alan kristalinite

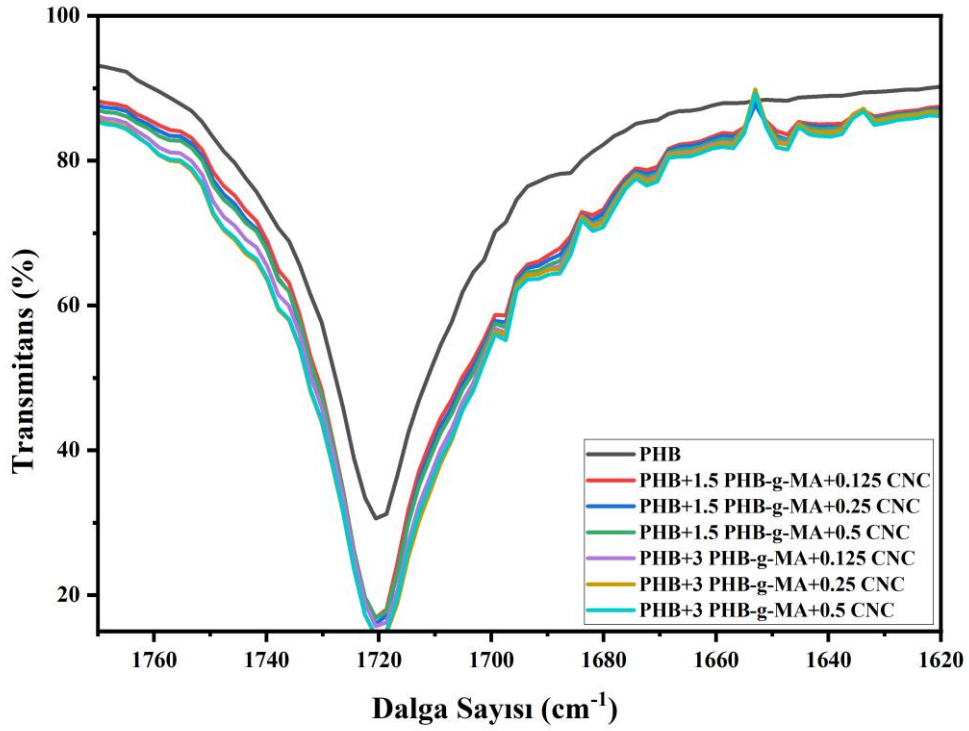
değerleri) azaldığı bulunmuştur. Buradan nanoparçacıkların PHB' nin kristallik derecesi üzerinde bir etkisi olduğu sonucuna ulaşılabilmektedir. CNC eklenmesiyle C=O bantlarındaki değişiklikler, elde ettiğimiz FTIR sonuçlarında da görüldüğü gibi PHB' nin C=O grupları ve CNC' nin -OH grupları arasındaki hidrojen etkileşimlerinden kaynaklanması muhtemeldir (Ma vd., 2014; Montanheiro vd., 2016; Mottina vd., 2016; Patricio vd., 2013; Seoane vd., 2017; Jiang vd., 2020).



Şekil 4.51: PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerinin FTIR grafiği



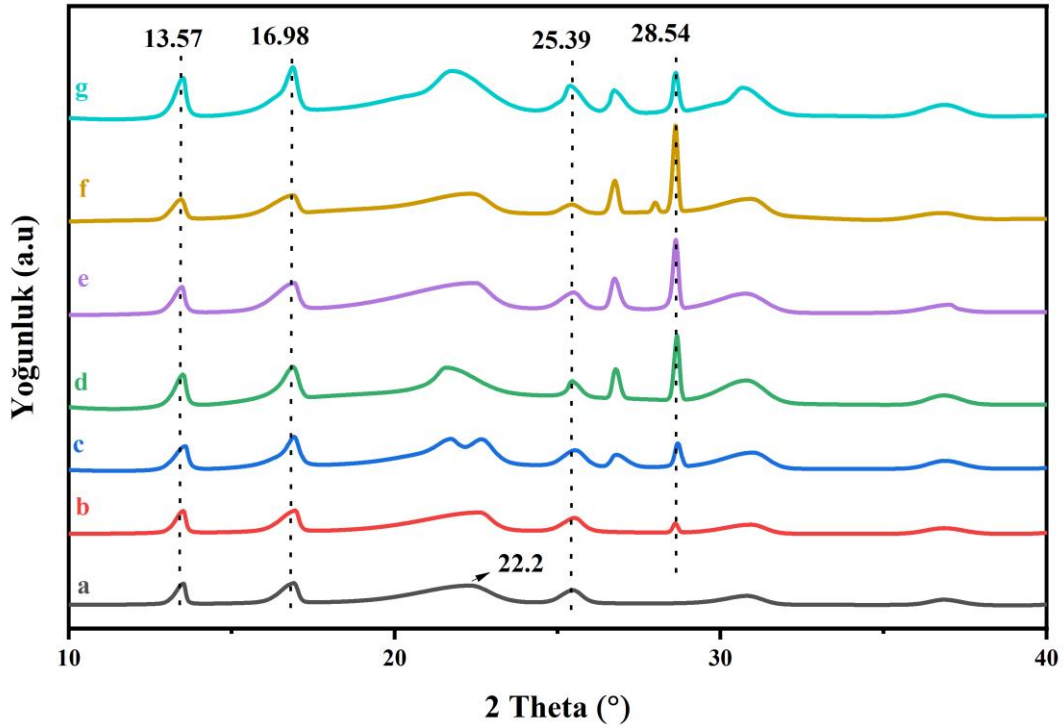
Şekil 4.52: FTIR grafiği; C–O–C’ nın güçlendirilmiş karakteristik bölgeleri



Şekil 4.53: FTIR grafiği; C=O bağları

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

Şekil 4.27’ de PHB ve PHB+P-g-MA+CNC kompozitlerine ait XRD grafiği verilmiş olup; 13,57°, 16,98°, 22,2° ve 25,39° de PHB tepe noktaları göstermiştir. Yapılan çalışmalara bakıldığında PHB piklerinin benzer olduğu görülmektedir (Al vd., 2018; Seoane vd., 2017; De Oliveira vd., 2021). Thompson vd., (2020) göre CNC’ ye ait 15°’ te geniş bir tepe ve 22,5°’ de keskin bir tepe görmüşlerdir. Shaheen ve Emam, (2018) de CNC’ ye ait 15,6°’ te geniş bir tepe ve 22,4°’ de iki yoğun tepe noktası tespit etmişlerdir. Seoane vd., (2017) ise PHB’ ye CNC ilavesiyle PHB’ nin kristalin yapısında önemli ölçüde bir değişiklik meydana gelmediğini bulmuşlardır. Fakat CNC ilavesi ile bazı piklerin şekillerinde değişiklik meydana geldiğini görmüşlerdir. Bu veriler ışığında ve grafiğe bakıldığında PHB ve CNC kristal pikleri benzer noktalarda yer aldığı görülmüştür. PHB ve kompozitlerin yüzdelik kristalinite (X_c) değerleri Tablo 4.11’ de verilmiştir. PHB’ ye PHB-g-MA ve CNC ilavesiyle X_c değerinde azalma meydana gelmiştir.



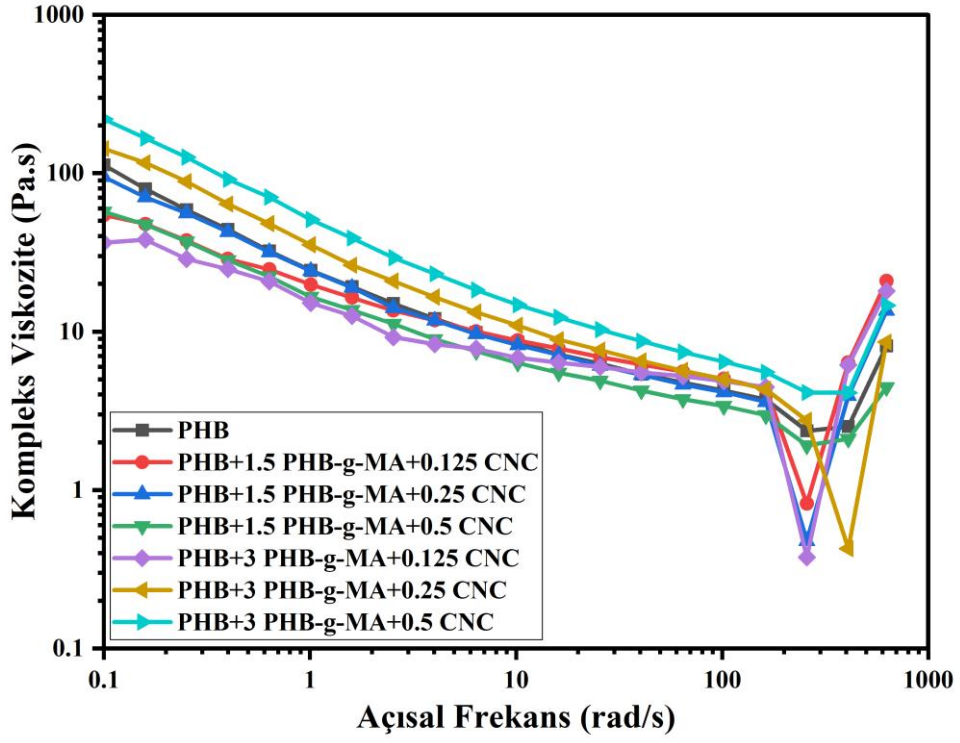
Şekil 4.54: XRD grafiği; a: PHB, b: PHB+1,5 PHB-g-MA+0,125 CNC kompoziti, c: PHB+1,5 PHB-g-MA+0,25 CNC kompoziti, d: PHB+1,5 PHB-g-MA+0,5 CNC kompoziti, e: PHB+3 PHB-g-MA+0,125 CNC kompoziti, f: PHB+3 PHB-g-MA+0,25 CNC kompoziti, g: PHB+3 PHB-g-MA+0,5 CNC kompoziti

Tablo 4.11: PHB ve PHB+P-g-MA+CNC kompozitlerinin XRD ile elde edilen kristalinite indeks değerleri

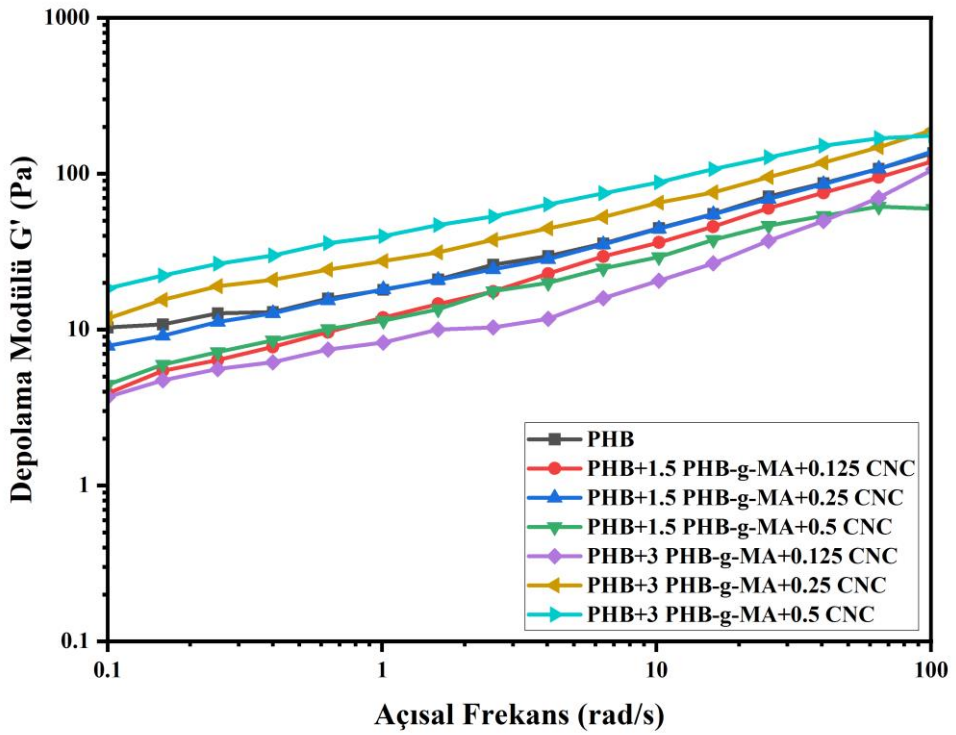
Formülasyon	X _c (%)
Saf PHB	56
PHB+1,5 PHB-g-MA+0,125CNC	53
PHB+1,5 PHB-g-MA+0,25 CNC	46
PHB+1,5 PHB-g-MA+0,5 CNC	46
PHB+3 PHB-g-MA+0,125 CNC	53
PHB+3 PHB-g-MA+0,25 CNC	44
PHB+3 PHB-g-MA+0,5 CNC	50

4.2.5 Reolojik Özellikler

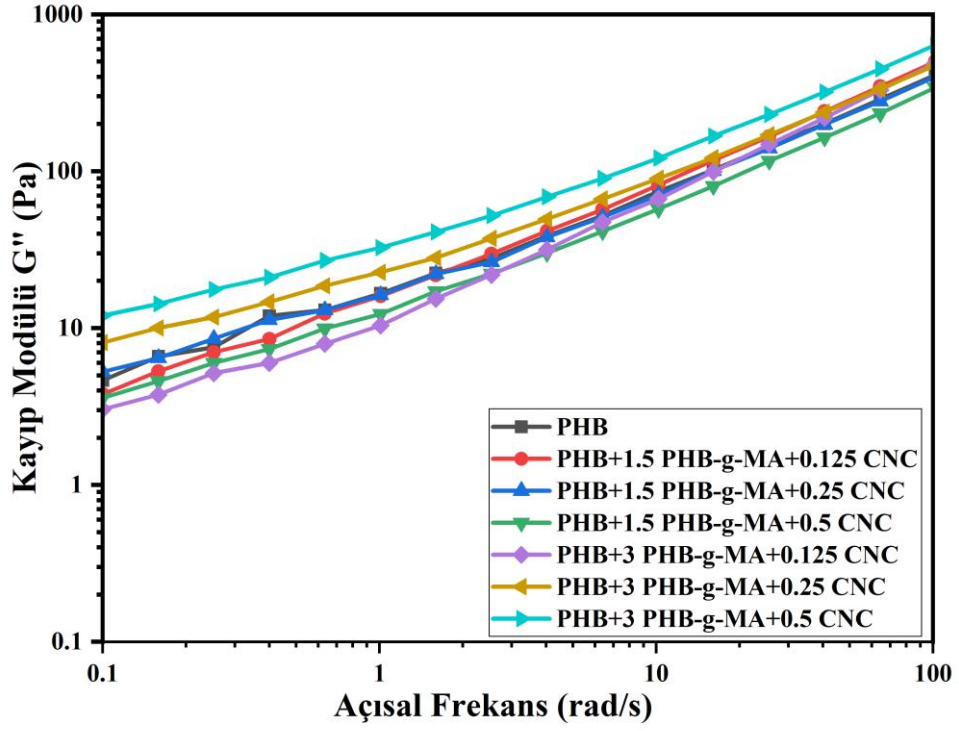
Saf PHB ve aşı polimer kompozitleri tipik bir polimer eriyik davranışı göstermişlerdir. Bu kompozitlerde frekans değeri arttıkça kompleks vizkosite değeri saf PHB ve kompozitlerde azalmıştır (Aydemir ve Gardner, 2020) En yüksek kompleks vizkosite, depolama ve kayıp modülü değerleri PHB+3PHB-g-MA+0,25 CNC kompozitine ve PHB+3PHB-g-MA+0,5 CNC kompozitine aittir. Düşük PHB-g-MA ve CNC ilavesinde viskoelastik özellikler üzerinde PHB matrsinin hâkim olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu oran arttığında kompozitlerin davranışının viskoz davranıştan elastik (katı benzeri) davranışa geçtiği görülmüştür (Dhar vd., 2017). Saf PHB ve tüm kompozitlerin depolama ve kayıp modülleri frekans değeri arttıkça artış göstermiştir.



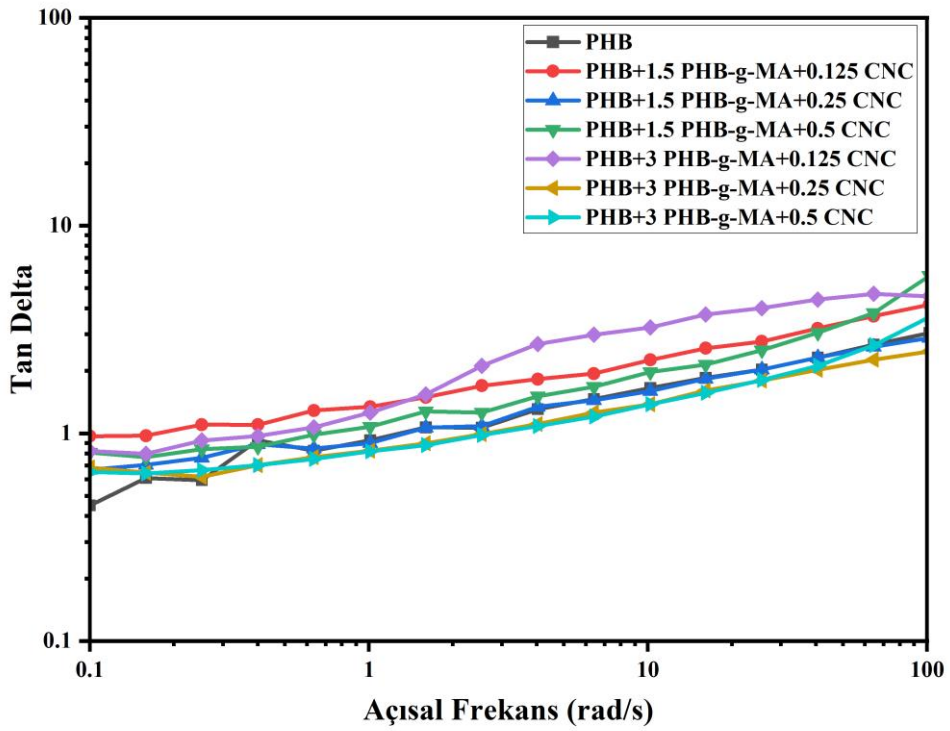
Şekil 4.55: PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerine ait kompleks viskozite grafiği



Şekil 4.56: PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerine ait depolama modülü grafiği



Şekil 4.57: PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerine ait kayıp modülü grafiği

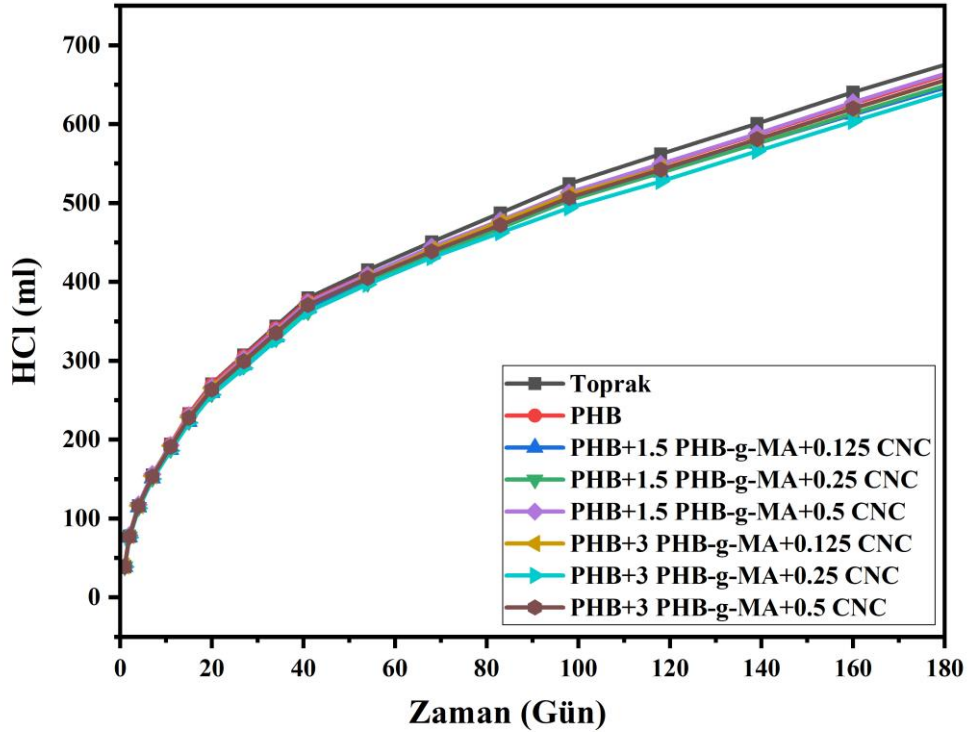


Şekil 4.58: PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerine ait tan delta grafiği

4.2.6 Dış Ortam Özellikleri

4.2.6.1 Biyobozunma Testi

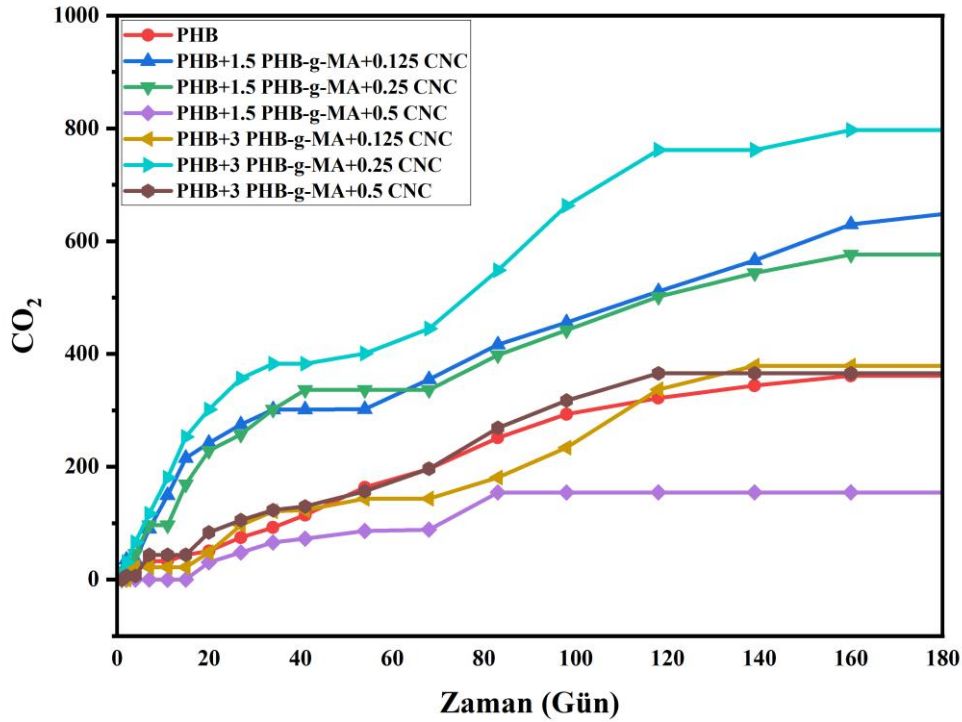
Biyobozunma deneyinde toplam 8 reaktör hazırlanmıştır. bunların bir tanesi kontrol reaktörü olup içerisinde sadece toprak bulunmaktadır. Diğer reaktörlerde ise toprak içerisine gömülmüş saf PHB ve PHB-g-MA+CNC ilaveli kompozit malzemeler yer almaktadır. Titrasyon sonucu elde edilen kümülatif hidroklorik asit (HCl) miktarlarına ait grafik Şekil 4.59' da yer almaktadır. Grafiğe bakıldığında en yüksek değerin toprak (kontrol reaktörü) reaktöründe olduğu görülmüştür. Bunun nedeni ise bu reaktörde biyolojik olarak bozunabilecek herhangi bir malzemenin olmamasıdır. PHB' ye PHB-g-MA ve CNC ilavesi ile biyobozunmanın arttığı görülmüştür. MA ve CNC oranları arttıkça biyobozunma da artmaktadır. En yüksek biyobozunma PHB+3PHB-g-MA+0,25 CNC kompozitinde görülmüştür.



Şekil 4.59: PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerine ait evrimleşen kümülatif HCl miktarları

PHB ve PHB-g-MA+CNC ilaveli kompozitlerin evrimleşen kümülatif CO₂ miktarı Şekil 4.60' da yer almaktadır. Genel olarak PHB-g-MA ve CNC takviyesi ile saf PHB' ye oranla

daha fazla CO₂ üretimi gerçekleştiği görülmektedir. Buna göre PHB-g-MA ve CNC takviyesinin PHB' nin biyodegradasyon özelliğini iyileştirdiği söylenebilir.



Şekil 4.60: PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerine ait evrimleşen kümülatif CO₂ miktarı

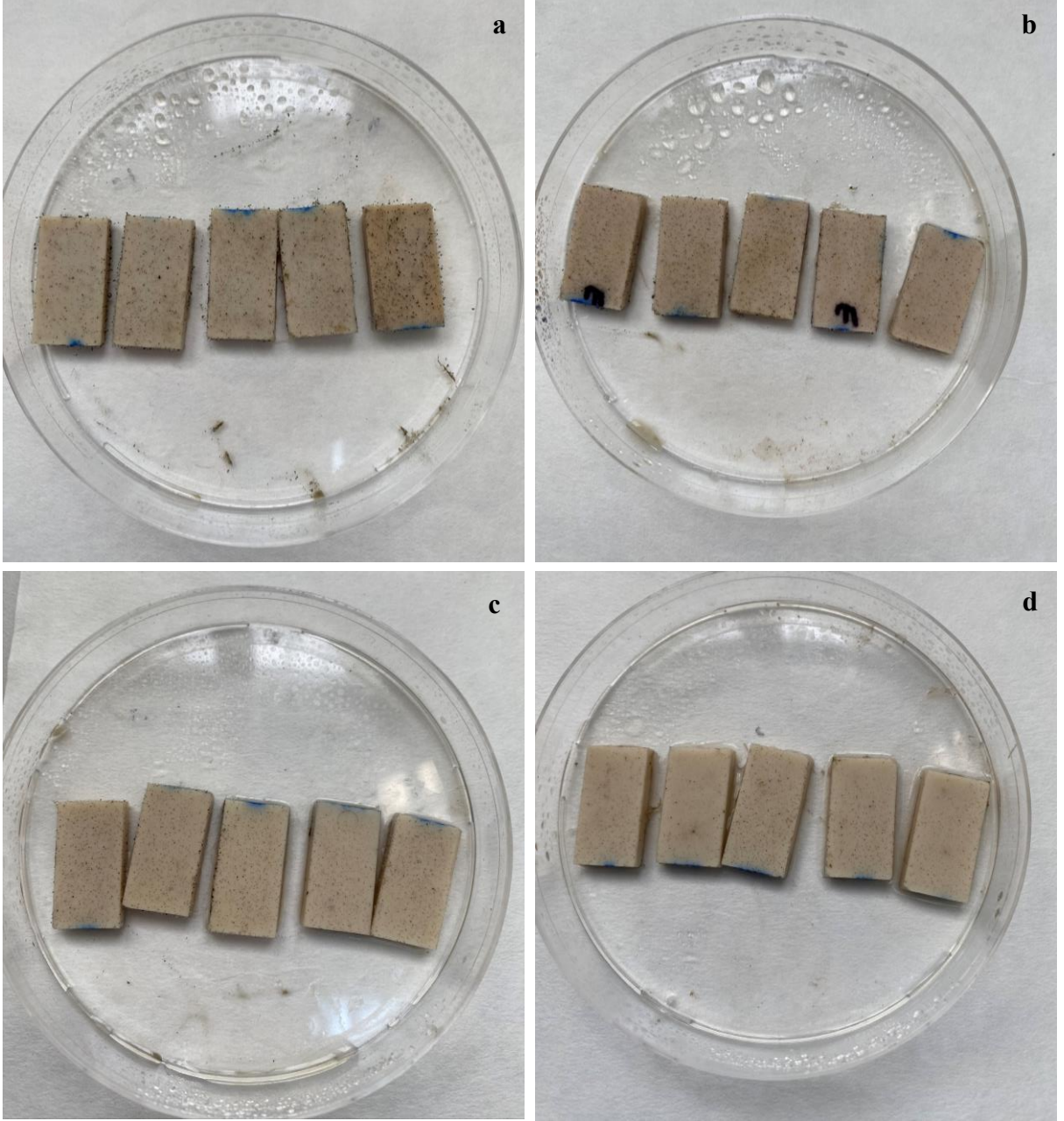
4.2.6.2 Mantar Testi

Şekil 4.61' de mantar deneyi boyunca herhangi bir mantar sporu ile muamele edilmemiş örnekler (PHB ve PHB-g-MA+CNC ilaveli kompozitler ve metal pullar) ve Sarıçam kontrol örnekleri yer almaktadır. Şekil 4.32 ve 4.33' de ise 4 hafta süresince mantarlara maruz kalmış örnekler yer almaktadır. BS EN ISO 846:2019' da yer alan ve Tablo 3.10' da verilen değerlendirme tablosuna göre örneklerin mantar deneyi sonrası durumları değerlendirilmiştir. Değerlendirme tabloları Ek 1 (Sarıçam), Ek 2 (PHB), Ek 7 (PHB+1,5 PHB-g-MA+0,125 CNC kompoziti), Ek 8 (PHB+1,5 PHB-g-MA+0,25 CNC kompoziti), Ek 9 (PHB+1,5 PHB-g-MA+0,5 CNC kompoziti), Ek 10 (PHB+3 PHB-g-MA+0,125 CNC kompoziti), Ek 11 (PHB+3 PHB-g-MA+0,25 CNC kompoziti), Ek 12 (PHB+3 PHB-g-MA+0,5 CNC kompoziti) yer almaktadır. Tüm örneklerde (Sarıçam kontrol ve kompozitler) çıplak gözle görülebilen bir büyüme söz konusudur. Bu büyüme Sarıçam kontrol örneğinde tüm yüzeyi kaplamaktadır. Saf PHB ve PHB-g-MA+CNC ilaveli kompozitler

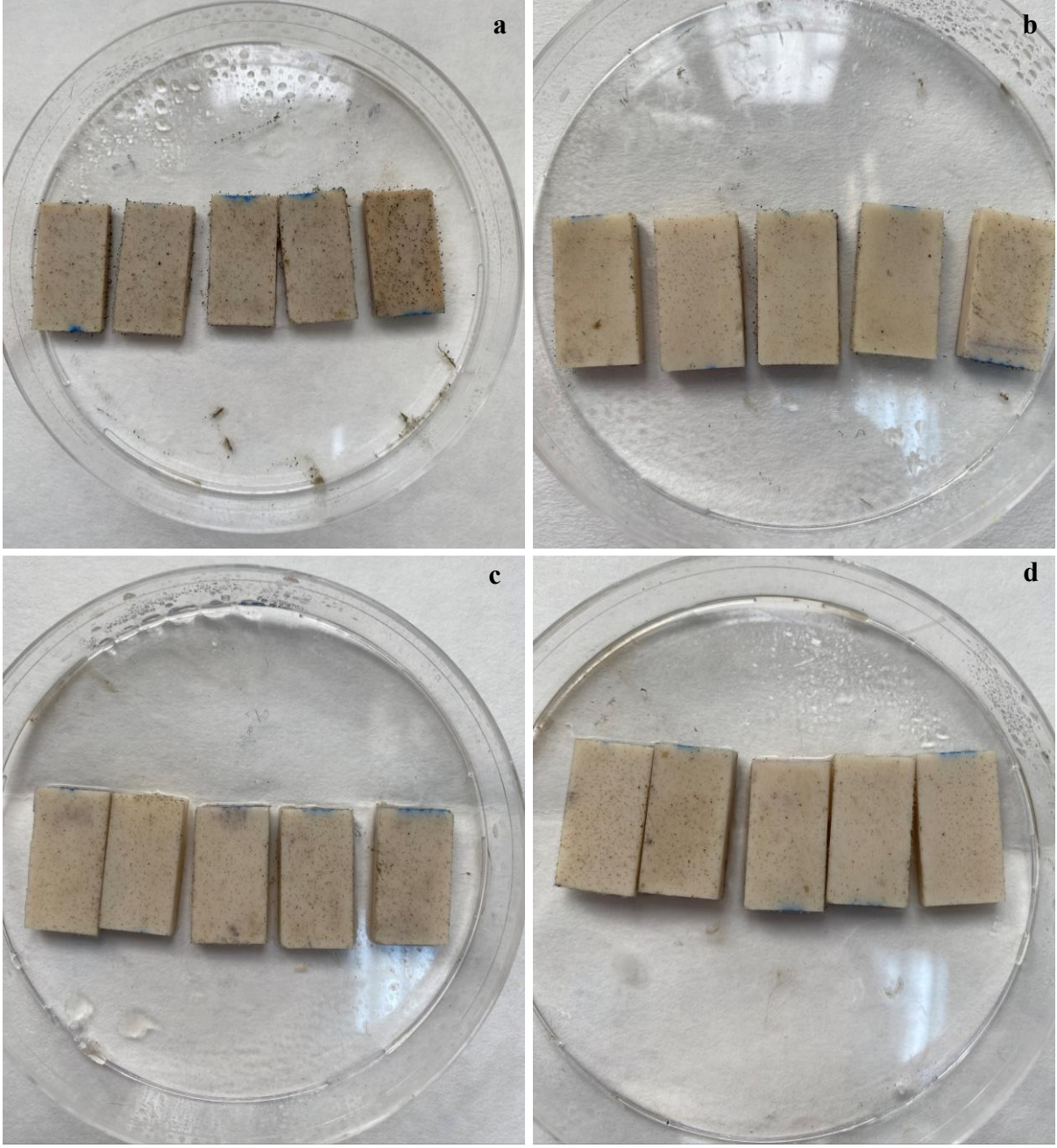
kıyaslandığında saf PHB' de kompozitlere nazaran daha fazla bir mantar büyümesi meydana geldiği görülmüştür. Büyümenin genel olarak CNC oranı arttıkça azaldığı görülmektedir. En az büyüme PHB+%1,5 PHB-g-MA+0,5 CNC ve PHB+%3 PHB-g-MA+0,5 CNC kompozitlerinde görülmektedir. Bu kompozitlerden sonra en az büyümenin görüldüğü kompozit ise PHB+%3 PHB-g-MA+0,125 CNC kompozitidir. Deney sonunda örneklerde ağırlık kaybı ve rutubet değişimine bakılmıştır. Kontrol (sarıçam) örnekleri dışındaki kompozitlerde deney sonunda herhangi bir ağırlık kaybı ve rutubet değişimi meydana gelmemiştir.



Şekil 4.61: Kontrol örnekleri; a: mantar sporu ile muamele edilmemiş saf PHB ve kompozitler, b: metal pullar, c: mantar sporlarına maruz kalmış Sarıçam örnekleri (Fotoğraf: Gülyaz AL, 2023)



Şekil 4.62: Mantar deneyi sonrası a: PHB, b: PHB+1,5 PHB-g-MA+0,125 CNC kompoziti, c: PHB+1,5 PHB-g-MA+0,25 CNC kompoziti, d: PHB+1,5 PHB-g-MA+0,5 CNC kompoziti (Fotoğraf: Gülyaz AL, 2023)



Şekil 4.63: Mantar deneyi sonrası a: PHB, b: PHB+3 PHB-g-MA+0,125 CNC kompoziti, c: PHB+3 PHB-g-MA+0,25 CNC kompoziti, d: PHB+3 PHB-g-MA+0,5 CNC kompoziti (Fotoğraf: Gülyaz AL, 2023)

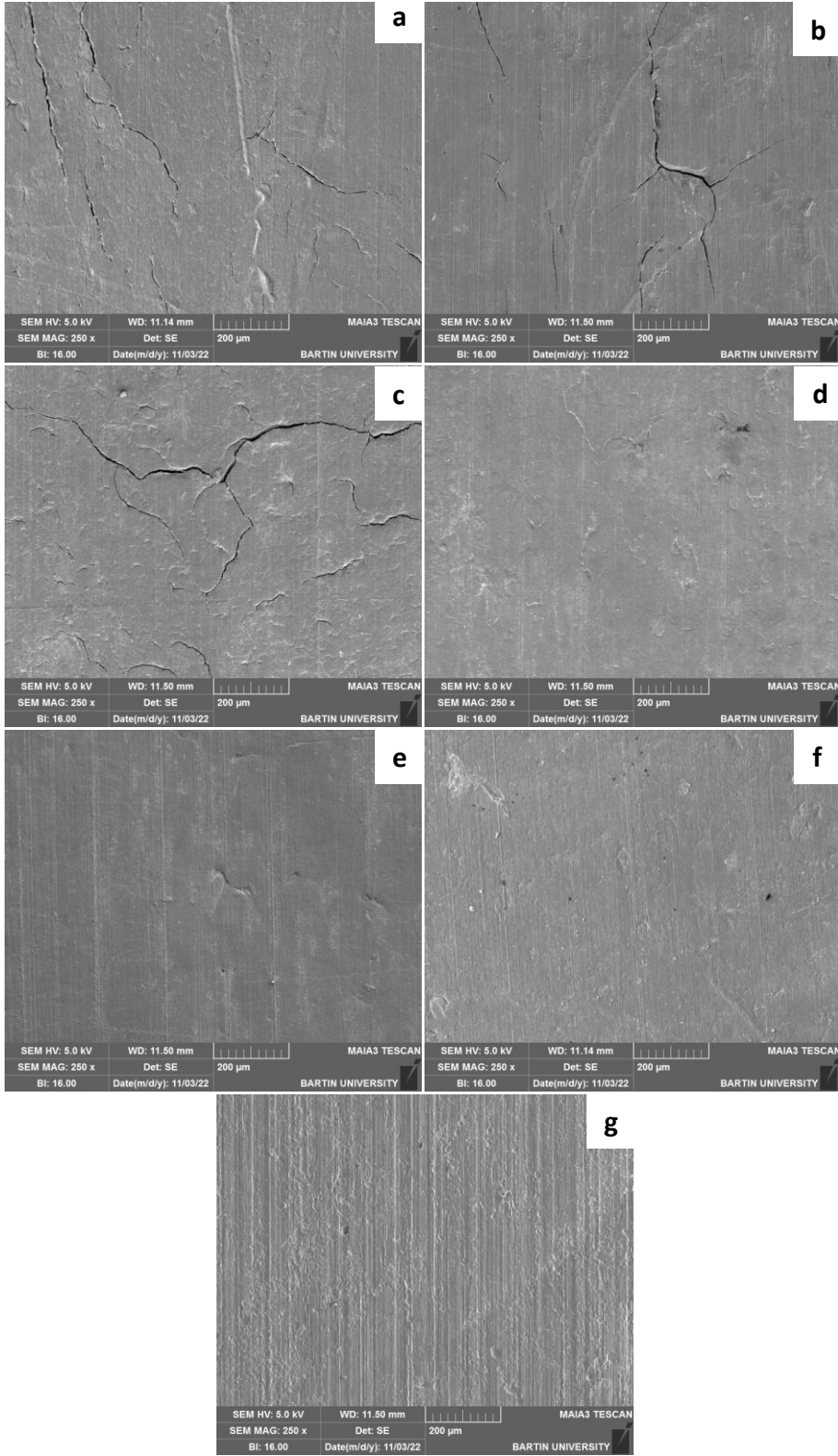
4.2.6.3 Yaşlandırma Testi

Dış ortam performansını araştırmak için PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerinin UV ve su altında hızlandırılmış yaşlandırma testi yapılmıştır. Çalışma sonrasında örneklerde mikro çatlaklar ve yüzey bozulmaları SEM analizi sonucunda belirlenmiştir. Bunun yanı sıra renk değişimi ve yüzey pürüzlülüğü testi ile yüzeylerdeki bozulma dereceleri analiz

edilmiştir.

4.2.6.4 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Hızlandırılmış yaşlandırma sonucunda yüzeysel olarak meydana gelen zararlar ve deformasyonlar belirlenmiştir ve Şekil 4.64' te örneklerin SEM görüntüleri verilmiştir. Uzun süreli hızlandırılmış hava koşullarından sonra bile PHB+%3 PHB-g-MA kompozitlerinde çatlak oluşumu görülmemiştir. PHB' ye PHB-g-MA ve CNC ilavesinin dış ortam şartlarına karşı dayanımını arttırdığı görülmüştür. PHB-g-MA ve CNC oranı arttıkça yüzeyde çatlakların ve deformasyonların azaldığı görülmüştür. Buna göre MA ve CNC oranının artmasıyla dış ortamda meydana gelen bozunmanın azaldığı söylenebilir



Şekil 4.64: SEM görüntüleri; a: PHB, b: PHB+1,5 PHB-g-MA+0,125 CNC kompoziti, c: PHB+1,5 PHB-g-MA+0,25 CNC kompoziti, d: PHB+1,5 PHB-g-MA+0,5 CNC kompoziti, e: PHB+3 PHB-g-MA+0,125 CNC kompoziti, f: PHB+3 PHB-g-MA+0,25 CNC kompoziti, g: PHB+3 PHB-g-MA+0,5 CNC kompoziti

4.2.6.5 Renk Ölçümü

500 saat hızlandırılmış yaşlanma testine maruz kalan örneklerin ışık stabilitesi (ΔL), kırmızı-yeşil kromotografik koordinat (Δa), sarı-mavi kromotografik koordinat (Δb), toplam renk değişimi (ΔE) değerleri Tablo 4.12’de verilmiştir. ΔL değeri; dış ortam koşullarında, özellikle UV ve yağmur suyundan en fazla etkilenen parametredir (Can, 2018). PHB’ ye eklenen PHB-g-MA ve CNC oranı arttıkça ΔL değeri azalmıştır. ΔL değerinde meydana gelen azalma kompozit yüzeylerinin koyulaştığını göstermektedir. Kompozitlerin Δa değerleri saf PHB ile yakın çıkmış ve en yüksek Δa değeri PHB+3 PHB-g-MA+0,25 CNC kompozitinde görülmüştür. Δa değerinin azalması örneklerin yüzeylerinde yeşil rengin arttığının, artması ise kırmızı rengin arttığının bir göstergesidir. Δb değerlerine bakıldığında ise saf PHB’ ye göre kompozitlerde bu değer yüksek olduğu görülmektedir. Δb değerinin artması kompozit yüzeylerinde sarı rengin arttığının göstergesidir. ΔE değerine bakılarak malzemenin renk kararlılığı tespit edilebilir. Eğer bu değer düşükse malzemede çok az bir renk değişimi meydana geldiği ve kompozitte renk kararlılığı olduğu söylenir. PHB-g-MA ve CNC ilavesi ile hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası ΔE değerlerinde azalma meydana gelmiştir. PHB-g-MA ve CNC oranı arttıkça kompozitlerin renk kararlılığı da artmaktadır. Minimum ΔE PHB+3 PHB-g-MA+0,125 ve PHB+3 PHB-g-MA+0,5 CNC kompozitinde maksimum ΔE saf PHB kompozitinde görülmüştür.

Tablo 4.12: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB+P-g-MA+CNC kompozitlerine ait renk değişimleri

Formülasyon	ΔL	Δa	Δb	ΔE
Saf PHB	7,2±1	-1,3±0,4	-2,2±0,2	7,6±0,9
PHB+1,5 PHB-g-MA+0,125CNC	6,6±1,2	-1,4±0,4	-0,3±1,5	6,8±1,3
PHB+1,5 PHB-g-MA+0,25 CNC	5,9±1	-1,7±0,2	4±0,4	7,3±0,9
PHB+1,5 PHB-g-MA+0,5 CNC	5±1	-1,7±0,3	-0,2±1,3	5,3±0,2
PHB+3 PHB-g-MA+0,125 CNC	4±1,8	-1,2±0,2	1,8±1	4,6±1,2
PHB+3 PHB-g-MA+0,25 CNC	1,7±0,4	-0,4±0,2	4,9±0,9	5,2±0,9
PHB+3 PHB-g-MA+0,5 CNC	3,6±0,9	-1,7±0,2	2,4±1,5	4,6±0,2

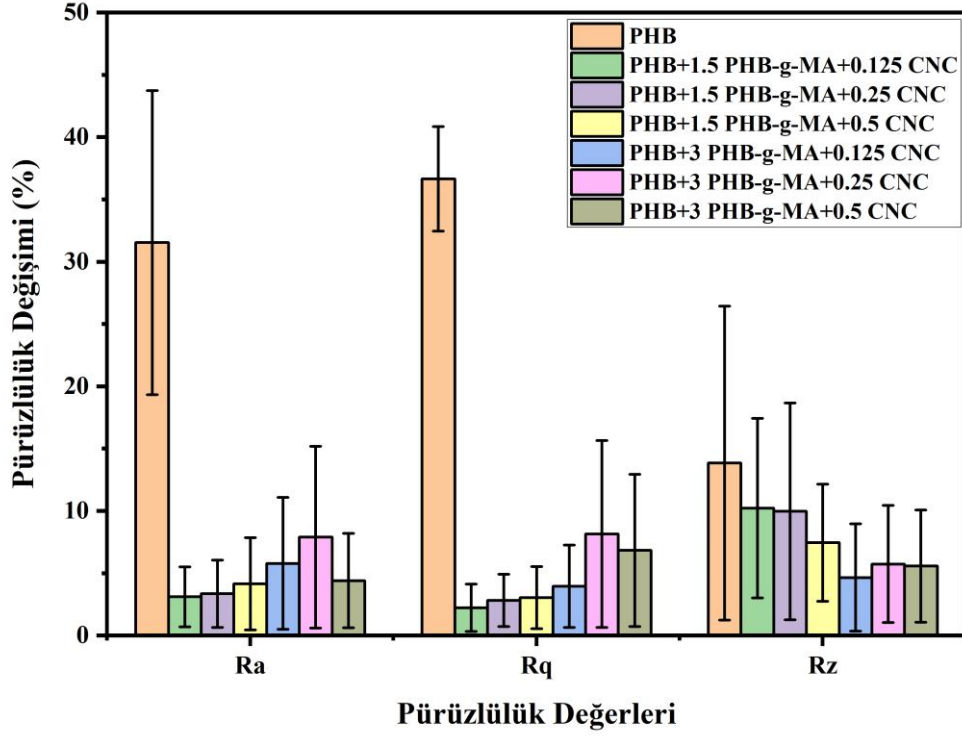
4.2.6.6 Yüzey Pürüzlülüğü

Tablo 4.13’te 500 saat hızlandırılmış yaşlanma testine maruz kalan PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerinin yüzey pürüzlülük değerleri yer almaktadır. Yüzey pürüzlülüğü testinde R_a ve R_q değerlerinin düşük olması, yüzeyin daha düz ve daha az pürüzlü olduğunu

göstermektedir. R_z değeri yüksekse, yüzeyde büyük dalgalanmaların olduğu sonucuna ulaşılmaktadır. R_z değeri, yüzey profilindeki en yüksek ve en düşük noktalar arasındaki maksimum yükseklik farkını ifade eden değerdir. Yaşlandırma testinde su etkisiyle yüzeyde meydana gelen çatlama ve yarılmaların pürüzlülüğü artırıcı etkisi olduğu düşünülmektedir (Arpacı, 2020). Tüm yüzey pürüzlülük değerlerine bakıldığında saf PHB' ye PHB-g-MA ve CNC ilavesiyle yüzey pürüzlülük değerlerinin azaldığı ve böylece daha pürüzsüz yapıda kompozitler elde edildiği görülmektedir. Şekil 4.65' te hızlandırılmış yaşlanma testine maruz kalan PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerinin pürüzlülük değişimlerine ait grafik yer almaktadır. Buna göre en düşük R_a ve R_q değişimlerinin PHB+1,5 PHB-g-MA+0,125CNC kompozitinde, en düşük R_z değişiminin PHB+3 PHB-g-MA+0,125CNC kompozitinde olduğu görülmüştür.

Tablo 4.13: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerine ait pürüzlülük değerleri

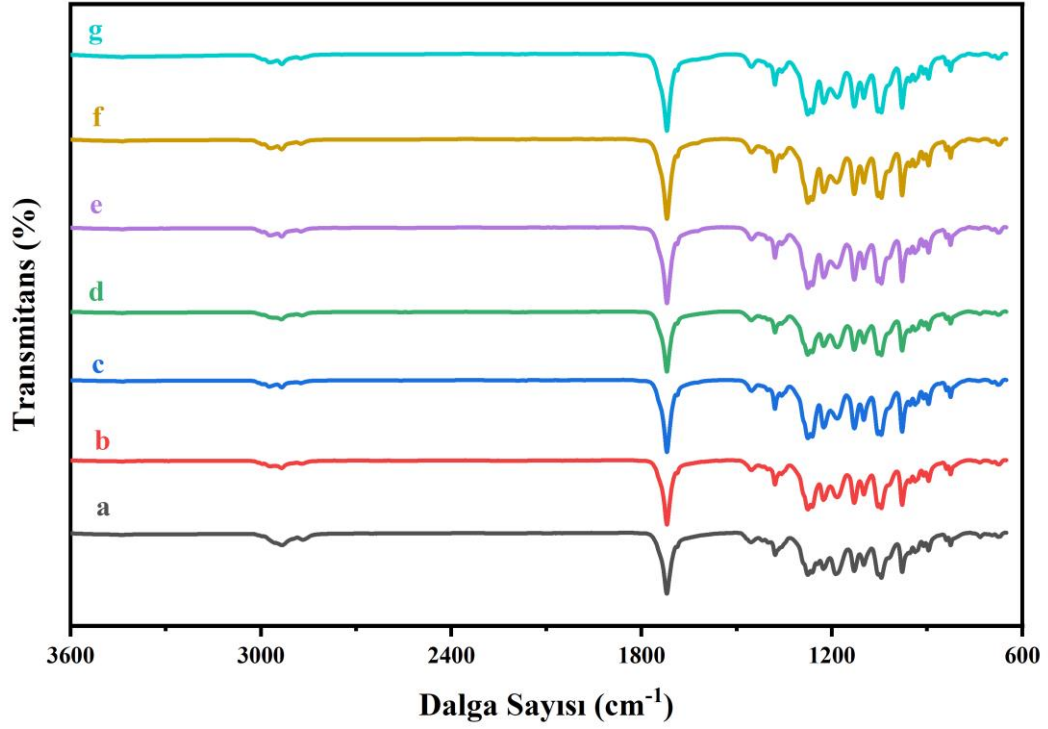
Formülasyon	Yaşlanma Öncesi			Yaşlanma Sonrası		
	R_a	R_q	R_z	R_a	R_q	R_z
Saf PHB	0,9±0,1	1,1±0,1	11,6±1,3	1,4±0,2	1,8±0,1	13,5±0,5
PHB+1,5 PHB-g-MA+0,125CNC	0,9±0,1	1,1±0,1	12,1±2,8	0,9±0,2	1,1±0,4	13,5±1,9
PHB+1,5 PHB-g-MA+0,25 CNC	0,6±0,1	0,8±0,1	10±1,6	0,6±0,1	0,8±0,1	11,1±0,6
PHB+1,5 PHB-g-MA+0,5 CNC	0,9±0,1	1,1±0,1	8,9±0,5	0,9±0,1	1,2±0,2	9,6±1
PHB+3 PHB-g-MA+0,125 CNC	0,6±0,1	0,7±0,1	6,1±0,3	0,7±0,1	0,7±0,1	6,4±0,3
PHB+3 PHB-g-MA+0,25 CNC	0,8±0,1	1,1±0,2	8,2±0,2	0,9±0,1	1,2±0,2	8,7±0,4
PHB+3 PHB-g-MA+0,5 CNC	0,4±0,1	0,7±0,1	7,5±0,3	0,5±0,1	0,7±0,1	7,9±0,4



Şekil 4.65: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerine ait pürüzlülük değerlerinde meydana gelen değişim

4.2.6.7 Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

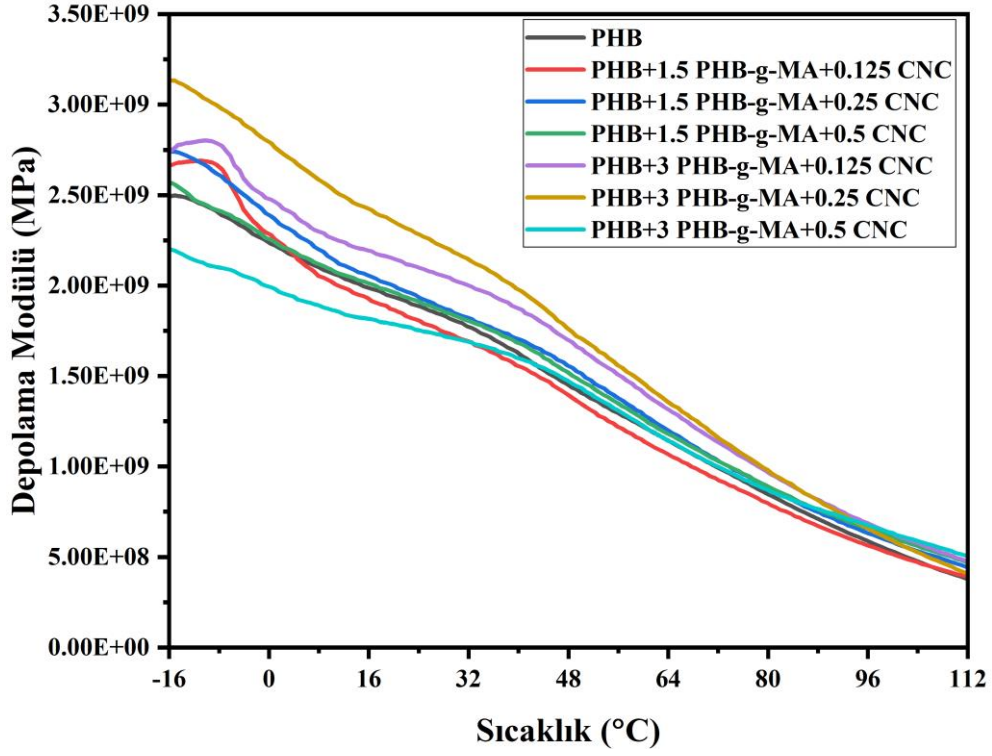
Şekil 4.66' da yaşlandırma deneyi sonrası PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerine ait FTIR grafiği yer almaktadır. Yaşlanma deneyi sonrası PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerinde FTIR analizi ile değişen ya da yeni oluşan pik tepeleri olup olmadığı araştırılmıştır. Yapılan analiz sonrası kompozitlerde pik tepe yoğunluklarının arttığı ve yeni oluşan veya değişen pik tepelerinin olmadığı görülmüştür.



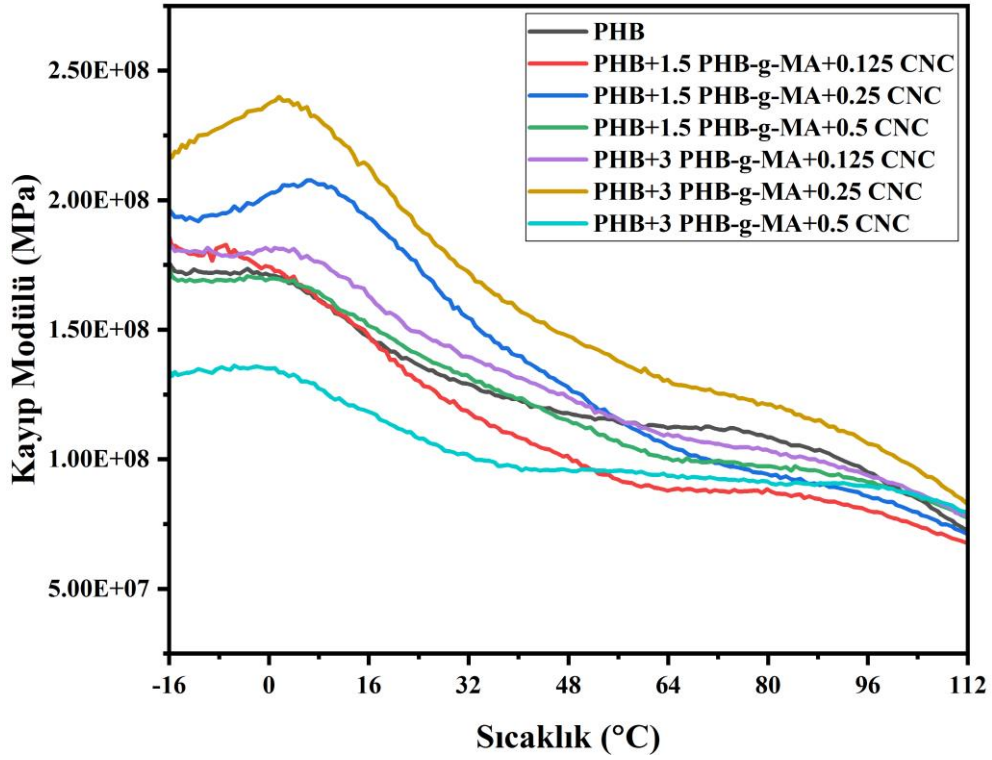
Şekil 4.66: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası FTIR grafiği; a: PHB, b: PHB+1,5 PHB-g-MA+0,125 CNC kompoziti, c: PHB+1,5 PHB-g-MA+0,25 CNC kompoziti, d: PHB+1,5 PHB-g-MA+0,5 CNC kompoziti, e: PHB+3 PHB-g-MA+0,125 CNC kompoziti, f: PHB+3 PHB-g-MA+0,25 CNC kompoziti, g: PHB+3 PHB-g-MA+0,5 CNC kompoziti

4.2.6.8 Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

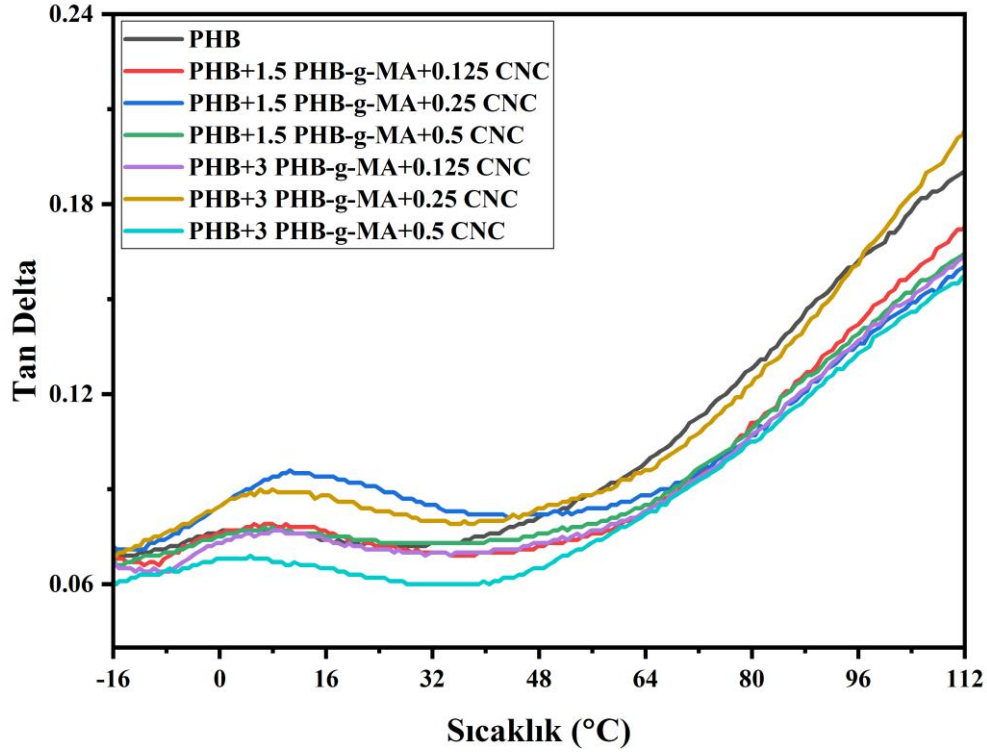
Şekil 4.67–Şekil 4.69’ da yaşlandırma deneyi sonrası saf PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerin viskoelastik özelliklerine (depolama modülü, kayıp modülü ve tan delta) ait grafikler verilmiştir. PHB-g-MA takviyeli kompozitlere benzer bir şekilde P-g-MA+CNC ilaveli kompozitlerde de yaşlandırma deneyi sonrasında depolama modülü (G'), kayıp modülü (G'') ve tan delta değerlerinde düşüş meydana geldiği görülmüştür. Bu veriler ışığında malzeme dış ortam etkisine maruz kaldıkça, malzemenin elastik davranışının azaldığı ve viskoz davranışının arttığı sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu durumda malzemenin kullanım yerinde dış ortam şartları içerisinde zamanla performansının düşeceği ve daha az dayanıklı bir hale geleceği görülmektedir. Fakat CNC ilavesi ile meydana gelen kayıpların daha az olduğu bu nedenle uzun süreli dış ortam şartlarına maruz kalan bu kompozit malzemelerin PHB-g-MA takviyeli kompozitlere nazaran daha dayanıklı olduğu söylenebilir.



Şekil 4.67: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerinin depolama modülü grafiği



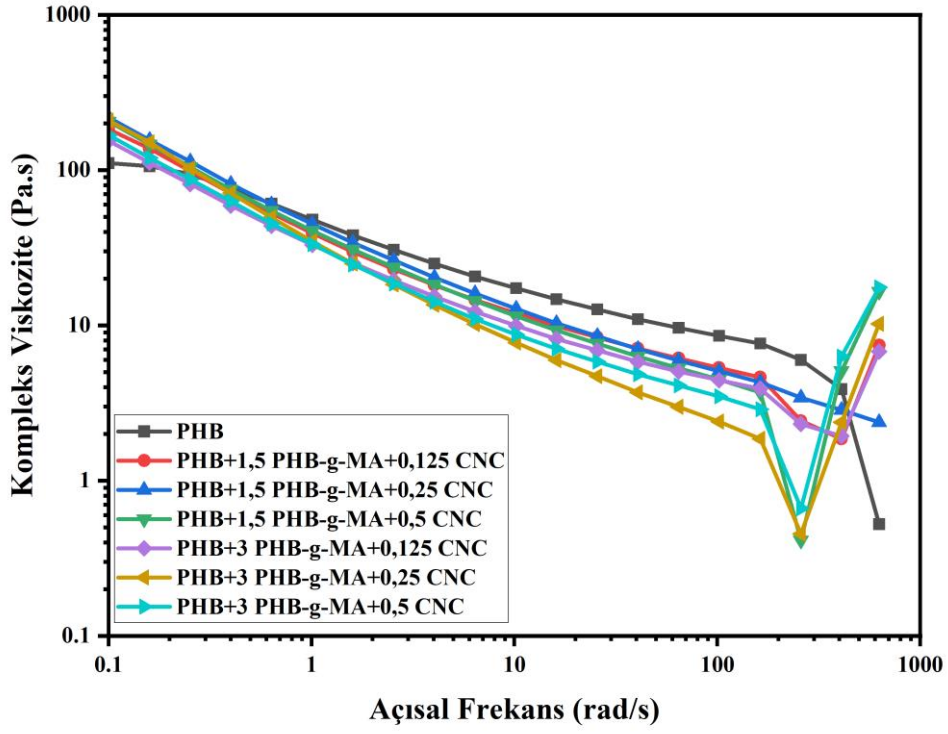
Şekil 4.68: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerinin kayıp modülü grafiği



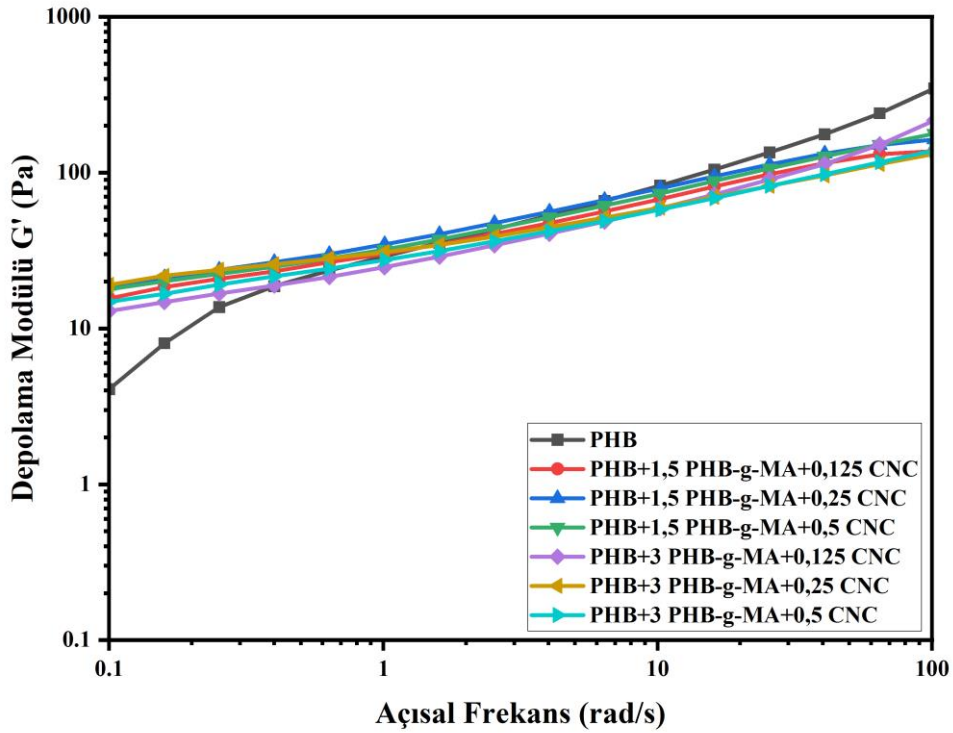
Şekil 4.69: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerinin tan delta grafiği

4.2.6.9 Reolojik Özellikler

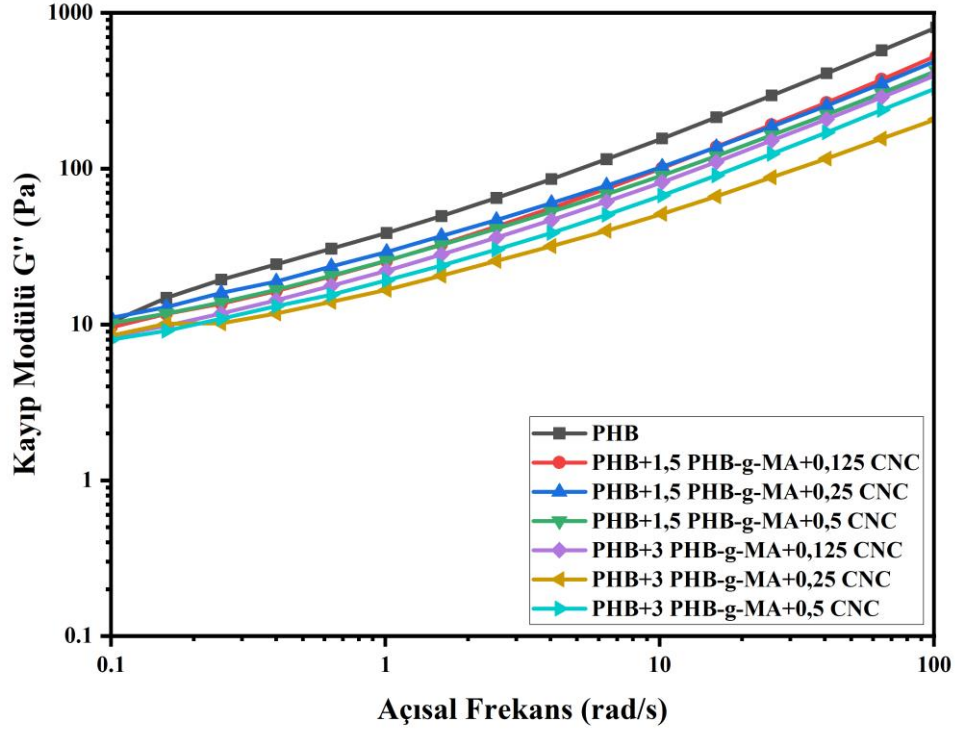
Şekil 4.70–Şekil 4.73’ te yaşlandırma deneyi sonrası saf PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerinin kompleks viskozitesi (η^*), depolama modülü (G'), kayıp modülü (G'') ve tan delta grafikleri verilmiştir. Kompleks viskozite, malzemenin viskoz özelliklerini, depolama modülü, malzemenin elastik davranışını, kayıp modülü ise malzemenin viskoz davranışını temsil etmektedir. η^* , G' ve G'' değerleri yaşlandırma sonrasında PHB+PHB-g-1,5MA+0,125 CNC, PHB+PHB-g-1,5MA+0,25 CNC, PHB+PHB-g-1,5MA+0,5 CNC ve PHB+PHB-g-3MA+0,125 CNC kompozitlerinde artış gösterirken, PHB+PHB-g-3MA+0,25 CNC ve PHB+PHB-g-3MA+0,5 CNC kompozitlerinde ise azalma göstermiştir. Bu nedenle PHB+PHB-g-1,5MA+0,125 CNC, PHB+PHB-g-1,5MA+0,25 CNC, PHB+PHB-g-1,5MA+0,5 CNC ve PHB+PHB-g-3MA+0,125 CNC kompozitlerinde yaşlandırma deneyi sonrasında viskoz davranışın arttığı, elastik davranışının azaldığı ve bu kompozitlerde daha gevşek bir yapı meydana geldiği söylenebilir. PHB+PHB-g-3MA+0,25 CNC ve PHB+PHB-g-3MA+0,5 CNC kompozitlerinde ise yaşlandırma deneyi sonrasında viskoz davranışın azaldığı, elastik davranışın arttığı ve bu kompozitlerin daha katı bir yapı kazandığı söylenebilir.



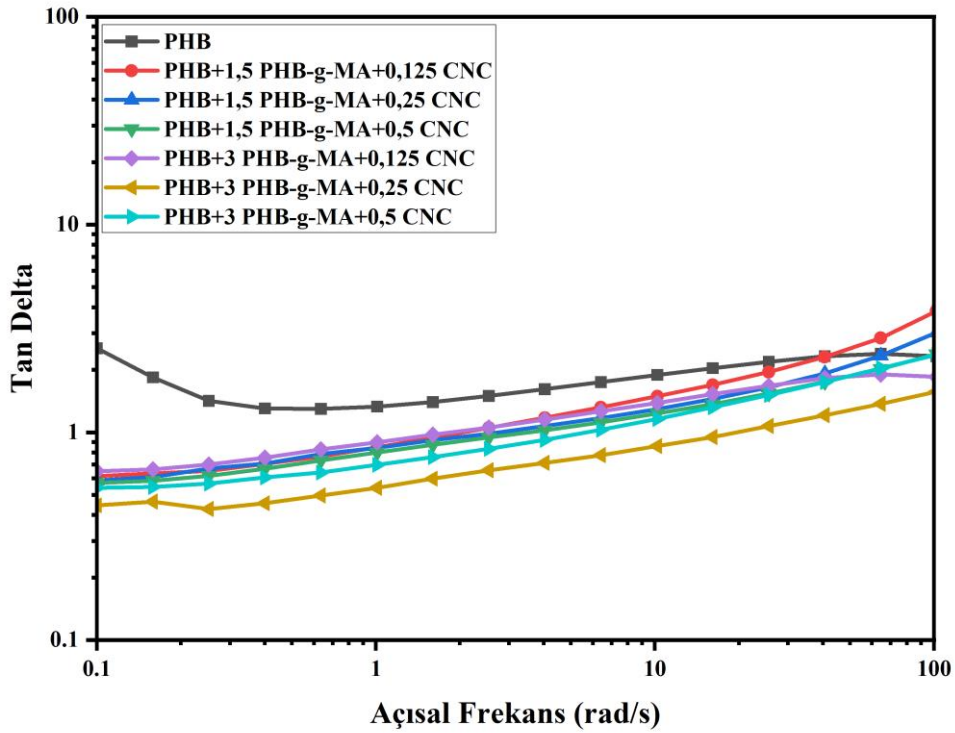
Şekil 4.70: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerine ait kompleks viskozite grafiği



Şekil 4.71: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerine ait depolama modülü grafiği



Şekil 4.72: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerine ait kayıp modülü grafiği



Şekil 4.73: Hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası PHB ve PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitlerine ait tan delta grafiği

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tezin ilk aşaması PHB' ye MA aşılması ve aşılınmış MA polimerlerinin %5 ve %10 oranında PHB' ye ilave edilerek kompozit levhaların hazırlanmasıdır. PHB-g-MA aşılama polimeri üretiminde kullanılan metotlar içerisinde ekstrüder yöntemi ile elde edilen aşılama polimerlerinin aşılama oranlarının daha yüksek çıktığı görülmüştür. MA takviyesinin kompozitlerin mekanik, termal, morfolojik, yapısal ve reolojik özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. PHB-g-MA' nın saf PHB matrisine reaktif madde olarak eklenmesi, morfolojik yapıyı iyileştirmiş ve böylece karışımların mekanik dayanıklılıkları artmıştır. Saf PHB' ye göre mekanik özelliklerde büyük bir iyileşme meydana gelmiştir bu değişim oranları tablo 5.1' de özetlenmiştir. PHB' ye PHB-g-MA eklenmesi ile karışımların termal stabilitelerinde önemli bir değişiklik görülmemiş olup kütle kayıplarının benzer olduğu görülmüştür. DSC analizi sonucunda kompozitlerin Tm ve Tc değerlerinde neredeyse hiçbir değişiklik olmağı görülmüştür. PHB-g-MA içeren karışımların kristallliği genel olarak saf PHB' den daha düşük olup ve MA oranı arttıkça kristalinite değerinin bir miktar artış gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. Kompozitlerin viskoelastik özelliklerine bakıldığında ise PHB-g-MA takviyesi ile depolama ve kayıp modülünün yükseldiği, bunun yanı sıra maksimum tan delta değerlerinin birbirine yakın sonuçlar verdiği görülmüştür. Reoloji testine bakıldığında PHB-g-MA ilavesi ile kompozitlerin reolojik özelliklerinde iyileşme meydana geldiği görülmüştür. PHB' ye PHB-g-MA ilavesinin biyobozunmayı artırıcı etkisi olduğu görülmüş ve PHB-g-MA ilavesinin PHB' nin biyodegradasyon özelliğini iyileştirdiği sonucuna ulaşılmıştır. Yapılan mantar testinde saf PHB ve PHB-g-MA ilaveli karışımlarla kıyaslandığında saf PHB' de PHB-g-MA ilaveli karışımlara göre daha az büyüme meydana geldiği görülmüştür. Hızlı yaşlandırma testi sonrası karışımların morfolojik özelliklerine bakılmıştır. PHB-g-MA MW karışımlarında PHB-g-MA Ext karışımlarına göre yaşlandırma sonrasında yüzeyde meydana gelen deformasyonun daha az olduğu görülmüştür. PHB-g-MA ilaveli karışımların yüzeylerinin daha düz ve pürüzsüz olduğu görülmektedir. Yüksek oranda MA içeren PHB-g-MA ilaveli karışımların renk kararlılığının arttığı görülmüştür. PHB-g-MA ilavesi ile biyobuzunma artarken küf mantarlarına karşı daha dayanıksız bir malzeme elde edildiği sonucuna ulaşılmıştır.

Tablo 5.1: PHB-g-MA ilaveli karışımların mekaniksel özelliklerine ait sonuçlar

PHB+PHB-g-MA karışımlarında;	Değişim Miktarı (%)
Çekme direnci	71
Çekmede elastikiyet modülü	25
Eğilme direnci	53
Eğilme elastikiyet modülü	18
Çentikli şok direnci	15

Tablo 5.2’ de PHB-g-MA+CNC kompozitlerinin saf PHB’ ye göre mekaniksel özelliklerinde meydana gelen değişimler verilmiştir. Buna göre PHB-g-MA+CNC ilavesi PHB’ nin mekaniksel özelliklerinin olumlu yönde etkilediği görülmüştür. PHB içerisine PHB-g-MA eklenmesi ile genellikle CNC lifleri polimer içerisinde homojen olarak dağılmıştır. TGA sonuçlarına bakıldığında Saf PHB ve PHB-g-MA+CNC biyokompozitlerinde benzer bir erime noktası (Tm) ve bozunma sıcaklığı (Td) olduğu görülmüştür. DSC sonuçlarına göre örneklerin Tm ve Tc değerlerinde neredeyse hiçbir değişiklik olmağı görülmüştür. PHB’ ye ve PHB-g-MA+CNC ilavesi ile depolama ve kayıp modüllerinin arttığı görülmüştür. XRD sonuçlarına bakıldığında MA ilavesi ile kompozitlerin kristalinitelerinin azaldığı görülmüştür. Saf PHB ve tüm kompozitlerin depolama ve kayıp modülleri frekans değeri arttıkça artış göstermiştir. PHB’ ye PHB-g-MA ve CNC ilavesi ile biyobozunmanın arttığı görülmüştür. Buna göre PHB-g-MA ve CNC takviyesinin PHB’ nin biyodegrasyon özelliğini iyileştirdiği söylenebilir. Saf PHB ve PHB-g-MA+CNC katkılı kompozitler kıyaslandığında saf PHB’ de kompozitlere nazaran daha fazla bir mantar büyümesi meydana geldiği görülmüştür. Büyümenin genel olarak CNC oranı arttıkça azaldığı görülmektedir. PHB’ ye PHB-g-MA ve CNC ilavesinin dış ortam şartlarına karşı dayanımını arttığı görülmüştür. PHB-g-MA ve CNC oranı arttıkça yüzeyde çatlakların ve deformasyonların azaldığı görülmüştür. Buna göre MA ve CNC oranının artmasıyla dış ortamda meydana gelen bozunmanın azaldığı söylenebilir. PHB-g-MA ve CNC oranı arttıkça kompozitlerin renk kararlılığı da artmaktadır. Yüzey pürüzlülük değerlerine bakıldığında saf PHB’ ye PHB-g-MA ve CNC ilavesiyle yüzey pürüzlülük değerlerinin azaldığı ve böylece daha pürüzsüz yapıda kompozitler elde edildiği görülmektedir. DMA sonucuna göre CNC ilavesi ile uzun süreli dış ortam şartlarına maruz kalan bu kompozit malzemelerin PHB-g-MA takviyeli kompozitlere nazaran daha dayanıklı olduğu söylenebilir. PHB-g-MA+CNC ilavesi ile biyobozunma artarken kompozitlerin mantar dayanımlarının daha da arttığı görülmüştür.

Tablo 5.2: PHB-g-MA+CNC kompozitlerinin mekaniksel özelliklerine ait sonuçlar

PHB+PHB-g-MA+CNC kompozitleri;	Değişim Miktarı (%)
Çekme direnci	98
Çekmede elastikiyet modülü	40
Eğilme direnci	101
Eğilme elastikiyet modülü	35
Çentikli şok direnci	20

Sonuç olarak;

- Aşı polimeri ilavesi ile karışımların mekanik özelliklerinin iyileştiği sonucuna varılmıştır.
- Aşı polimerlerinin PHB–CNC arasındaki etkileşimi olumlu yönde etkilediği sonucuna ulaşılmıştır. Bu nedenle ileride yapılacak çalışımlar için uyumlaştırıcı madde olarak kullanılabilceği görülmüştür.
- Aşı polimeri ve CNC takviyesinin kompozitlerin termal özellikleri üzerine önemli bir etkisi olmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Bu nedenle termal özelliklerin iyileştirmesi için farklı katkı maddeleri (yangın geciktirici özellikte) kullanılması önerilmektedir.
- Aşı polimeri ve CNC ilavesi ile kompozitlerin biyobozunma özelliklerinin iyileştiği görülmüştür. Artan çevresel endişeler göz önüne alındığında gelecek vaat eden kompozitlerden arasında yer alabileceği düşünülmektedir.
- Aşı polimeri ve CNC ilavesi ile kompozitlerin dış ortam şartlarına dayanıklı hale geldikleri görülmüştür. Özellikle bu kompozitlerin dış ortamda daha uzun süreler kullanılabilceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Aaliya, B., Sunooj, K. V. ve Lackner, M. (2021). Biopolymer composites: a review. *International Journal of Biobased Plastics*, 3(1): 40-84.
- Adnan, M., Siddiqui, A. J., Ashraf, S. A., Snoussi, M., Badraoui, R., Alreshidi, M., Elsbali, A. M., Al-Soud, W. A., Alharethi, S. H., Sachidanandan, M. ve Patel, M. (2022). Polyhydroxybutyrate (PHB)-Based Biodegradable Polymer from *Agromyces indicus*: Enhanced Production, Characterization, and Optimization. *Polymers*, 14(19).
- Aktürk, L. (2017). Polihidroksibutirat Biyopolimerinin Termal, Morfolojik ve Yapısal Özellikleri Üzerine Selülozik Liflerin Etkileri. *Yüksek Lisans Tezi, Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Bartın, 45 s.*
- Al, G. (2015). Nanopartikül İlaveli PLA ve PHB Biyokompozitlerinin Bazı Özelliklerinin Belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Bartın, 156 s.*
- Al, G., Aydemir, D., Kaygın, B., Ayırmis, N. ve Gündüz, G. (2018). Preparation and characterization of biopolymer nanocomposites from cellulose nanofibrils and nanoclays. *Journal of Composite Materials*, 52(5): 689-700.
- Ansari Movahed, D., Jonoobi, M., Ashori, A. ve Mekkonen, T. H. (2023). Life cycle assessment and mechanical properties of nanocomposites based on cellulose nanocrystals. *Polymer Engineering & Science*, 63(6): 1752-1760.
- Antunes, A., Popelka, A., Aljarod, O., Hassan, M. K., Kasak, P. ve Luyt, A. S. (2020). Accelerated Weathering Effects on Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) and PHBV/TiO₂ Nanocomposites. *Polymers*, 12(8), 1743.
- Arpacı, Ş. S. (2020). Çeşitli Odun Türlerinin Dış Ortam Koşullarında Ultraviyole Işınlara Karşı Dayanımlarının Belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, BTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Bursa, 121 s.*
- Aydemir, D. ve Gardner, D. J. (2020). The effects of cellulosic fillers on the mechanical, morphological, thermal, viscoelastic, and rheological properties of polyhydroxybutyrate biopolymers. *Polymer Composites*, 41(9): 3842-3856.
- Bai, W., Holbery, J. ve Li, K. (2009). A technique for production of nanocrystalline cellulose with a narrow size distribution. *Cellulose*, 16(3): 455-465.
- Baranwal, J., Barse, B., Fais, A., Delogu, G. L. ve Kumar, A. (2022). Biopolymer: A Sustainable Material for Food and Medical Applications. *Polymers*, 14(5).

- Barud, H. S., Souza, J. L., Santos, D. B., Crespi, M. S., Ribeiro, C. A., Messaddeq, Y. ve Ribeiro, S. J. L. (2011). Bacterial cellulose/poly(3-hydroxybutyrate) composite membranes. *Carbohydrate Polymers*, 83(3): 1279-1284.
- Bayari, S. ve Severcan, F. (2005). FTIR study of biodegradable biopolymers: P(3HB), P(3HB-co-4HB) and P(3HB-co-3HV). *Journal of Molecular Structure*, 744-747: 529-534.
- Bulut, Y., & Erdoğan, Ü. H. (2011). Selüloz Esaslı Doğal Liflerin Kompozit Üretiminde Takviye Materyali Olarak Kullanımı. *Tekstil ve Mühendis*, 18(82): 26-35.
- Can, A. (2018). Su İtici Maddeler ile Kombine Edilmiş Bazı Emprenye Maddelerinin Performansının İncelenmesi. *Doktora Tezi, Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Bartın, 176 s.*
- Chen, C., Fei, B., Peng, S., Zhuang, Y., Dong, L. ve Feng, Z. (2002). Nonisothermal crystallization and melting behavior of poly(3-hydroxybutyrate) and maleated poly(3-hydroxybutyrate). *European Polymer Journal*, 38(8): 1663-1670.
- Chen, C., Peng, S., Fei, B., Zhuang, Y., Dong, L., Feng, Z., Chen, S. ve Xia, H. (2003). Synthesis and characterization of maleated poly(3-hydroxybutyrate). *Journal of Applied Polymer Science*, 88(3): 659-668.
- Chen, L. J. ve Wang, M. (2002). Production and evaluation of biodegradable composites based on PHB-PHV copolymer. *Biomaterials*, 23(13): 2631-2639.
- Chen, W., Yu, H., Liu, Y., Chen, P., Zhang, M. ve Hai, Y. (2011). Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. *Carbohydrate Polymers*, 83(4): 1804-1811.
- Chen, C., Zhou, X., Zhuang, Y. ve Dong, L. (2005). Thermal behavior and intermolecular interactions in blends of poly(3-hydroxybutyrate) and maleated poly(3-hydroxybutyrate) with chitosan. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 43(1): 35-47.
- Crétois, R., Chenal, J. M., Sheibat-Othman, N., Monnier, A., Martin, C., Astruz, O., Kurusu, R. ve Demarquette, N. R. (2016). Physical explanations about the improvement of PolyHydroxyButyrate ductility: Hidden effect of plasticizer on physical ageing. *Polymer*, 102: 176-182.
- Cristea, M., Ionita, D. ve Iftime, M. M. (2020). Dynamic Mechanical Analysis Investigations of PLA-Based Renewable Materials: How Are They Useful? *Materials*, 13(22): 5302.
- Crosby, A. J. ve Lee, J. Y. (2007). Polymer Nanocomposites: The “Nano” Effect on Mechanical Properties. *Polymer Reviews*, 47(2): 217-229.
- de Koning, G. J. M. ve Lemstra, P. J. (1993). Crystallization phenomena in bacterial poly[(R)-3-hydroxybutyrate]: 2. Embrittlement and rejuvenation. *Polymer*, 34(19): 4089-4094.

- De Mesquita, P. J. P., Araújo, R. D. J., De Carvalho, L. H., Alves, T. S. ve Barbosa, R. (2016). Thermal evaluation of PHB/PP-g-MA blends and PHB/PP-g-MA/vermiculite bionanocomposites after biodegradation test. *Polymer Engineering & Science*, 56(5): 555-560.
- De Oliveira, R. R., De Oliveira, T. A., Da Silva, L. R. C., Barbosa, R., Alves, T. S., De Carvalho, L. H. ve Rodrigues, D. T. (2021). Effect of Reprocessing Cycles on the Morphology and Mechanical Properties of a Poly(Propylene)/Poly(Hydroxybutyrate) Blend and its Nanocomposite. *Materials Research*, 24(4): e20200372.
- Dhar, P., Bhardwaj, U., Kumar, A. ve Katiyar, V. (2017). Investigations on rheological and mechanical behavior of poly(3-Hydroxybutyrate)/cellulose nanocrystal based nanobiocomposites. *Polymer Composites*, 38: E392-E401.
- Díez-Pascual, A. M. (2022). Biopolymer Composites: Synthesis, Properties, and Applications. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(4): 2257.
- dos Santos, A. J., Oliveira Dalla Valentina, L. V., Hidalgo Schulz, A. A., & Tomaz Duarte, M. A. (2017). From Obtaining to Degradation of PHB:Material Properties. Part I. *Ingeniería y Ciencia*, 13(26): 269-298.
- Dzul-Cervantes, M., Herrera-Franco, P. J., Tábi, T. ve Valadez-Gonzalez, A. (2017). Using Factorial Design Methodology to Assess PLA-g-Ma and Henequen Microfibrillated Cellulose Content on the Mechanical Properties of Poly(lactic acid) Composites. *International Journal of Polymer Science*, 1-14.
- Ertas, M., Altuntas, E. ve Donmez Cavdar, A. (2019). Effects of halloysite nanotube on the performance of natural fiber filled poly(lactic acid) composites. *Polymer Composites*, 40(11): 4238–4247.
- Fink, J. K. (2013). Reactive Polymers Fundamentals and Applications, Chapter 18. *Grafting*. Elsevier, pp. 425-452.
- Fowler, P. A., Hughes, J. M. ve Elias, R. M. (2006). Biocomposites: technology, environmental credentials and market forces. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86(12): 1781-1789.
- Giese, M., Blusch, L. K., Khan, M. K. ve MacLachlan, M. J. (2015). Functional Materials from Cellulose-Derived Liquid-Crystal Templates. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(10): 2888-2910.
- Godbole, S., Gote, S., Latkar, M. ve Chakrabarti, T. (2003). Preparation and characterization of biodegradable poly-3-hydroxybutyrate–starch blend films. *Bioresource Technology*, 86(1): 33-37.
- González, M., Rapado, M., Gonzalez, A. P. ve Pérez, M. G. (2009). Radiation-Induced Graft Copolymerization of Metacrylic Acid and Butyl Methacrylate onto Poly(3-hydroxybutyrate). *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 14(3): 179-195.

- Gunning, M. A., Geever, L. M., Killion, J. A., Lyons, J. G. ve Higginbotham, C. L. (2014). Effect of Compatibilizer Content on the Mechanical Properties of Bioplastic Composites via Hot Melt Extrusion. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 53(12): 1223-1235.
- Gümüşderelioğlu M. ve Kaynak G. (2012). Mikrodalgalar ve Uygulamaları. *Bilim ve Teknik*, 38-42.
- Habibi, Y., Lucia, L. A. ve Rojas, O. J. (2010). Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews*, 110(6): 3479-3500.
- Hamamcı, B. (2018). Yeşil kompozitlerde Biyopolimerlerin Kullanımının Önemi. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 8(1): 12-24.
- Han, G., Yoon, J., Lee, C., Lee, E., Yoon, K., Kwak, H. W. ve Jin, H.-J. (2023). Biodegradation behavior of amorphous polyhydroxyalkanoate-incorporated poly(l-lactic acid) under modulated home-composting conditions. *Polymer Testing*, 126: 108155.
- Hong, S. G., Lin, Y. C. ve Lin, C. H. (2008a). Improvement of the thermal stability of polyhydroxybutyrates by grafting with maleic anhydride by different methods: Differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, and gel permeation chromatography. *Journal of Applied Polymer Science*, 110(5): 2718-2726.
- Hong, S.-G., Lin, Y.-C. ve Lin, C.-H. (2008b). Crystallization and degradation behaviors of treated polyhydroxybutyrates. *Reactive and Functional Polymers*, 68(11): 1516-1523.
- Hong, S. G. ve Lin, C. H. (2010). Improvement of thermal properties of polyhydroxybutyrate by grafted chemicals. *E-Polymers*, 10(1).
- Işıkçelik, F. ve Ağırbaş, İ. (2022). Sağlık Kurumları Finansal Performansının Gri İlişkisel Analiz ile Değerlendirilmesi. *Alanya Akademik Bakış*, 6(3): 2565-2582.
- Jiang, G., Yu, L., Zhang, M., Wang, F. ve Zhang, S. (2020). Poly(propylene carbonate)/poly(3-hydroxybutyrate)-based bionanocomposites reinforced with cellulose nanocrystal for potential application as a packaging material. *Polymers for Advanced Technologies*, 31(4): 853-863.
- Karakuş, G. (2015). Bazı Maleik Anhidrit İçeren Kopolimerlerin Amin Yapılı İlaç etken Maddeleri İle Türevlendirilmesi, Yapısal Karakterizasyonu ve Biyolojik Aktiviteleri. *Marmara Pharmaceutical Journal*, 19(2): 121-125.
- Karasakal A. (2015). Aromatik Yapı İçeren Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Konya, 151.*
- Kaur, L. ve Gupta, G. D. (2017). A Review on Microwave Assisted Grafting of Polymers. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 8(2): 422-426.

- Kennouche, S., Le Moigne, N., Kaci, M., Quantin, J.-C., Caro-Bretelle, A.-S., Delaite, C., Lopez-Cuesta, J.-M. ve Caro, A.-S. (2016). Morphological characterization and thermal properties of compatibilized poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/poly(butylene succinate) (PBS)/halloysite ternary nanocomposites. *European Polymer Journal*, 75: 142-162.
- Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D. ve Dorris, A. (2011). Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(24): 5438-5466.
- Lao, H. K., Renard, E., Linossier, I., Langlois, V. ve Vallée-Rehel, K. (2007). Modification of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) film by chemical graft copolymerization. *Biomacromolecules*, 8(2): 416-423.
- Lu, K., Zhu, J., Bao, X., Liu, H., Yu, L. ve Chen, L. (2020). Effect of starch microstructure on microwave-assisted esterification. *International Journal of Biological Macromolecules*, 164: 2550–2557.
- Ma, P., Cai, X., Lou, X., Dong, W., Chen, M., & Lemstra, P. J. (2014). Styrene-assisted melt free-radical grafting of maleic anhydride onto poly(β -hydroxybutyrate). *Polymer Degradation and Stability*, 100: 93-100.
- Matsuura, E., Ye, Y., & He, X. (2008). Sustainability Opportunities and Challenges of Bioplastics. *Master Thesis, School of Engineering Blekinge Institute of Technology, Karlskrona*, 69 s.
- McAdam, B., Fournet, M. B., McDonald, P. ve Mojicevic, M. (2020). Production of Polyhydroxybutyrate (PHB) and Factors Impacting Its Chemical and Mechanical Characteristics. *Polymers*, 12(12): 1-20.
- Mohamed El-Hadi, A. (2014). Investigation of the effect of nano-clay type on the non-isothermal crystallization kinetics and morphology of poly(3(R)-hydroxybutyrate) PHB/clay nanocomposites. *Polymer Bulletin*, 71(6): 1449-1470.
- Momani, B. (2009). *Assessment of the Impacts of Bioplastics: Energy Usage, Fossil Fuel Usage, Pollution, Health Effects, Effects on the Food Supply, and Economic Effects Compared to Petroleum Based Plastics. An Interactive Qualifying Project Report, Faculty of the Worcester Polytechnic Institute, Worcester*, 58 s.
- Montanheiro, T. L. D. A., Passador, F. R., De Oliveira, M. P., Duran, N. ve Lemes, A. P. (2016). Preparation and Characterization of Maleic Anhydride Grafted Poly(Hydroxybutyrate-CO-Hydroxyvalerate) – PHBV-g-MA. *Materials Research*, 19(1): 229-235.
- Mostafa, H. (2010). Studies on Bioplastic for Developing and Evaluating of Drip Irrigation. *Doctoral Thesis, Justus Liebig University Giessen, Institute of Agricultural Technology and Biosystems Engineering, Gießen*, 138 s.

- Mottina, A. C., Ayres, E., Orefice, R. L. ve Câmara, J. J. D. (2016). What Changes in Poly(3-Hydroxybutyrate) (PHB) When Processed as Electrospun Nanofibers or Thermo-Compression Molded Film? *Materials Research*, 19(1): 57-66.
- Mtibe, A., Motloun, M. P., Bandyopadhyay, J. ve Ray, S. S. (2021). Synthetic Biopolymers and Their Composites: Advantages and Limitations—An Overview. *Macromolecular Rapid Communications*, 42(15): 2100130.
- Muñoz Prieto, E. de J., Rivas, B. ve Sánchez, J. (2013). Natural Polymer Grafted with Synthetic Monomer by Microwave for Water Treatment - A Review. *Ciencia en Desarrollo*, 4(1):219-240.
- Muralisrinivasan N S. (2017a). Polymer Blends and Composites: Chemistry and Technology, *Biocomposites, Chapter 9*, Eds.; Carmical P, pp. 237-247.
- Muralisrinivasan N S. (2017b). Polymer Blends and Composites: Chemistry and Technology, *Biocomposites, Chapter 8*, Eds.; Carmical P, pp. 213-232.
- Özkan, B. Ç. ve Güner, M. (2021). Ultrasonik Destekli Asit Hidrolizi ile Nanokristalin Selüloz Üretimi. *International Journal of Innovative Engineering Applications*, 5(2), 101-106.
- Popa, E. E., Rapa, M., Petruta, C. C., Popa, V. I., Mitelut, A. C., Popa, O., Geicu Cristea, M. ve Popa, M. E. (2018). PHB/cellulose Fibres Composites Colonization and biodegradation behavior. *Materiale Plastice*, 1(55): 48-53.
- Patrício, P. S. D. O., Pereira, F. V., Dos Santos, M. C., De Souza, P. P., Roa, J. P. B. ve Orefice, R. L. (2013). Increasing the elongation at break of polyhydroxybutyrate biopolymer: Effect of cellulose nanowhiskers on mechanical and thermal properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 127(5): 3613-3621.
- Queiroz, A. U. B., ve Collares-Queiroz, F. P. (2009). Innovation and Industrial Trends in Bioplastics. *Polymer Reviews*, 49(2): 65-78.
- Rabiej, M. (2003). *Application of the genetic algorithms and multi-objective optimisation to the resolution of X-Ray diffraction curves of semicrystalline polymers*. 11(5).
- Rabiej, S. (1991). A comparison of two X-ray diffraction procedures for crystallinity determination. *European Polymer Journal*, 27(9): 947-954.
- Rzayev, Z. M. O. (2011). Graft Copolymers of Maleic Anhydride and Its Isostructural Analogues: High Performance Engineering Materials. *International Review of Chemical Engineering*, 3(2): 153-215.
- Saçak M. (2000). *Polimer Kimyasına Giriş*. 5. Basım. Gazi Kitabevi, Ankara, 568 s.
- Salahuddin, N., Gaber, M., Mousa, M. ve Abdelwahab, M. A. (2022). Dual drug delivery system based on biodegradable modified poly(3-hydroxybutyrate)-NiO nanocomposite and sequential release of drugs. *Polymer Bulletin*, 79(12): 10969-10990.

- Sánchez-Safont, E. L., Aldureid, A., Lagarón, J. M., Cabedo, L., & Gámez-Pérez, J. (2020). Study of the Compatibilization Effect of Different Reactive Agents in PHB/Natural Fiber-Based Composites. *Polymers* 2020, Vol. 12, Page 1967, 12(9): 1967.
- Saraç, M., Oranlı, A., Aktitiz, I., Saygı Yalçın, B. ve Varol, R. (2019). Investigation of Mechanical Properties 3D Printable Fumed Silica Added Photo-Curable Polymers. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 7(3): 1793-1805.
- Seoane, I. T., Cerrutti, P., Vazquez, A., Manfredi, L. B. ve Cyras, V. P. (2017). Polyhydroxybutyrate-Based Nanocomposites with Cellulose Nanocrystals and Bacterial Cellulose. *Journal of Polymers and the Environment*, 25(3): 586-598.
- Shaheen, Th. I., ve Emam, H. E. (2018). Sono-chemical synthesis of cellulose nanocrystals from wood sawdust using Acid hydrolysis. *International Journal of Biological Macromolecules*, 107: 1599-1606
- Sharma, P. (2015). Process Optimization for Efficient Production Of Poly-3-Hydroxybutyrate (PHB) From The Isolated Bacteria. *Doctor of Philosophy, School of Biotechnology University of Jammu, Jammu, 358 s.*
- Sun, X. S. (2005). Bio-Based Polymers and Composites, *Plastics Derived From Starch and Poly (lactic acids)* . pp. 369-410.
- Şengöz O. (2014). Maleik Anhidrit İçeren Kopolimerlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Modifikasyonu. *Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Konya, 171 s.*
- Tansık E. (2019). Poli (Metil Vinil Eter-ard-Maleik Anhidrit) ve Poli (Etilen-ard-Maleik Anhidrit) Kopolimerlerinin Çözelti Dinamiği ve Termodinamiği *Yüksek Lisans Tezi. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, 81.*
- Tayeb, A. H., Amini, E., Ghasemi, S., & Tajvidi, M. (2018). Cellulose Nanomaterials—Binding Properties and Applications: A Review. *Molecules*, 23(10): 2684.
- Thellen, C., Cheney, S. ve Ratto, J. A. (2013). Melt processing and characterization of polyvinyl alcohol and polyhydroxyalkanoate multilayer films. *Journal of Applied Polymer Science*, 127(3): 2314-2324.
- Thiré, R. M. S. M., Ribeiro, T. A. A. ve Andrade, C. T. (2006). Effect of starch addition on compression-molded poly(3-hydroxybutyrate)/ starch blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 100(6): 4338-4347.
- Thompson, L., Nikzad, M., Sbarski, I., Azadmanjiri, J., Ren, J. ve Yu, A. (2020). Production of Cellulose Nanocrystals from Australian Wood Sources. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 20(9): 5642-5647.
- Tokdemir, V. (2022). 3D Yazıcılar İçin Ahşap Biyo-Kompozit Filament Üretimi ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi. *Doktora Tezi, Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Karabük, 136 s.*

- Udayakumar, G. P., Muthusamy, S., Selvaganesh, B., Sivarajasekar, N., Rambabu, K., Banat, F., Sivamani, S., Sivakumar, N., Hosseini-Bandegharai, A. ve Show, P. L. (2021). Biopolymers and composites: Properties, characterization and their applications in food, medical and pharmaceutical industries. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4): 105322.
- Uzun, G. ve Aydemir, D. (2017). Biocomposites from polyhydroxybutyrate and bio-fillers by solvent casting method. *Bulletin of Materials Science*, 40(2): 383-393.
- Vadivelu, M. A., Kumar, C. R. ve Joshi, G. M. (2016). Polymer composites for thermal management: a review. *Composite Interfaces*, 23(9): 847-872.
- Vahabi, H., Michely, L., Moradkhani, G., Akbari, V., Cochez, M., Vagner, C., Renard, E., Saeb, M. R. ve Langlois, V. (2019). Thermal Stability and Flammability Behavior of Poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) Based Composites. *Materials*, 12(14).
- Wang, Y. Z., Zheng, X. X., Chen, Z. F. ve Zheng, C. Y. (2007). Microwave Assisted Radical Grafting of Maleic Anhydride onto Polyethylene in Solution. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 40(7): 739-745.
- Wang, S., Zhang, X., Jiang, C., Jiang, H., Tang, Y., Li, J., Ren, M. ve Qiao, J. (2019). Polymer Solid-Phase Grafting at Temperature Higher than the Polymer Melting Point through Selective Heating. *Macromolecules*, 52(9): 3222-3230.
- Wei, L., ve McDonald, A. G. (2016). Accelerated weathering studies on the bioplastic, poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *Polymer Degradation and Stability*, 126: 93-100.
- Wei, L., McDonald, A. G. ve Stark, N. M. (2015). Grafting of Bacterial Polyhydroxybutyrate (PHB) onto Cellulose via In Situ Reactive Extrusion with Dicumyl Peroxide. *Biomacromolecules*, 16(3): 1040-1049.
- Wu, C.-S., Liao, H.-T. ve Cai, Y.-X. (2017). Characterisation, biodegradability and application of palm fibre-reinforced polyhydroxyalkanoate composites. *Polymer Degradation and Stability*, 140: 55-63.
- Xiaolang, C., Hong, W., Jie, Y., Shaoyun, G. ve Zhu, L. (2008). Maleic anhydride/styrene melt grafting and crosslinking onto ethylene-octene copolymer. *Polymer Engineering and Science*, 48(12).
- Yakar, Z. (2018). Nanoteknoloji 1: Nanoteknolojinin Temelleri. *Nanoteknolojinin Gelişimi*, Ed. Ersöz M., Işitan A. ve Balaban M., Pamukkale Üniversitesi Yayınları, s. 219-226.
- Yatigala, N. S., Bajwa, D. S. ve Bajwa, S. G. (2018). Compatibilization Improves Performance of Biodegradable Biopolymer Composites Without Affecting UV Weathering Characteristics. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(11): 4188-4200.

- Ye, H., Yang, D., Hu, P., Zhang, F. B. ve Qi, Q. (2005). Radiation-Induced Graft Polymerization of Maleic Anhydride onto Poly- β -Hydroxybutyrate. *Key Engineering Materials*, 288-289: 477-480.
- Yeo, J. C. C., Muiruri, J. K., Thitsartarn, W., Li, Z. ve He, C. (2018). Recent advances in the development of biodegradable PHB-based toughening materials: Approaches, advantages and applications. *Materials Science and Engineering: C*, 92: 1092-1116.
- Yılmaz, M. ve Beyatlı, Y. (2003). Biyoplastik: Poli- β -Hidroksibütirat (PHB) 1. *Orlab On-Line Mikrobiyoloji Dergisi*, 1(9): 1-33.
- Yoon, J. S., Lee, W. S., Jin, H. J., Chin, I. J., Kim, M. N. ve Go, J. H. (1999). Toughening of poly(3-hydroxybutyrate) with poly(cis-1,4-isoprene). *European Polymer Journal*, 35(5): 781-788.
- Yousif, E. ve Haddad, R. (2013). Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: Review. *SpringerPlus*, 2(1): 1-32.
- Zembouai, I., Kaci, M., Bruzard, S., Benhamida, A., Corre, Y. M. ve Grohens, Y. (2013). A study of morphological, thermal, rheological and barrier properties of Poly(3-hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/polylactide blends prepared by melt mixing. *Polymer Testing*, 32(5): 842-851.
- Zhang, M. (2010). Development of Polyhydroxybutyrate Based Blends for Compostable Packaging. *Doctoral Thesis, Loughborough University Institutional Repository, Department of Materials, Loughborough, 169 s.*
- Zhang, K., Misra, M. ve Mohanty, A. K. (2014). Toughened sustainable green composites from poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) based ternary blends and miscanthus biofiber. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2(10): 2345–2354.
- Zhu, H., Luo, W., Ciesielski, P. N., Fang, Z., Zhu, J. Y., Henriksson, G., Himmel, M. E., & Hu, L. (2016). Wood-Derived Materials for Green Electronics, Biological Devices, and Energy Applications. *Chemical Reviews*, 116(16).
- URL-1 (2023) <https://www.kharagpurcollege.ac.in/studyMaterial/115735Chem%20Hons,%206th%20Sem%20Polymer%20Note-1,%20by%20Dr.Indranil%20Chakraborty.pdf>, Kharagpurcollege, *Polymer Chemistry Classification of Polymers* (25.07.2023).
- URL-2 (2023) <https://www.goodfellow.com/p/bu39-gl-000111/phb-granule>, Goodfellow, *PHB' nin özellikleri* (05.06.2023).
- URL-3 (2023) https://en.wikipedia.org/wiki/Maleic_anhydride, Wikipedia, *Maleic anhydride* (05.06.2023).
- URL-4 (2023) <https://www.sigmaaldrich.com/TR/tr/sds/aldrich/m188>, sigmaaldrich, *Maleik Anhidrit Malzeme Güvenlik Bilgi Formu* (05.06.2023).

- URL-5 (2023) <https://umaine.edu/pdc/wp-content/uploads/sites/398/2016/03/Specs-CNC.pdf>, *Maine Universty, Product Specification* (05.06.2023).
- URL-6 (2023) <https://www.thermofisher.com/tr/en/home/industrial/pharma-biopharma/drug-formulation-manufacturing/hot-melt-extrusion.html>, *Thermofisher, Hot Melt Extrusion* (25.07.2023).
- URL-7 (2023) <https://bumlab.bartın.edu.tr/cihazlar/taramali-elektron-mikroskobu.html>, *Bartın Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Termal Analiz Cihazı* (05.06.2023).
- URL-8 (2023) <https://bumlab.bartın.edu.tr/cihazlar/termal-analiz-cihazı.html>, *Bartın Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Taramalı Elektron Mikroskopu* (05.06.2023).
- URL-9 (2023) <https://cobiltum.comu.edu.tr/laboratuvarlarımız/karakterizasyon-laboratuvari-r49.html>, *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi ÇOBİLTUM- Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Dinamik Mekanik Analiz Cihazı* (05.06.2023).
- URL-10 (2023) <https://bumlab.bartın.edu.tr/cihazlar/xrd-cihazı.html>, *Bartın Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı, XRD Cihazı* (05.06.2023).

EKLER

EK 1: Kontrol örneğinde (Sarıçam) mantar gelişimi

Sarıçam (Kontrol Örneği)						
Büyüme Yoğunluğu	Değerlendirme	1	2	3	4	5
0	Mikroskop altında belirgin bir büyüme yoktur.					
1a	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %25' ini kaplar).					
1b	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %50' sini kaplar).					
1c	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %50' den fazlasını kaplar).					
2	Test yüzeyinin %25' ini kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.					
3	Test yüzeyinin %50' sini kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.					
4	Test yüzeyinin %50' den fazlasını kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.					
5	Tüm test yüzeyini kaplayan yoğun büyüme.	✓	✓	✓	✓	✓

EK 2: PHB' de mantar gelişimi

PHB						
Büyüme Yoğunluğu	Değerlendirme	1	2	3	4	5
0	Mikroskop altında belirgin bir büyüme yoktur.					
1a	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %25' ini kaplar).					
1b	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %50' sini kaplar).					
1c	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %50' den fazlasını kaplar).					
2	Test yüzeyinin %25' ini kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.					
3	Test yüzeyinin %50' sini kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.					
4	Test yüzeyinin %50' den fazlasını kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.					
5 (-)	Tüm test yüzeyini kaplayan yoğun büyüme.	✓	✓	✓	✓	✓

* Saf PHB' de PHB-g-MA karışımlarına göre daha az büyüme görülmüştür.

EK 3: PHB-g-%5MA-MW karışımında meydana gelen mantar gelişimi

PHB-g-%5MA-MW Karışımı						
Büyüme Yoğunluğu	Değerlendirme	1	2	3	4	5
0	Mikroskop altında belirgin bir büyüme yoktur.					
1a	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %25' ini kaplar).					
1b	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %50' sini kaplar).					
1c	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %50' den fazlasını kaplar).					
2	Test yüzeyinin %25' ini kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.					
3	Test yüzeyinin %50' sini kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.					
4	Test yüzeyinin %50' den fazlasını kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.					
5	Tüm test yüzeyini kaplayan yoğun büyüme.	✓	✓	✓	✓	✓

EK 4: PHB-g-%10MA-MW karışımında meydana gelen mantar gelişimi

PHB-g-%10MA-MW Karışımı						
Büyüme Yoğunluğu	Değerlendirme	1	2	3	4	5
0	Mikroskop altında belirgin bir büyüme yoktur.					
1a	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %25' ini kaplar).					
1b	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %50' sini kaplar).					
1c	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %50' den fazlasını kaplar).					
2	Test yüzeyinin %25' ini kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.					
3	Test yüzeyinin %50' sini kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.					
4	Test yüzeyinin %50' den fazlasını kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.					
5	Tüm test yüzeyini kaplayan yoğun büyüme.	✓	✓	✓	✓	✓

EK 5: PHB-g-%5MA-Ext karışımında meydana gelen mantar gelişimi

PHB-g-%5MA-Ext Karışımı						
Büyüme Yoğunluğu	Değerlendirme	1	2	3	4	5
0	Mikroskop altında belirgin bir büyüme yoktur.					
1a	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %25' ini kaplar).					
1b	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %50' sini kaplar).					
1c	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %50' den fazlasını kaplar).					
2	Test yüzeyinin %25' ini kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.					
3	Test yüzeyinin %50' sini kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.					
4	Test yüzeyinin %50' den fazlasını kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.					
5	Tüm test yüzeyini kaplayan yoğun büyüme.	✓	✓	✓	✓	✓

EK 6: PHB-g-%10MA-Ext karışımında meydana gelen mantar gelişimi

PHB-g-%10MA-Ext Karışımı						
Büyüme Yoğunluğu	Değerlendirme	1	2	3	4	5
0	Mikroskop altında belirgin bir büyüme yoktur.					
1a	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %25' ini kaplar).					
1b	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %50' sini kaplar).					
1c	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %50' den fazlasını kaplar).					
2	Test yüzeyinin %25' ini kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.					
3	Test yüzeyinin %50' sini kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.					
4	Test yüzeyinin %50' den fazlasını kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.					
5 (+)	Tüm test yüzeyini kaplayan yoğun büyüme.	✓	✓	✓	✓	✓

* Diğer PHB-g-MA karışımlarına göre daha yoğun bir büyüme görülmüştür.

EK 7: PHB+1,5PHB-g-MA+0,125 CNC kompozitinde meydana gelen mantar gelişimi

PHB+1,5PHB-g-MA+0,125 CNC Kompoziti						
Büyüme Yoğunluğu	Değerlendirme	1	2	3	4	5
0	Mikroskop altında belirgin bir büyüme yoktur.					
1a	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %25' ini kaplar).					
1b	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %50' sini kaplar).					
1c	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %50' den fazlasını kaplar).					
2	Test yüzeyinin %25' ini kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.					
3	Test yüzeyinin %50' sini kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.					
4	Test yüzeyinin %50' den fazlasını kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.	✓	✓	✓	✓	✓
5	Tüm test yüzeyini kaplayan yoğun büyüme.					

EK 8: PHB+1,5PHB-g-MA+0,25 CNC kompozitinde meydana gelen mantar gelişimi

PHB+1,5PHB-g-MA+0,25 CNC Kompoziti						
Büyüme Yoğunluğu	Değerlendirme	1	2	3	4	5
0	Mikroskop altında belirgin bir büyüme yoktur.					
1a	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %25' ini kaplar).					
1b	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %50' sini kaplar).					
1c	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %50' den fazlasını kaplar).					
2	Test yüzeyinin %25' ini kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.					
3	Test yüzeyinin %50' sini kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.					
4	Test yüzeyinin %50' den fazlasını kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.	✓	✓	✓	✓	✓
5	Tüm test yüzeyini kaplayan yoğun büyüme.					

EK 9: PHB+1,5PHB-g-MA+0,5 CNC kompozitinde meydana gelen mantar gelişimi

PHB+1,5PHB-g-MA+0,5 CNC Kompoziti						
Büyüme Yoğunluğu	Değerlendirme	1	2	3	4	5
0	Mikroskop altında belirgin bir büyüme yoktur.					
1a	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %25' ini kaplar).					
1b	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %50' sini kaplar).					
1c	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %50' den fazlasını kaplar).					
2	Test yüzeyinin %25' ini kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.					
3	Test yüzeyinin %50' sini kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.	✓	✓	✓	✓	✓
4	Test yüzeyinin %50' den fazlasını kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.					
5	Tüm test yüzeyini kaplayan yoğun büyüme.					

EK 10: PHB+3PHB-g-MA+0,125 CNC kompozitinde meydana gelen mantar gelişimi

PHB+3PHB-g-MA+0,125 CNC Kompoziti						
Büyüme Yoğunluğu	Değerlendirme	1	2	3	4	5
0	Mikroskop altında belirgin bir büyüme yoktur.					
1a	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %25' ini kaplar).					
1b	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %50' sini kaplar).					
1c	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %50' den fazlasını kaplar).					
2	Test yüzeyinin %25' ini kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.					
3	Test yüzeyinin %50' sini kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.			✓	✓	✓
4	Test yüzeyinin %50' den fazlasını kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.	✓				
5	Tüm test yüzeyini kaplayan yoğun büyüme.					

EK 11: PHB+3PHB-g-MA+0,25 CNC kompozitinde meydana gelen mantar gelişimi

PHB+3PHB-g-MA+0,25 CNC Kompoziti						
Büyüme Yoğunluğu	Değerlendirme	1	2	3	4	5
0	Mikroskop altında belirgin bir büyüme yoktur.					
1a	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %25' ini kaplar).					
1b	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %50' sini kaplar).					
1c	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %50' den fazlasını kaplar).					
2	Test yüzeyinin %25' ini kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.					
3	Test yüzeyinin %50' sini kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.					
4	Test yüzeyinin %50' den fazlasını kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.	✓	✓	✓	✓	✓
5	Tüm test yüzeyini kaplayan yoğun büyüme.					

EK 12: PHB+3PHB-g-MA+0,5 CNC kompozitinde meydana gelen mantar gelişimi

PHB+3PHB-g-MA+0,5 CNC Kompoziti						
Büyüme Yoğunluğu	Değerlendirme	1	2	3	4	5
0	Mikroskop altında belirgin bir büyüme yoktur.					
1a	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %25' ini kaplar).					
1b	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %50' sini kaplar).					
1c	Çıplak gözle görülebilen bir büyüme yoktur fakat mikroskop altında büyüme açıkça görünür (test yüzeyinin %50' den fazlasını kaplar).					
2	Test yüzeyinin %25' ini kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.					
3	Test yüzeyinin %50' sini kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.	✓	✓	✓	✓	✓
4	Test yüzeyinin %50' den fazlasını kaplayan ve çıplak gözle görülebilen büyüme.					
5	Tüm test yüzeyini kaplayan yoğun büyüme.					

