



Polikaprolakton Kompozitlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Program Kodu: 1002

Proje No: 116Z100

Proje Yürütücüsü:

Prof. Dr. Jale HACALOĞLU

Bursiyer(ler):

Esra ÖZDEMİR

Mart 2018

ANKARA



Önsöz

Bu proje kapsamında organik düzenleyici kullanılarak geliştirilmiş nanokiller ve bor bileşikleri içeren polikaprolakton nanokompozitleri ve lifleri hazırlanmış ve bu örneklerin ısı ve mekanik özellikleri saptanmıştır. Bu proje TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.



Özet

Bu proje kapsamında organik düzenleyici kullanılarak modifiye edilmiş Kloisit 30B, C30B, ve Kloisit 15A, C15A içeren polikaprolakton, PCL, nanokompozitleri, çeşitli miktarlarda benzen diboronik asit, BDBA, çinko borat, ZnB, ve borik asit, H_3BO_3 içeren polikaprolakton kompozitleri ve hem nanokil, hem de bor bileşikleri içeren PCL nanokompozitleri çözelti ve eriyikte harmanlama yöntemleri ile hazırlanmıştır. Ayrıca C30B, BDBA ve her ikisini de içeren PCL lifleri hazırlanmıştır. Bu örneklerin morfolojik, ısı ve mekanik özellikleri saptanmıştır. Çözeltide harmanlanan örneklerde daha homojen karışımlar elde edilmiş ve nanokil katmanları daha iyi ayrılmıştır.

C30B' de bulunan organik düzenleyicide ve BDBA'da bulunan OH grupları ile PCL arasında trans-esterleşme tepkimeleri PCL'nin ısı kararlılığında azalmaya neden olmuştur. Çinko borat ilavesi ısı kararlılığı önemli derecede etkilememiştir. Bunun yanında H_3BO_3 eklenmesi ile yine ısı kararlılıkta azalma saptanmıştır. Bu katkı maddelerinin eklenmesi ile PCL'nin mekanik özelliklerde genel olarak çok önemli değişim olmadığı görülmüştür.

Organik düzenleyici kullanarak modifiye edilmiş nanokil olarak C15A kullanıldığında C30B de görüldüğü gibi ısı kararlılıkta azalma ölçülmemiştir. Bor bileşiklerinin etkisi C30B' li nanokil kompozitlerine oldukça benzerdir. BDBA ve H_3BO_3 eklenmesi ile ısı kararlılıkta azalma olduğu görülmüştür.

TGA ve DPMS analizlerinden C30B ve BDBA içeren kompozitin lifinin ısı kararlılığında bir miktar azalma olduğu sonucu elde edilmiştir. Bununla birlikte, lif yapısında ısı kararlılığın katkı maddelerinden daha az etkilendiği saptanmıştır.

Bu proje kapsamında elde edilen sonuçlar PCL'nin ısı kararlılığı artırmak için katkı maddesi olarak C15A ve ZnB kullanımının en uygun olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Polikaprolakton, nanokompozitler, boron bileşikleri, elektroerime, mekanik özellikler, ısı özellikler



Abstract

In this project, nanocomposites of polycaprolactone, PCL involving organically modified Cloisite 30B, C30B and Cloisite 15A, C15A and polycaprolactone nanocomposites involving various amounts benzene diboronic acid, BDBA, zinc borate ZnB, and boric acid H_3BO_3 and composites involving both nanoclays and boron compounds were prepared by solution casting and by melt blending techniques. Furthermore, fibers of PCL involving C30B, BDBA and both were prepared. Morphologic, thermal and mechanical properties of these samples were determined. It has been determined that clay layers were separated more efficiently and more homogenous nanocomposites were obtained when solution casting was used.

The trans-esterification reactions between OH groups present in the organic modifier of C30B and BDBA and PCL caused decrease in thermal stability of PCL. Addition of zinc borate did not affect thermal stability noticeably. On the other hand, addition of H_3BO_3 decreased thermal stability. Mechanical characteristics were almost independent of the additives.

Contrary to the results obtained for C30B involving composites, when C15A was used as organically modified nanoclay no evidence for decrease in thermal stability was detected. The effect of boron compounds was similar to what was observed for nanocomposites involving C30B. Again decrease in thermal stability upon addition of BDBA and H_3BO_3 was detected.

It has been determined by TGA and DPMS analyses that the thermal properties of fibers involving both C30B and BDBA were not significantly affected by the presence of additives.

The results obtained in this project indicated that the most effective way to increase thermal stability of PCL are the use of C15A and ZnB as additives.

Keywords: Polycaprolactone, nanocomposites, boron compounds, electrospinning, mechanical properties, thermal properties

İçindekiler

1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	2
3. GEREÇ ve YÖNTEM	7
3.1. Malzemeler	7
3.2. Kompozitlerin ve Nanoliflerin Hazırlanması	7
3.2.1. PCL Kompozitlerinin Hazırlanması	7
3.2.2. PCL Kompozit Liflerinin Hazırlanması	8
3.3. Hazırlanan Malzemelerin Karakterizasyonu	9
3.3.1. Morfolojik Analizler	9
X-Işını Difraktometresi	9
Taramalı Elektron Mikroskobu, SEM	9
Transmission Elektron Mikroskobu (TEM)	9
3.3.2. Termal analizler	10
TGA ve DSC analizleri	10
Piröliz Kütle Spektrometre Analizleri	10
3.3.3. Mekanik testler	10
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	11
4.1. POLİKAPROLAKTON	11
4.2. ORGANİK DÜZENLEYİCİ İÇEREN MONTMORİLLONİTLER	13
4.3. BOR BİLEŞİKLERİ	16
4.4. POLİKAPROLAKTON KOMPOZİTLERİ	17
4.4.1. Polikaprolakton – Nanokil Kompozitleri	17
4.4.1.1. C30B içeren PCL Nanokompozit	17
i. Çözeltide hazırlanan nanokompozit	17
ii. Eriyikte hazırlanan nanokompozit	21
4.4.1.2. C15A içeren PCL Nanokompozit	23
4.4.2. Bor Bileşiği içeren Polikaprolakton Kompozitleri	24
4.4.2.1. Polikaprolakton – BDBA Kompozitleri	24
4.4.2.2. Polikaprolakton – ZnB Kompozitleri	28
4.4.2.3. Polikaprolakton – H ₃ BO ₃ Kompozitleri	30
4.4.3. Bor Bileşiği içeren Polikaprolakton- Nanokil Kompozitleri	31
4.4.3.1. Bor Bileşiği içeren Polikaprolakton- C30B Nanokompozitleri	31



i. BDBA içeren Polikaprolakton-C30B Kompozitleri	31
a. Çözeltide Hazırlanan	31
b. Eriyikte Hazırlanan	36
ii. ZnB içeren Polikaprolakton-C30B Kompoziti	38
iii. H ₃ BO ₃ içeren Polikaprolakton-C30B Kompoziti	40
4.4.3.2. Bor Bileşimi içeren Polikaprolakton- C15A Nanokompozitleri	43
i. BDBA içeren Polikaprolakton-C15A Kompozitleri	43
ii. Polikaprolakton-C15A - ZnB Kompozitleri	44
iii. Polikaprolakton-C15A-H ₃ BO ₃ Kompozitleri	46
4.4. POLİKAPROLAKTON LİFLERİ	47
5. SONUÇLAR	54
Kaynaklar	56

Şekillerin Listesi

Şekil 3.1.	Elektrospinning (elektroeğirme) sistemi	9
Şekil 3.2.	Mekanik testlerde kullanılan örneklerin ebatları	10
Şekil 4.1.	PCLnin DSC eğrisi	11
Şekil 4.2.	PCLnin TGA eğrisi	12
Şekil 4.3.	PCLnin TIC eğrisi ve pik maksimumlarda ölçülen piroliz kütle spekturumları	12
Şekil 4.4.	PCLnin pirolizi sırasında gözlenen bazı karakteristik ürünlerin sıcaklığa bağlı tek iyon oluşum eğrileri	13
Şekil 4.5.	C30B'nin TIC eğrisi, pik maksimumlarda ölçülen piroliz kütle spekturumları ve bazı karakteristik parçacıkların sıcaklığa bağlı tek iyon oluşum eğrileri	14
Şekil 4.6.	C15A'nın TIC eğrisi, pik maksimumlarda ölçülen piroliz kütle spekturumları ve bazı karakteristik parçacıkların sıcaklığa bağlı tek iyon oluşum eğrileri	15
Şekil 4.7.	Organik düzenleyici içeren montmorillonit örneklerinin (C15A ve C30B) X-ışın difraktogramları	17
Şekil 4.8.	BDBA nın TIC eğrisi ve pik maksimumlarda ölçülen piroliz kütle spekturumları	18
Şekil 4.9.	Ağırlıkça % 3 C30B montmorillonit içeren PCL örneklerinin X-ışın difraktogramları	18
Şekil 4.10.	Ağırlıkça % 3 C30B montmorillonit içeren PCL örneğinin TGA eğrisi	19
Şekil 4.11.	Ağırlıkça %3 C30B içeren PCL kompozitinin TIC eğrisi ve pik maksimumlarda ölçülen piroliz kütle spekturumları	20
Şekil 4.12.	PCL-C30B kompozitinin pirolizi sırasında gözlenen bazı karakteristik ürünlerin sıcaklığa bağlı tek iyon oluşum eğrileri	22
Şekil 4.13.	Eriyikte karıştırma yöntemi ile hazırlanan ağırlıkça % 3 C30B içeren PCL örneğinin X-ışın difraktogramı	23
Şekil 4.14.	Eriyikte karıştırma yöntemi ile hazırlanan ağırlıkça % 3 C30B içeren PCL örneğinin TGA eğrisi	24
Şekil 4.15.	Ağırlıkça % 3 C15A içeren PCL örneğinin X-ışın difraktogramı	25

Şekil 4.16. Ağırlıkça % 3 C15A içeren PCL örneğinin TGA eğrisi	25
Şekil 4.17. Ağırlıkça % 3 C15A montmorillonit içeren PCL örneğinin TIC eğrisi ve kütle spekturumları	26
Şekil 4.18. Saf benzen diboronik asitin ve ağırlıkça %3, 7 ve 15 BDBA içeren PCL kompozitlerinin X-ışını difraktogramları	27
Şekil 4.19. Ağırlıkça % 3 BDBA içeren polikaprolakton kompozitinin TGA eğrisi	28
Şekil 4.20. a) % 3, b) 7 ve c) 15 wt% BDBA içeren PCL kompozitlerinin TIC eğrisi ve pik maksimumlarda ölçülen piroliz kütle spekturumları	29
Şekil 4.21. a) % 3, b) 7 ve c) 15 wt% BDBA içeren PCLnin pirolizi sırasında gözlenen bazı karakteristik ürünlerin sıcaklığa bağlı tek iyon oluşum eğrileri	30
Şekil 4.22. Ağırlıkça % 3 ZnB içeren polikaprolakton kompozitinin TGA eğrisi	31
Şekil 4.23. Ağırlıkça % 3 ZnB içeren polikaprolakton kompozitinin TIC eğrisi ve pik maksimumunda ölçülen piroliz kütle spekturumu	32
Şekil 4.24. Ağırlıkça % 3 H ₃ BO ₃ içeren polikaprolakton kompozitinin TGA eğrisi ...	32
Şekil 4.25. Ağırlıkça % 3 H ₃ BO ₃ içeren polikaprolakton kompozitinin TIC eğrisi ve pik maksimumunda ölçülen piroliz kütle spekturumu	33
Şekil 4.26. a) % 3, b) 7 ve c) 15 wt% BDBA içeren PCL-3C30B kompozitlerinin TEM görüntüleri	34
Şekil 4.27. PCL'nin, PCL-C30B ve ağırlıkça %3 BDBA içeren PCL-C30B kompozitlerinin TGA eğrileri	35
Şekil 4.28. a) % 3, b) 7 ve c) 15 wt% BDBA içeren PCL-3C30B kompozitlerinin TIC eğrileri ve pik maksimumlarda ölçülen piroliz kütle spekturumları	36
Şekil 4.29. a) % 3, b) 7 ve c) 15 wt% BDBA içeren PCL-3C30B kompozitlerinin pirolizi sırasında gözlenen bazı karakteristik ürünlerin sıcaklığa bağlı tek iyon oluşum eğrileri	37
Şekil 4.30. PCL, PCL-C30B, ağırlıkça %3, 7 ve 15 BDBA içeren PCL ve PCL-C30B kompozitlerinin TIC eğrileri	37
Şekil 4.31. Eriyikte karıştırma yöntemi ile hazırlanan ağırlıkça %3 ve 15 BDBA içeren PCL-3C30B kompozitlerinin X-ışını difragtogramları	38
Şekil 4.32. Eriyikte karıştırma yöntemi ile hazırlanan PCL-C30B ve ağırlıkça %3 ve 15 BDBA içeren PCL-C30B kompozitlerinin DSC eğrileri	38
Şekil 4.33. Eriyikte karıştırma yöntemi ile hazırlanan PCL-C30B ve ağırlıkça ağırlıkça %3 ve 15 BDBA içeren PCL-C30B kompozitlerinin TGA eğrileri.	39
Şekil 4.34. Eriyikte karıştırma yöntemi ile hazırlanan ağırlıkça %3 ZnB içeren PCL-C30B kompozitinin X-ışını difragtogramı.....	39
	40

Şekil 4.35. Eriyikte karıştırma yöntemi ile hazırlanan ağırlıkça %3 ZnB içeren PCL-C30B kompozitinin DSC eğrisi	40
Şekil 4.36. Eriyikte karıştırma yöntemi ile hazırlanan ağırlıkça %3 ZnB içeren PCL-C30B kompozitinin TGA eğrisi	41
Şekil 4.37. Eriyikte karıştırma yöntemi ile hazırlanan ağırlıkça %3 ZnB içeren PCL-C30B kompozitinin TIC eğrisi ve pik maksimumunda ölçülen piroliz kütle spektrumu	41
Şekil 4.38. Eriyikte karıştırma yöntemi ile hazırlanan ağırlıkça %3 H ₃ BO ₃ içeren PCL-C30B kompozitinin X-ışını difragtogramı	42
Şekil 4.39. Eriyikte karıştırma yöntemi ile hazırlanan PCL-C30B ve ağırlıkça %3 H ₃ BO ₃ içeren PCL-C30B kompozitlerinin TGA eğrileri	43
Şekil 4.40. Eriyikte karıştırma yöntemi ile hazırlanan PCL-C30B ve ağırlıkça ağırlıkça %3 H ₃ BO ₃ içeren PCL-C30B kompozitlerinin TGA eğrileri	44
Şekil 4.41. Eriyikte karıştırma yöntemi ile hazırlanan PCL-C30B ve ağırlıkça ağırlıkça BDBA, ZnB ve H ₃ BO ₃ içeren PCL-C30B kompozitlerinin TGA eğrileri	45
Şekil 4.42. Eriyikte karıştırma yöntemi ile hazırlanan ağırlıkça %3 H ₃ BO ₃ içeren PCL-C30B kompozitinin TIC eğrisi ve pik maksimumunda ölçülen piroliz kütle spektrumu	46
Şekil 4.43. Ağırlıkça %3 BDBA içeren PCL-C15A kompozitinin TGA eğrisi	47
Şekil 4.44. Ağırlıkça %3 BDBA içeren PCL-C15A kompozitinin TIC eğrisi ve pik maksimumunda ölçülen piroliz kütle spektrumu	48
Şekil 4.45. Ağırlıkça %3 ZnB içeren PCL-C15A kompozitinin TGA eğrisi	48
Şekil 4.46. Ağırlıkça %3 ZnB içeren PCL-C15A kompozitinin TGA eğrisi TIC eğrisi ve pik maksimumunda ölçülen piroliz kütle spektrumu	48
Şekil 4.47. Ağırlıkça %3 H ₃ BO ₃ içeren PCL-C15A kompozitinin TGA eğrisi	49
Şekil 4.48. Ağırlıkça %3 H ₃ BO ₃ içeren PCL-C15A kompozitinin TGA eğrisi TIC eğrisi ve pik maksimumunda ölçülen piroliz kütle spektrumu	49
Şekil 4.49. 50:50 ve 30:70 oranında CH ₂ Cl ₂ /DMF çözücü sistemlerinde ağırlıkça % 15 PCL içeren çözeltiler kullanılarak elde edilen liflerin SEM görüntüleri	50
Şekil 4.50. 50:50, CH ₂ Cl ₂ /DMF çözücü sistemlerinde ağırlıkça % 20 ve 25 PCL içeren çözelti kullanılarak elde edilen liflerin SEM görüntüleri	50
Şekil 4.51. 50:50 CH ₂ Cl ₂ /DMF çözücü sistemlerinde ağırlıkça % 15 PCL-C30B içeren çözelti kullanılarak elde edilen liflerin SEM görüntüleri	51
Şekil 4.52. 50:50 CH ₂ Cl ₂ /DMF çözücü sisteminde ağırlıkça % 15 PCL-BDBA içeren çözelti kullanılarak elde edilen liflerin SEM görüntüleri	52



Şekil 4.53. 50:50 CH ₂ Cl ₂ /DMF çözücü sisteminde ağırlıkça % 15 PCL-BDBA-C30B içeren çözelti kullanılarak elde edilen liflerin SEM görüntüleri	53
Şekil 4.54. PCL ve PCL-C30B liflerinin TGA eğrileri	
Şekil 4.55. PCL lifinin pirolizi sırasında ölçülen toplam iyon verimi sıcaklık eğrileri ve pik maksimumlarında ölçülen kütle spekturumları	
Şekil 4.56. PCL-PC30B kompozit lifinin pirolizi sırasında ölçülen toplam iyon verimi sıcaklık eğrisi ve pik maksimumlarında ölçülen kütle spekturumu	
Şekil 4.57. PCL ve PCL-BDBA liflerinin TGA eğrileri	
Şekil 4.58. PCL-BDBA lifinin pirolizi sırasında ölçülen toplam iyon verimi sıcaklık eğrileri ve pik maksimumunda ölçülen kütle spekturumu	
Şekil 4.59. PCL ve PCL-C30B-BDBA liflerinin TGA eğrileri	
Şekil 4.60. PCL-C30B-BDBA lifinin pirolizi sırasında ölçülen toplam iyon verimi sıcaklık eğrileri ve pik maksimumunda ölçülen kütle spekturumu	

Tabloların Listesi

Tablo 3.1. Kullanılan nanokillerin özellikleri	7
Tablo 4.1. Mekanik Analiz Sonuçları.....	43



Şemaların Listesi

Şema 2.1. 1,4-benzendiboronik asitin ısıtılması ile elde edilen camsı yapı	5
Şema 4.1. PCL ve C30B de yer alan organik düzenleyici arasında gerçekleşebilecek trans-esterleşme tepkimesi	20
Şema 4.2. PLA ve C30B de yer alan organik düzenleyici arasında gerçekleşebilecek trans-esterleşme tepkimesi	21
Şema 4.3. PCL ve BDBA arasında gerçekleşebilecek trans-esterleşme tepkimesi...	28
Şema 4.4. BDBA ve C30B içeren PCL kompozitlerinde olası trans-esterleşme tepkimeleri	35

1. GİRİŞ

Biyobozunur polimerlerin endüstride yaygın olarak kullanılmasına engel teşkil eden oldukça zayıf mekanik ve ısı özelliklerini geliştirmek için yapılan araştırmalar günümüzde büyük önem taşımaktadır. Bu tür polimerlerin yaygın kullanımının sağlanması bu özelliklerin geliştirilmesine bağlıdır. Bu çalışmada, çeşitli bor bileşikleri ve organik düzenleyiceler kullanılarak modifiye edilmiş montmorillonit tür nanokilleri polikaprolaktona, (PCL) çözeltide veya eriyikte harmanlama yöntemleri ile eklenerek nanokompozitler ve bunların elektroöğirme yöntemi ile lifleri elde edilmiş, bu kompozitlerin morfolojik, ısı ve mekanik özellikleri analiz edilmiş ve bu özelliklere katkı maddelerinin etkileri irdelenmiştir.

Bu amaç doğrultusunda farklı miktarda ve türde katkı maddeleri içeren PCL/nanokil, PCL/boron bileşikleri ve PCL/nanokil/boron bileşikleri hazırlanmış ve elde edilen kompozitler sistematik olarak karakterize edilmiştir. Kompozitlerin hazırlanmasında eriyikte ve çözeltide karıştırma yöntemleri kullanılmıştır. Organik düzenleyici olarak alkil amonyum tuzları içeren ticari adları Kloisit 30B ve Kloisit C15A olan montmorillonitler kullanılmıştır. Kloisit 15A tabakalar arası mesafe daha geniş olduğu için, Kloisit 30B ise içerdiği organik maddenin OH grubu içermesinden dolayı seçilmiştir. Ayrıca Kloisit 30B nin antibakteriyel özellikleri olduğu da literatürdeki sonuçlardan bilinmektedir.

Bor bileşiği olarak, öncelikle grubumuzda daha önce poli(laktik asit) ve poli(metil metakrilat) polimerlerinde ısı kararlılığı artıran ve çapraz bağ yapılmasına olanak sağlayan benzen diboronik asit, BDBA, seçilmiştir. Ayrıca bor bileşikleri çinko borat, ZnB ve borik asit, H_3BO_3 içeren kompozitler de hazırlanmıştır. Kompozitlerin ısı özelliklerine bor bileşiğin türünün ve miktarının etkileri incelenmiştir.

Ayrıca, BDBA içeren PCL-C30B ve PCL-C15A nanokompozitleri çözeltide hazırlanmış ve örneklerin ısı özellikleri analiz edilmiştir.

Mekanik özelliklerini incelemek için BDBA, ZnB ve H_3BO_3 içeren PCL-C30B nanokompozitleri eriyikte harmanlanarak hazırlanmıştır. Ayrıca elektroöğirme tekniği ile BDBA, içeren PCL-C30B nanokompozitlerin lifleri hazırlanmış ve karakterize edilmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Bu proje kapsamında, organik düzenleyici kullanılarak modifiye edilmiş montmorilonitler yanında benzen diboronik asit, BDBA, çinko borat, ZnB ve borik asit, H_3BO_3 gibi bor içeren katkı maddeleri ilave ederek hazırlanmış polikaprolakton nanokompozitlerinin ve bunların elektroeğirme yöntemi ile hazırlanan liflerinin morfolojik, ısı ve mekanik ve özelliklerine olan etkisi incelenmiştir.

Pek çok uygulama alanı için sahip oldukları özellikler nedeni ile biyobozunur ve biyoyumlu polimerler gittikçe artan bir önem teşkil etmektedir. Petrokimyasal polimerler, düşük üretim maliyetleri ve yaygın üretim yöntemlerine sahip olmalarına rağmen, zayıf biyobozunurlukları nedeniyle, kullanımlarından sonra önemli ölçüde atık kaynağı haline dönüşmektedir. Çevre kirliliğinin hızla artışı, kaynakların yetersiz hale gelmesi ve atık problemlerini azaltmaları sebebiyle, biyobozunur polimer uygulamalarıyla ilgili çalışmalar hız kazanmıştır (Yahiaoui vd., 2015). Buna karşın, polimerik materyallerin diğer özellikleri (mekanik, ısı, bariyer vb.) tek başlarına kullanımlarını engelleyecek ölçüde düşüktür. Bu nedenle, bahsedilen özelliklerin iyileştirilebilmesi için polimer kompozitler hazırlanmaktadır. Özellikle nanoparçacıklar, güçlendirici materyaller homojen dağıtılabildiğinde, çok düşük miktarlarda eklenseler dahi, polimerlerin tek başlarıyken sahip oldukları özellikleri iyileştirmektedirler (Moussaif, Crespo, Meier, & Jimenez, 2012). Bunun başlıca nedeni nanomateryallerin, boyutları sayesinde sahip oldukları geniş yüzey alanlarıdır. Nanomateryal ve polimer matriksi arasındaki yüksek arayüzey yoğunluğu, diğer boyutlara sahip güçlendirici materyaller ile hazırlanan kompozitlerle kıyaslandığında, pek çok özellikte çok daha etkili artışlara olanak sağlamaktadır.

Biyobozunur polimerler arasında en çok kullanılanlardan biri de polikaprolaktondur (Kweon vd., 2003). Polikaprolakton, doğrusal, alifatik ve yarı kristal bir poliesterdir. Polikaprolaktonun başlıca kullanım alanları gıda ambalajları, farmasotik kontrollü ilaç salınımları ve doku mühendisliğidir (Ahmed, Auras, Kijchavengkul, & Varshney, 2012). Polikaprolakton, kolay üretimi ve işlenebilirliğinin yanında, diğer alifatik poliesterlere kıyasla, daha iyi reolojik ve viskoelastik özelliklere sahip olduğundan yaygın kullanıma sahiptir. Polikaprolakton, biyoyumlu ve yenilenebilir olmasına rağmen, düşük camsı geçiş sıcaklığı ve düşük erime sıcaklığı nedeniyle, endüstriyel kullanımını engelleyecek oranda zayıf mekanik ve bariyer özelliklerine sahiptir (Peng, Han, Liu, Tjiu, & He, 2010). Polikaprolaktonun, uygulamalardaki bu yetersizlikleri, nanokompozit teknolojisi ile giderilebilmektedir (Yahiaoui vd., 2015). Son yirmi yılda, polimer nanokompozitler ile ilgili yapılan çalışmalarla, mekanik, ısı, bariyer ve



elektriksel özellikler ile ilgili gelişmeler sağlamıştır (Chrissafis, Antoniadis, Paraskevopoulos, Vassiliou, & Bikiaris, 2007).

Polikaprolaktonun mekanik ve ısı özelliklerini artırmada kullanılan güçlendiricilerin başında, organik olarak yapılandırılmış silikat katmanları gelmektedir (Ahmed vd., 2012; Lepoittevin vd., 2002; Messersmith & Giannelis, 1995; Pantoustier vd., 2002; Ray & Bousmina, 2005; Yahiaoui vd., 2015). Literatürde, polikaprolakton nanokompozitleri ile ilgili ilk çalışma Messersmith ve Giannelis'e aittir. Daha sonra, aynı grup, polikaprolakton nanokompozitlerini, organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit ile hazırlamıştır. Farklı çeşitlerdeki organik olarak yapılandırılmış nanokillerle, polikaprolaktonun polarite değerlerinin birbirine yakın ve birbirinden farklı olduğu deneyler yapmış ve nanokompozit kalitesinin en önemli ölçütünün, silikat katmanlarının dağılımına bağlı olduğu sonucuna ulaşmıştır (Messersmith & Giannelis, 1993, 1995). Düşük oranlarda katmanlı silikat içeren nanokompozitlerde dahi, bariyer özellikleri, yanmazlık, ısı ve mekanik kararlılık ve biyobozunurluk gibi fiziksel özelliklerde iyileşme gözlenmiştir (Yahiaoui vd., 2015). Bunun en önemli nedenlerinden biri, nano boyuttaki katmanlı silikatların, özellikle de organik olarak modifiye edilmiş olanların, polimer matriksi ile moleküler seviyedeki, güçlü etkileşimidir (Singh vd., 2010).

Organik düzenleyici içeren nanokillerle PCL kompozitlerin özellikleri birçok grup tarafından çalışılmıştır (Sharma, 2015; Ahmed 2012; Li 2010; Singh 2009; Urbanck 2008; Di 2003 ve Lepoittevin 2002-2003).

Modifiye montmorillonitlerin antimikrobiyal etkileri üzerine yapılan çalışmalarda özellikle Kloisit 30B öne çıkmaktadır (Hong S 2008). Polikaprolakton/montmorillonit nanokompozit sistemi ile ilgili bir çalışmada, Yahiaoui, iki farklı şekilde organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit içeren polikapron nanokompozitleri hazırlamış ve hazırlanan bu kompozitlerin, başlıca, gıda ambalajı olarak uygulamalarına yönelik antimikrobik özelliklerini incelemiştir. Montmorillonit eklendiğinde, nanokompozitlerin, tek başına polikapronunkiyle kıyaslandığında antimikrobik aktivitesinin arttığını gözlemlemiştir (Yahiaoui vd., 2015).

Bir başka çalışmada Moussaif, katmanlı silikatların, mezoporlu silikat ile güçlendirilmiş polikaprolakton nanokompozitlerinin morfolojik ve dinamik mekanik özelliklerine olan etkisini incelemiştir. Yapılan çalışma sonucu, silikatlı katmanların, mezoporlu silikat parçacıklarının polikaprolakton matriksi içinde daha homojen dağılmasına olanak sağladığı görülmüştür.

(Moussaif vd., 2012). Ahmed ve arkadaşları, yine organik olarak modifiye edilmiş montmorillonitin, polikaprolaktonun reolojik ve ısı özelliklerine olan etkileri üzerine



çalışmıştır. Montmorillonit eklenmesiyle birlikte, polikaprolaktonun reolojik davranışının sıvıdan katıya kaydığını vurgulamış, bunun yanında nanokil ilavesinin, polikaprolaktonun, kristallenme ve erime sıcaklığını artırdığını görmüştür (Ahmed vd., 2012). Marras, elektroejirme yöntemi ile polikaprolakton/OMMT (organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit) lifleri hazırlamayı denemiş ve hazırlanan liflere, uygulanan voltajın, çözelti derişiminin ve kil miktarının lif yapısına olan etkilerini araştırmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, voltaj miktarının ve çözelti derişimindeki artışının, liflerin yapısındaki kusurlu kısımların azalmasına ve bunun sonucunda çok daha homojen ve düzenli liflerin elde edilmesine neden olduğu, kil miktarındaki artışın ise, daha ince fiberlerin oluşmasına olanak sağladığı saptanmıştır (Marras, Kladi, Tsivintzelis, Zuburtikudis, & Panayiotou, 2008). Liu ise polikaprolakton/OMMT nanokompozit köpükleri hazırlamış ve eklenen kil miktarının köpük hücreleri ile ilgili, hücre boyutu, hücre duvarı kalınlığı ve hücre yoğunluğu gibi parametreleri nasıl etkilediğini araştırmıştır (Liu, Han, & Dong, 2010).

Türkiye, dünya bor rezervlerinin %70'ten fazlasına sahip olup bor ana kimyasallarının üretiminde önemli bir konumdadır. Bor bileşiklerinin kullanım alanlarının genişlemesi ülke ekonomisi açısından önem teşkil etmektedir. Bor minerallerinin en fazla tüketildiği alan cam sektörü olmakla birlikte, bor bileşikleri hijyenik ve temizlik ürünleri, metallürji, sağlık ve tarım sektörlerinde de kullanım alanı bulmaktadır. Ahşap ve selüloz örneklerin alev alma, mekanik ve ısı özelliklerine bor bileşiklerinin etkisi birçok araştırmamanın konusu olmuştur (Nakanishi, S 1998, Xu, JZ 2002, Ishikawa, T 2005, Ayrilmis, N 2012, 2013, Kurt, R, 2012, Yang, L 2012, Tomak, E D 2012, Tai, Q 2012). Pamuk ve rayon liflerine bor bileşiklerinin eklenmesi (Alongi, J 2012 ve Karacan, I; 2013), kaplama malzemelerinde bor bileşiklerinin kullanılması ile ilgili çalışmalar ayrıca literatürde yer almıştır (Mulazim, Y; 2011, Cakmakci, E 2012, Ullah, S 2013). Son günlerde yapılan bir çalışmada ise fenolik malzemeleri sertleştirmek için polietilen borat sentezlenmiş ve bu malzemenin ilavesi ile fenolik köpüklerinin önemli ölçüde sertleştiği ve alev alma özelliklerinde iyileşme ortaya çıktığı saptanmıştır (Liu L; 2015). Bir başka çalışmada ise 4,4'-bismaleimidodifenilmetanı alitrifenilboratla kopolimerleştirerek polimerin alev alma, mekanik ve termal özelliklerinde belirgin iyileşme gözlenmiştir (Zhu, Y 2015).

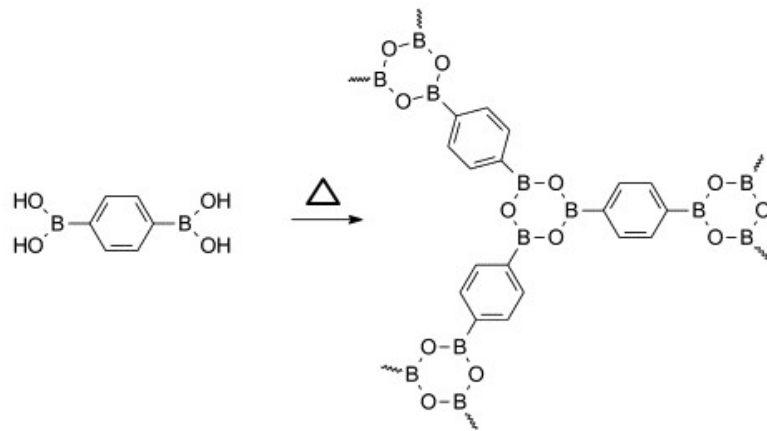
Bor elementinin, pek çok bakteri ve mantara karşı üremeyi önleyici bir özelliğinin de olduğu bilinmektedir. Örneğin De Seta yaptığı çalışmalarla, borik asitin, derişim ve sıcaklığa bağlı olarak, C. albican mantarına karşı üremeyi önleyici aktivite gösterdiğini kanıtlamıştır (De Seta, Schmidt, Vu, Essmann, & Larsen, 2009). Bir başka çalışmada ise, Demirci, bor içerikli dental kompozitlerin antibakteriyel özelliklerini incelemiştir. Farklı boron derişimlerinde hazırlanan kompozitlerin S. Mutans bakterilerine karşı aktiviteleri araştırılmış ve bakteri artışının, boron ilavesi ile durdurulduğu ve miktara bağlı olarak da azaldığı gözlemlenmiştir (Demirci vd., 2015). Ding ve arkadaşları, polikaprolakton ile yaptıkları çalışmada, boron triflorid'in polikaprolaktonun bozunma hızını artırdığını göstermiştir. Bunun

yanında BF_3 miktarındaki artışın, polimer zincirlerinin kırılmasına neden olup, bozunmasına yardımcı olduğundan, polikaprolaktonun molekül ağırlığını azalttığına ve molekül ağırlığı dağılımını genişlettiğine neden olduğunu ve yine az miktarda BF_3 eklendiğinde kristallenme oranını artırıp, belirli bir miktarın üstünde ise kristallenme derecesini azalttığını vurgulamıştır (Ding, Wang, & Rudd, 2009).

Bor bileşikleri ile hazırlanan polikaprolakton/OMMT nanokompozitlerinin, özellikle antibakteriyel özelliklerinin incelendiği herhangi bir araştırma bulunmamaktadır. Grubumuzun daha önceki araştırmalarında, bor bileşiklerinin polimerlerle tepkimeye girdiği bilinmektedir. Fakat literatürde, bor bileşikleri ile ilgili yapılan çalışmalar, polimerlerin davranış değişimleri ile ilgili yeterli bir açıklama sunulmamaktadır. Buna bağlı olarak, bor bileşiklerinin, organik olarak yapılandırılmış nanokiller ile hazırlanan polikaprolakton matrisi içinde daha etkili bir ayrışma sağlayacağı düşünülmektedir.

Morgan ve arkadaşları çeşitli aromatik borik asitleri sentezleyip, bu maddelerin akrilonitril-butadien-stiren ve polikarbonatın alev alma özelliklerine etkilerini incelemiştir (Morgan AB, 2000). 1,4-benzendiboronik asitin ve 1,3,5-benzentriboronik asitin ısıtılması ile borokzin camı yapıları oluştuğunu saptamışlardır. Şema 2.1' de 1,4-benzendiboronik asitin ısıtılması ile elde edilen yapı gösterilmektedir. Bu çalışmada hazırlanan aromatik boron bileşiklerden sadece polikarbonatın alev alma özelliklerinde iyileştirme sağladığını saptamışlardır.

Şema 2.1. 1,4-benzendiboronik asitin ısıtılması ile elde edilen camı yapı





Yakın zamanda yaptığımız çalışmalarda 1,4-benzendiboronik asit, BDBA PLA ve PLA/Kloisit 30B nanokompozitine eklenmiş ve elde edilen malzemeler karakterize edilmiştir. Boron miktarı artıkça ısıl kararlılığın arttığı bunun yanında ürün dağılımında farklılıklar ortaya çıktığı görülmüştür.

Tek iyon verimi eğrileri incelendiği zaman oluşan farklılıklarda bor bileşiği ve ester birimleri arasındaki etkileşimlerin önemli rolü olduğu ortaya çıkmıştır. Kompozitlerde borla birlikte modifiye montmorilonit bulunması, çapraz bağ yapısında yoğunlaşmaya neden olmuş ve bunun sonucunda da termal özelliklerde belirgin artış saptanmıştır. Öte yandan diboronik asit poli(metil metakrilat) matrisine eklendiğinde ester gruplarında etkileşmeye özgü kanıtlar açık olarak gözlenememiş ama yine ısıl bozunumda artış saptanmıştır.

Kompozitlerin pirolizi sırasında saf PLA ve BDBA'nın pirolizleri sırasında oluşmamış olan ürünlerin varlığı PLA ile BDBA'nın tepkimeye girmesi sonucunda çapraz bağ yapısı oluştuğunu işaret etmiştir. Bu yapı ısıl kararlılığında artmasına neden olmuştur.

3. GEREÇ ve YÖNTEM

3.1. Malzemeler

Organik düzenleyici içeren montmorillonit örnekleri ve organik düzenleyicilerin özellikleri Tablo 3.1' de özetlenmiştir. Organik olarak modifiye edilmiş montmorillonitler, Kloisite 15A (C15A) ve Kloisite 30B Southern Clay Products Inc. tan elde edilmiştir. Kloisite 15A (C15A) dimetil, dihidrojene talov, quaternari amonyum tuzu içerirken, Kloisite 30B (C30B) ise metil, talov, bis-2-hidroksietil amonyum tuzu içermektedir.

Bor içeren malzemelerden benzen diboronik asit, BDBA ve H_3BO_3 Sigma- Aldrich ve çinko borat, ZnB Luzenac'tan tedarik edilmiştir.

Çözücüler dikloro metan CH_2Cl_2 (99%), kloroform $CHCl_3$ (99%) ve dimetil tetra furan, DMF (99%), Sigma Aldrich firmasından tedarik edilmiştir.

Tablo 3.1. Kullanılan nanokillerin özellikleri

Montmorillonit	d_{001} (nm)	Organik mofifikatör miktarı	Organik modifikatör
Kloisit 15 A	3.15	125 meq/100 g kil	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ H_3C-N^+-TH \\ \\ TH \end{array}$
Kloisit 30B	1.85	90 meq /100 g kil	$\begin{array}{c} CH_2CH_2OH \\ \\ H_3C-N^+-TH \\ \\ CH_2CH_2OH \end{array}$

3.2.Kompozitlerin ve Nanoliflerin Hazırlanması

3.2.1.PCL Kompozitlerinin Hazırlanması

Karışımlar çözeltide harmanlama ve eriyikte harmanlama olmak üzere iki farklı yöntemle hazırlanmıştır.

i. Çözeltide karıştırma

Polimer kompozitlerinin hazırlanmasında öncelikle daha az malzeme kullanılmasına olanak sağlayan çözeltide karıştırma yöntemi tercih edilmiştir. Çözücü olarak diklorometan kullanılmıştır. Mekanik karıştırmada WiseStir MSH-20A manyetik karıştırıcı



(50/60 Hz) kullanılmıştır. Ultrasonik karıştırmada Elma Ultrasonic Processor LC30 kullanılmıştır.

Bor bileşikleri içeren polimer ve polimer/montmorilonit nanokompozitlerinin hazırlanmasında öncelikle aromatik borik asit kullanılmıştır. Aromatik borik asit yüzdesi 3, 7 ve 15 olarak değiştirilmiştir. Daha önce ki proje sonuçlarımız uyarınca organik olarak modifiye edilmiş montmorilonitlerden Kloisit 30B (C30B) ve Kloisit 15A nanokil olarak kullanılmıştır. Bu nanokillerin özellikleri Tablo 3.1' de gösterilmiştir. Nanokil miktarı ağırlıkça %3 olarak seçilmiştir. Bor bileşiği içeren PCL nanokompozitlerinde nanokil yüzdesi yine sabit tutulurken bor bileşik yüzdesi 3, 7 ve 15 olarak değiştirilmiştir.

ii. Eriyikte karıştırma

Bu amaç için aynı yönde dönen çift vidalı ekstruder (DSM Xplore twin screw micro compounder) kullanılmıştır. Akış hızı 25 g/dak ve vida hızı 100 rpm olarak seçilmiştir. Karıştırma işlemi 8 dak 190 °C'de gerçekleştirilmiştir.

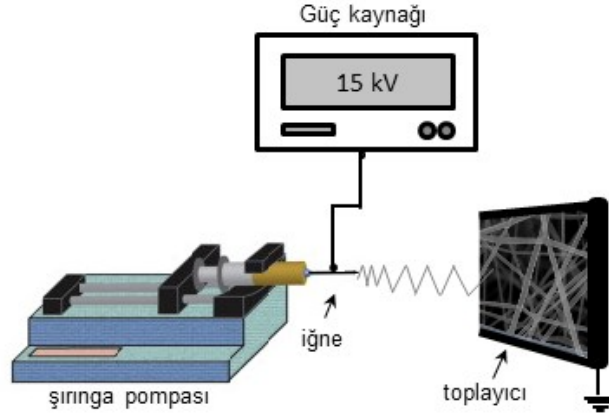
Eriyikte karıştırma özellikle mekanik analizlerin yapılabilmesi için uygulanmıştır. Bu amaç doğrultusunda ağırlıkça %3 C30B içeren PCL, PCL-C30B nanokompoziti ve ağırlıkça %3 ZnB, H₃BO₃ ve BDBA içeren PCL-C30B nanokompozitleri hazırlanmıştır.

3.2.2.PCL Kompozit Liflerinin Hazırlanması

Bor bileşikleri içeren polimer ve polimer/kloisit kompozitlerinin lifleri elektrospinning (elektroeğirme) yöntemi ile hazırlanmıştır (Şekil 3.1). Bilindiği gibi elde edilen fiberlerin özellikleri kullanılan çözücüye veya çözücü karışımına, polimer miktarına ve uygulanan potansiyele bağlı olarak değişmektedir. Daha önceki proje kapsamında PLA/Kloisit 30B lifleri başarı ile hazırlanmış ve istenilen morfolojik yapıda lif elde etmek için gerekli şartlar belirlenmiştir. Bor bileşikleri-polimer ve bor bileşikleri- polimer/Kloisit nanokompozitlerinin fiberlerinin hazırlanmasında öncelikle geçmiş deneyimlerimizden ve literatür bilgilerinden yola çıkılmıştır.

PCL çözeltileri farklı derişimlerde diklorometan (DCM)/dimetilformamid (DMF) çözücü sistemleri kullanılarak hazırlanmıştır. PCL derişimi % 3 ile % 25 ağırlık/hacim, (w/v) arasında değiştirilirken, DCM:DMF çözücü sisteminde V/V % 100:0, 50:50, 60:40, 70:30,

80:20 ve 90:10 olarak değiştirilmiştir. Elektroeğirme prosesi için çözeltiler 0.6 mm iç çapı olan metal iğneli 1 mL şırıngalarla alınmış ve şırınga yatay olarak şırınga pompası üzerine yerleştirilmiştir (Şekil 3.1). Elektrosinning sisteminin çalışma şartları polimer çözeltisinin akış hızı olarak 0.5 mL/saat, uygulanan yüksek voltaj 12.5 kV ve iğne ucu ile kolektör arasındaki uzaklık 10 cm olarak optimize edilmiştir. Toprağa bağlanan kolektör alüminyum folye ile kaplanmıştır. Elektrosinning sonrasında alüminyum folye üzerinde toplanan lif örnekleri 25 °C vakum altında kalan çözücünün tamamı ile buharlaşması için kurutulmuştur.



Şekil 3.1. Elektrosinning (elektroeğirme) sistemi

3.3.Hazırlanan Malzemelerin Karakterizasyonu

3.3.1.Morfolojik Analizler

X-Işını Difraktometresi

Rigaku X-ışını difraktometresi (Model, Miniflex) with CuK_α (30 kV, 15 mA, $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$) örneklerin 1° - 10° bölgesinde ve 25 °C'de. 2θ XRD imajlarının elde edilmesinde kullanılmıştır Kompozitlerin ve hazırlanan liflerin morfolojik analizlerinde kullanılan SEM ve/veya TEM analizleri her aşamada ODTÜ Merkezi Laboratuvarında yapılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu, SEM

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, Quanta 400 FEG, FEI) nano fiber örneklerin morfolojisini belirlemek için kullanılmıştır. Örnekler SEM ölçümleri öncesi 5 nm Au/Pd Au/Pd (PECS-682) ile kaplanmıştır.

Transmission Elektron Mikroskobu (TEM)

Transmission Elektron Mikroskobu (TEM) analizleri FEI Tecnai G2 Spirit BioTwin CTEM sistemi ile yapılmıştır. PCL nanocompozitlerinin CHCl_3 de hazırlanan çok seyreltik çözeltileri karbon kaplı-bakır gridlere (3 mm çaplı ve 400 mesh) döküldü. Oda sıcaklığında 24 saat kurutulduktan sonra TEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.3.2. Termal analizler

Termal analizler TGA, DSC ve direkt piroliz kütle spektrometre (DP-MS) analizlerini kapsamaktadır.

TGA ve DSC analizleri

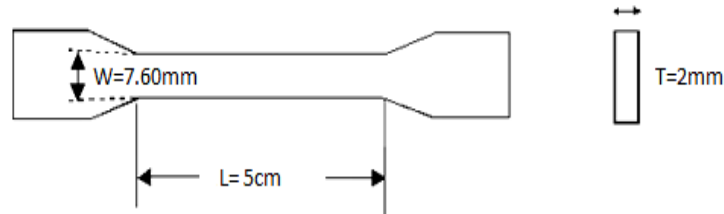
TGA ve DSC analizleri yaklaşık 5 mg örnekler kullanılarak Perkin Elmer Pyris 1 sistemi kullanılarak $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ akış hızında nitrojen atmosferinde ve $10^\circ\text{C} \cdot \text{dak}^{-1}$ ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

Piroliz Kütle Spektrometre Analizleri

DP-MS analizleri 10 -1500 Da kütle bölgesi Waters Micromass Quattro Micro GC Mass Spectrometresine direkt piroliz probu bağlanarak gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 0.10 mg örnekler $5^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızı ile 650°C 'ye ısıtılırken saniyede bir kütle spekturumu ölçülmüştür.

3.3.3. Mekanik testler

Mekanik testler için eriyikte hazırlanan örnekler şekillendirme işlemi öncesinde 60°C 'de 2 saat ısıtılmıştır. Örnekler "dog-bone" şekli Daka Injection Molding Instrument kullanılarak verilmiştir. Tüm örneklerin uzunluğu (L), eni (W), ve kalınlığı (T) 50 mm, 7.6 mm ve 2 mm'dir (Şekil 3.2). Şekillendirme sırasında barrel sıcaklığı $190-195^\circ\text{C}$ ve eriyik mold sıcaklığı 40°C 'dir. 8 bar basınç uygulanarak ekstruderden geçmiş nanokompozitlerin kalıplara aktarılması sağlanmıştır.



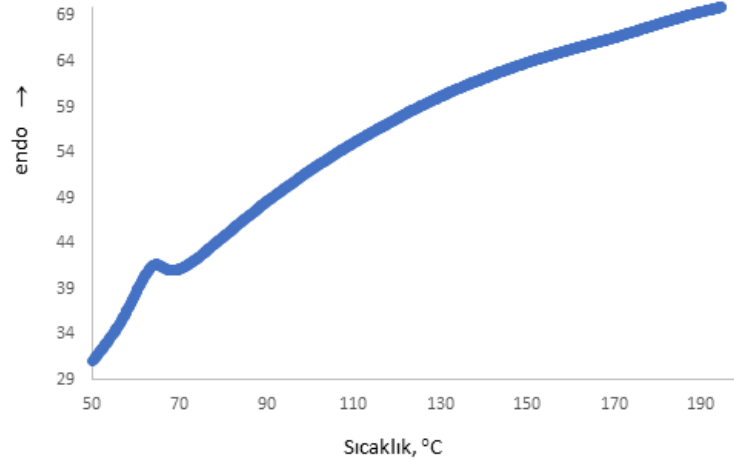
Şekil 3.2. Mekanik testlerde kullanılan örneklerin ebatları

Mekanik testler “Lloyd LR 30 K universal tensile testing machine” kullanılarak ASTM D638 standartlarına göre yapılmıştır. Örnekler Daka Injection Molding cihazı kullanılarak 190-195°C’de 8 bar basınç uygulanarak hazırlanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. POLİKAPROLAKTON

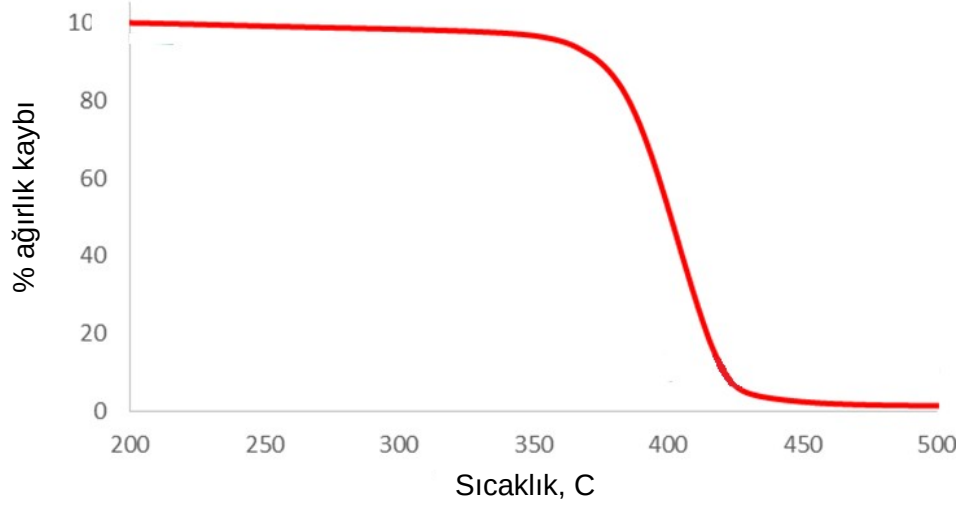
Polikaprolaktonun ısıl özellikleri DSC, TGA ve direkt piroliz kütle spektrometre teknikleri kullanılarak incelenmiştir. DSC analizlerinin sonucu Şekil 4.1 de verilmiştir. PCL’nin DSC eğrisinde 65°C dolaylarında endotermik erime piki gözlemlenmektedir.



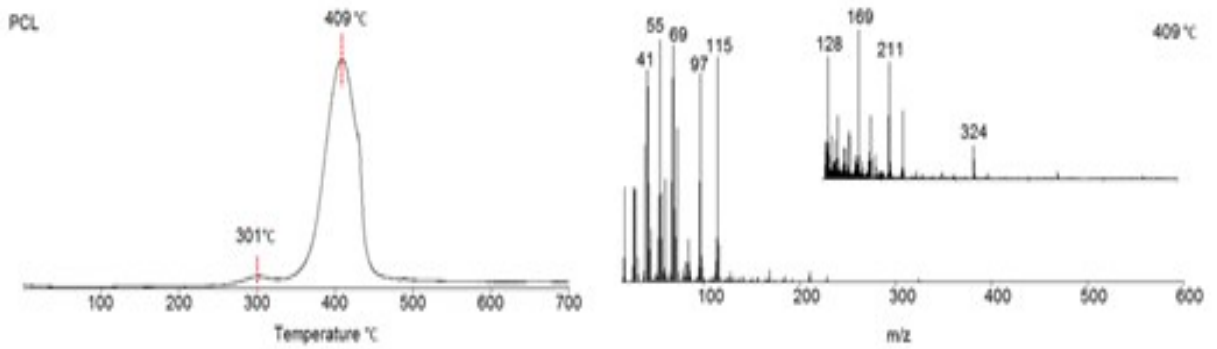
Şekil 4.1. PCLnin DSC eğrisi

Termogravimetre analizlerinin sonucunda elde edilen TGA eğrisi Şekil 4.2 de verilmiştir. PCLnin pirolizi sırasında ölçülen toplam iyon verimi sıcaklık (TIC) eğrisi ve TIC eğrisindeki maksimumda ölçülen kütle spekturumu Şekil 4.3 de verilmiştir. Kütle spekturumunda monomer piki $C_5H_{10}CO_2H$ (115 Da) oldukça şiddetlidir. Piroliz kütle spekturumlarında yer alan baz pik C_2H_3CO ’ e (55 Da) özgüdür. Diğer şiddetli pikler CH_4CO (42 Da), C_3H_5CO (69 Da), $M-H_2O$ (97 Da) olarak tanımlanabilir. Bu parçacıklar PCL’nin ısıl bozunumu sırasında rastgele zincir kopmaları ile oluşabileceği gibi, depolimerizasyonla oluşan monomerin çeşitli ürünlerin iyonlaşması sırasında da meydana gelmiş olabilir. Düşük kütleli ve yüksek verimli C_2H_4 ve/veya CO (28 Da), C_2H_3O (43 Da), C_2H_4O ve/veya CO_2 (44 Da), C_2H_4OH ve/veya CO_2H (45 Da) oluşumu için de benzer öneriler geçerlidir. Yüksek kütleli parçacıkların çok

düşük şiddetli oluşu ısıl bozunumun ağırlıklı olarak depolimerizasyonla gerçekleştiğini işaret etmektedir.



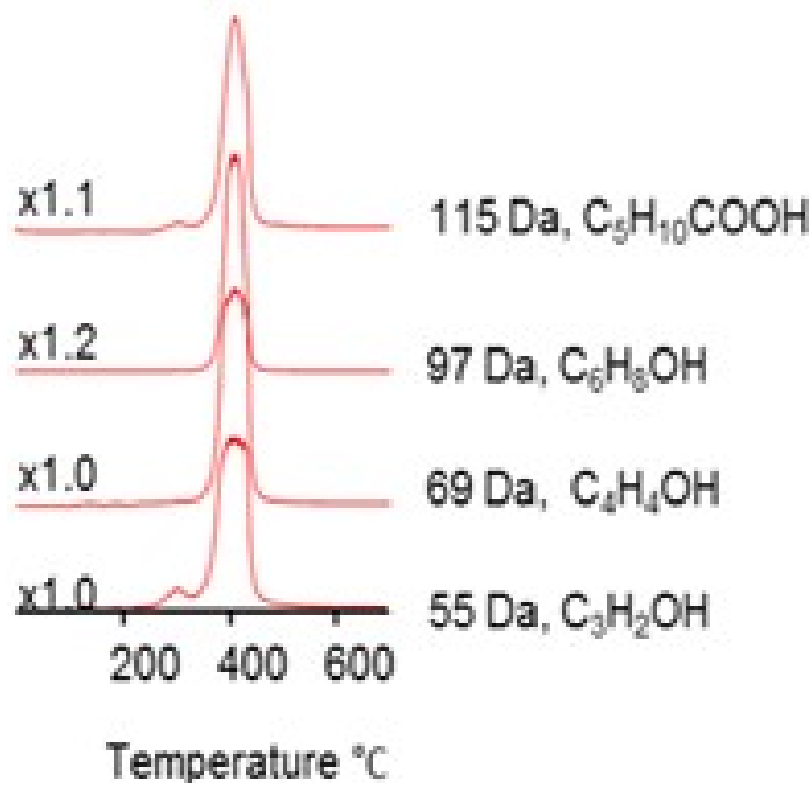
Şekil 4.2. PCLnin TGA eğrisi



Şekil 4.3. PCLnin TIC eğrisi ve pik maksimumlarda ölçülen piroliz kütle spektremleri

Piroliz kütle spektremlerinde yer alan piklere neden olan bazı karakteristik parçacıkların, yani C_2H_3CO (55 Da), C_3H_5CO (69 Da), $M-H_2O$ (97 Da) ve $C_5H_{10}CO_2H$ ' in (115 Da) sıcaklığa

bağlı tek iyon oluşum eğrileri Şekil 4.4' de gösterilmiştir. Parçacıkların tek iyon oluşumu sıcaklık eğrileri polikaprolaktonun ısıl bozunumun aynı mekanizma ile dar bir sıcaklık bölgesinde gerçekleştiğini göstermektedir. Monomer veriminin çok yüksek olması ve yüksek kütleli parçacıkların gözlenmemesi ısıl bozunum mekanizmasının depolimerleşme olduğunu desteklemektedir.

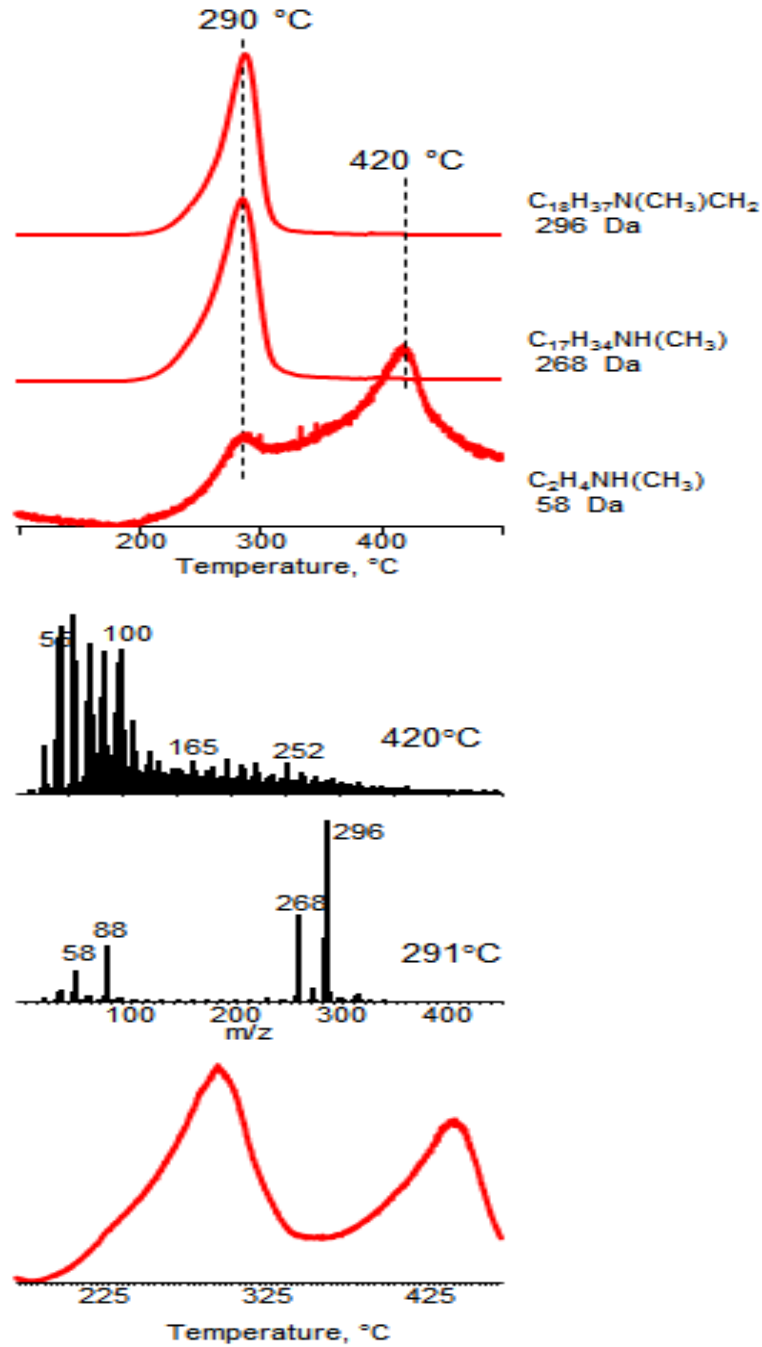


Şekil 4.4. PCLnin pirolizi sırasında gözlenen bazı karakteristik ürünlerin sıcaklığa bağlı tek iyon oluşum eğrileri

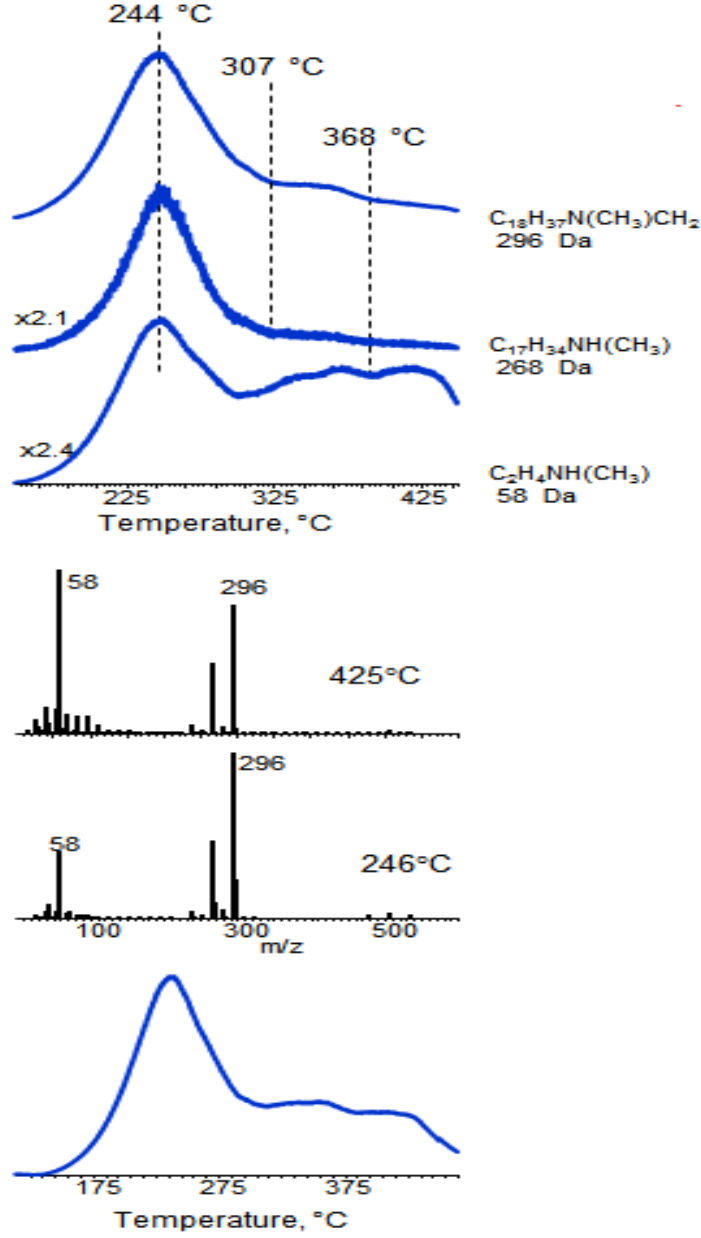
4.2. ORGANİK DÜZENLEYİCİ İÇEREN MONTMORİLONİTLER; KLOİSİT 30B VE 15A

Organik düzenleyici içeren nanokil örnekleri, Kloisit 30B ve 15A' nın pirolizleri sırasında elde edilen TIC eğrileri, TIC eğrisinde yer alan maksimumlarda ölçülen kütle spektrumları ve yüksek verimli parçacıkların sıcaklığa bağlı tek iyon oluşum eğrileri Şekil 4.5 ve 4.6' da verilmiştir. C15A' da yer alan organik düzenleyicinin 244°C, C30B' de yer alan organik düzenleyicinin ise 290°C bozunduğunu göstermektedir. Organik düzenleyicilerin benzer

yapıları nedeni ile kütle spekturumlarında gözlenen piklerin aynı olmasına neden olmaktadır. C15A'in kütle spekturumunda 58, 268 ve 296 Da'da gözlenen şiddetli piklerin $C_2H_4NH(CH_3)$, $C_{17}H_{34}N(CH_3)CH_2$ ve $C_{18}H_{37}N(CH_3)CH_2$ özgülü olduğu düşünülmüştür. C30B'nin kütle spekturumunda 58, 88, 68 ve 296 Da gözlenen piklerin $C_2H_4NH(CH_3)$, $C_2H_4NHC_2H_4OH$, $C_{16}H_{35}NHCH_2CH_2$ ve $C_{18}H_{37}NHCH_2CH_2$ parçacıklarından kaynaklandığı önerilmiştir.



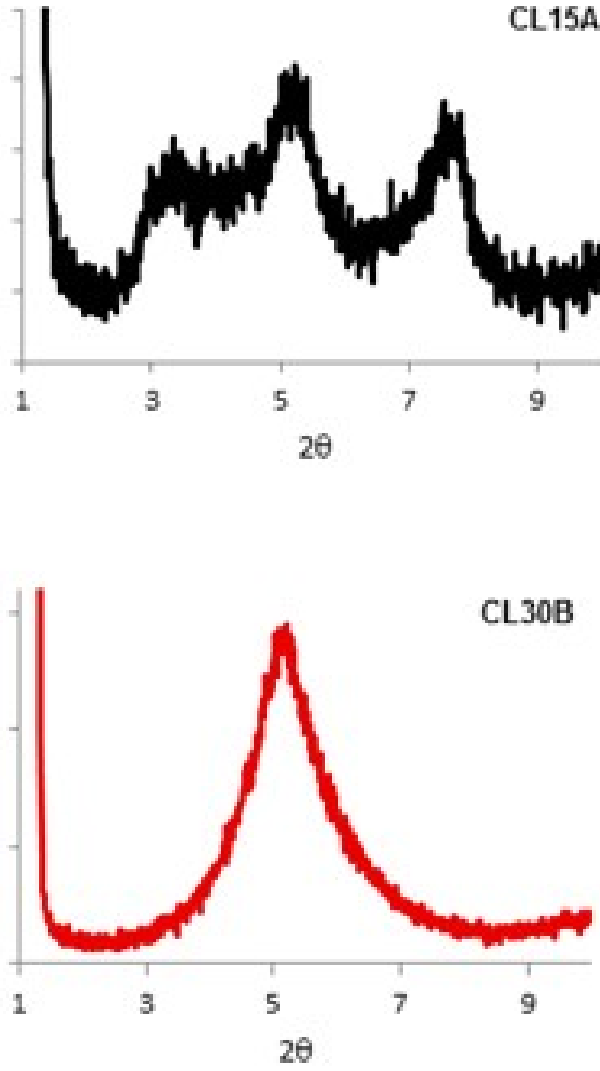
Şekil 4.5. C30B'nin TIC eğrisi, pik maksimumlarda ölçülen piroliz kütle spekturumları ve bazı karakteristik parçacıkların sıcaklığa bağlı tek iyon oluşum eğrileri



Şekil 4.6. C15A'nın TIC eğrisi, pik maksimumlarda ölçülen piroliz kütle spekturumları ve bazı karakteristik parçacıkların sıcaklığa bağlı tek iyon oluşum eğrileri

Şekil 4.7 'de saf montmorillonit örneklerinin X-ışın difraktogramları verilmiştir. Kloisite 15A için üç pik, Kloisite 30B için bir pik görülmüştür. Bilindiği gibi 2θ açısı ve bazal boşluk ve Bragg Kanununa bağlı olduğundan, tabakalar arası uzaklık arttıkça 2θ açısı azalmakta, bu

yüzden de tepe noktası daha düşük açılara doğru kaymaktadır. Tabakaların tamamiçe ile ayrılması ise pikin ortadan kalkmasına neden olmaktadır.

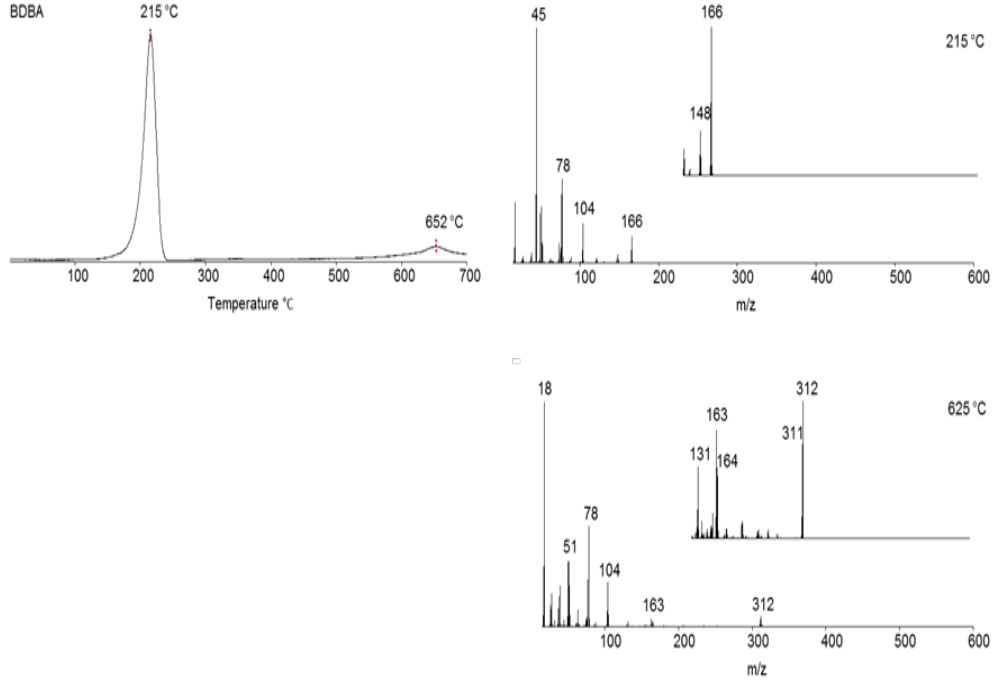


Şekil 4.7. Organik düzenleyici içeren montmorillonit örneklerinin (C15A ve C30B) X-ışın difraktogramları

4.3. BOR BİLEŞİKLERİ

Çinko boratın piroliz kütle spekturumunda beklenildiği gibi herhangi bir pik gözlenmemektedir. Bunun nedeni polimerik yapıdaki malzemenin çok yüksek ısı kararlılığına sahip olmasıdır. Benzer şekilde, borik asit de ısıtılınca yüksek ısı kararlılıklı borik oksit cama dönüştüğü için, bu madde için de kütle spekturum elde edilememektedir.

Benzen diboronik asit 190 °C civarında buharlaşmaktadır. Camsı yapı oluşumu da 200°C'nin üzerindedir. Kütle spekturumunda 166 Da'da moleküler pik ($(\text{BOH})_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{BOH})_2$ (166 Da), $\text{B}(\text{OH})_2$ (45 Da), C_6H_6 (78 Da), $\text{C}_6\text{H}_5\text{BH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}$ (104 Da) ve $\text{B}(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{BO}$ (148 Da) pikler oldukça belirgindir (Şekil 4.8). Yüksek sıcaklıklarda oluşan boron camsı yapısının bozunumunu gösteren pikler yer almaktadır.



Şekil 4.8. BDBA nın TIC eğrisi ve pik maksimumlarda ölçülen piroliz kütle spekturumları

4.4. POLİKAPROLAKTON KOMPOZİTLERİ

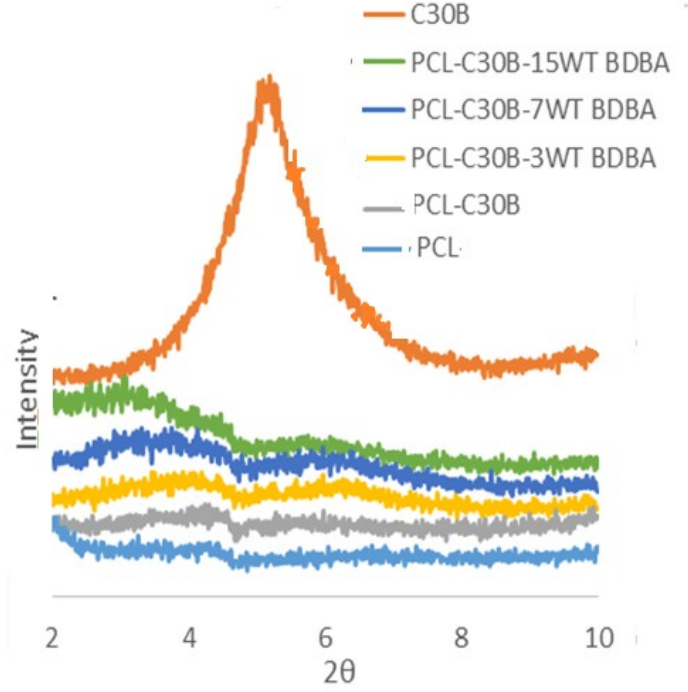
4.4.1. Polikaprolakton – Nanokil Kompozitleri

4.4.1.1. C30B içeren PCL Nanokompozit

i. Çözeltide hazırlanan nanokompozit

Şekil 4.9' da çözeltide karıştırma yöntemi ile hazırlanmış %3 Kloisit 30B içeren PCL-montmorilonit nanokompozitinin x-ışın difraktogramı verilmiştir. Kloisite 30B nin x-ışını difraktogramında 5.6 °de gözlenen pik 3% C30B içeren tüm nanokompozitlerinin hepsinde

tamamı ile ortadan kalkmıştır. Bu sonuç bütün PCL örneklerinin delamine nanokompozit oluşumunu göstermektedir.



Şekil 4.9. Ağırlıkça %3 C30B montmorillonit içeren PCL örneklerinin X-ışın difraktogramları

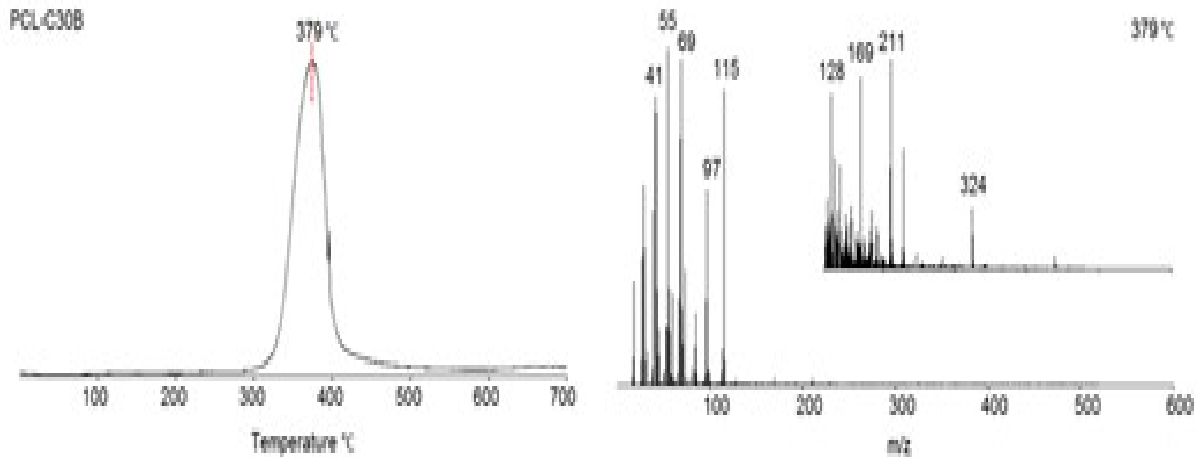
Çözeltide karıştırma yöntemi ile hazırlanmış ağırlıkça %3 C30B içeren polikaprolakton kompozitinin ısıl özelliklerinin analizi TGA ve direk piroliz kütle spektrometre teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Şekil 4.10' da TGA eğrisi gösterilmiştir. Nanokil ilavesi ile ısıl kararlılıkta belirgin ölçüde azalma ortaya çıkarken kül veriminde beklenildiği gibi bir miktar artış ortaya çıkmıştır.

% kütle kaybı

Sıcaklık, C

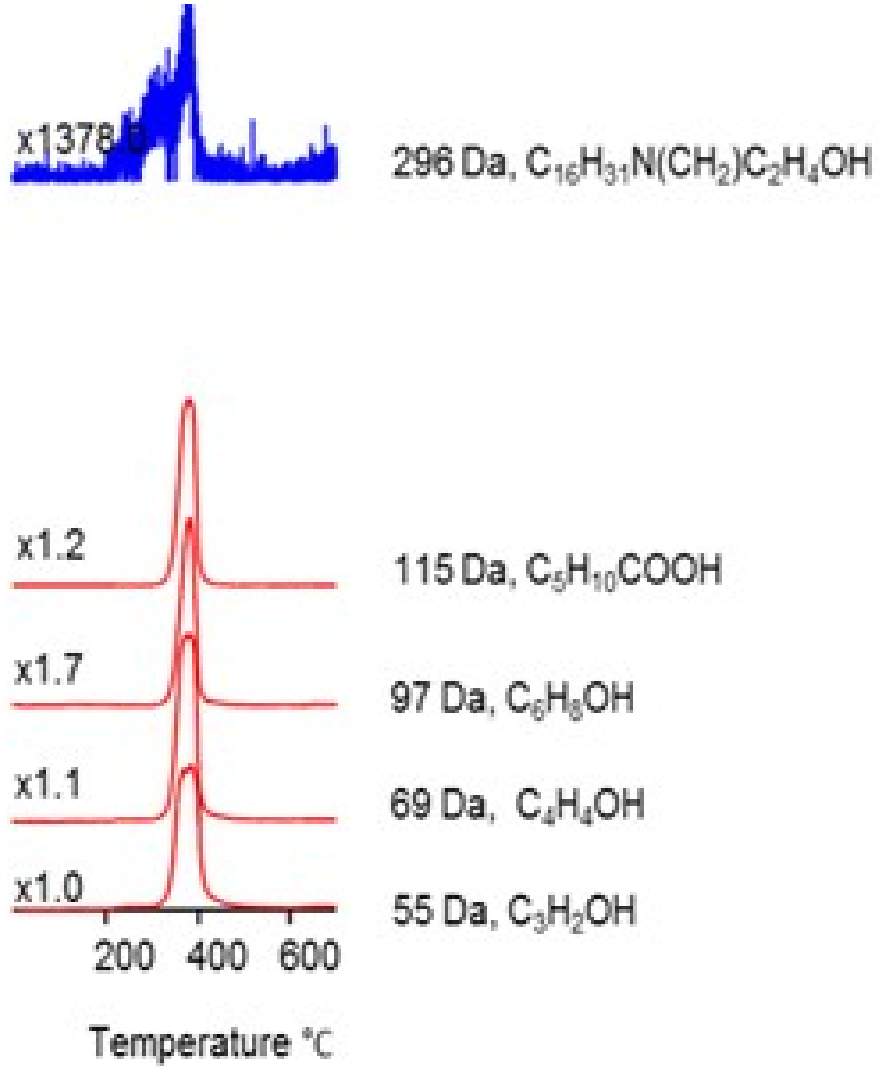
Şekil 4.10. Ağırlıkça %3 C30B Polikaprolakton kompozitinin TGA eğrisi

Ağırlıkça %3 C30B içeren PCL nanokompozitinin pirolizi sırasında ölçülen toplam iyon verimi sıcaklık (TIC) eğrisi ve TIC eğrisindeki maksimumda ölçülen kütle spekturumu Şekil 4.11' de verilmiştir. Pik maksimumda ölçülen kütle spekturumu saf PCL'ninkinde gözlenen aynı pikleri içermektedir. Isıl kararlılık önemli derecede azalmıştır.



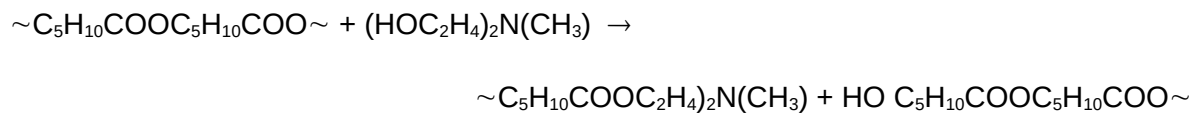
Şekil 4.11. Ağırlıkça %3 C30B içeren PCL kompozitinin TIC eğrisi ve pik maksimumlarda ölçülen piroliz kütle spekturumları

Piroliz kütle spekturumunda yer alan bazı pikler C_2H_3CO (55 Da), C_3H_5CO (69 Da), $M-H_2O$ (97 Da) ve $C_5H_{10}CO_2H$ (115 Da) in sıcaklığa bağlı tek iyon oluşum eğrileri Şekil 4.12' de gösterilmiştir. Parçacıkların sıcaklığa bağlı tek iyon oluşum eğrileri ısıl bozunumun çok dar bir sıcaklık bölgesinde gerçekleştiğini göstermektedir. C30B de yer alan organik düzenleyiciye özgü ürünlerin aynı sıcaklık bölgesinde gözlenmesi organik düzenleyici ile polimer arasında kimyasal etkileşme olduğunu düşündürmektedir. Olası trans-esterleşme tepkimesi Şema 4.1 de gösterilmiştir.



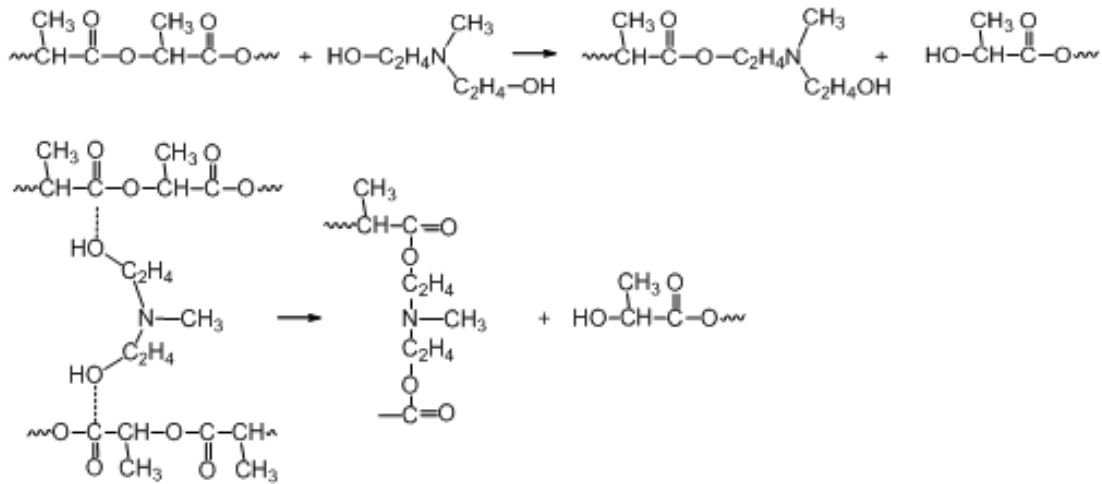
Şekil 4.12. PCL-C30B kompozitinin pirolizi sırasında gözlenen bazı karakteristik ürünlerin sıcaklığa bağlı tek iyon oluşum eğrileri

Şema 4.1. PCL ve C30B de yer alan organik düzenleyici arasında gerçekleşebilecek trans-esterleşme tepkimesi



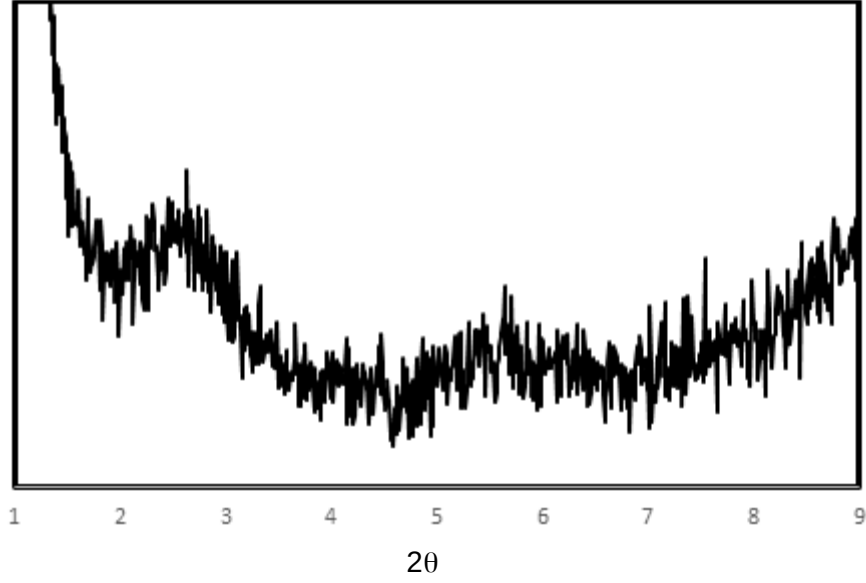
Kuşkusuz bu etkileşme ısı kararlılığın düşmesine neden olacaktır. Benzer etkileşme poli(laktik asit), PLA ve C30B arasında da önerilmiştir (Özdemir, E, Hacaloğlu J, 2016, 2017, 2018). Fakat PLA-C30B deki etkileşmeler aynı zamanda Şema 4.2 de de görülebileceği gibi çapraz bağ oluşumuna neden olmakta ve bunun sonucunda da ısı kararlılık artmaktadır. Oysa PCL'de alkil grubun göreceli uzunluğunun çapraz bağ oluşumunu engellediği ve böylece ısı kararlılığı azalttığı sonucuna varılmıştır.

Şema 4.2. PLA ve C30B de yer alan organik düzenleyici arasında gerçekleşebilecek transesterleşme tepkimesi



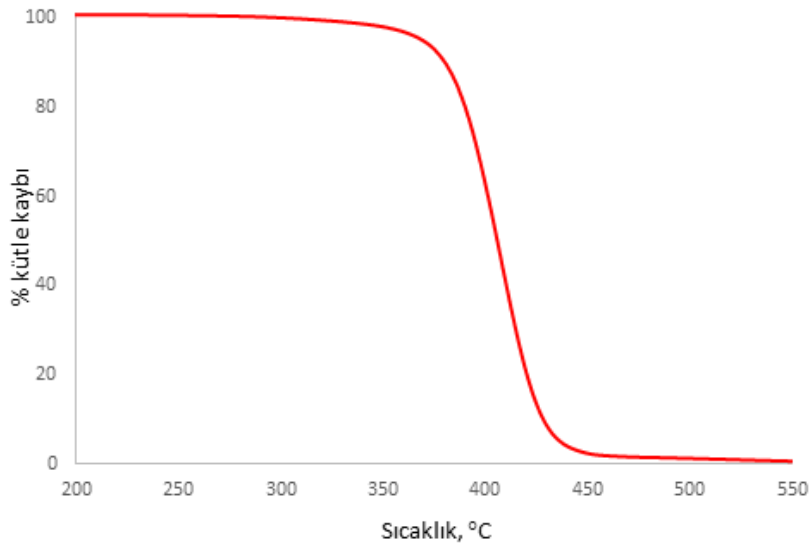
ii. Eriyikte hazırlanan nanokompozit

Eriyikte karıştırma yöntemi ile hazırlanmış ağırlıkça %3 Kloisit 30B içeren PCL nanokompozitinin x-ışın difraktogramı Şekil 4.13'te verilmiştir. Kloisite 30B' nin x-ışını difraktogramında 5.6° de gözlenen pik 3% C30B içeren nanokompozitin difraktogramında 2.6° ye kaymıştır. Bu bulgu nanokil tabakalarında ayrılma olduğunu ve tabaka aralarındaki mesafenin 3.4 nm'ye arttığını göstermiştir. Bu sonuç eriyikte harmanlamada tabakaların çözültide harmanlanan örnek kadar açılmadığını işaret edebilir.



Şekil 4.13. Eriyikte karıştırma yöntemi ile hazırlanan ağırlıkça % 3 C30B montmorillonit içeren PCL örneğinin X-ışın difraktogramı

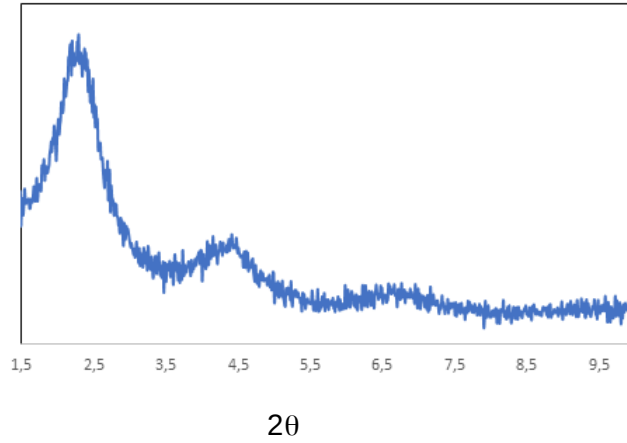
Örneğin TGA eğrisi ise Şekil 4.14'te verilmiştir. TGA sonuçlarına göre ısıl davranımda saf PCL'ye göre önemli bir farklılık gözlenmemiştir. Bu durumda polimerin tabakalar arasında fazla yerleşemediğini ve organik düzenleyici ve polimer arasında tepkimelerin limitli kaldığı şeklinde açıklanabilir.



Şekil 4.14. Eriyikte karıştırma yöntemi ile hazırlanan ağırlıkça %3 C30B montmorillonit içeren PCL örneğinin TGA eğrisi

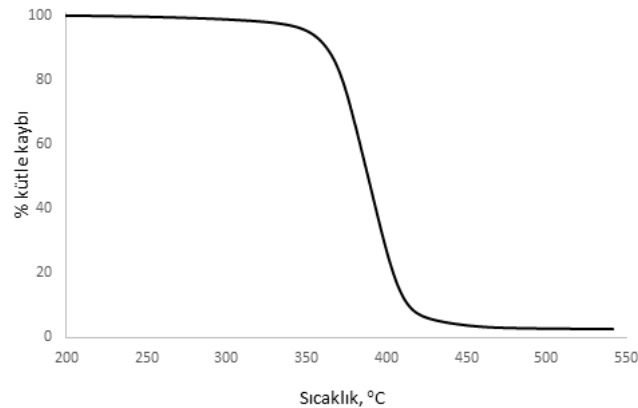
4.4.1.2. C15A içeren PCL Nanokompoziti

Ağırlıkça %3 Kloisit 15A içeren PCL nanokompozitinin x-ışın difraktogramı Şekil 4.15'te verilmiştir. Kloisite 30B' nin x-ışını difraktogramında 5.6 ° de gözlenen ve 1.6 nm tabakalar arasındaki mesafe olduğunu gösteren pik 3% C15A içeren nanokompozitin difraktogramında 2.3 ve 4.5 ve 6.8° ye kaymıştır. Bu sonuçlar nanokil tabakalarında bir miktar ayrılma olduğunu ve tabaka aralarındaki mesafenin 3.8 ve 2.0 ve 1.3 nm'ye değiştiğini göstermiştir. Ama tabakalar arasındaki daralmaya işaret eden üçüncü pik, organik düzenleyicinin karıştırma sırasında bir miktar kaybedilmiş olduğunu düşündürmektedir.



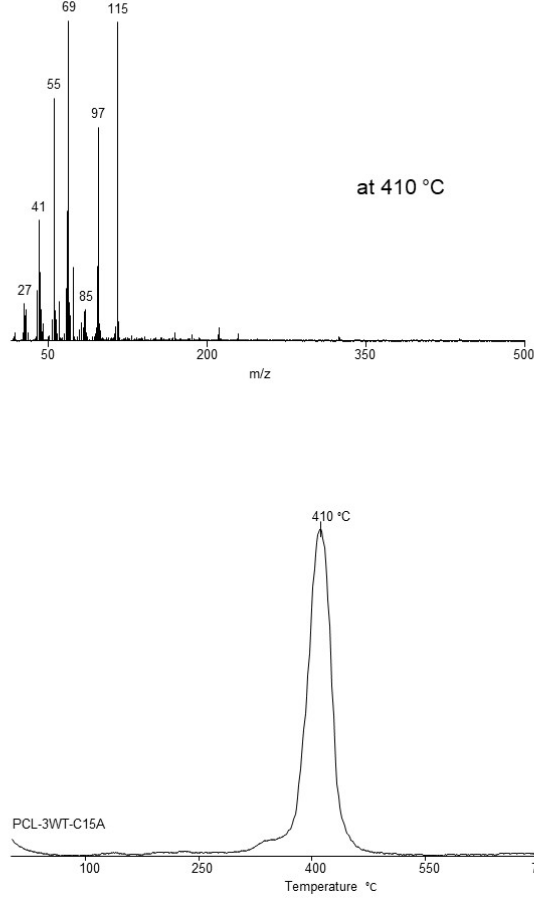
Şekil 4.15. Ağırlıkça % 3 C15A içeren PCL örneğinin X-ışın difraktogramı

Ağırlıkça %3 C15A içeren PCL örneğinin TGA eğrisi ise Şekil 4.16'da verilmiştir. TGA sonuçlarına göre ısıl davranımda saf PCL'ye göre önemli bir farklılık gözlenmemiştir. Bu durumda polimerin tabakalar arasına fazla yerleşemediğini ve organik düzenleyici ve polimer arasında tepkimelerin limitli kaldığı şeklinde açıklanabilir.



Şekil 4.16. Ağırlıkça %3 C15A içeren PCL örneğinin TGA eğrisi

Direkt proliz kütle spektrometre tekniği ile ölçülen TIC eğrisi ve pik maksimumdaki kütle spekturumu Şekil 4.17’de verilmiştir. Isıl kararlılıkta bir miktar artış yanında ısıl bozunum mekanizmasında az da olsa bazı farklılıklar saptanmıştır.

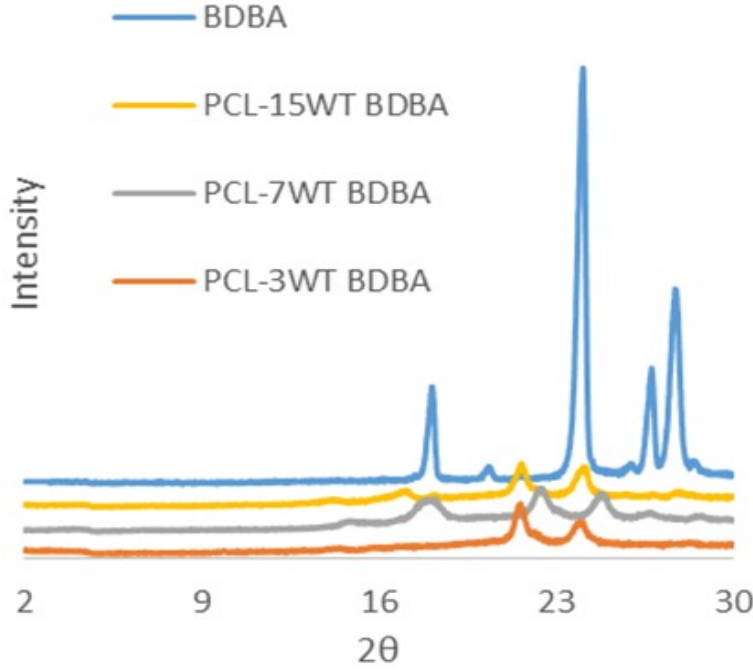


Şekil 4.17. Ağırlıkça %3 C15A montmorilonit içeren PCL örneğinin TIC eğrisi ve kütle spekturumu

4.4.2. Bor Bileşikleri içeren Polikaprolakton Kompozitleri

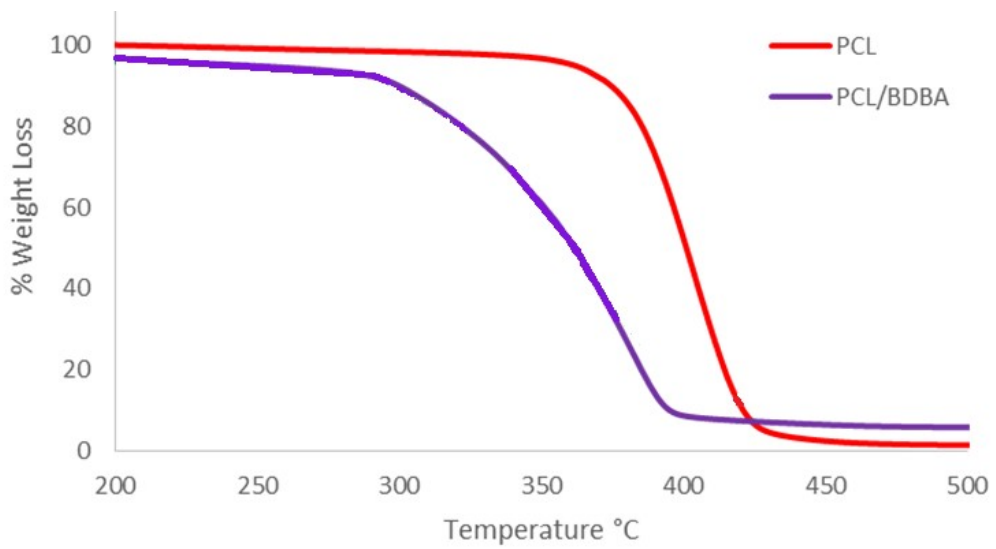
4.4.2.1. Polikaprolakton - BDBA Kompozitleri

Şekil 4.18’de saf benzen diboronik asitin ve çözeltide hazırlanan ağırlıkça %3, 7 ve 15 BDBA içeren PCL kompozitlerinin X-ışını difraktogramları verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi BDBA nın karakteristik kristal yapısı PCL matrisine ilave edilince önemli ölçüde bozunmuştur.



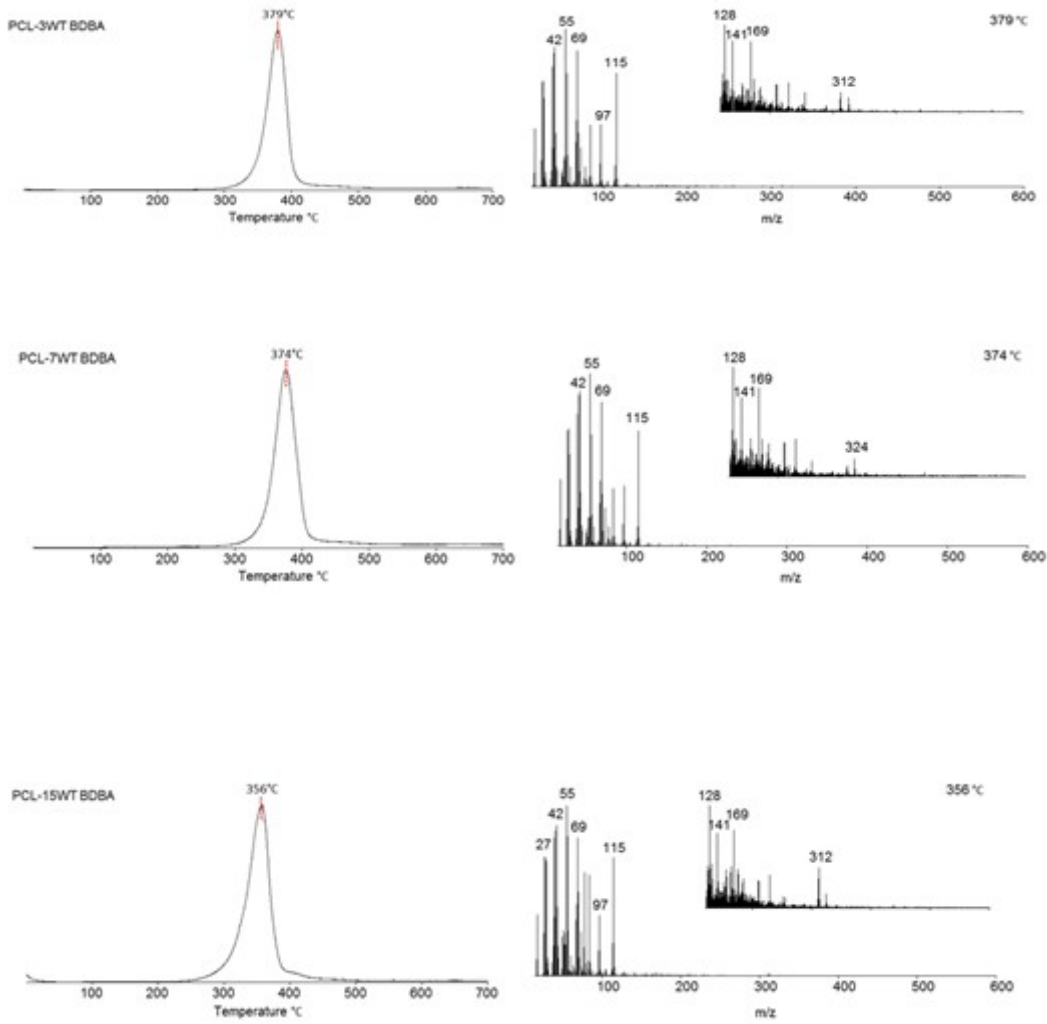
Şekil 4.18. Saf benzen diboronik asitin ve ağırlıkça %3, 7 ve 15 BDBA içeren PCL kompozitlerinin X-ışını difraktogramları

Ağırlıkça % 3, 7 ve 15 BDBA içeren polikaprolakton kompozitlerinin ısıl özellikleri DSC, TGA ve direk piroliz kütle spektrometre teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Şekil 4.19'da ağırlıkça %3 BDBA içeren polikaprolakton kompozitinin TGA eğrisi örnek olarak gösterilmiştir. BDBA ilavesi ile ısıl kararlılıkta belirgin ölçüde azalma ortaya çıkmıştır. Kül veriminde gözlenen artış bir "net-work" oluşunu işaret etmektedir.



Şekil 4.19. PCL ve ağırlıkça % 3 BDBA içeren polikaprolakton kompozitinin TGA eğrileri

Ağırlıkça % 3, 7 veya 15 BDBA içeren PCL kompozitlerinin pirolizi sırasında ölçülen toplam iyon verimi sıcaklık (TIC) eğrileri ve TIC eğrilerindeki maksimumlarda ölçülen kütle spekturumları Şekil 4.20' de verilmiştir. Pik maksimumunda ölçülen kütle spekturumu saf PCLninkinde gözlenen aynı pikleri içermektedir. Isıl kararlılık önemli derecede azalmıştır. BDBA miktarı arttıkça ısıl kararlılıktaki azalma da artmıştır. Dikkati çeken ikinci bir nokta yüksek sıcaklıklarda bor camsı yapısının oluşumunu işaret eden piklerin ortaya çıkmasıdır.

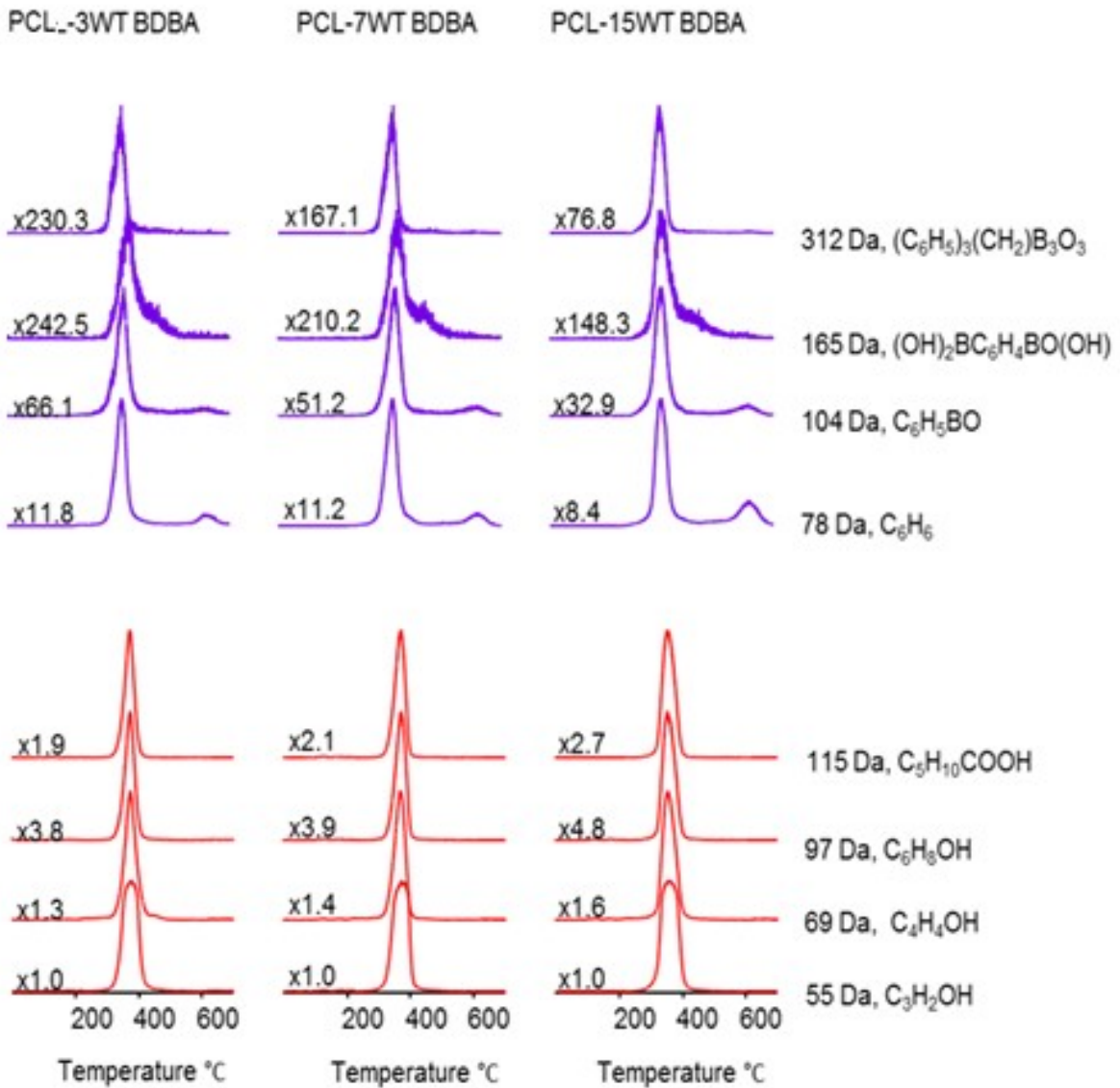


Şekil 4.20. a) % 3, b) 7 ve c) 15 wt% BDBA içeren PCL kompozitlerinin TIC eğrisi ve pik maksimumlarda ölçülen piroliz kütle spekturumları

Piroliz kütle spekturumunda yer alan karakteristik parçacıkların, yani C_2H_3CO (55 Da), C_3H_5CO (69 Da), $M-H_2O$ (97 Da) ve $C_5H_{10}CO_2H$ (115 Da) in sıcaklığa bağlı tek iyon oluşum eğrileri Şekil 4.21' de gösterilmiştir. Bunların yanında BDBA'ya özgü $(BOH)_2C_6H_4BO_2H$ (165 Da), C_6H_6 (78 Da), ve C_6H_5BO (104 Da) iyonların tek iyon verimi sıcaklık eğrileri de Şekil

4.21' e eklenmiştir. Ayrıca borakzin yapı oluşumuna özgü $(C_6H_5BO)_3$ (312 Da) parçacığının sıcaklığa bağlı tek iyon oluşum eğrisi de şekile eklenmiştir.

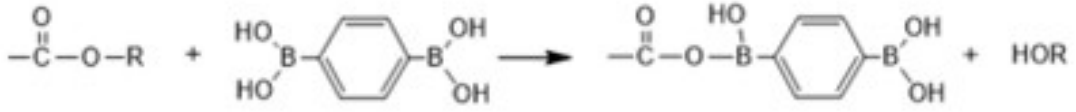
Parçacıkların sıcaklığa bağlı tek iyon oluşumu eğrileri ısıl bozunumun çok dar bir sıcaklık bölgesinde gerçekleştiğini göstermektedir. Bunun yanında eklenen BDBA miktarı arttıkça CL monomer veriminde bir miktar azalma saptanmıştır. Öte yandan BDBA ya özgü parçacıklar daha yüksek ve geniş bir sıcaklık bölgesinde de görülmüştür.



Şekil 4.21. a) % 3, b) 7 ve c) 15 wt% BDBA içeren PCLnin pirolizi sırasında gözlenen bazı karakteristik ürünlerin sıcaklığa bağlı tek iyon oluşum eğrileri

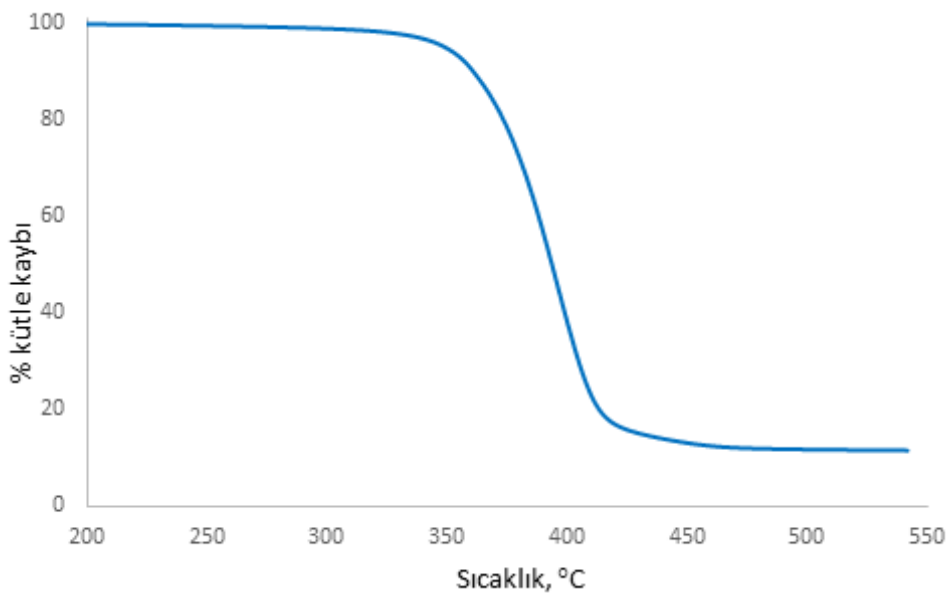
DP-MS bulguları BDBAnın aynı zamanda PCL ile Şema 4.3 'te gösterildiği gibi tepkimeye girdiğini göstermiştir.

Şema 4.3. PCL ve BDBA arasında gerçekleşebilecek trans-esterleşme tepkimesi



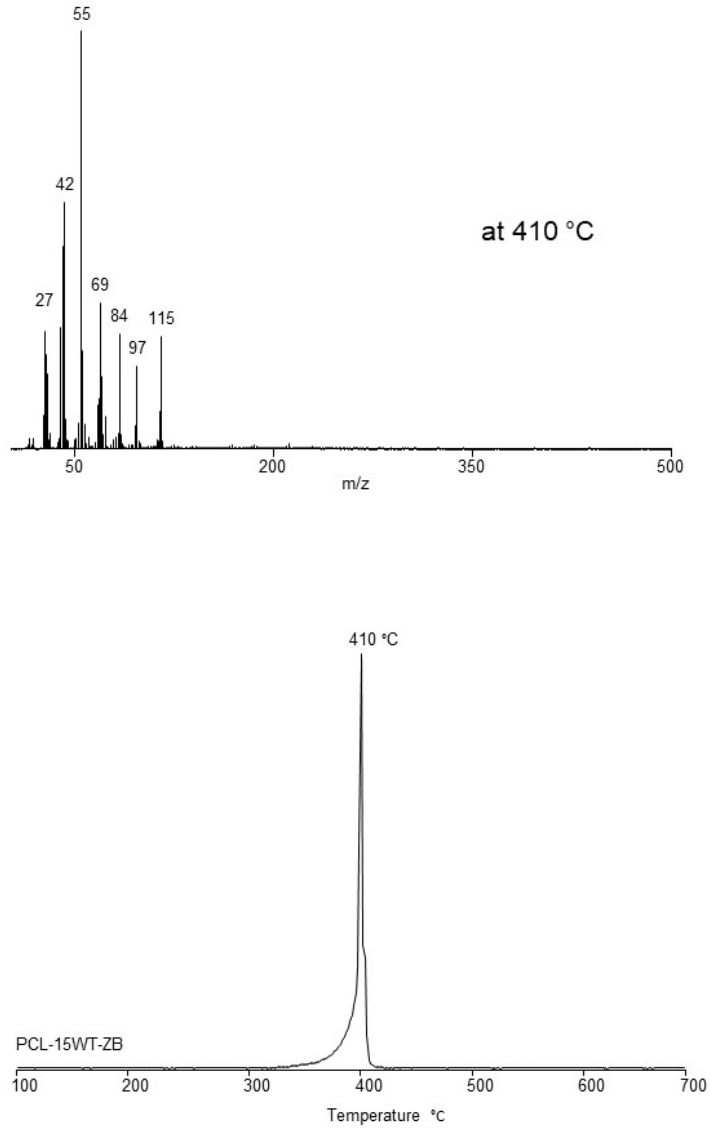
4.4.2.2. Polikaprolakton – ZnB Kompozitleri

Şekil 4.22'de ağırlıkça % 3 ZnB içeren polikaprolakton kompozitinin TGA eğrisi olarak gösterilmiştir. ZnB ilavesi ile ısıl kararlılıkta belirgin bir değişim ortaya çıkmamıştır. Kül veriminde gözlenen artış bor "net-work" oluşumu ile açıklanabilir.



Şekil 4.22. Ağırlıkça % 3 ZnB içeren polikaprolakton kompozitinin TGA eğrisi

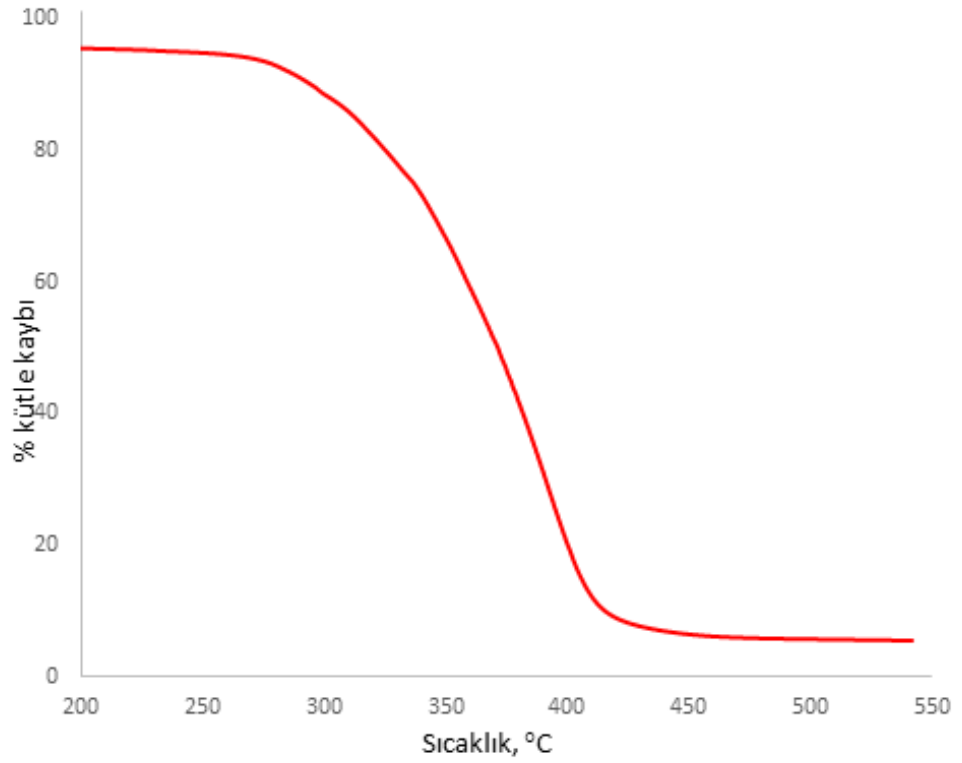
Ağırlıkça % 3 ZnB içeren PCL kompozitinin pirolizi sırasında ölçülen toplam iyon verimi sıcaklık (TIC) eğrisi ve TIC eğrisindeki maksimumunda ölçülen kütle spekturumu Şekil 4.23' de gösterilmiştir. Pik maksimumunda ölçülen kütle spekturumu saf PCLninkinde gözlenen aynı pikleri içermektedir. Bununla birlikte monomer pik şiddeti önemli ölçüde azalmıştır. Bozunuma özgü parçacıklar çok dar bir sıcaklık bölgesinde açığa çıkmaktadır.



Şekil 4.23. Ağırlıkça % 3 ZnB içeren polikaprolakton kompozitinin TIC eğrisi ve pik maksimumunda ölçülen piroliz kütle spekturumu

4.4.2.3. Polikaprolakton – H₃BO₃ Kompozitleri

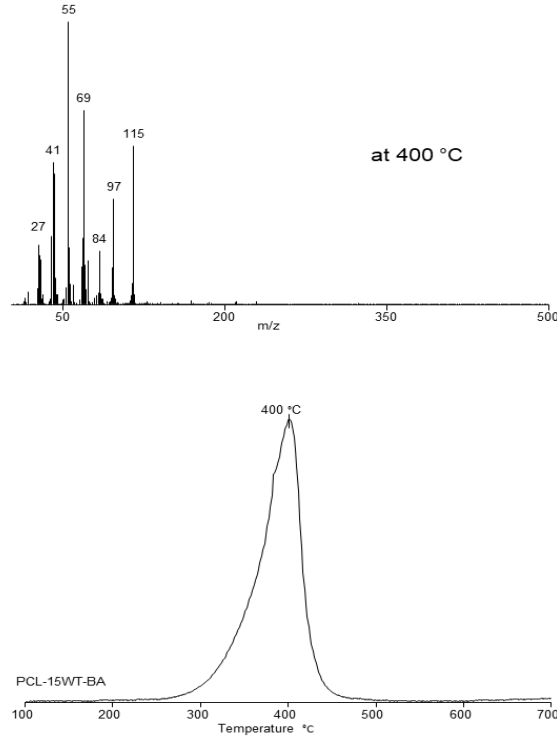
Şekil 4.24'de ağırlıkça %3 H₃BO₃ içeren polikaprolakton kompozitinin TGA eğrisi gösterilmiştir. H₃BO₃ ilavesi ile ısı kararlılıkta belirgin bir düşüş meydana gelmiştir. Kül veriminde gözlenen artış diğer bor bileşiklerine göre belirgin miktarda azdır. Bu durum, yüksek kararlılıklı bor ağı yapısının oluşmadığı şekilde yorumlanmıştır.



Şekil 4.24. Ağırlıkça % 3 H₃BO₃ içeren polikaprolakton kompozitinin TGA eğrisi

Ağırlıkça % 3 H₃BO₃ içeren PCL kompozitinin pirolizi sırasında ölçülen toplam iyon verimi sıcaklık (TIC) eğrisi ve TIC eğrisindeki maksimumunda ölçülen kütle spekturumu Şekil 4.25' de gösterilmiştir. Pik maksimumunda ölçülen kütle spekturumu saf PCLninkinde gözlenen aynı pikleri içermektedir. Bununla birlikte monomer pik şiddeti önemli ölçüde azalmış olmakla beraber bu azalma ZnB eklenmesi ile gözlenen kadar değildir. TIC eğrisinde düşük sıcaklık bölgesinde görülen kuyruk H₃BO₃ varlığında PCL zincirlerinde kopmaların düşük sıcaklığa

kaydığını göstermektedir. Bu sonuçlar, benzen diboronik asitle PCL arasında saptanan trans-esterleşme tepkimelerinin borik asitle de oluştuğunu düşündürmüştür.



Şekil 4.25. Ağırlıkça % 3 H₃BO₃ içeren polikaprolakton kompozitinin TIC eğrisi ve pik maksimumunda ölçülen piroliz kütle spekturumu

4.4.3. Bor Bileşikleri içeren Polikaprolakton Nanokil Kompozitleri

Bu kompozitlerin hazırlanmasında benzen diboronik asit içeren PCL-C30B nanokil kompozitleri çözeltide karıştırma yöntemi ile hazırlanmıştır. Ayrıca, ağırlıkça %3 BDBA, çinko borat ZnB ve borik asit, H₃BO₃ içeren PCL-C30B nanokil kompozitleri eriyikte karıştırma yöntemi ile hazırlanmıştır.

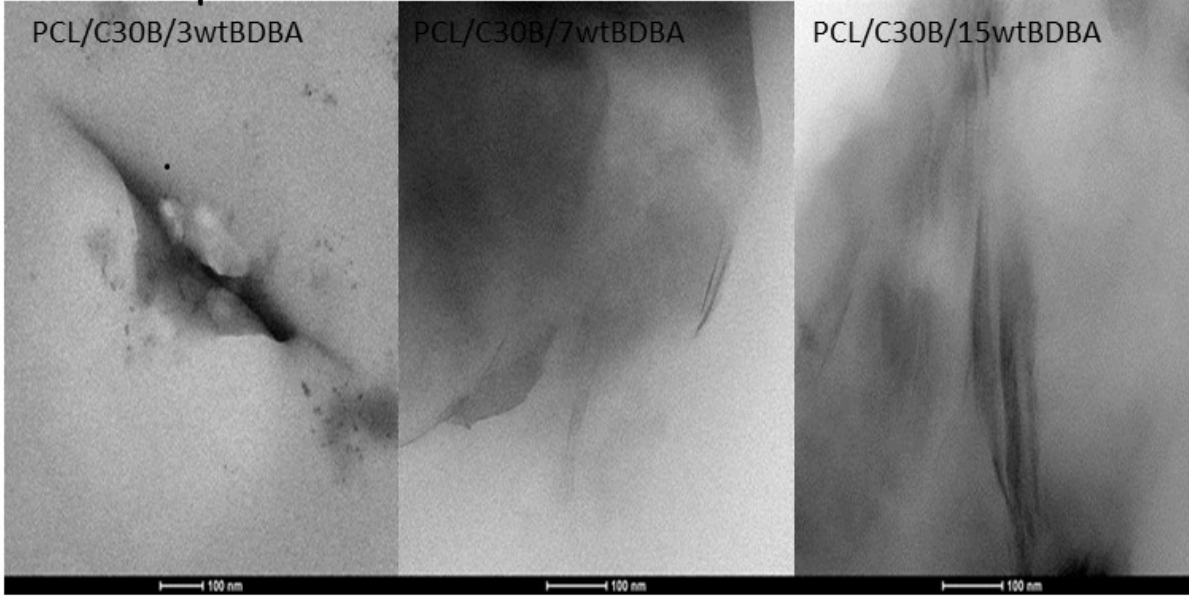
4.4.3.1. Bor Bileşikleri içeren Polikaprolakton-C30B Kompozitleri

i. BDBA içeren Polikaprolakton-C30B Nanokompozitler

a. Çözeltide Hazırlanan

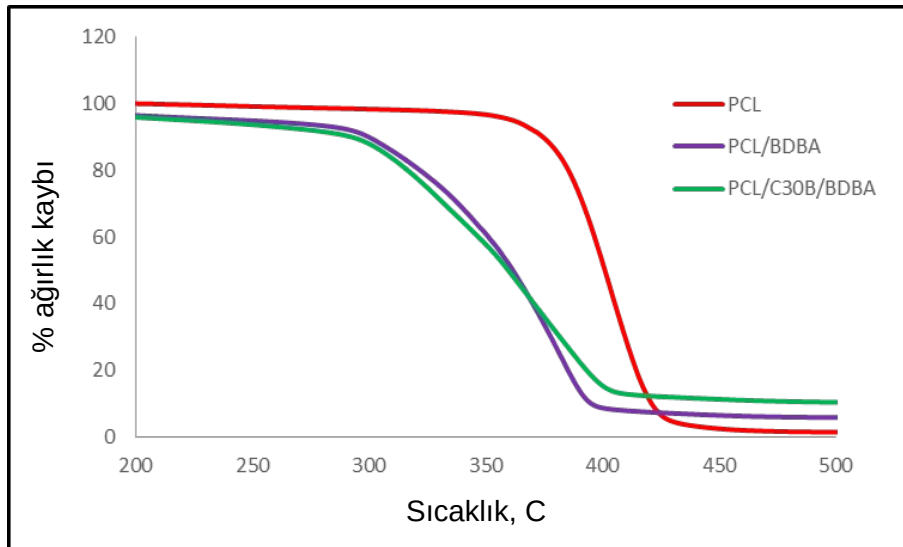
Çözeltide hazırlanan ağırlıkça % 3, 7 veya 15 BDBA içeren PCL-C30B kompozitlerinin XRD difragtogramları Şekil 4.31 de gösterilmiştir. Bu örneklerin TEM görüntüleri ise Şekil 4.26' de

verilmiştir. TEM görüntüleri hem delamine olmuş hem de açılmış tabakalardan oluşan bir yapı oluşumunu göstermektedir.



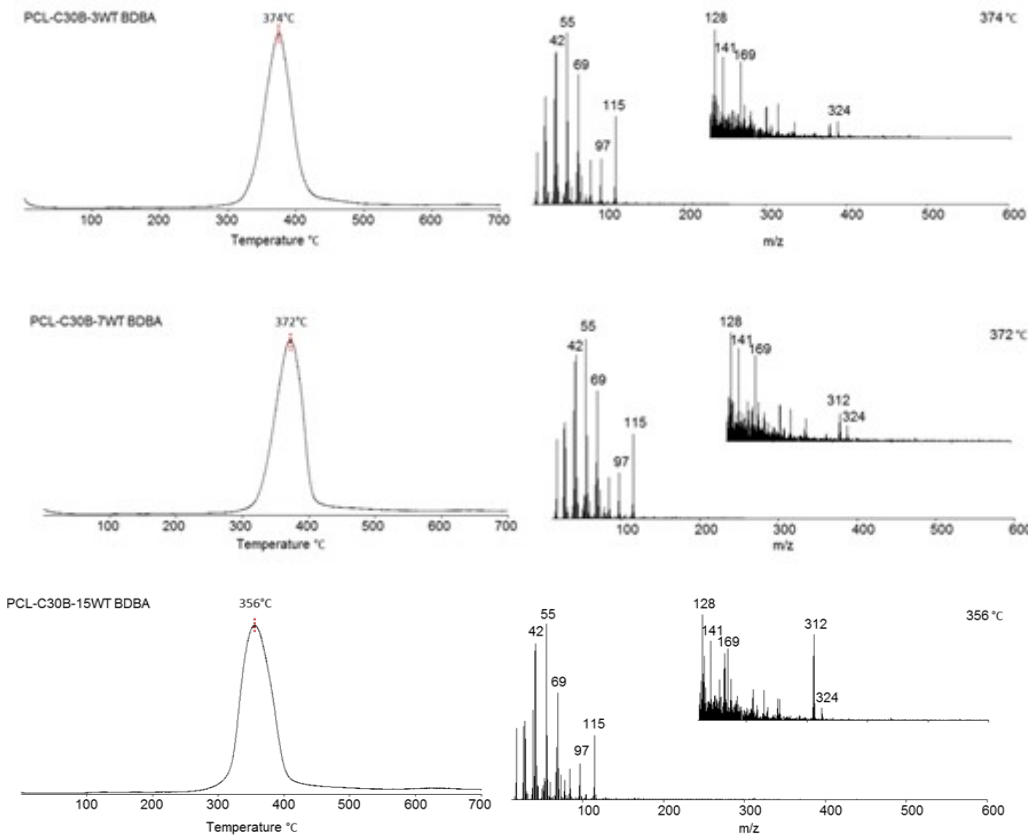
Şekil 4.26. a) % 3, b) 7 ve c) 15 wt% BDBA içeren PCL-C30B kompozitlerinin TEM görüntüleri

Ağırlıkça % 3, BDBA içeren PCL-C30B kompozitinin TGA eğrisi Şekil 4.27'de gösterilmiştir. Isıl kararlılıkta PCL'ye göre önemli ölçüde ve ağırlıkça %3 BDBA kompozite göre az miktarda azalma olduğu görülmüştür. Bununla birlikte kül veriminde beklenildiği gibi artış söz konusudur.



Şekil 4.27. PCL'nin, PCL-C30B ve ağırlıkça %3 BDBA içeren PCL-C30B kompozitlerinin TGA eğrileri

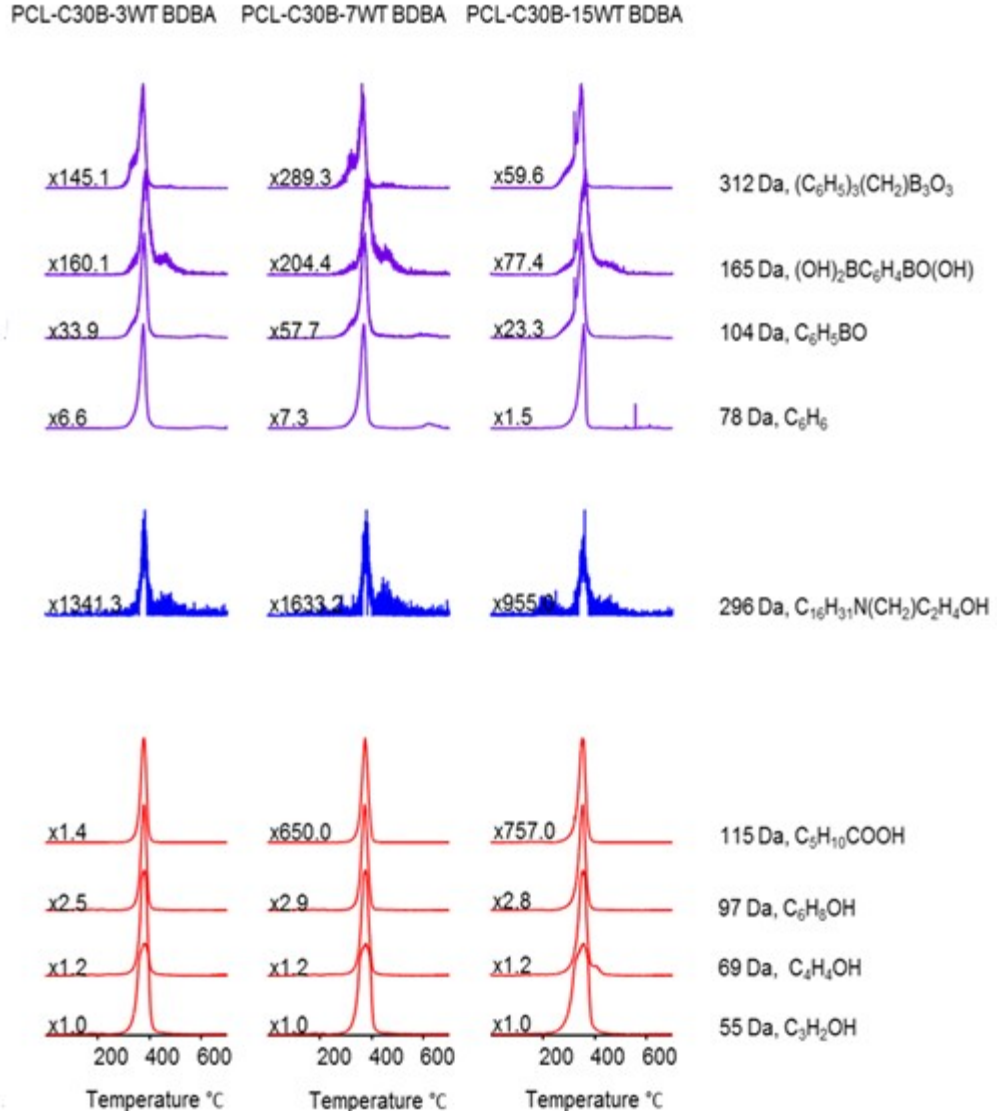
Ağırlıkça % 3, 7 veya 15 BDBA içeren PCL-C30B kompozitlerinin pirolizi sırasında ölçülen toplam iyon verimi sıcaklık (TIC) eğrileri ve TIC eğrilerindeki maksimumlarda ölçülen kütle spekturumları Şekil 4.28' de verilmiştir. Pik maksimumda ölçülen kütle spekturumu saf PCLninkinde gözlenen pikleri içermektedir. Isıl kararlılık önemli derecede azalmıştır. BDBA miktarı arttıkça ısıl kararlılıktaki azalma da artmıştır. Dikkati çeken ikinci bir nokta yüksek sıcaklıklarda bor camı yapısının oluşumunu işaret eden piklerin ortaya çıkmasıdır.



Şekil 4.28. a) % 3, b) 7 ve c) 15 wt% BDBA içeren PCL-3C30B kompozitlerinin TIC eğrileri ve pik maksimumlarda ölçülen piroliz kütle spekturumları

Piroliz kütle spekturumunda yer alan karakteristik parçacıkların, yani C_2H_3CO (55 Da), C_3H_5CO (69 Da), $M-H_2O$ (97 Da) ve $C_5H_{10}CO_2H$ ' in (115 Da) sıcaklığa bağlı tek iyon oluşum eğrileri Şekil 4.29' da gösterilmiştir. Bunların yanında C30B' ye özgü 296 Da parçacığının ve

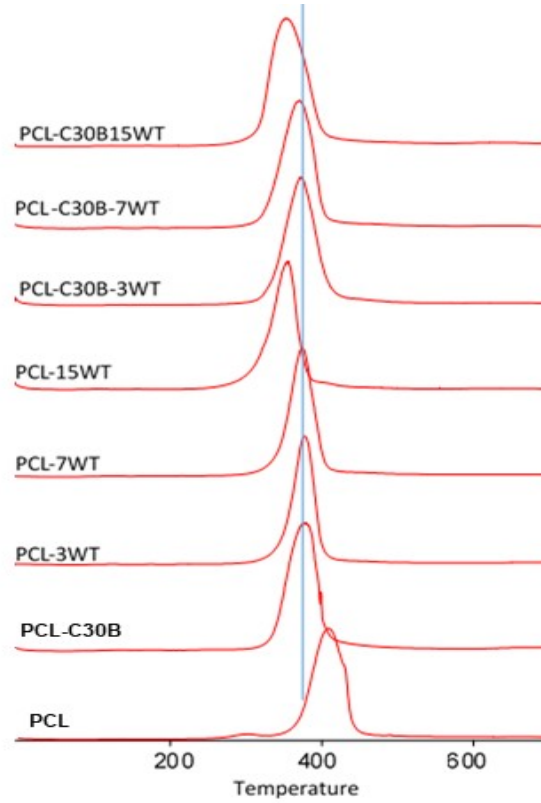
BDBA'ya özgü $(\text{BOH})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{BO}_2\text{H}$ (165 Da), C_6H_6 (78 Da) ve $\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}$ (104 Da) iyonların sıcaklığa bağlı tek iyon oluşum eğrileri de Şekil 4.29' a eklenmiştir. Ayrıca borakzin yapı oluşumuna özgü $(\text{C}_6\text{H}_5\text{BO})_3$ (312 Da) parçacığının sıcaklığa bağlı tek iyon oluşum eğrisi de gösterilmiştir.



Şekil 4.29. a) % 3, b) 7 ve c) 15 wt% BDBA içeren PCL-3C30B kompozitlerinin pirolizi sırasında gözlenen bazı karakteristik ürünlerin sıcaklığa bağlı tek iyon oluşum eğrileri

Karşılaştırma için PCL, PCL-C30B, ağırlıkça %3, 7 ve 15 BDBA içeren PCL ve PCL-C30B kompozitlerinin TIC eğrileri Şekil 4.30'da toplanmıştır. Şekilden de görülebileceği gibi katkı maddelerinin eklenmesi ile PCL' nin ısıl kararlılığı düşmektedir. Bu azalma BDBA miktarı

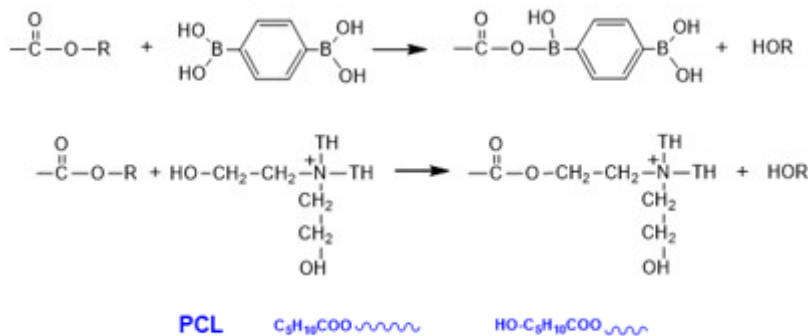
artıkça artmaktadır. Özellikle BDBA miktarı %15' e çıktığı zaman hem PCL-BDBA hem de PCL-C30B-BDBA kompozitlerinin ısı kararlılığında önemli miktarda azalma saptanmıştır.



Şekil 4.30. PCL, PCL-C30B, ağırlıkça %3, 7 ve 15 BDBA içeren PCL ve PCL-C30B kompozitlerinin TIC eğrileri

Polimerin BDBA ve C30B ile olası trans-esterleşme tepkimeleri Şema 4.4' de gösterilmiştir. Her iki etkileşme polimer zincirinin kopmasına neden olmaktadır. Daha önceki PLA ve PMMA ile ilgili çalışmalarımızda bu etkileşmeler sonucunda çapraz bağ yapısı da oluştuğu ve bu nedenle ısı kararlılığın arttığı saptanmıştı. Benzer davranımın PCL kompozitlerinde gözlenmemesi ester alkil zincir uzunluğunun PCL'de PLA ve PMMA'ya göre çok fazla olması ve bunun çapraz bağ olasılığının önemli ölçüde azalmasına neden olduğu görüşünü ortaya çıkarmıştır.

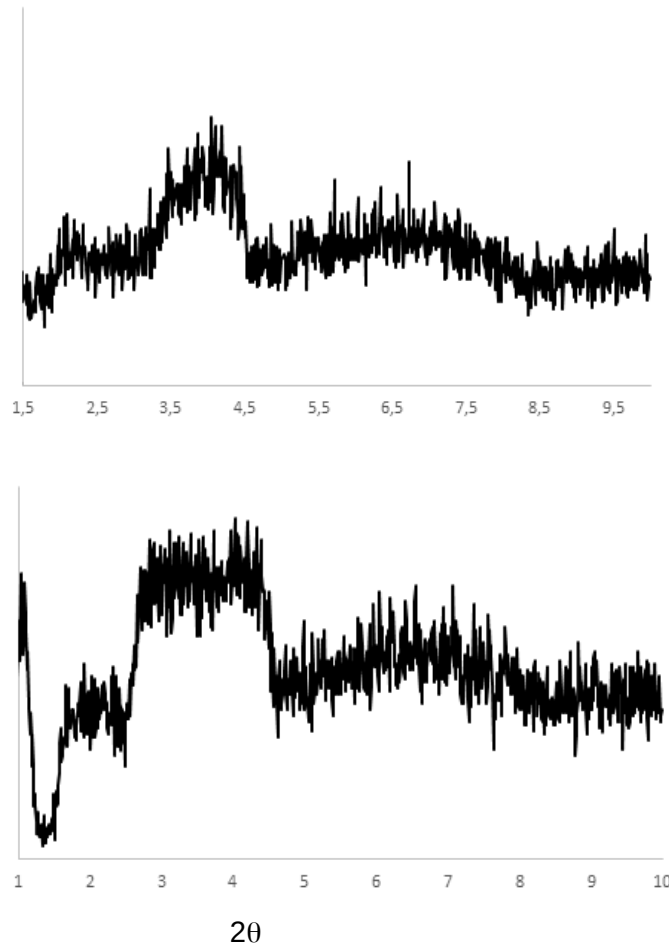
Şema 4.4. BDBA ve C30B içeren PCL kompozitlerinde olası trans-esterleşme tepkimeleri



b. Eriyikte Hazırlanan

b. Eriyikte Hazırlanan

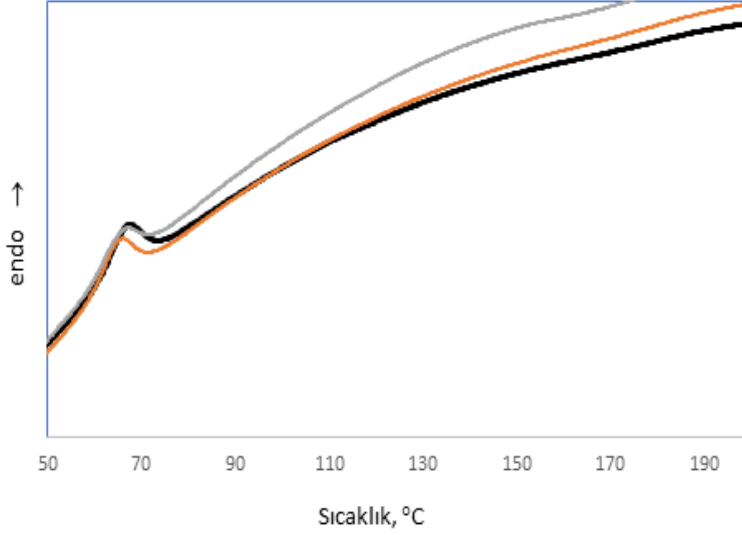
Eriyikte karıştırma yöntemi ile hazırlanan, ağırlıkça %3 ve 15 BDBA, içeren PCL-C30B nanokil kompozitlerinin X-ışını difragtogramları Şekil 4.31' de görülmektedir. Her iki örnekte de 3.6 ve 2.0 ° civarlarında bulunan pikler, 2.5 ve 4.4 nm aralıklı katmanların varlığını işaret etmektedir. Bu sonuçlar, nanokil tabakalarının arasının açıldığını ama tamamı ile ayrılmadığını göstermektedir.



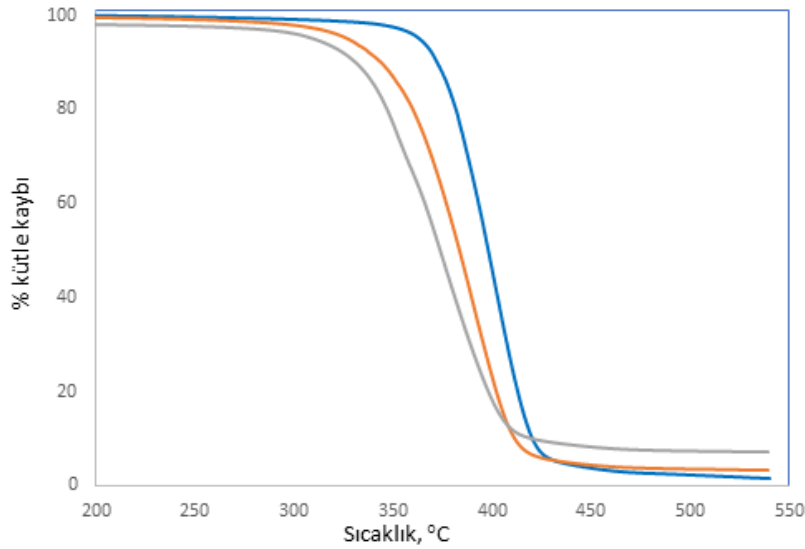
Şekil 4.31. Eriyikte karıştırma yöntemi ile hazırlanan ağırlıkça %3 ve 15 BDBA içeren PCL-C30B kompozitlerinin X-ışını difragtogramları

Eriyikte harmanlama yöntemi ile hazırlanan ağırlıkça % 3 ve 15 BDBA içeren PCL-C30B kompozitlerinin DSC ve TGA eğrileri Şekil 4.32 ve 4.33'de gösterilmiştir. PCL'nin erime sıcaklığında önemli bir değişim olmamaktadır. Bununla beraber, ısıl kararlılıkta PCL-C30B'ye

göre önemli ölçüde azalma olduğu görülmüştür. BDBA miktarındaki artışla ısı kararlılıkta azalmaktadır. Kül veriminde gözlenen artış bor “net-work” oluşumu ile açıklanabilir.



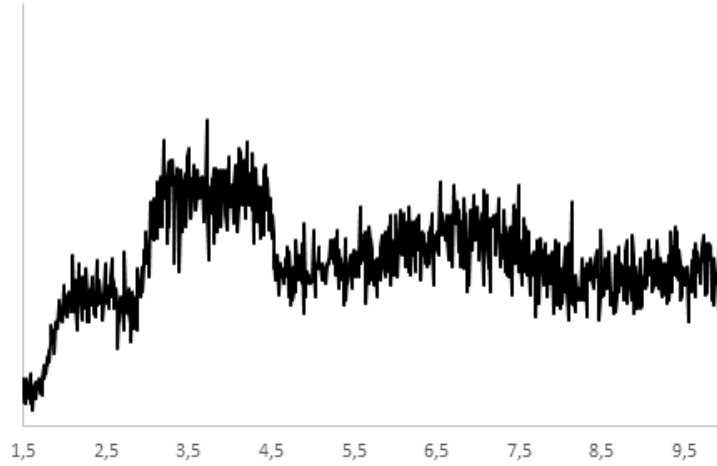
Şekil 4.32. Eriyikte karıştırma yöntemi ile hazırlanan PCL-C30B (siyah çizgi) ve ağırlıkça %3 (kırmızı çizgi) ve 15 BDBA (gri çizgi) içeren PCL-C30B kompozitlerinin DSC eğrileri



Şekil 4.33. Eriyikte karıştırma yöntemi ile hazırlanan PCL-C30B (mavi çizgi) ve ağırlıkça ağırlıkça %3 (kırmızı çizgi) ve 15 BDBA (gri çizgi) içeren PCL-C30B kompozitlerinin TGA eğrileri

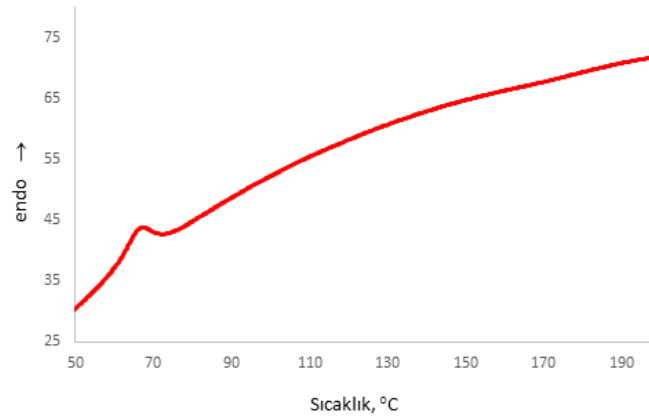
ii. ZnB içeren Polikaprolakton-C30B Kompozitleri

Eriyikte karıştırma yöntemi ile hazırlanan, ağırlıkça %3 ZnB içeren PCL-C30B nanokil kompozitinin X-ışını difragtogramı Şekil 4.34' de görülmektedir. Bu örnekte de 3.6 ve 2.0 ° civarlarında bulunan pikler 2.5 ve 4.4 nm aralıklı katmanların varlığını göstermiştir.

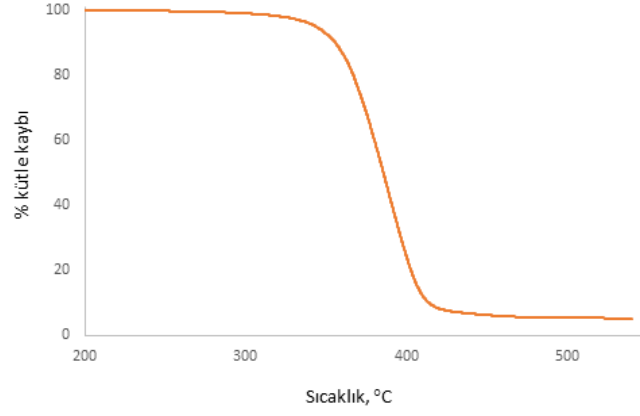


Şekil 4.34. Eriyikte karıştırma yöntemi ile hazırlanan ağırlıkça %3 ZnB içeren PCL-3C30B kompozitinin X-ışını difragtogramı

Eriyikte harmanlama yöntemi ile hazırlanan ağırlıkça % 3 ZnB içeren PCL-C30B kompozitinin DSC ve TGA eğrileri Şekil 4.35 ve 4.36'da gösterilmiştir. PCL'nin erime sıcaklığında önemli bir değişim olmamaktadır. Bununla beraber, ısıl kararlılıkta PCL-C30B'ye göre artış olduğu saptanmıştır.

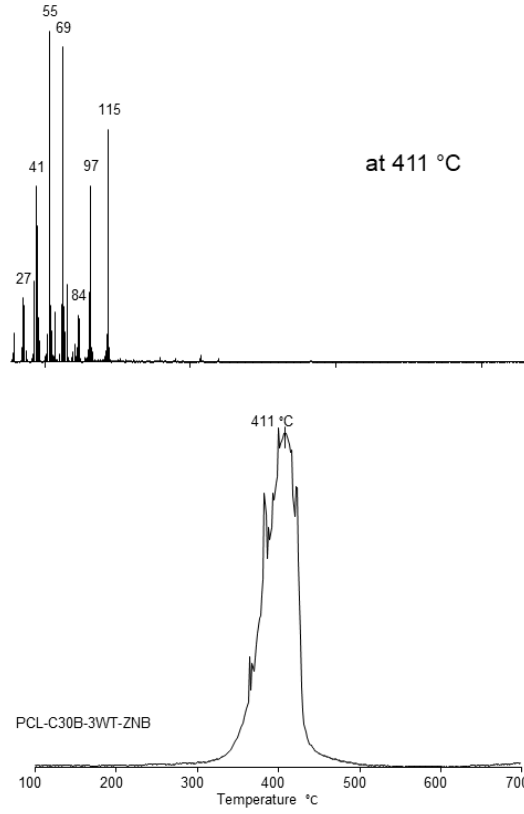


Şekil 4.35. Eriyikte karıştırma yöntemi ile hazırlanan ağırlıkça %3 ZnB içeren PCL-C30B kompozitinin DSC eğrisi



Şekil 4.36. Eriyikte karıştırma yöntemi ile hazırlanan ağırlıkça %3 ZnB içeren PCL-C30B kompozitinin TGA eğrisi

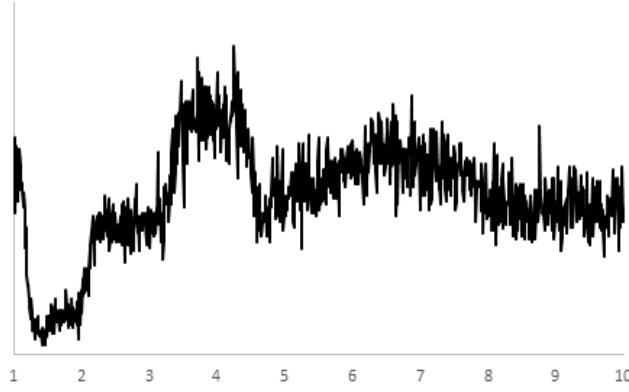
Eriyikte karıştırma yöntemi ile hazırlanan ağırlıkça %3 ZnB içeren PCL-C30B kompozitlerinin TIC eğrileri ve pik maksimumda ölçülen kütle spektrumu Şekil 4.37'de verilmiştir. Isıl kararlılıkta PCL'ye göre bir miktar artış söz konusudur.



Şekil 4.37. Eriyikte karıştırma yöntemi ile hazırlanan ağırlıkça %3 ZnB içeren PCL-3C30B kompozitinin TIC eğrisi ve pik maksimumunda ölçülen piroliz kütle spekturumu

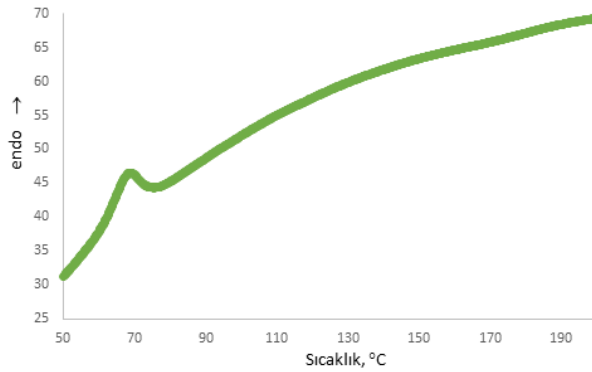
iii. H₃BO₃ içeren Polikaprolakton-C30B Kompoziti

Eriyikte karıştırma yöntemi ile hazırlanan, ağırlıkça %3 H₃BO₃ içeren PCI-C30B nanokil kompozitlerinin X-ışını difragtogramları Şekil 4.38' de görülmektedir. 3.5 ve 2.0 ° civarlarında bulunan pikler 2.6 ve 4.4 nm aralıklı katmanların varlığını ve katmanların tamamı ile açılmadığını göstermektedir.

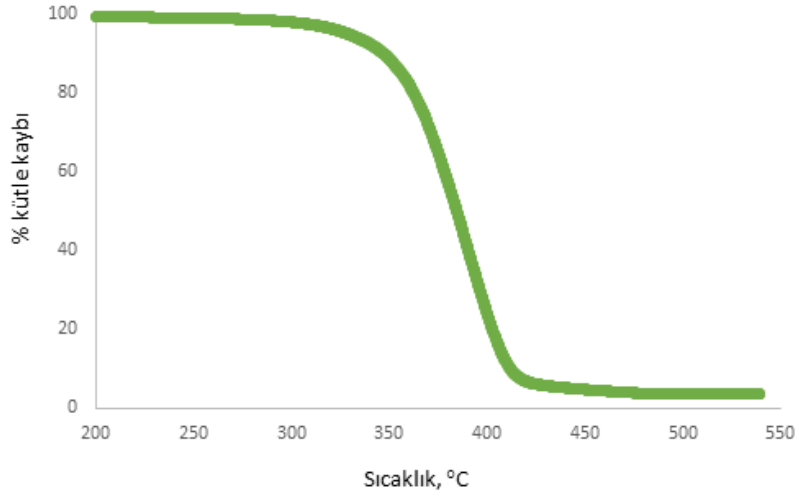


Şekil 4.38. Eriyikte karıştırma yöntemi ile hazırlanan ağırlıkça %3 H_3BO_3 içeren PCL-C30B kompozitinin X-ışını difraktogramı

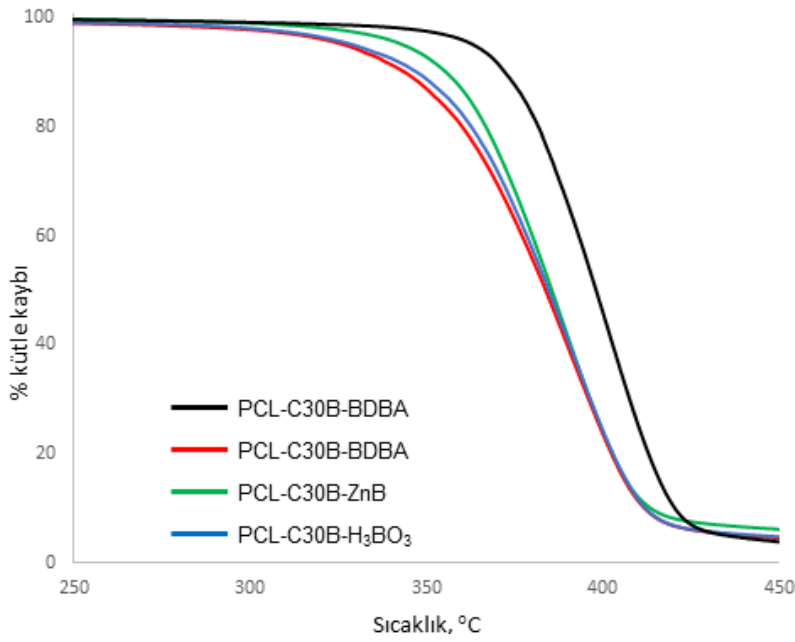
Eriyikte harmanlama yöntemi ile hazırlanan ağırlıkça %3 H_3BO_3 içeren PCL-C30B kompozitinin DSC ve TGA eğrileri Şekil 4.39 ve 4.40'da gösterilmiştir. PCL'nin erime sıcaklığında önemli bir değişim olmamaktadır. Bununla beraber, ısıl kararlılıkta PCL-C30B'ye göre azalma olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.39. Eriyikte karıştırma yöntemi ile hazırlanan PCL-C30B ve ağırlıkça %3 H_3BO_3 içeren PCL-C30B kompozitlerinin TGA eğrileri

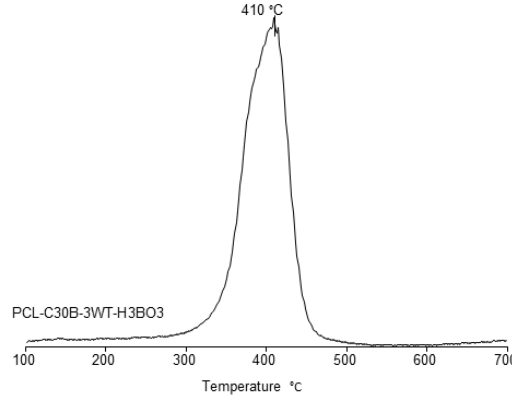
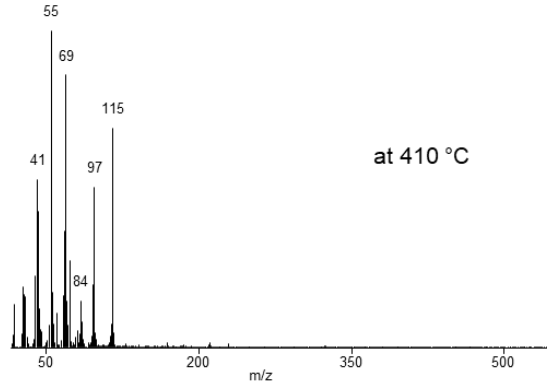


Şekil 4.40. Eriyikte karıştırma yöntemi ile hazırlanan PCL-C30B ve ağırlıkça ağırlıkça %3 H_3BO_3 içeren PCL-C30B kompozitlerinin TGA eğrileri



Şekil 4.41. Eriyikte karıştırma yöntemi ile hazırlanan PCL-C30B ve ağırlıkça ağırlıkça %3 BDBA, ZnB ve H_3BO_3 içeren PCL-C30B kompozitlerinin TGA eğrileri

Eriyikte karıştırma yöntemi ile hazırlanan ağırlıkça %3 H_3BO_3 içeren PCL-C30B kompozitlerinin TIC eğrileri ve kütle spektrumları Şekil 4. 42'de verilmiştir.



Şekil 4.42. Eriyikte karıştırma yöntemi ile hazırlanan ağırlıkça %3 H₃BO₃ içeren PCL-C30B kompozitinin TIC eğrisi ve pik maksimumunda ölçülen piroliz kütle spekturumu

Eriyikte hazırlanan PCL, PCL-C30B ve % 3 ZnB, H₃BO₃ ve BDBA ve %15 BDBA içeren PCL-C30B kompozitlerinin mekanik analizler sonucunda elde edilen sonuçlar Tablo 4.1' de verilmiştir. Çekme deneyleri sonucunda PCL'nin gerilme direncinin katkı maddelerinin varlığında azaldığı saptanmıştır. En fazla azalma kil eklenmesi ile görülmüştür. Bor bileşiklerinin ilavesi ile gerilme direncinde göreceli artış oluşmuştur. Bu kompozit formu malzemelerin mukavemet özelliklerinin az da olsa düşmesi olumsuzluk teşkil ettiğini düşündürmektedir. Young modülü ya da elastisite modülünde ise özellikle BDBA ilavesi ile bir miktar artış ortaya çıkmıştır.

Sonuçlar hata payları da dikkate alındığında katkı maddelerinin eklenmesi ile PCL'nin mekanik özelliklerde genel olarak çok önemli değişim olmadığını göstermiştir.

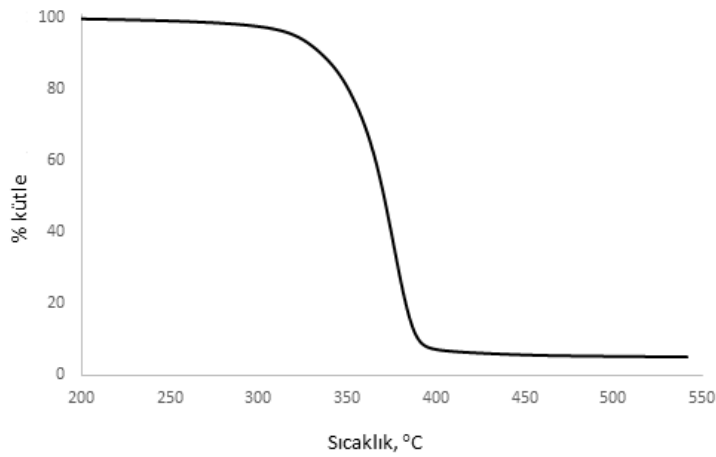
Tablo 4.1. Mekanik Analiz Sonuçları

	Tensile Strength (MPa)	Percentage Strain at Break	Young's Modulus (MPa)
PCL	15.4±2.5	12.1±2.9	171.7±8.6
PCL-3WT-C30B	12.3±0.6	9.2±0.6	183.2±15.1
PCL-3WT-C30B-3WT-ZNB	14.8±1.6	10.6±0.1	180.4±25.9
PCL-3WT-C30B-3WT-H ₃ BO ₃	14.5±1.9	11.5±0.9	185.8±8.4
PCL-3WT-C30B-3WT-BDBA	15.2±1.1	9.2±1.0	215.2±5.4
PCL-3WT-C30B-15WT-BDBA	16.1±0.7	8.2±0.3	260.9±12.2

4.4.3.2. Bor bileşiği içeren Polikaprolakton-C15A Kompozitleri

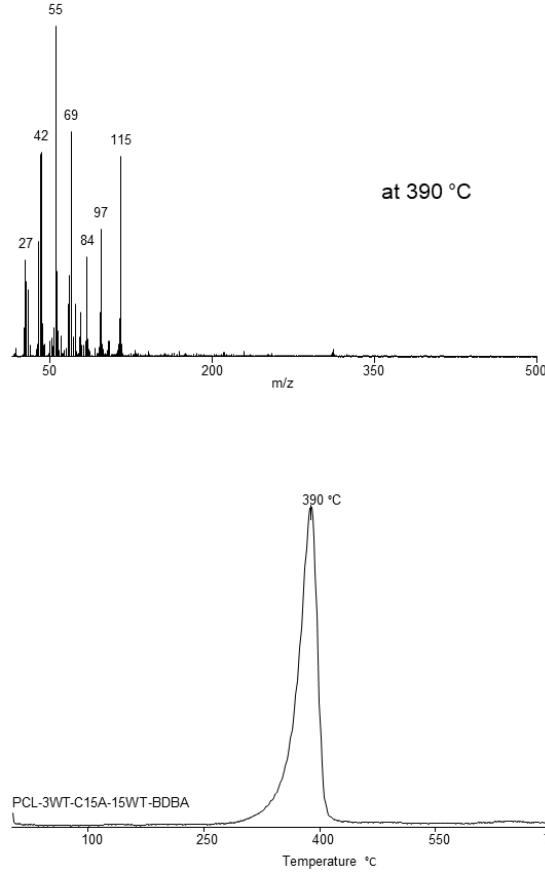
i.BDBA içeren Polikaprolakton-C15A Kompozitleri

Ağırlıkça %3 BDBA içeren PCL-C15A kompozitinin TGA eğrisi Şekil 4.43'de gösterilmiştir.



Şekil 4.43. Ağırlıkça %3 BDBA içeren PCL-C15A kompozitinin TGA eğrisi

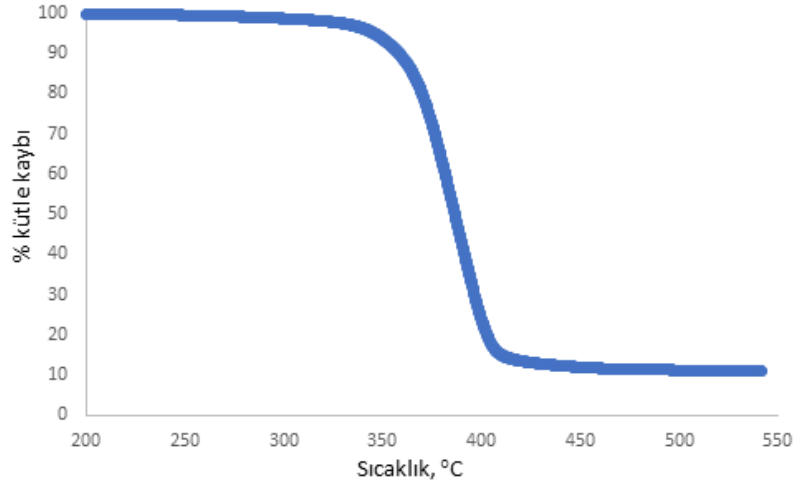
Ağırlıkça % 3 BDDBA içeren PCL-C15A kompozitinin pirolizi sırasında ölçülen toplam iyon verimi sıcaklık (TIC) eğrisi ve TIC eğrisindeki maksimumunda ölçülen kütle spekturumu Şekil 4.44' de gösterilmiştir. Pik maksimumunda ölçülen kütle spekturumu saf PCL'ninkinde gözlenen aynı pikleri içermektedir. Bununla birlikte monomer pik şiddeti azalmıştır. Isıl kararlılıkta azalma C30B içeren kompozite göre daha az olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.44. Ağırlıkça %3 BDDBA içeren PCL-C15A kompozitinin TIC eğrisi ve pik maksimumunda ölçülen piroliz kütle spekturumu

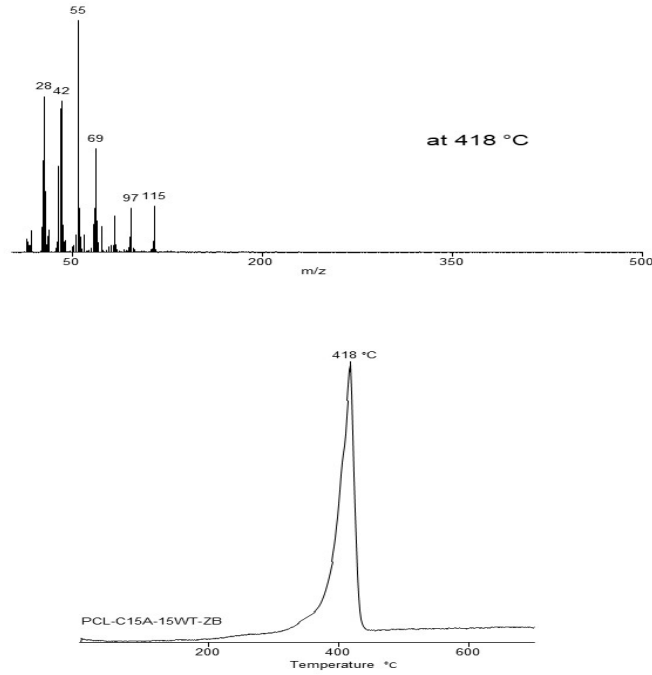
ii. Polikaprolakton-C15A - ZnB Kompozitleri

Ağırlıkça %3 ZnB içeren PCL-C15A kompozitinin TGA eğrisi Şekil 4.45'de gösterilmiştir. Isıl kararlılık BDDBA ilavesinde görüldüğü gibi azalmamıştır.



Şekil 4.45. Ağırlıkça %3 ZnB içeren PCL-C15A kompozitinin TGA eğrisi

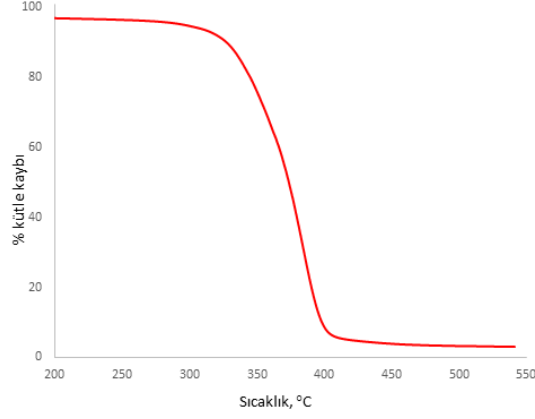
Ağırlıkça % 3 ZnB içeren PCL-C15A kompozitinin pirolizi sırasında ölçülen toplam iyon verimi sıcaklık (TIC) eğrisi ve TIC eğrisindeki maksimumunda ölçülen kütle spekturumu Şekil 4.46' da verilmiştir. Pik maksimumunda ölçülen kütle spekturumu saf PCL'ninkinde gözlenen aynı pikleri içermektedir. Bununla birlikte monomer pik şiddeti çok önemli miktarda düşmüştür. Isıl kararlılıkta ise az da olsa bir miktar artış gözlenmiştir.



Şekil 4.46. Ağırlıkça %3 ZnB içeren PCL-C15A kompozitinin TIC eğrisi ve pik maksimumunda ölçülen piroliz kütle spekturumu

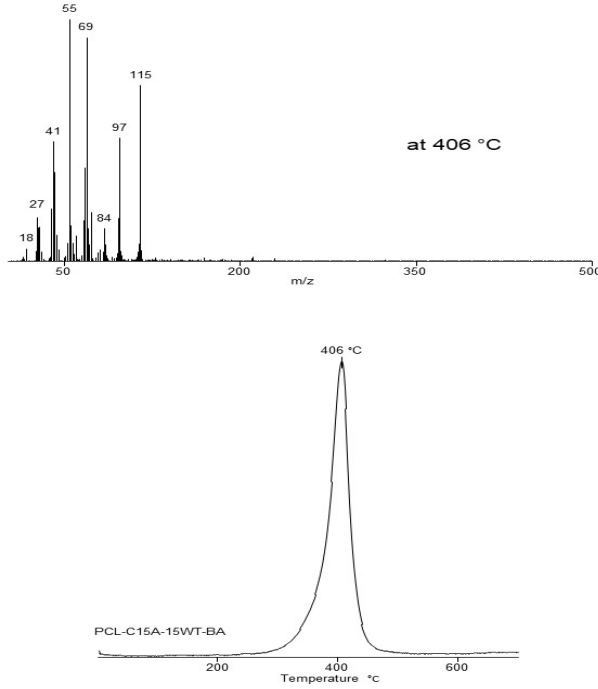
İii. Polikaprolakton-C15A-H₃BO₃ Kompozitleri

Ağırlıkça %3 H₃BO₃ içeren PCL-C15A kompozitinin TGA eğrisi Şekil 4.47’de gösterilmiştir. Isıl kararlılık H₃BO₃ eklenmesi ile farkedilir miktarda azalmıştır.

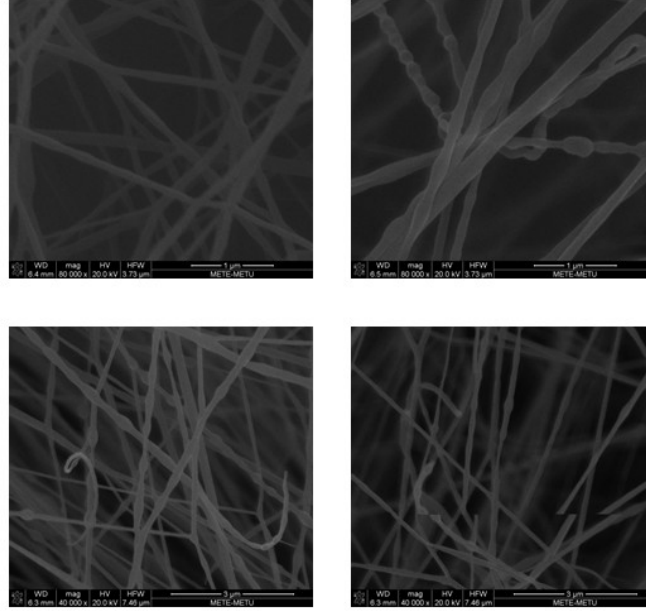


Şekil 4.47. Ağırlıkça %3 H₃BO₃ içeren PCL-C15A kompozitinin TGA eğrisi

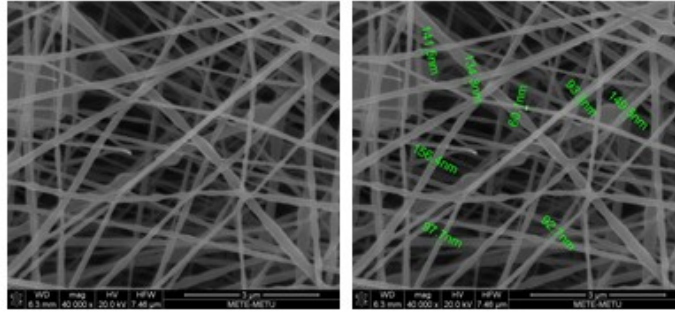
Şekil 4.48’de ağırlıkça % 3 H₃BO₃ içeren PCL-C15A kompozitinin pirolizi sırasında ölçülen toplam iyon verimi sıcaklık (TIC) eğrisi ve TIC eğrisindeki maksimumumda ölçülen kütle spekturumu görülmektedir. Monomer pik şiddeti saf PCL’ye oldukça yakındır. Isıl kararlılıkta önemli bir değişim gözlenmemiştir.



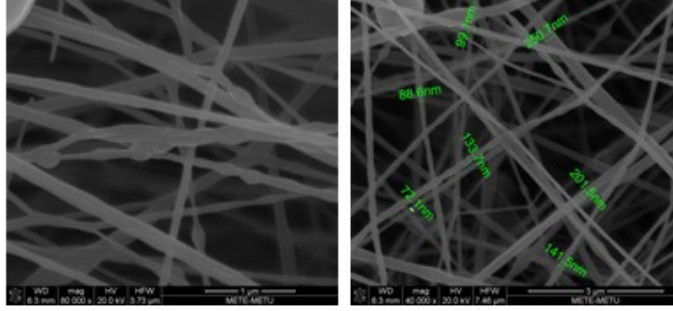
Şekil 4.49. 50:50 ve 30:70 oranında CH₂Cl₂/DMF çözücü sistemlerinde ağırlıkça % 15 PCL içeren çözeltiler kullanılarak elde edilen liflerin SEM görüntüleri



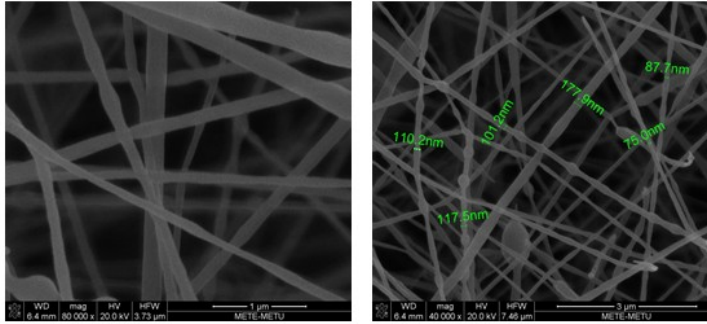
Şekil 4.50. 50:50, CH₂Cl₂/DMF çözücü sistemlerinde ağırlıkça % 20 ve 25 PCL içeren çözelti kullanılarak elde edilen liflerin SEM görüntüleri



Şekil 4.51. 50:50 CH₂Cl₂/DMF çözücü sistemlerinde ağırlıkça % 15 PCL-C30B içeren çözelti kullanılarak elde edilen liflerin SEM görüntüleri



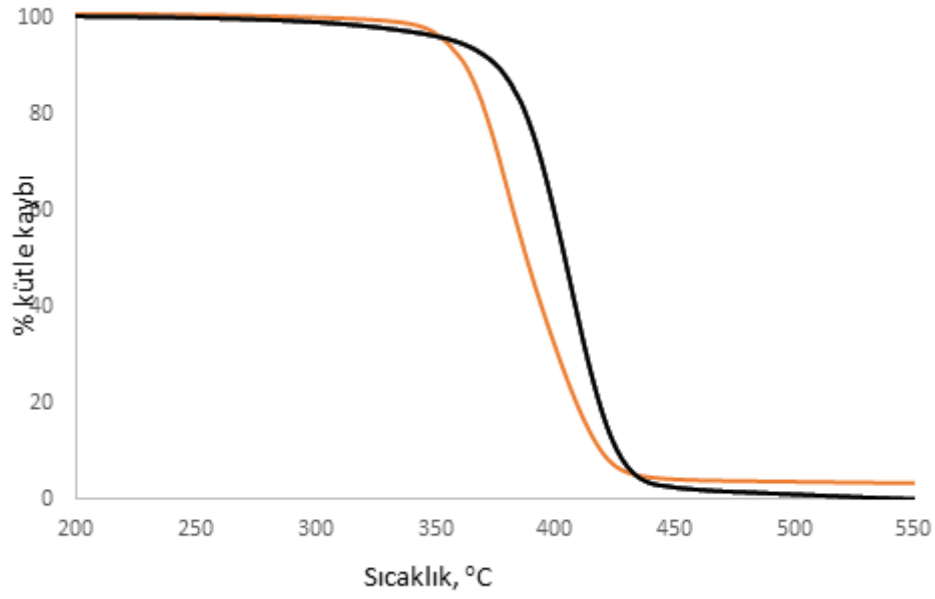
Şekil 4.52. 50:50 CH₂Cl₂/DMF çözücü sisteminde ağırlıkça % 15 PCL-BDBA içeren çözelti kullanılarak elde edilen liflerin SEM görüntüleri



Şekil 4.53. 50:50 CH₂Cl₂/DMF çözücü sisteminde ağırlıkça % 15 PCL-BDBA-C30B içeren çözelti kullanılarak elde edilen liflerin SEM görüntüleri

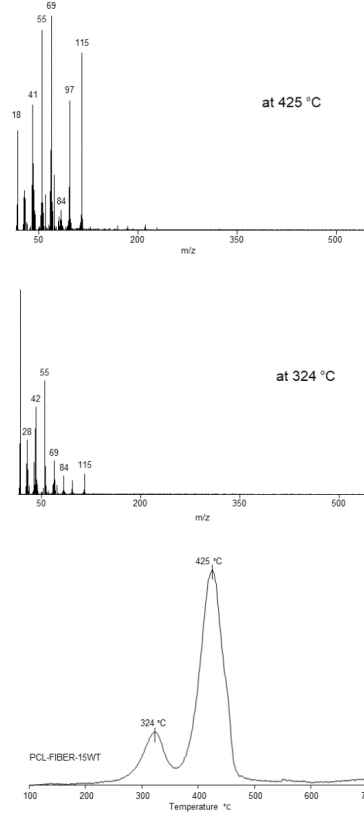
Elde ettiğimiz SEM görüntüleri nano boyutlu fiber oluşumu için deneysel parametrelerin başarı ile optimize edildiğini göstermiştir.

Elde edilen liflerin ısı karakterizasyonu TGA ve DP-MS teknikleri ile yapılmıştır. Şekil 4.54' de PCL ve PCL-C30B liflerinin TGA eğrileri görülmektedir. Isıl kararlılık C30B ilave edilmesi ile azalmaktadır.

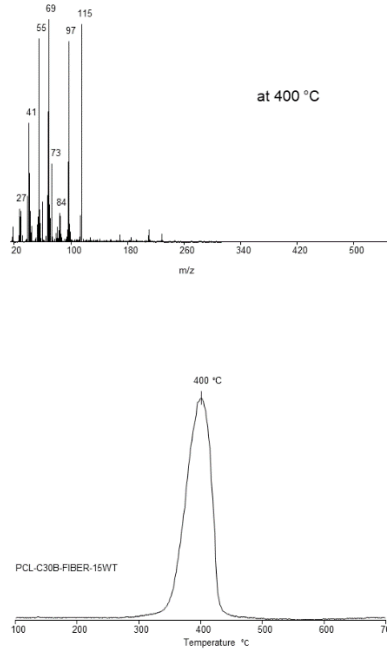


Şekil 4.54. PCL (siyah çizgi) ve PCL-C30B (kırmızı çizgi) liflerinin TGA eğrileri

Şekil 4.55 ve 56'da PCL ve PCL-C30B liflerinin pirolizi sırasında ölçülen toplam iyon verimi sıcaklık eğrileri ve pik maksimumlarında ölçülen kütle spektrumları verilmiştir. Lif oluşumu sırasında polimerde zincir kopması olduğunu düşündürecek düşük sıcaklık piki dikkat çekicidir.



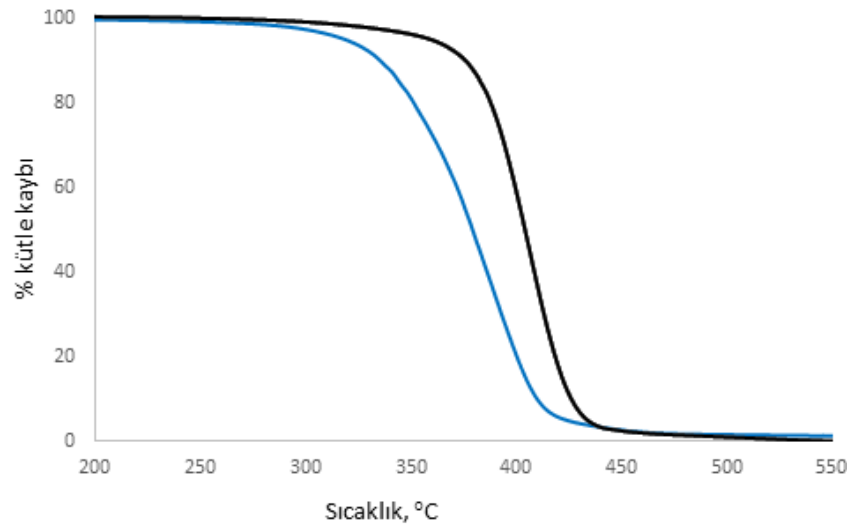
Şekil 4.55. PCL lifinin pirolizi sırasında ölçülen toplam iyon verimi sıcaklık eğrileri ve pik maksimumlarında ölçülen kütle spekturumları



Şekil 4.56. PCL-PC30B kompozit lifinin pirolizi sırasında ölçülen toplam iyon verimi sıcaklık eğrisi ve pik maksimumlarında ölçülen kütle spekturumu

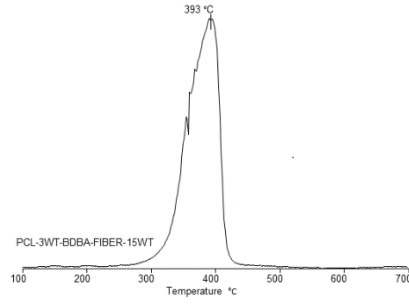
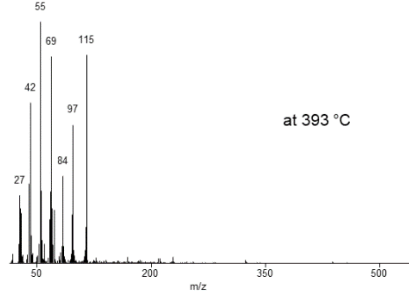
DPMS sonuçları da C30B içeren liflerin ısıl kararlılıklarında azalma olduğunu göstermektedir. Kütle spekturumları ısıl bozunum mekanizmasının ağırlıklı olarak yine depolimerizasyon olduğunu göstermiştir. Bununla beraber, yüksek kütleli parçacıklara özgü piklerin spekturumda yer alması ısıl bozunumda rastgele kopmanın da etken olduğunu işaret etmektedir.

Şekil 4.57' de ağırlıkça %3 BDBA içeren PCL lifinin TGA eğrisi görülmektedir. Karşılaştırma için saf PCL lifinin TGA eğrisi de şekle eklenmiştir.



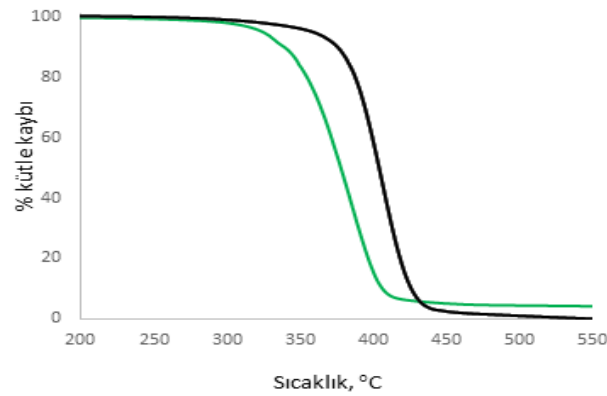
Şekil 4.57. PCL (siyah çizgi) ve PCL-BDBA (mavi çizgi) liflerinin TGA eğrileri

TGA verileri ortamda BDBA'nın bulunmasının ısıl bozunumun azalmasında C30B'ye göre daha etkili olduğunu göstermektedir. PCL-BDBA kompozit lifinin pirolizi sırasında ölçülen toplam iyon verimi sıcaklık eğrisi ve pik maksimumlarında ölçülen kütle spekturumu Şekil 4.58'de gösterilmiştir.

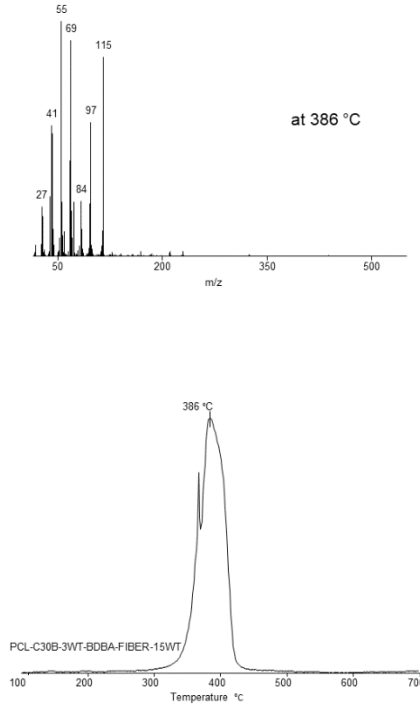


Şekil 4.58. PCL-BDBA lifinin pirolizi sırasında ölçülen toplam iyon verimi sıcaklık eğrisi ve pik maksimumunda ölçülen kütle spekturumu

Şekil 4.59 ve 4.60'da PCL-C30B-BDBA lifinin TGA eğrisi ve örneğin pirolizi sırasında ölçülen toplam iyon verimi sıcaklık eğrileri ve pik maksimumunda ölçülen kütle spekturumu verilmiştir. TGA ve DPMS analizlerinden hem C30B hem de BDBA içeren kompozitin lifinin ısıl kararlılığında bir miktar azalma olduğu sonucu elde edilmiştir. Bununla birlikte ısıl kararlılık lif yapısında katkı maddelerinden daha az etkilenmektedir.



Şekil 4.59. PCL (siyah çizgi) ve PCL-C30B-BDBA (yeşil çizgi) liflerinin TGA eğrileri



Şekil 4.60. PCL-C30B-BDBA lifinin pirolizi sırasında ölçülen toplam iyon verimi sıcaklık eğrileri ve pik maksimumunda ölçülen kütle spekturumu

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada organik düzenleyici kullanılarak modifiye edilmiş Kloisit 30B, C30B ve Kloisit 15A, C15A içeren polikaprolakton, PCL, nanokompozitleri, çeşitli miktarlarda benzen diboronik asit, BDBA, çinko borat, ZnB, ve borik asit, H_3BO_3 içeren polikaprolakton kompozitleri ve hem nanokil hem de bor bileşikleri içeren PCL nanokompozitleri hem çözelti de hem de eriyikte harmanlama yöntemleri ile hazırlanmış ve örneklerin morfolojik ısı ve mekanik özellikleri saptanmıştır.

- Ağırlıkça %3 Kloisit 30B, C30B, içeren PCL, ağırlıkça %3, 7 ve 15 benzen diboronik asit, BDBA, içeren PCL kompozitlerinin ve hem C30B hem de BDBA içeren PCL kompozitlerinin ısı kararlılıklarında PCL'ye düşme gözlenmiştir. Bu düşüş BDBA miktarı arttıkça artmaktadır. Özellikle BDBA miktarı %15 e çıktığı zaman hem PCL-BDBA hem de PCL-C30B-BDBA kompozitlerinin ısı kararlılığında önemli azalma saptanmıştır. Bu davranış C30Bde bulunan organik düzenleyicide ve BDBA'da bulunan OH grupları ile PCL arasında trans-esterleşme tepkimeleri ile açıklanmıştır. Her iki etkileşme de polimer zincirinin kopmasına neden olmaktadır. Alkil grubunun uzunluğu daha önce PMMA ve PLA ile yapılan çalışmalarda saptanan çapraz bağ yapısı oluşumunda engel teşkil ettiği sonucuna varılmıştır.
- Çözeltide harmanlanan örneklerde daha homojen karışımlar elde edilmiş ve nanokil katmanları daha iyi ayrılmıştır.
- Çinko borat ilavesi ısı kararlılığı önemli derecede etkilememiştir. Bunun yanında H_3BO_3 eklenmesinde yine ısı kararlılıkta azalma saptanmıştır.
- Hata payları da dikkate alındığında bu katkı maddelerinin eklenmesi ile PCL'nin mekanik özelliklerde genel olarak çok önemli değişim olmadığını göstermiştir.
- Organik düzenleyici kullanarak modifiye edilmiş nanokil olarak C15A kullanıldığında C30B' de görüldüğü gibi ısı kararlılıkta azalma ölçülmemiştir. Bor bileşiklerinin etkisi C30B'li nanokil kompozitlerine oldukça benzerdir. BDBA ve H_3BO_3 eklenmesi ile ısı kararlılıkta azalma olduğu görülmüştür.
- Projenin son bölümünde PCL, PCL-C30B, PCL-BDBA ve PCL-C30B-BDBA örneklerinin lifleri elektroçirme tekniği ile hazırlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda



deneysel parametreler, çözücü sistemi, çözelti derişimleri boncuk yapısı içermeyen nanolif oluşumu için SEM görüntüleri kullanılarak optimize edilmiştir.

- TGA ve DPMS analizlerinden hem C30B hem de BDBA içeren kompozitin lifinin ısı kararlılığında bir miktar azalma olduğu sonucu elde edilmiştir. Bununla birlikte ısı kararlılık lif yapısında katkı maddelerinden daha az etkilendiği saptanmıştır.

Bu proje kapsamında elde edilen sonuçlar PCL'nin ısı kararlılığı artırmak için katkı maddesi olarak C15A ve ZnB kullanımının en uygun olduğunu göstermiştir. Proje süresinin talep edilen 12 ay süre yerine 11 aya indirilmiş olması, proje başlangıcının 15 Şubat gözükmesine karşın başlangıç süresinin bürokratik nedenlerle 2 aya yakın gecikmesi başlangıçta tasarlanan bazı deneylerin tamamlanamamasına neden olmuştur. Gelecek dönemde farklı miktarlarda ZnB içeren kompozitler ve lifleri hazırlanacak ve karakterize edilmesi planlanmıştır. Ayrıca antibakteriyel testler de yapılacaktır.

Kaynaklar

Ahmed, J., Auras, R., Kijchavengkul, T., Varshney, S. K. 2012. "Rheological, thermal and structural behavior of poly(ϵ -caprolactone) and nanoclay blended films", *Journal of Food Engineering*, 111(4), 580–589.

Alongi, J; Malucelli, G 2012. "Cotton fabrics treated with novel oxidic phases acting as effective smoke suppressants" *Carb Polym* 90:251-260
Anderson, K. S., K.M. Schreck, M.A. Hillmyer, 2008 "Toughening Polylactide" *Polym. Rev.* 48, 85-108.

Ayrimis, N. 2013. "Combined effects of boron and compatibilizer on dimensional stability and mechanical properties of wood/HDPE composites" *Comp Part B Engin* 44 :745-749

Ayrimis, N., Akbulut, T., Dundar, T., 2012. "Effect of boron and phosphate compounds on physical, mechanical, and fire properties of wood-polypropylene composites" *Const Build Mat* 33 63-69.

Chrissafis, K., Antoniadis, G., Paraskevopoulos, K. M., Vassiliou, A., & Bikiaris, D. N. 2007. "Comparative study of the effect of different nanoparticles on the mechanical properties and thermal degradation mechanism of in situ prepared poly(caprolactone) nanocomposites" *Composites Science and Technology*, 67, 2165–2174.

Cakmakci, E., Mulazim, Y., Kahraman, M V., 2012. "Preparation and characterization of boron containing thiol-ene photocured hybrid coatings" *Prog Org Coat* 75:28-32.

De Seta, F., Schmidt, M., Vu, B., Essmann, M., Larsen, B. 2009. "Antifungal mechanisms supporting boric acid therapy of *Candida vaginitis*". *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 63, 325–336.

Demirci, S., Kaya, M. S., Doğan, A., Kalay, Ş., Altın, N. Ö., Yarat, A., Şahin, F. 2015. "Antibacterial and cytotoxic properties of boron-containing dental composite". *Turkish J of Biology* 39(3), 417–426.

Di, Y., Iannace, S., Di Maio, E., & Nicolais, L. 2003. "Nanocomposites by melt intercalation based on polycaprolactone and organoclay". *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 41, 670–678.

Ding, S. D., Wang, Y. Z., Rudd, C. D. 2009. "Boron trifluoride-catalyzed degradation of poly--caprolactone at ambient temperature". *Polymer Degradation and Stability*, 94, 1515–1519.

Gao, M.; Sun, C. Y.; Wang, C. X. 2006. "Thermal degradation of wood treated with flame retardants" *J Therm Anal Calor* 85:765-769

Hong SI, Rhim JW. 2008. "Antimicrobial activity of organically modified nano-clays. *J Nanosci Nanotechnol*". 8(11):5818-24.



Ishikawa, T., Mizuno, K., Kajiya, T., 2005. "Structural decay and flame retardancy of wood as a natural polymer" *Comb Scie Tech* 177: 819-842.

Jimenez, G., Ogata, N., Kawai, H., & Ogihara, T. 1996. "Structure and Thermal / Mechanical Properties of Poly (ϵ -caprolactone) – Clay Blend" (November), 2211–2220.

Karacan, I., Soy, T 2013. "Structure and properties of oxidatively stabilized viscose rayon fibers impregnated with boric acid and phosphoric acid prior to carbonization and activation steps" *J Mat Sci* 48: 52009-2021.

Kurt, R., Mengelöglu, F., Meric, H. 2012. "The effects of boron compounds synergists with ammonium polyphosphate on mechanical properties and burning rates of wood-HDPE polymer composites" *Eur J Wood Wood Pro* 70: 177-182.

Kweon, H., Yoo, M. K., Park, I. K., Kim, T. H., Lee, H. C., Lee, H.-S., Cho, C. S. 2003. "A novel degradable polycaprolactone networks for tissue engineering. *Biomaterials*", 24(5), 801–808.

Lepoittevin, B., Devalckenaere, M., Pantoustier, N., Alexandre, M., Kubies, D., Calberg, C., Dubois, P. 2002. "Poly (ϵ -caprolactone)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation: mechanical, thermal and rheological properties". *Polymer*, 43, 4017–4023.

Lepoittevin, B., Pantoustier, N., Alexandre, M., Calberg, C., Jérôme, R., Dubois, P. 2002. "Polyester layered silicate nanohybrids by controlled grafting polymerization". *Journal of Materials Chemistry*, 12, 3528–3532.

Lepoittevin, B., Pantoustier, N., Devalckenaere, M., Alexandre, M., Calberg, C., Jérôme, R., Dubois, P. 2003. "Polymer/layered silicate nanocomposites by combined intercalative polymerization and melt intercalation: a masterbatch process". *Polymer*, 44, 2033–2040.

Lepoittevin, B., Pantoustier, N., Devalckenaere, M., Alexandre, M., Kubies, D., Calberg, C., Dubois, P. 2002. "Poly(ϵ -caprolactone)/clay nanocomposites by in-situ intercalative polymerization catalyzed by dibutyltin dimethoxide". *Macromolecules*, 35, 8385–8390.

Liu, H., Han, C., Dong, L. 2010. "Study of the biodegradable poly(ϵ -caprolactone)/clay nanocomposite foams". *Journal of Applied Polymer Science*, 115(5), 3120–3129.

Liu, L., Fu, M., Wang, Z. 2015. "Synthesis of Boron-Containing Toughening Agents and Their Application in Phenolic Foams" *Ind. Eng. Chem. Res.*, 54, 1962-1970.

Marras, S. I., Kladi, K. P., Tsvintzelis, I., Zuburtikudis, I., & Panayiotou, C. 2008. "Biodegradable polymer nanocomposites: the role of nanoclays on the thermomechanical characteristics and the electrospun fibrous structure". *Acta Biomaterialia*, 4, 756–65.



Messersmith, P. B., Giannelis, E. P. 1993. "Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: In Situ Intercalative Polymerization of ϵ -Caprolactane in Layered Silicates". *Chemistry of Materials*, (16), 1064–1066.

Messersmith, P. B., Giannelis, E. P. 1995. "Synthesis and barrier properties of poly(ϵ -caprolactone)-layered silicate nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*", 33, 1047–1057.

Moussaif, N., Crespo, C., Meier, J. G., Jimenez, M. a. 2012. "Synergistic reinforcement of nanoclay and mesoporous silicate fillers in polycaprolactone: The effect of nanoclay on the compatibility of the components". *Polymer*, 53(17), 3741–3748.

Nakanishi, S., Hashimoto, T 1998. "Flame retardation of cellulosic fibers as characterized by thermal degradation behavior" *Text Research J*, 68:807-813.

Nitya, G., Nair, G. T., Mony, U., Chennazhi, K. P., Nair, E. "Electrospun PCL/nanoclay composite scaffold for bone tissue engineering". *Journal of S. V.* 2012. In vitro evaluation of *Materials Science: Materials in Medicine*, 23, 1749–1761.

Özdemir E., Hacaloğlu, J. 2017. "Poly(methyl methacrylate) organoclay composites., interactions of organic modifier with the polymer effecting thermal degradation behavior" *Europ Polym J.* 95, 474-481

Özdemir E., Hacaloğlu, J. 2017. "Polylactide/organically modified montmorillonite composite fibers" *J Anal Appl Pyrol* 124, 186-194.

Özdemir E., Hacaloğlu, J. 2017. "Characterizations of PLA-PEG blends involving organically modified montmorillonite" *J Anal Appl Pyrol* 127, 343-349.

Özdemir E., Hacaloğlu, J. 2018. "Thermal degradation of Polylactide/poly(ethylene glycol) fibers and composite fibers involving organoclay" *J Anal Appl Pyrol* 129, 181-188.

Pantoustier, N., Lepoittevin, B., Alexandre, M., Kubies, D., Calberg, C., Jerome, R., Dubois, P. 2002. "Biodegradable Polyester Layered Silicate Nanocomposites Based on Poly(dapolactone)". *Polymer Engineering & Science*, 42(9), 1928–1937.

Peng, H., Han, Y., Liu, T., Tjiu, W. C., He, C. 2010. "Morphology and thermal degradation behavior of highly exfoliated CoAl-layered double hydroxide/polycaprolactone nanocomposites prepared by simple solution intercalation". *Thermochimica Acta*, 502, 1–7.

Ray, S. S., Bousmina, M. 2005. "Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world". *Progress in Materials Science*, 50, 962–1079.



TÜBİTAK

Singh, N. K., Purkayastha, B. Das, Roy, J. K., Banik, R. M., Yashpal, M., Singh, G., Maiti, P. 2010. "Nanoparticle-Induced Controlled Biodegradation and Its Mechanism in Poly(ϵ -caprolactone)" *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2(1), 69–81.

Sharma, A., Payne, S., Katti, K. S., Katti, D. R. 2015. "Evaluating Molecular Interactions in Polycaprolactone-Biomaterialized Hydroxyapatite Nanocomposites using Steered Molecular Dynamics". *Jom*, 67(4), 733–743.

Tai, Q., Song, L., Feng, H., 2012. "Investigation of a combination of novel polyphosphoramidate and boron-containing compounds on the thermal and flame-retardant properties of polystyrene" *J Polym Resea* 19:9763

Tomak, E D., Baysal, E., Peker, H. 2012. "The effect of some wood preservatives on the thermal degradation of Scots pine" *Thermochi Acta* 547: 76-82

Ullah, S., Ahmad, F., Yusoff, P.S. Megat M. 2013. Effect of boric acid and melamine on the intumescent fire-retardant coating composition for the fire protection of structural steel substrates *J Appl Polym Sci* 128: 2983-2993

Urbanczyk, L., Calberg, C., Stassin, F., Alexandre, M., Jérôme, R., Jérôme, C., Detrembleur, C. 2008. "Synthesis of PCL/clay masterbatches in supercritical carbon dioxide". *Polymer*, 49, 3979–3986.

Xu, JZ., Gao, M., Guo, HZ., 2002. "Study on the thermal degradation of cellulosic fibers treated with flame retardants" *J Fire Scie* 20: 227-235

Yahiaoui, F., Benhacine, F., Ferfera-Harrar, H., Habi, A., Hadj-Hamou, A. S., Grohens, Y. 2015. "Development of antimicrobial PCL/nanoclay nanocomposite films with enhanced mechanical and water vapor barrier properties for packaging applications". *Polymer Bulletin*, 72, 235–254.

Yang, L., Wang, X., Yu, Bin., 2012. "Effect of borates on thermal degradation and flame retardancy of epoxy resins using polyhedral oligomeric silsesquioxane as a curing agent" *Thermochi Acta* 535:71-78

Zhu, Y., Yuan L., Liang G., Gu, A., 2015. "Green flame retarding bismaleimide resin with simultaneously good processing characteristics, high toughness and outstanding thermal stability based on a multi-functional organic boron compound" *Polym. Deg. Stab.*, 118, 33-44.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. JALE HACALOĞLU
Proje No:	116Z100
Proje Başlığı:	Polikaprolakton Kompozitlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu
Proje Türü:	1002 - Hızlı Destek
Proje Süresi:	11
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	ORTA DOĞU TEKNİK Ü. FEN-EDEBİYAT F. KİMYA B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/02/2017 - 15/01/2018
Onaylanan Bütçe:	26500.0
Harcanan Bütçe:	19297.21
Öz:	Bu çalışmada organik düzenleyici kullanılarak modifiye edilmiş Kloisit 30B, C30B, ve Kloisit 15A, C15A içeren polikaprolakton, PCL, nanokompozitleri, çeşitli miktarlarda benzen diboronic asit, BDBA, çinko borat, ZnB, ve borik asit, H3BO3 içeren polikaprolakton kompozitleri ve hem nanokil hem de bor bileşikleri içeren PCL nanokompozitleri hem çözelti de hem de eriyikte harmanlama yöntemleri ile hazırlanmış ve örneklerin morfolojik ısı ve mekanik özellikleri saptanmıştır.
Anahtar Kelimeler:	Polikaprolakton, nanokompozitler, boron bileşikleri, elektroerme, mekanik ve ısı özellikler
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır