

POLİETİLEN NANOKOMPOZİTLERDE NANO TABAKALI BOR NİTRÜR (BNNS) TAKVİYESİNİN BİYOBOZUNURLUĞA ETKİSİ

Zuhal YILMAZ^{1*}, Nuran AY²

¹ Bilecik Seyh Edebali University, Sogut Vocational School, ORCID No : <https://orcid.org/0000-0002-2280-6326>

² Eskisehir Technical University, ORCID No : <https://orcid.org/0000-0002-2228-9904>

Anahtar Kelimeler	Öz
Biyobozunurluk, BNNS, Polietilen film, Nanokompozit PE film, Toprak bozunması.	<i>Polietilen (PE) kısmi termoplastik bir malzemedir. Hekzagonal bor nitrid (hBN) grafit benzer tabakalı bir yapıdadır, süper katı yağlayıcı, UV ışın yayıcı veya kompozitlerde ısı iletkenlik artırıcı ajan olarak kullanılabilir. hBN'ün mikro boyutlu tanelerinin kimyasal ekzfolasyonu ile elde edilen, üstün mekanik ve ısı özelliklerine sahip nano tabakalı bor nitrid (BNNS), polimerlerin ısı, bariyer ve mekanik özelliklerini iyileştirmek için dolgu maddesi olarak kullanımı literatürde yerini almıştır. Alçak yoğunluklu polietilen (AYPE)-BNNS içeren kompozit filmlerin biyobozunurlukları ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada, daha önce ekstrüzyon yöntemi ile hazırlanmış ve karakterizasyon testleri yapılmış olan BNNS içeren AYPE nanokompozit filmlerin biyobozunurluk özelliklerinin belirlenmesi incelenmiştir. Biyobozunurluk analizleri ASTM D 5988-03 (Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation in Soil of Plastic Materials After Composting)'e göre 2-99 gün aralığında gerçekleştirilmiştir. 100 g toprak ve 0,2 g örnek içeren biyometre erlenlerine nem oranı % 65 olarak ayarlanmıştır. Biyobozunurluğun gerçekleşmesi için toprakta di amonyum hidrojen fosfat ((NH₄)₂HPO₄) kullanılarak C:N ayarlaması 15:1 oranında yapılmıştır. Titrasyon yöntemi ile analiz yapılarak bozunma sonucu oluşan CO₂ miktarı hesaplanmıştır. Biyobozunurluk analizleri ile bulunan CO₂ miktarının / elementel analiz sonucu bulunan teorik CO₂ miktarına oranı yüzde (%) biyobozunurluk belirlenmiştir. %1 BNNS içeren numunenin biyobozunurluğunun BNNS içermeyen numuneye göre %0,83, negatif numune olan endüstriyel sera naylonuna göre %0,99 daha az olduğu belirlenmiştir. AYPE ve hBN'nin XRD pik şiddetlerinde biyobozunurluk alanizi sonrasında polimer yapısındaki değişimden kaynaklı olarak azalma tespit edilmiştir. FTIR sonuçları da biyolojik bozunmadan kaynaklanan OH grupları içeren oksitlenmiş parçalardan dolayı yeni dalga boylarında bant oluşumlarını göstermektedir. hBN ilavesinin bariyer, ısı ve mekanik özelliklerini iyileştirdiği için polimer yapısını mikroorganizmalara karşı daha dayanıklı hale getirdiği ve kullanım ömrünü artırdığı belirlenmiştir.</i>

EFFECT OF NANO-LAYERED BORON NITRIDE (BNNS) ADDITION ON BIODEGRADABILITY PROPERTIES OF POLYETHYLENE NANOCOMPOSITES

Keywords	Abstract
Biodegradability, BNNS, Polyethylene film, PE film nanocomposite, Soil degradation.	<i>Polyethylene (PE) is a partial thermoplastic material. Hexagonal boron nitride (hBN) is a layered structure similar to graphite. hBN is used as super solid lubricants, UV radiators or thermal conductivity enhancing agents in composites. The use of nano-layered boron nitride (BNNS), which is obtained by chemical exfoliation of hBN's micro-sized grains with has superior mechanical and thermal properties, has taken place in the literature as filler for improving polymer barrier, thermal and mechanical properties. However, in the literature on the biodegradability of composite films containing low density polyethylene (LDPE) BNNS study hasn't been found. In this study, the determination of biodegradability properties of LDPE</i>

* Sorumlu yazar; e-posta : zuhal.guven@bilecik.edu.tr



Bu eser, Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>) hükümlerine göre açık erişimli bir makaledir.

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

nanocomposite films containing BNNS, which were previously prepared by extrusion method and characterization tests were carried out, were investigated. Biodegradability analysis were performed according to ASTM D 5988-03 (Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials After Composting in Soil) between 2-99 days. The humidity ratio was set to 65% for the biometer flasks containing 100 g of soil and 0.2 g of sample. In order for biodegradability to occur, the C:N adjustment was made at a ratio of 15:1 using di ammonium hydrogen phosphate ((NH₄)₂HPO₄) in the soil. The amount of CO₂ formed as a result of biodegradability was calculated by analyzing with the titration method. The ratio of the amount of CO₂ found by biodegradability analyzes to the theoretical amount of CO₂ found as a result of elemental analysis was calculated as percentage (%) biodegradability. The biodegradability of the sample containing 1% BNNS, it was determined to be less than the sample without BNNS and the negative greenhouse nylon, 0.83% and 0.99%, respectively. After the analysis of biodegradability, the XRD peak intensities of LDPE and hBN was determined decrease due to the change in the polymer structure. In the FTIR results, band formations were observed at new wavelengths due to oxidized fragments containing OH groups resulting from biodegradation. With the addition of hBN, it was determined that the barrier, thermal and mechanical properties were improved, the polymer structure became more resistant to microorganisms and increased its service life.

Araştırma Makalesi		Research Article	
Başvuru Tarihi	: 25.02.2022	Submission Date	: 25.02.2022
Kabul Tarihi	: 23.05.2022	Accepted Date	: 23.05.2022

1. Giriş

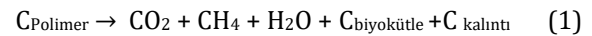
Teknolojideki ilerlemeler ve dünya nüfusunun artmasıyla birlikte plastik malzemeler hayatın ve endüstrinin her alanında geniş uygulama alanları bulmuştur. Plastik malzemeler hafifliği, inertliği ve düşük maliyetli nedeniyle yaygın olarak kullanılırlar [Rudeekit, 2006]. Polistiren, polipropilen, polietilen, poli(metil metakrilat) ve poli(vinil klorür) gibi petrole dayalı bu yapay plastikler günlük yaşamımızda her alanda kullanılmaktadır [Nowak vd. 2012; Tokiwa vd., 2009]. Polimer malzemeler tek başlarına özellikleri açısından endüstriyel talepleri karşılayamamaktadır. Bu sebeple çeşitli dolgu maddeleri ile kolay şekillendirme ve kullanım esnasında mukavemet ve sertlik özelliklerini iyileştirmeye yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Karbon nanotüpler, grafen, kil ve karbon siyahı polimerinin özellikleri iyileştirmek için kullanılan birkaç dolgu maddesidir [Xu vd., 2020; Lakshmi vd., 2008; Okan 2017]. Bu ilavelerin ana polimerlerin fizikokimyasal özelliklerini verimli bir şekilde geliştirdiği kanıtlanmıştır. Son yıllarda en yaygın kullanılan katkı maddesi grafendir [Shan vd., 2021; Barra vd., 2019].

Bor nitür (BN), ilk olarak 1842 yılında sentezlenmiş, doğada bulunmayan bir seramik üründür [Balmin 1842]. Hekzagonal bor nitür (hBN) grafit benzeri pullu yapısı gereği beyaz grafit olarak da adlandırılmaktadır. Karbona benzer kristal yapısı, yüksek ısı şok direnci, ısı iletkenlik, elektriksel yalıtkanlık, düşük dielektrik sabiti, zehirsiz olması, kolay şekil alabilen, ergimiş metallere karşı ıslanma özelliği olması, kimyasal kararlılık ve mükemmel yağlayıcılık gibi özellikleri nedeniyle endüstride geniş kullanım alanı bulan inorganik bir malzemedir [Özbelge vd., 2008; Shi vd. 2008]. Son

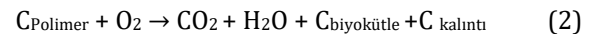
yıllarda bu özelliklerinden ve grafit benzeri yapısı dolayısı ile polimer üretiminde bor nitürün kullanımı artmaktadır. hBN üretim esnasında yalnızca eriyik kırılmasını ortadan kaldırmak için değil, aynı zamanda yarılma hatalarını önemli ölçüde daha yüksek kayma oranlarına ertelemek için işleme yardımcıları olarak başarılı bir şekilde kullanılabilir. hBN erimiş polimer içerisinde gerilme giderici olarak düzgün yüzeyli şekillendirme sağlayabilmektedir [Hatzikiriakos ve Rathod 2003; Katatchlow vd., 2000; Seth ve Hatzikiriakos 2001; Rathod ve Hatzikiriakos 2004; Ay vd., 2020]. Ayrıca polimer malzemelerin fiziksel, mekanik ve ısıl özellikleri geliştirmek içinde hBN kullanımı bulunmaktadır [Ali ve Abdala 2021; Wang vd., 2021; Joy vd., 2020].

Biyobozunurluk, organik yapıların mineralizasyonunu mikroorganizmalar ile tanımlayan bir prosestir. Biyobozunurluk süreci ikiye ayrılır (Eşitlik 1, 2) [Leja ve Lewandowicz 2010]:

1. Anaerobik biyolojik bozulma:



2. Aerobik biyolojik bozunma:



Anaerobik biyolojik bozulma plastik malzemelerin biyobozunurluğu mikroorganizmaların enzimatik etkinliği ile karbon dioksit, metan, su, ağırlıklı olarak, inorganik bileşikler veya biyokütleye ayrışma yeteneği olarak tanımlanmaktadır [Mohee vd., 2008]. Aerobik biyolojik bozunma ise plastik malzemenin atmosferik oksijen tüketimi ile karbondioksit, su ve biyokütle (yani büyüyen mikroorganizmalar tarafından geliştirilen yeni biyolojik maddeye) dönüştürülmesidir

[Ardisson vd., 2014; Jeon vd., 2021; Khandare vd., 2021].

Polietilen (PE) gıda ambalajları, perakende sektörü ve tarım sektörü gibi çok çeşitli uygulamalar için kullanılır. Örneğin, polietilen ile yapılan plastik malç filmleri, yabancı otları kontrol etmek ve toprak sıcaklığını ve nemi kararlı halde tutmak için başarıyla uygulanır [Ardisson vd., 2014]. AYPE opaklık, gerilme mukavemeti, yırtılma mukavemeti, sertlik ve kimyasal direnç, düşük sıcaklıkta bile esneklik gibi çeşitli özelliklere yol açan %50-60 aralığında bir kristallik derecesine sahip yarı kristalin bir katıdır. Çok yönlü özellikleri ve kullanışlılığı nedeniyle tüm endüstriyel ve tarımsal alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [Sen ve Raut, 2015]. PE mikrobiyal saldırılara dirençli olan en sorunlu plastiktir. Polietilen ürünler toprağa gömülmeden önce 26 gün suni UV ışımaya maruz bırakıldığında 10 yıl sonra ağırlık olarak % 0,5'den az karbon kaybı yaşanır. Önce radyasyona maruz bırakılmaksızın, % 0,2'den az karbon dioksit üretilir. Aynı şekilde polietilen bir tabaka 12 yıl nemli toprak ile temas ettiğinde biyolojik tahribat olmadığı görülmüştür. Bununla birlikte bazı çalışmalar kısa zaman aralığında PE'nin kısmi olarak biyobozunduğunu göstermiştir. Biyotik bir ortama maruz kalmadan önce polietilenin UV foto-oksidasyonu, ısı oksidasyonu veya nitrik asit ile kimyasal oksidasyonunun biyolojik bozunmayı arttırdığını göstermiştir [Leja ve Lewandowicz 2010; Ardisson vd., 2014; Jeon vd., 2021; Khandare vd., 2021; Ghatge vd., 2020].

Biyolojik bozunmayı ölçmek için test yöntemleri respirometriye dayanmaktadır [Mohee vd., 2008; , Ardisson vd., 2014; Grima vd., 2001]. Respirometrik test yöntemleri, reaksiyonun (CO₂) yalnızca bir karbonik ürününü değerlendirebilir. Biyobozunma sırasında üretilen biyokütleyi (C_{biyokütle}) veya yan ürünleri (C_{kalıntı}) belirlemek için henüz güvenilir yöntemler mevcut değildir. Bu nedenle, biyokütle ve potansiyel yan ürünler denklemden çıkarılarak %100 kütle dengesine ulaşılması engellenir. Sonuç olarak, plastiklerin tam bir biyolojik bozunması, nadiren tam bir mineralizasyona (yani, plastiklerin CO₂'ye tamamen dönüştürülmesi durumunda beklenen maksimum miktara karşılık gelen bir karbondioksit oluşumuna) yol açacaktır, çünkü en azından kısmen orijinal plastik malzemenin bir kısmı anaerobik biyokimyasal yolların bir sonucu olarak biyokütleye dönüştürülecektir. Bu nedenlerle, %90'a eşit veya daha yüksek bir mineralizasyon değeri, bilim topluluğu tarafından tam biyobozunmanın kanıtı olarak kabul edilir [Ardisson vd., 2014].

Daha önceki çalışmada hBN'ün mikro boyutlu tanelerinin kimyasal eksflasyonu ile elde edilen, üstün mekanik ve ısı özelliklere sahip BNNS, polimerlerin bariyer, ısı ve mekanik özelliklerini iyileştirmek için dolgu maddesi olarak incelenmiştir [Seyhan vd., 2017; Seyhan vd., 2018; Akay vd., 2012; Yurdakul vd., 2012; Seyhan vd., 2011; Yurdakul vd., 2011]. Bu çalışmada daha önce ekstrüzyon yöntemi ile hazırlanmış ve

karakterizasyon testleri yapılmış olan BNNS içeren AYPE nanokompozit filmlerin biyobozunurluk özellikleri incelenmiştir. AYPE'nin biyobozunurluğuna BNNS'nin etkisi araştırılmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada alçak yoğunluklu polietilen, silan kimyasalı ile muamele edilmiş BNNS tozlarının yüzeylerinin hidrofobik karakteri ile uyumlu olan 2 - hidroksietil metakrilat (HEMA) monomeri ile graft edilmiş, ekstrüzyon yöntemi ile hazırlanmış olan BNNS içeren AYPE nanokompozit filmler kullanılmıştır [Seyhan vd., 2017]. Numuneler, HEMA-graft AYPE (N-1), HEMA-graft AYPE %1 BNNS (N-3), endüstriyel sera naylonu (negatif), nişasta (pozitif) olarak adlandırılmıştır. Deneylerde toprak, hidroklorik asit (HCl) (Sigma-Aldrich,%37'lik), potasyum hidroksit (KOH) (Merck, %85), di amonyum hidrojen fosfat ((NH₄)₂HPO₄) (Merck, ≥%99) ve fenoltalein (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

2.2. Toprak Hazırlanması

ASTM D 5988-03'e [ASTM D 5988-03] göre çeşitli meyve ve sebze diplerinden, çamlık alandan ve çayırdan olmak üzere üç bölgeden toprak alınarak oda sıcaklığında kurutulmuş, 2 mm'lik elekten elenerek bu üç toprak eşit oranlarda harmanlanmış ve içerisine 25'e 1 oranında (% 4) kompost karıştırılarak toprak hazırlanmıştır. Toprak kullanmadan önce 10 gün buzdolabında bekletilmiştir. Toprağın ASTM D 2974-13 (Standard Test Methods for Moisture, Ash, and Organic Matter of Peat and Other Organic Soils [ASTM D 2974-13])'e göre nem ve kül tayini, ASTM D 4972-01 (Standard Test Method for pH of Soils [ASTM D 4972-01]) ve ASTM D 5988-03' de belirtilen değerlere göre pH tayini yapılmıştır.

2.3. Kimyasal Analizler

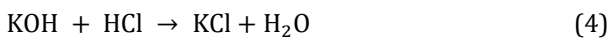
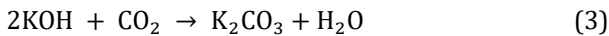
N-1, N-3, sera naylonu, toprak ve nişastanın LECO Truspec CHN cihazı ile elementel analizleri yapılarak karbon oranları bulunmuştur. Numunelerin biyobozunurluk öncesi ve sonrası Bruker-axs D-8 XRD cihazıyla ile 5-60 derece aralığında 2 derece/dk hızla faz analizleri yapılmıştır. FTIR analizleri 600-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında Bruker Tensor 27 cihazında gerçekleştirilmiştir.

2.4. Biyobozunurluk Analizleri

Biyobozunurluk analizleri ASTM D 5988-03 (Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation in Soil of Plastic Materials After Composting)'e göre

yapılmıştır. ASTM D 5988-03'e göre biyobozunurluk analizi için biyometre erlenleri hazırlanmıştır. Bu erlenlere toprak, toprak+N-1, toprak+N-3, toprak+sera naylonu ve toprak+nişasta biyobozunurluk testleri için hazırlanmıştır, testler üç tekrarlı olarak yapılmıştır. 100 g toprak ve 0,2 g örnek içeren biyometre erlenlerine nem oranı % 65 olacak şekilde saf su ilave edilmiştir. Erlenlerin ağırlıkları kayıt edilip analizler boyunca ağırlık kontrolleri yapıp, gerekli durumlarda saf su ilavesi yapılarak nem oranının sabit kalması sağlanmıştır. Biyobozunurluğun gerçekleşmesi için toprakta di amonyum hidrojen fosfat ((NH₄)₂HPO₄) kullanılarak C:N ayarlaması yapılmıştır. Bunun için pozitif kontrol olan nişastanın yapıtaşı glikoz esas alınmış ve C:N oranının 15:1 olması için gerekli azot miktarı (NH₄)₂HPO₄ çözeltisi eklenerek sağlanmıştır. Biyometre erlenlerinin ikinci bölümüne ise bozunma sırasında açığa çıkacak olan CO₂'i tutması için 20 mL 0,5 N potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi eklenerek kapakları kapatılmış ve karanlık bir dolapta beklemeye alınmıştır. Dolap içerisi oda sıcaklığı termometre ile kontrol edilmiştir. Standarda göre olması gereken sıcaklık 20-28 °C aralığındadır. İlk dört hafta iki veya üç günde bir, daha sonra iki hafta haftada bir, daha sonraki iki ölçüm iki haftada bir ve son iki ölçüm üç haftada bir yapılarak numunedeki C içeriğindeki azalma kontrol edilmiştir. Bunun için erlenlerdeki KOH çözeltisinin 3-4 damla fenoltaleinin dönüm noktasına kadar hazırlanmış olan 0,25 N HCl çözeltisi ile titrasyonu yapılmıştır. Analizlere başlarken erlenlerin kapakları açılarak 30-60 dk arasında hava almaları sağlanmıştır. Daha sonra erlenlere yeni 20 mL 0,5 N KOH çözeltisi eklenmiştir.

Bozunma sonucu oluşan CO₂, KOH ile Eşitlik 3'e göre reaksiyona girmektedir. Reaksiyon sonucu potasyum karbonat (K₂CO₃) oluşmaktadır. Reaksiyona girmeden kalan KOH miktarı ise çözeltinin 0,25 N HCl ile titre edilmesi ile Eşitlik 4' e göre belirlenmiştir.



Eşitlik 3 ve 4'den görüldüğü üzere eşit mol KOH ile reaksiyona girme açısından 2 mol HCl 1 mol CO₂' e denk olmaktadır. Bu durumda üretilen CO₂ miktarı Eşitlik 5 ile hesaplanmaktadır.

$$\text{Oluşan CO}_2 \text{ miktarı (mg)} = \frac{0,25 N \times (Zt - Z\ddot{o}) \times 44}{2} \quad (5)$$

Bu eşitlikte, Zt: titrasyonda toprak için harcanan HCl hacmini (mL), Zö: titrasyonda örnek + toprak için harcanan HCl hacmini (mL) ifade etmektedir.

Teorik olarak oluşması beklenen CO₂ miktarı ise Eşitlik 6'dan elementel analiz sonuçlarına göre çıkan karbon miktarından hesaplanmıştır.



Biyobozunurluk analizleri sonucu oluşan ve yukarıdaki hesaplamalar dikkate alınarak hesaplanan CO₂ miktarı ve elementel analiz sonucu bulunan teorik CO₂ miktarı birbirine oranlanarak yüzde (%) biyobozunurluk Eşitlik 7' e göre belirlenmiştir.

$$\% \text{Biyobozunurluk} = \frac{\text{Oluşan CO}_2 \text{ Miktarı}}{\text{Teorik CO}_2 \text{ Miktarı}} * 100 \quad (7)$$

3. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

LECO Truspec CHN cihazı ile yapılan N-1, N-3, negatif, pozitif numunelerin ve toprağın elementel analizlerinin sonuçları Tablo 1'de görülmektedir. Elementel analiz sonucundaki karbon miktarından teorik karbondioksit miktarı hesaplanmıştır. Yapılan analizlerle toprağın nem miktarı %5,6 olarak, kül oranı %1,51 olarak belirlenmiştir. Toprağın pH değeri ise 21,7°C' de 7,62 olarak ölçülmüştür. pH değerinin 6-8 aralığında olması gerekmektedir. Bu pH değerleri dışında mikro organizma ve atipik mikroplar korunur. Analizler için hazırlanan toprak standart değerler aralığında kullanılmıştır.

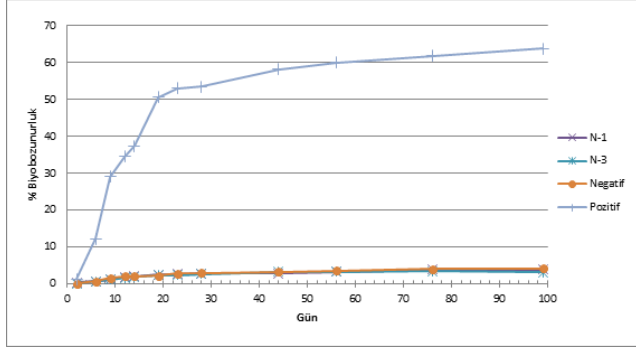
Tablo 1

Numunelerin elementel analiz sonuçları

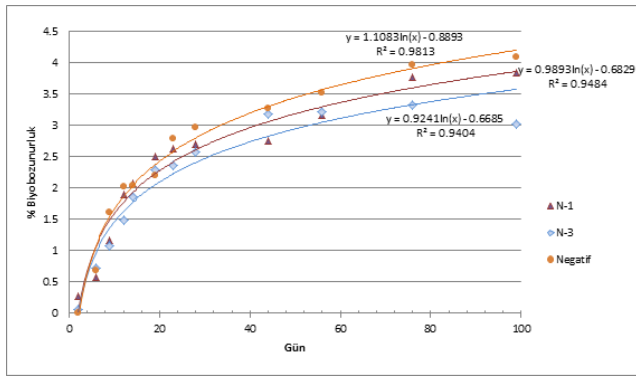
Numune adı	% Azot	% Karbon	% Hidrojen	% Kükürt
N-1	0,225	85,756	12,84	< 0,001
N-3	0,206	84,812	12,931	< 0,001
Negatif	0,049	86,072	13,259	< 0,001
Pozitif	0,267	39,825	6,17	< 0,001
Toprak	0,402	4,558	0,312	< 0,001

Numunelerin ASTM D 5988-03'e göre 2, 6, 9, 12, 14, 19, 23, 28, 44, 56, 76 ve 99. günlerde yapılan biyobozunurluk analizlerinin sonuçları Şekil 1'dedir. Nişastanın biyobozunurluk yüzdesi çok yüksek olduğu için numunelerin biyobozunurluk değerlerinin doğru yorumlanabilmesi amacıyla Şekil 2'de nişasta olmaksızın verilmiştir.

Doksan dokuz gün sonundaki % biyobozunurluk değerleri N-1 numunesinin % 3,85, N-3 numunesinin % 3,02, negatif(sera naylonu) % 4,1 ve pozitif(nişasta) % 63,84 olduğu bulunmuştur (Şekil 3). ASTM D 5988-03'e göre nişastanın biyobozunurluğunun 6 ay(yüzseksen gün) için %70 olması gerekmektedir [ASTM D 5988-03]. Nişastanın doksan dokuz günde biyobozunurluğu % 63,84'e ulaşmıştır. Elli altı günden sonra biyobozunurluğu yaklaşık sabit hız ile devam etmektedir. Dolayısıyla bu varsayımla altı ay sonunda nişastanın biyobozunurluğunun %70'e ulaşacağı beklenmektedir.

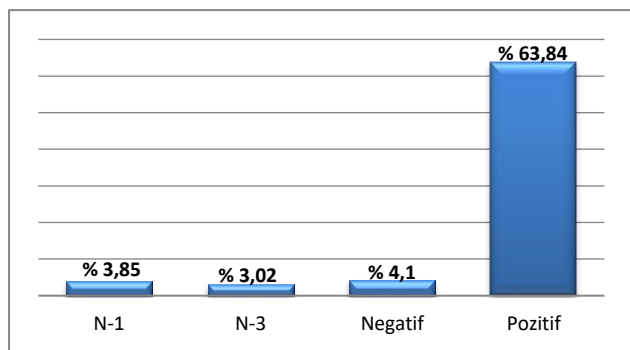


Şekil 1. Numunelerin biyobozunurluk analiz sonuçları



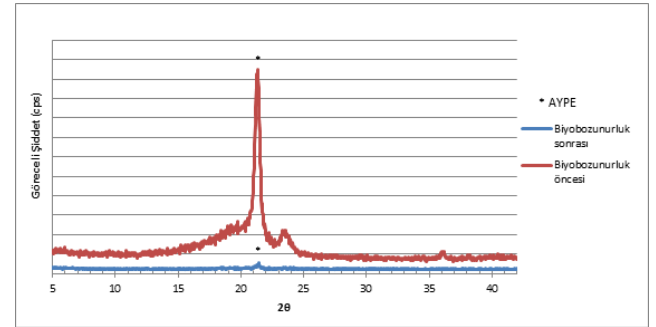
Şekil 2. N-1, N-3 ve negatif numunelerin biyobozunurluk analiz sonuçları

Şekil 3'deki numunelerin toplam % biyobozunurluk sonuçlarına göre N-3'ün biyobozunurluğunun N-1'e göre 0,83, sera naylonuna göre 0,99 daha az olduğu görülmektedir. %1 BNNS takviyesinin alçak yoğunluklu polietilenin biyobozunurluğunu biraz düşürdüğü tespit edilmiştir. Biyobozunur polimerlerde de BNNS ilavesi ile daha homojen bir yapı ve fiziksel özellikleri iyileştirmiş olmasından dolayı biyobozunurluğun azalacağı bildirilmiştir [Behera vd., 2021]. Bulunan sonuç da bu değerlendirmeyi desteklemektedir.

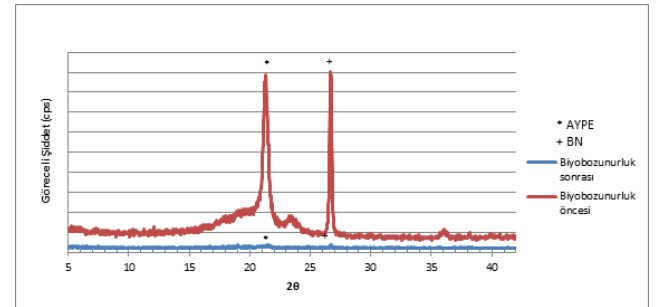


Şekil 3. Numunelerin toplam % biyobozunurluk sonuçları

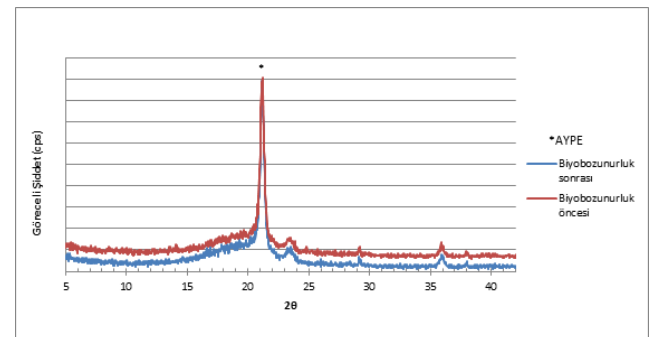
Biyobozunurluk öncesi ve sonrası Şekil 4'de N-1, Şekil 5'de N-3 ve Şekil 6'da negatif numunenin XRD sonuçları yer almaktadır. Numunelerde AYPE'ye karşılık gelen $2\theta = 21.32^\circ, 23.54^\circ, 29.54^\circ$ ve 36.11° 'de kristal bölgelerin pikleri (JCPDS PDF No:00-040-1995) ile ayrıca amorf bölge 15 ile 25° derece 2θ arasında görülmektedir yarı kristal bir yapı gösterir [Barabaszová vd., 2020]. Şekil 5'de AYPE ana pikinin yanında $26,76^\circ$ derecede hBN (JCPDS PDF No:00-034-0421) piki yer almaktadır. Şekil 6'da sera naylonunda da AYPE pikleri mevcuttur.



Şekil 4. N-1 numunesi biyobozunurluk öncesi ve sonrası XRD sonuçları



Şekil 5. N-3 numunesi biyobozunurluk öncesi ve sonrası XRD sonuçları



Şekil 6. Negatifin biyobozunurluk öncesi ve sonrası XRD sonuçları

N-1 numunesinde biyobozunurluk sonrası AYPE piki mevcut olmasına rağmen pik şiddetinde çok büyük

azalma gözlenmektedir, en büyük pikin şiddeti 1000 cps'den 35 cps'e düşmüştür. AYPE pikindeki azalmanın nedeninin polimer yapısındaki değişimden kaynaklanmaktadır. Polimer yapısının değişiminin sebebi ise kompost karışımından gelen mikroorganizmaların sebep olduğu düşünülmektedir. Esmaeili vd. (2013)'nin yaptıkları çalışmada da içerisine mikroorganizmaların bulunduğu numunelerde pik şiddetinde önemli derecede azalma tespit etmişlerdir [Esmaeili vd., 2013]. N-3 numunesinde AYPE piki 837 cps değerinden 17 cps değerine ve hBN piki 855 cps değerinden 17 cps değerine azalmıştır. N-3 numunesinde biyobozunurluk sonrası hBN pik şiddetinde de çok büyük azalma olmuştur. BN pikindeki azalmanın sebebinin ise polimer yapısının bozunması ile yapı içinde yer alan BNNS'lerin polimerle bağlarının kopması sonucu toprağa karışmış olabileceği, dolayısıyla kompozit PE filmlerin BNNS miktarlarında azalma XRD pik şiddetlerinin değişmesine neden olduğu düşünülmüştür. Sera naylonunun AYPE pik şiddetlerinde biyobozunurluk öncesi ve sonrası değişimin çok fazla olmadığı belirlenmiştir (Şekil 6). Pik şiddetlerinde azalmanın tespit edilmemiş olması muhtemel olarak üretim koşulları arasındaki farktan kaynaklanmaktadır. Bu sonuç sera naylonunun doğada çok uzun yıllar kalacağı ve kirlilik oluşturacağına kanıttır.

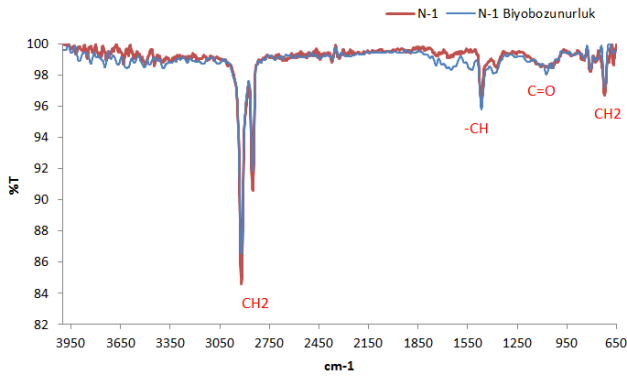
Numunelerin normal atmosfer koşulları altında gerçekleştirilen FTIR analizi sonuçları Şekil 7'de yer almaktadır. FTIR grafiklerinde biyobozunurluk öncesi numuneler kırmızı biyobozunurluk sonrası numuneler mavi çizgi ile işaretlenmiştir. AYPE tekrar eden -CH₂-birimleri zincirlerini oluşturan karbon (C) ve hidrojen (H) elementlerinden oluşmaktadır [Yin 2012].

Tüm numunelerde yaklaşık olarak güçlü 2919 cm⁻¹ asimetric CH₂ ve 2840 cm⁻¹ simetric CH₂ gerilme titreşimleri gözlemlendi [Yin 2012; Ramkumaar vd., 2009; Arslan ve Dilsiz 2020; Sridharan vd., 2021; Şkipina vd., 2018; El-Sayed vd., 2021]. Saf AYPE karakteristik olarak 1460 cm⁻¹ ve 720 cm⁻¹'de pik yapar. 1467 cm⁻¹'deki zirveler asimetric deformasyon CH bükülmesine ve 720 cm⁻¹ civarında meydana gelen keskin pik CH₂'ye karşılık gelen sallanma deformasyonuna aittir. Asimetric eğilme nedeniyle CH deformasyonu gösteren pik yaklaşık 1370 cm⁻¹'de görülmektedir [Ramkumaar vd., 2009; Arslan ve Dilsiz 2020]. Bu pikler, polimerde bulunan doğal bağlara karşılık gelmektedir. Polietilen çalışmalarında 1020-1120 cm⁻¹ aralığında gözlenen pikler C=O gerilmesi ile ilişkilendirilmiştir [Yin 2012; Sridharan vd., 2021]. Ortamdaki nem olan OH gerilmesinin neden olduğu pikler 3100 cm⁻¹'den sonra oluşan piklerde görülmüştür [Arslan ve Dilsiz 2020; Şkipina vd., 2018]. Literatürde BN için B-N gerilme titreşimleri 1390-1400 cm⁻¹'deki tepe noktası, 790-820cm⁻¹'de bulunan diğer pik B-N-B eğilme titreşimlerine atfedilmiştir [Gao ve Li 2003; Besisaa Dina vd., 2016; Berchmans vd., 2009; Shi vd., 2010]. Şekil 7.b'de BNNS takviyeli polietilene ait

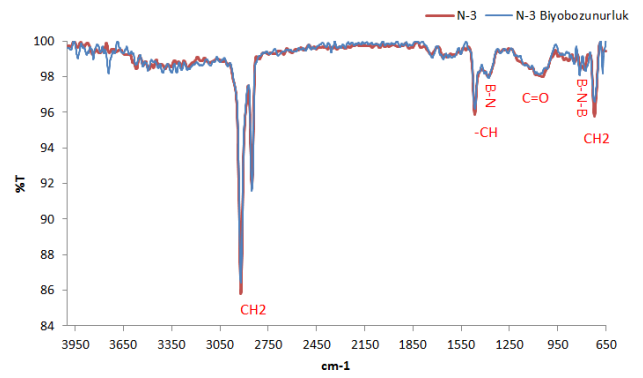
FTIR sonuçları incelendiğinde 790 cm⁻¹'de B-N-B piki görülmektedir. B-N gerilme piki ise 1392 cm⁻¹'de yer almaktadır. Biyobozunurluk öncesi ve sonrası FTIR sonuçları karşılaştırıldığında mikroorganizmaların etkisiyle C=O gruplarının oluşması ve biyolojik bozunmadan kaynaklanan OH grupları içeren oksitlenmiş parçalardan dolayı yeni dalga boylarında bantlar oluşmuştur [Esmaeili vd., 2013; Sridharan vd., 2021]. Ayrıca literatürde AYPE FTIR spektrumlarında 1700 ve 1650 cm⁻¹'de yeni zirvelerin görünümünü biyolojik bozunmasının ara ürünleri olan aldehitlerin ve ketonların oluşumuna atfedilmiştir. 1142 ve 916 cm⁻¹'deki değişiklikler ise C-O-H, C-O-C, C-O, PO₂-,C-C ve C-H (alken) bozunması için atanmıştır [El-Sayed vd., 2021]. BNNS takviyeli olan numunede yeni pik oluşumları daha az görülmektedir (Şekil 7.c). Bu polimerin daha homojen ve dayanıklı bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlara göre BNNS içeren alçak yoğunluklu polietilen polimerlerin kullanım ömrünün uzayacağı söylenebilir. Üretim tekniği bilinmeyen negatif numune hariç biyobozunurluk sonrası AYPE pik şiddetlerinde bağlardaki bozulmalardan dolayı azalma görülmektedir [Esmaeili vd., 2013]. Bu değişimlerin yukarıda da açıklandığı üzere aerobik koşullar altında polimer biyobozunması sırasında, CO₂ ve H₂O yan ürünlerinin salınımı ve polimerlerin basit monomere ve oligomere dönüşürülmesiyle ve ayrıca bakteri hücreleri tarafından yeni basit bileşiklerin ortaya çıkmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [Khandare vd., 2021].

4. Sonuç

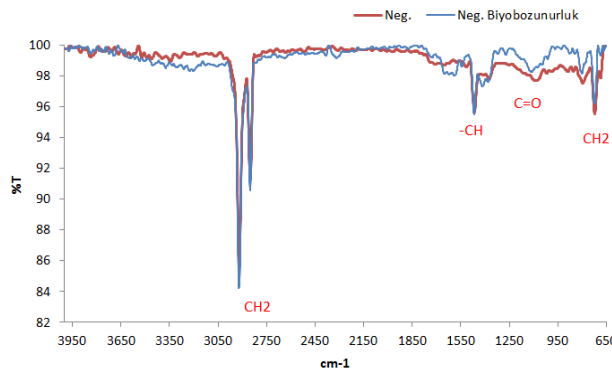
Yapılan biyobozunurluk testlerine göre termoplastik polimerlerin ekstrüzyon tekniği ile üretiminde, ergime kırılması ve akışkan kararsızlığını önlemek için kullanımları yaygınlaşan hBN'ün kullanılmasının biyobozunurluğu azda olsa azalttığı görülmüştür. Biyobozunurluk sonuçlarına göre %1 BNNS takviyeli AYPE'nin biyobozunurluğunun BNNS takviyesiz AYPE'ye göre %0,83, sera naylonuna göre %0,99 daha az olduğu tespit edilmiştir. Biyobozunurluk sonrası AYPE piki mevcut olmasına rağmen pik şiddetinde büyük bir azalma gözlenmiştir. FTIR ile mikroorganizmaların etkisiyle C=O gruplarının oluştuğu ve biyolojik bozunmadan kaynaklanan OH grupları içeren oksitlenmiş parçalardan dolayı yeni dalga boylarında bant oluşumları belirlenmiştir. BNNS takviyeli olan numunede yeni pik oluşumları daha az görülmektedir. hBN'ün mikro boyutlu tanelerinin kimyasal eksfloasyonu ile elde edilen, üstün mekanik ve ısı özelliklerine sahip BNNS'ün alçak yoğunluklu polietilen polimerlerin bariyer, ısı ve mekanik özelliklerini iyileştirmek ve daha uzun kullanım ömrüne sahip olacakları için dolgu maddesi olarak kullanımının mümkün olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



a)



b)



c)

Şekil 7. Numunelerin biyobozunurluk öncesi ve sonrası FTIR analiz sonuçları a) N-1 b) N-3 c) Negatif

Teşekkür

Yazarlar, Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma projesi no 1306F175 ile bu çalışmasının yapılmasına destekleri için Anadolu Üniversitesine teşekkür ederler.

Çıkar Çatışması

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir.

Kaynaklar (References)

- Ali M., Abdala A., Large scale synthesis of hexagonal boron nitride nanosheets and their use in thermally conductive polyethylene nanocomposites. *Int.J. Energy Res.*, 1–14, 2021.
- Akay A., Durukan, O., Göncü, Y., Seyhan, A.T., Ay, N., "Hexagonal boron nitride filled polymer nanofibers producing and characterization via electrospinning technique" *Usak University Journal of Material Sciences* 1, 35 – 41, 2012 .
- Ardisson G.B., Tosin M., Barbale M., Degli-Innocenti F., Biodegradation of plastics in soil and effects on

nitrification activity. A laboratory approach, *Frontiers in Microbiology*, 710,1-7,2014.

Arslan F., Dilsiz N. Flame resistant properties of LDPE/PLA blends containing halogen-free flame retardant, *J. Appl. Polym. Sci.* 2020, DOI: 10.1002/APP.48960,1-13.

ASTM D 5988-03 , Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation in Soil of Plastic Materials After Composting.

ASTM D 2974-13, Standard Test Methods for Moisture, Ash, and Organic Matter of Peat and Other Organic Soils.

ASTM D 4972-01, Standard Test Method for pH of Soils.

Ay N., Göncü Y., Ay G.M., Bor Nitrür, Bor ve Malzeme Bilimi, Boren yayınları, 2020.

Balmain, W.H. Bemerkungen über die bildung von verbindungen des Bors und Siliciums mit Stickstoff und gewissen metallen. *J. Prakt. Chem.*, 27, 422–430,1842.

Barabaszová K.C., Holešová S., Hundáková M., Kalendová A., Tribo-Mechanical Properties of the Antimicrobial Low-Density Polyethylene (LDPE) Nanocomposite

- with Hybrid ZnO-Vermiculite-Chlorhexidine Nanofillers, *Polymers*, 12(12), 2811, 2020.
- Barra A., Ferreira N.M., Martins M.A., Lazar O., Pantazi A., Jderu A.A., Nunes C., Eco-friendly preparation of electrically conductive chitosan-reduced graphene oxide flexible bionanocomposites for food packaging and biological applications, *Compos. Sci. Tec.* 173, 53-60, 2019.
- Behera K., Kumari M., Chang Y.H., Chiu F.C., Chitosan/boron nitride nanobiocomposite films with improved properties for active food packaging applications, *International Journal of Biological Macromolecules* 186, 135-144, 2021.
- Berchmans L. J., Bharathi B., Amalajyothi K., Subramanian K., Synthesis of nanocrystalline boron nitride by combustion process, *Int. J. of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, Vol. 18, 34-37, 2009.
- Besisa Dina H.A., Hagraa Mahmoud A. A., Ewaisa Emad M.M., Ahmeda Yasser M. Z., Zakia Zaki I., Ahmed A., Low temperature synthesis of nano-crystalline h-boron nitride from boric acid/urea precursors, *J.Ceram. Process. Res.* vol. 17, 1219-1225, 2016.
- El-Sayed MT., Rabie GH., Hamed EA., Biodegradation of low density polyethylene (LDPE) using the mixed culture of *Aspergillus carbonarius* and *A. fumigates*. s.l. : *Environment, Development and Sustainability* , 23:14556-14584, 2021.
- Esmaili A., Pourbabaee A.A., Alikhani H. A., Shabani F., Esmaili E., Biodegradation of Low-Density Polyethylene (LDPE) by Mixed Culture of *Lysinibacillus xylanilyticus* and *Aspergillus niger* in Soil, *PLoS ONE* 8(9): e71720. doi:10.1371/journal.pone.00717,2013.
- Gao, L., Li, J., Preparation of Nanostructured Hexagonal Boron Nitride Powder. s.l. : *J. Am. Ceram. Soc.*, 86, 1982-84, 2003.
- Ghatge S., Yang Y., Ahn J.H., Hur H.G. Biodegradation of polyethylene: a briefs., Ghatge et al. *Appl Biol Chem*, 63:27,2-14, 2020.
- Grima S., Bellon-Maurel V., Silvestre F., Feuilloley P., A New Test Method for Determining Biodegradation of Plastic Material Under Controlled Aerobic Conditions in a Soil-Simulation Solid Environment, *Journal of Polymers and the Environment*, 9, 39-48, 2001.
- Hatzikiriakos S. G., Rathod N., Boron nitride based processing aids , *Korea-Australia Rheology Journal* Vol. 15, No. 4, ,173-178, 2003.
- Jeon J.-M., Park S.-J., Choi T.-R., Park J.-H., Yang Y.-H., Yoon J.-J., Biodegradation of polyethylene and polypropylene by *Lysinibacillus* species JY0216 isolated from soil grove. *Polymer Degradation and Stability* 191, 1-8, 2021.
- Joy J., George E., Haritha P., Thomas S., Anas S.. An overview of boron nitride based polymer nanocomposites. *J Polym Sci.* 58, 3115-3141, 2020.
- Katatchlow I.B., Yip F., Hatzikiriakos S. K., The effect of boron nitride on the rheology and processing of polyolefins, *Rheol Acta*, 39, 583-594, 2000.
- Khandare S.D., Chaudhary D.R., Jha B., Marine bacterial biodegradation of low-density polyethylene (LDPE) plastic, *Biodegradation*, 32,127-143, 2021.
- Lakshmi M.S., Narmadha B., Reddy B.S.R., Enhanced thermal stability and structural characteristics of different MMT-Clay/epoxy-nanocomposite materials, *Polymer Degradation and Stability* 93, 201-213, 2008.
- Leja K., Lewandowicz G., *Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers –a Review*, *Polish J. of Environ. Stud.*, 19, 255-266, 2010.
- Mohee R., Unmar G.D., Mudhoo A., Khadoo P., Biodegradability of biodegradable/degradable plastic materials under aerobic and anaerobic conditions, *Waste Management* 28, 1624-1629, 2008.
- Nowak B., Pająk J., Karcz J., Biodegradation of Pre-Aged Modified Polyethylene Films, *InTech*, 32, 643-670 , 2012 .
- Okan B.S., Fabrication of multilayer graphene oxide-reinforced high density polyethylene nanocomposites with enhanced thermal and mechanical properties via thermokinetic mixing, *Turkish Journal of Chemistry*, 41: 381 – 390, 2017.
- Özbelge H.Ö., Katırcioğlu B., Atılğan İ., Özkol E., Anutgan T.A., Anutgan M., Bor Nitrid Üretimi. Ankara: Tübitak Proje, 2008.
- Ramkumaar G.R., Charles J. Qualitative Analysis of High Density Polyethylene Using FTIR Spectroscopy. s.l. : *Asian Journal of Chemistry* Vol. 21, No. 6, 4477-4484, 2009.
- Rathod N., Hatzikiriakos S.G., The effect of surface energy of boron nitride on polymer processability, *Polymer Engineering And Science*, 44,1543-1550, 2004.
- Rudeekit Y., Comparative Degradation of Biodegradable Plastics by Aerobic Microorganism Using ASTM D 5338-98(03) and ASTM D 5988-03 as Standard Methods, *Thailand Materials Science and Technology Conference*, pp10, 2006.
- Sen S.K., Raut S., Microbial degradation of low density polyethylene (LDPE): A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 3, No.1, 462-473, 2015.

- Seth M., Hatzikiriakos S. G., Combining Boron Nitride with a Fluoroelastomers: An Enhanced Polymer Processing Additive, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 7, 90-97, 2001.
- Seyhan A. T., Yurdakul H., Ay N., Turan S., An Advanced Microscopy Study on the Two-Dimensional (2D) Boron Nitride Nano Sheets (BNNs) Produced via Novel Microfluidization Technique, Conference: FEMMS 2011, *Frontiers of Electron Microscopy in Materials Sc.*, 2011.
- Seyhan A.T., Göncü Y., Durukan O., Akay A., Ay N., Silanization of boron nitride nanosheets (BNNs) through microfluidization and their use for producing thermally conductive and electrically insulating polymer nanocomposites, *Journal of Solid State Chemistry*, 249, 98-107, 2017.
- Seyhan A.T., Tuna A., Durukan O., Göncü Y., Turan S., and Ay N., Creep and recovery behaviors of chemically induced grafted low density polyethylene films containing silanized hexagonal boron nitride nanosheets, *Materials Express*, 8, 1, 2018.
- Shan H., Zeng C., Zhao C., Zhan H., Iron oxides decorated graphene oxide/chitosan composite beads for enhanced Cr(VI) removal from aqueous solution, *Inter. J. Biol. Macromol.* 172, 197-209, 2021.
- Shi X., Wang S., Yang H., Duan X., Dong X., Fabrication and characterization of hexagonal boron nitride powder by spraydrying and calcining- nitriding technology. *Jour.of Solid State Chem.*, 181, 2274-2278, 2008.
- Shi, Y., Hamsen, C., Jia, X., Kim, Ki K., Reina, A., Hofmann, M., Hsu, A.L., Zhang, Ki, Li, H., Yu Juang, Z., Dresselhaus, M. S., Jong Li, L., Kong, J. Synthesis of Few-Layer Hexagonal Boron Synthesis of Few-Layer Hexagonal Boron Deposition. s.l. s.l. : American Chemical Society, *Nano Lett.* 10, 4134-4139, 2010.
- Škipina B., Kukrić Z., Milošević M., Luytand A.S., Duško D., Enhancement of the surface dielectric and photodielectric properties of low density Polyethylene By Adding Emodin. *Contemporary Materials*, IX-1,96- 105, 2018.
- Sridharan R., Krishnaswamy V.G., Kumar P.S. Analysis and microbial degradation of Low-Density Polyethylene (LDPE) in Winogradsky column. *Environmental Research* 201, 111646,1-5, 2021.
- Tokiwa Y., Calabia B.P., Ugwu C.U., Aiba S., Biodegradability of Plastics, *International Journal of Molecular Sciences*, 10, 3722-3742, 2009.
- Wang W., Li Z., Marsden A.J., Bissett M. A., Young R. J.. Mechanisms of reinforcement of PVA-Based nanocomposites by hBN nanosheets. *Composites Science and Technology*, 1-8, 2021.
- Xu P.P, Zhang S.M., Huang H.D, Xu L., Zhong G.J., Li Z.M., Highly Efficient Three-Dimensional Gas Barrier Network for Biodegradable Nanocomposite Films at Extremely Low Loading Levels of Graphene Oxide Nanosheets. *Ind. Eng. Chem. Res.* 59, 13, 5818-5827, 2020.
- Yin L. S., A novel FTIR-ATR spectroscopy based technique for the estimation of low-density polyethylene biodegradation. Heera Rajandas, Sivachandran Parimannan, Kathiresan Sathasivam, Manickam Ravichandran, s.l. : *Polymer Testing*, 31, 1094-1099, 2012.
- Yurdakul H., Göncü Y., Durukan O., Akay A., Seyhan A.T., Ay N., Turan S., Mikroislemci Dağıtıcı ile Ayrılmış iki Boyutlu (2-D) Bor Nitrür Nano Tabakalarının (BNNs) Nanoskopik Kanıtı”, 20. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi, 25-28 Ekim 2011 Antalya.
- Yurdakul H., Göncü Y., Durukan O., Akay A., Seyhan A.T., Ay N., Turan S., Nanoscopic characterization of two-dimensional (2D) boron nitridenanosheets (BNNs) produced by microfluidization, *Ceramics International* 38, pp. 2187-2193, 2012.