



T.C.

BARTIN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİLAKTİK ASİT VE POLİHİDROKSİBUTİRAT BİYOPOLİMER
NANOKOMPOZİT KARIŞIMLARININ HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU

HAZIRLAYAN
HAVVA GÜMÜŞ

DANIŞMAN
DOÇ. DR. DENİZ AYDEMİR

BARTIN-2016



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

POLİLAKTİK ASİT VE POLİHİDROKSİBUTİRAT BİYOPOLİMER
NANOKOMPOZİT KARIŞIMLARININ HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN

Havva GÜMÜŞ

JÜRİ ÜYELERİ

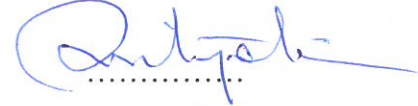
- | | | |
|----------|-----------------------------------|---|
| Danışman | : Doç. Dr. Deniz AYDEMİR | - Bartın Üniversitesi |
| Üye | : Yrd. Doç. Dr. Ertuğrul ALTUNTAŞ | - Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi |
| Üye | : Doç. Dr. Gökhan GÜNDÜZ | - Bartın Üniversitesi |
| Üye | : Doç. Dr. Hüseyin SİVRİKAYA | - Bartın Üniversitesi |
| Üye | : Doç. Dr. Ayfer DÖNMEZ ÇAVDAR | - Karadeniz Teknik Üniversitesi |

BARTIN-2016

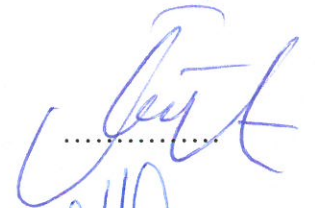
KABUL VE ONAY

Havva GÜMÜŞ tarafından hazırlanan “POLİLAKTİK ASİT VE POLİHİDROKSİBUTİRAT BİYOPOLİMER NANOKOMPOZİT KARIŞIMLARININ HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı bu çalışma, 03.06.2016 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak jürimiz tarafından Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Deniz AYDEMİR (Danışman)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Ertuğrul ALTUNTAŞ (İkinci Danışman)



Üye : Doç. Dr. Gökhan GÜNDÜZ



Üye : Doç. Dr. Hüseyin SİVRİKAYA



Üye : Doç. Dr. Ayfer DÖNMEZ ÇAVDAR



Bu tezin kabulü Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve 20...../.....-..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. H. Selma ÇELİKAY
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

BEYANNAME

Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre Doç. Dr. Deniz AYDEMİR danışmanlığında hazırlamış olduğum “POLİLAKTİK ASİT VE POLİHİDROKSİBUTİRAT BİYOPOLİMER NANOKOMPOZİT KARIŞIMLARININ HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı yüksek lisans tezimin bilimsel etik değerlere ve kurallara uygun özgün bir çalışma olduğunu, aksinin tespit edilmesi halinde her türlü yasal yaptırımını kabul edeceğimi beyan ederim.

03.06.2016

Havva GÜMÜŞ

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, iki yıl boyunca değerli bilgilerini benimle paylaşan, tez çalışmamın planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren saygıdeğer danışman hocam, Sayın Doç. Dr. Deniz AYDEMİR'e teşekkür eder saygılarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmaları için gittiğim Kahraman Maraş Sütçü İmam Üniversitesinde görev yapan ve tez çalışmalarım boyunca benden yardımlarını esirgemeyen 2. danışman hocam Sayın Yrd. Doç.Dr. ERTUĞRUL ALTUNTAŞ' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bilgi ve deneyimlerini benden esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç.Dr. GÖKHAN GÜNDÜZ'e teşekkür eder saygılarımı sunarım.

Laboratuvar imkânlarından ve bilgilerinden yararlandığım değerli hocam, Sayın Doç.Dr. Hüseyin SİVRİKAYA' ya teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalar boyunca bana yardımcı olan Araş. Gör. Ahmet Can'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca değerli hocam Doç.Dr. Sezgin Koray GÜLSOY'a tezimin tamamlanmasında yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim süresince maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen babam Kadir GÜMÜŞ, annem Hatice GÜMÜŞ ve kardeşlerim, Emine GÜMÜŞ, D.Ali GÜMÜŞ ve abim Yasin GÜMÜŞ'e sonsuz sevgi ve şükranlarımı sunarım. Tez çalışmam boyunca bana hep destek olan değerli arkadaşım Erdem BEŞEL'e sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmalarım boyunca benden yardımlarını esirgemeyen kıymetli arkadaşım Gülşen UZUN'a teşekkür ederim. Çalışmalarım boyunca bana hep destek olan arkadaşım Süheyla KALDIRIM, Büşra DAL, Elif YILDIRIM, Sultan ÇOPUR ve Müberra KALDIRIM' a sonsuz teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmaları boyunca bana yardımcı olan arkadaşım Mizgin ALSAN'a ve Nejla AŞIK'a teşekkür ederim.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POLİLAKTİK ASİT VE POLİHİDROKSİBUTİRAT BİYOPOLİMER NANOKOMPOZİT KARIŞIMLARININ HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Havva GÜMÜŞ

Bartın Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Deniz AYDEMİR

Bartın-2016, sayfa: XVI +85

Bu çalışmanın amacı, Polilaktik asit (PLA) ve Polihidroksibutirat (PHB) biyopolimerlerinin ve bu polimerlere ait karışımların özellikleri üzerinde selüloz nanofibril (CNF) ve nano Titanyum dioksit (nano-TiO₂) ilavesinin etkilerini araştırmaktır. Çalışmada kullanılan biyopolimerler %25, %50 ve %75 oranlarında karıştırılmış ve bu karışımlara %0,5, %1 ve %2 oranında CNF ve nano-TiO₂ ilave edilmiştir. Bu karışımlar laboratuvar tipi çift vidalı ekstruder kullanılarak hazırlanmıştır. Ekstruder sonrası elde edilen karışımlar öğütücüler yardımıyla granüller haline getirilmiş ve kuruması için 80°C sıcaklıkta etüvde bekletilerek test örnekleri hazırlanmıştır. Elde edilen nano kompozitler taramalı elektron mikroskobu (SEM), termogravimetrik analiz (TGA-DTG), diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC), X-ışını kırınım analizi (XRD), mekanik özellikler ve FTIR spektrumu gibi analiz teknikleri ile malzeme özellikleri karakterize edilmiştir. Ayrıca nano kompozitlere ait dış ortam performansını belirlemek amacıyla nanokompozitlerin hızlandırılmış yaşlanma testleri de gerçekleştirilmiştir. Kompozitlerin mekanik özellikleri incelendiğinde kullanılan katkı maddesinin kompozitlerin mekanik özelliklerini iyileştirdiği söylenebilir. SEM görüntüsüne bakıldığında biyopolimerlerdeki hücre boşluklarını kullanılan katkı maddelerinin iyileştirdiği belirlenmiştir. Polimer nanokompozitler ve nanokompozit karışımlarında, T_m ve T_c gibi ısıl değerleri dolgu

maddeleri ile genellikle yükseldiği görölmüştür. TGA sonuçları incelendiğinde nano TiO₂ ve CNF partiküllerinin ilavesi ile termal stabilitenin arttığı belirlenmiştir. FTIR ve XRD analizi ile nanokompozit ve nanokompozit karışımlarının tepe değerlerinde bazı değişiklikler olduğu belirlenmiştir. XRD ile hesaplanan kristalinite değerlerinin, PHB ilavesiyle yükseldiği saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler

Polilaktik asit; polihidroksibütirat; selüloz nanofibril; biyopolimer; titanyum dioksit; biyoplastik.

Bilim Kodu:

502.15.01

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYLACTIC ACID AND POLYHYDROXYBUTYRATE BIOPOLYMER NANOCOMPOSITE BLENDS

Havva GÜMÜŞ

Bartın University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Forest Industrial Engineering

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Deniz AYDEMİR

Bartın-2016, pp: XVI +85

The aim of this study is to investigate the effects of the addition of cellulose nanofibrils (CNFs) and nano titanium dioxide (nano-TiO₂) on the properties of the Polylactic acid (PLA) and Polyhydroxybutyrate biopolymer and their nanocomposite blends. The polymers used in this study were blended various formulation such as %25, %50 ve %75, and CNFs and nano-TiO₂ at the loadings of %0.5, %1 ve %2 were added to the polymer blends. All blends were prepared to use with lab-scale twin screw extruder. After extrusion, the blends obtained were shaped as granules with lab-grinders, and the granules were put to an oven at 80°C. The characterization of the polymer nanocomposites and nanocomposite blends were carried out with scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA-DTG), differential scanning calorimeter (DSC), x-ray diffraction analysis (XRD), mechanical properties, and FTIR analysis. Accelerated weathering test and fungal durability test also conducted to determine the outdoor performance of the nanocomposites and their blends. According to the results; the mechanical properties of the all nanocomposites were found to improve with adding of the nano-fillers. SEM exhibited that the all nanocomposites have cells at various diameters with adding of the nano-fillers. Thermal properties of both polymer nanocomposites and nanocomposite blends showed that T_c and T_m generally improved with nano-fillers. TGA results showed that the addition of the nano-TiO₂ and CNFs improved the thermal stability

of the all nanocomposites. FTIR analysis showed that spectrums of nanocomposite blends have some changes, and XRD pattern of the all nanocomposites was found to be similar. Crystalline index measured with XRD was found to increase with the loadings of PHB.

Key Words

Poly(lactic acid); poly(hydroxybutyrate); cellulose nanofibrils; biopolymer; titanium dioxide; bioplastic.

Science Code

502.15.01

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL VE ONAY	ii
BEYANNAME	iii
ÖNSÖZ.....	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
TABLolar DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
BÖLÜM 1 GENEL BİLGİLER	1
1. 1. Giriş	1
1. 2. Çalışmada Kullanılan Biyopolimerler ve Nano Katkı Maddeleri	5
1. 2. 1. Polihidroksibutirat (PHB)	5
1. 2. 2. Polilaktik Asit (PLA)	8
1. 2. 4. Selüloz nanofibril (CNF).....	11
1. 2. 5. Titanyum dioksit (TiO ₂).....	14
BÖLÜM 2 LİTERATÜR ÖZETİ.....	17
2. 1. Biyopolimerler	17
2. 2. Çalışmanın Yapısı ve Amacı	20
BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOT	21
3.1 Materyal	21
3.2 Kompozitlerin Hazırlanması.....	21
3.3 Kompozitlerin Karakterizasyonu	24
3.3.1 Mekanik Özellikler.....	24
3.3.2 Yoğunluk	25
3.3.3 Termal Özellikler	25
3.3.3.1 Termogravimetrik Analiz (TGA/DTG).....	25

	<u>Sayfa</u>
3.3.3.2 Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC).....	26
3.3.4 Morfolojik Özellikler	26
3.3.4.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	26
3.3.5 Yapısal Özellikler.....	26
3.3.5.1 X-ışını Kırınım Analizi (XRD)	26
3.3.5.2 FTIR Analizi.....	27
3.3.6 Hızlandırılmış Yaşlandırma Deneyi	27
3.3.7 Renk Ölçümü	28
3.3.8 Mantar Testi	29
3.3.9.İstatiksel Analiz.....	29
BÖLÜM 4 BULGULAR VE TARTIŞMA	30
4.1 Mekanik Özellikler.....	30
4.2 Termal Özellikler	34
4.2.1 Termogravimetrik Analiz (TGA/DTG).....	34
4.2.2 Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC).....	45
4.3 Morfolojik Özellikler	53
4.3.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	53
4.4 Yapısal Özellikler.....	59
4.4.1 X-ışını Kırınım Analizi (XRD)	59
4.4.2 FTIR Analizi.....	64
4.5 Hızlandırılmış Yaşlandırma Deneyi	68
4.6 Mantar Testi	73
BÖLÜM 5 SONUÇLAR VE ÖNERİLER	75
KAYNAKLAR	78
ÖZGEÇMİŞ	85

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Sayfa No
1. Biyoplastiklerin kullanıldığı sektörler.....	4
2. PHB'nin kimyasal yapısı	6
3. PHB'nin genel görüntüsü.....	7
4. PHB'den elde edilmiş biyokompozitler	8
5. PLA'nın kimyasal yapısı.....	9
6. PLA'nın genel görüntüsü	10
7. Selülozun moleküler yapısı	12
8. Selüloz molekülüne ait fibril yapısı	13
9. Nanofibril selülozun genel görünümü.....	14
10. Titanyum dioksit saf olarak görünümü	15
11. Biyobozunur polimerlerin yaşam döngüsü	17
12. Biyopolimerlerin sınıflandırılması	18
13. Çalışmada kullanılan CNF ve TiO ₂ Elektron Mikroskobu Görüntüleri	21
14. Biyokompozitlerin çift vidalı ekstruder yardımıyla üretim aşamaları.	22
15. Elde edilen biyokompozit levhalar.....	23
16. Kompozit malzemenin eğilme test aletine yerleştirilmesi işlemi	24
17. SEM cihazına ait görüntüler.....	26
18. Rigaku Smartlab marka XRD cihazı.....	27
19. FTIR Test Cihazına Ait Görüntüler	27
20. CIE Lab renk uzayı	28
21. PHB biyokompozitlerin TGA/DTG Eğrileri.....	35
22. PLA biyokompozitlerin TGA/DTG Eğrileri.....	36
23. PHB biyokompozitlerinin DTA Eğrileri.....	37
24. PLA biyokompozitlerinin DTA Eğrileri	38
25. Blend1'den elde edilen kompozitlerin TG eğrileri	39
26. Blend2'den elde edilen kompozitlerin TG eğrileri	40
27. Blend3'den elde edilen kompozitlerin TG eğrileri	41
28. Blend1'den elde edilen kompozitlerin DTA eğrileri	42
29. Blend2'den elde edilen kompozitlerin DTA eğrileri	42
30. Blend3'den elde edilen kompozitlerin DTA eğrileri	43
31. PLA kompozitlerine ait DSC eğrileri.....	45

Şekil No	Sayfa No
32.	PHB kompozitlerine ait DSC grafiği 46
33.	Blend1' den elde edilen kompozitlerin DSC grafiği..... 47
34.	Blend2' den elde edilen kompozitlerin DSC grafiği..... 47
35.	Blend3' den elde edilen kompozitlerin DSC grafiği 48
36.	İkinci ısıtma/soğutma ile elde edilen PLA kompozitlerine ait DSC eğrileri 49
37.	İkinci ısıtma/soğutma ile elde edilen PHB kompozitlerine ait DSC eğrileri 49
38.	İkinci ısıtma/soğutma ile Blend1' den elde edilen kompozitlerin DSC grafiği 50
39.	İkinci ısıtma/soğutma ile Blend2' den elde edilen kompozitlerin DSC eğrileri 51
40.	İkinci ısıtma/soğutma ile Blend3' den elde edilen kompozitlerin DSC eğrileri 51
41.	CNF katkılı PHB biyopolimer nanokompozitlerin SEM görüntüsü 53
42.	TiO ₂ katkılı PHB biyopolimer nanokompozitlerin SEM görüntüsü 54
43.	CNF katkılı PLA biyopolimer nanokompozitlerin SEM görüntüsü 54
44.	TiO ₂ katkılı PLA biyopolimer nanokompozitlerin SEM görüntüsü 55
45.	CNF ve TiO ₂ katkılı blend1 biyopolimer nanokompozitlerin SEM görüntüsü 56
46.	CNF ve TiO ₂ katkılı blend2 biyopolimer nanokompozitlerin SEM görüntüsü 57
47.	CNF ve TiO ₂ katkılı blend3 biyopolimer nanokompozitlerin SEM görüntüsü 58
48.	PLA ve PHB kompozitlerine ait XRD grafiği 60
49.	Blend1' den elde edilen kompozitlere ait XRD grafiği 61
50.	Blend2' den elde edilen kompozitlere ait XRD grafiği 62
51.	Blend1' den elde edilen kompozitlere ait XRD grafiği 63
52.	PHB ve PLA biyokompozitlerinin FTIR grafiği..... 64
53.	Blend1' den elde edilen kompozitlerin FTIR grafiği..... 65
54.	Blend2' den elde edilen kompozitlerin FTIR grafiği..... 66
55.	Blend3' den elde edilen kompozitlerin FTIR grafiği..... 67
56.	Saf PHB ve PHB Biyopolimer nanokompozitlerinin SEM görüntüleri..... 69
57.	Saf PLA ve PLA Biyopolimer nanokompozitlerinin SEM görüntüleri. 70
58.	Blend1 karışımına ait SEM görüntüleri. 70
59.	Blend2 karışımına ait SEM görüntüleri. 71
60.	Blend3 karışımına ait SEM görüntüleri 71
61.	% 2 TiO ₂ ilaveli Blend3 ve % 0,5 CNF ilaveli Blend2 SEM görüntüsü 72
62.	Saf Blend3 ve % 1 TiO ₂ /PHB SEM görüntüsü. 72
63.	Saf PHB ve Saf Blend2 SEM görüntüsü..... 73

Şekil		Sayfa
No		No
64.	Kompozitlerin Mantar testi sonrası görünümleri	73
65.	Kompozitlerin Mantar testi sonuçları kütle kayıpları	74

TABLULAR DİZİNİ

Tablo	Sayfa
No	No
1. Biyoplastik kaynakları	4
2. PHB'nin fiziksel ve mekanik özellikleri	6
3. PLA'nın fiziksel ve mekanik özellikleri.....	11
4. PHB/PLA karışımları ile yapılmış çalışmalar.	19
5. PLA ve PHB için kullanılan formülasyonlar.....	23
6. PLA/PHB karışımları için kullanılan formülasyonlar	23
7. PLA kompozitlerine ait mekanik özellikler.....	30
8. PHB kompozitlerine ait mekanik özellikler	30
9. Karışım1' den elde edilen kompozitlerin mekanik özellikleri	31
10. Karışım2' den elde edilen kompozitlerin mekanik özellikleri	32
11. Karışım3' den elde edilen kompozitlerin mekanik özellikleri	32
12. Kompozitlere ait TGA/DTG ve DTA eğrilerinin özetleri	44
13. Kompozitlerin DSC analiz sonuçları	48
14. Kompozitlerin 2.ısıtma/soğutma ile yapılmış DSC analiz sonuçları.....	52
15. PLA, PHB ve PLA/PHB karışımlarına ait renk özellikleri.	69

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Td	:	Bozunma sıcaklığı
Tg	:	Camsı geçiş sıcaklığı
TMOE	:	Çekmede elastikiyet modülü
IIS	:	Çentikli şok direnci
rpm	:	Dakikadaki devir sayısı
L	:	Dayanak noktaları arasındaki açıklık
Tm	:	Erime sıcaklığı
ΔH_m	:	Erime entalpisi
FMOR	:	Eğilme direnci
FMOE	:	Eğilmede elastikiyet modülü
Δ	:	Eğilme miktarı (mm)
FTIR	:	Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi
GPa	:	Gigapascal
g/cm^3	:	Gram/santimetreküp
T_{onset}	:	İlk parçalanma sıcaklığı
Xc	:	Kristalizasyon sıcaklığı
ΔE	:	Toplam renk değişimi
ΔH_c	:	Kristalizasyon entalpisi
Tc	:	Kristalizasyon noktası
F	:	Kırılma anındaki maksimum kuvvet
Kj/m^2	:	Kilojul/metrekare
OLA	:	Laktik asit oligomeri
Mpa	:	Megapascal

d	:	Örnek kalınlığı (mm)
Blend1	:	PHB (25)+PLA(75) karışımları
Blend2	:	PHB (50)+PLA(50) karışımları
ΔL ,	:	Renklerin ilk hali (i) ile son hali (f) arasında oluşan
Δa , Δb	:	değişiklikler
H ₂ O	:	Su
CNF	:	Selüloz Nanofibril
UV	:	Ultraviyole
TiO ₂	:	Titanyum dioksit
ΔE	:	Toplam renk değişimi

KISALTMALAR

ASTM	:	American society for testing and materials
DSC	:	Diferansiyel Tarama Kalorimetresi
DTG	:	Diferansiyel Termo Gravimetrik Analiz
DTA	:	Diferansiyel Termal Analiz
TG	:	Gravimetrik analiz
PMA	:	Polimetakrilatlar
PGA	:	poli (glikolik asit)
PS	:	Polisitirenden
PET	:	Polietilen tereftalat
PLA	:	Polilaktik Asit
PBAT	:	Polibütülen Adipat Tereftalat
PCL	:	Polikaprolakton
PBS	:	Polibütülen Süksinat
PP	:	Polipropilen
PHAs	:	Polyhydroxylalkanoates

PHB	:	Polihidroksibütirat
PBAT	:	Polibütülen adipat tereftalat
PCL	:	Polikaprolakton
PTT	:	Politrimetilen tereftalat
PTFA	:	Politetrafluoroetilen
PC		Polikarbonatlar
PVC	:	Polivinil klorür
PPF	:	Polipropilen fumigates
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
XRD	:	X- ışınımı kırınım analizi

BÖLÜM 1

GENEL BİLGİLER

1.1 Giriş

Bilim ve teknolojideki hızlı ilerlemeler ev eşyaları, endüstriyel uygulamalar, elektrikli ev aletleri, elektronik cihazlar, otomotiv, inşaat ve medikal alanda dâhil olmak üzere, hemen hemen her alanda polimerlerden elde edilen sentetik veya yarı sentetik plastiklerin kullanımına yol açmıştır (Güler, 1997; Gümüşderelioğlu, 2012). Gündelik hayatın her alanında plastik bazlı bileşikler bulunmaktadır. Plastiklerin; hafif olması, aşınma direnci, tasarım esnekliği, imalat kolaylığı, dayanıklılık, optik özellikler, düşük maliyet gibi avantajları plastiklerin dünyada inorganik maddeler gibi malzemelerin yerine alternatif malzeme olarak ya da bu malzemelerle birlikte kullanılması plastikleri değerli bir materyal haline getirmiştir (Pei vd., 2011).

Petrol bazlı polimerler, genel olarak biyo-bozunabilir değildir. Ömürleri birkaç yüz yıldan daha uzundur. Bunların kullanımı sona erdikten sonra, polimerler çevreye atılarak zararlı hale gelmektedir. Plastik malzemeler polimer olarak adlandırılan ham maddelerin uygun yöntemlerle, (ısıtılarak şekillendirme, üfleterek kalıplama, enjeksiyon kalıplama vb.) istenilen şekilde işlenmesi sonucunda üretilmektedir. Polimer kaynağı olarak çoğunlukla petrol ve petrol kaynakları kullanılmaktadır. Petrolün tükenebilecek bir kaynak olması ve petrol rezervlerinin sınırlı olması plastik endüstrisinde yeni hammadde araştırmalarına neden olmuştur. Ayrıca petrol türevli plastik hammadde kaynaklarının biyolojik olarak parçalanma süreçlerinin uzun olması ve çevre kirliliğine neden olmasıyla plastik endüstrisi için yeni hammadde kaynaklarına olan ihtiyacı arttırmıştır. Yenilenebilir doğal kaynaklı polimerler, plastik malzemelerin üretiminde önemli bir hale gelmiştir. Doğal kaynaklı polimerler doğal monomerlerden sentezlenenler, bakteriyel polimerler ve doğada polimer olarak bulunanlar olarak sınıflandırılmaktadır (Gümüşderelioğlu ve Kesgin, 2004). Petrol ya da doğal gazdan elde edilen ticari polimerlerin kullanıldığı plastik endüstrisinde dünyada son yıllarda gittikçe artan çevresel bir sorun haline gelmiştir. Çevre kirliliğinin yanında yenilenemeyen kaynaklardan üretilmeleri başlıca sorunlardandır. Doğada mikroorganizmalar tarafından yok olabilen yenilenebilir kaynaklardan üretilen

biyobozunur plastiklere olan ilgi bu sorunlara çözüm oluşturması açısından bu plastiklere olan ilgiyi arttırmıştır. evre dostu ve yenilikçi malzemeler üzerinde çalışılan diğer materyaller biyoplastiklerdir (Sarasa vd., 2008).

Biyoplastikler biyobozunur plastikler gibi teknolojik ürünlerinin birçok çeşitli alanlarında kullanılmaya başlanmıştır. Biyoplastiklerin en büyük avantajları srdrlebilmeleridir. Günümüzde yaygın olarak kullanılan plastikler petrol, kömür, fosil gibi yakıtlardan elde edilmektedir. Biyoplastikler ise bitkisel katı ve sıvı yağlar, bitki nişastaları veya mikroorganizmalar gibi yenilenebilir biyolojik kaynaklardan elde edilen plastiklerdir. Biyoplastiklerin tarihi, petrokimyasal plastiklerin tarihinden daha geriye gitmektedir. 1860'da üretilen doğal kaynaklı ilk termoplastik ‘‘selüloid’’ dir. Bu malzeme selülozun kimyasal bir işlemlle çözünmez hale getirilmesiyle elde edilmiştir. Bu tarihten sonra biyokkenli plastik keşfine yönelik birçok çalışmalar yapılmıştır. Son yirmi yılda biyoplastiklere olan ilginin artmasıyla birlikte biyoplastikler üzerinde yapılan çalışmalarda ilerlemiştir ve birçok yeni polimer geliştirilmiştir. Termoplastik nişasta, polilaktik asit ve polihidroksialkonatlar doğal polimerlerden üretilen ticari öneme sahip biyoplastiklere örnek olarak verilebilir (Shen, 2010; Gümüşderelioğlu ve Kesgin, 2012). Biyoplastikler, bitki, hayvan, mantar, alg veya bakteriler gibi canlı organizmalar tarafından üretilmektedir. Biyoplastik malzemelerin hammadde kaynakları:

1. Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyoplastikler; genellikle nişastadan (mısır, patates, arpa, buğday, pirinç) (Lrcks, 1998; zdemir ve Erkmen, 2013), selüloz (Nawrath vd.,1995), lignin (Kumar vd., 2009), protein (buğday gluteni) (Jerez vd., 2007) ve yağ (Yenwo vd., 1977) gibi bitkisel hammaddelerden sentezlenmektedir.
2. Petrol türevli biyoplastikler, Bu biyo plastikler elde edilirken sentezlenmesinde petrol türevli yapıların kullanıldığı biyo çözünür polimerlerdir. rnek olarak polikaprolakton (PCL) ve polibtlen adipat tereftalat (PBAT) gibi.
3. Biyolojik-petrol karışımlı biyoplastikler, politrimetilen tereftalat (PTT), biyotermoset, biyonaylon gibi biyolojik ve fosil kökenli kaynakların kombinasyonuyla elde edilen polimerlerdir (zdemir ve Erkmen, 2013).

Biyoplastiklerin kolay bozunabilmesi, petrol türevli olan yakıtlara olan ihtiyacı azaltması çevreye zarar vermeden geri dönüşümünün olması, işlenmesinde harcanan enerji miktarının az olması ve yenilenebilir özelliklerine sahip olması gibi özellikler biyoplastikleri diğer plastiklerden üstün kılmıştır (Luengo vd., 2003).

Petrolden elde edilen plastik malzemeler ile biyo plastikler karşılaştırıldığında biyoplastikler üstün özellikler göstermektedir. Biyoplastikler; azaltılmış CO₂ emisyonları, normal plastiğe göre biyoplastikler daha az karbondioksit emisyonları göstermektedir. (Shen vd., 2009; Özdemir ve Erkmen, 2013). Biyoplastikler ticari ürünler elde etmek için kullanılmaktadır. Biyoplastikler üç şekilde hazırlanabilmektedir.

1. Bitkilerden doğal polimerlerin ekstraksiyon ve modifikasyon yöntemiyle; doğal polimerlerin pek çok farklı tipleri mevcuttur. Ekstraksiyon ve modifikasyon yoluyla bu polimerler elde edilerek ticari malzemelerde biyoplastik olarak kullanılmaktadır. Kauçuk, termoplastik nişasta, selüloz bu ürünlere örnek olarak verilebilmektedir.

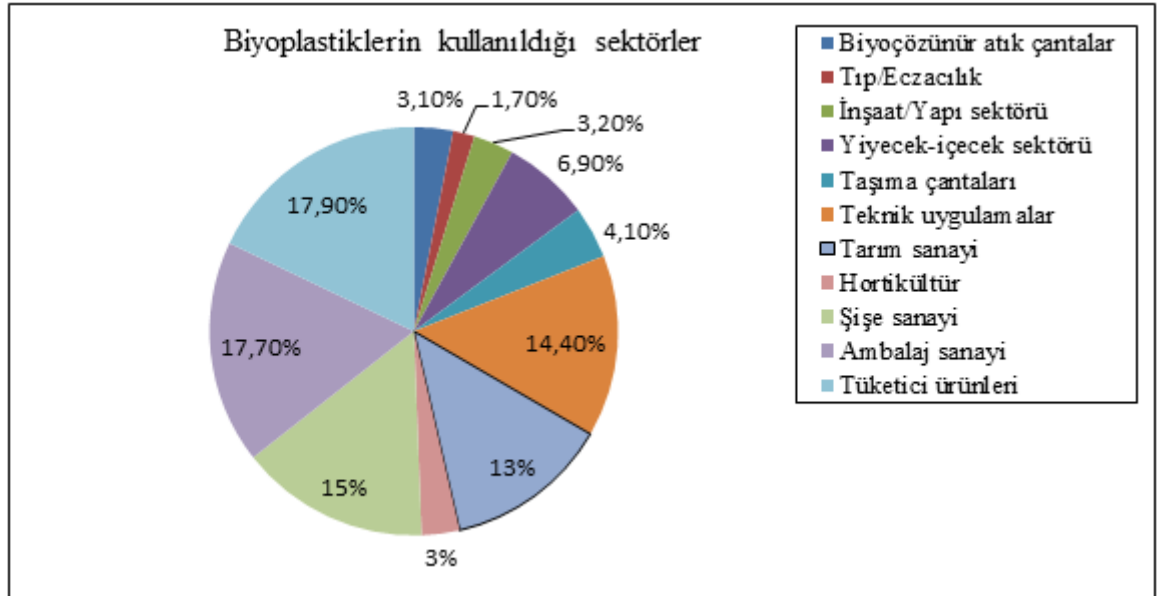
2. Biyo-monomerlerin polimerizasyonu ile elde edilenler; biyo-monomerlerden üretilen biyoplastikler köklü polimerizasyon teknikleri kullanılarak elde edilmektedir. Bu şekilde üretilen biyoplastiklere örnek olarak poliesterler, poliamidler, poliüretanlar ve bitkisel yağlar örnek olarak verilebilmektedir (Xia ve Larock, 2010).

3. Mikroorganizmalar tarafından polimerlerin üretimi; bu gruba giren biyoplastikler bakteri mikroorganizma içinde üretilen biyo polimerlerdir. Bu biyopolimerlere örnek olarak polyhydroxylalkanoates (PHAs) ve poli(hidroksibütirat) (PHB), verilebilmektedir (Chen, 2009).

Tablo 1: Biyoplastik kaynakları (Özdemir ve Erkmen, 2013).

Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyoplastikler	Biyo/petrol karışımli kaynaklardan elde edilen biyoplastikler	Biyo çözünür petrol kaynaklı biyoplastikler
Nişasta türevli plastidler (buğday, mısır, patates)	Termosetler (Biyo-Epoksi-Poliüretanlar)	Alifatik polyeesterler (polikaprolakton(PCL),Polibütülen Süksinat (PBS)).
Selülozik (selüloz esterleri)	Polyesterler	Alifatik-Aromatik polyeesterler (PolibütülenAdipat Tereftalat(PBAT)).
Soya plastikler (soya proteini/yağ bazlıplastidler)	PolitrimetilenTereftalat (PTT)	Polivinil Alkol
Polilaktik Asit (PLA)	Biyoçözünür karışımlar (Örnek; PLA+PBAT)	
Polihidroksialkonatlar(PHAs)	Biyo-Karışımlar Petrol +yenilenebilir plastik (örnek; petrol kökenli Polipropilen (PP)+PLA)	

Aşağıda verilen Şekil 1’de biyoplastiklerin kullanıldığı sektörlere ait dağılım oranları gösterilmiştir.



Şekil 1: Biyoplastiklerin kullanıldığı sektörler (Özdemir ve Erkmen, 2013).

Biyoplastik malzemeler plastik sektöründe önemli bir hammadde haline gelmiştir. Biyoplastiklerin kullanıldığı sektör dağılımları incelendiğinde en fazla biyoplastik kullanılan sektörler ambalaj sanayisi ve tüketici ürünlerinin kullanıldığı yerlerdir. Bu sektörler dışında biyoplastikler tıp, teknik uygulamalar, şişe sanayi ve tüketici ürünleri gibi pek çok alanda kullanılmıştır.

1.2 Çalışmada Kullanılan Biyopolimerler ve Nano Katkı Maddeleri

1.2.1 Poli Hidroksibütirat (PHB)

Bu polimerler, selüloz, hemiselüloz, lignin, nişasta, protein, yağ, polinükleotidler, glikolid laktit tabanlı lineer alifatik poliesterler, alifatik polyesterler ve aromatik ve alifatik polikarbonatlar grubunda yer almaktadır. Özellikle bu polimerler arasında mikrobik olarak üretilen Polihidroksialkanoat (PHA) olarak bilinen polimerler dikkat çekmektedir (Verhoogt vd., 1994). Polihidroksialkonatlar (PHA'lar) doğada tamamen (%100) parçalanabilen bir polimer sınıfıdır.

PHA'ların en yaygın ve en geniş kapsamlı olarak çalışılan tipi PHB'tır (Madison ve Huisman, 1999; Dinigüzel, 2007). Sürdürülebilir potansiyeli, PHB polimerinin ambalaj sektöründe kullanılmasına neden olmuştur. PHB polimerinin maliyetinin düşük olmasıyla birlikte bu polimerin sert ve kırılğan doğası işleme sırasında termal dayanımının az olması olumsuz özellikleri arasındadır (Mousavioun vd., 2010).

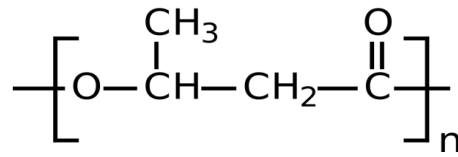
PHB polimeri ilk olarak Lemoigne tarafından, 1920'li yıllarda *Bacillus megaterium* bakterisinden elde edilen poli (3-hidroksibutrat) (PHB) homopolyesteri PHB polimeri olarak tanımlanmıştır (Lemoigne, 1926). Bu gözlemden sonra 1970'li yıllara kadar PHB polimeri ile ilgili herhangi bir çalışma harekete geçirilmemiştir. Petrol rezervlerinin azalması, alternatif enerji kaynağına olan ihtiyacın artmasıyla birlikte PHB polimeri ile ilgili bilimsel çalışmalar hız kazanmıştır. Biyoplastik üzerine çalışmalar yapılmıştır ve en yaygın olarak üretilen mikrobiyal biyoplastikler PHB, PHA ve bunların türevleridir. PHB suda çözünür ve hidrolitik bozulmaya karşı nispeten dirençlidir. PHB UV ışınlarına karşı dirençlidir ama asitler ve bazlara karşı zayıf dirence sahiptir. PHB polimeri kloroform ve diğer klorlanmış hidrokarbonlarda çözünmektedir (Azehar ve Tanisamdin, 2003). PHB kırılğan sert bir yapıdadır. PHB' nin bu fiziksel özelliğinden dolayı kullanım alanlarını

sınırlandırmıştır. Aşağıda verilen Tablo 2’de PHB polimerine ait fiziksel ve mekanik özellikler gösterilmiştir.

Tablo 2: PHB’nin fiziksel ve mekanik özellikleri (Akmala vd., 2003).

Özellikler	Değerler
Erime sıcaklığı (T _m , °C)	180
Çekme Direnci (Mpa)	40
Çekmede Elastikiyet Modülü (Mpa)	2500
Camsı Geçiş Sıcaklığı (T _g , °C)	4-5
Yoğunluk (g/cc)	1,2-1,4
Termal Ayrışma Sıcaklığı (°C)	2
Kristallik (%)	60-80
Kırılmada Uzama (%)	6
Elastikiyet Modülü (Gpa)	3,5

PHB polimeri preslenerek şekil verilebilen bir polimerdir (Madison ve Huisman, 1999; Lafferty ve Korsatko, 1988). PHB’nin genel formülü (C₄H₆O₂)_n şeklindedir. PHB’nin kimyasal yapısı Şekil 2’de gösterilmiştir.



Şekil 2: PHB’nin kimyasal yapısı (URL-1, 2015).

Günümüzde çevre sorunlarının artması, petrol türevli kaynakların biyoparçalanabilir özellikte olmaması, toksik etki bırakması gibi nedenlerden dolayı biyoyumlu ve çevre dostu bir polimer olan PHB’ye olan ihtiyaç artmıştır. Petrol bazlı plastikler doğada uzun süre parçalanmadan kalırken PHB polimeri birçok bakteri tarafından kısa bir zaman içerisinde parçalanarak su ve karbondioksit dönüşebilmektedir (Madison ve Huisman, 1999). Organik bileşiklerden nişasta, mantar PHB’ye eklenerek karakteristik özellikleri iyileştirilmektedir. Selüloz asetat katkı maddesi olarak PHB’ye en çok katılan organik bileşikler arasında yer almaktadır (Momani, 2009). Aşağıda verilen Şekil 3’de PHB polimerinin görüntüsü gösterilmiştir.



Şekil 3: PHB'nin genel görüntüsü.

PHB biyopolimeri yarı kristalin, yüksek bir erime sıcaklığına ve kristallik değeri yüksek bir polimerdir. PHB polimeri yüksek bir camsı geçiş sıcaklığına sahiptir. Bu nedenle oda sıcaklığında çevre sıcaklığında sert ve gevrek (Volova, 2004; Doi, 1991).

PHB oda sıcaklığında ikinci kristalizasyon sonucu daha fazla kırılgan hale gelmektedir. PHB herhangi bir zincir dallanma içermez ve bu nedenle de işlem sırasında kolay bir şekilde akıcı hale gelmektedir. Bununla birlikte PHB biyopolimerinin üç ana dezavantajı vardır. Fermantasyonu, işlenmesi verimsiz ve pahalıdır. Mekanik özellikleri ve şekillenebilme özellikleri kötüdür. Daha düşük çekirdeklenme yoğunluğuna sahiptir ve böylece mekanik özellikleri üzerinde olumsuz bir etkiye sahip çatlak ve bölünmeler oluşturabilmektedir (Avella vd., 2000). Erime sıcaklığı, 175 °C üzerindedir ve termal bozunma sıcaklığı, 210 °C, bu nedenle dar bir sıcaklık skalasında işlenmektedir.

PHB' de temel sorun, erime noktasında olan zincir ayrılmalarının ya da zincir kesici hızı çok hızlı bir şekilde gerçekleşmesidir. Mekanik özelliklerini geliştirmek için çeşitli girişimlerde bulunulmuştur. Çekirdekleştirici maddeler, ilave edilerek PHB polimerinin, ısı ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için çalışmalar yapılmıştır. Bununla birlikte, en ekonomik ve yaygın olarak kullanılan bir yöntem, diğer polimerler ya da katkı maddeleri ile birlikte PHB polimeri kullanılmıştır. Örnek olarak nişasta, selüloz ve selüloz türevleri, polilaktik asit (PLA), poli (vinil asetat) (PVAc), plastikleştiriciler ve kil dolgu maddesi ile

birlikte kullanılmıştır (Godbole vd., 2003; Innocentini vd., 2003; Yamaguchi ve Arakawa, 2007; Blümm ve Owen, 1995; Zhang vd., 2006).

Polihidroksibütirat (PHB), polyhydroxylvalerate (PHV), polilaktik asit (PLA), poli (glikolik asit) (PGA), polikaprolakton (PCL), poli (bütilen süksinat) (PBS) vb. gibi alifatik poliesterler dolgu maddeleri ve birbirleriyle karıştırılarak biyolojik olarak parçalanabilen biyopolimerler kullanılarak çevre dostu malzemeler üretilmektedir. Nanoteknolojide ki gelişmelerle birlikte PHB nano katkı maddeleri ile desteklenip paket filmleri, poşetler, torbalar, gıda ambalajlarında, şampuan ve meşrubat şişeleri, karton süt kutularının iç yüzey kaplamaları, tek kullanımlık çocuk bezleri, yıkanabilir kaplar, paketler ve ipler gibi kullanım alanlarına sahiptir. Mikroorganizmalar ve mantarlar tarafından doğada kendiliğinden parçalanabilme özelliğine sahip olmasından dolayı malzeme üretiminde bu tür biyopolimerlere olan ilgi artmıştır (Zhang, 2006). Şekil 4’de PHB biyopolimerlerinden elde edilmiş kompozitler gösterilmiştir.



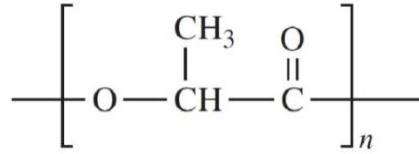
Şekil 4: PHB 'den elde edilmiş biyokompozitler.

1.2.2 Polilaktik Asit (PLA)

PLA yaygın olarak bilinen biyo-bazlı polimerler arasındadır (Crank, 2005; Awal vd., 2014). PLA polimeri Pelouze tarafından 1845 yılında keşfedilmiştir ancak o zamanlarda mevcut kaynaklar az olduğu için üretmek çok pahalı olmuştur. 1932 yılında başka bir grup PLA için laktik asit polimerizasyonunu gerçekleştirmiştir fakat bu yöntem uygulamada elverişsiz olmuştur. 1986 yılında Lipinsky ve Sinclair PLA polimerini potansiyel bir

plastik hammaddesi olarak tanımlamışlardır. Geçtiğimiz 100 yıl boyunca araştırmacılar PLA hakkında daha fazla bulgular elde etmişlerdir ve bu polimerin çevre dostu özellikte olduğu keşfedilmiştir ve PLA polimerine olan ilgi artmıştır. Bu polimer 2001 yılında ticarileştirilmiştir.

Poli (laktik asit), yenilenebilir kaynaklardan elde edilen en önemli plastiklerdendir. Biyobozunur olan PLA polimeri biyomedikal uygulamalarda kullanılan en önemli polyesterdir (Tsuji, 2005; Jain, 2000). PLA bazlı ürünler yoğun olarak tekstil, çanta, otomobil parçaları, çanta, elektronik, tüketim malları ve özellikle tıp alanında cerrahi amaçlarda kullanılmaktadır (Sawpan vd., 2007; Graupner ve Herrmann, 2009). Enjeksiyon kalıplama, ekstrüzyon ve ısıyla sıkıştırıp kalıplama yöntemleri kullanılarak işlenebilmektedir (Singh ve Vijay, 2008). PLA polimerinin kimyasal yapısı aşağıda Şekil 5’ de verilmiştir.



Şekil 5: PLA'nın kimyasal yapısı (URL-2, 2015).

Biyolojik olarak bozunabilir polyesterler ailesi arasında PLA polimeri dikkat odağı olmuştur. Nişasta gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilen ve ticari polimerlerle kıyaslandığında çok düşük ya da hiç toksik etkisi olmayan ve yüksek mekanik performans özelliklerine sahip PLA'nın termal stabilitesi düşüktür. Ticari polimer uygulamalarında alternatif kaynak olarak kullanılmaktadır. Termal özelliklerini iyileştirmek için çeşitli PLA karışımları üzerinde çalışmalar yapılmaktadır (Tsuji ve Fukui, 2003). Aşağıda Şekil 6'da PLA polimerinin genel görüntüsü verilmiştir.



Şekil 6: PLA'nın genel görüntüsü.

PLA'nın kolay işlenebilmesi, biyouyumlu olması, termal plastisitesi ticari potansiyelini arttırmıştır. (Bax ve Müssig, 2008; Cheng vd., 2009; Ochi, 2008; Okubo vd., 2009). Laktik asitin yoğunlaşma polimerizasyonu ya da katalizörler yardımıyla laktik asitin halka açılma polimerizasyonu yoluyla da sentezlenebilmektedir (Graupner vd., 2009; Plackett vd., 2003). PLA polipropilen ve polietilen gibi petrol türevli polimerlere göre daha pahalıdır. PLA'nın kırılkan karakterde olması uygulama alanlarını sınırlandırmaktadır (Liu vd., 2005). PLA üretiminin artmasıyla mevcut fiyatı zamanla azalma göstereceği tahmin edilmektedir. PLA kompozitlerinin mekanik özellikleri geliştirilerek plastikleştirici malzemeye modifiye edilerek kırılkanlığı azaltılabilmektedir (Awal vd., 2014). Mekanik olarak PLA polimerine bakıldığı zaman zincir yapısı yönlendirilmemiş (unoriented) olan PLA kırılkan bir yapıdadır fakat iyi mukavemete ve sertliğe sahiptir. Zincir yapısı yönlendirilmiş (oriented) PLA ise PET'e yakın değerler göstermektedir. Çekme ve bükülme modülü PLA polimerinin yüksek yoğunluklu polietilenden (PE), polipropilenden (PP), ve polisitirenden (PS) daha büyüktür. Biyo-bazlı polilaktik asit, petrol bazlı termoplastik polimerlerin yerini alabilecek mekanik özelliklere sahip olabilmektedir. PLA'nın diğer termoplastiklere sunduğu en önemli özellik yenilenebilir kaynaklardan üretilmesi ve biyo-çözünür olmasıdır. PLA günümüzde ciddi boyutlara ulaşan katı atık sorununa katkıda bulunma potansiyeline sahip olmakla birlikte petrol bazlı polimerlere olan ihtiyacı azaltabilecek malzemelerin başında sayılmaktadır. Özellikle paketlenme endüstrisindeki kullanımının yaygınlaşması ile çevreye pozitif etkilerinin olabileceği düşünülmektedir (URL-3, 2015). Aşağıda PLA polimerinin fiziksel ve mekanik özelliklerine ait değerler Tablo 3'de verilmiştir.

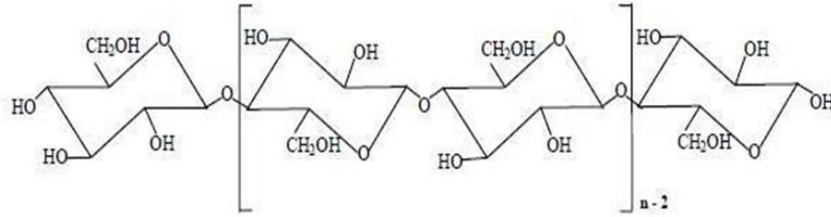
Tablo 3: PLA'nın fiziksel ve mekanik özellikleri (URL-3, 2015).

Özellikler	Değerler
Erime Sıcaklığı (T _m , °C)	150-160
Çekme Direnci (MPa)	70
Çekmede Elastikiyet Modülü (GPa)	3
Camsı Geçiş Sıcaklığı (T _g , °C)	60
Yoğunluk (g/cm ³)	1,25
Elastikiyet Modülü (GPa)	3,5
Kopma anındaki Uzama (%)	6
Eğilme Katsayısı (GPa)	4
Eğilme Direnci (MPa)	80
Isıl Eğilme Sıcaklığı (455 kPa, 66 psi, °C)	65
Kesme Modülü (GPa)	2,4
Özgül Isı Sığası (J/kg-K)	1800
Dayanım/Ağırlık Oranı (kN-m/kg)	40
Isıl İletkenlik (W/m-K)	0,13

2.2.3 Selüloz nanofibril (CNF)

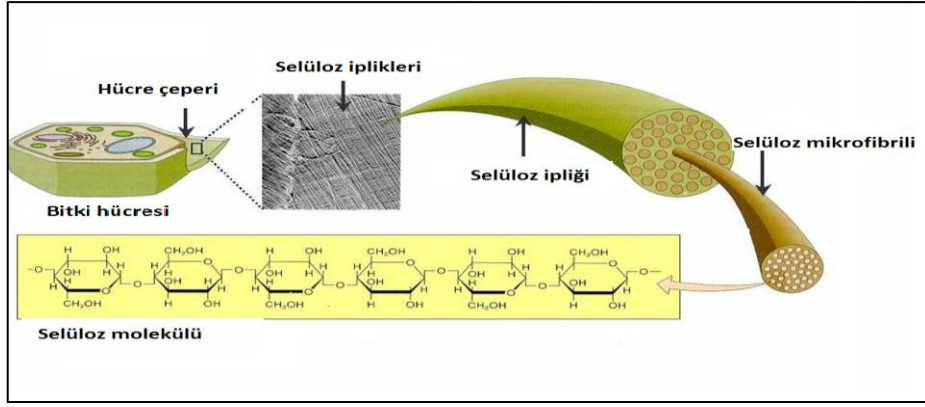
Selüloz, odun, keten, bambu, pamuk ve diğer bitkisel materyallerin hücre çeperinin temel maddesini oluşturmakta olup, odunun hücre çeperinin %40-60'ını kapsar. Doğada bitkiler tarafından üretilen selüloz saf halde bulunmaz. Selüloz en yaygın olarak kullanılan doğal maddelerden biridir ve en önemli ticari hammaddelerden biri haline gelmiştir. Bitkilerden elde edildiği için yeryüzünde bulunan en bol organik bileşiktir. Selüloz bitki hücresinin ana bileşenidir. Bazı hayvanlar örneğin tunikatlar (saydam yapılı deniz canlısı) gibi ve bazı bakteriler selülozu içermesine rağmen, bu türlerde selüloz içeriği bitkiler ile karşılaştırıldığında yok denecek kadar azdır. Selüloz, ilk olarak Anselme Payen 1839 yılında tarafından keresteden nitrik asit ve sodyum hidroksit çözeltisi ile muamele edilerek ayrılmıştır. Çok molekülü doğal selüloz yapısının kristal ve kristal olmayan fazları içerir. X-ışını kırınımı ile test edildiğinde, glikoz üzerindeki hidroksil grupları amorf konumda varsayılır çünkü kristalin olmayan faz, amorf konumunda varsayılmaktadır. Bununla birlikte, kristal faz halinde olan hidroksil gruplarının birbirine sıkı bir şekilde ağ oluşturarak hidrojen bağlarının kristal yapıda olduğunu göstermektedir (Zhang vd., 2008). Selüloz günlük yaşamda hammadde olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Selülozun kullanım alanları; deterjan, kozmetikler, gıda, tekstil, kâğıt boyalar, ilaç endüstrisi kaplama, mürekkepler vernik, cila, film ve patlayıcılar, levha, preslenmiş eşyalarda kullanılmaktadır. Selüloz yenilenebilir ve bol bulunan doğal polimer kaynaklarından (Qi vd., 2009). Selüloz bitkilerde hücre duvarının yapısal çerçevesinin ana bileşenini oluşturmaktadır. Selüloz kaynakları arasında birinci olarak odun gelmektedir. Selüloz

polimeri yenilenebilir, sürdürülebilir biyobozunur ve biyoyumlu özellikte olması bu polimere olan potansiyeli yükseltmiştir. Selüloz hamuru ve kâğıt, tekstil ve lifli kimya endüstrileri için önemli bir hammadde haline gelmiştir. Selüloz molekülü doğrusal bir polimerdir. Selülozun yapısında karbon (%44,44), hidrojen (%6,17) ve oksijen (%49,39) içerir. Molekül formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ şeklinde ifade edilmektedir. Burada ki n, yüzlerce binlerce hatta on binlerce değişen, glikoz gruplarının sayısını temsil etmekte ve bu durum polimerizasyon (DP) derecesi olarak gösterilmektedir. Belirli koşullar altında, farklı çözünürlüklere göre, selüloz üç tipe ayrılabilir; α - selüloz 20 °C sıcaklıkta, %16,5 sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi içinde çözünmektedir, β - selüloz buradaki asit çözeltisi ve kalan alkali çözeltinin nötralize edilerek ekstre birikmesiyle elde edilen kısımdır ve γ - selüloz ise nötralize olmuş çözelti içinde çözünür kalıntısı olan kısımdır. Genellikle α - selüloz endüstride selüloz saflığını ifade etmek için kullanılır. β - selüloz ve γ - selüloz ise geleneksel olarak hemiselüloz olarak bilinmektedir. Aşağıda verilen Şekil 7’de selüloz molekülünün kimyasal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 7: Selülozun moleküler yapısı (URL-4, 2002).

Molekül bakımından lineer bir polimer olup zincir şeklinde moleküllerden oluşmakta ve yapı taşı glikoz anhidrit birimleridir. Molekül formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ şeklinde tekrar edilmektedir. Boru şeklindeki hücre duvarı yapısına selüloz mikro lifleri, nanolifler sarılı şekildedir ve yarı kristalin selüloz molekülleri kendi eksenlerine paraleldir. Kristalin kısımların içindeki selüloz zincirleri düzgün ve uzun moleküller halinde birbirine hidrojen bağları ile bağlanmıştır. Doğrusal selüloz zincirlerinin bir demet haline gelmesiyle hücre duvarının yapısını oluşturan mikrofibriller oluşmaktadır (O’Sullivan, 1997). Selüloz molekülleri demetler halinde bir araya gelerek daha büyük yapıları oluşturmaktadır. En küçük demet fibril olarak adlandırılmakta ve çapı 3,5 nm olup yan yana 40 selüloz molekülünün uzanmasıyla oluşmaktadır. Şekil 8’de selüloz molekülünün mikrofibril yapısı aşağıda verilmiştir.



Şekil 8: Selüloz molekülüne ait fibril yapısı (URL-5, 2014).

Elementel fibriller de bir araya gelerek daha büyük demetler olan mikro fibrilleri oluşturmaktadırlar. Bu birimler birbirlerine hidrojen bağlarıyla bağlanmaktadır (Tozluoğlu vd., 2015). Nanoselüloza mikrofibril selüloz da denilmektedir (Surhone vd., 2011). Nanofibril selüloz (NFC), selüloz liflerinden asit hidroliz yöntemiyle homojenizatör yardımıyla mekanik parçalama ile lifler dağıtılarak elde edilmektedir. NFC boyutları kullanılan selüloz kaynağına ve üretim sürecine bağlıdır. Genellikle NFC 5-50 nm çapa ve birkaç mikrometre (μm) arasında uzunluğa sahiptir (Lavoine vd., 2012; Isogai, 2013). Mekanik yöntem kullanılarak elde edilen NFC de nanofibriller zarar gördüğü için polimerizasyon derecesi düşer. Mekanik özelliklerinin nispeten zayıf olmasına neden olur. Bu nedenle genel olarak NFC su ortamı içinde liflerin parçalanmasıyla elde edilir. Üretim sürecine bağlı olarak, nanoselülozdan macun kıvamında iğnemsî kristaller veya spagetti benzeri lifler elde edilir (Henriksson vd., 2007; Paakkö vd., 2007). Kompozitler de NFC kullanımındaki temel zorluk matriks içinde dolgu maddesi olan nanofibril selülozun homojen olarak dağıtılmasının güç olmasıdır. Nano boyuttaki selüloz fibrillerinin polimerlerin termal özelliklerini ve mekanik özelliklerini iyileştirdikleri için nano kompozit üretiminde kullanılmaktadır. Nanoselülozun en dikkat çekici özellikleri; hafif olması, sağlam olması, emici olması ve elektriği iletmesidir. İğneye benzeyen kristallerin sıkıca bir araya gelmesiyle oluşan nanoselülozun sağlamlık/ağırlık oranı (özgül dayanımı) paslanmaz çeliğin sekiz katıdır. Ayrıca çelikten çok daha ucuza mal edilebilmektedir (Oleksandr vd., 2016). Şekil 9'da Nanofibril selülozun genel görüntüsü verilmiştir.



Şekil 9: Nanofibril selülozun genel görünümü (URL-6, 2015).

Selüloz için yeni malzeme uygulamaları artmasıyla birlikte son zamanlarda geri dönüşüm ve sürdürülebilirlik gibi kavramların ön plana çıktığı günümüzde doğal liflerin kompozit malzemelerde kullanımı hızla artmaktadır. Takviye materyali olarak kullanılan selüloz liflerinin nano boyutta olması biyolojik olarak parçalanabilirlik ve geri dönüştürülebilirlik özellikleri düşük yoğunluk, yüksek özgül mukavemet değerlerinin yanı sıra bitkisel kökenli doğal kaynakların yenilenebilir olması biyokompozit malzemelerde takviye malzemesi olarak nanoselüloz kullanımı artmıştır (Habibi vd., 2010).

1.2.4 Titanyum Dioksit (TiO₂)

Titanyum elementi 1791 yılında İngiltere'de William Gregor tarafından keşfedilmiştir. Dört yıl sonra Martin H. Klaprot adında bir adam, bu mineralin yeni kimyasal element olduğunu kabul etti ve daha sonra titanyum olarak adlandırılmıştır (Greenwood, 1997). Titanyum dioksit (TiO₂) çok yönlü bir bileşiktir. TiO₂ tozlar, genellikle eski zamanlardan beri beyaz pigment olarak kullanılmıştır. Bunlar kimyasal olarak stabil, zararsız, ucuz ve görünür bilgedeki maddeleri absorbe eder. Bu nedenle beyaz bir renge sahiptir. Diş macunu, boya vb. şeylerde beyazlık ve opaklık vermek amacıyla kullanılır. TiO₂, UV ışığı ile uyarıldığı zaman fotoaktif özellik gösteren ve organik grupları parçalayabilen yarı iletken bir malzemedir. TiO₂, ışığa maruz bırakıldığında, suyun arıtılmasında, kendi kendini temizleyebilen, buğulanmayan yüzeylerin elde edilmesinde, fotokimyasal olarak kanser tedavisi uygulamalarında, havanın arındırılmasında kullanılmaktadır. Titanyum dioksit, toksik etki yapmadığı için kozmetik ürünlerde (güneş kremlerinde rujlar, vücut

losyonları sabun) ve aynı zamanda özel eczacılık alanlarında kullanılmaktadır. Titanyum dioksit ayrıca gıda ambalajlarında da tercih edilmektedir. Titanyum dioksitin foto katalitik özellikleri büyük ölçüde nanoteknolojiyle birlikte geliştirilmiştir (Mezughı, 2010). TiO_2 filmler, kimyasal buhar biriktirme, sıçratma, elektron demeti ile buharlaştırma, iyon ışını destekli biriktirme ve sol-jel gibi yöntemlerle değişik yüzeyler üzerine kaplanabilirler. TiO_2 anataz, rutil ve brukit olmak üzere üç farklı kristal yapıya sahiptir. Birçok uygulamada TiO_2 'in anataz formu en iyi fotoaktivite özelliği göstermektedir. Titanyum dioksit nano teknolojiye kullanılan üç ana maddeden biridir. Nano teknolojik boyalar, bütün tıbbi ilaçlar renklendirici ve koruyucu (kaplayıcı) madde özelliğini titanyum dioksitten almaktadır. Titanyum dioksit kalıcıdır ve biyolojik olarak asla parçalanmaz (Megep, 2009). Şekil 10'da TiO_2 partiküllerine ait görüntü verilmiştir.



Şekil 10: Titanyum dioksit saf olarak görünümü (URL-7, 2015).

TiO_2 Avantajları:

- Mantar, bakteri ve küf oluşumunu engeller
- İnsan sağlığı üzerinde olumsuz etkisi olan uçucu organik maddelerin foto katalitik kaplama yapılmış yüzeylere teması anında parçalanarak zararsız hale gelmesini sağlar
- Kimyasal kararlılığı yüksektir
- Kötü kokuyu önler
- Fotokatalitik kaplama yapılmış yüzeylerde buharlanmayı önler (URL-8, 2015).

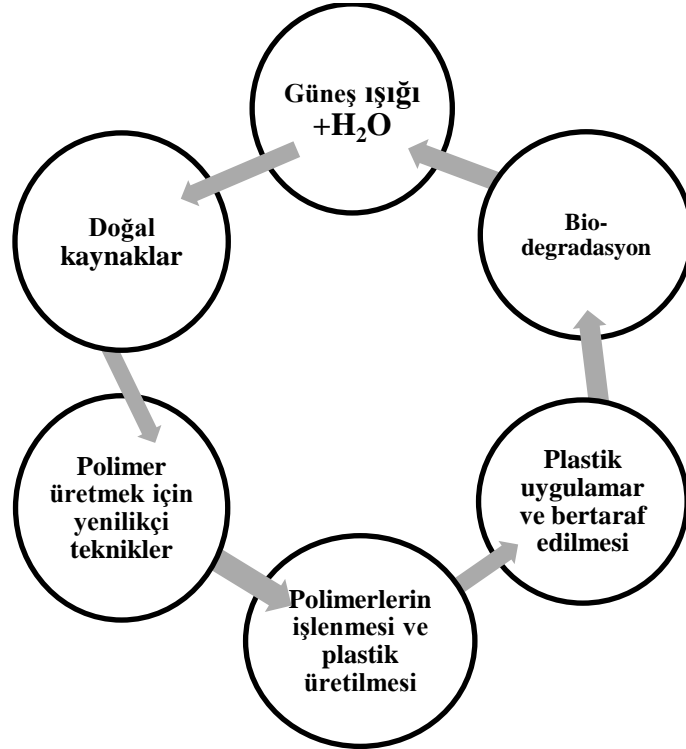
Nanopartiküller, nanoteknolojinin başlıca sınıflarından olan nano malzemelerin en önemli ürünlerinden biridir. Boyutlar 100 nm'nin altına indiğinde partiküllerin mekanik, optik, elektriksel vb. özelliklerinde kayda değer gelişmeler olduğu görülmektedir. Gümüş, TiO₂ gibi malzemelerin de nano boyutta boyutları küçültüldükçe anti bakteriyel özellik kazandığı bilinmektedir. Bunun yanı sıra, daha düşük boyutlarda anti viral özelliklerin de kazandırılabilceği ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır (Shin ve Ye, 2011). Partikül takviyeli malzemeler içerdikleri nano dolgu malzemesine göre dayanım, elektrik ve ısı iletkenliği, yarı iletkenlik, anti mikrobiyal veya anti viral, UV absorbe edici ve optik alanında birçok özellik kazanabilmektedir. Nanopartiküllerin takviye elemanı olarak kullanılması ile kompozit malzemelerin de özellikleri iyileştirilebilmektedir (Akdoğan vd., 2006).

BÖLÜM 2

LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Biyopolimerler

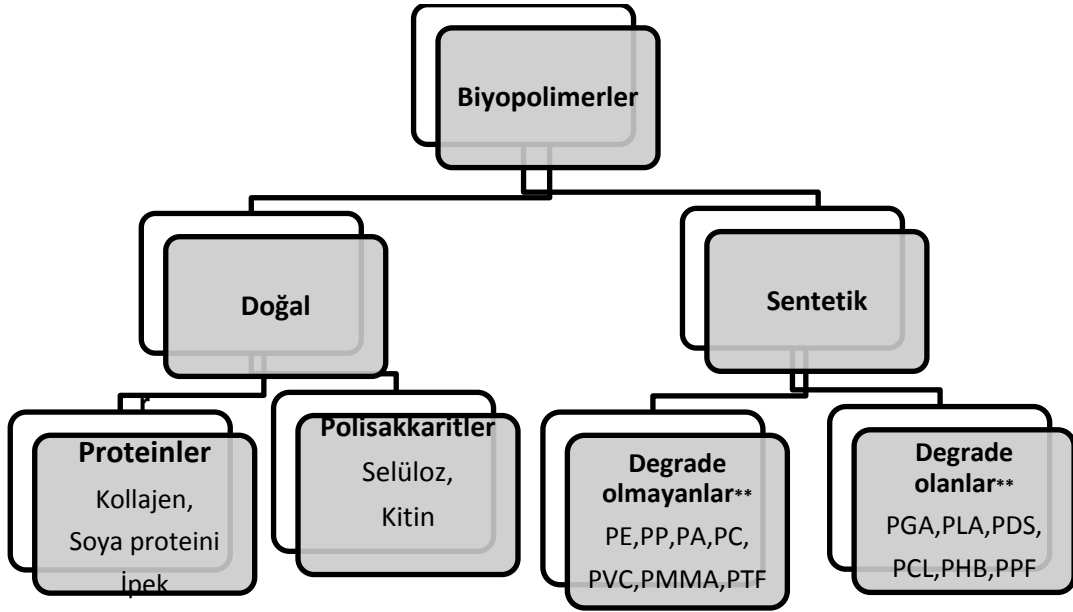
Biyopolimerler, biyo plastik ve biyobozunur plastikler gibi terimler ile eşanlamli olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, her biri farklı bir anlamlara sahiptir. Biyo-plastik mantarlar gibi yaşayan organizmalar tarafından biyolojik olarak parçalanabilen plastiklerdir. Doğal bir kaynaktan ya da yenilenebilir kaynaklardan bir ürün halinde elde edilen polimerle ise biyopolimer olarak bilinmektedir. Biyoplastikler biyo-bozunabilir olabilir, ancak biyolojik olarak parçalanabilir bir plastik malzeme, tamamen ya da biyolojik bir kaynaktan yapılmış anlamına gelmez. Örneğin, polikaprolakton (PCL) ve poli (bütilen süksinat) (PBS) gibi polimerler, biyo-bozunabilir ancak petrol bazlıdır (Momani, 2009). Şekil 11’de biyobozunur polimerlere ait yaşam döngüsü gösterilmiştir.



Şekil 11: Biyobozunur polimerlerin yaşam döngüsü (Gross ve Kalra, 2002; Tharanathan, 2003).

Daha önceden de bahsedildiği gibi petrol kaynaklarının azalması ve çevresel kaygılar bu polimerlere olan ilgiyi arttırmıştır. Yenilenebilir ve sürdürülebilir biyobozunur malzemeler

petrol rezervlerinin kullanımını azaltmak açısından önemlidir. Biyopolimerler yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen polimerlerdir. Biyopolimerler biyolojik olarak parçalanabilen ve toksik etkisi olmayan polimerlerdir. Biyopolimerlerin biyolojik olarak parçalanması birkaç hafta alırken diğer polimerlerin biyolojik olarak parçalanması birkaç ay sürmektedir. Biyolojik olarak parçalanma gücü polimerlerin plastik özellikleri ve polimer yapısına bağlıdır. Yapıları bozularak polimerlerin bu özellikleri değiştirilebilmektedir (Chandra ve Rustgi, 1998). Biyopolimerler biyolojik sistemler (mikroorganizmalar, bitki ve hayvan) tarafından üretilen, ya da kimyasal olarak, biyolojik başlangıç materyallerinden sentezlenebilmektedir (Gatenholm vd., 1992; Nzioki, 2010). Aşağıda verilen Şekil 12’de biyopolimerlerin sınıflandırılması gösterilmiştir.



**polietilen (PE), polipropilen (PP), poliamid (PA), polimetakrilatlar (PMA), politetrafluoroetilen(PTFE), polikarbonatlar (PC), polivinil klorür (PVC), polilaktik (PLA), poliglikolit (PGA), polikaprolakton (PCL), polidioksanon (PDS), polihidroksi bütirat (PHB), polipropilen fumigates (PPF).

Şekil 12: Biyopolimerlerin sınıflandırılması (Mohanty, 2000).

Doğal kaynaklı ve kimyasal sentez ile üretilmiş polimerler olmak üzere biyopolimerler kabaca iki bölüme ayrılmaktadır. Her iki gruptaki polimerler yaygın olarak kullanılmaktadır. (Ekiert ve Mlyniec, 2015). Tablo 4’de PHB/PLA biyopolimerleri ile yapılmış olan çalışmalar verilmiştir.

Tablo 4: PHB/PLA karışımları ile yapılmış çalışmalar.

Kullanılan Materyaller	Hazırlama Yöntem	Yapılan testler	Elde edilen sonuçlar	Kaynak
PHB, Plastikleştirici (DBEEA ¹) ve Selüloz lifi	Brebender termal karıştırıcı	DSC, FTIR, Optik özellikler, Su buharı geçişi	FTIR pikleri benzer sonuçlar göstermiştir, DSC' de Tm düşmüş ve Xc, artmıştır, Hem optik özellikleri hem de su buharı geçirgenliği düşmüştür	(Tanesa vd., 2015,)
PHBV ve PLA	Brebender termal karıştırıcı	FTIR, XRD, SEM, DSC, Bariyer Özellikleri, Reoloji Özellikleri	FTIR piklerinin karışım sonunda değiştiği gözlenmiştir. XRD pikleri benzer olduğu ifade edilmiştir. PHB/PLA karışımları için Tg değerleri elde edilmiştir. Tg, sa PLA' dan düşük PHB' den yüksek bulunmuştur. Tm değerleri farklılık göstermiştir. SEM sonuçlar düzensiz bir yapı ve porozitenin yüksek olduğunu saptamıştır. Bariyer özellikleri düşmüştür Reolojik özellikler inde kompleks viskozite düşmüş ve dinamik viskozite artmıştır.	(Zembouai vd., 2013,).
PLA, PHB, D-Limonene (LIM)	Brebender termal karıştırıcı	FTIR, SEM, Optik özellikler, oksijen geçirgenliği, DSC, TGA	Oksijen geçirgenliği artmıştır. FTIR piklerinde PHB ve LIM olan kompozitlerin pik tepe yoğunluğu azalmıştır. PHB' nin Tm sıcaklığı saf PLA 'ya göre biraz artmıştır. Tek bir Tg değeri elde edilmiştir yani formülasyonlar birbiriyle uyumludur. PLA ya LIM eklendiğinde Tg değerini düşürmüştür. SEM sonuçlarına bakıldığında bütün filmlerde homojen bir yüzey elde edilmiştir.	(Arrieta vd., 2013,).
PLA, PHB, Plastikleştirici (OLA ²) Carvacrol katkı maddesi	Microextruder	FTIR, Termal analiz(DSC, TGA),Mekanik özellikler, SEM,	PLA 'nın FTIR pikleri benzer sonuçlar göstermiştir. Tg değerleri düşmüştür. PLA' nın mekanik özellikleri literatürle eş değer sonuçlar elde edilmiştir. PLA matrisine PHB eklenmesi esneklik modülünü önemli ölçüde değiştirmemiştir. Karvakarol eklenmesi filmlerin kopma uzamasını etkilemediği gözlemlenmiştir. SEM görüntülerinde PLA filmlerinde pürüzsüz bir görüntü alınmıştır. Karışımlarda ise dağınık bir görüntü elde edilmiştir.	(Armentano vd., 2015,).
.PHB, PLA Lapol (Plastikleştirici)	Mikser, Carver ile presleme	SEM, XRD, Termal özellikleri	Literatürle eş değer sonuçlar elde edilmiştir. Lapol olan örneklerin yüzeyleri Lapol olmayanlara kıyasla daha pürüzlü olduğu gözlemlenmiştir. XRD pikleri incelendiğinde saf PLA-PHB pikleri ile Lapol karışımı Phb Pla pikleri ile benzer sonuçlar bulunmuştur. Ancak Lapol ilavesi ile karışımların kristalitesinin arttığı gözlemlenmiştir. Lapol ilavesi ile Tg değerlerinde bir azalma görülmüştür.	(Abdelwahab vd., 2012,).
PLA, PHBV, Kitin Nanowhiskers(Nc)	Eriyik karıştırma yoluyla üretilmiştir	SEM, DSC	SEM görüntülerine bakıldığında Nc ilavesi arttığında yığılmalar görülmüştür. Dsc sonuçlarına bakıldığında iki ana pik değeri elde edilmiştir ve bu pil değerleri literatürle eş değerdedir.	(Qi G., 2013,)

¹Bis[2-(2-butoxyethoxy)ethyl] adipate, ²Laktik asit oligomeri (OLA).

2.2 Çalışmanın Yapısı ve Amacı

Günümüzde nano teknolojideki ilerlemeler ile birlikte biyokompozit ve biyopolimer konusundaki çalışmalar artmıştır. Nano ölçekte partikül veya liflerin katıldığı kompozit malzemelerin gerek mekaniksel gerekse diğer özellikleri bakımından saf polimerlere göre daha üstün olduğu bilinmektedir. Nano boyutta partikül ya da lif ilaveleriyle bu tür kompozitlerin geliştirilmesi, üretimi, malzeme özelliklerinin belirlenmesi ve farklı alanlara uygulanması son zamanlarda oldukça önemli çalışma alanı haline gelmiştir. Bu polimerler doğada bozunabildikleri için çevreye daha az zarar vermekte, atık sorununu ortadan kaldırmakta, karbondioksit salınımını azaltmakta dolayısıyla iklime minimum seviyelerde etki etmesi gibi özelliklerinden dolayı ön plana çıkmaktadır.

Çalışmamızda, bir biyopolimer türü olan Polilaktik asit (PLA) ve Polihidroksibütirat (PHB) polimerleri, %0,5, %1, %2 oranlarında titanyum dioksit (TiO_2) ve Selüloz nanofibril (CNF) ile çift vidalı ekstruder yardımıyla karıştırılarak biyokompozitler elde edilmiştir. Kompozitler hazırlanırken daha homojen bir karışım için hızlı karıştırıcı kullanılarak örnekler ekstruder öncesi hazır hale getirilmiştir. Elde edilen kompozitlerin daha sonra fiziksel, mekanik, termal, morfolojik ve yapısal özellikleri araştırılmıştır. Çalışmanın alt amaçları;

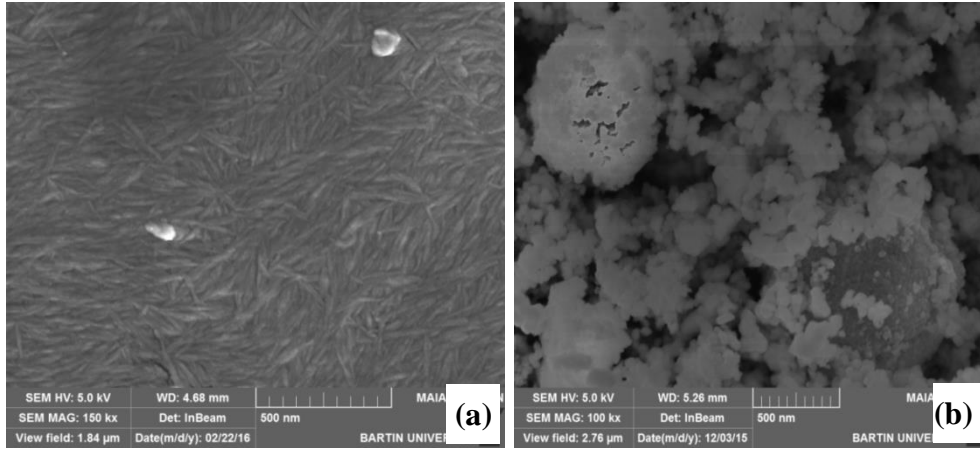
- Çift vidalı ekstruder yardımıyla PLA ve PHB biyokompozitlerin üretmek ve karakterize etmek,
- Yapısal olarak gevrek olan PLA, PHB ve PLA/PHB polimerlerinin özellikleri üzerinde nano- TiO_2 ve CNF katkı maddelerinin etkisini incelemek,
- Elde edilen PLA, PHB ve PLA/PHB biyokompozitlerinin mekaniksel olarak optimum özelliklere sahip formülasyonlarını belirlemek,
- PHB/ PLA karışımlarının en uygun oranlarını saptamak,
- Optimum mekanik özelliklere sahip PLA, PHB ve PLA/PHB karışımlarının özelliklerini (Fiziksel, mekanik, termal, yapısal) incelemek

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

Çalışmada kullanılan biyopolimerler Poli(laktik asit) (PLA) ve Polihidroksibütirat (PHB) İngiltere’de bulunan GoodFellow Cambridge Ltd.’den satın alınmıştır. Satın alınan polimerden PLA, doğal sarı renk görünümlü 3 mm çapında olup ME346310 sipariş kodu altında satılmaktadır. Kullanılan diğer biyopolimer olan PHB, ise açık sarı renkte olup 5 mm granül çapında ve BU396311 sipariş koduyla satılmaktadır. Çalışmada kullanılan katkı maddeleri Selüloz nanofibril (CNF), Türkiye’den Graphene Chemical Ltd.’den satın alınmıştır. Kullanılan CNF’ nin lif çapı 20 nm ve lif uzunluğu 200-300 nm civarındadır. Diğer kullanılan dolgu maddesi nano-TiO₂ 30 nm küre çapına sahiptir ve SiO₂ kaplı olduğundan hidrofilik bir özelliğe sahiptir. TiO₂ partikülleri, Kanada’da üretim yapan Mknano firmasından temin edilmiştir. Şekil 13’de kullanılan CNF ve TiO₂’nin SEM resimleri verilmiştir.

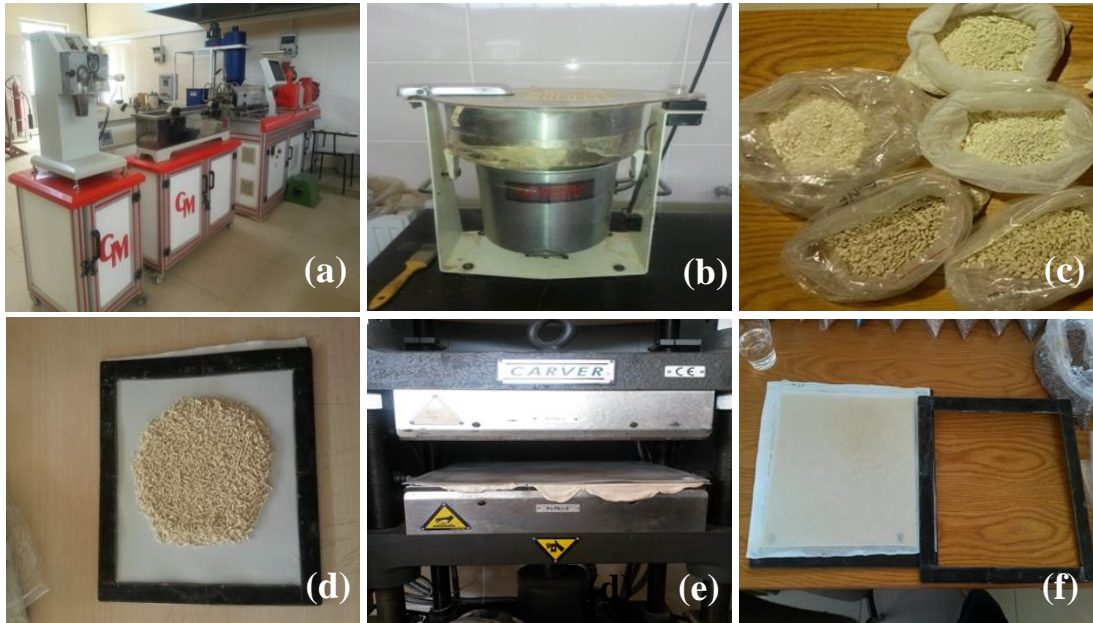


Şekil 13: Çalışmada kullanılan CNF (a) ve TiO₂ (b) elektron mikroskobu görüntüleri.

3.2 Kompozitlerin Hazırlanması

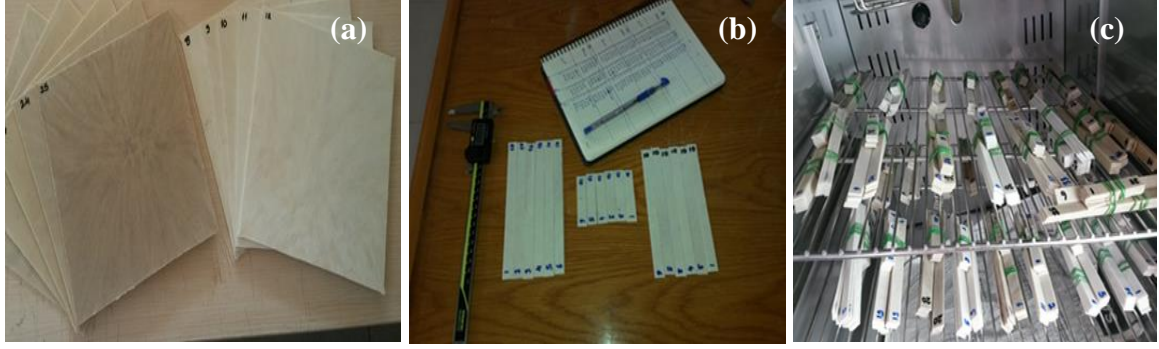
Biyokompozitlerin üretilmesi için kullanılan polimer ve dolgu maddeleri, hidrolitik degradasyona maruz kalmaması için tüm materyaller 80 °C ± 3 °C sıcaklıkta bir etüv içerisinde 1 gün boyunca bekletilerek kurumaları sağlanmıştır. Kompozitlerin hazırlanması

için Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesinde bulunan Gülnar Ekstruder firması tarafından yapılan çift vidalı ekstruder kullanılmıştır. Karışım süresince uygulanan ekstruder parametreleri, vidanın giriş çapı 10 cm, çıkış çapı 11,48 cm'dir. Diş yüksekliği başlangıçtan 1,75 cm çıkış noktasında ise 1 cm'dir. Üretim aşamasında karışım sıcaklığı 180 °C ve ekstruder vida dönme hızı 65 devir/dk olacak şekilde ayarlanmıştır. Çalışmada, biyopolimerlerin karışım formülasyonları PLA ve PHB için Tablo 4'de ve PLA/PHB karışımları için Tablo 5'de verilmiştir. Tablo 4 ve Tablo 5'de verilen formülasyonlara göre üretimler gerçekleştirilmiştir. Ekstruderde karışımı yapılan biyopolimer ve dolgu maddeleri karışım sonucunda soğutma sisteminden geçerken sertleştirilmiş ve kırıcılar yardımıyla kırılarak granül haline getirilmiştir. Granüller, presleme öncesinde 80 °C ± 3 °C sıcaklıkta bir etüv içerisinde 24 saat süreyle bekletilmiştir. Elde edilen polimer partikül karışımları preslenerek kompozit levhalar haline getirilmiş ve elde edilen levhalar kesilerek numaralandırılmıştır. Deney aşamasına geçmeden önce hazırlanan test örnekleri iklimlendirme kabiniinde 2 gün boyunca %65 bağıl nem ve 20 °C' de bekletilerek mekanik testler için hazır hale getirilmiştir. Şekil 14'de biyokompozitlerin çift vidalı ekstruder yardımıyla üretim aşamaları gösterilmiştir.



Şekil 14: Ekstruderden karışımların geçirilmesi (a), elde edilen kompozitlerin öğütülmesi (b), öğütülmüş haldeki karışımlar (c), presleme işlemi için kalıba dökülmesi (d), presleme işleminin yapılması (e), presleme işleminden sonra elde edilen biyokompozit levha (f).

Şekil 15'de elde edilen biyokompozit levhalar gösterilmiştir.



Şekil 15: Elde edilen biyokompozit levhalar (a), levhaların kesilerek kalınlık ve genişliklerinin ölçülmesi (b), kesilen örneklerin iklimlendirme kabine konulması ve mekanik testler için hazır hale getirilmesi (c).

Tablo 5: PLA ve PHB için kullanılan formülasyonlar.

Formülasyonlar	PHB	PLA	CNF	TiO ₂
Saf PHB	100	-	-	-
PHB+0.5CNF	99,5	-	0,5	
PHB+1CNF	99		1	
PHB+2CNF	98		2	
PHB+0.5TiO ₂				0,5
PHB+1TiO ₂				1
PHB+2TiO ₂				2
Saf PLA	-	100	-	-
PLA+0.5CNF	99,5		0,5	
PLA+1CNF	99		1	
PLA+2CNF	98		2	
PLA+0.5TiO ₂				0,5
PLA+1TiO ₂				1
PLA+2TiO ₂				2

Tablo 6: PLA/PHB karışımları için kullanılan formülasyonlar.

Formülasyon	PHB	PLA	CNF	TiO ₂
PHB-PLA	25	75	0,5	
			1	
			2	
				0,5
				1
				2
PHB-PLA	50	50	0,5	
			1	
			2	
				0,5
				1
				2
PHB-PLA	75	25	0,5	
			1	
			2	
				0,5
				1
				2

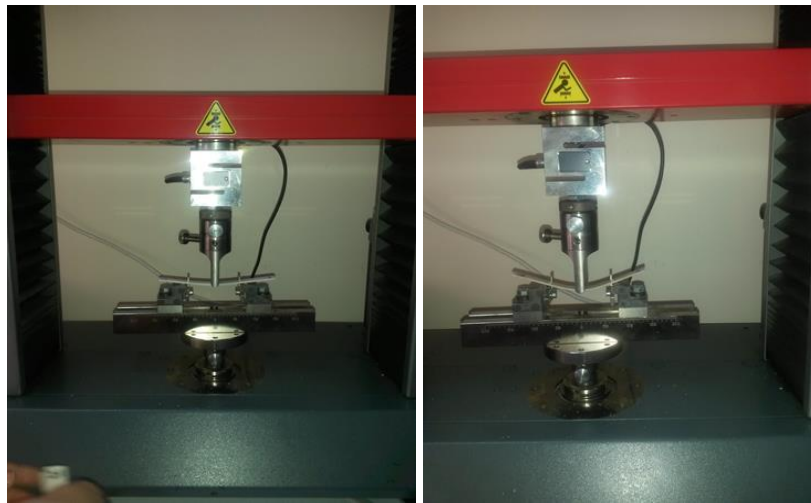
PHB (25)+PLA(75) karışımları Blend1, PHB (50)+PLA (50) karışımları Blend2 ve PHB (75)+PLA (25) karışımlarından elde edilen kompozitler Blend3 olarak kodlanmıştır. Örnekler iklimlendirme işlemi sonrasında iklimlendirme cihazından alınarak test yapılacak olan laboratuvara götürülmüştür. Bazı örnekler kırılğan yapılarından dolayı makinanın, örneği tuttuğu bölgelerin korunması için peçeteyle sarılmıştır.

3.3 Kompozitlerin Karakterizasyonu

Elde edilen kompozitlerin hepsinin mekanik özellikleri incelenmiştir. Mekanik optimizasyon sonrası elde edilen formülasyonlardan en iyi mekanik özellikleri gösteren kompozitlerin yapısal, termal ve morfolojik analizleri yapılmıştır.

3.3.1 Mekanik Özellikler

Eğilme Direnci (FMOR) ve Eğilmede Elastikiyet Modülü (FMOE); her bir örnek dayanaklar arasına yerleştirilerek eğilme direnci ölçülmüştür ve elde edilen verilerin aritmetik ortalaması bulunmuştur. Bu deney süresince Eğilme ve eğilmede elastikiyet testi ASTM D 790-07 takip edilerek yapılmıştır. Çekme direnci (TMOR), Çekmede elastikiyet direnci (TMOE); her bir örnek Zwick test cihazına yerleştirilmiştir. Daha sonra örnekler yük uygulanmış ve örnekler kopana kadar beklenmiştir. Bu test için her kompozitten 5 örnek kullanılmıştır. Çekme testi ASTM D 638-03 standardı kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 16: Kompozit malzemenin eğilme test aletine yerleştirilmesi.

Çentikli Şok Direnci (IIS); ASTM D 256-06 takip edilerek yapılmıştır. Çentikler örneklerin standartta belirtilen bölgelerde yapılmıştır. Elde edilen örnekler makine başlıklarına sıkıştırılarak analiz gerçekleştirilmiştir. Tüm örneklerden 6 farklı örnek üretilmiştir. Elde edilen değerler analiz edilerek sonuçlar belirlenmiştir.

Bu deneyde kullanılan Eşitlik 1 ve Eşitlik 2 de şu şekildedir;

Eğilme direnci;

$$\sigma_e = \frac{3.F.L}{2.b.d^2} \text{ (MPa)} \quad (1)$$

Eğilmede elastikiyet modülü;

$$E = \frac{F.L^3}{4.b.d^3.\Delta} \text{ (MPa)} \quad (2)$$

F= Kırılma anındaki maksimum kuvvet (N),

L= Dayanak noktaları arasındaki açıklık (mm),

d= Örnek kalınlığı (mm),

b= Örnek genişliği,

Δ = Eğilme miktarı (mm).

3.3.2 Yoğunluk

Farklı partiküllerle desteklenen kompozitlerin yoğunluklarını belirlemek için örnekler 103 ± 2 °C sıcaklıkta bir gün etüvde bekletilmiştir. Daha sonra örneklerin ilk olarak havadaki ağırlıkları belirlenmiş, ardından örnekler bir batırıcı yardımıyla 25 ± 2 °C sıcaklıktaki saf su içerisine daldırılarak ağırlıkları ölçülmüştür.

3.3.3 Termal Özellikler

3.3.3.1 Termogravimetrik Analiz (TGA/DTG)

Kompozitlerin üretilmesinde kullanılan partiküllerin ısıl özellikleri yaklaşık 10 mg'lık örnekler üzerinde TGA/SDRA 851 model Mettler Toledo analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örnekler 20 ml/dk'ya eşit akış oranında nitrojen gazı altında 10 °C/dk. ısıtma hızıyla sıcaklığı oda sıcaklığından 600 °C kadar tarama yapılmaktadır.

3.3.3.2 Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC)

DSC analizi 2920 modell Perkin Elmer cihazında gerçekleştirilmiştir. İzoterm eğrileri elde edilirken azot gazı altında 5 °C/dk. Isıtma oranında kullanılmıştır. Her test için 3 farklı numune kullanılmış ve kullanılan numune ağırlıkları 10 mg olarak konulmuştur. % 100 kristalin PLA (93,3 J/g) ve PHB (146 J/g) için teorik erime entalpileri ayrıca hesaplandı. Erime noktası (T_m), kristalizasyon sıcaklığı (T_c), erime entalpisi (ΔH_m), kristalizasyon entalpisi (ΔH_c) kristalinite (X_c) ile gösterilmiştir.

3.3.4 Morfolojik Özellikler

3.3.4.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Kompozitlerin taramalı elektron mikroskopu analizleri Tescan marka (MAIA3 XMU) cihaz kullanılmıştır. Örnekler analiz öncesinde küçük parçacıkla halinde kesilerek test cihazına yerleştirilmiştir. Kesilen bu yüzeylerde parlamamanın önlenmesi için bu yüzeyler altın tozuyla kaplanmıştır. Aşağıda Şekil 17’de SEM cihazına ait görüntüler verilmiştir.



Şekil 17: Sem cihazına ait görüntüler.

3.3.5 Yapısal özellikler

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

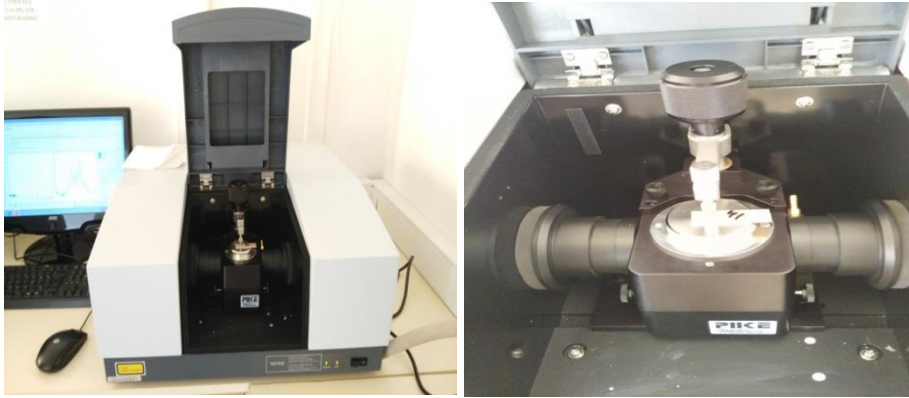
Kristallik derecesinin araştırılmasında X-ışını kırınım analizinden yararlanılmıştır. XRD analizinde; 40 kV voltaj ve 30 mA elektrik akımına sahip Rigaku Smartlab marka cihaz kullanılmıştır. Şekil 18’de verilen Rigaku Smartlab marka XRD cihazı kullanılmıştır.



Şekil 18: Rigaku Smartlab marka XRD cihazı.

3.3.5.2 Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi

Bartın Üniversitesi Orman Endüstri Mühendisliği bölümünde Shimadzu Marka Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) cihazı kullanılarak testler yapılmıştır. Shimadzu model cihaza uygun olarak PIKE marka ATR Diamond/ZnSe aparatı kullanılarak örneklerde herhangi bir bozunmaya neden olmadan yüzeyden katı ölçüm yapılmıştır. Her örneğin spektrası 4cm^{-1} çözünürlükte ve 4000-6000 tarama aralığında yapılmıştır. Her bir örnek üzerinde 20 tarama yapılmıştır. Şekil 19’da FTIR test makinesi gösterilmiştir.



Şekil 19: Ftir test cihazına ait görüntüler.

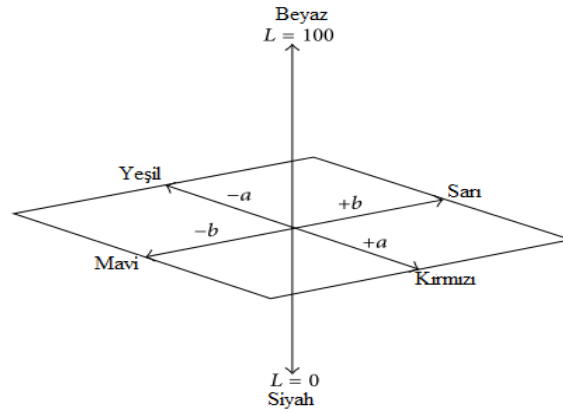
3.3.6 Hızlandırılmış Yaşlandırma Deneyi

Q-LAB QUV model yaşlandırma cihazı deney için kullanılmıştır. Yaşlandırma deneyi 8 saat UV ve 15 dk su püskürtme olmak üzere toplam 500 saat sürmüştür. Yapılan deneyde

ASTM G154 standartlarına uyulmuştur. UV dalga boyu 4 aşamada da 0,75 olarak 50 °C sıcaklıkta ayarlanmıştır. Bu deneyden çıkan numunelerin yüzey özelliklerine SEM analizi ile incelenmiştir.

3.3.7 Renk Ölçümü

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



Şekil 20: CIE Lab renk uzayı (URL- 9, 2015).

Renklilik koordinatlarına (L, a ve b) her bir örnek için yaşlandırma öncesi ve sonrasında bakılmıştır. Renk ölçümü D65 ışık kaynağı cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonrası bulunan bu değerler renk değişiminin bulunmasında kullanılmıştır. Renk değişiminin hesaplanmasında aşağıdaki Eşitlik 3-6'dan yararlanılmıştır;

$$\Delta L = L_f - L_i \quad (3)$$

$$\Delta a = a_f - a_i \quad (4)$$

$$\Delta b = b_f - b_i \quad (5)$$

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (6)$$

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.

3.3.8 Mantar Testi

EN 113 (1996) standardına göre, mantar testi için kullanılan kompozitler 0,5 x 1,5 x 3 cm boyutlarında ve her formülasyon için 6 tekrarlı olacak şekilde hazırlanmıştır. Mantarların besi ortamı için hazır %48'lik malt-agar karışımı kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltiyi sterilize etmek için beherlerin ağızı alüminyum folyo ile kapatıldıktan sonra 121 °C' deki otoklavda 20 dakika bekletilmiş ve aşılama kabiniinde soğutmaya bırakılmıştır. İyice soğuduktan ve dökülme kıvamına geldikten sonra her bir petri kabına yeterli miktarda (23 ml) dökülmüştür. Besi ortamlarına beyaz (*Trametes versicolor*) ve esmer çürüklük (*Coniophora puteana*) mantarları aşılandıktan sonra mantarların büyüebilmesi için petri kapları 22±1 °C ve %65±5 bağıl nemdeki iklimlendirme odasında mantar gelişimi tamamlanıncaya kadar bekletilmiştir. Süre sonunda petri kaplarına çürüklük öncesi tam kuru ağırlıkları alınmış olan test ve kontrol örnekleri yerleştirilip iklimlendirme odasında 8 hafta süreyle bekletilmişlerdir. Süre sonunda petri kaplarından alınan örnekler 60±2 °C'deki etüvde değişmez ağırlığa gelinceye kadar bekletildikten sonra ağırlıkları alınıp çürüklük sonrası tam kuru ağırlık olarak kaydedilmiş ve ağırlık kaybı hesaplanmıştır.

3.3.9 İstatistiksel Analiz

Veriler SPSS istatistiksel paket programı kullanılarak ve %95 güven düzeyi esas alınarak analiz edilmiştir. Veriler ve bunlar arasındaki istatistiksel farklılık basit varyans analizi ile hesaplanmıştır. İlişki olması durumunda ağırlık kaybı üzerine etkili olan varyasyon Duncan testi ile belirlenmiştir.

BÖLÜM 4

BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Mekanik Özellikler

Çalışmamızda kullanılan formülasyonların hepsinin mekanik özellikleri test edilmiştir. Mekanik özellikler incelenerek en iyi mekanik performansı gösteren biyopolimer nanokompozitlerin termal özellikleri karakterize edilmiştir. Tablo 7 ve 8’de PHB ve PLA kompozitlerine ait yoğunluk, çekme, çekmede elastikiyet, eğilme, eğilmede elastikiyet ve çentikli şok direnci değerleri araştırılmıştır. Ayrıca Duncan test sonuçlarında verilmiştir.

Tablo 7: PHB kompozitlerine ait mekanik özellikler.

Formülasyon	Yoğunluk (g/cm ³)	Çekme Direnci (MPa)	Çekmede Elastikiyet Modülü (MPa)	Eğilme Direnci (MPa)	Eğilmede Elastikiyet Modülü (GPa)	Çentikli Şok Direnci (Kj/m ²)
Saf PHB	1,24 B	9,5 A	550,0 AB	18,0B	1133,3BC	2,5B
PHB+0.5CNF	1,22 AB	11,7 A	554,1 B	18,1A	1258,3A	2,6A
PHB+1CNF	1,22AB	13,9 B	556,1AB	23,3A	1681,2B	3,1A
PHB+2CNF	1,21AB	14,9 B	561,4AB	19,4C	1142,3D	2,6B
PHB+0.5TiO ₂	1,19 A	17,8 CD	501,3 B	23,6AB	1430,8A	3,6A
PHB+1TiO ₂	1,20AB	18,8 D	523,9AB	21,6C	1363,7C	3,4C
PHB+2TiO ₂	1,16B	16,7 C	469,1A	20,6BC	1358,3BC	3,0BC

Tablo 8: PLA kompozitlerine ait mekanik özellikler.

Formülasyon	Yoğunluk (g/cm ³)	Çekme Direnci (MPa)	Çekmede Elastikiyet Modülü (MPa)	Eğilme Direnci (MPa)	Eğilmede Elastikiyet Modülü (GPa)	Çentikli Şok Direnci (Kj/m ²)
Neat PLA	1,17A	40,4 AB	1176,5AB	70,9CD	3048,9B	3,2D
PLA+0.5CNF	1,20A	49,8 A	1277,8 B	76,8A	3609,1A	3,1BCD
PLA+1CNF	1,20A	49,7 A	1223,7AB	80,4D	3279,7B	3,3BCD
PLA+2CNF	1,18A	49,3 A	1171,8AB	83,5BC	3531,9AB	2,6CD
PLA+0.5TiO ₂	1,22A	49,4 A	1269,9 B	87,0BCd	3400,4B	3,0A
PLA+1TiO ₂	1,16A	49,8 A	1152,7AB	81,0B	3528,2AB	3,1BC
PLA+2TiO ₂	1,22A	49,8 A	1074,6A	82,2BC	3531,2B	3,4AB

Tablo 7 ve 8’de kompozitlerin yoğunluk değerlerine bakıldığında hepsinin yaklaşık 1,2 g/cm³ olarak bulunduğu görülmektedir. Yoğunluk değerlerine anlamlı bir değişim olmamıştır. CNF ve TiO₂ ilavesi kompozitlerin hem TMOR direncini hem de TMOE

olumlu yönde etkilemiştir. PHB/CNF karışımı kullanılarak elde edilen nanokompozitler de en yüksek TMOR değeri 14,9 MPa ile %2 CNF katkı maddesi kullanılarak elde edilen kompozitlerden elde edilmiştir. TMOE ise 561 MPa ile %2 CNF ilave edilen kompozitlerde olduğu gözlenmiştir. TiO₂ kullanılan kompozitlerde ise en yüksek TMOR %1 TiO₂ 18,8 MPa olarak ve TMOE 523,9 MPa ile %1 TiO₂ ile elde edilen kompozitlerden elde edilmiştir. Kompozitlerin FMOR ve FMOE modülü incelendiğinde ise en yüksek FMOR 23,6 MPa ile %0,5 TiO₂ kompozitlerinde, FMOE modülü ise en yüksek olarak %1 CNF ile 1681 MPa olarak bulunmuştur. Kompozitlerin direnç değerlerine bakıldığında kompozit içerisindeki CNF miktarı arttıkça çentikli şok direncinde artış gözlenmiştir. Fakat %2 CNF ilavesi ile Izod IS düşmüştür. Buna karşın kontrol örneklerinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. TiO₂ ilavesinde ise %0,5 oranında TiO₂ kullanıldığında direnç 3,6 kJ/m² iken %2 TiO₂ katkı maddesi kullanıldığında bu değer 3,0 kJ/m² kadar düşmüştür. Buna karşın saf PHB bu değerde yüksektir. PLA polimeri kullanılarak elde edilen kompozitlerin TMOR ve TMOE bakıldığında TMOR katkı oranına bağlı olarak TMOR ve TMOE artarken, TMOE % 0,5-1 CNF ve %0,5 TiO₂ artmış değerlerinde düşmüştür. Hem FMOR hem de değerleri katkı maddesi ilavesiyle yükselmiştir. Genel olarak kompozitlerin mekanik özelliklerine bakıldığında kullanılan katkı maddesinin kompozitlerin mekanik özelliklerini iyileştirdiği söylenebilmektedir. Burada PLA ve PHB'nin mekanik optimizasyonu sonucunda TGA, XRD, FTIR analizlerinin %1 CNF, TiO₂ ve saf polimerlerde yapılmasına karar verilmiştir. Tablo 9, 10,11'de karışımlardan elde edilen kompozitlerin mekanik özellikleri verilmiştir.

Tablo 9: Karışım1'den elde edilen kompozitlerin mekanik özellikleri.

Formülasyon	Yoğunluk (g/cm ³)	Çekme Direnci (MPa)	Çekmede Elastikiyet Modülü (MPa)	Eğilme Direnci (MPa)	Eğilmede Elastikiyet Modülü (GPa)	Çentikli Şok Direnci (Kj/m ²)
PHB(25)+PLA(75)	1,2 A	32,0 D	1160,3AB	51,8E	2745,8F	2,2C
PHB(25)/PLA(75)+0.5CNF	1,2 A	37,4C	1073,0C	61,1D	3002,5E	2,4A
PHB(25)/PLA(75)+1CNF	1,3 A	17,7E	750,2C	33,2E	1939,9F	2,5AB
PHB(25)/PLA(75)+2CNF	1,2 A	17,0A	620,1AB	28,6B	1709,9B	3,1AB
PHB(25)/PLA(75)+0.5TiO ₂	1,2 A	22,4A	890,0A	41,1A	2221,1A	2,7C
PHB(25)/PLA(75)+1TiO ₂	1,2 A	23,8B	1043,7B	41,5C	2484,8C	3,5BC
PHB(25)/PLA(75)+2TiO ₂	1,2 A	34,4B	758,0C	60,5C	3061,8D	3,1D

Tablo 10: Karışım2'den elde edilen kompozitlerin mekanik özellikleri.

Formülasyon	Yoğunluk (g/cm ³)	Çekme Direnci (MPa)	Çekmede Elastikiyet Modülü (MPa)	Eğilme Direnci (MPa)	Eğilmede Elastikiyet Modülü (GPa)	Çentikli Şok Direnci Kj/m ²)
PHB(50)+PLA(50)	1,2A	20,5B	781,7BC	34,1B	1779,5A	2,6D
PHB(50)/PLA(50)+0.5CNF	1,2 A	27,2A	998,6A	44,8A	2408,5A	2,8ABC
PHB(50)/PLA(50)+1CNF	1,2 B	27,1C	980,0D	43,2D	2389,7B	2,8BC
PHB(50)/PLA(50)+2CNF	1,2 B	26,4C	970,3D	42,5C	2331,2B	2,4BC
PHB(50)/PLA(50)+0.5TiO ₂	1,2 B	22,0C	835,9D	35,0CD	1957,6B	2,9A
PHB(50)/PLA(50)+1TiO ₂	1,1 A	22,2A	932,4AB	40,1AB	2299,3A	2,5C
PHB(50)/PLA(50)+2TiO ₂	1,2 B	24,4B	885,2CD	37,0C	1941,2B	3,3AB

Tablo 11: Karışım3'den elde edilen kompozitlerin mekanik özellikleri.

Formülasyon	Yoğunluk (g/cm ³)	Çekme Direnci (MPa)	Çekmede Elastikiyet Modülü (MPa)	Eğilme Direnci (MPa)	Eğilmede Elastikiyet Modülü (GPa)	Çentikli Şok Direnci Kj/m ²)
PHB(75)+PLA(25)	1,2 A	17,0E	568,0E	23,1E	1271,4F	2,4B
PHB(75)/PLA(25)+0.5CNF	1,2 AB	18,8C	730,8A	30,7A	1794,0A	2,3AB
PHB(75)/PLA(25)+1CNF	1,2 B	16,6D	594,7C	25,9C	1486,9D	2,4A
PHB(75)/PLA(25)+2CNF	1,2A	13,2C	641,3AB	22,3B	1353,2BC	2,8AB
PHB(75)/PLA(25)+0.5TiO ₂	1,2AB	15,4A	636,5B	24,4A	1594,3AB	2,5B
PHB(75)/PLA(25)+1TiO ₂	1,2B	19,3B	956,6B	42,3AB	2466,4C	3,6AB
PHB(75)/PLA(25)+2TiO ₂	1,2B	35,6D	1047,8D	60,5D	3034,8E	2,8C

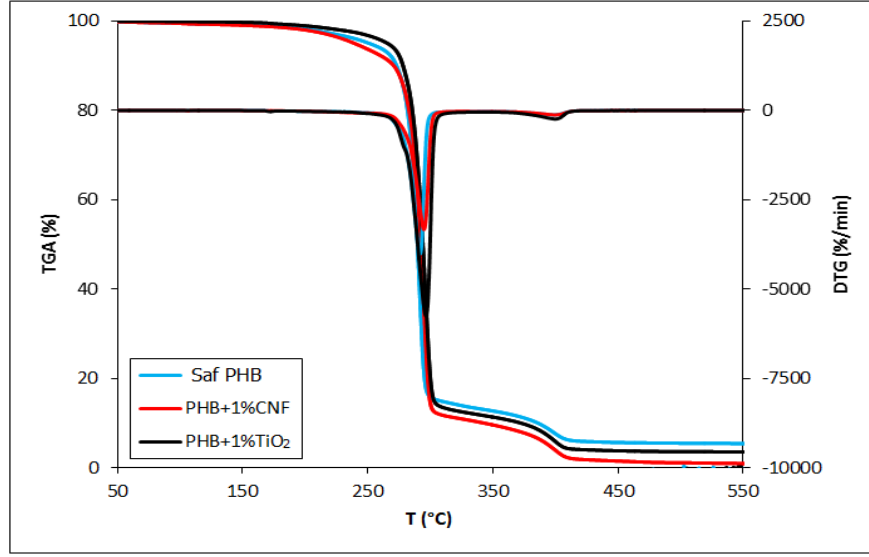
Tablo 9, 10 ve 11'de karışımlardan elde edilen kompozitlerin mekanik özelliklerine bakıldığında TMOR %0,5 CNF kompozitlerinde 37,4 MPa olarak ve TMOE ise gene %0,5 CNF katkı maddesi kullanılarak elde edilen kompozitlerde 1073 MPa olarak bulunmuştur. FMOE %0,5 CNF ile elde edilen kompozitlerde 61,1 MPa olarak, FMOE ise 3061 MPa ile %2 TiO₂ katkı maddesi kullanılarak elde edilen kompozitlerden elde edilmiştir. Blend1'den elde edilen kompozitlerin çentikli şok direnci her iki katkı maddesi kullanılarak elde edilen kompozitlerin direnç değerlerini arttırmıştır. Blend2 ait kompozitlerin mekanik özelliklerine bakıldığında ise çekme ve çekmede elastikiyet modülü katkı maddesi ile birlikte artmıştır. %0,5 CNF ile elde edilen kompozitlerde çekme direnci 27,2 MPa ve çekmede elastikiyet modülü 998,6 MPa olarak bulunmuştur. TMOR ve TMOE ise %0,5 CNF kullanılan kompozitlerde FMOR için 44,8 MPa ve FMOE için 2408,5 MPa olarak elde edilmiştir. En yüksek %0,5 CNF ve %1 CNF için 2,5 kj/m² ve %2 TiO₂ için 2,3 kj/m² olarak elde edilmiştir. Blend3'den elde edilen kompozitlerin TMOR

değerlerinde %0,5 CNF için artış meydana gelirken diğer formülasyonlar da düşüş olduğu saptanmıştır. %1 ve %2 TiO₂ en yüksek TMOR değeri 35,6 MPa ile %2 TiO₂ içeren kompozitlerde ve TMOE ise yine en yüksek değeri %2 TiO₂ katkı maddesinin kullanılarak elde edilen kompozitlerde 1047,8 MPa olarak gözlenmiştir. Blend3'den elde edilen kompozitlerin FMOR bakıldığında ise en yüksek direnç değeri %2 TiO₂ kompozitlerde 60,5 MPa olduğu belirlenmiştir. FMOE yine en yüksek %2 TiO₂ kompozitlerinde 3034,8 MPa olarak saptanmıştır. Çentikli şok direnci değeri 3,6 kJ/m² olarak %1 TiO₂ içeren kompozitlerde belirlenmiştir. Genel olarak elde edilen bütün biyopolimer nanokompozit kompozit malzemelerin mekanik özellikleri değerlendirildiğinde kullanılan katkı maddesinin kompozitlerin mekanik özelliklerini olumlu yönde etkilediği belirlenmiştir. Kompozitlerin bazılarında katkı maddesi miktarı artarken mekanik özellikleri iyileşmiş bazılarında ise kompozitlerin mekanik özelliklerinde bir düşüş meydana geldiği tespit edilmiştir. Bunun nedeni olarak katkı maddesi miktarı arttıkça lifler/partiküller üzerinde homojen bir karışım elde edilememesinden kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak saf polimerlerden elde edilen kompozitlere göre CNF ve TiO₂ kullanılarak elde edilen kompozitlerin mekanik davranışlarının daha iyi olduğu saptanmıştır. Elde edilen sonuçlar literatür bilgileri ile karşılaştırıldığında benzer sonuçlar elde edildiği belirlenmiştir. Abdulkhani vd., (2014) yaptığı çalışmada PLA ve CNF katkı maddesini kullanmıştır. %3 CNF kullanılarak elde edilen kompozitlerde maksimum TMOR ve TMOE gerçekleştiğini tespit etmiştir. Singh vd., (2007) yaptıkları çalışmada kompozitlere kompozitlerde bambu lifini kullanmışlardır. Katkı maddesi miktarı artarken mekanik özelliklerinin iyileştiği belirlenmiştir. TMOR direncinin lif oranı arttıkça düştüğü gözlenmiştir. Hazırlanan kompozitlerin TMOR, TMOE, FMOR, FMOE, Izod IS değerlerinin değişimleri anlamlı olup olmadığı varyans analizi ile incelenmiştir. Analiz sonucunda değerlerin istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmüştür. Hangi gruplar arasında anlamlı değişim olduğunu araştırmak için Duncan testi yapılmıştır. Sonuç olarak mekanik optimizasyon sonucundan TGA, XRD, FTIR analizleri %0,5 ve %2 katkı maddesi içeren biyopolimer nano kompozitlerinden yapılması kararlaştırılmıştır.

4.2 Termal Özellikler

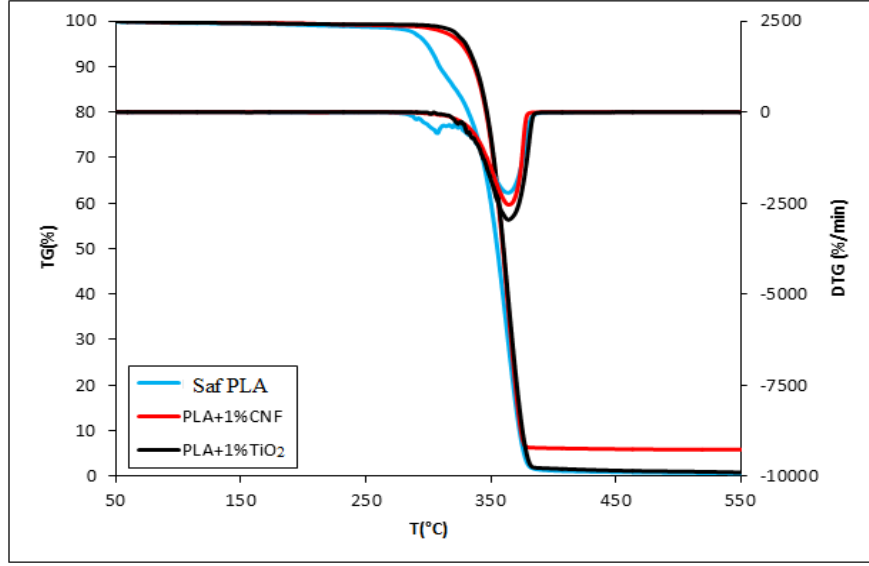
4.2.1 Termogravimetrik Analiz (TGA/DTG)

Çalışmada elde edilen biyokompozitlerin termal bozulma davranışı TGA ile karakterize edilmiştir. Çalışmada kullanılan formülasyonlardan en iyi mekanik özellikleri gösteren karışımların termal özellikleri incelenmiştir. Saf PHB ve PLA karışımlarında %1 CNF, %1 TiO₂ oranları test edilmiştir. PHB/PLA karışımlarında ise %0,5 CNF, %2 CNF, %0,5 TiO₂, %2 TiO₂ oranları kullanılmıştır. Şekil 21’de PHB biyokompozitlerine ait TGA/DTG eğrileri verilmiştir. Grafikte verilen TGA eğrilerine bakıldığında ilk olarak 80 °C-200 °C suyun uzaklaşmasıyla birlikte eğrilerin başlangıcında belli bir kütle kaybının gerçekleştiği görülmektedir. TGA eğrilerine bakıldığında T_{10%} parçalanma sıcaklıklarına bakıldığında 273 °C sıcaklıkla PHB polimerinde gerçekleşmiştir. %1 TiO₂/PHB karışımından elde edilen kompozitlerin parçalanma sıcaklığı 278,2 °C’ de belirlenmiştir. Üçüncü parçalanma sıcaklığı olarak ise 271 °C’de ise %1 CNF/PHB biyokompozitlerin de gerçekleşmiştir. TGA eğrileri incelendiğinde TiO₂ ilave edilerek elde edilen kompozitlerin bozunma sıcaklıkları daha yüksektir. Buna karşın, T₁₀ CNF katkı maddesi kullanılarak elde edilen kompozitlerin parçalanma sıcaklığı PHB’ nin gerisinde kalmıştır. TGA eğrisi incelendiğinde T₁₀’da TiO₂ ilaveli kompozitler en yüksek sıcaklıklar verirken, T₅₀’de her iki kompozit saf PHB’ den yüksek sıcaklıklar göstermiştir. T₈₅’e bakıldığında ise partikül ilaveli kompozitler saf PHB’nin gerisinde kalmıştır. Bu durum PHB polimerinin de selülozik bir yapıya sahip olmasından kaynaklandığı söylenebilir. Birim zaman da maksimum kütle kaybını gösteren DTG sıcaklıkları da gene Şekil 21’ de verilmiştir. Kompozitlerin DTG değerlerinin ise saf PHB’ye göre yükseldiği bulunmuştur. Maksimum kütle kaybını gösteren DTG eğrisi 294,6 °C sıcaklıkla %1 CNF/PHB ve %1 TiO₂/PHB için 296,6 °C de olduğu tespit edilmiştir. Aşağıda Şekil 21’de PHB biyokompozitlerine ait TGA/DTG eğrileri verilmiştir.



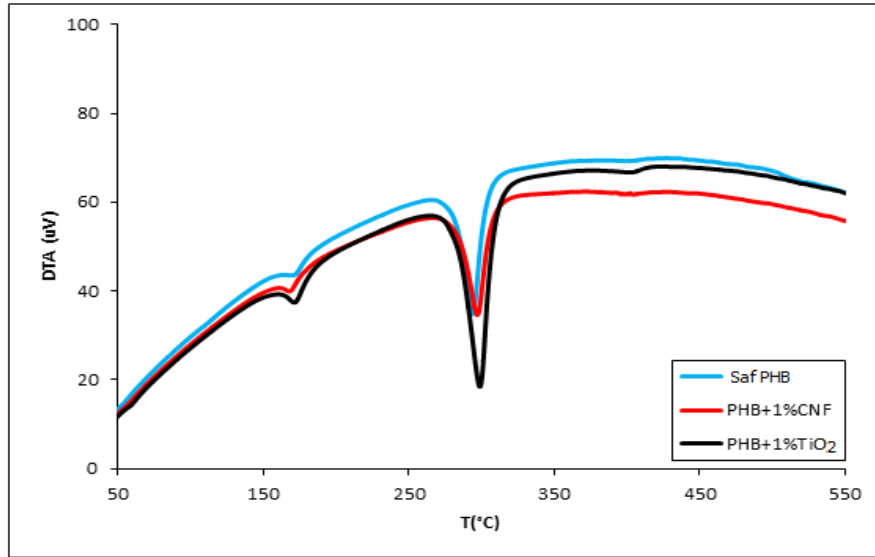
Şekil 21: PHB biyokompozitlerin TGA/DTG eğrileri.

Aşağıda gösterilen Şekil 22’de PLA biyokompozitlerine ait TGA/DTG eğrileri verilmiştir. Kompozitlerin TGA eğrileri incelendiğinde saf PLA kompozitlerinde ilk olarak termal bozunmanın başladığı görülmüştür. Yaklaşık olarak PLA polimerinin ilk parçalanma sıcaklığı (T_{onset}) 289 °C’de gerçekleştiği tespit edilmiştir. İkinci olarak %1 TiO_2 katkı maddesi ilave edilen kompozitlerin T_{onset} sıcaklığı 310,2 °C’de olmuştur. %1 CNF katkı maddesi kullanılarak elde edilen biyokompozitlerinin T_{onset} sıcaklığı ise 306,5 °C de gerçekleştiği tespit edilmiştir. Genel olarak TGA eğrileri incelendiğinde her iki katkı maddesi ilave edilerek elde edilen kompozitlerin termal kararlılığının arttırdığı görülmüştür. $T_{10\%}$, $T_{50\%}$, $T_{85\%}$ de TiO_2 ve CNF partiküllerinin ilavesi ile kompozitlerin termal kararlılığı yükselmiştir. Maksimum kütle kaybını gösteren DTG sıcaklıkları saf PLA kompozitlerinde 363 °C bulunurken CNF ve %1 TiO_2 ilave edilen kompozitler 364 °C olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 22: PLA biyokompozitlerin TGA/DTG eğrileri.

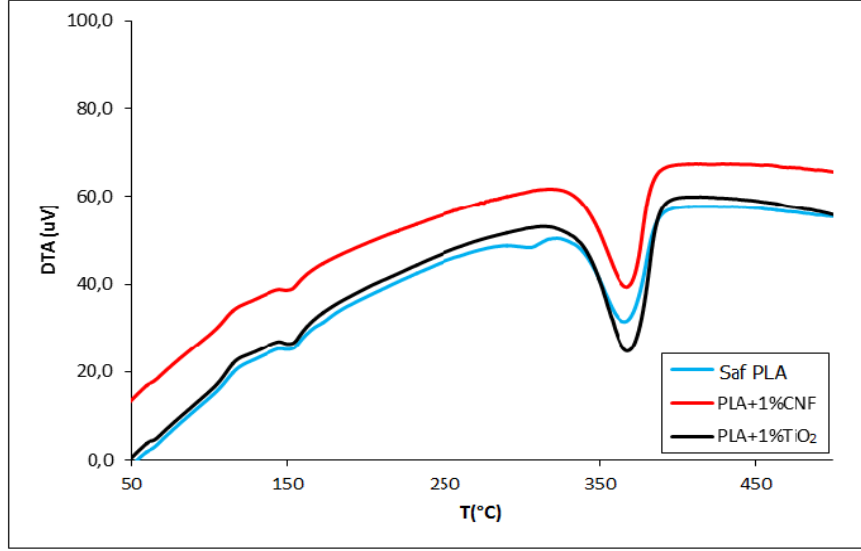
Şekil 23’de PHB biyokompozitlerinin DTA eğrilerini gösteren grafik verilmiştir. Yapılan DTA analizinde sıcaklığın artmasıyla saf PHB’den elde edilen kompozitler ve diğer kompozitler iki bozunma noktası göstermişlerdir. Bu bozunma noktalarından ilki erime noktası (T_m), ikincisi ise bozunma sıcaklığı (T_d) olarak bilinmektedir. İlk bozunma noktası her bir kompozit için farklı sıcaklıklarda olduğu görülmüştür. Erime sıcaklık değeri saf PHB kompozitleri için $171\text{ }^{\circ}\text{C}$ olduğu belirlenmiştir. İkinci olarak bozulma sıcaklığı ise saf PHB için $294,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ olduğu gözlenmiştir. T_m için en düşük sıcaklık değeri % 1 CNF ile $168\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta olduğu, en yüksek ise $171,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta %1 TiO_2 içeren kompozitlerde gerçekleştiği belirlenmiştir. En yüksek bozunma sıcaklığı (T_d) değeri ise $299\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile %1 TiO_2 içeren kompozitlerde gerçekleşmiştir. Kullanılan katkı maddelerinin kompozitlerin bozunma sıcaklıklarını arttırdığı gözlenmiştir.



Şekil 23: PHB biyokompozitlerinin DTA eğrileri.

Şekil 24’de PLA biyokompozitlerine ait DTA eğrilerini gösteren grafik verilmiştir. PLA biyokompozitlerinin DTA eğrileri incelendiğinde saf PLA ve diğer biyokompozitlerde iki tepe noktası görülmektedir. Bu tepe noktalarından ilki erime noktası olan (T_m) sıcaklığı saf PLA kompozitlerinde $154,7\text{ }^\circ\text{C}$ de başlamıştır. %1 CNF+PLA kompozitlerinde ise $153,2\text{ }^\circ\text{C}$, %1 TiO_2 +PLA için ise $154,1\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık değerlerinde oluştuğu görülmektedir. Diğer kompozitlerle karşılaştırıldığında TiO_2 içeren kompozitlerin daha yüksek sıcaklıkta erime noktalarının oluştuğu belirlenmiştir. Buna karşın en yüksek erime noktası saf PLA için belirlenmiştir.

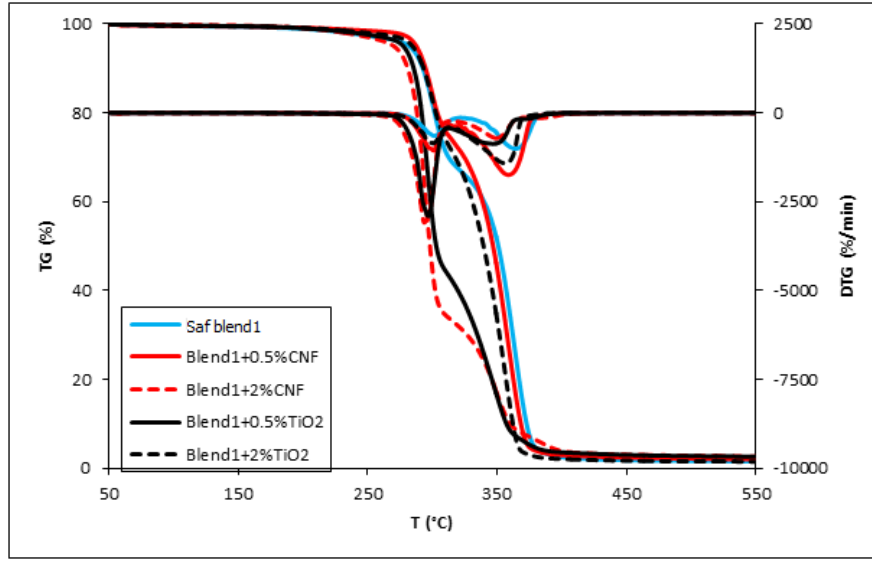
İkinci tepe noktası olan bozunma sıcaklıklarına (T_d) değerlerine bakıldığında saf PLA için bu sıcaklık $367\text{ }^\circ\text{C}$, %1 CNF+PLA kompozitlerinde $368,7\text{ }^\circ\text{C}$ ve %1 TiO_2 +PLA kompozitlerinin $370\text{ }^\circ\text{C}$ bozunma gösterdikleri tespit edilmiştir. T_d değerlerine bakıldığında en yüksek sıcaklık değeri $370\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık ile %1 TiO_2 +PLA kompozitleri iken en düşük T_d değeri $367\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık ile saf PLA kompozitlerine ait olduğu gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre kullanılan katkı maddeleri kompozitlerin termal kararlılığını arttırdığı söylenebilir.



Şekil 24: PLA biyokompozitlerinin DTA eğrileri.

Şekil: 25’de Blend1’den elde edilen kompozitlerin TG eğrileri verilmiştir. TG eğrilerine bakıldığında 208,7 °C sıcaklığa kadar kompozitlerin termal olarak kararlı olduğu görülmüştür. Saf Blend1’den elde edilen kompozitler 252,4 °C sıcaklıkta,%0,5 CNF katkı maddesi içeren kompozitler 270,3 °C, %2 CNF katkı maddesi bulunan kompozitler ise 272,8 °C sıcaklıkta bozunmaya başlamıştır. TiO₂ kullanılarak elde edilen diğer kompozitlerin bozunma sıcaklıkları ise %0,5 TiO₂ için 269,1 °C, %2 TiO₂ için ise 270,3 °C sıcaklıklarda olduğu tespit edilmiştir. TG eğrileri incelendiğinde saf Blend1’den elde edilen kompozitlerde 310 °C sıcaklık değerlerinde ikinci bir bozunma basamağının gerçekleştiği belirlenmiştir. Kompozitlerin maksimum kütle kaybının gerçekleştiği reaksiyon bitiş sıcaklığı ise saf Blend1 için 335,7 °C, %0,5 CNF için 334 °C, %2 CNF 354,8 °C %0,5 TiO₂ 351,7 °C, %2 TiO₂ için 362,4 °C olarak bulunmuştur. Sonuç olarak değerlendirildiğinde kompozitlere ilave edilen katkı maddelerinin termal kararlılık üzerinde olumlu bir etki gösterdiği belirlenmiştir. TG diyagramında zaman ya da sıcaklığın fonksiyonu olarak kompozitlerin kütle değişimi kaydedilirken, DTG diyagramında zaman veya sıcaklığın fonksiyonu olarak kütle kaybı değişim hızı kaydedilmektedir. Birim zaman da maksimum kütle kaybını gösteren DTG sıcaklıkları da Şekil 23’de verilmiştir. DTG diyagramındaki pik maksimum noktası, kütle değişim hızının en büyük olduğu zamanı ve sıcaklığı göstermektedir. Elde edilen kompozitlerin her birinin TG diyagramları arasında çok fazla fark bulunmaz iken kompozitlerin DTG diyagramları her kompozit farklı olduğu görülmektedir. DTG diyagramı ile seçilen örnekte iki farklı pik tepesinin gerçekleştiği görülmektedir. Bunlardan ilki polimere ait iken ikinci CNF ve TiO₂ ait olduğu

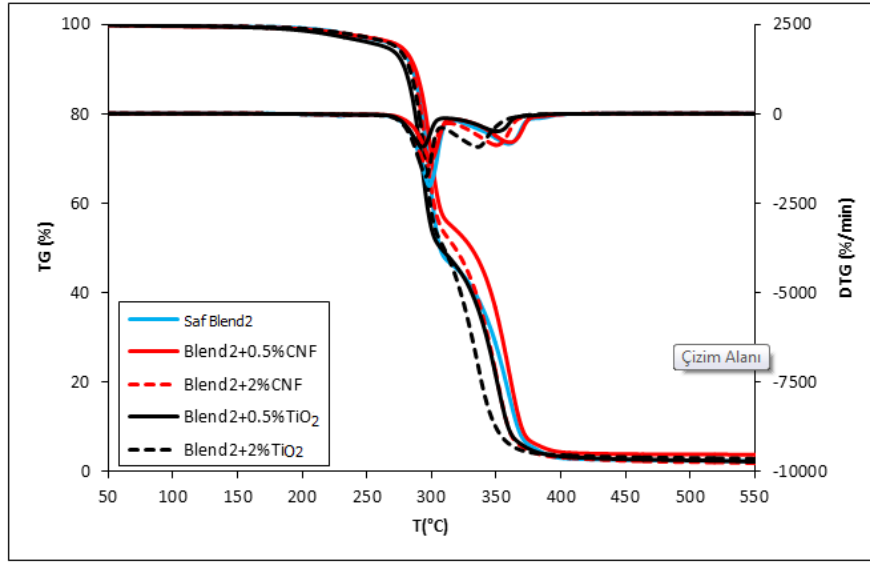
bulunmuştur. DTG pikleri genellikle birbirine yakın olduğu belirlenmiş fakat değişimlerin kompozitler içinde birbirine yakın olduğu saptanmıştır. Oluşan DTG eğrileri incelendiğinde saf Blend1 ait birim zamanda maksimum kütle kaybını gösteren DTG sıcaklıkları 294 °C -364 °C'de; %0,5 CNF için 293 °C -349,1 °C; %2 CNF için 291 °C- 339,4 °C; %0,5 TiO₂ 293 °C- 340,5 °C; %2 TiO₂ 287,4 °C - 345 °C olarak bulunmuştur. Kütle değişim hızının en yüksek olduğu sıcaklık saf Blend1 ait olan kompozitlerde olduğu belirlenmiştir. İlave edilen katkı maddeleri DTG eğrilerinin sıcaklığını arttırmadığı saf Blend1'den elde edilen kompozitlerinin DTG eğrileri ile yakın sıcaklıklarda olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 25: Blend1'den elde edilen kompozitlerin TG eğrileri.

Blend2'ye ait TG grafiği Şekil 26'da gösterilmiştir. Blend2'den elde edilen kompozitlerin TG grafiklerine bakıldığında yaklaşık olarak 200 °C sıcaklığa kadar bütün kompozitlerin termal olarak bir bozunma yaşamadan stabil olarak TG eğrilerinin devam ettiği görülmüştür. Saf Blend2'den elde edilen kompozitler 285 °C sıcaklıkta, %0,5 CNF için 287,4 °C ve %2 CNF 284,6 °C gerçekleştiği belirlenmiştir. TiO₂ içeren kompozitlerin TG eğrileri incelendiğinde bozunma sıcaklıklarının sırasıyla %0,5 TiO₂ ve %2 TiO₂ için sıcaklık değerleri 279,9 °C ve 283 °C' de gerçekleşmiştir. %0,5 CNF katkı maddesi kullanılarak elde edilen kompozitlerin termal kararlılığının daha yüksek olduğu belirlenmiştir. TiO₂ ile elde edilen kompozitlerin TG eğrilerine göre termal kararlılığın ikinci bozunmanın yaşandığı sıcaklık değerleri ise TG eğrilerine göre 310 °C ile 370 °C arasında olduğu görülmektedir. İkinci bozunma sonrası kütle kaybı sabit bir şekilde kalmıştır. Bu nokta ise kompozitlerin toplam kütle kaybı hesabında kullanılmıştır.

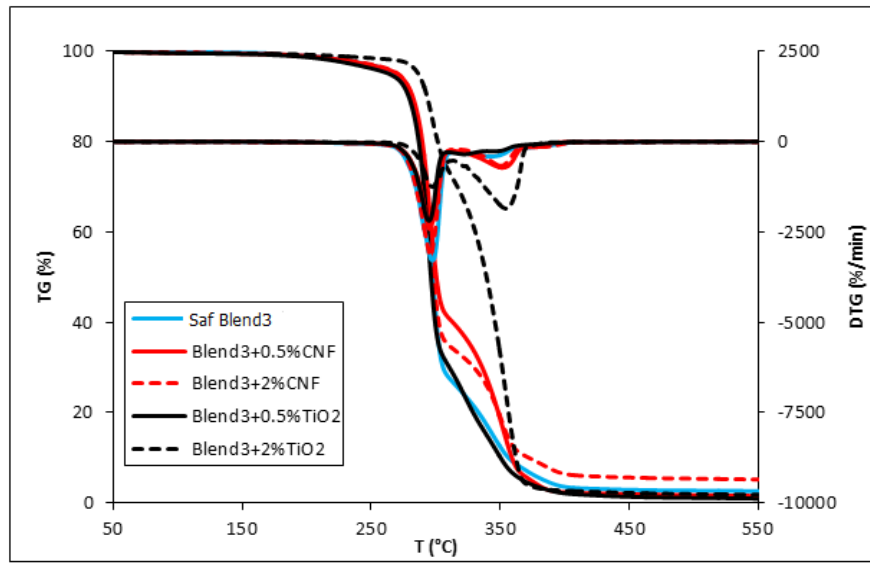
Kompozitlerin DTG sıcaklıklarına bakıldığında iki tane tepe noktası olduğu görülmüştür. DTG sıcaklıklarına bakıldığında saf Blend2'den elde edilen kompozitlerin yaklaşık 298 °C sıcaklıkta maksimum kütle kaybını verdiği belirlenmiştir. %0,5 CNF için 299,9 °C ve %2 CNF en yüksek kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık değerleri ise sırasıyla 296,4 °C sıcaklıkta gerçekleştiği bulunmuştur. %0,5 TiO₂ için 293°C sıcaklıklarda %2 TiO₂ için ise 295,7 °C sıcaklık değerlerinde maksimum kütle kaybı yaşanmıştır. DTG sıcaklıklarına bakıldığında %0,5 CNF ile elde edilen kompozitlerin DTG sıcaklıklarını arttırdığı belirlenmiştir.



Şekil 26: Blend2'den elde edilen kompozitlerin TG eğrileri.

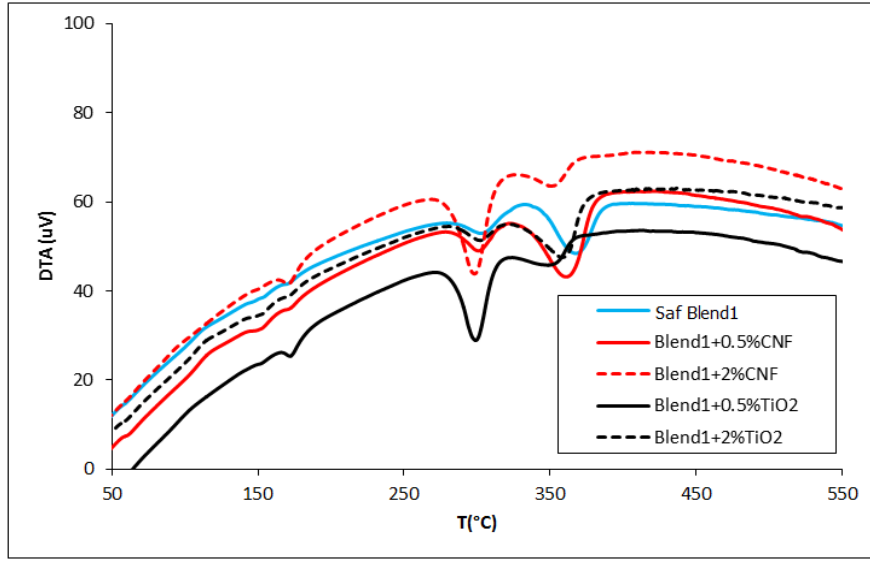
Şekil 27'de Blend3'e ait TG grafiği verilmiştir. Polimerlerin TG eğrilerine bakıldığında 212 °C sıcaklığa kadar herhangi bir termal bozunma yaşanmadan sabit bir sıcaklıkta TG eğrilerinin devam ettiği görülmüştür. Saf Blend3 karışımından elde edilen kompozitlerin ilk bozunma sıcaklığı 280,4 °C olarak sıcaklıkta başlamıştır. Elde edilen diğer kompozitlerin termal olarak ilk bozunma gösterdiği basamak sıcaklıkları %0,5 CNF, %2 CNF için sırasıyla 282 °C, 281,3 °C sıcaklıkta gerçekleşmiştir. Diğer katkı maddesi olan TiO₂ için ise gerçekleşen ilk bozunma sıcaklıkları ise %0,5 TiO₂ ve %2 TiO₂ için 279,1 °C ve 293,2 °C' dir. Birinci basamakta gerçekleşen bozunma sıcaklıklarına bakıldığında CNF katkı maddesinin TG bozunma sıcaklık eğrisini değiştirmediği görülmüştür. Kullanılan TiO₂ ise kompozitlerin termal kararlılığını arttırdığı belirlenmiştir. Maksimum kütle kaybının gerçekleştiği reaksiyon bitiş sıcaklıkları ise saf blend3 için 369 °C de, % 0,5 CNF için 367 °C %2 CNF için 367 °C sıcaklıkta gerçekleşmiştir. %0,5 TiO₂ için 368,5 °C, %2

TiO₂ için ise 365 °C olarak tanımlanmıştır. DTG sıcaklıklarına bakıldığında saf Blend3'den elde edilen kompozitlerin 297,4 °C sıcaklıkta maksimum kütle kaybını verdiği belirlenmiştir. %0,5 CNF için 295,3 °C ve %2 CNF en yüksek kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık değerleri sırasıyla ve 296 °C ve sıcaklıkta gerçekleştiği tanımlanmıştır. Tablo incelendiğinde PHB polimerinin 270 °C sıcaklıkta, PLA'nın ise 320 °C sıcaklıkta kütle kaybına uğradığı görülmektedir. Bu yüzden bu karışımlardan elde edilen kompozitlerin DTG eğrileri farklı sıcaklıklarda kütle kaybı pik tepeleri vermektedir. %0,5 TiO₂ için maksimum kütle kaybının yaşandığı sıcaklık değeri 295 °C sıcaklıkta, %2 TiO₂ için ise 299 °C sıcaklık değerlerinde gerçekleştiği belirlenmiştir.

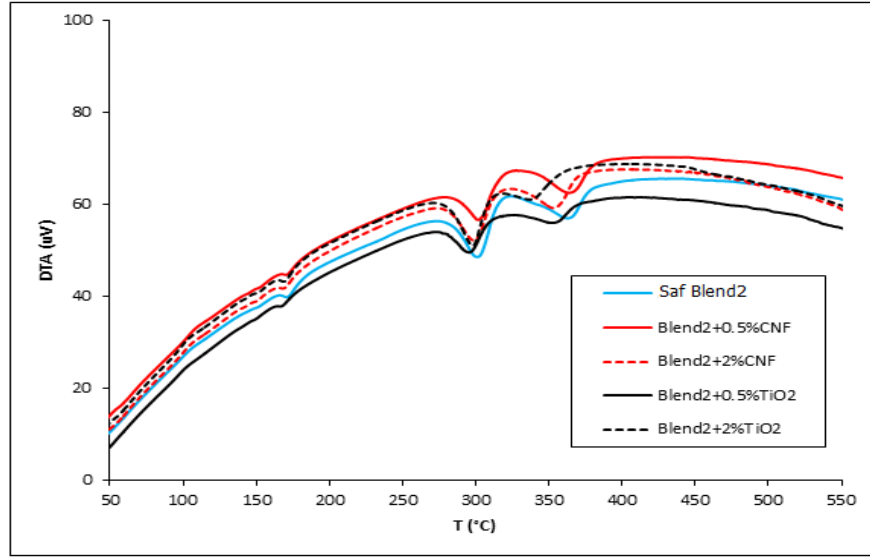


Şekil 27: Blend3' den elde edilen kompozitlerin TG eğrileri.

Şekil 28'de Blend1'e ait DTA grafiği verilmiştir. Kompozitlerin DTA eğrileri incelendiğinde Blend1 ait olan kompozitlerin ilk olarak erime noktası gösterdiği sıcaklık değeri (T_m) 170 °C sıcaklıkta olduğu gözlenmiştir. Kompozitlerin daha sonra iki farklı sıcaklık değerinde bozunmaya uğradıkları belirlenmiştir. Bu bozunma sıcaklıkları sırasıyla 302 °C ve 366 °C olarak kaydedilmiştir. Katkı maddesi ilave edilerek elde edilen kompozitlerin erime sıcaklıklarına (T_m) değerine bakıldığında bunların birbirine yakın sıcaklıklarda gerçekleştiği gözlenmiştir. Bu sıcaklık değerinin 171 °C sıcaklıklarda gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bütün kompozitler iki farklı noktada bozunma göstermiştir. İlk bozunma sıcaklığı (T_d) en yüksek olarak %0,5 CNF ile 303 °C sıcaklıkta olduğu tespit edilmiştir. İkinci pik tepeleri incelendiğinde yine en yüksek T_d değeri 360 °C sıcaklıkta %0,5 CNF kompozitlerine ait olduğu gözlenmiştir.



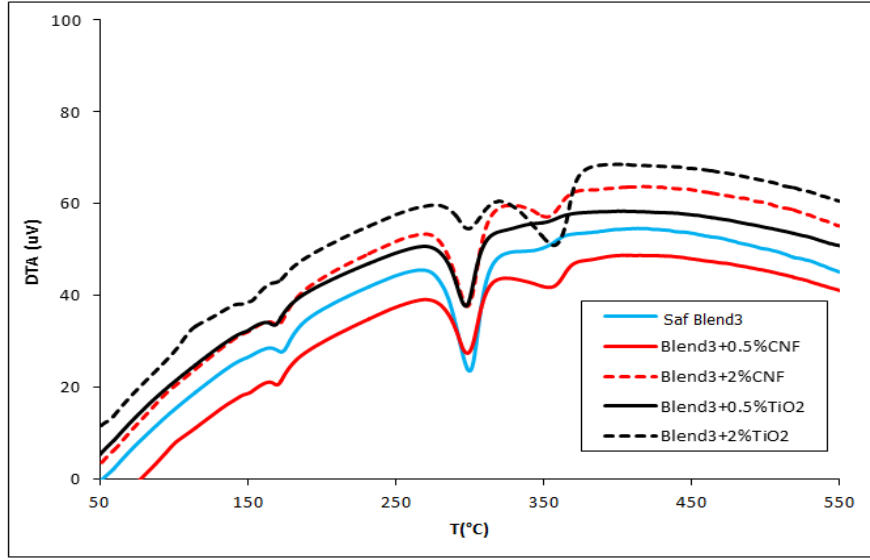
Şekil 28: Blend1' den elde edilen kompozitlerin DTA eğrileri.



Şekil 29: Blend2'den elde edilen kompozitlerin DTA eğrileri.

Blend2'den elde edilen kompozitlerin DTA grafiği Şekil 29'da verilmiştir. Kompozitlere ait DTA eğrileri incelendiğinde saf Blend2'den elde edilen kompozitler 171,6 °C sıcaklıkta bir erime noktası göstermiştir. Daha sonra bu kompozitlerin 301,1 °C ve 363,6 °C sıcaklıklarda bozunmaya uğradığı belirlenmiştir. Katkı maddesi ilave edilerek elde edilen kompozitlerin Tm noktalarına bakıldığında birbirine yakın sıcaklık değerlerinde olduğu gözlenmiştir. Maksimum Tm değerini gösteren kompozit ise 170,7 °C sıcaklık değeri ile %0,5 CNF içeren kompozitlerin olduğu tespit edilmiştir. Bütün kompozitler iki farklı sıcaklık değerlerinde bozunma noktaları göstermiştir. Bunlardan ilk bozunma sıcaklığı olan Td₁ 304 °C sıcaklık ile %0,5 CNF kompozitlerine aittir. İkinci bozunma noktası olan Td₂

ise 362,9 °C ile %0,5 CNF kompozitlerine aittir. TiO₂ kullanılarak elde edilen kompozitlerin daha düşük sıcaklıklarda T_m ve T_d değerleri verdiği tespit edilmiştir.



Şekil 30: Blend3'den elde edilen kompozitlerin DTA eğrileri.

Şekil 30'da Blend3'e ait DTA grafiği aşağıda verilmiştir. DTA grafiğinden faydalanarak elde edilen kompozitlerin erime noktası (T_m) ve bozunma sıcaklıkları (T_d) belirlenmiştir. İlk olarak saf blend3'den yapılan kompozitlerin DTA eğrilerine bakıldığında bu kompozitlerin 174 °C sıcaklık değerinde ilk olarak T_m noktası verdiği gözlenmiştir. Blend3 ait DTA eğrileri incelendiğinde bu kompozitlerin 300 °C'de bir bozunmaya uğradığı gözlenmiştir. Bu sıcaklıkta T_{d1} değeri elde edilmiştir. Bunu takiben bu kompozitlerin 350 °C sıcaklıkta ikinci bir T_{d2} bozunma sıcaklığını ise 350,6 °C'de vermiştir. Katkı maddesi kullanılarak elde edilen kompozitlerin T_m noktalarına bakıldığında birbirine yakın sıcaklıklarda gerçekleştiği gözlenmiştir. Bu kompozitlerin bozunma sıcaklıkları incelendiğinde ise en yüksek T_{d1} ve T_{d2} değerini sırasıyla %0,5 CNF ve %2 TiO₂ katkı maddesi kullanılarak elde edilen kompozitlerde 299,2 °C'de ve T_{d2} ise 356 °C ile sadece %2 TiO₂ gözlenmiştir. Genel olarak katkı maddesi kompozitlerin termal kararlılığını arttırmıştır. Tablo 12'de kompozitlere ait TGA/DTG ve DTA sıcaklık değerlerine ait özet bilgiler verilmiştir.

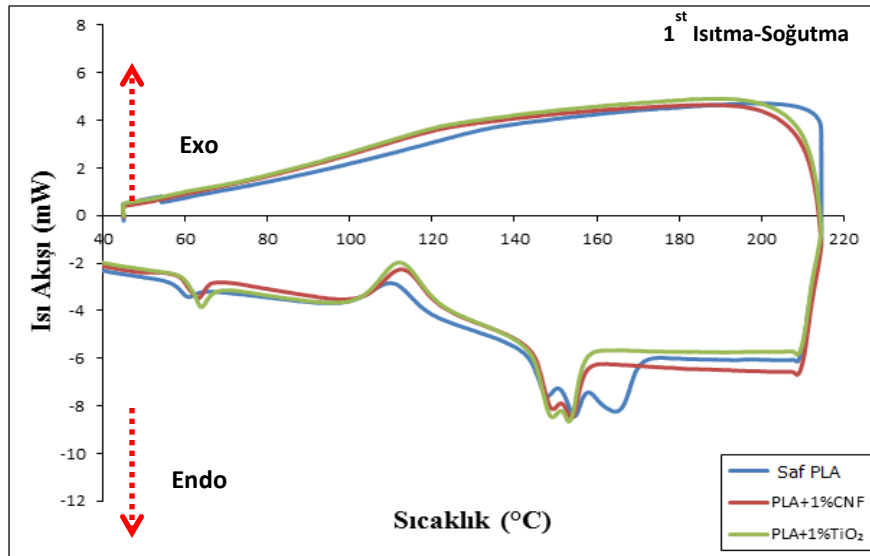
Tablo12: Kompozitlere ait TGA/DTG ve DTA eğrilerinin özetleri.

Formülasyonlar	TGA (°C)			DTG _{max} (°C)	DTA (°C)		
	T _{10%}	T _{50%}	T _{85%}		T _m	T _{d1}	T _{d2}
Saf PHB	273	290	308,3	291,8	171,4	294,2	-
PHB+1CNF	271	292,3	299,7	294,9	168,2	297,4	-
PHB+1TiO ₂	278,2	294	303	296,6	171,6	299	-
Saf PLA	309	355,1	370,2	363,9	154,7	367	-
PLA+1CNF	337	359,7	371,6	364,6	153,2	36,7	-
PLA+1TiO ₂	338	360,6	372,9	364,1	154,1	370	-
PHB(25)+PLA(75); Blend1	292,7	351	369,7	364,2	170	302,3	366,6
PHB(50)+PLA(50); Blend2	285,1	306,6	361,7	298,4	171,6	301,1	363,6
PHB(75)+PLA(25); Blend3	280,4	298	344,3	297,4	174	300	350,6
PHB(25)/PLA(75)+0.5CNF	295	347	365,2	358,8	171,7	303,4	360,3
PHB(25)/PLA(75)+2CNF	281	298	352,2	294	171	298	351,3
PHB(25)/PLA(75)+0.5TiO ₂	286	303	351,3	297	171,6	299,4	351,6
PHB(25)/PLA(75)+2TiO ₂	293,2	339,7	359,4	356,7	172,7	301,8	358
PHB(50)/PLA(50)+0.5CNF	287,4	330,7	365	299,9	170,7	304	362,9
PHB(50)/PLA(50)+2CNF	284,6	318,1	354,7	296,4	168,9	300	351,6
PHB(50)/PLA(50)+0.5TiO ₂	279,4	307	354,6	293	167,2	296,6	353,3
PHB(50)/PLA(50)+2TiO ₂	283	309,4	343	295,7	169	297,9	347
PHB(75)/PLA(25)+0.5CNF	282	300,4	353,4	295,3	170	299,2	355,7
PHB(75)/PLA(25)+2CNF	281,3	298,1	355,3	296	171,4	299	354,9
PHB(75)/PLA(25)+0.5TiO ₂	279,1	296,2	339,7	295	169,2	297,9	354,1
PHB(75)/PLA(25)+2TiO ₂	293,2	339,4	359,1	399	170,4	299,2	356

Genel olarak kompozitlerin termal özellikleri incelendiğinde karışımlardan elde edilen kompozitlerin iki farklı sıcaklık noktalarında bozunmaya uğradıkları görülmüştür. Bunun nedeni kullanılan polimerlerin bozunma sıcaklıklarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Elde edilen sonuçlar yapılan benzer çalışmalarla uyumlu olduğu görülmüştür. Yapılan bir çalışmada Abdelwahab vd., (2012) yaptığı bir çalışmada PHB ve PLA polimerlerinin karışımından elde edilen kompozitlerin termal özelliklerini karakterize etmiştir. PLA ve PHB polimerlerinin başlangıç sıcaklıklarına göre karışımların termal kararlılığın değiştiğini saptamıştır. Kullanılan katkı maddesinin başlangıç sıcaklıklarını değiştirdiğini belirlemiştir. Başka bir çalışmada Armentano vd., (2015) göre PLA/PHB polimerlerinin karışımlarından elde edilen PHB ve PLA kompozitlerinin termal özellikleri incelendiğinde tek bir adımda bu bozunmaların gerçekleştiğini tespit etmiştir. PLA ve PHB polimer karışımları ile elde edilen kompozitlerin bozunma sıcaklıklarının ise iki adımda gerçekleştiğini belirlemiştir. PLA kompozitlerine ait DTG eğrisinin 361 °C sıcaklık değerinde gerçekleştiğini belirlemiştir. Karışımlardan elde edilen kompozitlerin ise gene bu sıcaklık değerlerini 300 °C ve üstü sıcaklık değerlerinde olduğunu tespit etmiştir.

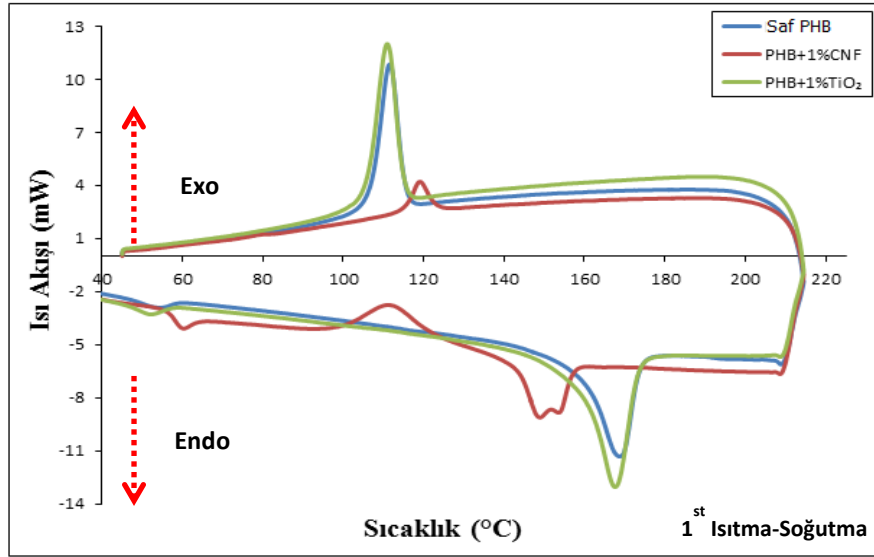
4.2.2 Diferansiyel Tarama Spektroskopu (DSC)

DSC analizi polimerlerin ısıtma ve soğutma işlemi sırasında ortaya çıkan faz geçişleri gözlemlemek için kullanılmaktadır. Gözlenen bu fazlar camı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m) ve kristalizasyon sıcaklığı (T_c) olarak ifade edilebilir. Kompozitlerin DSC analizi 1.ısıtma/soğutma ve 2.ısıtma/soğutma ile yapılmıştır. Şekil 31’de PLA kompozitlerine ait 1. Isıtma/soğutma sonucunda elde edilen DSC eğrileri verilmiştir.



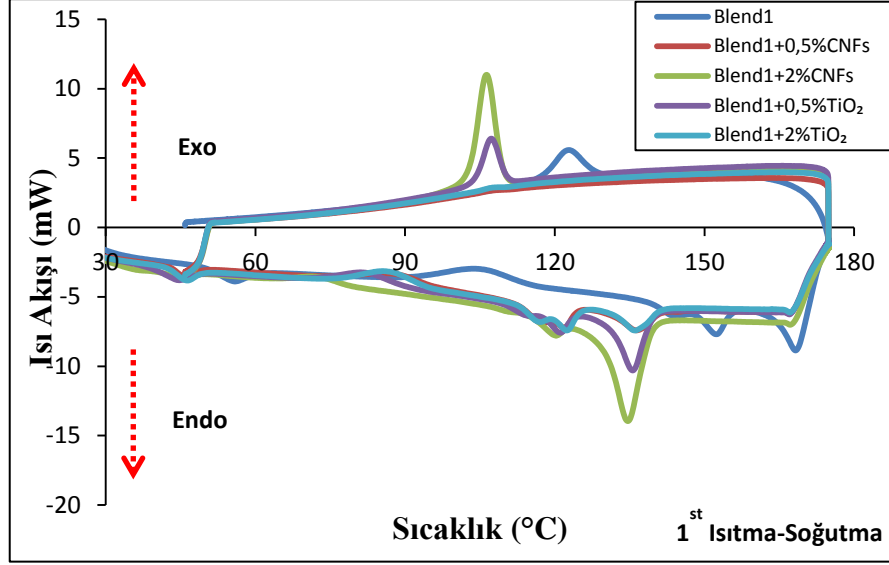
Şekil 31: PLA kompozitlerine ait DSC eğrileri.

DSC eğrilerine bakıldığında yarı kristalin yapıda olan PLA polimerinin bir camı geçiş sıcaklığı T_g, kristalizasyon sıcaklığı T_c ve erime sıcaklığı T_m noktaları gözlenmiştir. Saf PLA polimerinin 60,8 °C sıcaklıkta T_g noktası oluşmuştur ardından 111,6 °C sıcaklıkta kristalizasyon sıcaklık değeri T_c gözlenmiştir. PLA kompozitinin 167,6 °C sıcaklık değerinde geldiğinde T_m oluşmuştur. En yüksek T_c değeri %1 CNF içeren kompozitlerde 112,6 °C ve en yüksek T_m değeri PLA kompozitlerinde olduğu belirlenmiştir. Şekil 32’de PHB kompozitlerine ait DSC eğrileri verilmiştir.

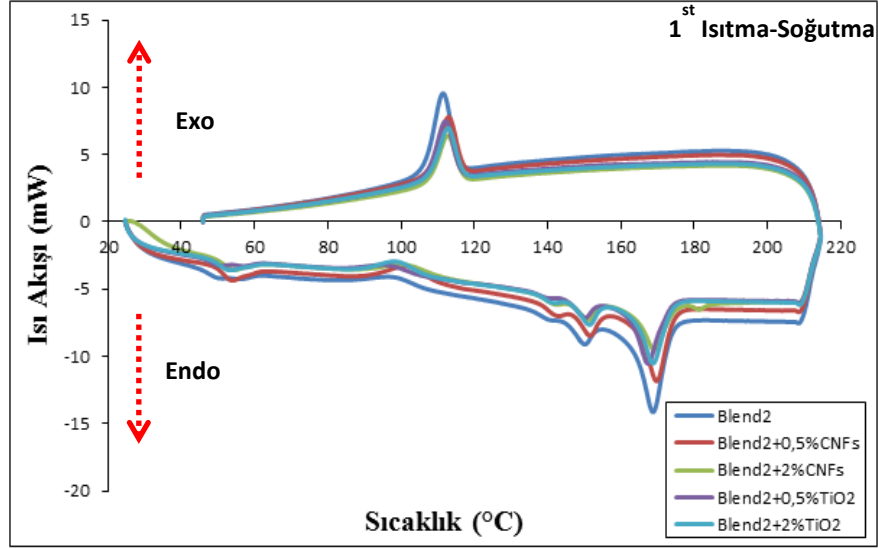


Şekil 32: PHB kompozitlerine ait DSC grafiği.

DSC eğrileri incelendiğinde saf PHB polimerinin 168,8 °C’de Tm sıcaklığına ulaştığı belirlenmiştir. Erime sıcaklığından sonra eş zamanlı olarak soğutma işlemi gerçekleştirilmiştir ve ekzotermik reaksiyon gerçekleşmiştir. Ekzoterm reaksiyonda PHB polimeri 109,3 °C’de bir kristalizasyon sıcaklık piki (Tc) oluşmuştur. %1 CNF kullanılan kompozitlerin Tm sıcaklığı 154,6 °C ve kristalizasyon pik sıcaklığı ise 119,6 °C olduğu saptanmıştır. %1 TiO₂ kullanılarak elde edilen kompozitlerde ise Tm sıcaklığı 167,6 °C ve Tc ise 110,9 °C sıcaklıklarda olduğu gözlenmiştir. Şekil 33’de Blend1 elde edilen kompozitlerin DSC grafiği verilmiştir. DSC eğrileri incelendiğinde saf Blend1’e ait kompozitlerin Tm sıcaklığında birbirine yakın çift pik elde edilmiştir. Bunun sebebi PHB ve PLA kompozitlerinin Tm değerlerinin birbiriyle yakın değerlerde olmasından kaynaklanmaktadır. Saf Blend1’den elde edilen kompozitlerin Tm değeri 150 °C, Tc sıcaklığı ise 117 °C olarak gözlenmiştir. Katkı maddesi kullanılarak elde edilen kompozitlerde en yüksek Tm değeri %0,5 CNF içeren kompozitlerde 170,3 °C ve Tc değeri ise 110,4 °C ile %0,5 TiO₂ ve %0,5 CNF içeren kompozitlerde tespit edilmiştir. Şekil 34’de Blend2’ye ait olan DSC grafiği verilmiştir. Kompozitlerin DSC eğrileri incelendiğinde elde edilen değerlerin birbiriyle yakın olduğu gözlenmiştir. En yüksek Tm değeri %0,5 CNF 169,9 °C içeren kompozitlerde olduğu ve en yüksek Tc değeri gene aynı kompozitten 110,8 °C sıcaklıkta tespit edilmiştir. Katkı maddesi kullanılarak elde edilen kompozitlerin termal özelliklerinin saf olan kompozitlere göre daha iyi olduğu gözlenmiştir.

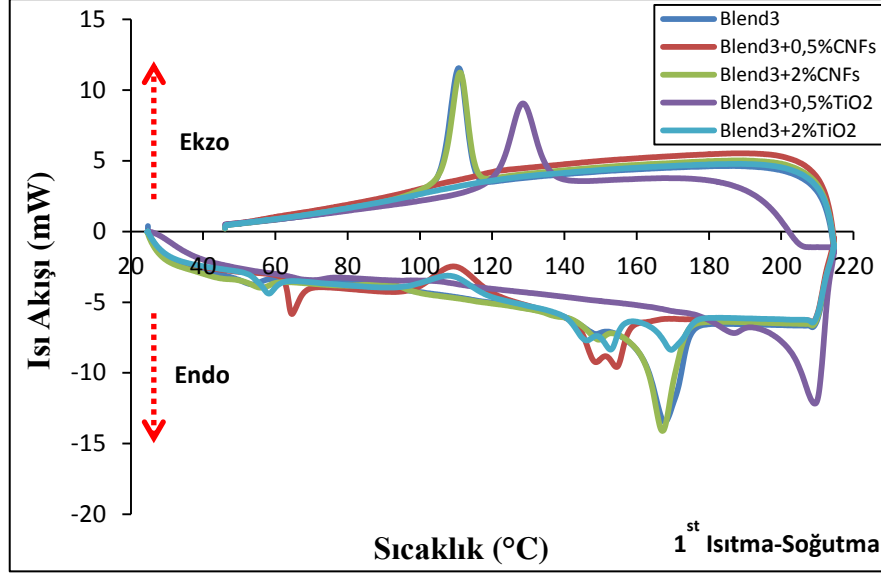


Şekil 33: Blend1'den elde edilen kompozitlerin DSC grafiği.



Şekil 34: Blend2' den elde edilen kompozitlerin DSC grafiği.

Şekil 35'de Blend3'den elde edilen kompozitlerin DSC grafiği verilmiştir. Kompozitlerin DSC grafiğine bakıldığında polimerlerin fiziksel olarak ısı değişimlerinin birbirinden farklı fakat birbiri ile yakın sıcaklık değerlerinde T_m , T_c sıcaklık değerleri gösterdiği saptanmıştır. En yüksek T_m değeri %0,5 TiO_2 kullanılan kompozitlerde $210\text{ }^\circ\text{C}$ olarak ve T_c değeri olarak da en yüksek sıcaklık değeri $110\text{ }^\circ\text{C}$ ile %0,5 CNF için saptanmıştır.



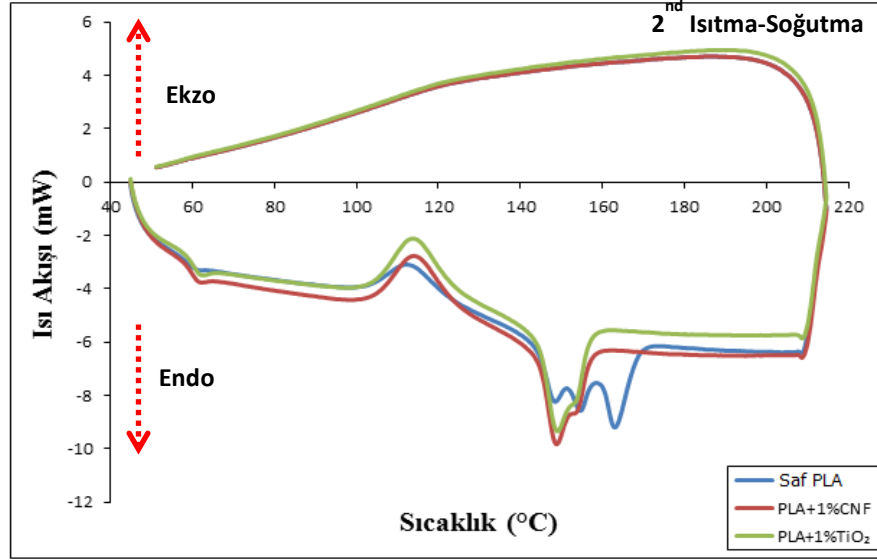
Şekil 35: Blend3' den elde edilen kompozitlerin DSC grafiği.

Tablo 13'de kompozitlerin 1.ısıtma/soğutma ile yapılmış DSC analiz sonuçları özet olarak gösterilmiştir.

Tablo 13: Kompozitlerin DSC analiz sonuçları.

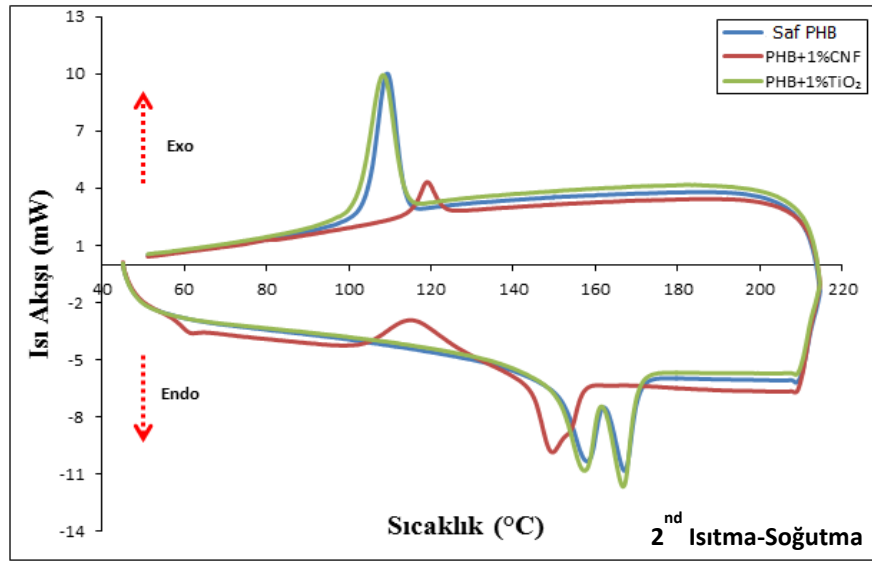
Formülasyonlar	Tg (°C)	ΔH_g (J/g)	Tc (°C)	ΔH_c (J/g)	Tm (°C)	ΔH_m (J/g)	Xc (%)
Saf PHB	-	-	109,3	51,6	168,8	70,3	48
PHB+1CNF	-	-	119,6	29,3	154,6	65,42	45,26
PHB+1TiO ₂	-	-	110,9	54,7	167,6	69,8	48,29
Saf PLA	60,8	4	111,6	19,8	167,6	21,6	23,20
PLA+1CNF	61,7	2,7	112,6	19,7	149,6	26,2	28,31
PLA+1TiO ₂	63,8	3	112,2	16,4	153,6	22,4	24,30
PHB(25)+PLA(75)	55,8	4,9	111,7	13,7	150,0	20,7	14,7
PHB(50)+PLA(50)	50,3	3,9	108,6	25,7	168,6	27,8	19,04
PHB(75)+PLA(25)	53,5	3	110,8	42	167,9	41,7	28,56
PHB(25)/PLA(75)+0.5CNF	57,0	3,6	110,4	15	170,3	17,2	11,84
PHB(25)/PLA(75)+2CNF	56,3	3	111,2	36	167,8	33,8	23,19
PHB(25)/PLA(75)+0.5TiO ₂	56	4,4	110,4	16,3	169,4	21,6	18,15
PHB(25)/PLA(75)+2TiO ₂	57,8	5	109,2	16,1	169,9	17,2	12,02
PHB(50)/PLA(50)+0.5CNF	54,1	5	110,8	20,4	169,9	22,4	15,41
PHB(50)/PLA(50)+2CNF	54	5,5	110,4	19,5	169,4	20,7	14,46
PHB(50)/PLA(50)+0.5TiO ₂	51,1	4,2	111,4	28,3	167,4	39,6	27,25
PHB(50)/PLA(50)+2TiO ₂	53,1	4,9	110,2	22,8	169,2	23,4	16,35
PHB(75)/PLA(25)+0.5CNF	65	6,3	110,9	25,3	157,3	25,1	17,27
PHB(75)/PLA(25)+2CNF	56	3	108,1	38,6	167,1	37,7	26,34
PHB(75)/PLA(25)+0.5TiO ₂	54,3	2,2	109,0	35	210	167	34,41
PHB(75)/PLA(25)+2TiO ₂	58,1	4,3	110,6	15,3	167	16,3	11,39

Kompozitlerin 2.ısıtma/soğutma ile DSC analizi yapılmıştır. Şekil 36'da PLA kompozitlerine ait 2. Isıtma/soğutma sonucunda elde edilen DSC eğrileri verilmiştir.



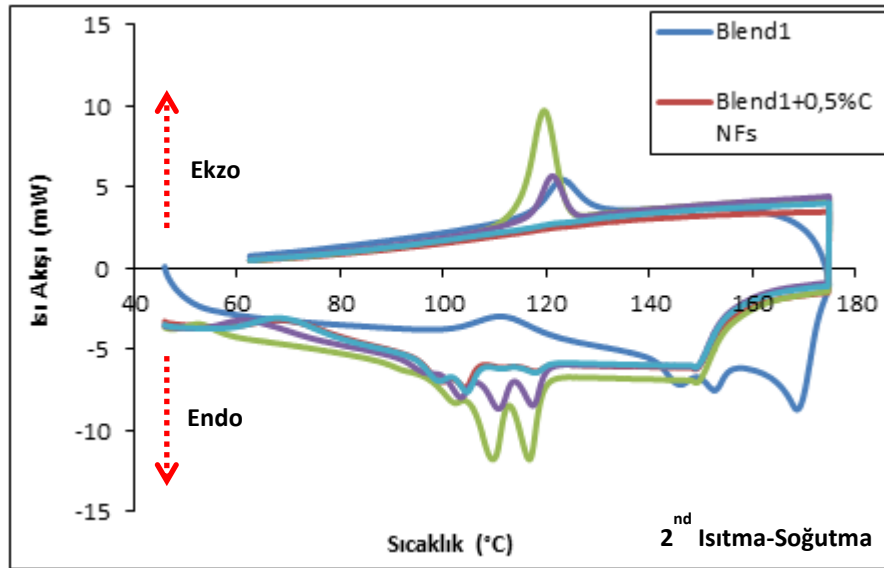
Şekil 36: İkinci ısıtma/soğutma ile elde edilen PLA kompozitlerine ait DSC eğrileri.

PLA kompozitlerinin DSC eğrileri incelendiğinde en yüksek Tm değeri Saf PLA kompozitlerinde, en yüksek Tc değeri olarak ise %1 TiO₂ ve 121 °C olarak bulunmuştur. 1.ısıtma/soğutma ile karşılaştırıldığında en yüksek genellikle kompozitlerin Tm ve Tc değerlerinin yükseldiği tespit edilmiştir.



Şekil 37: İkinci ısıtma/soğutma ile elde edilen PHB kompozitlerine ait DSC eğrileri.

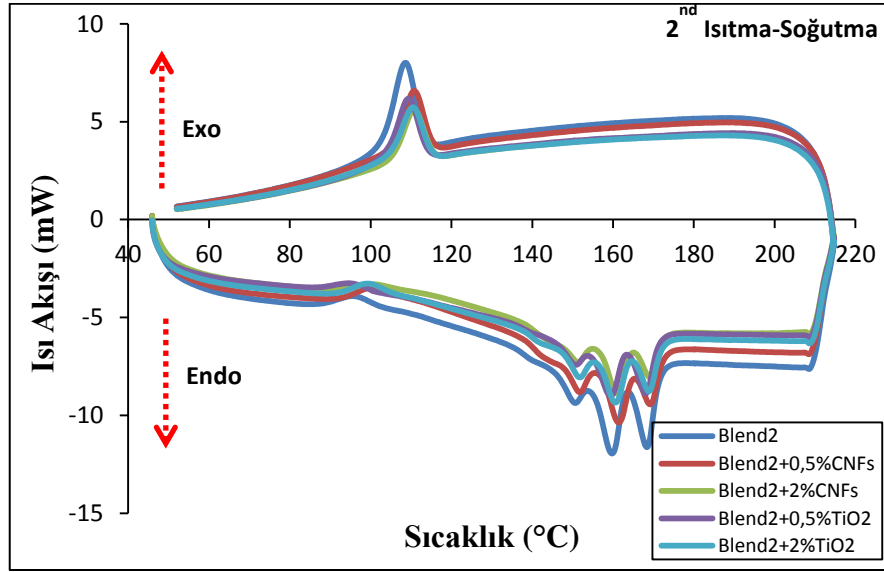
Şekil 37’de PHB kompozitlerine ait DSC eğrileri verilmiştir. Grafik incelendiğinde PHB kompozitlerinin 1.ve 2. ısıtma/soğutma DSC analizi karşılaştırıldığında 1. Isıtmada elde edilen verilerin daha yüksek olduğu saptanmıştır. Blend1’e ait olan DSC grafiği Şekil: 38’de verilmiştir. Kompozitlerin DSC eğrilerine bakıldığında Tg ve Tm sıcaklık piklerinin çift dalgalanmalar şeklinde olduğu gözlenmiştir. Bu yapıda olması kompozitlerin farklı termal davranış göstermesinden ve PLA ve PHB’ nin karakteristik özelliklerinden kaynaklanmaktadır. DSC eğrileri incelendiğinde saf Blend1’den elde edilen kompozitlerin 149 °C sıcaklıktan başlayarak 167,1 °C’ ye kadar Tm değeri verdiği gözlenmiştir. 122,5 °C ile 119,4 °C arasında ise Tc sıcaklık değeri verdiği belirlenmiştir. En yüksek Tc değeri % 0,5 TiO₂ içeren kompozitlerde gözlenmiştir. En yüksek Tc değeri saf blend1 kompozitlerde gözlenmiştir. En yüksek Tm değeri ise yine saf blend1 kompozitlerde 167,1 °C’ de gerçekleştiği belirlenmiştir.



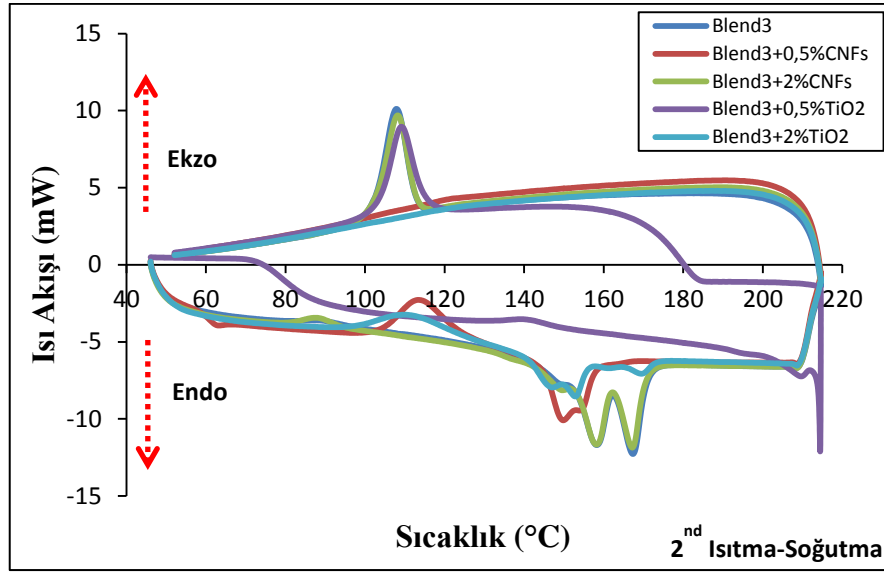
Şekil 38: İkinci ısıtma/soğutma ile blend1’den elde edilen kompozitlerin DSC grafiği.

Şekil 39’da Blend2’den elde edilen kompozitlerin DSC eğrileri gösterilmiştir. DSC eğrileri incelendiğinde saf Blend2’den elde edilen kompozitlerin Tm sıcaklığı 168,2 °C Tc sıcaklığı ise 108,7 °C ve Tg değeri 52,2 °C olarak bulunmuştur. Katkı maddesi kullanılarak elde edilen kompozitlerin erime sıcaklığı ve kristalizasyon sıcaklıkları incelendiğinde saf kompozitlere göre arttığı tespit edilmiştir. Kullanılan katkı maddelerinin termal özellikleri olumlu yönde etkilediği gözlenmiştir. En yüksek Tm değeri %2 CNF içeren kompozitlerde 170,1 °C ve en yüksek Tc 110,6 °C sıcaklık değeri ile gene %2 CNF içeren kompozitlerde

gözlenmiştir. 1.ısıtma/soğutma ile elde edilen DSC sonuçları ile kıyaslandığında daha yüksek sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 39: İkinci ısıtma/soğutma ile Blend2' den elde edilen kompozitlerin DSC eğrileri.



Şekil 40: İkinci ısıtma/soğutma ile Blend3' den elde edilen kompozitlerin DSC eğrileri.

Şekil 40'da Blend3'den elde edilen kompozitlere ait DSC eğrileri verilmiştir. Kompozitlerin DSC eğrilerine bakıldığında saf Blend3'den elde edilen kompozitlerinin T_m sıcaklığı $167,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak tespit edilmiştir. T_c değeri ise $107,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de gerçekleştiği belirlenmiştir. En yüksek T_m değeri $168,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ %2 TiO_2 içeren kompozitlerde, en yüksek T_c sıcaklığı ise gene %0,5 CNF içeren kompozitlerde $122,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak bulunmuştur. En

yüksek Tm % 0,5 CNF kompozitlerinde ve en düşük Tc değeri ise %2 CNF içeren kompozitlerde gözlenmiştir. 1.ısıtma/soğutma ile elde edilen DSC sonuçlarında en yüksek Tg değeri 53,3 °C ile %2 TiO₂ içeren kompozitlerden elde edilmiştir. Aşağıda verilen Tablo 14’de kompozitlerin 2.ısıtma/soğutma ile yapılmış DSC analiz sonuçları özet olarak gösterilmiştir.

Tablo 14: Kompozitlerin 2.ısıtma/soğutma ile yapılmış DSC analiz sonuçları.

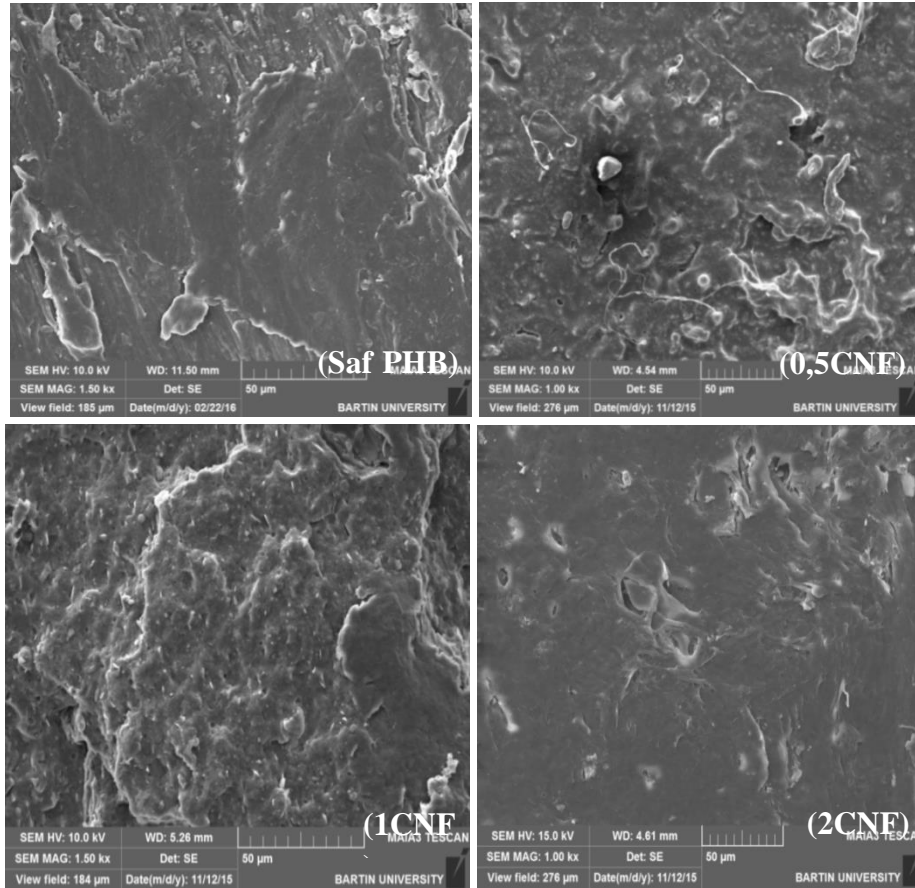
Formülasyonlar	Tg (°C)	ΔHg (J/g)	Tc (°C)	ΔHc (J/g)	Tm (°C)	ΔHm (J/g)	Xc (%)
Saf PHB	-	-	108,8	51,6	167,7	70,3	48
PHB+1CNF	-	-	118,8	29,3	153,8	75,42	42
PHB+1TiO ₂	-	-	108,1	54,7	166,5	69,8	48,29
Saf PLA	60,4	4	119,2	19,8	163,1	21,6	23,20
PLA+1CNF	61,7	2,7	120,3	19,7	153,4	26,2	28,31
PLA+1TiO ₂	62,5	3	121,4	16,4	154,2	22,4	24,30
PHB(25)+PLA(75)	52,2	4,9	122,5	13,7	167,1	20,7	14,7
PHB(50)+PLA(50)	53,2	3,9	108,7	25,7	168,2	27,8	19,04
PHB(75)+PLA(25)	52,5	3	107,9	42	167,3	41,7	28,56
PHB(25)/PLA(75)+0.5CNF	59,8	3,6	121,2	15	149,2	17,2	11,84
PHB(25)/PLA(75)+2CNF	56,3	3	119,4	36	149,3	33,8	23,19
PHB(25)/PLA(75)+0.5TiO ₂	56,1	4,4	121,1	16,3	149,2	21,6	14,86
PHB(25)/PLA(75)+2TiO ₂	58,8	5	121,9	16,1	167	17,2	12,02
PHB(50)/PLA(50)+0.5CNF	53,6	5	109,5	20,4	169,4	22,4	15,41
PHB(50)/PLA(50)+2CNF	52,2	5,5	110,6	19,5	170,1	20,7	14,46
PHB(50)/PLA(50)+0.5TiO ₂	51,2	4,2	109,4	28,3	168,6	39,6	27,25
PHB(50)/PLA(50)+2TiO ₂	52,2	4,9	110,1	22,8	169,1	23,4	16,35
PHB(75)/PLA(25)+0.5CNF	52,7	6,3	122,7	25,3	154,8	25,1	17,27
PHB(75)/PLA(25)+2CNF	52,5	3	108,6	38,6	167,5	37,7	26,34
PHB(75)/PLA(25)+0.5TiO ₂	52,2	2,2	109,5	35	168,3	50	34,41
PHB(75)/PLA(25)+2TiO ₂	53,3	4,3	120,7	15,3	168,7	16,3	11,39

Genel olarak DSC sonuçları değerlendirildiğinde kompozitlerin termal özelliklerini kullanılan katkı maddelerinin olumlu yönde etkilediği gözlenmiştir. Yapılan çalışmalar önceki yapılan çalışmalar ile kıyaslandığında benzer sonuçlar elde edilmiştir. Yapılan bir çalışmada Cao vd., (2003) yaptıkları çalışmada PLA polimerinin DSC analizini araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre PLA polimerinin Tg, Tm ve Tc değerlerine ait sıcaklık değerleri belirlenmiştir. PLA eğrileri incelendiğinde yaklaşık olarak Tc değeri 120 °C ve Tm değeri ise 165 °C sıcaklık değerinde gerçekleştiği belirlenmiştir. Forster vd., (2009) yaptıkları çalışmada ise PHB polimerinin Tm sıcaklığını 172 °C ve Tc değerini ise 89 °C olarak gözlemlemişlerdir. Kullanılan katkı maddesinin miktarına göre bu değerlerde değişme olduğu belirlenmiştir.

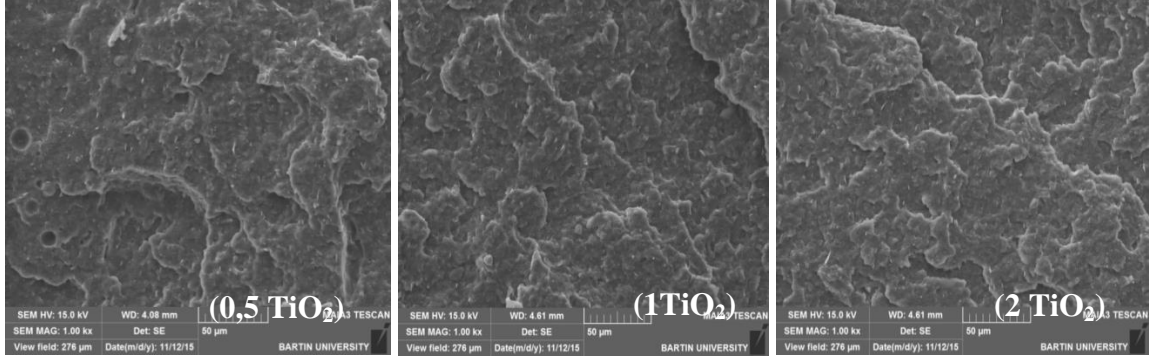
4.3 Morfolojik Özellikler

4.3.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen biyokompozitlerin morfolojik özellikleri görsel olarak incelenmiştir. Şekil 39'a bakıldığında ilk olarak saf PHB'nin SEM görüntüsü (a) verilmiştir. SEM görüntülerine bakıldığında %0,5 CNF içeren biyokompozitlerde selüloz nano fibrillerinin iplikçik şeklinde dağıldığı gözlemlenmiştir. Selüloz nanofibril ilavesi arttıkça homojen bir dağılım elde edilmiş ve pürüzsüz bir yüzey alanı oluşmuştur. PHB polimeri içerisinde selüloz nanofibrillerinin iyi bir şekilde dağılım gösterdiği gözlemlenmiştir. Selüloz nanofibril ile yapılan levhaların içyapısı karakterize edildiğinde herhangi bir çatlak oluşumuna rastlanmamıştır. Buna karşın bazı boşluklar ve kırılma noktaları belirlenmiştir. Selüloz nanofibril katkı maddesi miktarının artırılması pürüzsüz bir yüzey elde edilmesini sağlamıştır. Aşağıda PHB kompozitlerine ait SEM görüntüsü CNF için Şekil 41'de ve TiO₂ için Şekil 42'de verilmiştir.

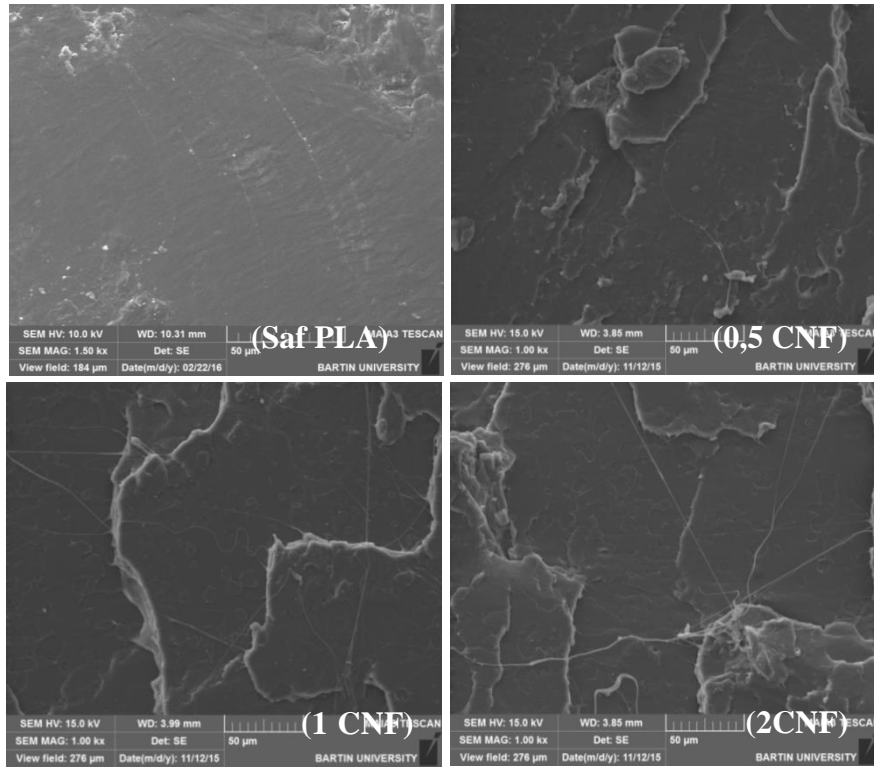


Şekil 41: CNF katkılı PHB biyopolimer nanokompozitlerin SEM görüntüsü.



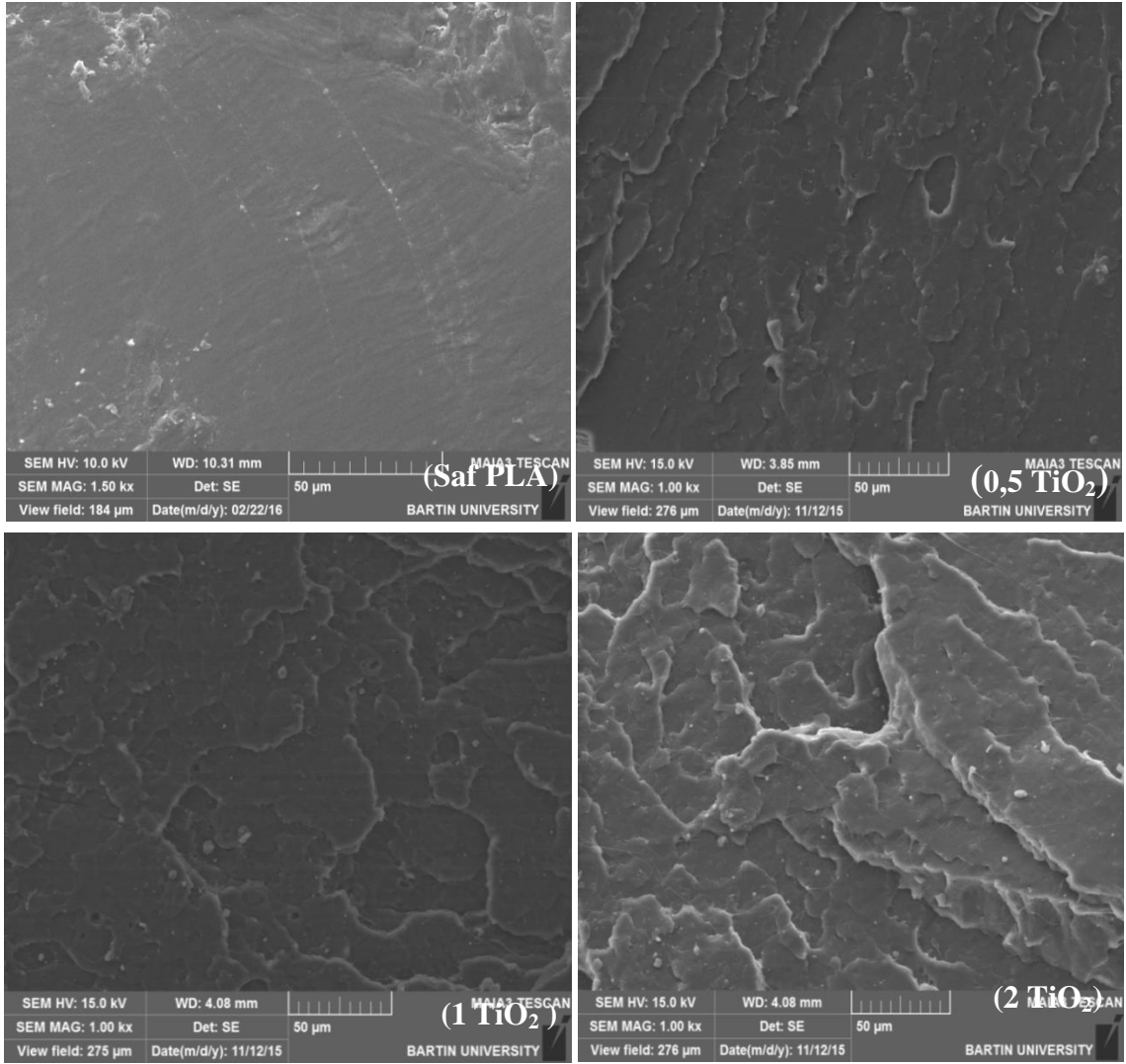
Şekil 42: TiO₂ katkılı PHB biyopolimer nanokompozitlerin SEM görüntüsü.

TiO₂ ilavesi ile birlikte kompozitlerin içyapısında bazı kısımlarda boşluklu bir yapı olduğu tespit edilmiştir. Buna karşın genelde içyapının homojen olduğu görülmüştür. %0,5 TiO₂ ilave edilen SEM görüntüsüne bakıldığında porozite boşluklarının diğerlerine göre daha geniş bir yapıda olduğu gözlenmiştir. TiO₂ oranının artmasıyla kompozitlerin içyapısında oluşan porozite boşluklarının küçüldüğü ve sayısının azaldığı belirlenmiştir. TiO₂ homojen bir şekilde polimer içerisinde dağılım göstermiştir. Saf PHB'nin SEM görüntüleri ile karşılaştırıldığında katkı maddesinin miktarı arttıkça daha pürüzlü, düzgün olmayan ve gözenekli bir yapı oluşturduğu gözlenmiştir.



Şekil 43: CNF katkılı PLA biyopolimer nanokompozitlerin SEM görüntüsü.

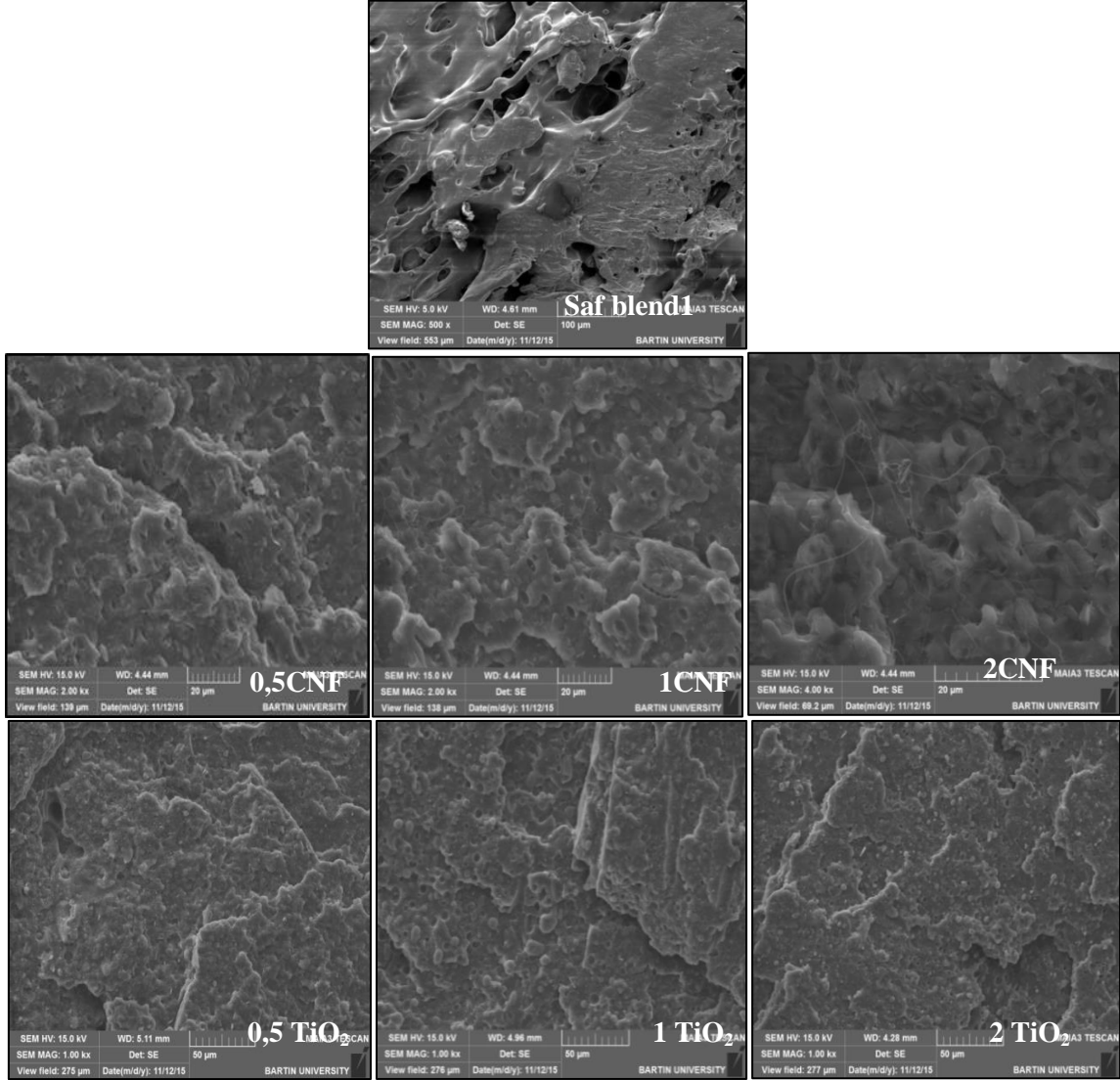
Aşağıda verilen Şekil 43'de PLA/CNF kompozitleri için ve Şekil 44'de PLA/TiO₂ kompozitleri için SEM görüntüsü verilmiştir. Selüloz nano fibriller ince iplik şeklinde polimer içerisine dağıldığı görülmüştür. CNF miktarının artırılmasıyla birlikte gruplar halinde selüloz nano fibrillerinin oluştuğu tespit edilmiştir. Katkı maddesi miktarının artırılması polimer yüzeyinde herhangi bir değişikliğe neden olmamıştır. Selüloz nano fibrilleri arasında gruplaşmalar olsa bile polimer içerisinde iyi bir şekilde selüloz nano fibrillerinin dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. Şekil 44'de PLA/TiO₂ polimerlerinin SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 44: TiO₂ katkılı PLA biyopolimer nanokompozitlerin SEM görüntüsü.

SEM görüntülerine bakıldığında saf PLA polimerinin pürüzsüz ve düzgün bir yüzeye sahip olduğu belirlenmiştir. Polimer içerisine TiO₂ katkı maddesinin homojen bir şekilde dağıldığı gözlenmiştir. %2 TiO₂ ilave edilen kompozitlerin SEM görüntülerine

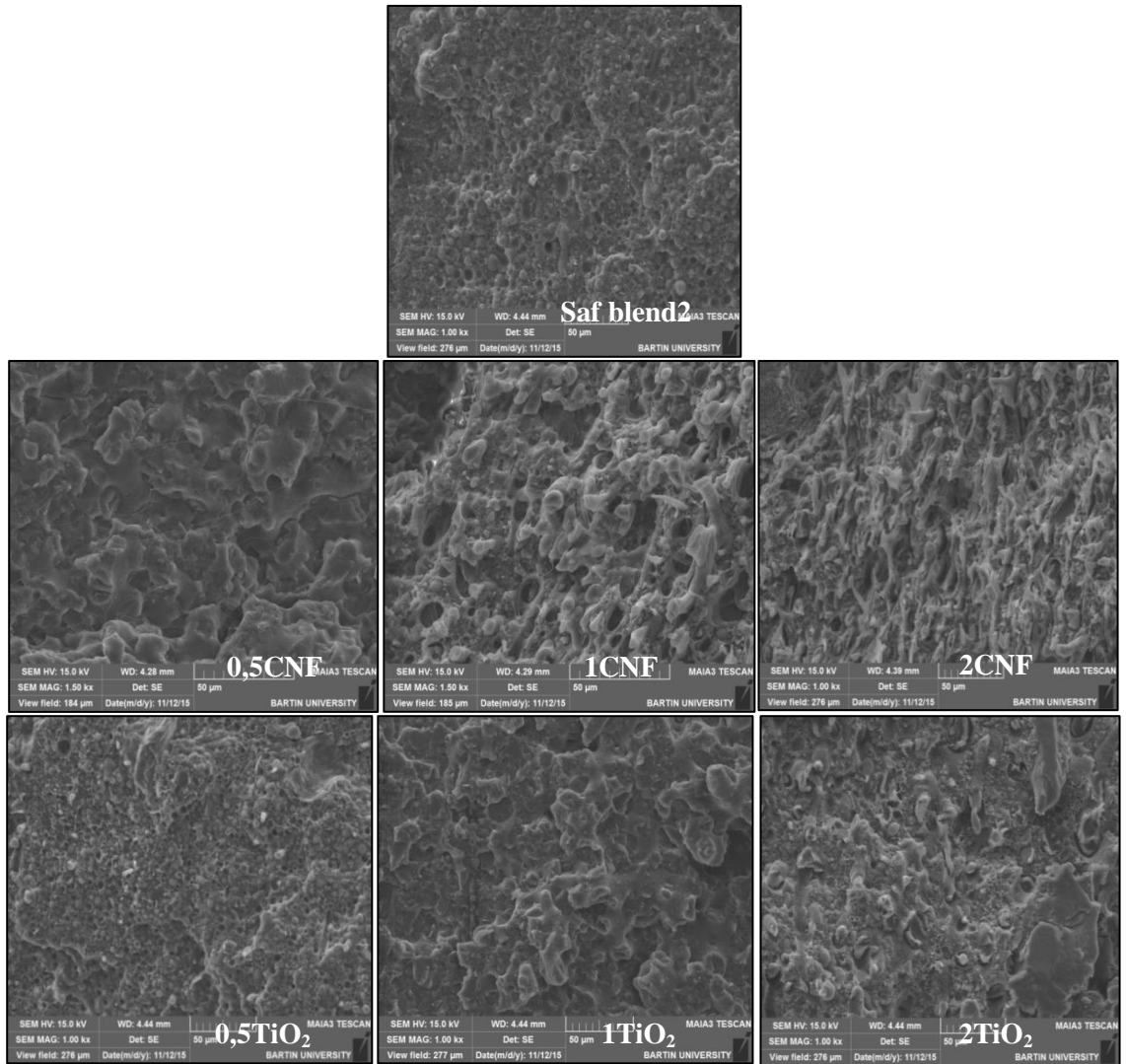
bakıldığında daha belirgin bir şekilde TiO_2 parçacıkları olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca TiO_2 ilavesiyle küçük çaplı poroziteli yapılar oluştuğu gözlenmiştir. %1 TiO_2 katkı maddesi bulunan polimerlerin SEM görüntüsü incelendiğinde diğerlerine göre daha düzgün bir yüzey elde edilmiştir ve porozite boşluklarının daha küçük çaplı olduğu belirlenmiştir. Şekil 45’de Blend1/CNF ve Blend1/ TiO_2 kompozitlerine ait olan SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 45: CNF ve TiO_2 katkılı blend1 biyopolimer nanokompozitlerin SEM görüntüsü.

Karışımların morfolojik özellikleri ne PLA'nın ne de PHB'nin yapısına benzemektedir. İki polimer karışımı sonucunda porozitesi yüksek bir yapı oluşmuştur. Bu poroz yapıların durumu genellikle heterojendir. Gerek selüloz gerek TiO_2 ilavesi sonrası porozite oranı dahada artmıştır. Fakat bu porozluğun daha homojenleştiği ve poroz boşluk çaplarının

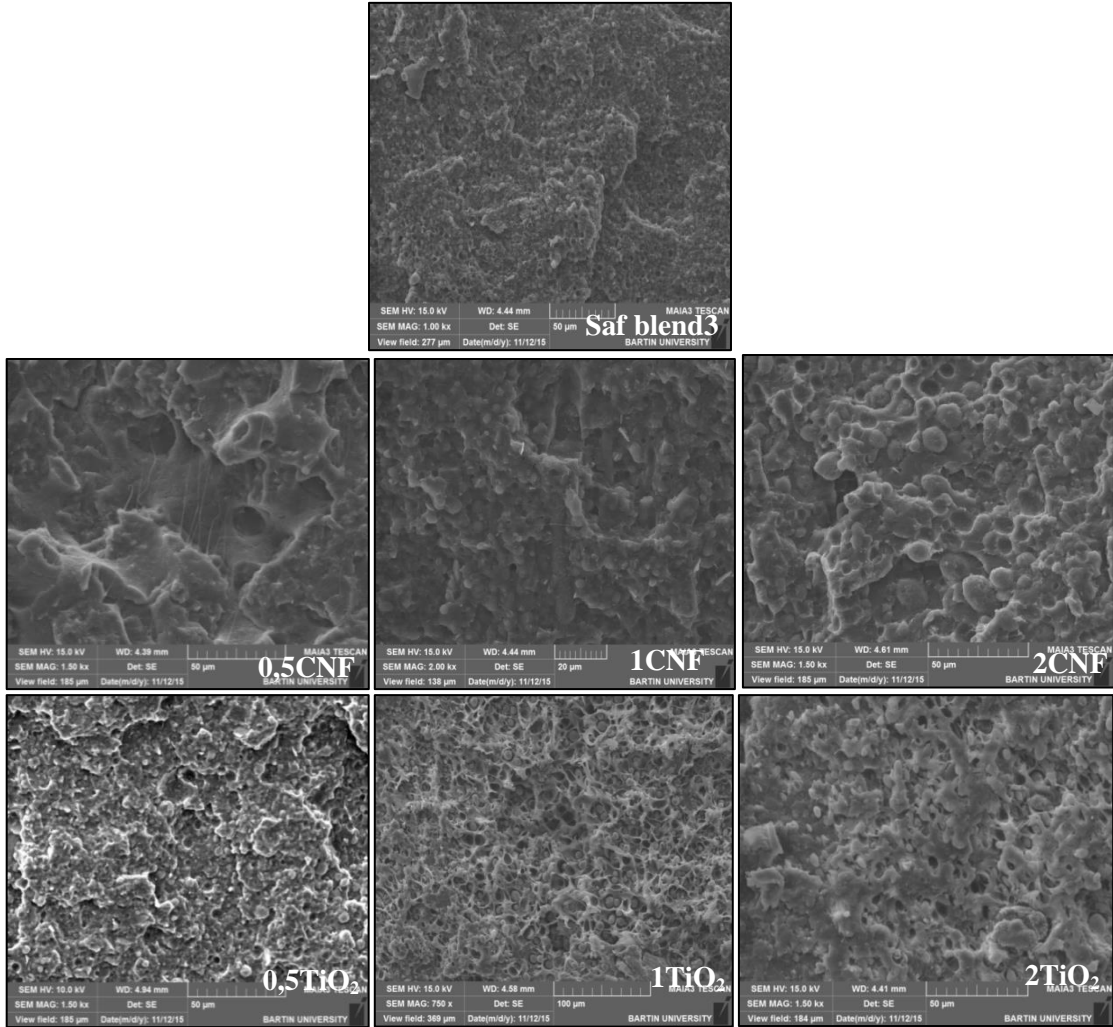
düştüğü saptanmıştır. Özellikle TiO_2 ilavesi sonrası boşluk çapları olabildiğince küçülmüş ve birkaç mikrometreye kadar düştüğü saptanmıştır. TiO_2 yapı içinde ayrı bir eleman gibi değil yapının bir parçası gibi davranmaktadır. Yapı ile uygunluğu düşünüldüğünde yapı içinde boşlukları doldurarak ya da parçacıkları birbirine bağlayarak daha uyumlu bir yapı haline gelmiştir. Ayrıca karışımların yüzey özellikleri incelendiğinde TiO_2 ilavesi ile birlikte daha pürüzsüz bir yüzey alanı elde edildiği gözlenmiştir. Katkı maddesi miktarı arttıkça hem poroziteli yapının boşlukları daha küçülmüş hem de yüzey düzgünlüğünün arttığı belirlenmiştir. Şekil 46'da Blend2/CNF ve Blend2/ TiO_2 'ye ait olan SEM görüntüleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 46: CNF ve TiO_2 katkılı blend2 biyopolimer nanokompozitleri.

PLA içyapı özellikleri PHB'ye göre daha homojen bir polimerdir. %50-%50 PLA-PHB karışımı sonucunda elde edilen karışım yüksek porozlu bir yapıdadır. SEM görüntüleri

incelendiğinde %0,5 CNF ilave edilen biyopolimer nanokompozitlerin SEM görüntüsü Blend1'in poroz yapısının hücre çaplarının artmasına sebep olmuştur. Bunun yanında içyapısal topografi de bazı değişimlerin lif oranı artarken daha belirgin olduğu gözlenmiştir. SEM resimlerinde CNF'lerin hücre çevrelerinde dağıldıkları görülmektedir. %0,5 TiO₂ ilave edilen kompozitlerin SEM görüntüsüne bakıldığında bu poroziteli yapının çok fazla değişmediği, buna karşın poroz hücre çaplarında gözle görünür azalma olduğu saptanmıştır. Katkı maddesi miktarının artmasıyla birlikte yapı içerisinde ki porozite boşluklarının dolduğu tespit edilmiştir. Ayrıca katkı maddesi polimer içerisinde herhangi bir kümelenmeye neden olmamıştır. Yapı içerisinde homojen bir şekilde dağılım gösterdiği belirlenmiştir. Şekil 47'de Blend3/CNF ve Blend3/TiO₂ katkıli biyopolimer nanokompozitlerinin SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 47: CNF ve TiO₂ katkıli blend3 biyopolimer nanokompozitleri.

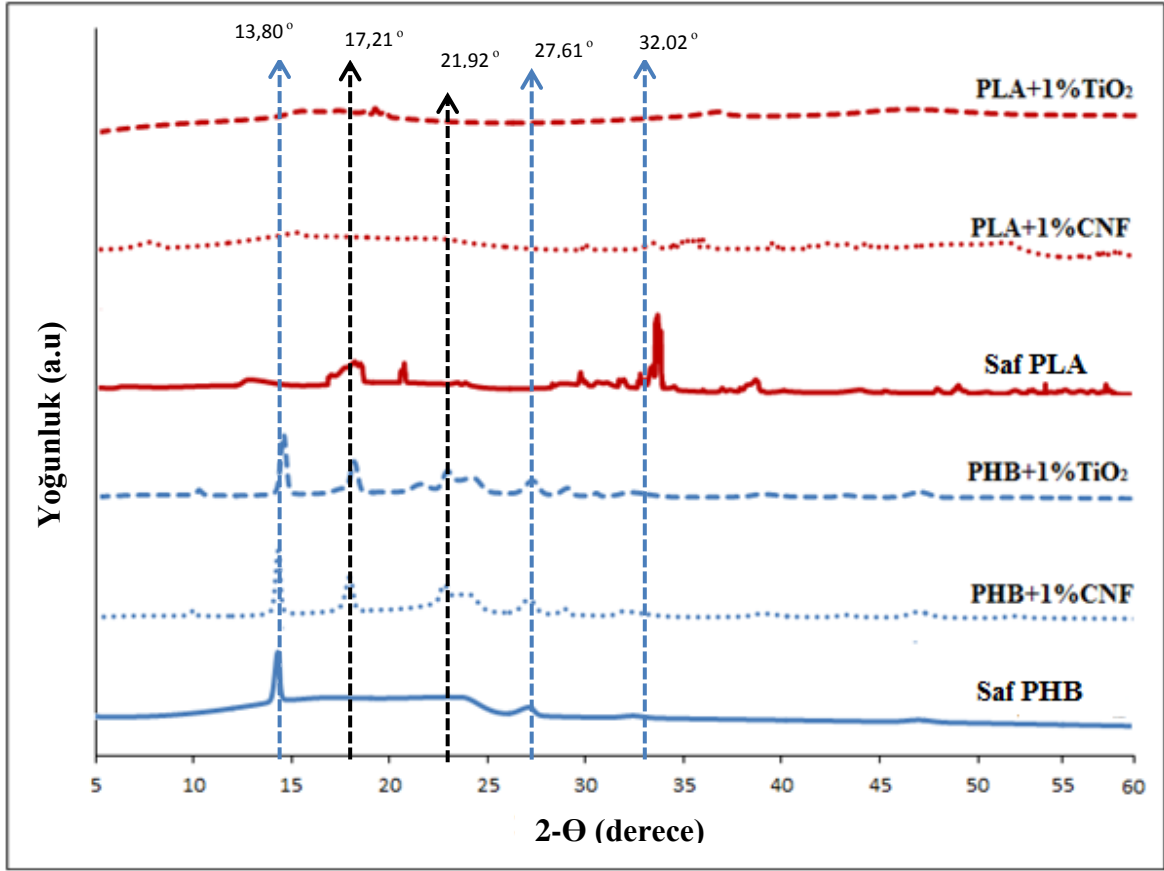
Blend3'e bakıldığında blend2 gibi bir yapı gösterdiği saptanmıştır. Selüloz nanofibril ilavesiyle birlikte bu porozite boşluklarının bazıları katkı maddesi ile dolmuştur. Bazı poroz yapıların ise daha büyük çapta ortaya çıktığı gözlenmiştir. Katkı maddesi miktarı arttıkça polimer içerisine daha çok CNF nüfus ettiği söylenebilmektedir. SEM fotoğraflarına bakıldığında %1 CNF ve %2 CNF içeren kompozitlerin yüzey yapısında çok fazla bir değişim olmadığı belirlenmiştir. Ancak %0,5 CNF bulunan kompozitlerin daha heterojen bir yüzeyinin olduğu belirlenmiştir. Buradaki porozite boşluklarının diğerlerine göre daha geniş çaplı olduğu tespit edilmiştir. SEM görüntülerine göre CNF matrix içerisine dağıldıkları görülmektedir. Polimer içerisine ilave edilen katkı maddesi TiO₂' nin kompozit içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı tespit edilmiştir. TiO₂ ilavesi ile küçük çaplı oluşan porozite boşluklarını katkı maddesi kısmen de olsa bazı yerlerde doldurduğu belirlenmiştir. Katkı maddesinin ilave edilmesi yüzey yapısında çok fazla bir değişim olmadığı gözlenmiştir. %1 TiO₂ ilave edilerek elde edilen kompozitlerden alınan SEM görüntüsü incelendiğinde diğerlerine göre partiküllerin polimer içerisine dağılımı daha net bir şekilde görüldüğü tespit edilmiştir. CNF'ye göre TiO₂ ilavesi polimer yapı içerisinde daha iyi dağıldığı ve daha homojen hücre çapları elde edildiği saptanmıştır. Yapılan bir çalışmada Ren vd., (2015) yaptıkları çalışmada PLA ve PHB polimeri ile selüloz liflerinin morfolojik yapısını karakterize etmişlerdir Polimer içerisinde kullanılan selüloz liflerinin dağılımı incelenmiştir. Selüloz lif miktarı arttıkça polimerlerin içerisindeki boşlukların arttığını belirlemişlerdir. PLA ve PHB kompozitlerinin birbiri içerisinde homojen dağılımı olduğunu belirlemişlerdir. Yapılan bir başka çalışmada ise Qi (2013) göre PLA ve PHB polimerleri ile ilgili yaptığı çalışmada polimerlerin morfolojik yapısını SEM ile karakterize etmiştir. SEM görüntülerinde PLA polimeri içerisinde PHB polimerlerin kürecikler halinde dağıldığını tespit etmiştir. PLA polimerinin saf halindeki görüntülerinde daha düzgün bir yüzey elde edildiğini belirtmiştir. PHB polimerinin oranının artmasıyla birlikte elde edilen görüntülerinin değiştiği tespit edilmiştir.

4.4 Yapısal Özellikler

4.4.1 X-ışını Kırınım Analizi (XRD)

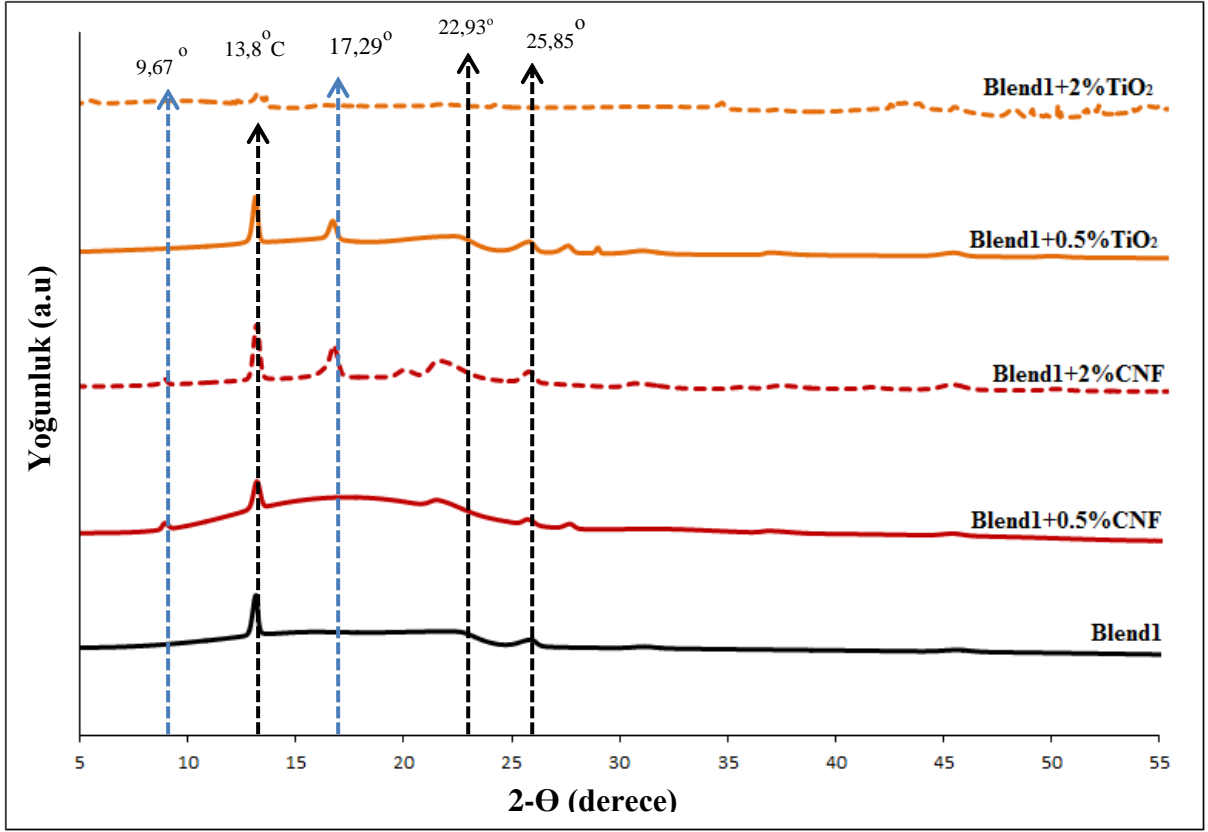
XRD analizi kompozitlerin yapısının yorumlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca X-ışını kırınım analizi karışımların kristalin yapısı ve kristallik derecesini

belirlemek için de yaygın kullanılan bir tekniktir. Şekil 48’de PLA, PHB polimerleri ile CNF, TiO₂ katkı maddeleri kullanılarak elde edilen kompozitlerin XRD analizi verilmiştir.



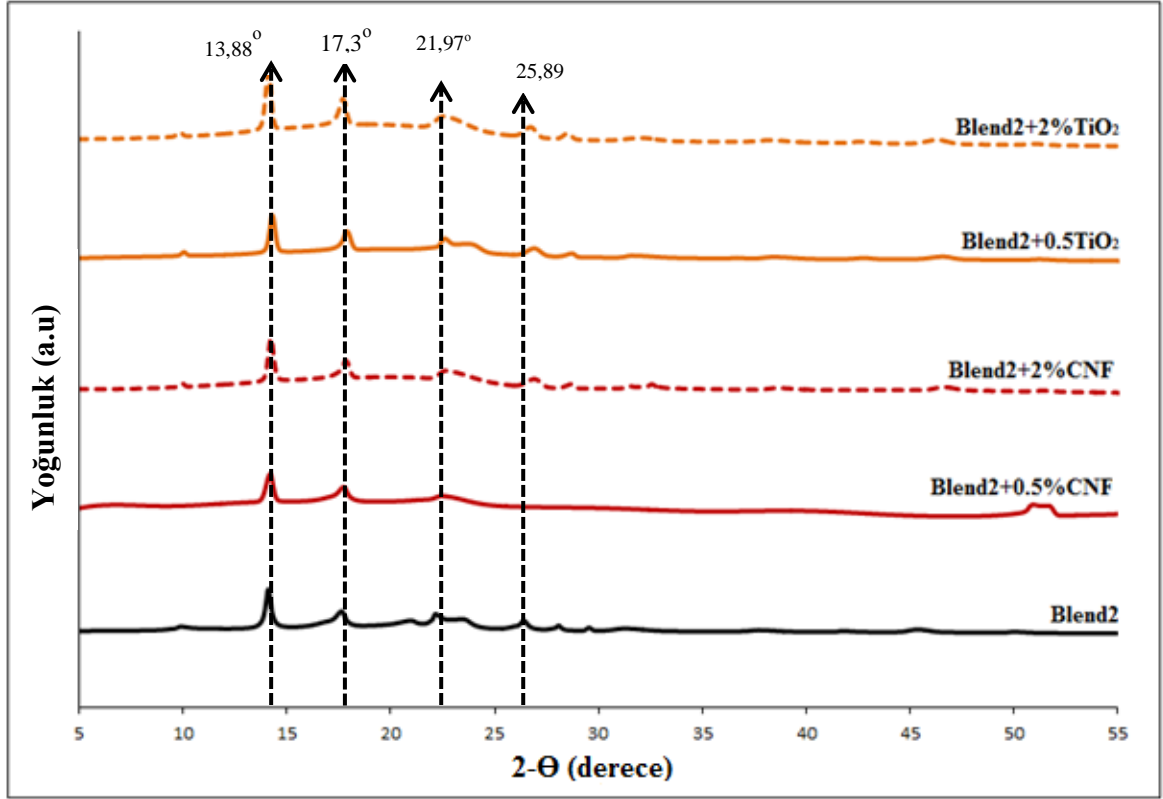
Şekil 48: PLA ve PHB kompozitlerine ait XRD grafiği.

Grafik incelendiğinde saf PHB ‘den elde edilen kompozitlerin 13,80° kristalin bir pik değeri elde edilmiştir. Ayrıca bir küçük tepe noktası da 27,61° elde edilmiştir. CNF ve TiO₂ ilavesiyle birlikte PHB kompozitlerinin 13,8°, 17,15°, 21,92°, 25,85° ve 27,45° açılarında tepe noktaları oluştuğu belirlenmiştir. Saf PHB ve katkı maddesi ilave edilerek elde edilen kompozitlerin XRD desenleri birbirine benzerdir. Sadece CNF ve TiO₂ ilavesi kristalin tepe noktalarını arttırmıştır. PLA kompozitlerinin XRD bantları incelendiğinde ise 17,21°, 19,8°, 28,32° ve 32,02° açılarında kristal tepelikler olduğu gözlenmiştir. Katkı maddesi miktarıyla birlikte bu kompozitlerin kristal bantlarının küçüldüğü ve bazı yerlerde kaybolduğu belirlenmiştir. Şekil 49’da Blend1 elde edilen kompozitlerin XRD grafiği verilmiştir.



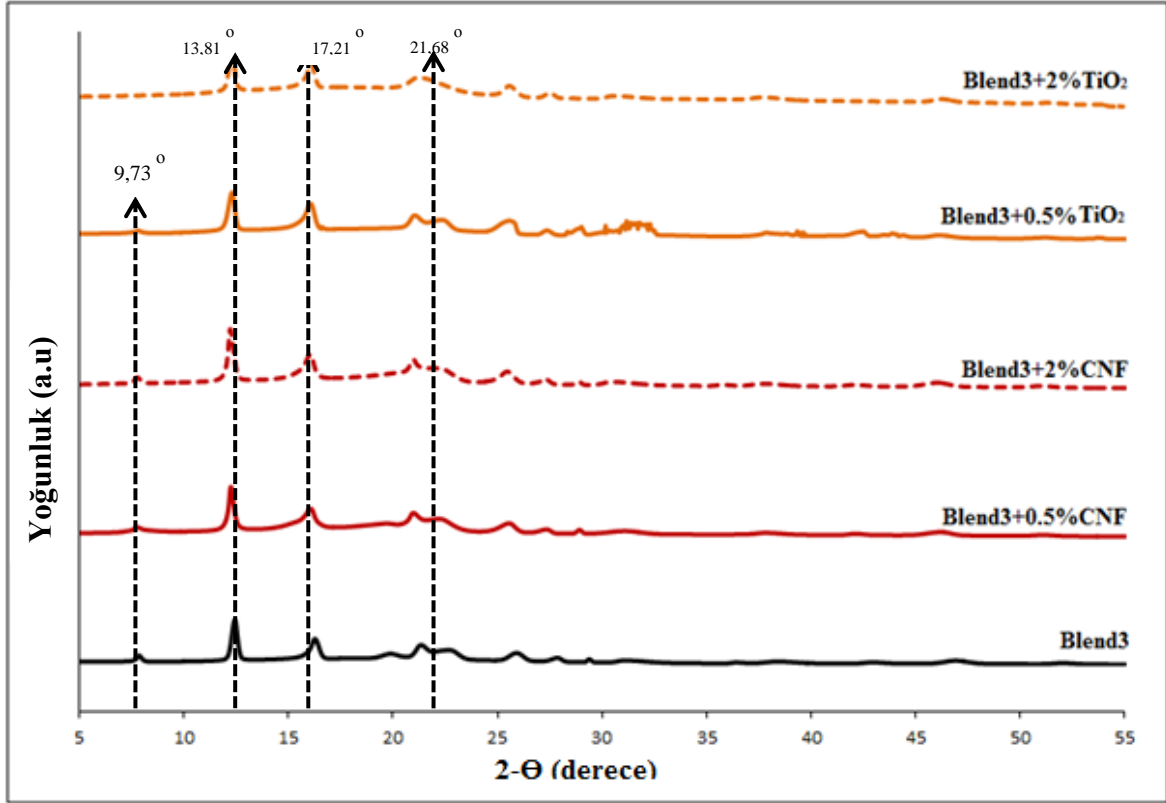
Şekil 49: Blend1 kompozitlerine ait XRD grafiği.

XRD eğrilerine bakıldığında Saf Blend1 ait kompozitlerin $13,8^\circ$, $22,93^\circ$ ve $25,85^\circ$ açılarında kristal tepeler olduğu gözlenmiştir. CNF ve TiO_2 ilavesiyle birlikte elde edilen kompozitlerin XRD desenleri saf Blend1' den elde edilen kompozitlerle karşılaştırıldığında karakteristik kristal tepe noktalarının benzer olduğu belirlenmiştir. CNF katkı maddesiyle elde edilen kompozitlerin $9,67^\circ$, $21,77^\circ$ ve $27,61^\circ$ açılarında kristal tepe noktaları olduğu belirlenmiştir. %2 TiO_2 ilavesi ile elde edilen kompozitlerin XRD bantları incelendiğinde ise oluşan kristal piklerin kaybolduğu gözlenmiştir. %2 CNF ve %0,5 TiO_2 ilavesi ile elde edilen kompozitlerde ise $17,29^\circ$ açılarında kristal pik olduğu görülmüştür. Şekil 50'de Blend2 kompozitlerinin XRD grafiği verilmiştir.



Şekil 50: Blend2 ait kompozitlerin XRD grafiği.

Genel olarak elde edilen bütün kompozitlerin XRD bantlarına bakıldığında hepsinin benzer yapıda olduğu gözlenmiştir. Saf Blend2'nin XRD bantları incelendiğinde $13,88^\circ$ $17,3^\circ$ $21,97^\circ$ $25,89^\circ$ ve $27,62^\circ$ açılarında birer kristal tepe noktaları olduğu belirlenmiştir. Katkı maddesi ile elde edilen kompozitlerin tepe noktalarına bakıldığında karakteristik olarak çok farklı bir tepe noktası oluşmadığı gözlenmiştir. Blend3'den elde edilen kompozitlerin XRD grafiği aşağıda Şekil 51'de gösterilmiştir.

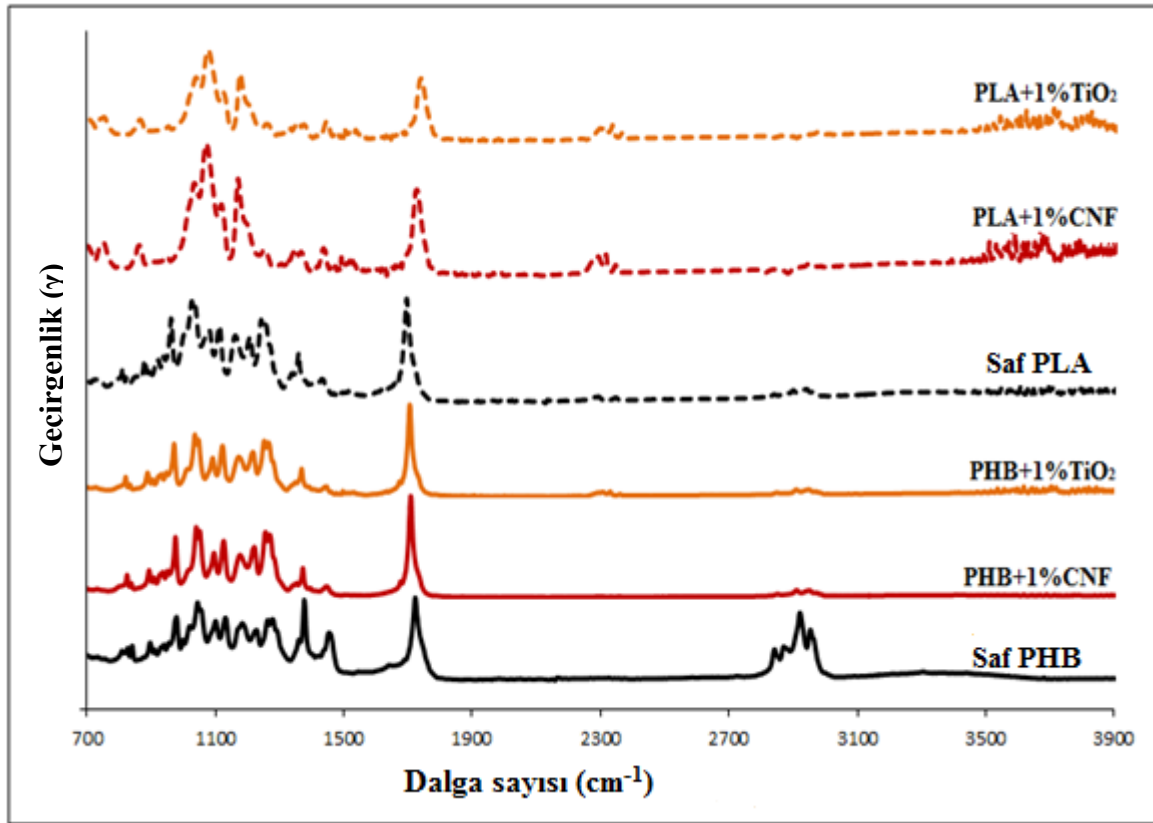


Şekil 51: Blend3 ait kompozitlerin XRD grafiği.

Saf Blend3'den oluşturulan kompozitlerin XRD bantlarına bakıldığında $9,72^{\circ}$, $13,81^{\circ}$, $17,21^{\circ}$, $21,68^{\circ}$, $25,77^{\circ}$ ve $27,48^{\circ}$ açılarında kristal pik değerleri olduğu belirlenmiştir. Katkı maddesi ile elde edilen kompozitlerde yaklaşık olarak aynı açı değerlerinde pik verdiği gözlenmiştir. Yapılan bir çalışmada Sun vd., (2014) PHB ve PLA polimerleri ile ilgili yaptıkları çalışmada PLA polimeri için ana kırılma noktalarını $2\theta = 16,5^{\circ}$ ve $18,9^{\circ}$ ve $22,5^{\circ}$ açı değerlerinde bulmuşlardır. Kullanılan katkı maddesi ile bu polimerlerin kristal yapısını arttırdığı gözlenmiştir. Yapılan başka bir çalışmada Teh vd., (2014) PLA/PHB kompozitlerinin XRD sonuçlarında PLA miktarının artmasıyla birlikte PHB' nin kristal yapısının azaldığı belirlenmiştir. PLA'nın daha amorf yapıda olduğu bu pik değerlerinden gözlenmiştir. Sonuç olarak yaptığımız çalışmada elde edilen bütün polimer karışımlarının XRD analizi incelendiğinde saf PHB kompozitlerinde katkı maddesi ile birlikte kristal piklerinin arttığı, PLA kompozitlerinde ise azaldığı belirlenmiştir. PHB/PLA blendlerinden elde edilen kompozitlerin ise XRD bantlarının benzer yapıda olduğu tespit edilmiştir. PLA ve PHB polimerlerinin karışımlarından elde edilen kompozitlerde PHB miktarı fazla olan kompozitlerin daha kristal olduğu belirlenmiştir.

4.4.2 FTIR Analizi

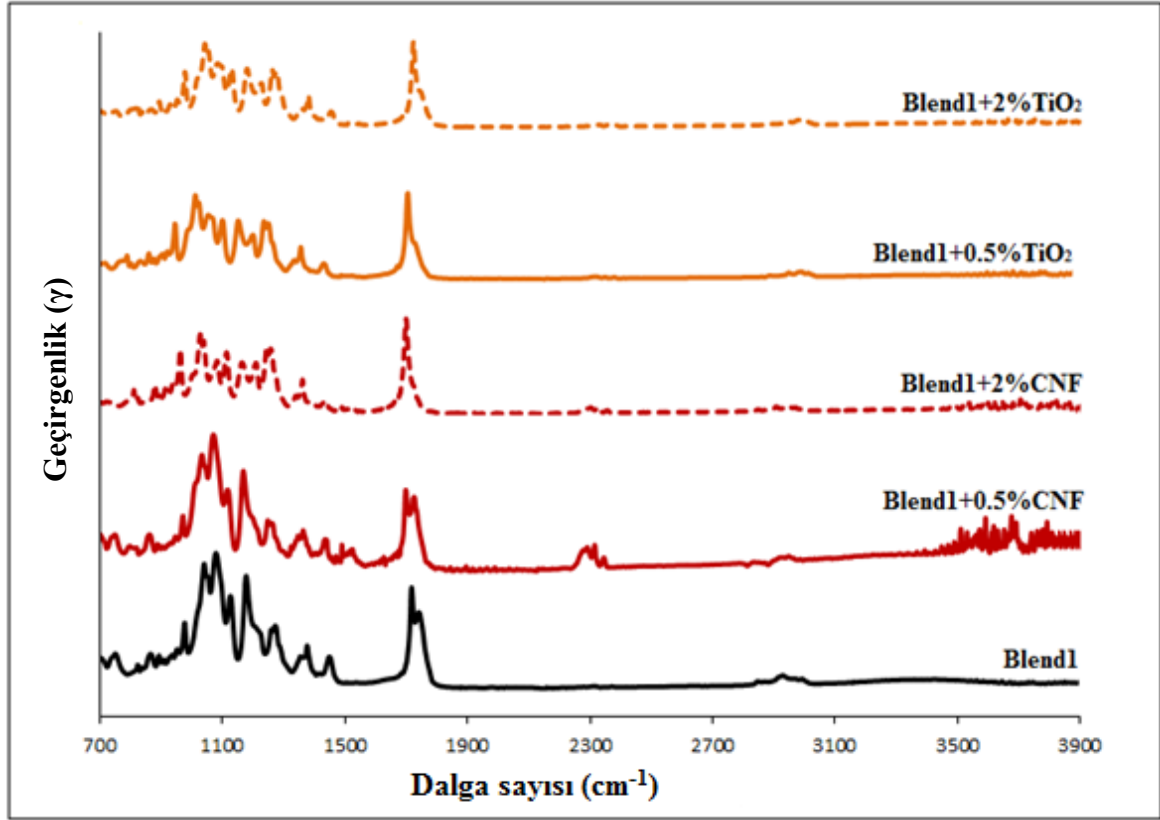
Biyopolimer nanokompozitlerin yapısal özelliklerini, etkileşimlerini ve faz davranışlarını tanımlamak için FTIR analizi yapılmıştır. Şekil 52’de PLA ve PHB biyokompozitlerine ait FTIR analiz sonuçları verilmiştir.



Şekil 52: PHB ve PLA biyokompozitlerinin FTIR grafiği.

FTIR sonuçlarına bakılarak hazırlanan örnekler arasında yeni bir bağ oluşumu olup olmadığı test edilmiştir. Saf PLA ve PHB biyokompozitlerin pik değerlerine bakılarak TiO_2 ve CNF katkı maddesi ilave edilerek elde edilen biyokompozitlerin FTIR analizi sonuçları değerlendirilmiştir. Elde edilen PHB ve PLA biyokompozitlerin pik değerlerine bakıldığında genel itibariyle kimyasal yapılarının benzer olduğu söylenebilmektedir. Biyokompozitlerin üretilmesinde katkı maddesi olarak kullanılan selüloz pikleri de grafikte görüldüğü tespit edilmiştir. Selüloza ait olan $-\text{OH}$ gruplarındaki hidrojen bağları $3345\text{--}3346\text{ cm}^{-1}$ ve bu bantlardaki uzama bantları ise $3100\text{ cm}^{-1}\text{--}3900\text{ cm}^{-1}$ ve C-H uzama bantları ise 2906 cm^{-1} dalga sayısı arasında olduğu görülmüştür. CNF/PLA kompozitleri 1746 cm^{-1} aralığında karakteristik pik değerini göstermiştir. PHB için karakteristik FTIR

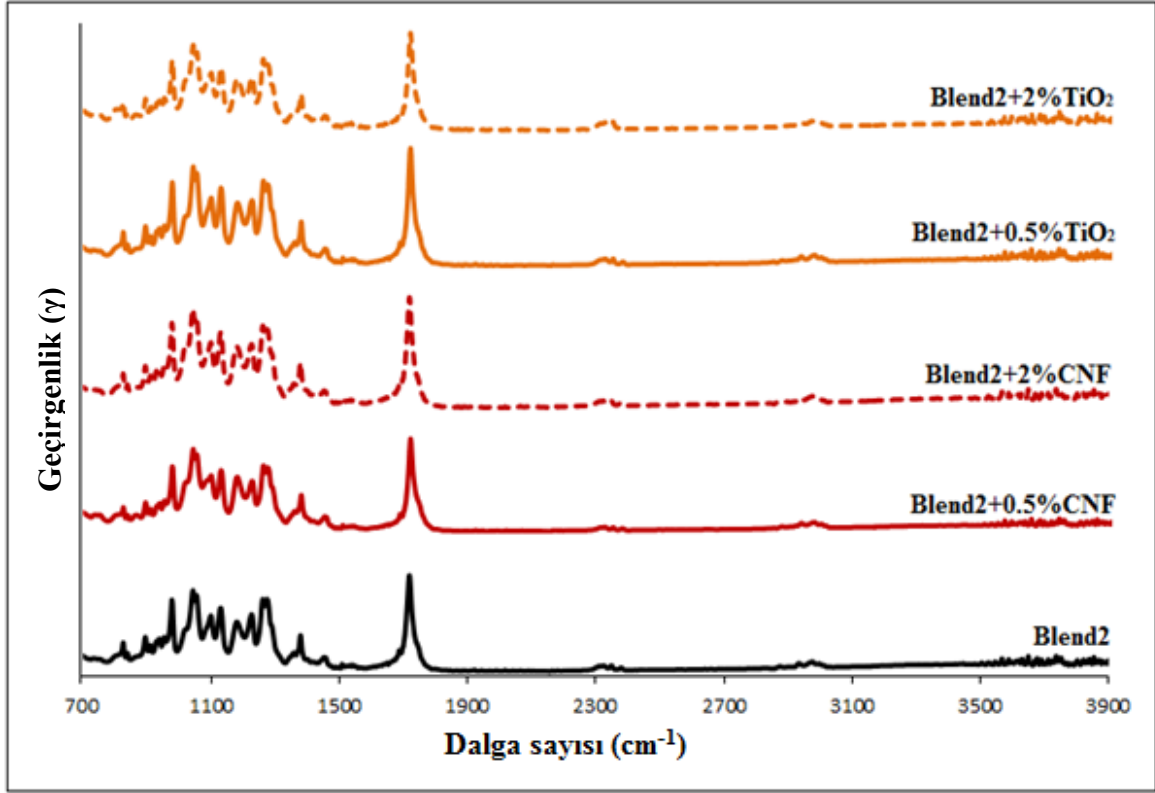
pikleri 1720-1740 cm^{-1} aralığında ki ester karbonil grubudur. 1178 cm^{-1} , 1228 cm^{-1} ve 1263 cm^{-1} mevcut pikler kristallik için duyarlı pikler olup C-O-C özelliğindedir (Bagheriasl, 2012). FTIR spektrumunları arasında gözlemlenen önemli bir fark yoktur. Saf PHB'nin 2800-3000 cm^{-1} aralığında ki pik değeri küçülmüştür. Şekil 53'de Blend1 ait olan kompozitlerin FTIR analizleri verilmiştir.



Şekil 53: Blend1'den elde edilen kompozitlerin FTIR grafiği.

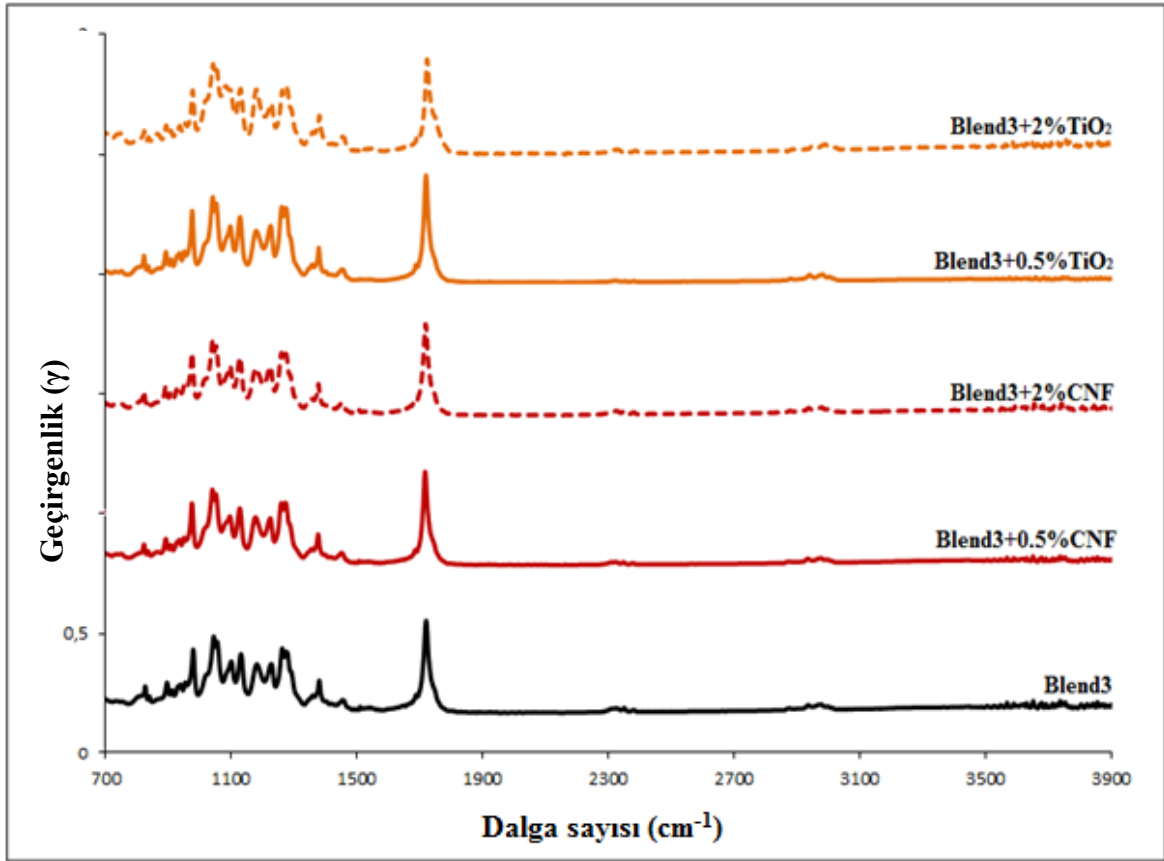
Şekil 53'e bakıldığında Blend1'den elde edilen kompozitlerin FTIR analizleri gösterilmiştir. Saf Blend1'den elde edilen kompozitlerin FTIR piklerine bakıldığında 1716-1720 cm^{-1} aralığında bir pik değeri olduğu belirlenmiştir. %0,5 CNF ile elde edilen kompozitlerde 1722 cm^{-1} aynı pik değeri gözlemlenmiştir. Diğer kompozitlere bakıldığında bu pik aralıklarının daha daraldığı görülmüştür. 1178 cm^{-1} , 1228 cm^{-1} ve 1263 cm^{-1} oluşan bu bantlar kristallığe duyarlı bantlardır. Katkı maddelerinin PHB/PLA polimerlerinin pik aralıklarını önemsenecek derecede değiştirmedığı gözlenmiştir. Sadece elde edilen piklerin saf kompozitlere göre kıyaslandığında bu pik genişliklerinde bir değişim olduğu belirlenmiştir. FTIR spektrumları incelendiğinde elde edilen polimerlerin kimyasal

yapılarının literatürle benzer bir yapısının olduğu tespit edilmiştir. Şekil 54’de Blend2’ye ait FTIR analizi verilmiştir.



Şekil 54: Blend2’den elde edilen kompozitlerin FTIR grafiği.

Kompozitlerin FTIR analizleri incelendiğinde 1700 cm^{-1} - 1750 cm^{-1} arasında karakteristik PHB/PLA polimerlerine ait olan pik değeri mevcuttur. Bu pik değerine bakıldığında polimerlerin kimyasal yapılarında fark yaratacak kadar bir değişimin olmadığı gözlenmiştir. Blend2’den elde edilen polimerlerin pikleri daha dar ve sivri olduğu belirlenmiştir. Katkı maddesi ilavesi bu pik aralıklarını çok fazla değiştirmemiştir. C-O-C özelliğinden dolayı oluşan pik değerleri 1170 cm^{-1} - 1260 cm^{-1} aralığında bu kompozitlerde de olduğu gözlenmiştir. Blend3’e ait olan FTIR analiz sonuçları aşağıda Şekil 55’ de gösterilmiştir.



Şekil 55: Blend3'den elde edilen kompozitlerin FTIR grafiği.

Kompozitlerin FTIR analizlerine bakıldığında kimyasal olarak yapılarının diğer karışımlardan elde edilen polimerlerin FTIR analizleri ile benzer yapıda olduğu görülmüştür. 1700 cm^{-1} - 1760 cm^{-1} aralığında ana pik değeri bu karışımlardan elde edilen kompozitlerde de olduğu gözlenmiştir. Bu kompozitlerin pik genişliklerinin daha dar olduğu saptanmıştır. Polimerlerin kristallik farkları dikkate alınarak incelendiğinde PHB polimerinin daha kristal yapıda olduğu, PLA'nın ise amorf yapıda olduğu bilinmektedir. PHB polimerinin kristal yapısından dolayı C-O bant genişliği daha dar bir şekilde olduğu belirlenmiştir. Genel olarak bütün kompozitlerin FTIR analiz sonuçları değerlendirildiğinde bu polimerlerin kimyasal yapısını ilave edilen katkı maddelerinin değiştirmedeği tespit edilmiştir. Ancak karışım içerisindeki PHB ve PLA oranı değiştikçe FTIR bantlarının genişlikleri değişime uğradığı belirlenmiştir. Bu değişimin nedeni ise PHB ve PLA polimerlerinin karışımıyla kristallik değişiminden kaynaklandığı belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar diğer yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında benzer sonuçlar elde edilmiştir (Armentano vd., 2015). Yapılan bir çalışmada Nguyen vd., (2013) yaptıkları çalışmada PHB ve PLA spektrumlarının bütün analiz bölgesinde çok benzer yapıda olduklarını belirlemişlerdir. Bunun sebebi olarak ise PLA ve PHB polimerinin

kimyasal yapısındaki benzerlikten kaynaklandığını tespit etmişlerdir. Saf PLA polimeri için 1740 cm^{-1} karbonil grubundan kaynaklanan karakteristik bir tepe noktası olduğu ve bu tepe noktasının PLA ve PHB karışımlarında da gözlemlendiği belirlenmiştir.

4.5 Hızlandırılmış Yaşlandırma

PLA ve PHB nanokompozitlerinin dış ortam performansını araştırmak için UV ve su altında hızlandırılmış yaşlandırma analizi yapılmıştır. Çalışma sonrasında örneklerde mikro çatlaklar yüzey bozulmaları, kabarmalar ve renk değişimi meydana geldiği SEM analizi sonucunda belirlenmiştir. Ayrıca renk değişimi ile yüzeylerdeki bozulma dereceleri saptanmaya çalışılmıştır.

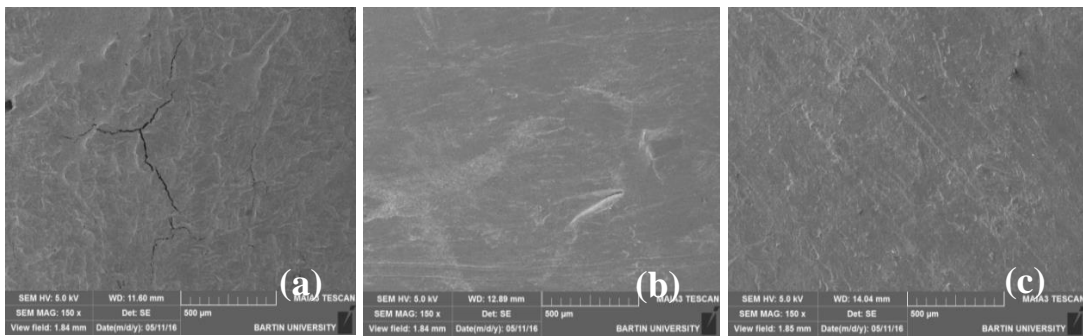
Tablo 15’de örneklere ait renk değişimleri ve toplam renk değişim değerleri verilmiştir. Tablo 15 incelendiğinde renk eksenine göre a değeri (+) iken renk kırmızıya, (-) iken yeşile; b değeri (+) iken sarı renk, (-) iken mavi renk oluşur. L değeri (+) iken beyaz ve (-) iken siyah bir değişim olduğu 1976 yılında geliştirilen CIE Lab renk sistemine göre söylenebilir.

Bu durumda renk değişimleri incelendiğinde, genelde örneklerin ΔL değerleri (+) olduğu için örneklerin beyaz olduğu söylenebilir. Sadece blend2+0,5 CNF’de (-) bir değişim olduğu saptanmıştır. Bu durumda bu örnekte koyulaşma meydana geldiği söylenebilir. Δa değerleri incelendiğinde örneklerin geneli (-) olduğu için bu örneklerde yeşilleşme meydana geldiği saptanmıştır. (+) olan saf PLA, PLA+% 1 CNF, % 1 TiO_2 , blend1 % 1 TiO_2 ve blend2 % 0,5 CNF ise (+) değerinde olduğundan bu numunelerin ise kırmızımsı olduğu belirlenmiştir. Δb değerleri incelendiğinde blend1/0,5 TiO_2 hariç tüm örneklerin (-) olduğu görülmektedir. Buradan bu örneklerde de mavilenme olduğu söylenebilir. Sonuç olarak toplam renk değişim ΔE bakıldığında örneklerin genelinde renk değişimi olduğu söylenebilir.

Tablo 15: PLA, PHB ve PLA/PHB karışımlarına ait renk özellikleri.

Formülasyonlar	ΔL	Δa	Δb	ΔE
Saf PHB	19,3	-2,9	-12,5	23,1
PHB+1CNF	8,0	-2,3	-5,7	10,1
PHB+1TiO ₂	6,5	-1,1	-4,4	8,0
Saf PLA	4,4	0,6	-2,0	4,8
PLA+1CNF	6,1	1,9	-1,4	6,5
PLA+1TiO ₂	0,8	1,3	-1,2	2,0
PHB(25)+PLA(75)	1,3	-0,4	-4,7	5,3
PHB(50)+PLA(50)	1,9	-0,5	-3,5	4,0
PHB(75)+PLA(25)	2,3	-0,3	-3,3	4,0
PHB(25)/PLA(75)+0.5CNF	5,6	-1,5	-4,0	7,0
PHB(25)/PLA(75)+2CNF	3,9	-0,9	-3,6	5,5
PHB(25)/PLA(75)+0.5TiO ₂	-3,2	0,3	2,3	4,0
PHB(25)/PLA(75)+2TiO ₂	0,7	-0,2	-1,0	1,2
PHB(50)/PLA(50)+0.5CNF	-2,6	0,4	-2,5	3,7
PHB(50)/PLA(50)+2CNF	8,0	-1,5	-4,0	9,1
PHB(50)/PLA(50)+0.5TiO ₂	8,1	-1,5	-4,3	9,3
PHB(50)/PLA(50)+2TiO ₂	2,5	-0,1	-1,6	2,9
PHB(75)/PLA(25)+0.5CNF	8,0	-1,5	-4,0	9,1
PHB(75)/PLA(25)+2CNF	16,1	-3,2	-7,6	18,3
PHB(75)/PLA(25)+0.5TiO ₂	11,6	-1,7	-4,2	12,5
PHB(75)/PLA(25)+2TiO ₂	0,3	-0,1	-0,8	0,8

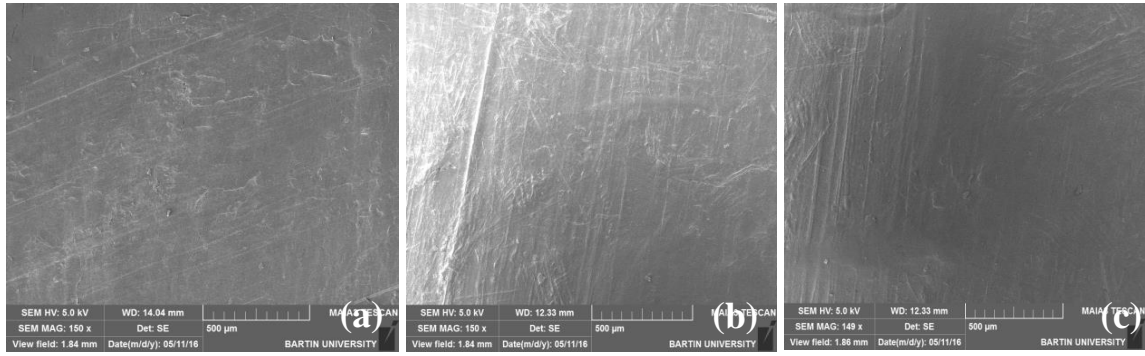
Kompozitlerin yaşlandırma analizi sonucunda elde edilen SEM analizi görüntüleri yüzeylerdeki değişimleri incelemek için verilmiştir. Şekil 56'da PHB ve PHB biyopolimer nanokompozitlerinin elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir.



Şekil 56: Saf PHB ve PHB Biyopolimer nanokompozitlerinin SEM görüntüleri: (a)Saf PHB,(b) %1 TiO₂, (c) %1 CNF.

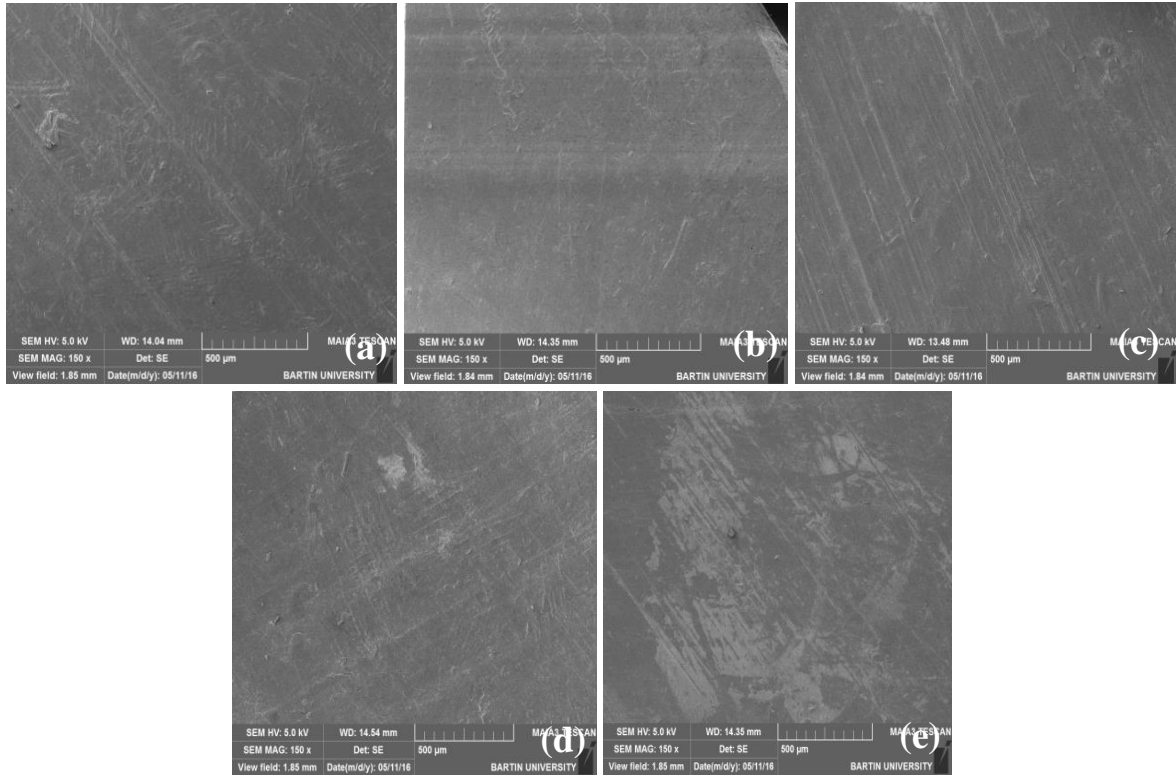
SEM görüntüleri incelendiğinde saf PHB polimerinden elde edilen kompozitlerde mikro çatlaklar ve kabarcıklar oluştuğu belirlenmiştir. Katkı maddesi kullanılarak elde edilen kompozitlerde ise yüzey kısmının daha pürüzsüz olduğu tespit edilmiştir. Şekil 57'de PLA

ve PLA biyopolimer nanokompozitlerinin yüzey elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir.



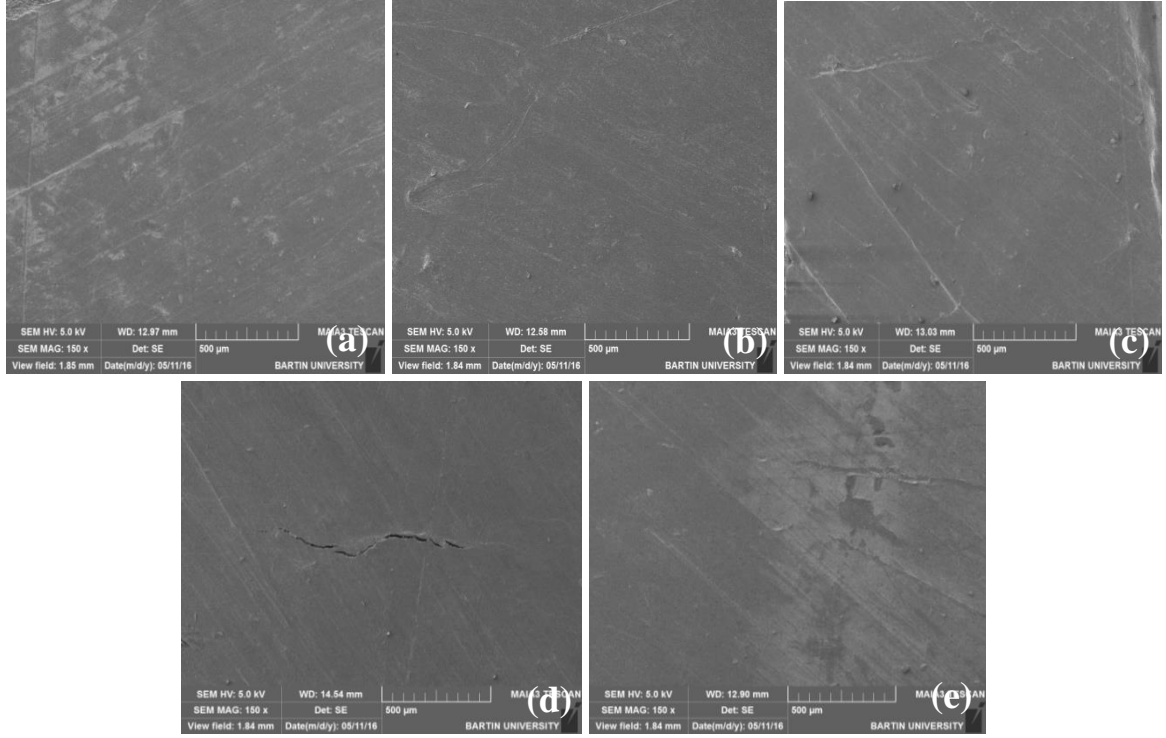
Şekil 57: Saf PLA ve PLA Biyopolimer nanokompozitlerinin SEM görüntüleri: a) Saf PLA, b) %1 TiO₂, c) %1 CNF.

SEM analizi ile elde edilen görüntüler incelendiğinde kompozitlerin yüzey kısımlarında aşınmalar şeklinde deforme olduğu belirlenmiştir. Buna karşın mikro çatlak oluşumuna rastlanmamıştır. Buradanda yaşlanmaya PLA ve PLA nanokompozitlerinin daha dayanıklı olduğu söylenebilir. Saf PLA/PHB biyopolimer karışımları ve onların nanokompozitlerine ait yaşlandırma testi sonrası yüzey elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 58’de verilmiştir.

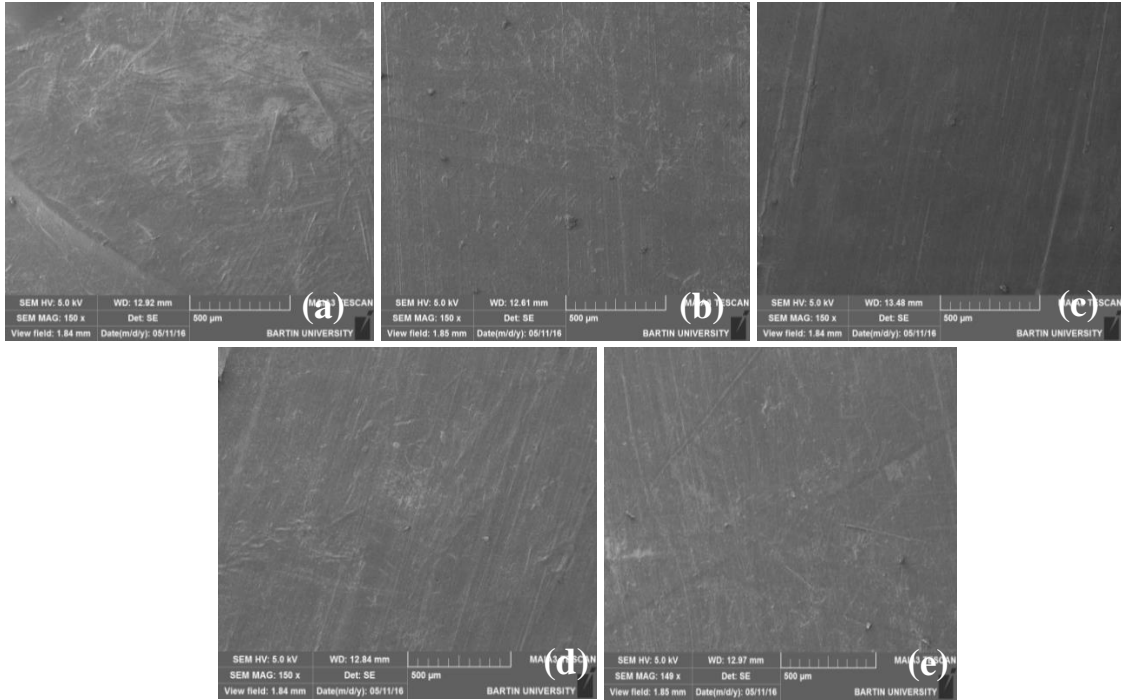


Şekil 58: Blend1 karışımına ait SEM görüntüleri: Saf Blend1, b) 0,5 TiO₂ c) 2 TiO₂, d) 0,5 CNF, e) 2 CNF.

Blend1 ve kompozitleri incelendiğinde yüzeyde aşınmalar farklı renklemeler gözlenmektedir. Fakat mikro çatlaklara rastlanmamıştır.

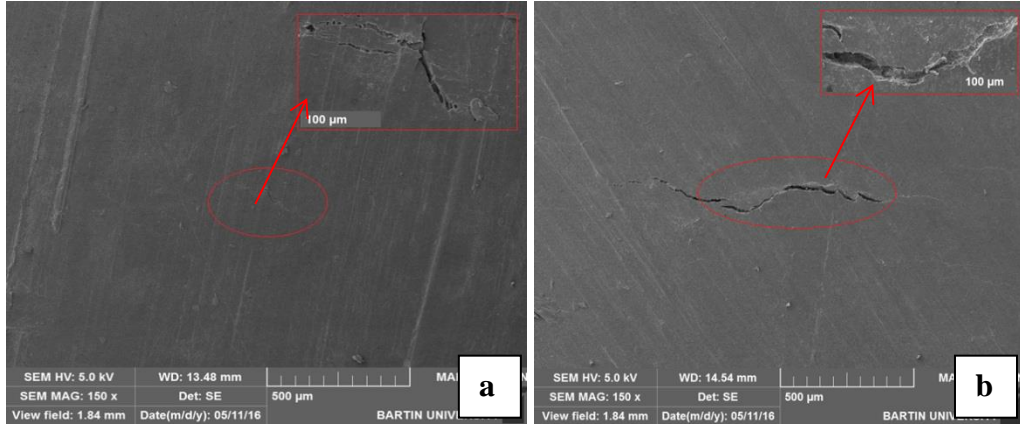


Şekil 59: Blend2 karışımına ait SEM görüntüleri: a) Saf Blend2, b) 0,5 TiO₂ c) 2 TiO₂, d) 0,5 CNF, e) 2 CNF.

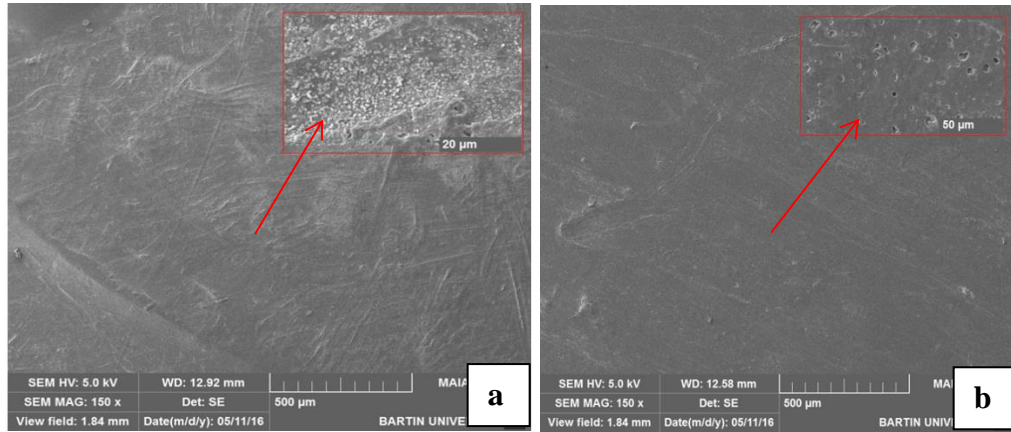


Şekil 60: Blend3 karışımına ait SEM görüntüleri: a) Saf Blend3, b) 0,5 TiO₂ c) 2 TiO₂, d) 0,5 CNF, e) 2 CNF.

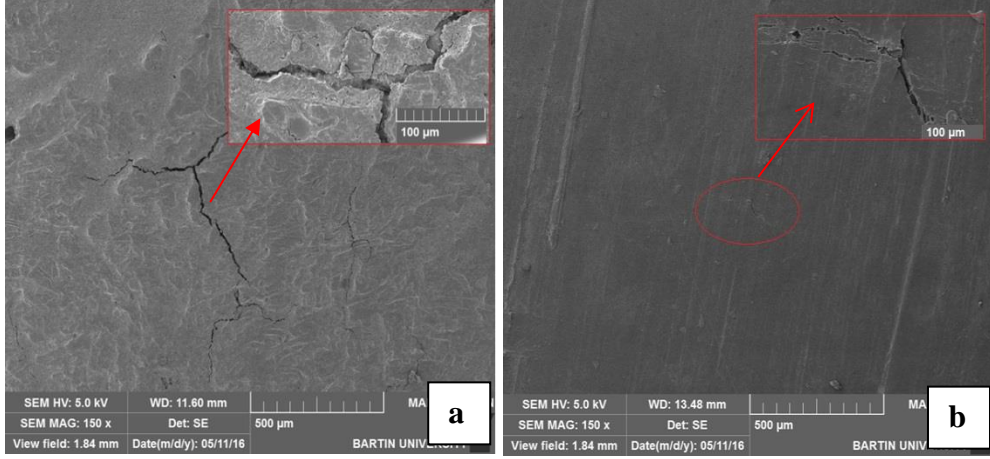
Blend2 incelendiğinde genelde yüzey renk değişimleri ve %0,5 CNF içeren örneklerde mikro çatlaklara rastlanmıştır. Blend3’de ise renk değişimleri ve aşınmalar dışında %2 TiO₂ dışında mikro çatlaklar oluştuğu saptanmıştır. Sonuç olarak saf biyopolimerler ve kompozitlerinde olduğu gibi karışımlarda da yüzeyden ince tabakalar halinde parçalar alınarak elektron mikroskobu görüntüleri alınmıştır. Kompozitlerin yüzeylerinde genel olarak aşınma şeklinde deforme oldukları gözlenmiştir. Kompozitlerin yüzeyleri incelendiğinde aşınma olan yerlerde mikro çatlaklar olduğu belirlenmiştir. Saf PHB, %0,5 CNF/blend2 ve PHB içeren kompozitlerde bu çatlak oluşumlarınının diğerlerine göre daha belirgin bir şekilde oluştuğu belirlenmiştir. Kompozitlerdeki bazı belirgin kusur oluşumları Şekil 61,63’de verilmiştir.



Şekil 61: a) %2 TiO₂ ilaveli Blend3, b) 0,5 CNF ilaveli Blend2 SEM görüntüsü.



Şekil 62: a) Saf Blend3, b) %1 TiO₂/PHB SEM görüntüsü.

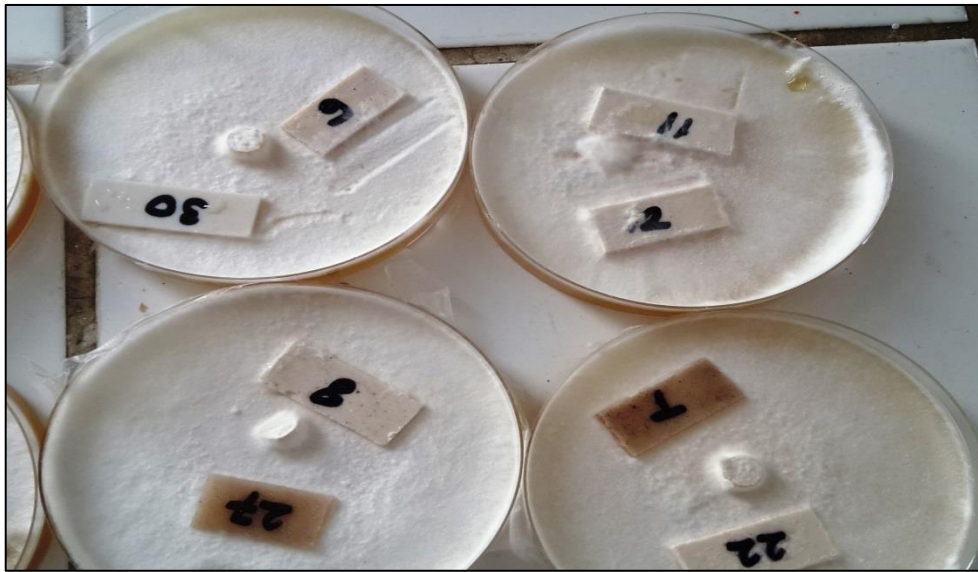


Şekil 63: a) Saf PHB, b) Saf Blend2 SEM görüntüsü.

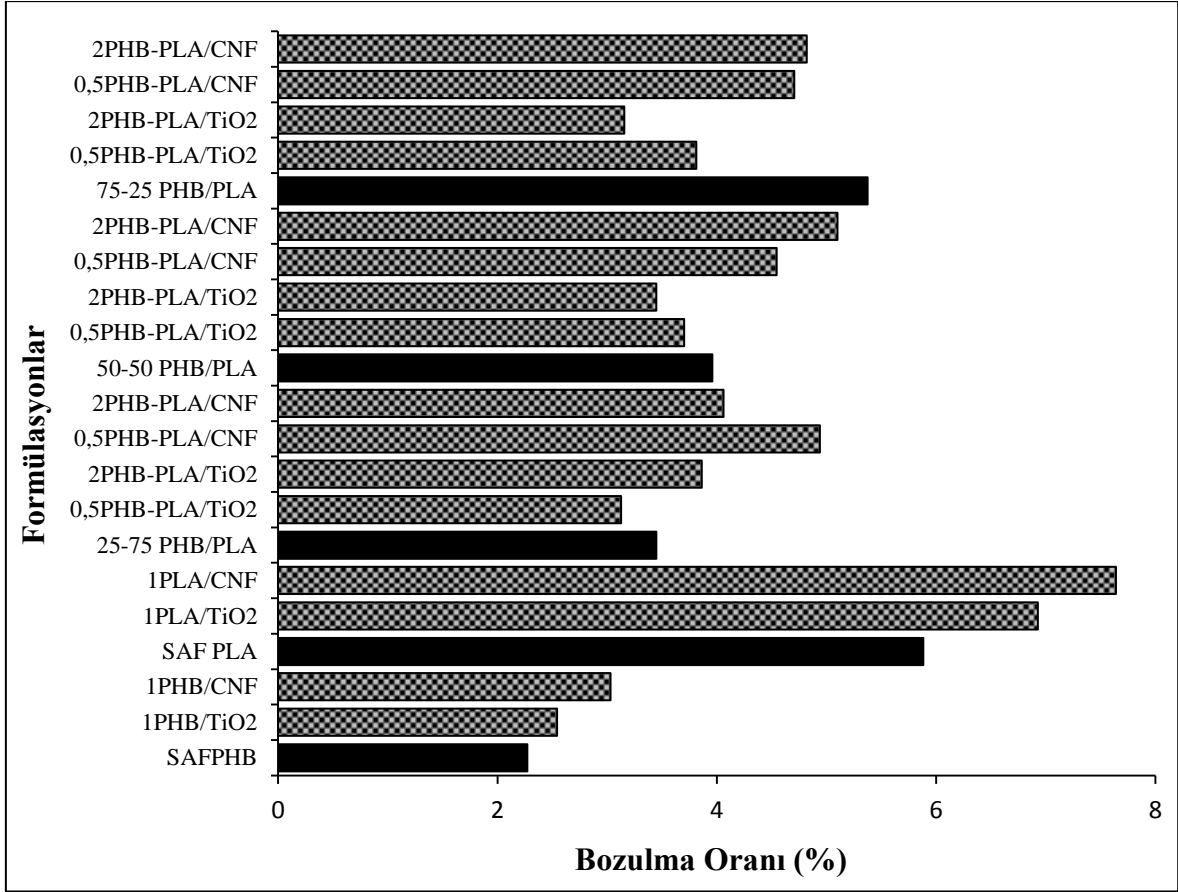
Karışımlardan elde edilen kompozitlerde genellikle katkı maddesi kullanılmayan kompozitlerin yüzeylerinde çatlaklar oluşmuştur. Kullanılan katkı maddeleri bu çatlak oluşumlarını olumlu yönde iyileştirmiştir. Buna karşın PHB kompozitlerinde iç kısımlardaki poroz yapı aşınmayla yüzeylerde partiküllerin oluşumuna sebep olmuştur.

4.6 Mantar Testi

Kompozitlerin mantar dirençlerini belirlemek için 3 ay agar ortamında en çok zarar yapan mantarlara tabi tutularak dirençleri belirlenmiştir. Aşağıda verilen Şekil 64’de agar ortamından alınmış kompozitlerin resimleri verilmiştir.



Şekil 64: Kompozitlerin mantar testi sonrası görüntüleri.



Şekil 65: Kompozitlerin mantar testi sonucu kütle kayıpları.

Yapılan çalışmalara göre gerek PLA gerekse PHB nanokompozit ve nanokompozit karışımları üzerinde mantar zararı meydana gelmiştir. En yüksek kayıp saf PLA ve PLA nanokompozitlerinde görülmüştür, en az kayıp da saf PHB ve kompozitlerinde meydana geldiği saptanmıştır. Yapılan hesaplamalara göre mantar arızı sonrasında kütle kayıpları %2,3 ile %7,6 arasında değiştiği belirlenmiştir.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Farklı biyo polimerlerle karıştırılarak % 100 olmasa da belirli oranlarda biyobozunur özellikler katılabilmekte ve piyasada biyobozunur poşetlerde ve benzeri paketleme ambalajlarında çok sık kullanılmaktadır. Günümüz düzenlemeleri ve yeni yasalar ile birlikte biyoplastikler, yenilenebilir biyolojik yapı taşlarından elde edildiği için doğaya dost materyaller olarak tanımlanırlar. Biyoplastikler, bitki, hayvan, mantar, bakteriler gibi canlı organizmalar tarafından üretilmektedir, bu nedenle bozunmaları da hayli hızlı ve kolay olabilmektedir. Biyomateryallerin pek çok canlı tarafından kolay bir şekilde asimile edilebilir ve biyo-uyumlu olduklarından mevcut organizmada toksik etkiye neden olmazlar. Günümüzde kullanılan birçok plastik doğada kolay bozunmaları, toksik etkisinin olmaması, fosil temelli materyallere olan ihtiyacı gidermesi ve geri dönüşümünün % 100 yapılabilmesi gibi özellikler biyoplastik malzemeleri diğer plastiklerden üstün kılmıştır. Petrokimyasal polimerlere alternatif kaynak olarak kullanılabilmesi sürdürülebilir ve yenilenebilir olması nedeniyle Polihidroksibütirat (PHB), Polilaktik asit (PLA) gibi polimerlere olan ilgi her geçen gün daha da artmıştır.

Bu çalışmada saf PHB, PLA polimerleri ve PHB/PLA karışımları nano fibril selüloz (CNF) ve TiO₂ katkı maddesi ilave edilerek elde edilen kompozitlerin termal, morfolojik ve yapısal özellikleri karakterize edilmiştir. PLA ve PHB gibi biyopolimerler çok önemli avantajlara sahip olmalarına karşın tek başlarına kullanıldıklarında önemli dezavantajlara (kırılganlık, poroz yapı oluşumu) sahiptirler bu nedenlerle ya birbirleriyle ya da diğer plastiklerle karıştırılarak kullanılması yoluna gidilmektedir. Bu çalışmamızda CNF ve TiO₂ ilavesiyle saf PLA, PHB ve PLA/PHB karışımlarının özelliklerindeki değişim incelenmiştir. Mekanik özellikler %0,5, 1, 2 CNF ve TiO₂ ilavesiyle çalışılarak en iyi formülasyon belirlenecektir. Nanopartiküllerin ilavesi sonrası yoğunlukta önemli bir değişim meydana gelmemiştir, genelde değişimler çok küçük olup istatistiksel olarak bir önem arz etmemektedir. Yoğunluklardaki bu değişimlerde elektron mikroskobu görüntüleri resimlerine bakıldığında örneklerin poroz yapılarından kaynaklandığı söylenebilir. TMOR ve TMOE incelendiğinde, TMOR gerek CNF gerekse TiO₂ ilavesi ile iyileşmiş ve değerleri yükselmiştir. En yüksek TMOR PHB için 18,8 MPa ile %2 TiO₂

ilaveli biyopolimer nano kompozitlerinde saptanmıştır. En düşük TMOR ise 9,5 MPa ile saf PHB kompozitlerinde olduğu belirlenmiştir. TMOE ise TMOR' da olduğu gibi sürekli bir artış trendi göstermemiştir. PHB nano kompozitlerinde %0,5 ve %2 TiO₂ ilavesiyle düşmüş ve yine PLA kompozitlerinde %2 CNF, %1 ve %2 TiO₂ ilavesiyle kontrolden daha düşük değerler vermiştir. En yüksek ve en düşük TMOE değerleri PHB için %2 CNF' de 561,4 MPa ve %2 TiO₂ ilavesi için 469,1 MPa olarak belirlenirken; PLA biyo kompozitlerinde en yüksek TMOE %0,5 CNF ilaveli nano kompozitlerde 1273,8 MPa ve en düşük TMOE %2 TiO₂ ilaveli nano kompozitlerde 1074,6 MPa olarak saptanmıştır. FMOR ve FMOE değerlerine bakıldığında ise hem PLA hem de PHB nano kompozitlerinin direnç modüllerinin yükseldiği görülmüştür. Şok direnç değerlerinde PLA %2 CNF nano kompozitleri dışında hepsinin şok direncinin iyileştiği saptanmıştır. Karışım yapılan (PLA/PHB) polimerlerin direnç değerleri TMOR için 17 MPa ile 32,4 MPa, FMOR için 23,1 MPa ve 51,8 MPa oranında değişmiştir. TMOE için 568 MPa ile 1160,3 MPa ve FMOE için 1271,4 MPa ile 2745,8 MPa arasında olmuştur. Izod IS direnci ise 2,2 kJ/m² ile 2,6 kJ/m² arasında olduğu saptanmıştır. Genellikle PLA oranına göre direnç değerlerinde önemli değişimler olmuştur. PLA oranı artarken direnç değerleri artmıştır ve azaldığında ise düştüğü saptanmıştır.

CNF ve TiO₂ ilavesiyle TMOR ve FMOR değerlerinin %0,5 CNF ve %2 TiO₂ ilavesiyle arttığı diğer oranlarda düştüğü saptanmıştır. Blend2 ve blend3 karışımlarında ise CNF ve TiO₂ ilavesi genellikle TMOR, FMOR, TMOE, FMOE değerlerini yükseltmiştir. Şok direncine bakıldığı zamanda genellikle iyileşmeler saptanmıştır. Sonuç olarak PLA ve PHB nanokompozitlerinde %1 CNF ve TiO₂, PLA/PHB biyopolimer nanokompozitlerinde ise %0,5 ve %2 CNF ve TiO₂ daha iyi sonuçlar verdiği saptanmıştır. Bu nedenle çalışmalar bu yönde yürütülmüştür. Elde edilen bu nanokompozitlerin TGA/DTG ve DTA analizleri gerçekleştirilmiştir. Ede edilen sonuçlar PLA ve PHB kompozitlerinde T%₁₀, T%₅₀ için genellikle safâ göre daha yüksek değerler elde edilmiştir. T%₈₅ bakıldığında ise PHB nanokompozitlerinde T%₈₅ sıcaklıkları saf PHB'nin altında kalırlar, PLA nanokompozitlerinde ise T%₈₅ iyileştiği belirlenmiştir. Birim zamanda maksimum kütle kayıpları (DTG_{max}) incelendiğinde ise tüm PLA ve PHB nanokompozitlerinde bu değer arttığı gözlenmiştir. DTA analizine göre ise erime ve bozulma sıcaklıkları belirlenmiştir. PLA/PHB biyopolimer nanokompozit karışımlarına bakıldığında ise T%₁₀, T%₅₀, T%₈₅ değerlerinde iyileşmeler yanında özellikle T%₈₅' de değerlerin saf polimer karışımlarının altında kaldığı bulunmuştur. DTG_{max} değerleri incelendiğinde ise genellikle saf polimer

karışımlarının altında kaldığı saptanmıştır. DTA analizine göre ise erime noktası, 171 °C civarında belirlenirken bozunma noktaları yaklaşık 300 °C ve 355 °C civarlarında olduğu saptanmıştır. Sonuç olarak gerek PLA ve PHB gerekse PLA/PHB karışımlarından CNF ve TiO₂' nin termal özellikler üzerinde olumlu etkilerinin olduğu söylenebilir. Diğer bir termal analiz yöntemlerinden DSC analizi sonuçlarına bakıldığında PHB'nin Tg düşük olmuş buna karşın PLA ve PLA/PHB karışım olduğu için Tg değerlerini PLA nanokompozitlerinde 60,8 °C ile 63,8 °C arasında iken bu karışımlara bu değerler 50,3 °C ile 65 °C arasında saptanmıştır. Kompozitlerin Tg entalpileri de genellikle birbirlerine çok yakın olmakla birlikte 2,2 ile 6,3 ΔHg olarak değişmiştir. Tc ve Tm bakıldığında saf PLA ve PHB için 109,3 °C ve 111,6 °C, 168,8 °C ve 167,6 °C olduğu belirlenmiştir. Polimer karışımlarına CNF ve TiO₂ ilavesi sonrası Tc' lerin çoğunun 110 °C üzerinde şekillendiği ve Tm' ler ise 150 °C ile 170,3 °C arasında saptanmıştır. Kristalinite değerleri ise % 11,39 ile % 48,29 arasında olduğu saptanmıştır. İkinci ısıtma –soğutma sonrası elde edilen sonuçlar incelendiğinde yapılan 1.ısıtma ve soğutmadaki sonuçlarla yakın oldukları saptanmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde ise genellikle yapıların içerisinde CNF ve TiO₂ dağılımları partiküller görülebilmektedir ve iç yapının porozlu olduğu saptanmıştır. Kompozitlerde CNF ve TiO₂' nin ise baloncuk ya da poroz hücreleri doldurduğu ve kenarlarında dağıldığı belirlenmiştir. Özellikle blend2 ve blend3' ün poroz yapısında hücre çapları 5-10 µm olduğu saptanmıştır. XRD ve FTIR analizi incelendiğinde genellikle yapının benzer olduğu ve bazı pik yüksekliklerinin azaldığı ve FTIR spektralarında bazı piklerde kaymalar olduğu saptanmıştır. Kompozitlerin genel olarak incelendiğinde PLA/PHB karışımlarından blend2'nin daha iyi özellikler gösterdiği ve gelecekteki yapılacak çalışmalarda bu formülasyonun daha uygun olacağı söylenebilir. Elde edilen bu formülasyonlarda yaşlandırma testi yapılmış ve genellikle renk değişimlerinin olduğu ve SEM ile yapılan analizlerde mikro çatlak, kabartı ve baloncuklaşma oluşumu göze çarpmıştır. Sonuç olarak birçok uygulamalarda biyobozunur materyalin kullanımına teşvik edilirler, bu tip kompozitlerin genellikle iç ortamlarda %50-%50 karışım halindeki kompozitlerin kullanılacağı tahmin edilmektedir. Ayrıca ülkemizde yerli otomobil üretiminde bu malzemeler konsol direksiyon vb. iç kısımlarda kullanılabilir. Ayrıca mikro poroz yapısından dolayı şok direncinin önemli olduğu yerlerde kullanılacağı söylenebilir. Bunların yanı sıra ayrıca atık plastiklerle karıştırılarak PLA ve PHB polimerleri kullanıldığında daha iyi sonuçlar elde edilebileceği tahmin edilmektedir. Özellikle ileride atık plastiklerin biyobozunur olması için PLA ve PHB karışımı ve özellikleri araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Abdelwahab, M. A., Flynn, A., Chiou, B-S., Imam ,S., Orts, W., Chiellini, E. (2012). Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA/PHB blends. *Polymer Degradation and Stability*, 97: 1822-1828.
- Abdulkhani, A., Hosseinzadeh J., Ashori A., Dadashi S., Takzare Z.(2014). Preparation and characterization of modified cellulose nanofibers reinforced polylactic acid nanocomposite. *Polymer Testing* 35: 73–79.
- Akdoğan, A., Küçük Yıldırım B.O.(2006). *Nanomalzemeler ve Uygulamaları*. Makine Tek, 99: 114-117.
- Akmala, D., Azizanc M.N., Majida, M.I.A. (2003). Biodegradation of microbial polyesters P(3HB) and P(3HB-co-3HV) under the tropical climate environment. *Polymer Degradation and Stability*, 80: 513–518.
- Armentano, I., Fortunati E., Burgos N., Dominici F., Luzi F., Fiori S., Jimenez A., Yoon K., Ahn J., Kang S.(2015). Bio-based PLA_PHB plasticized blend films: Processing and structural characterization. *LWT - Food Science and Technology*, 64: 980-988.
- Arrieta, M.P., Fortunati, E., Dominici, F., Rayon, E., Lopez, J., Kenny, J.M. (2013). PLA-PHB/cellulose based films: Mechanical, barrier and disintegration properties. *Journal of Materials Science*,107: 139-149.
- Avella, M., Martuscelli, E., ve Raimo, M. (2000). Review Properties of blends and composites based on poly(3-hydroxy) butyrate (PHB) and poly(3-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate) (PHBV) copolymers. *Journal of Materials Science*,. 35: 523-545.
- Awal A., M. Rana , M. Sain.(2014). Thermorheological and mechanical properties of cellulose reinforced PLA bio-composites. *Mechanics of Materials*, 80: 87–95.
- Azehir, A. L., ve Tanisamdin, R. (2003). Production of polyhydroxybutyrate (Bioplastic) and its biodegradation by pseudomonas lemoignei and aspergillus niger *Annals of Microscopy*, 3: 221-225.
- Bagheriasl, S., MRes. (2012). Development and Characterization of Polyhydroxybutyrate from Selected Bacterial Species PhD Thesis, University of Birmingham.
- Bax, B., Müssig, J.(2008). Impact and tensile properties of PLA/ Cordenka and PLA/flax composites. *Composites Science Technology*, 68 (7–8): 1601–1607.
- Blümm E., ve A. J., Owen. (1995).Miscibility, crystallization and melting of poly(3-hydroxybutyrate)/ poly(l-lactide) blends. *Polymer*, 36: 4077-4081.
- Cao, X., Mohamed, A., Gordon, S.H., Willett, J.L., Sessa, D.J. (2003). DSC study of biodegradable poly(lactic acid) and poly(hydroxy ester ether) blends. *Thermochimica Acta*, 406: 115–127.

- Chandra, R., ve Rustgi, R. (1998). Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, 23 (7): 1273-1335.
- Chen, G.Q. (2009). Microbial Polyhydroxyalkanoates (PHA) based bio- and materials industry. *Chemical Society Reviews*, 38 (8): 2434-2446.
- Cheng, S., Lau, K.T., Liu, T., Zhao, Y., Lam, P.M., Yin, Y. (2009). Mechanical and thermal properties of chicken feather fiber/PLA green composites. *Composites Part B: Engineer*, 40 (7): 650–654.
- Crank, M., Patel, M., Marsheider-Weidemann, F., Schleich, J., Husing, B. (2005). Techno-Economic feasibility of large scale production of Bio-based polymers in Europe. *Technical reporties EUR 221003EN*, 1-251.
- Dinigüzel, Ö., (2007). Türkiye’den PHB Üreticisi Halofilik Bakterilerin İzolasyonu Yüksek lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Ankara, 59s.
- Doi, Y., (1991). *Microbial Polyester*. VCH publishers, New York; Chapter 1. 1-156.
- Ekiert, M.A., Mlyniec, T., Tadeusz U. (2015). The influence of degradation on the viscosity and molecular mass of poly(lactide acid) biopolymer. *AGH University of Science and Technology, Faculty of Mechanical Engineering and Robotics, Department of Robotics and Mechatronics*, 16(4): 63-69.
- Forster, Pedro, L., Natália, A., Martins, Duclerc, F., Parra, Nayara, S., Egute, Ademar B.,Lugão., (2009). *Influence of gamma radiation on thermal properties and water vapor transmission of poly(3- hydroxybutyrate) (phb) in blends*. International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2009 Rio de Janeiro, RJ, Brazil, September 27 to October 2, 3-8.
- Gatenholm, P.J., Kubat, ve Mathiasson, A. (1992). Biodegradable natural composites. I. Processing and properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 45 (9): 1667-1677.
- Godbole, S., Gote, M., Latkar, T., Chakrabarti. (2003). Preparation and characterization of biodegradable poly-3-hydroxybutyrate-starch blend films. *Bioresource Technology*, 86: 33-37.
- Graupner, N., Herrmann, A.S., Müssig, J.(2009). Natural and man-made cellulose fibre-reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites: an overview about mechanical characteristics and application areas. *Composites Part A: Applied Science Manufactory*, 40 (6–7): 810–821.
- Greenwood, N.N., Earnshaw, A. (1997). *Chemistry of the elements*. pp 954, Elsevier.1-1305.
- Gross, R.A., ve Kalra, B. (2002). Biodegradable polymers for the environment. *Science*, 297 (5582): 803-807.

- Güler, Ç., Çobanoğlu, Z. (1997). *Plastikler: Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi*, No:46, Ankara, ISBN 975-8088-51-3.
- Gümüşderelioğlu, M., Kesgin, D. (2004). Çevreyle dost polimerler. *Bilim ve Teknik*, 438: 82-84.
- Gümüşderelioğlu, M. (2012). Biyoplastikler. *Polimer Bilim ve Teknolojisi*, Ders Notları, Hacettepe Üniversitesi, 76-79.
- Habibi, Y., Lucía, L.A., ve Rojas, O.J. (2010). Cellulose nanocrystals: Chemistry self-assembly and applications. *Chemical Reviews*, 110: 3479-3500.
- Henriksson, M., Henriksson, G., Berglund, L.A., Lindstrom, T. (2007). An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. *Europe Polymer Journal*, 43: 343-441.
- Innocentini- Mei, L.H., Bartoli, J.R., ve Baltieri. R.C. (2003). Mechanical and morphological properties of poly-3-hydroxybutyrate/Poly(butyleneadipate-co-terephthalate)/Layered Double Hydroxide Nanocomposites. *Macromolecular Symposia*, 197: 77-87.
- Isogai, A. (2013). Wood Nanocellulose: Fundamentals and applications as new Biobased nanomaterials. *Journal of Wood Science*, 67: 59-449.
- Jain, R.A. (2000). The manufacturing techniques of various drug loaded biodegradable poly(lactide-coglycolide) (PLGA) devices. *Biomaterials*, 21: 90-2475.
- Jerez, A., Partal, P., Martínez, I., Gallegos, C. ve Guerrero, A. (2007). Protein-based bioplastics: effect of thermo-mechanical processing. *Rheologica Acta*, 46 (5): 711-720.
- Kumar, S.M.N., Mohanty, A.K., Erickson, L., Misra, M. (2009). Lignin and its applications with polymers. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 3 (1): 1-24.
- Lafferty, R.M., Korsatko, B., Korsatko, W. (1988). *Microbial production of poly-f-hydroxybutyric acid*. Chapter 6 Ed: Rehm and G. Reed, Biotechnology Vol 6 B, Special microbial processes, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 135-176.
- Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., Bras, J. (2012). Microfibrillated cellulose e its barrier properties and applications in cellulosic materials: a review. *Carbohydrate Polymer*, 90: 64 -735.
- Lemoigne, M. (1926). Products of dehydration and of polymerization of C- hydroxy butyric acid, Bull, soc. *Cheimiceal Biology*, 8: 770-782.
- Liu, L., Fishman, M.L., Hicks, K.B., Liu, C.K. (2005). Biodegradable composites from sugar beet pulp and poly(lactic acid). *Journal Agric Food Chemical*, 53 (23): 9017-9022.

- Lörcks, J., (1998). Properties and applications of compostable starch-based plastic material. *Polymer Degradation and Stability*, 59 (1–3): 245–249.
- Luengo, J.M., Garcíá, B., Sandoval, A., Naharro, G. ve Olivera, E.R. (2003). Bioplastics from microorganisms. *Current Opinion in Microbiology*, 6: 251–260.
- Madison, L.L., ve Huisman, G.W. (1999). Metabolic engineering of Poly (3-Hydroxyalkanoates): From DNA to plastics. *Microbiological Molecular Biology Reviews*, 63: 21-53.
- Mezughi K.M. (2010). *Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water Over Nanoscale Powdered Titanium dioxide*. Universty of Bradford. 1-164.
- Mohanty, A.K., Misra, M., Hinrichsen, G. (2000). Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. *Macromolecular Materials Engineer*, 276-277: 1–24.
- Momani, B., (2009). *Assessment of the Impacts of Bioplastics: Energy usage, fossil fuel usage, pollution, health effects, effects on the food supply, and economic effects compared to petroleum based plastics*. An Interactive Qualifying Project Report Submitted to the Faculty of the Worcester Polytechnic Institute in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Bachelor Science. 1-58.
- Mousavioun, P., Doherty W. George G (2010). Thermal stability and miscibility of poly(hydroxybutyrate) and soda lignin blends. *Industrial Crops and Products* 32: 656–661.
- Nawrath, C., Poirier, Y., ve Somerville, C. (1995). Plant polymers for biodegradable plastics: Cellulose, starch and polyhydroxyalkanoates. *Molecular Breeding*, 1 (2): 105-122.
- Nguyen, Tri, P., Domenek, S., Guinault, A., Sollogoub, C. (2013). Crystallization Behavior of Poly(lactide)/Poly(hydroxybutyrate)/Talc Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 129: 3355–3365.
- Nzioki, B.M. (2010). Biodegradable Polymer Blends And Composites From Proteins Produced By Animal Co-Product Industry. *In Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree Master of Science Materials Science and Engineering*, 32(2): 1-90.
- O’Sullivan, A.C. (1997). Cellulose: the structure slowly unravels, *Cellulose* 4: 173–207.
- Ochi, S. (2008). Mechanical properties of kenaf fibers and kenaf/PLA composites. *Mechanical Materials*, 40 (4–5): 446–452.
- Okubo, K., Fujii, T., Thostenson, E.T., (2009). Multi-scale hybrid biocomposite: Processing and mechanical characterization of bamboo fiber reinforced PLA with microfibrillated cellulose. *Composites Part A: Applied Science*, 40 (4), 469–475.

- Oleksandr, Nechyporchuk, Frederic Pignon, Ana Maria Botelho Do Rego, Mohamed Naceur Belgacem. (2016). Influence of ionic interactions between nanofibrillated cellulose and latex on the ensuing composite properties. *Composites Part B*, 85: 188-195.
- Özdemir, N., Erkmen J. (2013). Yenilenebilir biyoplastik üretiminde alglerin kullanımı. *The Black Season Journal of Sciences*, 3 (8): 89-104.
- Paakkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nyk, E. ve Ahola, S., Osterberg, M. (2007). Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and Strong gels. *Biomacromolecular*; 8: 1934-1941
- Pei, L., Schmidt, M ve Wei, W. (2011). Conversion of Biomass into Bioplastics and Their Potential Environmental Impacts. *Biotechnology of Biopolymers Chapter 3*: 58-74.
- Plackett, D., Lgstrup, Andersen, T., Batsberg Pedersen, W., Nielsen, L.(2003). Biodegradable composites based on -polylactide and jute fibres. *Composites Science Technology*, 63 (9): 1287–1296.
- Qi, G. (2013). Fabrication and Characterization of PLA, PHBV and Chitin Nanowhisker Blends, Composites and Foams for High Strength Structural Applications. Master of Applied Science. Mechanical and Industrial Engineering University of Toronto.1-79.
- Qi, H., Cai, J., Zhang, L., ve Kuga, S. (2009). Properties of films composed of cellulose nanowhiskers and a cellulose matrix regenerated from alkali/urea solution. *Biomacromolecules*, 10: 1597–1602.
- Ren, H., Zhang, Y., Zhai, H., Chen, J. (2015). Production and evaluation of biodegradable composites based on polyhydroxybutyrate and polylactic acid reinforced with short and long pulp fibers. *Cellulose Chemical Technology*, 49 (7-8): 641-652.
- Sarasa, J., Gracia J.M., Javierre, C. (2008). Study of the biodisintegration of a bioplastic material waste. *Bioresource Technology*, 100: 3764-3768.
- Sawpan, M.A., Pickering, K.L., Fernyhough, A. (2007). Hemp fibre reinforced poly (lactic acid) composites. *Advances Materias Resorces*, 29–30: 337–340.
- Shen, L., Haufe, J., Patel, M.K., (2009). *Product overview and market projection of emerging bio-based plastics*. Pro-Bib Final Report,1-189.
- Shen, L., Worrell, E., Patel, M.,(2010). Present and future development in plastics from biomass. *Biofuels, Bioproducts, Biorefining*, 4: 25-40.
- Shin, S.H., Ye, M.K. (2011). The effect of nano-silver on the activation of nasal polyp epithelial cells by Alternaria, Der P1 and staphylococcal enterotoxin B. *International Immunopharmacology*, 11 (11): 1691-1696.

- Singh, A.S.T., Vijay, K. (2008). Fabrication of Hibiscus Sabdariffa fiber reinforced polymer composites. *Iranian Polymer Journal*, 17: 54 -541.
- Singh, A.S.T., Vijay, K. (2008). Fabrication of Hibiscus Sabdariffa fiber reinforced polymer composites. *Iranian Polymer Journal*, 17: 54 -541.
- Sun, H., Wang, X., ve Zhang, L. (2014). Preparation and Characterization of Poly (lactic acid) Nanocomposites Reinforced with Lignin-containing Cellulose Nanofibrils. *Polymer (Korea)*, 38 (4): 464-470.
- Surhone, L.M., Tennoe, M.T. ve Henssonow, S.F. (2011). *Nanocellulose: nanometer, cellulose*. Betascript Publishing, USA, pp. 59.
- Tanasea, E.E., Elena, M.P., Râpâ, M.O. (2015). PHB/Cellulose fibers based materials: physical, mechanical and barrier properties. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, 6: 608-615.
- Teh, S.N., Ahmad M.B., Shameli, K., Ibrahim, N.A., Zainuddin, N., Then, Y.Y. (2014). Mechanical and morphological properties of Sterate modified layered double hydroxide blend with polyhydroxybutyrate/poly(lactic acid) nanocomposites. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 132: 831 – 840.
- Tharanathan, R.N. (2003). Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in Food Science & Technology*, 14 (3): 71-78.
- Tozluoğlu, A., Yalçın Çöpür, Ömer Özyürek, Sema Çıtlak. (2015). Nanoselüloz üretim teknolojisi. *Turkish Journal of Forestry*, 16 (2): 203-219.
- Tsuji, H. (2005). Poly(lactide) Stereocomplexes: Formation, Structure, Properties, Degradation, and Applications. *Macromolecular Bioscience*, 5: 569-597.
- Tsuji, H., Fukui, I. (2003). Enhanced thermal stability of poly (lactide)s in the melt by enantiomeric polymer blending. *Polymer*, 44: 2891-2896.
- URL-1 (2015). <https://www.google.com.tr/search?q=polyhydroxybutyrate&source>.
- URL-2 (2016). <https://www.google.com.tr/img/resim?url=http://www>.
- URL-3 (2015). [http://www.makeitfrom.com/material-properties/Poly\(lactic Acid PLA Poly\(lactide\)/, PLA \(Poly\(lactide\)\), 06 Mart 2015.](http://www.makeitfrom.com/material-properties/Poly(lactic-acid)-PLA-Poly(lactide)/)
- URL-4 (2002). [https://www.google.com.tr/search %3A.Yüksek Lisans Tezi, İzmir, 2002.](https://www.google.com.tr/search%3A.Y%C3%BCksek+Lisans+Tezi,+%C4%B0zmir,+2002)
- URL-5 (2014). [https://www.google.com.tr/search=selülozun molekül+yapısı&biw136 bih=667&source, http://hucreningizlidunyasi.blogspot.com.tr/2014 archive.html.](https://www.google.com.tr/search=sel%C3%BCloz+un+molek%C3%BCl+yapısı&biw=136+bih=667&source,http://hucreningizlidunyasi.blogspot.com.tr/2014+archive.html)
- URL-6 (2015) [www.google.com.tr/url fen.wikipedia.org wiki Poly\(lactic acid Wikipedia, Poly\(lactic acid\), 06 Mart 2015.](http://www.google.com.tr/url?fen=wikipedia.org/wiki/Poly(lactic+acid))

- URL-7 (2015). [https://www.google.com.tr/search titanium dioxide source, www.futuremarket since com the global market for nanoparticle titanium dioxide](https://www.google.com.tr/search+titanium+dioxide+source,+www.futuremarket+since+com+the+global+market+for+nanoparticle+titanium+dioxide).
- URL-8 (2015). https://prezi.com/izyd9tzg1m_w/nano-malzemelerin-kimyasal-ve-fiziksel-ozellikleri. 2 June 2015.
- URL-9 (2015). <http://www.hindawi.com/journals/amse/2015/526570/fig1/>,The CIE L,a,b Color Space, 10 Temmuz 2015.
- Verhoogt, H., Ramsay, B.A., Favis, B.D. (1994). Polymer blends containing poly(3-hydroxyalkanoates). *Polymer*, 35: 5155–5169.
- Volova, T. (2004). Polyhydroxyalkanoates–Plastic Materials of The 21st Century: Production, Properties, Applications. *Nova Science Publishers*, New York, chapter 1. 1-274.
- Xia, Y., Larock, R.C. (2010). Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications, *Green Chemical*, 12 (11): 1893-1909.
- Yamaguchi, M., ve Arakawa, K. (2007). Mechanical and morphological of poly-3-hydroxybutyrate/poly(butyleneadipate-co-terephthalate)/layered double hydroxide nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*,103: 3447-3452.
- Yenwo, G.M., Manson, J.A., Pulido, J., Sperling, L.H., Conde, A., Devia, N. (1977). Castor-oil-based interpenetrating polymer networks: Synthesis and characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 21 (6): 1531–1541.
- Zembouai, I., Kaci, M., Bruzard, S., Benhamida, A., Corre, Y.M., Grohens, Y.(2013). A study of morphological, thermal, rheological and barrier properties of Poly(3-hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/polylactide blends prepared by melt mixing. *Polymer Testing* 32: 842–851.
- Zhang, J.H., Sato, T., Furukawa, H., Tsuji, I. Noda ve Ozaki Y. (2006). Crystallization Behaviors of Poly (3-hydroxybutyrate) and Poly (l-lactic acid) in Their Immiscible and Miscible Blends. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110: 24463-24471.
- Zhang, J.Q., Lin, L., Sun, Y., Mitchell, G., Liu, S.J. (2008). Advance of studies on structure and decrystallization of cellulose. *Chemical Industry For Production*, 28 (6): 109-114.
- Zhang, Y.Z., Liu, J., Gao, P. (1997). Scanning tunneling microscopy of the ultrastructure of native cellulose. *Acta Biophys Sin*, 67: 483–485.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Havva GÜMÜŞ
Doğum Yeri ve Tarihi : MERSİN/ 20.05.1990

Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : Bartın Üniversitesi/Orman Endüstri Mühendisliği
A.B.D
Yüksek Lisans Öğrenimi : Bartın Üniversitesi/Orman Endüstri Mühendisliği
Bildiği Yabancı Diller :
Bilimsel Faaliyet/Yayımlar : Deniz AYDEMİR, Gulsen UZUN, Havva GUMUŞ,
Sonnur YILDIZ, Sultan GUMUŞ, Timucin BARDAK,
Gokhan GUNDUZ (2016). Nanocomposites of
Polypropylene/Nano Titanium Dioxide: Effect of
Loading Rates of Nano Titanium Dioxide. Materials
Science, 22 (4): Accepted Manuscript.
Aldığı Ödüller :

İş Deneyimi

Stajlar : Kastamonu Entegre A.Ş (2011)
Doxa Ofis Mobilyaları A.Ş (2013)
Projeler ve Kurs Belgeleri :
Çalıştığı Kurumlar :

İletişim

E-Posta Adresi : havva.gumus@hotmail.com

Tarih : 03/06/2016