



İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

130840

DOKTORA TEZİ

**POLİETİLEN TEREFTALAT (PET)'İN BİYOLOJİK
BOZUNABİLEN ARA ÜRÜNLERLE MODİFİKASYONU**

İşıl ACAR

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Programı**

**Danışman
Prof. Dr. Saadet Pabuccuoğlu**

**İkinci Danışman
Doç. Dr. Ahmet KAŞGÖZ**

Mart-2003

130840
T.C. İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İSTANBUL

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma 12.03.2003 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Saadet Pabuccuoğlu
(Danışman İ.Ü.)



Prof. Dr. M. Ali Gürkaynak
(İ.Ü.)



Prof. Dr. Tuncer Erciyes
(İ.T.Ü.)



Prof. Dr. Hüseyin Yıldırım
(Y.T.Ü.)



Prof. Dr. Cemil İbiş
(İ.Ü.)

ÖNSÖZ

Elde olmayan bazı imkansızlıklar ve olumsuzluklar sebebiyle uzun süren ve aynı zamanda oldukça yoğun geçen bir çalışma döneminden sonra sunulan bu tez çalışmasında “Polietilen Tereftalat (PET)’in Biyolojik Bozunabilen Ara Ürünlerle Modifikasyonu” gerçekleştirilmiştir.

Doktora çalışmalarım süresince bana her zaman ve her durumda destek olan, bilgi ve deneyimleriyle yol gösteren ve her zaman yanımda hissettiğim tez danışmanım, Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı Başkanı, Sayın Prof. Dr. Saadet Pabuccuoğlu’na, en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve deneyimleri ile bize yol gösteren ancak Doktora çalışmalarımın tamamlanması aşamasında emekli olan hocamız, Sayın Prof. Dr. Murat Orbay’a, gösterdiği ilgi, destek ve yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Gerek tez çalışmalarım esnasında gerekse tezimin yazılması esnasında bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren ikinci danışmanım, Sayın Doç. Dr. Ahmet Kaşgöz’e gösterdiği anlayış ve destek için teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme komitesinde bulunarak bu çalışmanın hazırlanmasında emeği geçen, Sayın Prof. Dr. Tuncer Erciyes’e ve Sayın Prof. Dr. M. Ali Gürkaynak’a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım esnasında gerekli olan elektron mikroskopunu ve optik mikroskobu sağlayan Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’ne, biyolojik aktivite testlerinin gerçekleştirilmesinde emeği geçen Dr. Pakize İ. Tarzi Laboratuvarları elemanlarından Sayın Dr. Gülnur Dünder’a, tez çalışmalarım esnasında gerekli olan tabletlerin hazırlanmasında yardımcı olan Anorganik Kimya Anabilim Dalı’na ve Sayın Araş. Gör. Tülay Bal’a teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarım boyunca gösterdikleri anlayış, destek ve yardımlarından dolayı, Sayın Dr. Tülin B. İyim, Araş. Gör. Serkan Emik, Dr. Hasine Kaşgöz, Araş. Gör. Ali Durmuş ve diğer tüm Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı elemanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında, her zaman olduğu gibi en büyük desteği, ilgiyi ve yardımı gördüğüm, biricik Anneme ve Babama, sevgili kardeşim Erdem’e, burada olmamasına rağmen hiçbir zaman ilgi ve desteğini eksik etmeyen sevgili abiciğim İrfan’a, yanımda oldukları için çok teşekkür ederim.

Işıl ACAR

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi, Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir.
Proje No: T-1029/19022001

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ŞEKİL LİSTESİ	V
TABLO LİSTESİ	XII
ÖZET	XIII
SUMMARY	XIV
I. GİRİŞ	1
1.1. PET'in Özellikleri ve Üretimi	3
1.2. PET'in Geri Kazanımı	4
1.3. PET'in Kimyasal Geri Kazanımı	5
1.3.1. Birincil (Primer) Dönüşüm.....	5
1.3.2. İkincil (Sekonder) Dönüşüm	5
1.3.3. Üçüncül (Tersiyer) Dönüşüm.....	6
1.3.3.1. PET'in Alkolizi.....	6
1.3.3.2. PET'in Glikolizi.....	6
1.3.3.3. PET'in Hidrolizi	7
1.3.3.4. PET'in Aminolizi ve Amonolizi	8
1.3.4. Dördüncül (Kuaterner) Dönüşüm.....	9
1.4. Diğer Geri Kazanma Yöntemleri.....	9
1.5. Polimerlerin Bozunması ve Eliminasyon Mekanizmaları.....	10
1.5.1. Terminoloji ve Bozunabilir Polimerlerin Tanımlanması	10
1.5.2. Potansiyel Polimer Bozunma Mekanizmaları.....	11
1.6. Biyolojik Bozunabilirlik Kavramına Giriş.....	12
1.6.1. Polimerlerin Biyolojik Bozunabilirliği.....	16
1.6.2. Biyolojik Bozunabilir Polimerlerin Erozyonu.....	17
1.6.3. Biyolojik Bozunabilir Polimerlerin Bozunmasını Etkileyen Faktörler	17
1.6.3.1. Kimyasal yapı	18
1.6.3.2. Yüzey karakteristikleri.....	19
1.6.3.3. Suyun Tutulması	19
1.6.3.4. Kristalinite ve Molekül Ağırlığı.....	20
1.6.3.5. pH.....	20
1.6.3.6. Kopolimer Bileşimi.....	21
1.6.3.7. Enzimler ve Enzimatik Bozunma.....	22
1.6.3.7.1. Enzimler	22
1.6.3.7.2. Enzim Reaksiyonlarının Mekanizması ve Etki Biçimi.....	23
1.6.3.7.3. Enzimatik Bozunma	24
1.6.3.8. Çevresel Faktörler.....	24
1.8. Polimerlerin Erozyonu	25
1.8.1. Homojen ve Heterojen Erozyon.....	25
1.8.2. Erozyon Esnasında Polimer Yapısında Meydana Gelen Değişiklikler	26
1.8.2.1. Morfolojik Değişiklikler	26
1.8.2.2. Bileşim ve Fizikokimyasal Özelliklerdeki Değişiklikler	27
1.9. Sentetik Biyolojik Bozunabilir Polimerler.....	27
1.9.1. Hidrofilik Polimerler.....	27
1.9.2. Poliüretanlar, Poliesterler, Poliamidler, Polianhidritler	28
1.9.3. Sentetik ve Doğal Makromoleküllerin Kompozitleri	28
1.9.3.1. Polisakkarit Esaslı Sistemler	29
1.9.3.2. Nişasta Esaslı Sistemler	29
1.9.3.3. Selüloz Esaslı Sistemler	29
1.9.3.4. Lignoselüloz Esaslı Sistemler	29

1.9.3.5. Protein Esaslı Sistemler	30
1.10. Polimerlerin Biyolojik Bozunabilirliği İçin Test Metotları ve Standartlar	30
1.10.1. Test Metotları	32
1.11. PET'in Modifikasyon Reaksiyonları	38
1.11.1. Modifiye edilmiş ve edilmemiş PET'in hidrolizi ile ilgili çalışmalar	38
1.11.2. PET'in biyolojik bozunabilirliği ile ilgili çalışmalar	41
1.10.3. PET'in alifatik poliesterler veya monomerleri ile modifikasyonu suretiyle biyolojik bozunurluk sağlanması	44
1.11.4. PET'in ve hammaddelerinin diğer bileşiklerle modifikasyonu suretiyle biyolojik bozunurluk sağlanması ile ilgili çalışmalar	45
1.12. Biyolojik Bozunabilir Polimerlerin Hazırlanması ve Kullanım Alanları ile İlgili Çalışmalar	47
1.12.1. Laktik asit, Poli(laktik asit), Laktid ve Poli(laktid) ile İlgili Çalışmalar	47
II. MALZEME VE YÖNTEM.....	55
2.1. Kimyasal Maddeler	55
2.1.1. Poli(etilen tereftalat) (PET)	55
2.1.2. Bis(2-hidroksietil)tereftalat (BHET)	55
2.1.3. Laktik asit (LA)	55
2.1.4. Poli(laktik asit) (PLA)	56
2.1.5. Laktid (LLA/DLLA)	56
2.1.6. Fosfat Tamponu	57
2.1.7. Biyolojik Aktivite Tayininde Kullanılan Kimyasal Maddeler	57
2.1.8. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler	57
2.2. Deneysel Yöntemler	58
2.2.1. Reaksiyonlarda Kullanılan Ham Maddelerin Üretim Yöntemleri	58
2.2.1.1. Bis(2-hidroksietil)tereftalat (BHET) Üretim Yöntemi	58
2.2.1.2. Poli(laktik asit) (PLA) Üretim Yöntemi	58
2.2.2. Reaksiyonlarda Uygulanan Yöntemler	59
2.2.2.1. PET ile Yapılan Reaksiyonlarda Kullanılan Yöntem	59
2.2.2.1.1. PET ve PLA Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlara Ait Yöntem	59
2.2.2.2. BHET ile Yapılan Reaksiyonlarda Kullanılan Yöntem	60
2.2.2.2.1. BHET ve LA Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlara Ait Yöntem	60
2.2.2.2.2. BHET ve PLA Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlara Ait Yöntem	61
2.2.2.2.3. BHET ve LLA/DLLA Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlara Ait Yöntem	61
2.2.3. Analiz Yöntemleri ve Cihazlar	62
2.2.3.1. Yöntemler	62
2.2.3.1.1. Asit İndisi (AI)	62
2.2.3.1.2. Biyolojik Aktivite Tayini	62
2.2.3.1.2.1. Tablet Hazırlama	62
2.2.3.1.2.2. Biyolojik Aktivite Testi	63
2.2.3.1.3. Hidrolitik Bozunma Tayini	63
2.2.3.1.4. DSC Sisteminde Gerçekleştirilen Reaksiyonlara Ait Yöntem	64
2.2.3.1.5. Ürünlerin DSC Tekniği İle İncelenmesi	64
2.2.3.1.5.1. Entalpi Değerlerinin Hesaplanması	65
2.2.3.2. Cihazlar	65
2.2.3.2.1. Isıtıcı	65
2.2.3.2.2. Mekanik Karıştırıcı	65
2.2.3.2.3. Sıcaklık Kontrollü Desikatör Tipi Reaktör Sistemi	66
2.2.3.2.4. Vakum Pompası	66
2.2.3.2.5. Havalandırılmalı Etüv	66
2.2.3.2.6. Vakum Etüvü	66
2.2.3.2.7. pH Metre	67

2.2.3.2.8. Su banyosu	67
2.2.3.2.9. Terazı.....	67
2.2.3.2.10. İnkübatör	67
2.2.3.2.11. Santrifüj.....	68
2.2.3.2.12. Destile Su Cihazı	68
2.2.3.2.13. Diferensiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	68
2.2.3.2.14. Termogravimetri/Diferensiyel Termal Analiz Cihazı (TG/DTA)	68
2.2.3.2.15. Optik Mikroskop.....	68
2.2.3.2.16. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	69
2.2.3.2.17. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR)	69
III. BULGULAR.....	70
3.1. Bis(2-hidroksietil)tereftalat (BHET) Üretimi Denemesi.....	70
3.2. Poli(laktik asit) (PLA) Üretimi Denemesi	71
3.3. DSC Sisteminde Gerçekleştirilen Reaksiyonlara Ait Denemeler.....	71
3.4. PET ve PLA Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlara Ait Denemeler	72
3.5. BHET Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlara Ait Denemeler.....	76
3.5.1. BHET ve LA Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlara Ait Denemeler.....	76
3.5.2. BHET ve PLA Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlara Ait Denemeler	79
3.5.3. BHET ve LLA/DLLA Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlara Ait Denemeler.....	82
3.6. Ürünlerin DSC ile Karakterizasyonu Denemeleri.....	83
3.7. Ürünlerin FTIR Analizi Denemeleri.....	83
3.8. Hidrolitik Bozunma Denemeleri.....	83
3.9. Biyolojik Aktivite Denemeleri	84
IV. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	85
4.1. DSC Sisteminde Gerçekleştirilen Modifikasyon Reaksiyonları	87
4.2. Ürünlerin Isıl Davranışlarının DSC Tekniği İle İncelenmesi.....	93
4.2.1. PET ve PLA Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyon Ürünleri	93
4.2.1.1. Sıcaklık ve Bileşim Etkileri	94
4.2.1.2. Sürenin Etkisi.....	105
4.2.1.3. DSC Grafiklerinden Hesaplanan Entalpi Değerlerinin Karşılaştırılması.....	119
4.2.2. BHET Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyon Ürünleri	124
4.3. Ürünlerin FTIR Analizi ile İncelenmesi	137
4.4. Hidrolitik Bozunma Sonuçları.....	158
4.5. Biyolojik Aktivite Testi Sonuçları.....	168
4.6. Sonuçlar.....	173
V. KAYNAKLAR.....	174
VI. ÖZGEÇMİŞ.....	189

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 4.1:	Deneme 1'e ait DSC grafiği	88
Şekil 4.2:	Deneme 2'ye ait DSC grafiği	88
Şekil 4.3:	PLA'e ait TGA grafiği	89
Şekil 4.4:	Deneme 3'e ait DSC grafiği	90
Şekil 4.5:	Deneme 4'e ait DSC grafiği	90
Şekil 4.6:	Deneme 5'e ait DSC grafiği	91
Şekil 4.7:	Deneme 6'ya ait DSC grafiği	91
Şekil 4.8:	Deneme 7.1 ve 7.2'ye ait DSC grafikleri	94
Şekil 4.9:	Deneme 7.3'e ait DSC grafiği	95
Şekil 4.10:	Deneme 8.1'e ait DSC grafiği	95
Şekil 4.11:	Deneme 8.2'ye ait DSC grafiği	96
Şekil 4.12:	Deneme 8.3'e ait DSC grafiği	96
Şekil 4.13:	Deneme 9.1 ve 9.2'ye ait DSC grafikleri	97
Şekil 4.14:	Deneme 9.3'e ait DSC grafiği	98
Şekil 4.15:	Deneme 12.1 ve 12.2'ye ait DSC grafikleri	98
Şekil 4.16:	Deneme 12.3'e ait DSC grafiği	99
Şekil 4.17:	Deneme 15.1 ve 15.2'ye ait DSC grafikleri	100
Şekil 4.18:	Deneme 15.3'e ait DSC grafiği	100
Şekil 4.19:	Deneme 18.1 ve 18.2'ye ait DSC grafikleri	101
Şekil 4.20:	Deneme 18.3'e ait DSC grafiği	101
Şekil 4.21:	Deneme 21.1'e ait DSC grafiği	102
Şekil 4.22:	Deneme 21.2'ye ait DSC grafiği	103

Şekil 4.23:	Deneme 21.3'e ait DSC grafiği	103
Şekil 4.24:	Deneme 24.1 ve 24.2'ye ait DSC grafikleri	104
Şekil 4.25:	Deneme 24.3'e ait DSC grafiği	104
Şekil 4.26:	Deneme 9.1-9.2-10.1-10.2'ye ait DSC grafikleri.....	105
Şekil 4.27:	Deneme 10.3'e ait DSC grafiği	106
Şekil 4.28:	Deneme 11.1 0ve 11.2'ye ait DSC grafikleri	106
Şekil 4.29:	Deneme 11.3'e ait DSC grafiği	107
Şekil 4.30:	Deneme 13.1-13.2-14.1-14.2'ye ait DSC grafikleri.....	108
Şekil 4.31:	Deneme 13.3'e ait DSC grafiği	108
Şekil 4.32:	Deneme 14.3'e ait DSC grafiği	109
Şekil 4.33:	Deneme 16.1 ve 16.2'ye ait DSC grafikleri	110
Şekil 4.34:	Deneme 16.3'e ait DSC grafiği	110
Şekil 4.35:	Deneme 17.1 ve 17.2'ye ait DSC grafikleri	111
Şekil 4.36:	Deneme 17.3'e ait DSC grafiği	111
Şekil 4.37:	Deneme 19.1-19.2-20.1-20.2'ye ait DSC grafikleri.....	112
Şekil 4.38:	Deneme 19.3'e ait DSC grafiği	113
Şekil 4.39:	Deneme 20.3'e ait DSC grafiği	113
Şekil 4.40:	Deneme 22.1 ve 22.2'ye ait DSC grafikleri	114
Şekil 4.41:	Deneme 22.3'e ait DSC grafiği	115
Şekil 4.42:	Deneme 23.1 ve 23.2'ye ait DSC grafikleri	115
Şekil 4.43:	Deneme 23.3'e ait DSC grafiği	116
Şekil 4.44:	Deneme 25.1-25.2-26.1-26.2'ye ait DSC grafikleri.....	117
Şekil 4.45:	Deneme 25.3'e ait DSC grafiği	117
Şekil 4.46:	Deneme 26.3'e ait DSC grafiği	118

Şekil 4.47:	Deneme 7, 21, 24 ürünlerine ait DSC grafikleri (180-280°C).....	120
Şekil 4.48:	Deneme 8, 21, 24 ürünlerine ait DSC grafikleri (100-200°C).....	121
Şekil 4.49:	Deneme 15, 18 ve 19 ürünlerine ait DSC grafikleri (100-200°C).....	122
Şekil 4.50:	Deneme 15, 18 ve 19 ürünlerine ait DSC grafikleri (160-280°C).....	122
Şekil 4.51:	Deneme 9, 10, 11 ürünlerine ait DSC grafikleri (160-280°C).....	123
Şekil 4.52:	Deneme 27 ve 28 ürünlerine ait DSC grafikleri (160-280°C).....	125
Şekil 4.53:	Deneme 29 - 31 ürünlerine ait DSC grafikleri (160-280°C)	126
Şekil 4.54:	Deneme 36, 38 - 40 ürünlerine ait DSC grafikleri (160-280°C)	127
Şekil 4.55:	Deneme 42 - 44 ürünlerine ait DSC grafikleri (160-280°C)	127
Şekil 4.56:	Deneme 45-47 ürünlerine ait DSC grafikleri (180-280°C)	129
Şekil 4.57:	Deneme 49, 52-54 ürünlerine ait DSC grafikleri (160-280°C)	129
Şekil 4.58:	Deneme 55-58 ürünlerine ait DSC grafikleri (160-280°C)	131
Şekil 4.59:	Deneme 27'ye ait DSC grafiği	131
Şekil 4.60:	Deneme 28'e ait DSC grafiği	131
Şekil 4.61:	Deneme 29'a ait DSC grafiği	132
Şekil 4.62:	Deneme 30'a ait DSC grafiği	132
Şekil 4.63:	Deneme 31'e ait DSC grafiği	132
Şekil 4.64:	Deneme 32'e ait DSC grafiği	132
Şekil 4.65:	Deneme 33'e ait DSC grafiği	132
Şekil 4.66:	Deneme 34'e ait DSC grafiği	132
Şekil 4.67:	Deneme 35'e ait DSC grafiği	133
Şekil 4.68:	Deneme 36'ya ait DSC grafiği	133
Şekil 4.69:	Deneme 37'ye ait DSC grafiği	133
Şekil 4.70:	Deneme 38'e ait DSC grafiği	133
Şekil 4.71:	Deneme 39'a ait DSC grafiği	133

Şekil 4.72:	Deneme 40'a ait DSC grafiği	133
Şekil 4.73:	Deneme 41'e ait DSC grafiği	134
Şekil 4.74:	Deneme 42'ye ait DSC grafiği	134
Şekil 4.75:	Deneme 43'e ait DSC grafiği	134
Şekil 4.76:	Deneme 44'e ait DSC grafiği	134
Şekil 4.77:	Deneme 45'e ait DSC grafiği	134
Şekil 4.78:	Deneme 46'ya ait DSC grafiği	134
Şekil 4.79:	Deneme 47'ye ait DSC grafiği	135
Şekil 4.80:	Deneme 48'e ait DSC grafiği	135
Şekil 4.81:	Deneme 49'a ait DSC grafiği	135
Şekil 4.82:	Deneme 50'ye ait DSC grafiği	135
Şekil 4.83:	Deneme 51'e ait DSC grafiği	135
Şekil 4.84:	Deneme 52'ye ait DSC grafiği	135
Şekil 4.85:	Deneme 53'e ait DSC grafiği	136
Şekil 4.86:	Deneme 54'e ait DSC grafiği	136
Şekil 4.87:	Deneme 55'e ait DSC grafiği	136
Şekil 4.88:	Deneme 56'ya ait DSC grafiği	136
Şekil 4.89:	Deneme 57'ye ait DSC grafiği	136
Şekil 4.90:	Deneme 58'e ait DSC grafiği	136
Şekil 4.91:	LA'e ait FTIR spektrumu	137
Şekil 4.92:	PLA'e ait FTIR spektrumu	138
Şekil 4.93:	(a) LLA'ya ve (b) DLLA'ya ait FTIR spektrumları	138
Şekil 4.94:	(a) Atık PET'e ve (b) BHET'e ait FTIR spektrumları	139
Şekil 4.95:	(a) Atık PET'e ve (b) deneme 7 (nitrofenolde çözülerek 8 saat 140°C de ısıtılmış atık PET) ürününe ait FTIR spektrumları	139

- Şekil 4.96 : (a) Fiziksel olarak karıştırılarak harmanlanmış %90 BHET-%10 PLA harmanının, (b) Eritilerek harmanlanmış %90 BHET-%10 PLA harmanının, (c) Fiziksel olarak karıştırılarak harmanlanmış %90 PET-%10 PLA harmanının FTIR spektrumları..... 143
- Şekil 4.97 : (a) BHET'in, (b) PLA'in, (c) Fiziksel olarak karıştırılarak harmanlanmış %90 BHET-%10 PLA harmanının (d) Eritilerek harmanlanmış %90 BHET-%10 PLA harmanının, (e) Fiziksel olarak karıştırılarak harmanlanmış %90 PET-%10 PLA harmanının FTIR spektrumları..... 144
- Şekil 4.98 : (a) deneme 7 (nitrofenolde çözülerek 8 saat 140°C de ısıtılmış PET) ürününün, (b) PLA'in, (c) %90 PET - %10 PLA karışımının nitrofenollü ortamda ve DBKO katalizörlüğünde 140°C de 8 saatlik süre ile yapılan reaksiyonu ile elde edilen deneme 9 ürününün, (d) %90 PET - %10 PLA karışımının nitrofenollü ortamda ve DBKO katalizörlüğünde 140°C de 24 saatlik süre ile yapılan reaksiyonu ile elde edilen deneme 11 ürününün FTIR spektrumları 145
- Şekil 4.99 : (a) deneme 7 (nitrofenolde çözülerek 8 saat 140°C de ısıtılmış PET) ürününün, (b) PLA'in, (c) %90 PET - %10 PLA karışımının nitrofenollü ortamda ve DBKO katalizörlüğünde, 170°C de 8 saatlik süre ile yapılan reaksiyonu ile elde edilen deneme 12 ürününün, (d) %90 PET - %10 PLA karışımının nitrofenollü ortamda ve DBKO katalizörlüğünde, 170°C de 24 saatlik süre ile yapılan reaksiyonu ile elde edilen deneme 14 ürününün FTIR spektrumları..... 147
- Şekil 4.100 : (a) BHET'in, (b) BHET'in %1 oranında ZnAc ile 225°C de 2 saat süre ile ısıtılması sonucu elde edilen deneme 27 ürününün, (c) BHET'in %1 oranında ZnAc ile 225°C de 4 saat süre ile ısıtılması sonucu elde edilen deneme 28 ürününün FTIR spektrumları..... 148
- Şekil 4.101 : (a) %90 BHET %10 LA karışımının 225 °C de gerçekleştirilen ½ saat reaksiyonu (deneme 36) ürününün, (b) %90 BHET %10 LA karışımının 225 °C de gerçekleştirilen 2 saat reaksiyonu (deneme 39) ürününün, (c) %90 BHET %10 LA karışımının 225 °C de gerçekleştirilen 4 saat reaksiyonu (deneme 40) ürününün, (d) %90 BHET %10 LA karışımının 225 °C de gerçekleştirilen 8 saat reaksiyonu (deneme 41) ürününün FTIR spektrumları..... 149
- Şekil 4.102 : (a) %95 BHET %5 LA karışımının 225°C de gerçekleştirilen ¼ saat reaksiyonu (deneme 32) ürününün, (b) %95 BHET %5 LA karışımının 225°C de gerçekleştirilen 4 saat reaksiyonu (deneme 34) ürününün FTIR spektrumları..... 150
- Şekil 4.103 : (a) %97.5 BHET - %2.5 LA karışımının 225°C de gerçekleştirilen ¼ saat reaksiyonu (deneme 29) ürününün, (b) %95 BHET %5 LA karışımının 225°C de gerçekleştirilen 2 saat reaksiyonu (deneme 30) ürününün, (c) %95 BHET - %5 LA karışımının 225°C de gerçekleştirilen 4 saat reaksiyonu (deneme 31) ürününün FTIR spektrumları..... 151

Şekil 4.104 :	(a) %90 BHET %10 PLA karışımının 225°C de gerçekleştirilen ½ saat reaksiyonu (deneme 48) ürününün, (b) %90 BHET %10 PLA karışımının 225°C de gerçekleştirilen 2 saat reaksiyonu (deneme 52) ürününün, (c) %90 BHET %10 PLA karışımının 225°C de gerçekleştirilen 4 saat reaksiyonu (deneme 53) ürününün, (d) %90 BHET %10 PLA karışımının 225°C de gerçekleştirilen 8 saat reaksiyonu (deneme 54) ürününün FTIR spektrumları.....	153
Şekil 4.105 :	(a) %95 BHET %5 PLA karışımının 225°C de gerçekleştirilen ¼ saat reaksiyonu (deneme 45) ürününün, (b) %95 BHET %5 PLA karışımının 225°C de gerçekleştirilen 4 saat reaksiyonu (deneme 47) ürününün FTIR spektrumları.....	154
Şekil 4.106 :	(a) %97.5 BHET %2.5 PLA karışımının 225°C de ¼ saat gerçekleştirilen reaksiyon (deneme 42) ürününün, (b) %95 BHET %5 PLA karışımının 225°C de 2 saat gerçekleştirilen reaksiyon (deneme 43) ürününün, (c) %95 BHET %5 PLA karışımının 225°C de 4 saat gerçekleştirilen reaksiyon (deneme 44) ürününün FTIR spektrumları.....	155
Şekil 4.107 :	(a) DLLA'nın, (b) %90 BHET - %10 DLLA karışımının 225°C de 2 saat gerçekleştirilen reaksiyon (deneme 57) ürününün, (c) %90 BHET - %10 DLLA karışımının 225°C de 4 saat gerçekleştirilen reaksiyon (deneme 58) ürününün FTIR spektrumları.....	156
Şekil 4.108 :	(a) LLA'nın, (a) %90 BHET %10 LLA karışımının 225°C de 2 saat gerçekleştirilen reaksiyon (deneme 55) ürününün, (b) %90 BHET %10 LLA karışımının 225°C de 4 saat gerçekleştirilen reaksiyon (deneme 56) ürününün FTIR spektrumları.....	157
Şekil 4.109:	Deneme 9, deneme 10 ve deneme 11 ürünlerinin 4 hafta sonunda belirlenen % ağırlık kayıpları	159
Şekil 4.110:	Deneme 12, deneme 13 ve deneme 14 ürünlerinin 4 hafta sonunda belirlenen % ağırlık kayıpları	159
Şekil 4.111:	Deneme 18, deneme 19 ve deneme 20 ürünlerinin 4 hafta sonunda belirlenen % ağırlık kayıpları	160
Şekil 4.112:	Deneme 21, deneme 22 ve deneme 23 ürünlerinin 4 hafta sonunda belirlenen % ağırlık kayıpları	160
Şekil 4.113:	Deneme 27 ve deneme 28 ürünlerinin 4 hafta sonunda belirlenen % ağırlık kayıpları	162
Şekil 4.114:	Deneme 30 ve deneme 31 ürünlerinin 4 hafta sonunda belirlenen % ağırlık kayıpları	162
Şekil 4.115:	Deneme 33 ve deneme 34 ürünlerinin 4 hafta sonunda belirlenen % ağırlık kayıpları	163

Şekil 4.116:	Deneme 37, deneme 39 ve deneme 40 ürünlerinin 4 hafta sonunda belirlenen % ağırlık kayıpları	164
Şekil 4.117:	Deneme 43 ve deneme 44 ürünlerinin 4 hafta sonunda belirlenen % ağırlık kayıpları	165
Şekil 4.118:	Deneme 46 ve deneme 47 ürünlerinin 4 hafta sonunda belirlenen % ağırlık kayıpları	165
Şekil 4.119:	Deneme 50, deneme 52 ve deneme 53 ürünlerinin 4 hafta sonunda belirlenen % ağırlık kayıpları	166
Şekil 4.120:	Deneme 55, deneme 56, deneme 57 ve deneme 58 ürünlerinin 4 hafta sonunda belirlenen % ağırlık kayıpları	167
Şekil 4.121:	Deneme 19 ürününün optik mikroskop fotoğrafı	169
Şekil 4.122:	Deneme 40 ürününün optik mikroskop fotoğrafı	169
Şekil 4.123:	Deneme 41 ürününün optik mikroskop fotoğrafı	169
Şekil 4.124:	Deneme 52 ürününün optik mikroskop fotoğrafı	169
Şekil 4.125:	Deneme 54 ürününün optik mikroskop fotoğrafı	169
Şekil 4.126:	Deneme 56 ürününün optik mikroskop fotoğrafı	169
Şekil 4.127:	Atık PET'in SEM fotoğrafı	169
Şekil 4.128:	Deneme 39 ürününün SEM fotoğrafı	169

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1:	Doğal polimerler ve biyolojik bozunabilirlik özellikleri.....	13
Tablo 1.2:	Sentetik polimerler ve biyolojik bozunabilirlik özellikleri	14
Tablo 1.3:	Plastiklerin dayanıklılık test standartları	35
Tablo 1.4:	Plastiklerin dayanım testlerinde kullanılan mantar, bakteri ve algler	36
Tablo 1.5:	Plastiklerin mantarlara karşı direncinin ISO 846 standartına göre derecelendirilmesi.....	37
Tablo 1.6:	Aromatik poliesterlerin, alifatik komponent ilavesi sonrasında hidrolitik ve biyolojik bozunmalarının incelendiği çalışmaların özeti.....	43
Tablo 4.1:	Deneme 1-6'ya ait reaksiyon şartları.....	87
Tablo 4.2:	Deneme 7-26'ya ait reaksiyon şartları.....	93
Tablo 4.3:	PET ve PLA kullanılarak gerçekleştirilen denemelere ait reaksiyon şartları ve ürünlerin entalpi değerleri.....	119
Tablo 4.4:	BHET ve LA kullanılarak gerçekleştirilen denemelere ait reaksiyon şartları ve ürünlerin entalpi değerleri.....	124
Tablo 4.5:	BHET ve PLA kullanılarak gerçekleştirilen denemelere ait reaksiyon şartları ve ürünlerin entalpi değerleri.....	128
Tablo 4.6:	BHET ve LLA/DLLA kullanılarak gerçekleştirilen denemelere ait reaksiyon şartları ve ürünlerin entalpi değerleri	130
Tablo 4.7:	PET kullanılarak gerçekleştirilen denemeler sonunda elde edilen ürünlerin hidrolitik bozunma sonunda gözlenen % ağırlık kayıpları	158
Tablo 4.8:	BHET kullanılarak gerçekleştirilen denemeler sonunda elde edilen ürünlerin hidrolitik bozunma sonunda gözlenen % ağırlık kayıpları	161
Tablo 4.9:	Biyolojik aktivite testi sonuçları.....	168

ÖZET

POLİETİLEN TEREFTALAT (PET)'İN BİYOLOJİK BOZUNABİLEN ARA ÜRÜNLERLE MODİFİKASYONU

PET'in biyolojik bozunabilir kopolimerlerinin hazırlanması amacıyla, PET ve PET'in depolimerizasyon ürünü olan bis(2-hidroksietil)tereftalat (BHET), biyolojik bozunabilirlik özelliğine sahip polimer oluşturabilen laktik asit (LA), L-laktid (LLA), DL-laktid (DLA) ve laktik asidin polimeri olan poli(laktik asit) (PLA) ile çeşitli katalizörler varlığında reaksiyona tabi tutulmuştur.

PET ile yapılan modifikasyon reaksiyonları, çözücülü (o-nitrofenol) ortamda ve dibütil kalay oksit (DBKO) katalizörlüğünde, ağırlıkça farklı oranlarda PET ve PLA kullanılarak, 140 ve 170°C'lerde ve 8, 16 ve 24 saatlik periyotlarda gerçekleştirilmiştir. BHET ile yapılan reaksiyonlar ise, çözücsüz ortamda ve çinko asetat (ZnAc) katalizörlüğünde, ağırlıkça farklı oranlarda BHET ve LA/PLA/LLA/DLA kullanılarak, 225°C ve 20 mmHg'da, ¼-8 saatlik periyotlarda gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen modifiye ürünler, DSC ve FTIR analizi ile incelenmiş ayrıca bu ürünlerin biyolojik bozunabilirliklerini incelemek amacıyla, biyolojik aktivite ve hidrolitik bozunma testleri gerçekleştirilmiştir. Bu testler sonunda elde edilen ürünlerin % ağırlık kayıpları hesaplanmış ve ürün yüzeyleri optik mikroskop ve SEM ile incelenmiştir.

Gerçekleştirilen reaksiyonlar sonunda elde edilen ürünlerin, kristallenme özelliğine ve genel olarak 230-255°C arasında erime sıcaklığına sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca, modifikasyon amacı ile kullanılan maddelerin, türüne ve miktarına bağlı olarak, ana PET zinciri içerisine monomerik veya polimerik üniteler şeklinde girdiği belirlenmiştir. Gerçekleştirilen reaksiyonlarda hidrolitik olarak bozunabilen ürünler elde edilmiş olup, PLA kullanımının, bozunabilir ürün eldesi için daha uygun olduğu belirlenmiştir. Kullanılan başlangıç maddelerine ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak, ürünlerde, pH:7.2'de hidrolitik bozunma sonucu oluşan ağırlık kayıplarının, 4. hafta sonu itibarı ile %0.7-49 arasında değiştiği, biyolojik bozunabilirlik testleri sonucunda da, elde edilen ürünlerin 1 haftalık süre sonunda %0.2-17 arasında ağırlık kaybına uğradıkları belirlenmiştir.

SUMMARY

MODIFICATION OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) (PET) WITH BIODEGRADABLE INTERMEDIATES

For the preparation of biodegradable copolymers of PET, PET and bis(2-hydroxyethyl terephthalate) (BHET) which is the depolymerization product of PET, were reacted with biodegradable polymers producing compounds such as lactic acid (LA), L-lactide (LLA), DL-lactide (DLLA) and poly(lactic acid) (PLA) in the presence of various catalyst.

In case of the modification reactions were carried out with PET, different weight ratio of PET and PLA were used in the o-nitrophenol as solvent at 140 and 170°C for 8, 16 and 24 hour periods in the presence of dibutyltin oxide as catalyst. In the reactions were carried out with BHET, it was used different weight ratio of BHET and LA/PLA/LLA/DLLA were used without solvent, at 225°C and 20 mmHg for the ¼-8 hour periods in the presence of zinc acetate as catalyst.

Obtained modified products were investigated by using DSC and FTIR analysis. In order to investigate the biodegradability of these products, biological activation and hydrolytic degradability tests were carried out and then by weighting obtained products and their weight loss % were calculated. Surface of these products were investigated by using optic microscope and SEM.

Products obtained from above mentioned reactions are crystallizable and they have melting point at the range of 230-255°C. It was determined that modification materials were presented in the PET backbone as monomeric or polymeric units depending on types and amounts of modification materials. Hydrolytic degradable products were obtained from modification reactions and PLA was found to be the most suitable materials in order to obtain biodegradable polymers. Depending on raw materials and reaction conditions, weight loss due to hydrolytic degradation at pH: 7.2 was found to be 0.7-49 % after four-week period. Biodegradability tests showed that 0.2-17 % weight loss were found after one-week period.

I. GİRİŞ

Plastik malzemeler, dünya plastik endüstrisinde 1925'lerden sonra gittikçe artan hızda gerçekleşen gelişmeler sonucunda günümüzde hayatımızın her alanına girmiştir. 1994 yılı itibarı ile sadece Batı Avrupa'da tüketilen plastik miktarı 27.5 milyon tondur. Bunun %42'si ambalaj sektöründe, %20'si inşaat sektöründe, %11'i elektrik-elektronik sektöründe, %8'i otomotiv sektöründe, %4'ü zirai sektörde ve %15'i de diğer sektörlerde kullanılmıştır [1]. Plastik malzeme tüketiminin artması beraberinde çevresel problemleri de getirmiştir. Toplam katı atıklar içerisindeki yaklaşık %10'luk payı ile plastikler ağırlıkça önemli miktarlarda olmasalar da hacimsel olarak dikkat çekici boyutlara ulaşmışlardır. Örneğin Batı Avrupa'da plastikler toplam katı atıkların ağırlıkça sadece %8'ini oluştururken, bu oran hacimsel olarak %30 civarındadır[2].

Plastik atık problemi 1980'li yıllardan itibaren ülkelerin ciddi bir gündem maddesi olmuştur. Bu problemin giderilmesi için getirilen çözümler, atıkların kaynağında önlenmesi ya da atık oluşturan malzemenin kullanımının azaltılması, gömme, yakma, kimyasal geri kazanma, UV ışıması ile parçalanma (foto bozunma) ve bakteriyel etki ile parçalanma (biyolojik bozunma) dır.

Günümüzde, genel olarak, tüketici kaynaklı plastik atıklar diğer atıklarla beraber, çöp boşaltma sahalarına atılmakta, uygun gömme alanlarına gömülme veya yakılmaktadırlar. Bu yöntem düşük maliyetli olmasına rağmen uygun gömme alanlarının bulunamaması, mevcut gömme alanlarının dolması ve yarattığı çevre ve görüntü kirliliği açısından giderek önemini kaybetmektedir. Diğer bir alternatif olan yakma prosesi de gittikçe artan maliyeti, yarattığı çevre kirliliği ve geri kazanılabilir kaynakların yok edilmesinin getirdiği ekonomik kayıpların fazlalığı gibi problemlerle karşı karşıyadır. Burada sözü edilen tüm bu olumsuzluklar, çevre koruma bilincinin giderek artması ve geri kazanılabilir kaynakların ekonomik ve çevresel açıdan kabul edilebilir bir şekilde değerlendirilmesi yönündeki çalışmalar ile birleştiğinde, günümüzde atık plastiklerin yeniden kullanımı ya da geri kazanımı önem kazanmıştır. Ancak, tüketici kaynaklı katı atıkların geri dönüşümünü sağlamak kolay değildir. ABD'de de yılda 207 milyon ton çöp toplanmakta, bunun %16'sı yakılmakta, %62'si gömülme ve %22'si geri dönüştürülmektedir. Çöpün %9.3'ü plastik olup bunun ancak %3.5'i civarında bir bölümü geri kazanılabilmektedir. Batı Avrupa'da ise 1994 yılı rakamlarına göre tüketici kaynaklı atık plastiklerin %73'ü gömülme veya yakılmakta, %9'u geri dönüştürülmekte, %17'si enerji üretiminde değerlendirilmektedir. Buna karşılık üretici kaynaklı atıklarda geri dönüşüm oranı %96'dır [1].

Günümüz çevresel problemleri için olası çözümlerden biri, paketlenme amacıyla kullanılan biyolojik bozunmaz plastiklerin yerine biyolojik bozunabilir polimerik malzemelerin geliştirilmesidir. Şimdiye kadar ambalajlama gibi kısa süreli kullanımlar için sentezlenen biyolojik bozunabilir polimerlerin nihai uygulamaları, ekonomik nedenlerle, sınai açıdan uygulanabilirlik sağlayamadılar. Ancak bozunabilen polimerler, gelecekte katı atık problemini hafifletmede pozitif rol alacaklardır. Poliesterlerin doğal polimerlere olan yapısal benzerliğine rağmen, alifatik düz zincirli poliesterler biyolojik bozunabilmekte fakat aromatik dallanmış analogları ise bu özelliği taşımamaktadır. Bu nedenle biyolojik olarak bozunabilen ve hidroliz olabilen alifatik poliesterler; poli(glikolik asit), poli(laktik asit) gibi α -hidroksipoliesterler; poli(kaprolakton), poli(β -propilakton), poli(bütürolakton) gibi diğer tip poliesterler ve bu esterlerin kopolimerleri yoğun olarak incelenmiştir. Ancak PET'e biyolojik bozunabilirlik özelliği kazandırmak amacıyla çok az sayıda çalışma yapılmış ve bu çalışmalar sonucunda da bu aromatik poliesterin biyolojik bozunabilirlik özelliklerinin artırılabilmesi için henüz tatminkar net bir formülasyona ulaşılamamıştır.

Daha sonra ayrıntılı bir şekilde bölüm sonunda verildiği gibi, PET'in bio-çevresel şartlar altında bozunması konusunda, daha önce yapılmış olan çalışmalar incelendiğinde, genellikle PET'in yüksek sıcaklıkta hidrolizinin çoğunlukta olduğu çalışmalara rastlanmıştır. Ayrıca PET'in ve/veya ham maddelerinin alifatik poliesterler veya monomerleri ile modifikasyonu suretiyle biyolojik bozunabilirlik sağlanmasına ait az sayıda çalışma mevcuttur. PET'in uygun hidrolizlenebilenlerle birleşimi ve polimer omurgası üzerine hidrofilik segmentler ilavesi suretiyle PET'in hidrolizlenebilirliğini dolayısıyla biyolojik bozunabilirliğini arttırmak amacıyla yapılan çalışmalar ise oldukça azdır.

Bu çalışmada, atık PET'in biyolojik bozunabilir kopolimerlerinin hazırlanması öngörülmüş ve bu amaçla PET ve PET'in depolimerizasyon ara ürünü olan bis(2-hidroksietil)tereftalat (BHET), biyolojik bozunabilirlik özelliğine sahip polimer oluşturabilen laktik asit (LA), L-laktid (LLA), DL-laktid (DLA) ve laktik asitin polimeri olan poli(laktik asit) (PLA) ile çeşitli katalizörler varlığında modifiye edilmiştir. Elde edilen modifiye polimerlerin, DSC tekniği ve FTIR analizleri ile oluşumları ve yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. Ayrıca ürünlerin, biyolojik olarak bozunabilirliklerini incelemek amacıyla, bakteriyolojik ortamda biyolojik aktivite ve hidrolitik bozunma testleri gerçekleştirilmiştir. Bu testler sonucunda ürünlerin yüzeyleri optik mikroskop ve SEM ile incelenmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

1.1. PET'in Özellikleri ve Üretimi

Polietilen tereftalat (PET), tereftalik asit veya dimetil tereftalat ile etilen glikolden elde edilen, erime sıcaklığı 250-267°C, camsı geçiş sıcaklığı 69°C, bozunma sıcaklığı 283-306°C olan yarı kristalin ve termoplastik özellikte doymuş lineer bir poliesterdir.

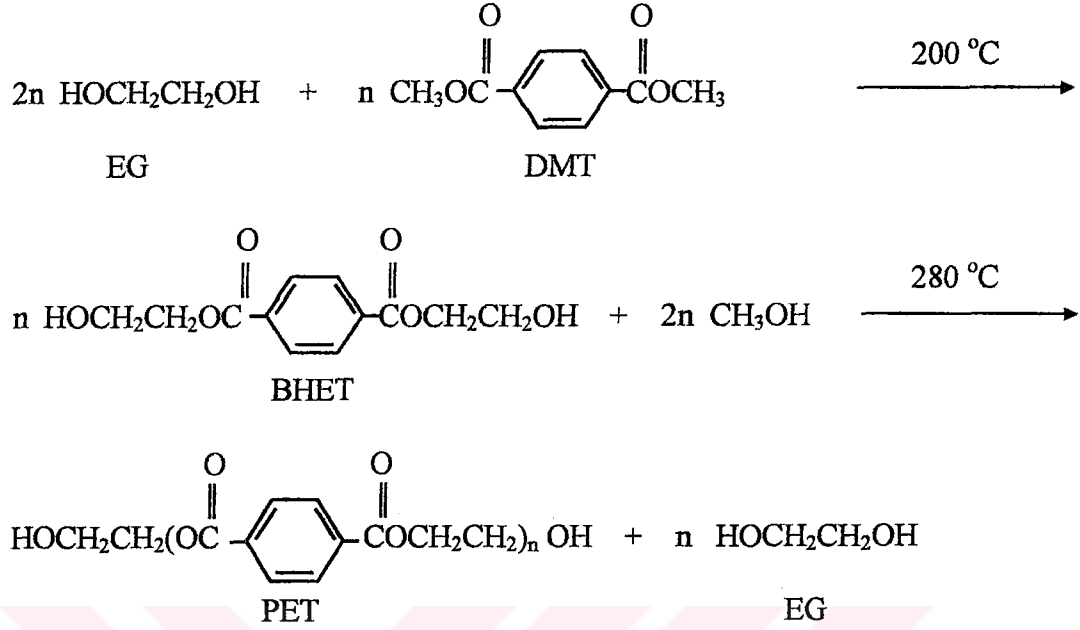
PET, yüksek kimyasal ve mekanik dayanım, yüksek boyutsal kararlık, hafiflik, düşük gaz geçirgenliği, düşük su absorpsiyonu, düşük CO₂ difüzyonu gibi özellikleri kadar, şeffaflık, yüzey parlaklığı, iyi ışık geçirgenliği, düzgün yüzey gibi diğer estetik görünümü ilgilendiren özellikleri ile de karakterize edilir. PET'in en önemli avantajı, toksik olmayan doğasıdır. Bu özelliği sayesinde özellikle gıda endüstrisinde, insan organizması için herhangi bir yan etkisi olmayan ambalaj üretiminde geniş bir uygulama sahasına sahiptir.

PET, 1950'lerin başında ticari bir önem kazanmış ve zamanla gittikçe genişleyen bir ölçekte kullanımı artmıştır. Günümüzde PET, tekstil endüstrisinde, ambalaj malzemesi üretiminde, fotoğraf filmi üretiminde, audio ve video teyp üretiminde, elektrik izolasyonunda ve çeşitli mühendislik ürünlerinde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır [3].

Günümüzde PET iki ayrı yöntem ile üretilmektedir. PET'in kesikli olarak üretildiği klasik metod, üç aşamalı bir üretim yöntemidir. Birinci aşamada 160°C'da eritilen dimetil tereftalat (DMT), ikinci aşamada etilen glikol (EG) ün fazlası ile hafif bazik katalizörler varlığında, 150-200°C sıcaklıkta reaksiyona tabi tutulmaktadır. Reaksiyon başlangıcında DMT'in süblimasyonunu önlemek amacıyla sıcaklık düşüktür. Reaksiyon sonunda, açığa çıkan metanol uzaklaştırılarak, bis(2-hidroksietil tereftalat) (BHET) ara ürünü elde edilir. Üçüncü aşamada ise BHET, atmosfer basıncında ve 250°C nin biraz üzerinde polikondenzasyona reaksiyonuna tabi tutulur. Reaksiyon boyunca açığa çıkan etilen glikol fazlası uzaklaştırılır ve takiben basıncın düşürülmesi ile sıcaklık yükseltilir. 270-280°C de ve vakum altında polikondenzasyon reaksiyonu tamamlanır [4, 5].

PET'in diğer üretim yönteminde ise başlangıç maddeleri tereftalik asit (TFA) ve etilen glikoldür. Sıcaklık TFA'in düşük çözünürlüğü sebebiyle 220-260°C'da tutulmaktadır. Oluşan yan ürün su sürekli uzaklaştırılarak denge poliesterifikasyon lehine kaydırılmaktadır. Reaksiyonu katalizörsüz olarak yürütmek mümkün olmakla beraber, aminler gibi bazik katalizörler veya diğer esterifikasyon katalizörleri reaksiyonu hızlandırmak amacıyla kullanılmaktadır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra,

basınç azaltılarak sıcaklık yükseltilmekte ve etilen glikol fazlası destilasyonla uzaklaştırılmaktadır [5-6].



1.2. PET'in Geri Kazanımı

PET'in geri kazanımına karşı gittikçe büyüyen ilgi, bu polimerin ambalajlama sahasında, özellikle de şişe olarak geniş oranda kullanılmasına bağlıdır. 1970'lerin ortalarından beri, ilk olarak ABD ve Kanada ve takiben de Batı Avrupa'da içecek şişelerinin üretiminde kullanılan PET miktarı artmıştır. PET'in bütün dünyadaki tüketimi yaklaşık 13 milyon tondur. Bunun 9.5 milyon tonu tekstil endüstrisinde, 2 milyon tonu audio ve video teyp üretiminde ve 1.5 milyon tonu da çeşitli tipteki şişe ve kavanozların üretiminde kullanılmıştır [7]. Batı Avrupa'da, 1994 yılı itibariyle 27.5 milyon ton olan plastik tüketimi içindeki 800 bin tonluk payı ile PET, toplam tüketim miktarının %2.9 una ulaşmıştır. Türkiye'nin Batı Avrupa'daki toplam plastik tüketimi içindeki payı ise yaklaşık 1 milyon ton ile % 3.7 dir [1]. Türkiye'de ambalaj malzemesi olarak kullanılan PET miktarı kesin olarak bilinmemekle birlikte 7500 ton/yıl olduğu tahmin edilmektedir [2].

PET, çevreye doğrudan zarar vermez. Fakat atık plastikler içindeki belirgin varlığı ve atmosferik ve biyolojik şartlara karşı olan yüksek direnci göz önüne alındığında en azından görüntü kirliliği yaratan bir malzemedir. Çevresel olduğu kadar ekonomik sebeplerle de desteklenen geniş ölçekli PET geri kazanımı; cam, kağıt ya da metal gibi diğer geleneksel malzemelerin geri kazanımına benzer şekildedir. Ancak, günümüzde ağır çevreci baskılar sebebiyle, daha önce de belirtildiği gibi, cam ya da

kağıt malzemeler gibi atık polimerin gömülmesi veya yakılması şeklindeki yöntemler giderek önemini kaybetmektedir. Bu tip uygulamalar düşük maliyetli olmasına rağmen, meydana getirdiği toprak, yüzey suları ve hava kirliliği sebebiyle, düşük ölçekte uygulama sahası bulabilmiştir. Gömülen katı atıklar içerisinde yer alan plastik atık oranı sadece %7 dir [8]. Plastik atıkların, polimer, monomer, yakıt veya kimyasal üretiminde tekrar kullanılabilir hale dönüştürülmesi ise kimyasal geri kazanım olarak tanımlanmakta ve günümüzde PET için en çok tercih edilen yöntemlerden biri olmaya devam etmektedir.

1.3. PET'in Kimyasal Geri Kazanımı

PET'i de içeren atık polimerlerin geri kazanımı, pek çok yolla yapılabilmektedir. Bunlar; birincil (primer), ikincil (sekonder), üçüncül (tersiyer) ve dördüncül (kuaterner) geri dönüşümdür.

1.3.1. Birincil (Primer) Dönüşüm

Kullanılmış polimerin toplanması, parçalanması, granül haline getirilmesi ve sonra da üretime tekrar katılması en çok bilinen geri kazanım yöntemidir. Bu dönüşüm PET atıkların, taze ham maddeye polimerizasyonun başlangıç kademesinde ya da BHET kademesinde ilavesi şeklinde gerçekleştirilmektedir. Ancak bu şekilde elde edilen geri kazanılmış PET ile yapılan ürünler, aranan yüksek kaliteye sahip olamamaktadırlar. Birincil (primer) dönüşüm olarak bilinen bu geri kazanım yönteminde elde edilen ürünlerin asetaldehit ve hidroperoksitlerin oluşumu sebebiyle renkli ve düşük mekanik özelliklere sahip olduğu bilinmektedir [5].

1.3.2. İkincil (Sekonder) Dönüşüm

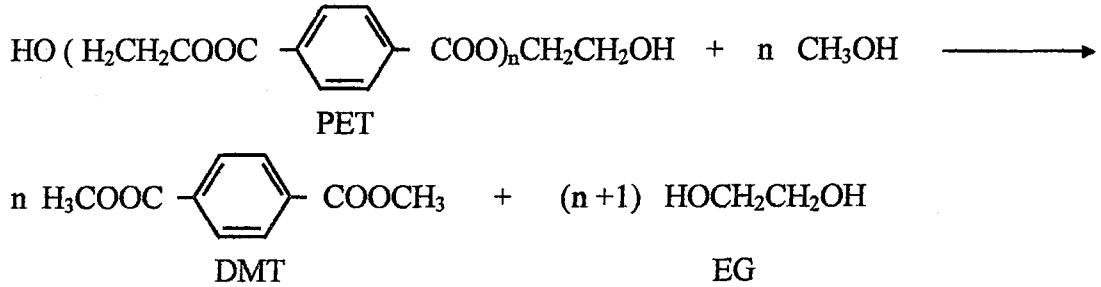
Birincil dönüşüme uygun olmayan atıkların diğer polimerlerle karıştırılarak daha düşük kaliteli ve ucuz ürünlere şekillendirilmesi olarak bilinen ikincil (sekonder) dönüşümde ise elde edilen ürünlerin mekanik özellikleri, PET ve diğer polimerin birbirleri içinde homojen dağılmalarına bağlıdır. Ancak PET'in yüksek erime sıcaklığı sebebiyle yeterli homojenlik sağlanamaması ve yüksek sıcaklıklarda diğer polimerin bozunması gibi problemlerden dolayı, bu şekilde bir geri kazanım pek fazla tercih edilmemektedir [5].

1.3.3. Üçüncül (Tersiyer) Dönüşüm

Atık polimerin ham maddelerine, ara ürünlere veya diğer kimyasallara dönüştürüldüğü üçüncül (tersiyer) dönüşüm prosesinde, amaç atık polimerin pirolizi veya fiziksel ya da kimyasal olarak bozundurulmasıdır [5]. Kimyasal geri kazanım yöntemlerinden alkoliz, hidroliz ve glikoliz bugün ticari ölçekte kullanılmaktadırlar. Goodyear PET geri dönüşümü için glikoliz yöntemini kullanmaktadır. Yine ülkemizde SASA, atık PET şişeleri aynı yöntemle geri dönüştürmektedir [2]. PET'in aminolizi ve amonolizi ile geri kazanımı ile ilgili çalışmalar da mevcuttur [7].

1.3.3.1. PET'in Alkolizi

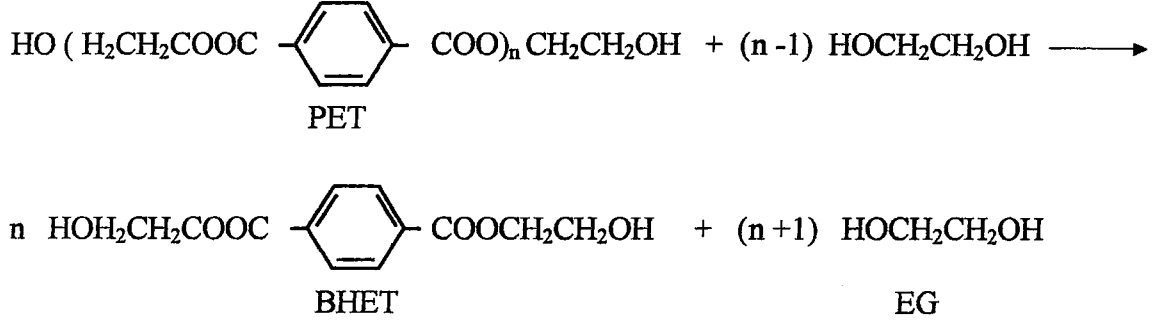
Alkoliz prosesi, PET'in yüksek sıcaklıklarda ve yüksek basınçta metanol ile bozunmasıdır. PET metanolizinin asıl ürünü olan DMT ve EG bilindiği gibi bu polimerin üretimi için gerekli olan ham maddelerdir. Metanoliz prosesi, Hoechst, Eastman ve DuPont gibi geniş ölçekli PET üreticileri tarafından olduğu kadar daha küçük işletmeler tarafından uygulanmaktadır. 2-4 MPa basınç ve 180-280°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen bozunma reaksiyonu EG'ün fazlasının uzaklaştırılması ile devam etmektedir. Kullanılan katalizörler çinko asetat, magnezyum asetat, kobalt asetat, ve kurşun dioksit gibi tipik transesterifikasyon katalizörleri olup en çok tercih edilen çinko asetatıdır [5, 7].



1.3.3.2. PET'in Glikolizi

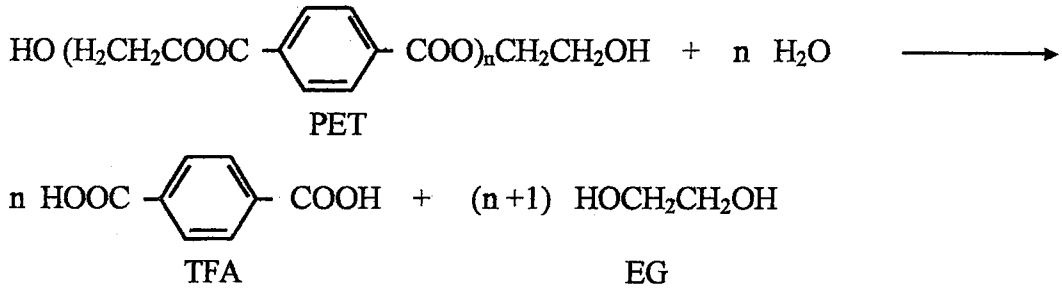
PET için uygulanan en önemli ikinci kimyasal geri kazanım yöntemi ise glikolizdir. Bu proses de geniş ölçekte kullanılan ticari bir prostestir. PET'in EG ile reaksiyonu sonucunda BHET, EG ve düşük molekül ağırlıklı oligomerler elde

edilebilmektedir. PET'in glikolizi için en çok kullanılan glikoller, etilen glikolün yanı sıra, propilen glikol (PG) ve dipropilen glikol (DPG) dır. Bu proses 0.5-8 saatlik bir zaman periyodu esnasında, 180-250°C gibi geniş bir sıcaklık aralığında devam etmektedir. Genellikle PET içeriğinin ağırlıkça %0.5'i oranında katalizör ilave edilmektedir. Çoğunlukla tercih edilen katalizör çinko asetatıdır. PET'in glikoliz ürünleri genellikle doymamış poliester reçinesi üretiminde ve poliizosiyanat köpük üretiminde kullanılmaktadır [5, 7].



1.3.3.3. PET'in Hidrolizi

PET atıklarının kimyasal geri kazanım yöntemlerinden bir diğeri, PET'in hidrolizidir. Bu metoda karşı gittikçe artan ilgi, PET'in etilen glikol ve tereftalik asitten doğrudan sentezinin gelişimi ile bağlantılıdır. PET özellikle hidrolize karşı oldukça dirençlidir. Ancak, 280°C nin üzerindeki yüksek sıcaklıklarda su ile hızlı bir şekilde hidrolize uğradığı su ile hidroliz reaksiyonunun 150-300°C sıcaklıklarda ve basınç altında tereftalik asit ve etilen glikol verecek şekilde gerçekleştirilebileceği ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Hidroliz reaksiyonları alkali metallerin asetatları veya diğeri bileşikleriyle hızlandırılabilir.



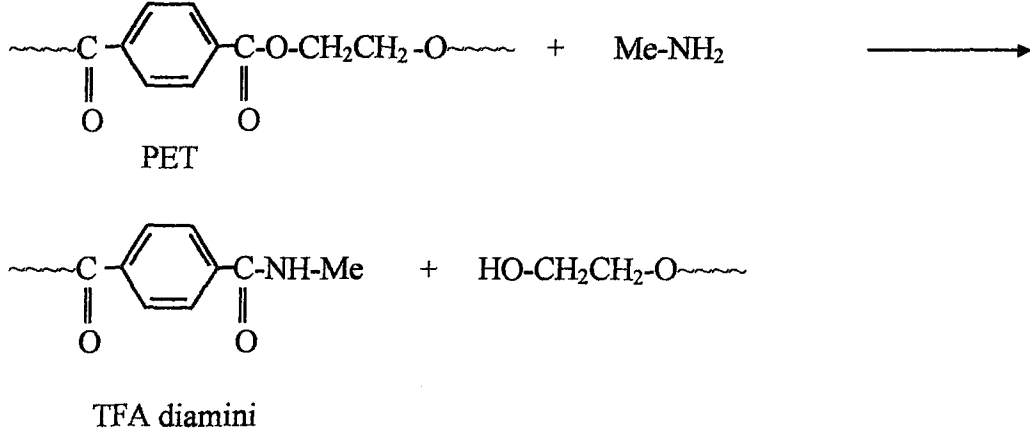
PET'in hidroliz prosesi asidik, alkali ve nötral şartlarda gerçekleştirilebilir. Yapılan hidroliz reaksiyonlarında, fosforik asit yada nitrik asit gibi diğeri konsantre mineral asitlerin uygulamaları mümkün olsa da asidik hidrolizde sıklıkla konsantre

sülfürik asit ile daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Reaksiyon 5 dakika boyunca atmosferik basınç altında gerçekleşmektedir. Birinci aşamada, PET atık, konsantrasyonu %87 den daha az olmayan sülfürik asit ile 85-90°C, 60-93°C ya da oda sıcaklığında karıştırılmakta, sonuç olarak PET, TFA ve EG'e dönüşmektedir. Alkali hidroliz ise genellikle sodyum hidroksitin ağırlıkça %4-20 oranında sulu çözeltisi ile gerçekleştirilmektedir. Reaksiyon yavaş bir şekilde ilerlediğinden reaksiyonu hızlandırmak için amin ilavesi yapılmakta ve reaksiyon 3-5 saat boyunca 210-250°C de ve 1.4-2 MPa basınç altında sürdürülmektedir. PET'in alkali hidrolizinin en iyi sonuçları, 200°C de sulu amonyak çözeltisi kullanıldığında elde edilmiştir. Nötral hidroliz ise, su ya da su buharı 1-4 MPa basınç ve 200-300°C sıcaklığında gerçekleştirilmektedir [5, 7].

1.3.3.4. PET'in Aminolizi ve Amonolizi

PET'in aşırı aminolizi sonucunda, TFA'nin diaminleri ve EG elde edilmektedir. Ancak bu prosesin ticari ölçekte PET'in geri kazanımı amacıyla kullanıldığına dair bilinen bir çalışma bulunmamaktadır. Bu sebeple günümüzde, kısmi aminoliz sadece PET'in özelliklerini geliştirmek amacıyla kullanılmaktadır. Tanımlanan PET aminolizi proseslerinde çoğunlukla polimer toz ya da elyaf formundadır. Reaksiyon genellikle primer aminlerin sulu çözeltilerinde gerçekleştirilir. En çok tercih edilen primer aminler; 20-100°C aralığında kullanılan metilamin, etilamin ve etanolamindir. n-bütülamın anhidriti de yine 21°C de kullanılan bir aminolitik ajandır. Bu konuda yapılan araştırmaların çoğu metilaminin sulu çözeltisi ile seçimli PET bozunmasına ve takiben PET morfolojisinin belirlenmesine odaklanmıştır.

Etilen glikol ortamında, PET'in sulu amonyak ile etkileşiminden TFA amidleri elde edilirler. Tüketici kaynaklı şişelerden elde edilen PET atıkların amonolizinden oldukça iyi sonuçlar elde edilebilmiştir. Bu proses, 2 MPa basınç altında ve 120-180°C aralığında, 1-7 saatlik bir zaman periyodunda gerçekleştirilir. Reaksiyon verimi %90'ın üzerindedir ve ürün saflığı da %99 dan az olmamaktadır. Daha düşük basınçlarda gerçekleştirilen amonoliz reaksiyonları da bilinmektedir. Yine etilen glikol ortamında ve amonyak varlığında 70°C de gerçekleştirilen bu prosesde katalizör olarak ağırlıkça %0.05 oranında çinko asetat kullanılır. Elde edilen TFA amid verimi yaklaşık %87'dir [5, 7].



1.3.4. Dördüncül (Kuaterner) Dönüşüm

Dördüncül (kuaterner) dönüşüm PET atıklarının yakılması sonucunda ortaya çıkan ısının çeşitli enerji türlerine çevrilerek kullanılmasıdır. Yakma işlemi esnasında çok miktarda toksik kimyasal yan ürünler meydana gelmekte oluşan yanma gazlarının arıtılarak atmosfere verilmesi gerekmektedir. Ancak bu da maliyeti artırdığı için tercih edilmemektedir. Ayrıca polimerin üretimi esnasında kullanılan katkı maddelerinin tuzları da yanma sonunda küllerde kalmakta ve çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Çok çeşitli şekillerde değerlendirilebilen ve birçok malzeme için önemli bir ara ürün niteliği taşıyan PET atıkların yakılması geri kazanılabilir kaynakların tamamen yok edilmesine sebep olduğundan ülke ekonomisi için iyi bir çözüm olmamaktadır.

1.4. Diğer Geri Kazanma Yöntemleri

Plastiklerin geri kazanımı konusunda oldukça fazla çalışma olmasına ve geri kazanılan plastikler yeniden kullanılabilir olmasına rağmen, bugün toplam atık plastiklerin ancak %1'i mevcut geri dönüşüm prosesleri ile değerlendirilebilmektedir. Plastik atıkların yakılması ve depolimerizasyonu ise yukarıda bahsedilen çeşitli engeller sebebiyle yaygın olarak kullanılamamaktadır [2]. Bütün bu kısıtlayıcı koşullar altında bugün, çevresel etkilerle bozunabilen, özellikle de biyolojik olarak bozunabilen plastikler yeni bir çözüm olarak ortaya çıkmaktadır.

Çevresel etkilerle bozunabilen plastikler; biyolojik olarak (biodegradable), güneş ışığı ile (photodegradable) ve kimyasal yöntemlerle bozunabilen (chemical degradable) plastikler olarak sınıflandırılmaktadır. Ancak, günümüzde henüz, bozunabilen plastiklerin tanımlaması tam olarak yapılmamıştır ve bozunabilirliğin tanımı için ayrı

ayrı yaklaşımlar bulunmaktadır. Malzeme elastikliğinin %95'ini kaybettiği zaman süreci olarak verilen bozunabilirlik şeklindeki tanıma göre, bu noktada malzeme hâla görünümünü koruyabilmekte ancak dokunur dokunmaz toz haline gelebilmektedir [2]. Bu tanım malzemenin tamamen bozularak CO₂ ve H₂O'ya dönüşmesinden oldukça uzaktır ve bozunma için izlenen yol, meydana gelen ürünler ve bu ürünlerin çevreye etkileri tamamen bu tanımlamanın dışında bırakılmıştır.

Son yıllarda, bozunabilen plastik üretiminde, güneş ışığı (UV) ile bozunabilen polimerler, biyolojik olarak bozunabilen; polisakkarit (nişasta, selüloz vs) esaslı polimerler, protein esaslı polimerler ve biopolimerler üzerinde çalışmalar mevcuttur.

Karbonil ve hidroperoksit grupları içeren polimerik maddeler UV ışımaya uğradıklarında oluşan fotokimyasal reaksiyonlarla bozunabilmektedirler. Bu amaçla polimere katılan katalizör veya peroksitler, karbonil ve hidroperoksit gruplarının oluşumunu hızlandırır. Diğer yöntem ise, karbonil grupları içeren özel polimerlerin sentezlenmesidir. Bunun için monomer, karbonmonoksit ve alkil/aryl vinil ketonlar ile kopolimerize edilir. Ancak bu tip polimerlerin üretiminde kullanılan katkı maddeleri maliyetin %20 oranında artmasına sebep olmaktadır. Ayrıca fotoliz kontrolü zor olan bir reaksiyondur. UV ışımaya ile bozunabilen polimerlerin üretimi bugün başta ABD ve Japonya olmak üzere ve diğer bir çok Avrupa ülkesinde bulunan şirketler (Union Carbide Co., Eastman Kodak, Taksas Oil Co., Dow Chemical Co., ICI, Mitsubishi Petrochem., Sumitomo Chem. Co.) tarafından gerçekleştirilmektedir. Yine nişasta gibi doğal biyolojik bozunabilen bir polimerin sentetik polimerlere ilavesi ile ilgili çalışmalar da pek çok ABD şirketi tarafından uygulanmaktadır [2].

1.5. Polimerlerin Bozunması ve Eliminasyon Mekanizmaları

1.5.1. Terminoloji ve Bozunabilir Polimerlerin Tanımlanması

Polimerlerin geri kazanımı durumunda, ilk olarak istenen polimer yapısının kırılmasıdır. Bozunma ve erozyon mekanizmaları daha sonra gelir. Bozunma ve erozyon için henüz fikir birliğine varılamamıştır ve kaynaklarda farklı terimler kullanılmaktadır. Vert ve Göpferich'e göre, bozunma, polimer omurgasında yer alan monomerler arasındaki bağların bölünmesi ile polimer zincirinin kırılmasıdır [9, 10]. Dolayısıyla bozunma polimer zincir boyutunun küçülmesine yol açar. Buna karşılık erozyon daha geniş bir anlamda, polimerin bozulması olarak adlandırılır. Erozyon bozunmaz bir polimere ait monomerin, oligomerin ya da herhangi bir parçasının kaybına bağlı olarak polimer matrisinin kütle kaybıdır. Erozyon biyolojik, kimyasal ya

da fiziksel bir etkinin sonucudur. Burada verilen tanımlamalara göre polimer bozunması, polimer erozyonunun bir parçasıdır. Biomedikal sahada, atık yönetiminde de olduğu gibi, biyolojik bozunma ve biyolojik erozyon aynı anlamda kullanılır. Buna karşılık her iki terim için de çok fazla sayıda farklı tanımlama mevcuttur.

Bütün polimerler herhangi bir şekilde bozunabildiklerinden bütün polimerler bozunabilir olarak kabul edilmelidir. Ancak ilave kriterler göz önüne alındığında durum değişir. Tanımlamalar konusunda fikir birliğine varabilmek için çözüm, bozunmanın ölçülmesidir. Bozunmanın ölçümü, mutlak zamanları ile değil, görece kalma süreleri ya da insan yaşam süreleri ile ilgili olmalıdır. Eğer polimer insan hayatı boyunca bozunmuyorsa, genellikle bozunabilir olarak kabul edilmez. Bozunabilir ve bozunmaz polimerler arasındaki ayırım Deborah sayısı ile tanımlanmıştır [11]. Deborah sayısı boyutsuzdur. Ve oldukça viskoz materyallerden, oldukça elastik materyallere kadar uzanan bir sınıflandırmaya sahiptir. Deborah sayısı bozunabilen ve bozunmaz polimerleri birbirinden, aşağıda tanımlanan eşitlik ile ayırır.

$$D = \frac{\text{Bozunma zamanı}}{\text{İnsan ömrü}}$$

Bozunabilen polimerler küçük D değerlerine ($D \rightarrow 0$) ve bozunmaz polimerler de daha büyük D değerlerine ($D \rightarrow \infty$) sahiptir.

1.5.2. Potansiyel Polimer Bozunma Mekanizmaları

Polimer bozunması için 4 ana model vardır [12]. Foto-, mekanik-, termal- ve kimyasal- bozunma. Bütün bunlar biyolojik bozunabilir polimerleri için önemlidirler. Foto bozunma (fotoliz), polimerin UV ya da gama ışınması ile parçalanması esnasında meydana gelir. Örneğin bu yöntemle, polimer prosesi esnasında UV ışınlanması ile ya da gama sterilizasyonu ile polimer örneklerinde ortaya çıkabilecek olan bakteri ile kirlenme riski azaltılabilmektedir. Mekanik ya da termal bozunma ise polimer işleme prosesi esnasında ortaya çıkar. Örneğin ekstrüzyon esnasında polimerler daha yüksek sıcaklıklarda bozunurlar ve yüksek kayma/kesme kuvvetleri (shear force) molekül ağırlıklarında kayıplara sebep olur. Mekanik bozunma ise, eğer polimer gerilim altında kullanılacaksa ve polimere mekanik özellikler kazandırılmak isteniyorsa oldukça önemlidir. Bütün bu bozunma mekanizmalarından kimyasal bozunma biyolojik bozunabilir polimerleri için en önemlisidir. Polimer omurgasına hidrolizlenebilir fonksiyonel grup katılması, polimer zincirini sulu ortamda kararsız yapar ve kimyasal bozunma, polimer erozyonu ile başlar [13].

1.6. Biyolojik Bozunabilirlik Kavramına Giriş

Sentetik polimerler, özellikle ambalajlama sahasında, pek çok ürünlerdeki metallerin, camların, seramiklerin ve odunun yerini almıştır. Film, flexible(esnek) poşet ve rijit konteynerler (şişe, kutu, kap vs.) gibi çeşitli şekillerde bulunan polietilen, polistiren, polivinil klorür ve polipropilen, ambalaj sanayiine yeniden değer kazandırmıştır. Bununla beraber, bu materyaller, bir kez kullanım sonucunda kullanılmaz hale gelmişler ve doğada bozunmaksızın kalmaya devam etmişlerdir. Bu durum ise, çevresel ve ekolojik kaygıların artmasına sebep olmuştur.

Günümüzde, ambalajlama ve diğer kısa süreli uygulamalar için biyolojik bozunabilir plastik ihtiyacı konusunda anlaşmaya varılmıştır. Birinci adım, biyolojik bozunabilirliği etkileyen çeşitli faktörlerin kritik rol oynadığı bu gelişim sürecinde, biyolojik bozunabilir plastiklerin üretilebilmesidir. Bu aslında, gereklidir çünkü doğa bir paradoks olarak kompleks proteinlerde yer alan amid bağlarını kırabilen mükemmel bir enzimatik vasıta olmasına rağmen daha basit gibi görünen sentetik poliamid (nylon) leri parçalayamamaktadır.

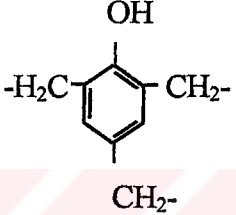
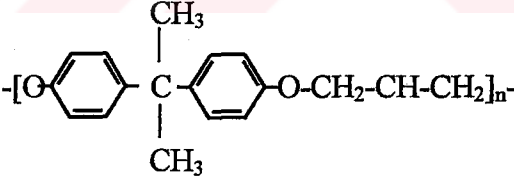
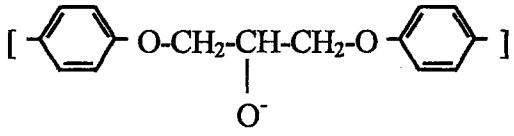
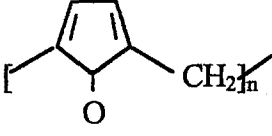
Doğal bozunma direnci, dayanıklılık ve kararlılık ile ifade edilebilir. Bununla beraber, kararlılığın termodinamik ve kinetik olarak açıklamaları birbirinden farklıdır. Termodinamik olarak, hiçbir kimyasal bileşik sonsuza dek kararlı değildir. Kinetik kararlılık ise çok daha gerçekçi olan zaman skalaları ile tanımlanır. Bu nedenle, zaman çerçeveli genel referanslar temel alındığında, proteinler ve polisakkaritler gibi kolayca bozunabilen doğal polimerler yanında, sentetik polimerler bozunmazdırlar.

Tablo 1.1 ve Tablo 1.2 de bazı doğal ve sentetik polimerlerin biyolojik bozunabilirlik karakteristikleri görülmektedir.

Tablo 1.1: Doğal Polimerler ve Biyolojik Bozunabilirlik Özellikleri

Doğal Polimer	Kimyasal Yapısı	Bozunmadan Sorumlu Enzimler
<p>POLİSAKKARİTLER</p> <p>Selüloz Dekstrin Agar Kitin Nişasta</p>	<p>Eter Bağları Eter Bağları Eter Bağları Eter Bağları Eter Bağları</p>	<p>Selülaz Dekstranaz Mikrobiyal Direnç Kitinaz Amilaz ve Fosforilaz</p>
<p>PROTEİNLER</p> <p>Kalojen Kazein Jelatin Keratin</p>	<p>Amid Bağları Amid Bağları Amid Bağları Amid Bağları</p>	<p>Pepsin, Kimotripsin, Tripsin, Karboksi peptidaz, Pepain</p>
<p>DOĞAL KAUÇUK</p>	<p>İsopren Üniteleri</p>	<p>-</p>
<p>LİGNİN</p>	<p>Fenolik Üniteler</p>	<p>-</p>
<p>NÜKLEİK ASİTLER</p>	<p>Nükleotidler</p>	<p>Nükleaz</p>

Tablo 1.2: Sentetik Polimerler ve Biyolojik Bozunabilirlik Özellikleri

Sentetik Polimer	Kimyasal Yapısı	Bozunma Özelliği
Reçineler Asetal Reçineleri	$(-CR_2O-)_n$	Biyolojik bozunma özelliği yok
Akrilik Reçineleri	$\begin{array}{c} (-CH_2-CH-) \\ \\ O=C-O-R \end{array}$	Biyolojik bozunma özelliği yok
Fenolik Reçineler		Biyolojik bozunma özelliği yok
Amin Reçineleri	$> N - CH_2 - O - CH_2 - N <$	Biyolojik bozunma özelliği yok
Epoksi Reçineleri		Biyolojik bozunma özelliği yok
Fenoksi Reçineleri		Biyolojik bozunma özelliği yok
Furan Reçineleri		Biyolojik bozunma özelliği yok

Poli(akrilonitril)	$\begin{array}{c} [-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n \\ \\ \text{CN} \end{array}$	Biyolojik bozunma özelliği yok
Poli(vinilasetal)	$\begin{array}{c} [-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{R} \end{array}$	Biyolojik bozunma özelliği yok
Poli(stiren)	$\begin{array}{c} [-\text{CH}-\text{CH}_2-]_n \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Biyolojik bozunma özelliği yok
Poli(propilen)	$\begin{array}{c} [-\text{CH}-\text{CH}_2-]_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Biyolojik bozunma özelliği yok
Poli(vinil klorür)	$\begin{array}{c} [-\text{CH}-\text{CH}_2-]_n \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Biyolojik bozunma özelliği yok
Poli(fluoroetilen)	$[\text{CH}_2-\text{CF}_2-]_n$	Biyolojik bozunma özelliği yok
Poli(vinil alkol)	$\begin{array}{c} [-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Islak şartlarda duyarlı
Poli(etilen)	$[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$	Düşük MA ve düz zincir durumunda duyarlı
Poli(ester)	$\begin{array}{c} [-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-]_n \\ \\ \text{O} \end{array}$	Duyarlı

Poli(amid)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{C}-(-\text{CH}_2)_n-\text{N}- \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	Duyarlı
Poli(üretan)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ -\text{N}-\text{C}-\text{O}- \end{array}$	Alifatik yapıdakiler duyarlı
Poli(anhidrit)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ [-\text{C}-\text{R}-\text{C}-\text{O}-]_n \end{array}$	Duyarlı
Poli(üre)	$[-\text{RNCONR}-]_n$	Duyarlı

1.6.1. Polimerlerin Biyolojik Bozunabilirliği

Makromoleküllerin bozunması, bu geniş karbon bileşiklerinin küçük kısımlara parçalanması ve en sonunda daha basit, kararlı son ürünlere dönüşmesidir. Bu bozunduruucu karbon çevrimi, toprakta bulunan aerobik ve anaerobik mikroorganizmalar tarafından büyümelerini sağlamak üzere kullanılmaktadır.

Biyolojik bozunabilir sentetik polimerler ile ilgili olarak kaynaklarda çeşitli tanımlamalar (biodegradable, bio-absorbable vs.) kullanılmıştır. Polimer bozunması, kimyasal yapıdaki değişime bağlı olarak polimerin özelliklerindeki geri dönülmez değişikliklerdir. Biyolojik bozunabilen polimerler, polimer yüzeyinde ve kütlelerinde meydana gelen bozunmaya, en azından kısmen dahi olsa biyolojik sistemin aracılık

ettiği polimerlerdir. Bio-absorbable polimerler ise biyolojik sistem tarafından özümlenen (sindirilebilen) polimerlerdir [14].

Bir başka ifade ile biyolojik bozunabilirlik, enzimlerin aktiviteleri vasıtasıyla ve/veya bakteri ya da mantar gibi yaşayan organizmalar ya da onların salgıladıkları ürünler ile meydana gelen kimyasal bir bozunmadır [15]. Mikrobiyal bozunma, ekso ve endo enzimler veya bunların kimyasal veya biyokimyasal ürünleri sayesinde gerçekleşir. Mikroorganizmalar, polimerleri yiyebilir, sindirebilir ve mekanik, kimyasal ya da enzimatik süreçler verebilirler. Bozunabilen polimerler için doğada çok sayıda farklı ayrışma modelleri vardır. Diğer ayrışma modelleri (fotoliz, oksidasyon, hidroliz) ile yaşayan organizmaların hareketleri arasında net bir ayrım yapmak gerektiğinde, biyolojik bozunabilirlik tanımını kullanmak daha iyi olacaktır.

Polimerin yaşayan organizma tarafından yapılan bozunduruca etkiye izin vermesi, polimerin asıl kaynağı ile doğrudan ilgili değildir ve doğadaki biyopolimerlerin tümü gerçekten biyolojik bozunabilir değildir. Hidrolizlenebilir bir omurgaya sahip sentetik bir polimer olan alifatik poliesterler, bu özel enzimlerin alışılmış spesifikasyonlarına rağmen esteraz enziminin biyolojik bozunduruca etkisine izin verirken, kompleks bir makromolekül olan lignin oldukça inert bir davranış gösterir [15].

1.6.2. Biyolojik Bozunabilir Polimerlerin Erozyonu

Hidrolitik olarak bozunabilen polimerlerin erozyonu, suyun polimer içine difüzyonu ile başlar. Eğer polimer zincirleri hidrate ise, fonksiyonel grup hidroliz olur ve suyun bir kısmını absorbe eder. Polimerin bozunması esnasında polimer oligomerler ve monomere parçalanır. Bu bileşenler, difüzyon kontrolü ile polimer kütesinden dışarı taşınır. Bozunma ürünlerinin serbest bırakılması erozyon için karakteristik olan kütle kaybına yol açar. Bozunma erozyonun en önemli kısmıdır [13].

1.6.3. Biyolojik Bozunabilir Polimerlerin Bozunmasını Etkileyen Faktörler

Hidrofobik doğalarından dolayı, sentetik polimerler genellikle mikropları barındıramazlar. Mikrobik duyarlılık-yapı ilişkisi hakkında laboratuvar ölçekli biyolojik

bozunabilirlik çalışmaları devam etmektedir. Sentetik polimerlerin biyolojik bozunmasını etkileyen özellikler aşağıda verilmiştir.

1.6.3.1. Kimyasal yapı

Kimyasal yapı, biyolojik bozunmanın oranını ve derecesini etkiler. Sentetik ve doğal polimerler yapısal olarak oldukça farklıdır. Bu da onların farklı biyolojik bozunabilirlik özelliklerine sebep olur. Bazı durumlarda molekül ağırlığı önemli bir faktördür. Yüksek molekül ağırlıklı polietilen son derece dayanıklıdır. Fakat düşük molekül ağırlıklı örnekler (<500) bozunmaya karşı duyarlıdır. Bununla beraber, polistiren hiç bir molekül ağırlığında biyolojik olarak bozunabilir değildir. Alifatik polimerler, aromatik karşılıklarına nazaran mikrobik saldırıya karşı daha savunmasızdır [16].

- NH₂ , - COOH , - OH ve - NCO gibi fonksiyonel gruplar, polimerin hidrofilik özelliğini geliştirirler, böylece bu onları mikroplar için daha çekici yapar. Bazı polimerlerin biyolojik bozunmaya karşı duyarlılıklarının derecesi, polimer omurgası, hidrofilik ve hidrofobik parçaların her ikisini de içerdiği zaman artar.

Dallanma, biyolojik bozunmayı ters yönde etkiler. Etkin molekül ağırlığı 400 den daha az olan ve yüksek oranda dallanmış zincirlerin biyolojik etkilere dayanıklı olduğu bulunmuştur.

Çapraz bağlanma, polimer omurgasındaki parçaların hareketini ve sonuç olarak da enzimlerin yaklaşabilirliğini sınırlandırır, böylece bu biyolojik bozunmanın azalmasına yol açar.

Bozunabilir polimerin omurgasındaki fonksiyonel grubun cinsi, bozunma hızı üzerinde en fazla etkili olan parametredir. Bu etki, polianhidritlerin 1 saatlik ve poli(α -hidroksi ester)'lerin 1 haftalık bozunmaları esnasındaki molekül ağırlığı kayıplarındaki hızlar karşılaştırıldığında rahatlıkla gözlenebilir. Sahip oldukları fonksiyonel grupların reaktivitesine bağlı olarak bozunabilen polimerlerin sınıflandırılması için çok sayıda yaklaşım bulunmaktadır [17].

Park'a göre bozunabilir bazı polimer gruplarının yarı ömrü aşağıda belirtilmiştir.

<u>Polimer</u>	<u>Yarı Ömür</u>
Polianhidritler	1 saat
Poliortoesterler	4 saat
Poliesterler	3,3 yıl
Poliamidler	83.000 yıl

Örneğin poliamidler, polianhidritlerden daha yavaş hidrolizlenir. Bu hızı etkileyen faktörlerden biri katalizördür. Ester bağlarının hidroliz hızı, pH'a bağlı olarak değişebilir. Bozunabilir polimerin omurgasına yerleştirilen bazı fonksiyonel gruplar, hidroliz hızını asit-baz katalizörlüğü vasıtasıyla değiştirmektedir [18]. Hidroliz hızındaki değişimler iyonların varlığında da gözlenmiştir. Örneğin asetik anhidritin hidrolizi, asetat ve format iyonları tarafından katalizlenir. Katalizörlerden başka, sterik etki de hidroliz hızını değiştirir. Suyun etkisine karşı engel teşkil eden metil grupları sebebiyle ortaya çıkan sterik etkiye bağlı olarak poliglolik asidin reaktivitesi, poli(laktik asit) ile karşılaştırıldığında, daha yüksektir [9]. Bir diğer faktör de hidroliz esnasında ki elektronik etkilerdir. Özetle bozunabilir polimerin hidroliz hızı, büyük oranda fonksiyonel grubun doğasına bağlıdır fakat esas itibarı ile bu özellik fonksiyonel gruba komşu olan gruplardan ve kimyasal ortamdan etkilenir.

1.6.3.2. Yüzey karakteristikleri

Pürüzlü yüzeylerin daha düz yüzeylerden, mikrobik saldırıya karşı daha duyarlı oldukları bilinmektedir. Yüzeyde bulunan çukur ve çatlaklar nemi bünyelerine alıkoymaya yardım eder ve böylece mikrobial büyümeyi desteklerler.

1.6.3.3. Suyun Tutulması

Polimer omurgasındaki hidroliz için su gereklidir ve bu bimoleküler bir reaksiyon olarak incelenebilir. Prosesin reaktivitesi, reaksiyondaki diğer komponentin konsantrasyonunun artırılması suretiyle artırılabilir. Bozunabilir polimerin su tutması, sistemin lipofilitesinin değişimine bağlı olarak kontrol edilebilir. Lipofilik polimerler su tutmayı azaltma eğilimindedirler ve dolayısıyla buna bağlı olarak hidroliz hızını azaltırlar. Su tutma bozunma hızını etkilediği gibi, aynı zamanda hidrofilik monomerlerin kopolimerlere katılmasına ve polimerlerin fiziksel harmanlarının

hazırlanmasına olanak sağlar. Diğer taraftan, bozunma hızı, hidrofilik komponentin içeriğinin artırılması ile de artar. Su tutma derecesi, bozunmanın azaltılmasında da kullanılabilir. Bu amaçla suyun polimer içine tamamen difüze olması önlenerek, bozunma sınırlandırılabilir [13].

1.6.3.4. Kristalinite ve Molekül Ağırlığı

Polimer kristalinitesi, bozunma üzerinde doğrudan etkilidir. Poli(DL-laktik asit) ile poli(L-laktik asit)'in bozunma derecelerinin karşılaştırılması oldukça iyi bir örnektir [19]. Poli(L-laktik asit) kısmen kristalindir ve bozunması esas itibarı ile amorf üründen daha yavaş olmaktadır. Bu örnek bize kristalin polimer bölgelerinin, amorf bölgelerden daha yavaş bozunduğunun göstermektedir. Benzer bir durum, polianhidritlerde de gözlenmiştir. Ayrıca polimerdeki likit kristalin bölgelerin bozunma direncini artırdığı yönünde çalışmalar da mevcuttur [20].

Molekül ağırlığının bozunma üzerindeki etkisi, doğrudan olduğu gibi dolaylı olarak da gözlenir. Molekül ağırlığının bozunma üzerindeki dolaylı etkisine örnek olarak, polimerin molekül ağırlığına bağlı olan camsı geçiş sıcaklığı verilebilir. Yüksek molekül ağırlıkları camsı geçiş sıcaklığını artırır ve bu da bozunmayı yavaşlattığından, camsı polimerler, kauçuğumsu polimerlerden daha yavaş bozunurlar. Molekül ağırlığının doğrudan etkisi, polimerin zincir uzunluğu ile ilgilidir. Daha yüksek molekül ağırlığı, zincir uzunluğunu artırır ve bu yüzden suda çözünebilir oligomer ya da monomerlerin erozyon prosesine izin vermesi için daha çok bağ kırılması gerekir. Yani bozunma molekül ağırlığı arttıkça, daha uzun zaman alır [13].

Bozunmanın, kristalinite, ve polimerin ortalama molekül ağırlığı üzerine olan etkisi ilginçtir. Polilaktik asit gibi kısmen kristalin polimerlerin, sulu ortamda, bozunması esnasında, toplam kristalinitenin, amorf polimer alanlarının tercihli bozunması sebebiyle arttığı gözlenmiştir [21].

1.6.3.5. pH

pH hidrolitik polimer bozunması üzerinde etkili olan en önemli faktörlerden biridir. pH değişimi, hidroliz hızını bir mertebe daha büyütür ve değişmesine neden olur [22]. Çoğu bozunabilen polimerin bozunma ürünleri, polimerin asit fonksiyonallitesine

bağlı olarak pH ile değişir. Poliesterler, pH'ın bozunma üzerinde nasıl bir etkisi olduğunu gösteren çok yönlü örneklerdir ve poliesterlerin hidrolizi hem asit ve hem de bazlar ile katalizlenebilmektedir [13].

Bu materyallerin aşınma bölgeleri içinde ölçülen pH değerleri 2 gibi düşük bir değer olmasına rağmen, bu materyaller pH 7.4 değerindeki fosfat tamponu içinde erozyona uğrarlar. pH değişimleri diğer polimerler ile yapılan çalışmalarda da gözlenmiştir [13]. Örneğin poröz yapıda bir şebekeye sahip olan bir polianhidritin (poli(1,3 bis[p-karboksi-fenoksi propan]-co-sebasik asit gibi) içine cam elektrotlar yerleştirilmiş ve şebeke içinde pH 4.5 olarak ölçülmüştür [13]. Aşınan polianhidrit diskin yüzeyinde ölçülen pH değeri, çevrede bulunan tampon çözeltisinin 7.4 olan pH değerinden daha düşüktür [23]. pH'ın poliortoesterler üzerindeki etkisi de ilginçtir. Bu tip polimerlerin bozunması, yalnızca, hidroksit iyonları orto ester bağlarının karbonlarına hücum edemeyecek duruma gelinceye kadar pH değerinin düşürülmesiyle arttırılabilmektedir [24]. Bununla birlikte poli(orto-ester) matrislerine ilave edilen magnezyum hidroksit bozunma hızını azaltmak için kullanılmaktadır. Karboksilik asit anhidrit ilavesi de tam tersi amaçla kullanılmaktadır [25].

1.6.3.6. Kopolimer Bileşimi

Kopolimerler, karşılıkları olan homopolimerlerin, özelliklerinden çok daha farklı özelliklere sahiptirler. Örneğin, kristalinite ve Tg, kopolimerizasyona bağlı olarak son derece değişim gösterirler [26]. Poli (α -hidroksi asit)'ler buna iyi bir örnektir. Poli(L-laktik asit) ve poliglikolik asit kristalin iken, poli(DL-laktik asit) ve poli(laktik-co-glikolik asit) ise amorfudur [27]. Poli(laktik-co-glikolik asit)'in polimer omurgasındaki glikolik asit içeriği arttırıldığında, hidrofilik/lipofilik denge ve kristaliniteadaki değişimler kadar, sterik etkiler de bozunma hızında ölçülebilir değişikliklere sebep olmuştur [9]. Kopolimerdeki çeşitli fonksiyonel grupların varlığı da bozunma hızını etkiler. Örneğin, A ve B monomerlerinden meydana gelmiş olan bir polimerde, 4 tip bağ vardır. A-A, B-B, A-B, B-A. Bu bağlar, farklı hidroliz hızlarına sahip olduğu zaman anlam kazanır. Poli(1-3 bis[p-karboksi-fenoksi]propan-co-sebasik asit) gibi bir polianhidritte bozunma hızının esas olarak, aromatik monomerlerin içeriği ile azaldığı bulunmuştur [13]. Bu da aromatik monomerlerin arasındaki yavaş reaksiyon veren bağların sayısının artması ile ilgilidir. Özet olarak, kopolimerler, analogu olan homopolimerlerden farklı bozunma ve erozyon mekanizmalarına sahip yeni polimerler olarak incelenmelidirler.

1.6.3.7. Enzimler ve Enzimatik Bozunma

1.6.3.7.1. Enzimler

Enzimler biyolojik katalizörlerdir ve aynı kimyasal katalizörler gibi, ortamdaki aktivasyon enerjisini düşürmek suretiyle, reaksiyon hızının artmasına sebep olurlar. Ancak enzimler, katalizledikleri reaksiyon tarafından değiştirilmeyen kimyasal katalizörlerin tersine, aktiviteleri sırasında az veya çok tahrip olurlar. Enzimlerin varlığında reaksiyon hızının 10^8 - 10^{20} oranında arttığı bilinmektedir. Sahip oldukları üç boyutlu kompleks polipeptid zincirleri ile bütün enzimler proteindir.

Enzim aktivitesi konformasyonel yapı ile yakından ilgilidir. Sıcaklıktaki küçük değişiklikler bile, pH ya da osmozun sonucu olarak konformasyonel yapıda meydana gelen değişiklikler ile enzimi inaktif hale getirebilir. Yani proteindeki üç boyutlu yapı yüksek ısı ve pH değişikliği ile bozulabilir ki buna denatürasyon denir. Enzimler hareketleri düzenleyebilir düşük aktivite periyodundan yüksek aktivite periyoduna çıkabilirler. Bütün bu düzenlemeler, hormonların, pH değişimlerinin ya da diğer faktörlerin bir sonucudur.

Enzimlerin üç boyutlu yapısında yer alan kıvrımların ve hava boşluklarının yüzeyde yarattığı belirli bölgeler ile karakteristik yapı (enzimlerdeki proteinlerin yapısını oluşturan amino asitlerin sayısı, çeşidi ve dizilişleri) aktif siteleri veya bölgeleri meydana getirir. Bu aktif bölgede, enzimin etki ettiği madde olan substrat ve enzim arasında gerçekleşen etkileşim kimyasal reaksiyona yol açar ve en sonunda özel ürün meydana gelir. Bazı enzimler, verilen substrat için mutlak belirlenmiş bölgeler içerirlerken diğerleri, bir seri substratı kabul edebilirler.

Enzimler basit proteinlerdir ve bunların katalitik etki gösteren kısmı doğrudan doğruya proteinin polipeptid (tripsin, pepsin, üreaz ve bazı hidrolaz enzimleri gibi) zinciridir. Bazı enzimlerin katalitik etki gösterebilmeleri için proteinden başka bir metal iyonuna ya da protein olmayan organik bir bileşiğe (vitaminler gibi) veya her ikisine birden ihtiyacı vardır. Bu iyon ve bileşiğe genel olarak kofaktör denir.

Belirli enzimlerin optimum aktivitesi için, inorganik ya da organik kaynaklı kofaktörler ile birleştirilmeleri gerekir. İnorganik moleküller metal iyonları olup, sodyum, potasyum, magnezyum kalsiyum ve çinkodur. Organik kofaktörler ise -ki

bunlar koenzim olarak da adlandırılırlar- çeşitli yapıdadırlar. Bazıları farklı B vitaminlerinden (tiamin, biotin vs.) türetilirken diğerleri de metabolik çevrim için önemli olan bileşiklerden (nikotinamid adenin dinükleotid, nikotinamid adenin dinükleotid fosfat, flavin adenin dinükleotid, adenozin trifosfat vs.) türetilirler. Enzim ve kofaktörün ikisine birden haloenzim adı verilirken, kofaktörü bağlayan enzim ise apoenzim olarak gösterilir.

1.6.3.7.2. Enzim Reaksiyonlarının Mekanizması ve Etki Biçimi

Enzimler spesifik aktiviteye sahip proteinlerdir. Substrat için enzimin bu spesifitesi geçici olarak Enzim-Substrat (E/S) kompleksi kurmaktır. Bu geçici kompleksten ürünler (P) ve yeniden enzim oluşmaktadır. Kompleksten serbest hale geçen enzim reaksiyondaki katalitik etkisine yeniden başlamaktadır.



Enzim molekülünün substratı bağladığı bölgesine aktif bölge denir. Substrat aktif bölgeye bir anahtarın kilide uyması gibi yapısal uygunluk gösterir. Her enzimin aktif merkezi farklıdır. Enzimlerin esas fonksiyonları reaksiyonların yürüyüşlerini hızlandırmakla beraber, birbirinden farklı üç temel özelliğe de sahiptir. Birinci olarak enzimler olağanüstü bir katalitik güce sahiptirler. İkinci olarak enzimler substratlarına karşı büyük bir duyarlılık gösterirler. Bazı enzimler mutlak bir duyarlılık gösterirler. Böyle bir enzim kendine özgü ve uyumlu tek bir substrat ile bağlanır ve bunun sonucu bir tek ürün oluşur. Üçüncü olarak, enzimlerin bir kısmı düzenleyici özelliğe sahiptir ki bunlara düzenleyici enzimler (regülatör enzimler) denir. Bunlar düşük aktiviteli bir durumdan yüksek aktiviteli bir duruma veya bunun tam tersi duruma dönüşme yeteneğine sahip olan enzimlerdir.

Pratik olarak bir enzimin aktivitesi, verilen bir zamanda ve belli başlangıç şartlarında enzimin bilinen miktarının etkisi altında kalan, değişime uğrayan substratın miktarı ile ölçülür. Enzimin aktivitesini etkileyen faktörler ise, sıcaklık, pH, enzim konsantrasyonu, substrat konsantrasyonu ve zamandır.

1.6.3.7.3. Enzimatik Bozunma

Bozunabilir polimerler pasif ya da aktif olarak enzimatik katalizörler yardımıyla hidrolizlenebilirler. Enzimatik olarak bozunabilir polimerler için, her iki mekanizma birbirlerine karşı yarışır ve daha hızlı olan proses, kontrolü ve bütün bozunma mekanizmasını ele alır. Enzimatik bozunma, esas olarak, polisakkaritler ve polipeptidler gibi doğal yolla oluşmuş polimerler üzerinde etkilidir. Sonuç olarak doğal polimerler (kalojen, fibrin, kitin, albümin ve hyaluronik asit gibi) için enzimatik olarak bozunabilen polimerler terimi kullanılabilir. Bununla beraber, polietilen gibi hidrolizlenmeyen, suda çözünmeyen polimerler de bile enzimatik bozunma meydana gelebilir. Mikroplarla yapılan bozunma deneylerinde -solunan karbondioksit miktarının ölçülmesi ile- polietilenin bile düşük hızlarda dahi olsa enzimatik olarak bozunabilen bir polimer olduğu bulunmuştur [28].

Fonksiyonel gruplu sentetik polimerler, spesifik olmayan enzimatik bozunmada daha şanslıdır. Enzimatik olarak bozunabilen sentetik polimerlerin listesi Park tarafından verilmiştir [13]. Enzimatik ve pasif hidroliz mekanizmaları arasındaki yarışma, poli(ϵ -kaprolakton) ile çapraz bağlı poli(ϵ -kaprolakton)'un in vivo bozunmasının karşılaştırılması suretiyle gözlenmiştir. Çapraz bağlı amorf polimer, polimer zincirinin yüksek mobilitesine bağlı olarak yüzeyde oldukça mükemmel enzimatik bozunabilir. Oysa kristalin homopolimeri ise sadece pasif olarak hidrolizlenebilmektedir. Çapraz bağ derecesinin artırılması, poli(ϵ -kaprolakton)'un enzimatik bozunma hızını azaltmıştır ki bu ayrıca diğer bir polimer olan albümin için de bulunmuştur [29].

Bakteriler de sahip oldukları potansiyel ile polimerleri enzimatik olarak bozundurabileceklerinden dolayı, polimer bozunması üzerinde önemli derecede etkilidirler. Bu konuda yapılan geniş kapsamlı araştırmalarda özellikle ambalaj malzemesi ya da zirai uygulamalar için kullanılan ya da kullanılması istenen polimerler üzerinde çalışılmıştır. Polimerin mikroorganizmalar yardımıyla enzimatik bozunmasında, çok fazla sayıda faktör etkilidir. Polimer yüzeyindeki kolonileşme, mikrobiyal çevre ya da katalizör kalıntıları gibi faktörler, bozunmayı etkilerler [13].

1.6.3.8. Çevresel Faktörler

Verilen herhangi bir malzemenin mikrobik çürümesi/bozunması esnasında, çevresel faktörler önemli rol oynamaktadır [16]. Bunlar; su, sıcaklık, pH ve oksijen'dir.

Su mikropların büyümesi için gereklidir. Bakteri ve mantarların nemli bir ortama ihtiyacı vardır. Örneğin, mantarlar, yalnızca nem oranı %20'den daha fazla olduğunda odunu çürütürler.

Mikroplar büyümek için optimum sıcaklıklara ihtiyaç duyarlar. Oldukça yüksek veya oldukça düşük sıcaklıklarda mikroplar ölürler. Genellikle, mantar 20-80°C sıcaklık aralığına ihtiyaç duyarken bakteri, 28-37°C sıcaklık aralığını tercih eder. Bununla beraber istisnalar mevcuttur. Sıcak kökenli ya da volkanik sitelerden izole edilen termofilik bakterilerin büyüme sıcaklığı 100°C civarındadır. Benzer şekilde, antartik mikroplar, diğer aşırı iklimsel şartlarda yani çok şiddetli soğuklarda hayatta kalabilirler.

Her mikroorganizma, spesifik pH değerlerinde gelişir ve etkisini gösterir. Mantar, asidik pH değerine tolerans gösterir fakat bakteri biraz daha bazik pH değerlerini tercih eder.

Moleküler oksijenin varlığı, mikropların büyümesi için önemli bir faktördür. Mantarlar genellikle aerobik iken, bakteriler aerobik ya da anaerobik olabilirler. Eğer çevresel şartlar yardımcı olursa, mikroplar malzemeyi sarar ve takip eden çürümeyi sağlarlar.

1.8. Polimerlerin Erozyonu

1.8.1. Homojen ve Heterojen Erozyon

Suyun polimer kütleleri içine difüzyonu ve polimer bozunması, polimer erozyonu boyunca birbiri ile yarış eder. Eğer bozunma hızlı ise difüzenen suyun polimer kütlesi içine nüfuz etmesi engellenir. Bu durumda erozyon polimerin yüzeyindedir. Bu olay heterojen ya da yüzey erozyonu olarak ifade edilir. Bu pek istenmeyen bir durumdur. En sonunda erozyonun gerçekleştiği yüzey tabakasının kalınlığı beklenildiği gibi ince olur. Erozyon davranışları, eğer bozunma su difüzyonundan daha yavaş ise değişir. Bu durumda, su yeterince hızlı bir şekilde absorbe edilemediğinden, suyun polimer kütlesinin en derin tabakalarına ulaşmasını engelleyemez. Ve polimer bütün kesiti boyunca bozunur. Bu davranış homojen ya da kütle erozyonu olarak tanımlanır. Bu durumda erozyon polimer kesit alanında tamamlanır. Yüzey ve kütle erozyonları, polimerin performansı için belirleyicidir.

Örnek olarak ilaçların kontrollü salımı verilebilir. Polimerden kontrollü ilaç salımı için üç adet potansiyel mekanizma vardır. Bunlar, polimer şişmesi, polimer erozyonu ve ilacın polimer dışına difüzyonudur. Eğer polimer erozyonu kontrollü ilaç salım mekanizması için isteniyorsa, bu durumda, bu aşama diğer iki prosesten daha hızlı olmalıdır. Aksi takdirde, ilaç salımı, şişme ve/veya difüzyon kademesi tarafından kontrol edilebilir. Bu yüzden yalnızca hızlı erozyona uğrayabilen polimerler erozyon aşaması ile kontrollü ilaç salımı için uygundurlar. Yalnızca bu polimerler yüzey erozyonuna uğrar ki bunlar polianhidritler ve poliorto-esterler gibi hidrolizlenebilen bağları içerirler. Bu önemli bir noktadır ancak, yüzey ve kütle erozyonları iki uç durumdur. Bozunabilen polimerlerin erozyon mekanizmaları genellikle her iki durumun da karakteristiklerini gösterirler. Difüzyon ve bozunmaya ilave olarak polimerin hidrofilitesine bağlı olan su tutması gibi faktörler de polimerin erozyon davranışın etkilemektedir [13].

1.8.2. Erozyon Esnasında Polimer Yapısında Meydana Gelen Değişiklikler

1.8.2.1. Morfolojik Değişiklikler

Erozyon esnasında, erozyonun polimer yüzeyindeki etkileri erken değişimler ile gözlenebilmiştir. Poliglikolik asit ve poli(DL-laktik asit)'den meydana gelen biyolojik bozunabilir yapılarda, yapıların bağlantı yerlerinde, in vivo bozunmanın birkaç hafta sonrasında yüzey kusurları bulunmuştur [30]. Bazı polianhidritlerde çok sayıda değişikliğin yüzeyde çatlak oluşma eğilimini etkilediği gözlenmiştir [23,31]. Genellikle bu polianhidritler poröz yapıdadırlar. Poli(1,3 bis[p-karboksi-fenoksi propan]-co-sebasik asit 20:80 oranında, kısmen kristalin bir polimerdir. Burada, yüzey çatlaklarından meydana gelen 100µm çapındaki makro porlar ve amorf polimer alanının tercihli olarak erozyonundan meydana gelen 100nm çapındaki mikro porlar olmak üzere iki farklı yapıda por bulunmuştur [10]. Por oluşumu, poli(laktik-co-glikolik) gibi diğer bozunabilir polimer tipleri için de incelenmiştir [13]. Polianhidritler ve poli(orto-ester)ler gibi hızlı bozunabilen polimerler, yüzey erozyon davranışı gösterirler ki bu erozyon kuşağı (bölgesi) ya da reaksiyon kuşağı (bölgesi) olarak adlandırılan biçimde görünür halde ortaya çıkar. Poli(laktik asit) ve poli(laktik-co-glikolik asit)'in kütle erozyonuna uğramış matrislerindeki erozyon esnasında da bu tip bölgeler bulunmuştur [32]. Bu durumda, erozyon polimer matrisinin dışından içine doğru döner ve bu durum bu poliesterin içinde oto katalitik olarak ivmelendirilmiş bozunmanın oluşumuna sebep olur [33].

1.8.2.2. Bileşim ve Fizikokimyasal Özelliklerdeki Değişiklikler

Erozyon prosesinin erken aşamalarında, camsı geçiş sıcaklığı, polimer şişmesine ve gevşemesine ve molekül ağırlığı da bozunma prosesine bağlı olarak azalmaktadır. Burada ağırlık kaybı, moleküler ağırlık kaybının gerisinde kalır. Çünkü bozunma kesin değerine, bozunma ürünü suda çözünebilir olmadan önce ulaşır. Yalnızca birkaç monomer ünitesi içeren poli(laktik asit) oligomerlerinin suda çözünebilir olduğu bulunmuştur [13].

Amorf polimer bölgeleri, kristalin bölgelere nazaran erozyona karşı daha savunmasızdır. Çünkü bu yapılar, suyu bünyelerine daha kolay kabul ederler ve bu yüzden daha hızlı bozunurlar. Bu durum, erozyon esnasında kristalinite artışı olan polianhidritler, poli(β -hidroksi asit)'ler ve poli(α -hidroksi asit)'ler gibi çeşitli bozunabilir polimerlerde gözlenmiştir. Kristaliniteadaki değişiklikler aynı zamanda polimerin yeniden kristalizasyonundan da kaynaklanır. Oligomerler ve monomerler gibi bozunma ürünlerinin erozyona uğrayan polimer matrisi içinde yeniden kristallendiği ile ilgili çalışmalar da mevcuttur [13].

1.9. Sentetik Biyolojik Bozunabilir Polimerler

Sentetik polimerler bozunamaya karşı direnç gösterirler ve bu kısmen onların hidrofob doğaları ile bağlantılıdır. Bu yüzden, plastiklere hidrofilik özelliklerin verilmesi suretiyle biyolojik bozunabilirliğe sebep olan çeşitli yollar bulunmuştur. Böylece polar grupların yapıya katılması ve sentetik polimerlerin, doğal polimer yapısına benzer şekilde sentezi ile sentetik biyolojik bozunabilir polimerler yapılabilmektedir.

1.9.1. Hidrofilik Polimerler

Islanabilirlik, biyolojik bozunabilirlik için en önemli ve birinci kriter olduğundan suda çözünebilir hidrofilik polimerlerin elde edilmeleri yönünde yapılan çalışmalar artmıştır. Bu tip polimerlerin biyolojik bozunabilirlik derecesi, hazırlanma metodlarına ve kullanılan komponentlerin kimyasal yapısına bağlıdır. Kısmen okside ya da hidrolize polistiren, *moraxella* türü mikroplar ya da *Pennicillium* türü mantarlar tarafından parçalanabilmektedir. Bu hidroksil ve karbonil gruplarının oluşumuna bağlı olarak meydana gelmektedir [16].

1.9.2. Poliüretanlar, Poliesterler, Poliamidler, Polianhidritler

Bu sentetik polimerler, kimyasal yapıları bakımından, doğal polimerlere benzerlik taşıyan omurga yapısına sahiptirler. Bu nedenle, bunların bir kısmı gerçekten mikroplar tarafından kolaylıkla parçalanabilirler. Örneğin, poliüretan omurgası, proteindeki peptid omurgasına benzer ve bu yüzden poliüretanlar biyolojik bozunabilirlerdir. Polikaprolaktonların bozunabilirliği, molekül ağırlıklarına bağlıdır. Diglikolik asit ve daha düşük alkan diollerinden türetilen poliesterler biyolojik bozunabilirlerdir. Karboksi-orto ya da orto-ester bağları içeren poliesterler de mikrobial atağa karşı duyarlıdırlar. Polilaktik asidin biyolojik bozunabilir kompozitleri ve sentetik polimerleri mükemmel termal ve mekanik özellikler gösterirler. Amino asitlerden türetilen çoğu poliamid yalnızca mikrobiyal bozunma değil aynı zamanda biyolojik uyum (biyokompatibilite) de göstermiştir. Düşük molekül ağırlıklı poliketoester polimerleri *Aspergillus niger* ve *Aspergillus flavus* tarafından bozunmaya karşı duyarlıdırlar. Zincire metil gruplarının katılması fungal atağa karşı duyarlılığı azaltır. Biyolojik bozunabilir blok kopolimerlerin sentezi kondenzasyon ve katılma reaksiyonları ile yapılmıştır. Düşük molekül ağırlıklı alifatik poliesterler ve amidlerden hazırlanan amid-ester blok kopolimerleri mikrobial saldırıya karşı duyarlıdır. Segmentlerin aralarına diizosiyanat köprüleri serpiştirilmiş olan polikaprolakton ve naylonun, poliester-amid blok kopolimeri, enzimatik bozunmaya karşı duyarlıdır. Aromatik bileşen içeriğinin artması, materyalin enzimatik hidrolize olan duyarlılığını arttırmaktadır [16].

1.9.3. Sentetik ve Doğal Makromoleküllerin Kompozitleri

Doğal polimerler genellikle biyolojik bozunabilirlerdir. Fakat mühendislik plastikleri için istenen gerekli termal ya da mekanik özelliklere sahip değildirler. Diğer taraftan, sentetik polimerlerden elde edilen en iyi mühendislik plastikleri ise oldukça zayıf biyolojik bozunabilirlik özelliğine sahiptirler. Bu nedenle, her iki tür makromolekülün, harmanlama, blok ya da graft kopolimerler şeklinde birleştirilmesi suretiyle özelliklerinin iyileştirilebilmesi mümkün olabilmektedir. Bu konuda şimdiye kadar yapılmış olan sistemler aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

1.9.3.1. Polisakkarit Esaslı Sistemler

Yüksek molekül ağırlıklı karbonhidratlar genellikle polisakkaritler olarak adlandırılır. Nişasta ve selüloz - ki bunlar bol miktarda bulunan polisakkaritlerdir - çok komponentli sistemlerin hazırlanmasında önemli rol oynarlar [16].

1.9.3.2. Nişasta Esaslı Sistemler

Nişastanın, uygun sentetik polimerleri ile harmanlanması ya da graft kopolimerlerinin sentezi vasıtasıyla, mekanik ve termal özelliklerindeki yetersizlikler giderilmiş olur. Yüzey modifiye nişasta polimerleri de biyolojik bozunabilirdir. Biyolojik bozunabilir nişasta esaslı filmlerin üretimi için çok sayıda metod bulunmuştur. Bu filmler zirai örtüler ve ambalaj malzemesi olarak kullanılmaktadırlar [21]. Nişastanın graft kopolimerlerinin biyolojik bozunabilirliği test edilmiş ve bu materyallerin nişastanın mevcut bozunmasına bağlı olarak yaklaşık %40'lık bir ağırlık kaybına uğradıkları ve mekanik dayanımlarını kaybettikleri gözlenmiştir [16].

1.9.3.3. Selüloz Esaslı Sistemler

Selüloz bol miktarda bulunan doğal bir polimerdir. Selülozun blok kopolimerlerinin bozunabilmesi, selüloz-kitosan kompozitleri ve selülozun graft ve blok kopolimerlerinin bozunma özellikleri hakkında çok sayıda araştırma yapılmıştır [16].

1.9.3.4. Lignoselüloz Esaslı Sistemler

Lignoselülozun ana komponentleri selüloz, hemiselüloz ve lignindir. Lignin fenolik bir bileşiktir ve genellikle mikrobiyal bozunmaya karşı direnç gösterir fakat yapılan ön işlemlerle selüloz enzimine karşı duyarlı hale getirilmiştir. Aynı zamanda, çeşitli vinil polimerleri ile lignoselülozun graft ürünleri yapılmıştır [16].

1.9.3.5. Protein Esaslı Sistemler

Proteinlerin peptid bağları içeren omurgası, mikrobiyal bozunmaya karşı oldukça duyarlıdır. Bununla beraber, proteinlerin oldukça zayıf olan termal özellikleri onların mühendislik materyalleri olarak kullanılmasını sınırlandırır. Fonksiyonel grupların türetilmesi yoluyla ya da graft kopolimerizasyonu ile yapılan kimyasal modifikasyon, proteinlerin termal ve mekanik özelliklerini geliştirir ve daha hızlı bozunabilir hale getirebilirler. En çok çalışılan protein sistemi jelatindir [16].

1.10. Polimerlerin Biyolojik Bozunabilirliği İçin Test Metotları ve Standartlar

Biyolojik bozunma organik esaslı kimyasalların, doğal ortamda, karbon, azot ya da kükürt çevrimi ile basit elementel bileşik ve minerallere dönüştüğü doğal bir prosestir. Biyolojik bozunma yalnızca biosferde meydana gelir ve mikroorganizmalar da bu proseste en önemli görevi üstlenirler.

Biyolojik bozunabilir plastikler için bu konuda çalışan araştırmacılar tarafından önerilen çeşitli tanımlamalar ve test metotları [15] aşağıda verilmiştir.

ISO 472 (1988) standartına göre; plastik, kimyasal yapısında önemli değişikliklere sebep olabilecek spesifik çevresel şartlar sonucunda, bazı özelliklerini kaybeder ve bu da standart test metotları ile ölçülebilir. Kimyasal yapıdaki değişiklikler, doğal olarak oluşmuş mikroorganizmaların faaliyetlerine bağlıdır. Sınıflandırmanın belirlenmesinde, zaman periyotları uygulanır.

ASTM alt komitesi tarafından önerilen D20.96 numaralı öneriye göre, plastiklerin bozunması, çevredeki kimyasal, biyolojik ve/veya fiziksel kuvvetler etkisiyle polimer omurgasında yer alan bağların kırılması ve bunun da plastiğin dağılmasına ve parçalanmasına yol açması şeklinde tanımlanmaktadır.

Japon Biyolojik Bozunabilir Plastikler Cemiyeti tarafından verilen taslak öneriye göre; biyolojik bozunma, en azından bozunma prosesinin bir adımında, doğal yoldan oluşmuş organizmalar varlığında, polimerik materyalin düşük molekül ağırlıklı bileşiklere dönüşmesi şeklinde tanımlanmaktadır [15].

Biyolojik bozunabilir polimerler çalışma grubu tarafından önerilen DIN 103.2 numaralı standarda göre ise; biyolojik bozunma; doğal yoldan oluşmuş metabolik son ürünlerin neden olduğu biyolojik aktivite vasıtasıyla, plastik materyalin kimyasal yapısında çeşitli değişikliklerin meydana geldiği bir prosestir. Eğer plastik materyalin sahip olduğu tüm organik bileşenler toptan biyolojik bozunmaya maruz kalıyorsa, biyolojik bozunabilir olarak isimlendirilir.

Biyolojik bozunabilirlik test protokolleri Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Organizasyonu (OECD) tarafından onaylanmıştır. Bu test protokollerinde, oksijen tüketiminin belirlenmesi ve/veya karbondioksit miktarının ölçümü esas alınmaktadır.

Yarı-ömür sınıflandırması kullanılarak kimyasal maddelerin biyolojik bozunabilirlikleri Howard et al. [34] tarafından belirlenmiştir. Aşağıda organik kimyasalların biyolojik bozunabilirliğini karşılaştırmak için kullanılan yarı-ömürler yer almaktadır. Hızlıdan dayanıklıya doğru dört aşamada sınıflandırılan çeşitli biyolojik bozunma dereceleri, screening (eleme) testinden elde edilen yarı-ömür dataları esas alınarak hazırlanmıştır. Bu sınıflandırma, zaman değerlerinde bazı iyileştirmeler yapılmak suretiyle biyolojik bozunabilir polimerler için de kullanılabilir.

Yarı Ömür Dereceleri

Bozunma Derecesi	Düşük	Yüksek
Hızlı	1 gün	7 gün
Orta	7 gün	4 hafta
Yavaş	4 hafta	6 ay
Dayanıklı	6 ay	12 ay

Biyolojik bozunabilirliğin değerlendirilmesi için çeşitli sistemler mevcuttur [15]. Birinci tip sistemler, laboratuvar şartlarında ve kontrollü bir çevrede gerçekleştirilen testlerdir. Bu testler biyolojik bozunma ve “ortama alıştırma” için sınırlı sayıda olanak sağlar. Bu testleri geçme seviyesine ulaşmış olan bazı kimyasalların, çevre ortamında daha hızlı bir şekilde biyolojik bozunmaya uğrayabilecekleri tahmin edilir ki bunlar “kolaylıkla-çabuk biyolojik bozunabilir” (readily biodegradable) olarak sınıflandırılabilirler.

İkinci tip sistemlerde, test maddelerinin uzun süre mikroorganizmaların doğal ortamına maruz bırakılması sağlanır. Test maddeleri için uygun mikrobiyal ortam

oranları sağlanır ve test başlamadan önce test maddelerinin “ortama alıştırma” periyodu vardır. Madde bu tip testte pozitif sonuç verirse “doğal olarak biyolojik bozunabilir” (inherently biodegradable) olarak sınıflandırılır.

Üçüncü tip sistemlerde ise proses, test örneği yapay olarak oluşturulan atık ortamına uyarlanacak şekilde gerçekleştirilir. Ancak bu proses oldukça zahmetli ve zaman alan bir uygulamadır. Test esnasında biyolojik bozunabilir polimerler için çok çeşitli atık ortamları olmalıdır. En çok kullanılan atık ortamları; yer altı suları, su kanalları, deniz, yağm suları, çamur, tortular, toprak vs. dir. Polimerik materyal, doğada hem sulu ortama, hem de toprak ortamına maruz kalabilir. Dolayısıyla potansiyel biyolojik bozunabilir polimerlerin atıkları için özellikle, hem çamurlu ortamlar ve hem de deniz ortamları incelenmelidir. Polimerlerin anaerobik şartlar altındaki, örneğin yağm sularındaki, biyolojik bozunabilirliği ve bu ortamın anaerobik şartları tam anlamıyla bilinmemektedir ve özellikleri karakterize edilmemiştir. Bu ortamlardaki biyolojik bozunma hızı, oksijen ve moleküler oksijen içeren oksidatif şartlardan çok daha yavaştır. Test metotları laboratuvar şartlarında, bu ortamlardaki anaerobik sindirime benzer şekilde simule edilir ve CH₄ ve CO₂ miktarları birbirleri ile karşılaştırılır. Gaz olarak ortamdaki toplam karbon miktarı ile molekül formülünden türetilen maksimum teorik değerin birbiri ile karşılaştırılması suretiyle, materyalin biyolojik bozunma derecesi hesaplanır.

1.10.1. Test Metotları

Kolaylıkla ve çabuk biyolojik bozunabilirlik (readily biodegradability) için OECD tarafından [35] aşağıda görülen 5 adet test protokolü tanımlanmıştır.

Test	OECD referans numarası
Modifiye AFNOR testi	301A
Modifiye Sturm testi	301B
Modifiye MITI testi	301C
Kapalı şişe testi	301D
Modifiye OECD screening testi	301E

Bütün bu testler esas itibarı ile birbirine benzer. Hepsi sulu ortamda ve aerobik şartlar altında gerçekleştirilir. Test maddeleri tek karbon kaynağıdır. Biyolojik bozunma için spesifik olmayan analiz metotları kullanılır. Bütün testler 28 günlük periyotlar halinde uygulanır ve “ortama alıştırma periyodu” mevcut değildir.

Bu testlerde üç adet spesifik olmayan analiz metodu kullanılır. Bunlar, çözülmüş organik karbon (DOC), çözülmüş oksijen konsantrasyonu ve karbondioksit miktarının hesaplanmasıdır. Bu metotlardan DOC ölçümleri için, test maddelerinin, test için uygun olan konsantrasyonlarda suda çözümleri gerekmektedir. Dispersiyon durumunda ise, çözünmeyen maddenin dispersiyonunun ortam ile maksimum temas halinde olması gerektiğinden, karıştırma ile bu sorun halledilir.

Modifiye Sturm testi polimerik materyaller için daha çok tercih edilen bir yöntemdir. Bu yöntem, İtalyan otoriteler tarafından biyolojik bozunabilir polimerler için spesifik edilmiş ve bugünkü durumuna Uluslararası Biobozunma Araştırma Grubunun Biyolojik Bozunabilir Plastikler Grubu tarafından geliştirilmiştir[15]. Plastik materyaller için benzer bir ASTM metodu (D5209) mevcuttur.

Aşağıda, biyolojik bozunma testleri ve test özellikleri özetlenmiştir.

Modifiye AFNOR Testi: Test parametresi çözülmüş organik karbon (DOC) kaybıdır. Testi geçmek için çözülmüş organik karbon (DOC) kaybı değerinin %70'e eşit veya büyük olması gerekmektedir.

Modifiye Sturm Testi: Test parametresi CO₂ miktarıdır. Testi geçmek için CO₂ veriminin %60'a eşit veya büyük olması gerekmektedir.

Modifiye MITI Testi: Test parametresi, O₂ tüketimi ya da ana bileşiğin kaybıdır. Testi geçmek için biyokimyasal oksijen ihtiyacı değerinin %60'a eşit veya büyük olması ya da ana bileşik kaybının %70'e eşit veya büyük olması gerekmektedir.

Kapalı Şişe Testi: Test parametresi, O₂ tüketimidir. Testi geçmek için biyokimyasal oksijen ihtiyacı değerinin %60'a eşit veya büyük olması gerekmektedir.

Modifiye OECD Screening Testi: Test parametresi, çözülmüş organik karbon (DOC) kaybıdır. Testi geçmek için çözülmüş organik karbon (DOC) kaybı değerinin %70'e eşit veya büyük olması gerekmektedir.

Doğal olarak biyolojik bozunabilirlik (inherently biodegradability) için OECD tarafından tavsiye edilen 4 adet test protokolü aşağıdadır.

Test	OECD referans numarası
Modifiye SCAS testi	302A
Modifiye Zhan-Wellens testi	302B
Modifiye MITI testi	302C
Toprakta Inherent biyolojik bozunma testi	304A

Bu test metotları, biyolojik bozunan test maddesinin inherent ya da intrinsik özelliklerine göredir. Herhangi bir testi geçme ya da testten kalma kriteri yoktur. Bununla beraber, inherent biyolojik bozunabilirlik için, OECD tarafından tavsiye edilen, en azından %20 oranında biyolojik bozunmadır. Bu test protokolleri, pek çok uygun çevrede biyolojik bozunma profilinin belirlenmesi konusunda araştırmacıya büyük esneklik sağlar. Önerilen maruz kalma süresi 28 gün olmasına rağmen, daha uzun süreler de mümkündür.

Test sistemleri çeşitli şekillerde dizayn edilebilir. O₂ tüketimi, CO₂ miktarı ya da çözülmüş organik karbon (DOC) kaybı ölçülebilir. Sulu sistemler için ortam, yer altı suları ve toprak gibi çevresel kaynaklardan elde edilen bir karışımdan türetilen çamurdur ve mikroorganizmaların seçilmiş spesifik kültürleri kullanılmaz.

Diğer biyolojik bozunma metotları ise; petri kabı testi, çevresel oda metodu ve toprağa gömme testidir [15].

Petri kabı testi (petri dish screen), Amerikan (ASTM), Alman (DIN), Fransız (AFNOR), İsviçre (SN) ve uluslararası (ISO) standartlarında kullanılmaktadır. Bu metodun prensibi, (2.5x2.5 cm²) boyutlarındaki test materyalinin, herhangi bir karbon kaynağı ilave edilmemiş olan petri kabındaki mineral tuz agarının yüzeyine yerleştirilmesi esasına dayanır. Standartize edilmiş ve bilinen mantar ya da bakteri karışımı ile test materyali ve agar yüzeyi, boyanır ya da yüzeye sprey ile püskürtülür. Petri kapları, sabit sıcaklıkta 21 ile 28 gün arasında inkübe edilir. Takiben test materyalinin yüzeyindeki büyüme miktarı incelenir. Yüzeydeki büyüme arttıkça, materyal büyümeye daha çok destek olacaktır. Test sonunda, test materyalinin ağırlık kaybı, mekanik optik ya da elektriksel özellikleri belirlenebilir. Aşağıda plastiklerin dayanıklılık testleri için kullanılan diğer standartlar görülmektedir.

Tablo 1.3: Plastiklerin dayanıklılık test standartları

Başlık	Standart
Mantar ve bakteri faaliyeti altında plastiklerin davranışlarının belirlenmesi:	ISO 846 NFX41-514
Elektronik ekipmanlar için temel çevresel test prosedürleri-Test J, küf büyümesi	BS 2011 Part 2.1 Test J
Plastizerlerin mikroorganizma saldırısına karşı direnci	NFX41-513
Plastiklerin mantar ve bakteriye direncinin belirlenmesi	DIN 53 739
Sentetik polimerik materyallerin mantarlara direncinin belirlenmesi için standartlar	ASTM G21-70
Sentetik polimerik materyallerin bakterilere direncinin belirlenmesi için standartlar	ASTM G22-76
Sentetik polimerik materyallerin algelere direncinin belirlenmesi için standartlar	ASTM G29-75

BS: İngiliz Standartları Enstitüsü, DIN: Alman Standartları Enstitüsü, ISO: Uluslar arası Standartlar Organizasyonu, NFX: Fransız Standartları Enstitüsü

Aşağıda plastiklerin dayanım testlerinde kullanılan mantar, bakteri ve alglerin testlerde kullanılan türleri görülmektedir.

Tablo 1.4: Plastiklerin dayanım testlerinde kullanılan mantar, bakteri ve algler

Tür	Kültür numarası	Standart
<i>Aspergillus niger</i>	IMI 17454 IMI 45551 IMI 91855 ATCC 9642, QM 386	BS 2011 Part 2.1J ISO 846 ASTM G21-70
<i>Aspergillus terreus</i>	IMI 45543	BS 2011 Part 2.1J
<i>Aureobasidium pullulans</i>	IMI 45553 IMI 145194	BS 2011 Part 2.1J ISO 846
<i>Chaetomium globosum</i>	IMI 45550 ATCC 6205, QM 459	ASTM G21-70
<i>Paecilomyces variotii</i>	IMI 108007	BS 2011 Part 2.1J ISO 846
<i>Penicillium funiculosum</i>	IMI 114933 ATCC 9644, QM 391	BS 2011 Part 2.1J ISO 846 ASTM G21-70
<i>Penicillium ochrochloron</i>	IMI 61271i	BS 2011 Part 2.1J
<i>Scopulariopsis brevicaulis</i>	IMI 49528	BS 2011 Part 2.1J
<i>Trichoderma viride</i>	IMI 4553i	BS 2011 Part 2.1J ASTM G21-70 ISO 846
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	ATCC 13388, QM B 1468	ASTM G22-76
<i>Trichoderma sp</i>	ATCC 9645, QM 365	ASTM G21-70
<i>Pullularia pullulans</i>	ATCC 9348, QM 279	ASTM G21-70
<i>Oscillatoria</i>	-	ASTM G29-75

Aşağıda ISO 846 standartına göre plastiklerin mantarlara karşı direnci için kullanılan, “gözle görülür değerlendirme esaslı” derecelendirme yer almaktadır.

Tablo 1.5: Plastiklerin mantarlara karşı direncinin ISO 846 standartına göre derecelendirilmesi

Değerlendirme	Derece	Sonuç
Mikroskopta bile görülebilir bir büyüme yok	0	Materyal mikroorganizmalar için besleyici bir ortam değil
Çıplak gözle görülmeyen ya da zor görülen fakat mikroskopta net olarak görülebilen büyüme	1	Materyal besleyici maddeler içeriyor
Tür yüzeyinde %25 den daha az yer kaplayan ve ihmal edilebilir önemsiz büyüme	2	Materyal mantar saldırısına karşı dayanıklı değil ve besleyici maddeleri içeriyor
Tür yüzeyinde %25 den daha fazla yer kaplayan büyüme	3	Materyal mantar saldırısına karşı dayanıklı değil ve besleyici maddeleri içeriyor

Çevresel oda metodu, yüksek nem oranında (>%90) gerçekleştirilir ve bu da mikrobiyal büyümeyi kısmen de mantar büyümesini artırır. Test materyalinden hazırlanan şeritler oda içine asılır, standart mantar karışımı, ilave besleyiciler varlığında yüzeye spreyle püskürtülür. Takiben 28 ile 56 gün arasında sabit sıcaklıkta inkübe edilir.

Toprağa gömme testinde ise, materyal, laboratuvarında, standart elenmiş toprak kullanılarak hazırlanan toprak yatağı içine gömülür. Mikrobiyal aktivite, toprak ortamına 10 gün boyunca maruz bırakılan pamuk şeridin gerilme dayanımının %90'ını kaybetmesi ile test edilir. Plastik materyaller için mikrobiyal ortamda alternatif bozunabilir standartlar olmasına rağmen, başka bir referans materyali önerilmemektedir. Örnekleri içeren toprak yatak, sabit sıcaklıkta 28 gün ile 12 ay arasında inkübe edilir. Toprağın hesaplanan maksimum su tutma kapasitesinin %40-50 olmasına rağmen, nem oranı normal değerlerde yani %20-30 arasında ayarlanır.

1.11. PET'in Modifikasyon Reaksiyonları

PET'in bio-çevresel şartlar altında bozunması sahasında, daha önce yapılmış olan çalışmalar incelendiğinde, genellikle PET'in yüksek sıcaklıkta hidrolizine odaklanmış çalışmalara rastlanmıştır. Kolaylıkla hidrolizlenebilen alifatik poliestерler ile kopolimerizasyon vasıtasıyla bu aromatik poliestere biyolojik bozunabilirlik özellikleri kazandırılmaya çalışılmış, ancak henüz tatminkâr net bir formülasyona ulaşamamıştır.

PET kopolimerleri, genellikle üçüncü bileşen düşük miktarda tutularak, erimiş fazda polikondenzasyon ile hazırlanır. Ancak bu metodun PET'in fiziksel ve kimyasal özelliklerinde büyük değişiklikleri sağlamak için güvenilir olmadığı belirtilmiştir. Son zamanlarda, istenen özelliklere sahip bu modifikasyonlara ulaşmak için, pratik metot olarak, reaktif harmanlama kullanılmıştır. Bu metotta uyuşabilirlik-karışabilirlik önemli bir kriter olarak karşımıza çıkar. Bu kriter göz önüne alınmadan hazırlanan yeni kopoliestерler ancak belirli bileşim aralığında ve kristalinite ile elde edilirler. Bu sahada yapılan çalışmalar, çoğunlukla, ya erimiş fazda karışım prosesi esnasında ya da katı halde ısıtma esnasında meydana gelen değişim reaksiyonlarının kontrolünü esas almıştır. Poliestер harmanlarındaki transesterifikasyon, hem moleküller arası reaksiyonlarda görülen asidoliz, alkoliz ve hem de moleküller arası-molekül içi görülen ester-ester değişim reaksiyonlarını içerir. Harmanlardaki transesterifikasyon başlıca, bileşenlerin karşılıklı ilgisine ve harmanlama şartlarına bağlıdır [36]. Bunlar; sıcaklık, karışma süresi, hazırlanma metodu, viskozite ile katalizörler veya inhibitörlerin varlığıdır [14].

1.11.1. Modifiye Edilmiş ve Edilmemiş PET'in Hidrolizi ile İlgili Çalışmalar

Poliestерlerin hidrolitik bozunması, su vasıtasıyla ana zincir üzerindeki ester bağlarının kimyasal olarak kırılmasını içerir. Her bir zincir kırılması bir su molekülü kullanır ve sonuçta bir karboksil ve hidroksil son grubu yaratır. Eriyik halde suyun çok düşük miktarları tarafından poliestерin ester gruplarının bölünmesi son derece hızlı bir reaksiyon ile olurken, katı halde hidroliz, zincir hareketliliği ve geçirgenliğe oldukça yüksek oranda bağlı olarak kompleks bir prosese dönüşür. Poliestерin, camsı geçiş sıcaklığı(Tg)'nin azaltılması, hidrolize karşı duyarlılığı artırır. Bu zincir hareketliliğinin artması ve geçiş hali için istenen aktivasyon enerjisinin azaltılması ile sağlanır. Tersine oldukça yüksek derecede kristalinite hidroliz reaksiyonuna engel olur. Çünkü kristalin faz, amorf fazın tersine suya karşı duyarlı değildir. Böylece hidroliz, amorf kısımlarda ve kristallerin kenarlarında başlamakta ancak lamelar tabakalar daha sonra reaksiyona katılabilmektedir [14].

PET'in hidrolitik bozunması ile ilgili sistematik çalışmalar 1960'ların ilk yıllarında yapılmıştır. Yapılan bu çalışmada, Tg'nin üzerindeki sıcaklıkta, doymuş su buharında ve katı halde poliester zincirlerinin hidrolitik kırılmasına, karboksil son gruplarının otokatalitik etkisi ortaya çıkmıştır [14]. Hidrolitik bozunma proseslerinde iki aşama tanımlanır. İlk aşama, ester bağlarının rastgele hidrolitik bölünmesi ile sınırlıdır. Sonuçta, molekül ağırlığındaki azalma morfoloji ve mekanik özelliklerde değişikliğe sebep olur. İkinci bozunma aşaması, daha fazla zincir bölünmesine ilave olarak ölçülebilir ağırlık kaybını da içerir. Bu aşama, su fazında polimer kütesinden yeterli küçüklükte oligomerlerin difüzyonuna sebep olan zincir kırılması -ki bu sınırlı bir olasılıktır- noktasında molekül ağırlığının azalması ile başlar.

PET'in oda şartlarında hidrolizi oldukça yavaş bir reaksiyondur. Pratikte bu proses 1-4 MPa basınçta, 200-300°C sıcaklıkta ve PET/su ağırlıkça oranı 1/2-1/12 aralığında gerçekleşir. Hidroliz, erimiş halde, katı halden daha hızlı gerçekleşir. Böylece PET'in erime noktası (~255°C)'nin üzerindeki sıcaklıklarda hidrolitik geri kazanma hızla gerçekleştirilebilir. Ancak bio-hidroliz ılımlı şartlar altında meydana gelir. Bu yüzden PET'in biyolojik bozunabilirliği ile ilgili araştırmalar daha düşük sıcaklıklarda yapılmıştır [14].

PET malzemelerin, çevresel koşullar altında bozunması ile ilgili bir çalışmada, PET şişelerin 20°C sıcaklıkta, %45-100 relatif neme bırakıldıklarında, geçen 30-40 yıl sonunda, %50 özellik kaybına uğradıkları bulunmuştur. PET esaslı sinema filmlerinde ise 90-100 yıl sonunda benzer kayıplara ulaşabileceği öngörülmüştür [14]. Bozunma dereceleri arasında görülen bu farklılık, malzemenin başlangıç kristalinitesi ile ilgilidir ve ilk örnekte bu oran %30 ikinci de ise %55'dir. Kristalinitenin, PET'in hidrolitik bozunmasına olan bu güçlü etkisi, kristalitlerin neme ve oksijene karşı engel olarak etki etmelerinden kaynaklanmaktadır.

Amorf PET levha malzemelerin bozunması, 60-90°C sıcaklık arasında, viskozimetrik analiz yöntemi kullanılarak zincir kırılmasının ölçülmesi suretiyle araştırılmıştır. Poliesterin yarı ömrünün şartlara bağlı olduğu bulunmuştur. Düşük sıcaklık bozunmasında baskın olan hidrolizdir. Bu durumda suyun plastifiyan etkisine bağlı olarak başlangıçta hızlı bir hidrolitik tavlama prosesi gerçekleşmekte, takiben zincir kırılmasından dolayı daha yavaş kristalizasyon gerçekleşmektedir [14].

Transesterifikasyonun yapılmasının mümkün olmadığı durumlarda, erimiş durumda kopolimerizasyon tercih edilir. Bu amaçla kullanılan komonomerler; poli(etilen glikol) (PEG), poli(bütlen glikol) (PBG), 2,3 dialkil-1,4-bütandiol ve 2,2-dialkil-1,3-propandiol'dür. PET'in ana zincirine polieter segmentlerinin küçük miktarlarının birleşmesi, polimerin hidrolitik bozunma duyarlılığını artırır. PET/PBG kopolimerleri 70°C sıcaklıkta, %10'luk sulu NaOH çözeltisinde, 4 saat boyunca

dayanıklı iken, benzer miktarlarda PEG içeren PET kopolimerleri bu zaman içinde tamamen çözülmüş olurlar [37]. Davranışlardaki bu dikkat çekici farklılıklar, etilen glikol içeren polieterlerin yüksek hidrofil özelliğine bağlıdır. Üçüncü bileşen olarak dialkildisüstitüe alkandiollerin kullanılması durumunda, bütül-alkil yan gruplarının, komşu ester bağlarına ilave edilmesi, alkalinin hücumunu önleyen çeşitli sterik engeller oluşturmaktadır [14-38].

Poli(bütülen tereftalat) (PBT) ile hidrolizlenebilen poli(glikolik asit) (PGA)'nın transesterifikasyonu ile hidrolizlenebilen ve düzensiz yapıda (random) PBT/PGA kopolimerleri elde edilmiştir. Reaksiyon inert atmosferde 230-235°C sıcaklıkta, 45 dakikada, kalay okteat katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir. İntrinsik viskozitenin, 60°C sıcaklıkta, su içinde pH:7 de, hidroliz durumunda, 90/10 PBT/PGA kopolimeri için, 24 saatlik sürede, 0.52 dl/g değerinden, 0.2 dl/g değerine doğru azaldığı görülmüştür [39].

Kolaylıkla hidrolizlenebilen alifatik poliesterlerin, PET ile ya da PBT ile reaktif harmanları hazırlanmış ve böylece hidroliz duyarlılıkları artırılmıştır. Basit ester değişimi ile biyolojik bozunur PET/PEA kopolimerleri kalay okteat katalizörlüğünde hazırlanmıştır. PGA, 240°C üzerinde bozunmaya başladığından ve PET'in erime sıcaklığı da 255°C olduğundan, PET/PGA harmanı yapılamamıştır. PET ile PEA (polietilen adipat)'dan erimiş halde, basit ester değişimi suretiyle, hidrolize bozunabilen PET/PEA kopolimeri, kalay okteat katalizörlüğünde sentezlenmiştir. İki homopolimerin tamamen erimesi için, sistem 265°C sıcaklığa çıkılmış ve karışım 3 saat boyunca vakum altında ısıtılmıştır. NMR çalışmaları sonucunda, PEA'nın, PET omurgası üzerinde düzensiz olarak dağıldığı gözlenmiştir. Sonuçta elde edilen kopolimer, 0.68 dl/g intrinsik viskozite ve 230°C erime noktasına sahiptir. Bu değerler modifiye edilmemiş PET için, 0.7 dl/g ve 255°C dir. Bu örneklerde, oda sıcaklığında herhangi bir değişiklik gözlenmezken, 80°C sıcaklıkta, suda pH:7 de, fark edilebilir bir ağırlık kaybı gözlenmiştir [40-41].

Saf aromatik poliester olan PET ve PBT hidrolitik bozunmaya karşı oldukça duyarlıdırlar. Bu poliesterlerin şiddetli kimyasal şartlar altında (150°C ve sülfürik asit) hidrolizi, geri kazanım amacıyla [42] kullanılabilir. Çevre koşullarına bağlı olarak değişen hidroliz hızı hakkındaki çalışmalar, genellikle hızlandırılmış bozunma deneylerinin kinetik modellerinin bulunması üzerine yapılmıştır. Bu çalışmalar sonunda PET'in belirlenen yarı ömrünün 16 ile 48 yıl arasında değiştiği bulunmuştur [43]. PET elyafının insan ve hayvan vücudu içinde bozunması için tahmin edilen süre de 30 yıl olarak bulunmuştur [44]. PET filmlerinin hidrolitik bozunması ile ilgili çalışmalar da mevcuttur [45-46]. PET'in in vivo ortamlarda potansiyel bozunabilirliği de, ¹⁴C takılmış PET'in vitro bozunma denemelerinde farklı hidrolazlar kullanılarak tespit edilmiştir [47]. PET, PBT ya da poli(etilen naftalen) gibi saf aromatik poliesterlere doğrudan mikrobiyal ya da enzimatik saldırı ile ilgili önemli bir sonuç şimdiye kadar gözlenmemiştir [48-49]. Bununla beraber son yıllarda, aromatik

poliesterlerin *trichosporum* ve *arthrobakter* mikrobiyal soyundan gelen bakteriler ile haftalık zaman skalaları ile ölçülebilen parçalanma prosedürü ile ilgili bir patent (DE 199 35 156 A1, 2000) yayınlanmıştır. Huang ve Byrne farklı poli(arilen keto ester)'leri sentezleyerek bu polimerin yüzeyinde *aspergillus niger*'in büyüebildiğini bulmuşlardır [50]. Kawai ise, tereftalat, ftalat ya da isoftalat ile poli(etilen glikol)'den polikondenzasyon reaksiyonu ile elde edilen poliesterlerin mikrobiyal bozunması hakkında çalışmalar yapmıştır. Bu çalışmada kullanılan poli(etilen glikol)'ün molekül ağırlığı 4000-20.000 g/mol mertebesinde ve bu durumda, oldukça uzun olan dihidroksilik komponentler mikrobiyal saldırıya karşı duyarlılık yaratırlar [51-52].

Erimiş PET'in hidrolitik depolimerizasyon mekanizmasının incelendiği çalışmada, PET'in depolimerizasyonu, 235, 250 ve 265°C'lerde karıştırmalı akışlı reaktörde, erime sıcaklığının üstünde ve kendi atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Hidroliz sonunda katı faz olan tereftalik asit potansiyometrik titrasyon ve elementel analiz ile, sıvı faz olan etilen glikol ve az miktarda dimer ise gaz kromatografisi ile analiz edilmiştir. PET'in yüksek hidrolitik dönüşümü, reaksiyon sıcaklığını arttırmak suretiyle ya da su konsantrasyonunun kontrolü ile meydana gelir ve iyi bir karıştırma etkisiyle reaktör sisteminde bulunan kütle transferinin limitlerini kayda değer bir oranda etkilemez. PET hidrolizinin kinetik karakteristiği, en iyi şekilde, karboksilik asit konsantrasyonuna göre ½ mertebeden olan otokatalitik model ile ifade edilebilir. PET için önerilen hidrolitik depolimerizasyon mekanizması, karboksil gruplarından dissosiyasyon olan hidrojen iyonlarının katalitik etkisi olduğu şeklindedir. PET hidrolizinin aktivasyon enerjisi Arrhenius eğrisinden de tahmin edildiği üzere, 123 kJ/mol dür [53].

Hidrolitik bozunmanın ince PET filmlerin yapısına etkisinin FT-IR ile belirlendiği çalışmada, 100 nm kalınlığındaki filmler, 90°C de deiyonize su içinde 8 saat ve 90°C de %1'lik KOH çözeltisi içinde 4 saat bekletilmiştir. KOH içinde hidrolitik bozunmanın hızlı olduğu gözlenmiştir. İki bozunma prosesi karşılaştırıldığında ise, özellikle v(CH) bölgeleri açısından benzerlikler gösterdikleri gözlenmiştir [45].

1.11.2. PET'in Biyolojik Bozunabilirliği ile İlgili Çalışmalar

Poli(glikolik asit) (PGA), poli(laktik asit) (PLA) ve poli(β -hidroksi alkonat)'lar gibi doğal ürünlerden türetilen belirli poliesterlerin, hidrolitik bozunmasının enzimler tarafından hızlandırıldığı bilinmektedir. Mikroorganizmalar tarafından bozunmaya karşı duyarlı olan diğer sentetik polimerler ise poli(etilen glikol) (PEG) ve poli(ϵ -caprolakton) (PCL)'dir. Bütün bunların hepsi genel olarak, kolaylıkla bozunabilen polimerler olarak tanımlanırlar. Diğer taraftan PET genellikle biyolojik bozunmaz olarak kabul edilir.

¹⁴C takılmış PET türlerinin sentezlendiği bir araştırmada, polimere esteraz ve papain enzimlerinin düşük miktarlarda ilavelerinin etkili olduğu gözlenmiştir [14]. Bu da sözde kararlı olarak bilinen PET'in, belirli şartlar altında biyolojik bozunmaya karşı duyarlı olduğunu göstermiştir. Ancak biyolojik bozunma için PET'in yaralanabilirliğini daha fazla arttırmak gereklidir. Bunun için de strateji, PET'i kimyasal hidrolize daha duyarlı hale getirebilmektir.

Tietz yaptığı çalışmada hidrolize daha az dirençli olan modifiye PET hazırlamıştır [14]. Bu amaçla 5-sülfoisofthalat üniteleri içeren modifiye PET'i sentezlemiş ve ürünleri bir kere kullanılıp atılan mendil ambalajı ve dört günde parçalanabilen çöp kutuları üretiminde kullanmıştır.

Jun tarafından yapılan çalışmada da, PET ve ε-kaprolakton kopolimerlerinin, 37°C de, tampon çözelti içinde ve *Pseudomonas* sp. lipazı ile hidrolizi incelenmiştir [54].

Aşağıdaki tabloda PET'i de içeren çeşitli aromatik poliesterlerin bozunma şartları ile ilgili çalışmaların bir özeti görülmektedir. Tablodan da görüldüğü üzere PET'in ve PET ile laktik asit esaslı ürünlerin biyolojik bozunabilirliği ilgili olarak çok az sayıda çalışma vardır.

Tablo 1.6: Aromatik poliesterlerin, alifatik komponent ilavesi sonrasında hidrolitik ve biyolojik bozunmalarının incelendiği çalışmaların özeti

Temel Aromatik polimer	Alifatik Komponent	Bozunma şartları	Referans
<i>Biyolojik olmayan katalitik hidroliz</i>			
PET	Oksietilen dioller	37°C de tampon çözeltide hidroliz	[55-56]
PBT	Glikolik asit	60°C de suda hidroliz	[39]
PBT	Oksalik asit	33 ve 50°C de suda hidroliz	[57]
PET	Adipik asit	25 ve 80°C de suda hidroliz	[40]
PET	L-laktik asit, oksietilen dioller	60°C de tampon çözeltide hidroliz	[58]
PET	Adipik asit	25 ve 90°C de suda hidroliz	[41]
<i>Enzimatik/mikrobiyal bozunma</i>			
PET, PBT ve PEIP	ε-kaprolakton	<i>Rhizopus delemar</i> lipazı ile 37°C de tampon çözeltide hidroliz; DOC ölçümü	[59-61]
PPT	Adipic asit, sebasik asit	Mikroorganizmalar ile sentetik likit ortamda bozunma; filmlerde ağırlık kaybı	[62-63]
PET	ε-kaprolakton	<i>Pseudomonas sp.</i> lipazı ile 37°C de tampon çözeltide hidroliz; toz ya da film de ağırlık kaybı; toprağa gömme ile filmde ağırlık kaybı	[54]
PET, PPT ve PBT	Adipic asit, sebasik asit	Mikroorganizmalar ile sentetik likit ortamda bozunma, 60°C de toprağa gömme, filmde ağırlık kaybı	[38]
PET	oksietilen dioller, oksibütillen dioller	70°C de %10'luk NaOH içinde hidroliz	[64]
PET	Süksinik asit	-	[65]
PBT	Adipik asit	Mikroorganizmalar ile agar plate testi; ağırlık kaybı	[66]
PET	Adipik asit, sebasik asit, etilen glikol	<i>Rhizopus delemar</i> lipazı ile 37°C de fosfat tampon çözeltisi; filmlerde ağırlık kaybı	[67]
PPP	Fumarik asit	<i>Chromobacterium viscosum</i> lipazı ile potasyum fosfat tampon çözeltisinde 40°C de hidroliz; ağırlık kaybı ölçümü	[68]

1.10.3. PET'in Alifatik Poliesterler veya Monomerleri ile Modifikasyonu Suretiyle Biyolojik Bozunurluk Sağlanması

Daha önce belirtildiği gibi, PET tek başına fungal ve enzimatik atağa karşı dirençlidir [14]. Ancak, her üç etilen tereftalat ünitesine karşılık bir laktik asit ünitesi içeren kopoliester biyolojik bozunabilir özellik taşımakta ve medikal alanda implant olarak kullanılmaktadır [14]. Niekraszewicz, yaptığı çalışmada PET'in glikolik asit ve laktik asit ile modifikasyonu ile biyolojik bozunabilir, ucuz ve çevresel olarak güvenli polimerik malzemeler elde edebildiğini belirtmiştir [14, 58]. Bu kopoliesterler, PET ve poli(glikolik asit) (PGA) ya da poli(laktik asit) (PLA) arasındaki ester-ester değişimi ile ve hem de PET'in α -hidroksikarboksilik asidin siklik dimerleri ile polikondenzasyonu ile hazırlanmıştır. Laktik asit esaslı kopoliesterler, laktidin halka açılması kopolimerizasyonu ve tereftalik asit üniteleri içeren aromatik poliesterin transesterifikasyonu ile üretilmiştir [14]. PET/poli(3-hidroksi bütirat) kopoliesteri de nitrofenol çözeltisi içinde, $\text{Sn}(\text{OBU})_2$ katalizörlüğünde, 170°C sıcaklıkta, 24 saatte, transesterifikasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir [14].

PET ve PCL mekanik harmanının transesterifikasyonu da aynı katalizör varlığında ve 270°C sıcaklıkta kopoliesterler vermiş ve bu kopolimerin enzimatik hidrolize olan duyarlılığı incelenmiştir. Transesterifikasyon reaksiyonu ilerledikçe, biyolojik bozunurluğun arttığı gözlenmiştir [59, 60]. Bu yüzden, reaksiyonun ilk aşamalarında oluşan kopoliesterler enzim atağına karşı dirençlidirler. Bu hidrolizin, aromatik ünite içeriği azaldıkça artmasındandır ki bu da aromatik halkaların sağlamlığı ile ilişkilidir. PET/PCL harmanları ve PET/PCL kopoliesterlerinin hazırlanması ve biyolojik bozunurluğunu içeren çalışmalar da mevcuttur [14]. Yine PET'in alifatik ester parçaları içeren kopolimerleri, örneğin poli(bütillen süksinat) (PBS) ile PET'in transesterifikasyonu reaksiyonu ile hazırlanmıştır [65].

Aromatik bileşikler içeren kopoliesterler, alifatik diol (1,2-etandiol, 1,3-propandiol ya da 1,4-bütandiol), dimetiltereftalat (DMT) ve alifatik dikarboksilik asidin (adipik ya da sebasik asit) polikondenzasyonu ile hazırlanmış ve biyolojik bozunurlukları ölçülmüştür [36, 62-63, 66, 69-71].

Köpük yapılabilen biyolojik bozunabilir alifatik-aromatik poliesterler ise dimetiltereftalat (DMT), dimetil glutarat, 1,4-bütandiol ve çapraz bağlanma maddesi olarak pentaeritrol ve titanyum isopropoksit varlığında kondenzasyon polimerizasyonu ile sentezlenmiştir [14].

İhm ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada da PET veya PBT'nin, poli(3-hidroksi bütirat) ile biyolojik bozunabilir kopoliesterleri hazırlanmıştır. Kopoliesterler, nitrobenzen ve dimetilsülfoksit gibi bir çözücü ve dibütilkalay oksit, kalay(IV) klorür, kalay(IV) okteat, heksabütil dikalay oksan, tribütikalay metoksit ya da tribütikalay klorür gibi bir katalizör varlığında $\geq 100^\circ\text{C}$ sıcaklıkta hazırlanmıştır. Elde edilen ürünlerin, erime sıcaklığı, sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n) gibi fiziksel özelliklerinin ve biyolojik bozunabilirlikleri incelenmiştir [72].

1.11.4. PET'in ve Hammaddelerinin Diğer Bileşiklerle Modifikasyonu Suretiyle Biyolojik Bozunurluk Sağlanması ile İlgili Çalışmalar

PET'in poliester olmayan diğer bileşiklerle hazırlanmış çeşitli kopoliesterleri mevcuttur. Bu amaçla yapılan çalışmalarda, PEG ve PBG ile PET kopolimerleri DMT ve etilen glikolün sıvı fazda polikondenzasyonu ile hazırlanmıştır. Elde edilen kopolimerlerin, tampon çözelti içinde lipaz varlığında veya yokluğunda, 37°C sıcaklıkta, ağırlık kayıpları ölçülmek suretiyle biyolojik bozunabilirlikleri belirlenmiştir. Enzimlerin varlığında artan glikol içeriği ile birlikte, PET/poliester segmentleri arasındaki ester bağları miktarı ve absorblanmış su miktarı artmıştır. PBG üniteleri içeren kopolimerlerdeki ağırlık kaybının, PEG ile hazırlananlardan daha az olduğu bulunmuştur [14].

Cerrahi uygulamalarda kullanılan PET/poli(etilen oksit) kopolimer serilerinin hazırlandığı çalışmada, ester bağlarının hidrolizi suretiyle bozunma oluşumu ve enzim varlığında bunun hızlandığı gözlenmiştir [55-56].

Niekraszewicz, yaptığı çalışmada, hidrolitik bozunmasını arttırmak amacıyla, PET'in L-laktik asit ya da oligo oksietilenler ile modifikasyonunu göstermiştir. Etilen glikol/L-laktik asit/tereftalik asit kopoliesteri, PET ve poli(L-laktik asit) arasındaki ester-ester değişimi ile ya da PET'in laktid ile polikondenzasyonu ile hazırlanmıştır. Sentez şartlarına bağlı olarak, etilen glikol/L-laktik asit/tereftalik asit'ten hazırlanan polimerler %4-40 arasında L-laktik asit içerebilmektedir. %30-40 oranında oligomerik poli(oksi etilen) zinciri ve %10-40 L-laktik asit içeren kopoliesterlerin, 60°C sıcaklıkta, uygun pH değerinde, tampon çözeltideki hidrolitik bozunması incelenmiştir. Hidrolitik stabilite ağırlık kaybı belirlenerek değerlendirilmiş ve ayrıca örnekler tampon çözeltide çeşitli sürelerde tutulduktan sonra ortaya çıkan değişiklikler (polimer çözeltisinin relatif viskozitesinin azalması gibi) belirlenmiştir [58].

Hasegawa tarafından yapılan çalışmada, atık PET şişeler iyice ezilerek küçük parçalara ayrıldıktan sonra, bir organik çözücüde çözülmüş ve çözücü içinde hamur haline getirilmiş olan odun talaşı ile karıştırılmıştır. Bu karışım 180-220°C sıcaklıkta olgunlaştırılmış ve elde edilen ürün enjeksiyonla kalıplanmıştır. Bu metot ile geri kazanılmış biyolojik bozunur plastik ürünler elde edilmiştir [73].

Sinclair yaptığı çalışmada, PET'i de kapsayan bir grup polimer ve kopolimer ile PLA'in harmanlarını hazırlamıştır. 90°C sıcaklıkta kurutulmuş PET ile PLA'in, 274°C sıcaklıkta erimiş halde PET/PLA harmanları hazırlanmıştır. Bu ürünlerin çevresel bozunabilirliği ve fiziksel özellikleri belirlenmiştir. PLA, PET ve diğer polimerlerin bozunma hızını arttırmıştır. Ayrıca, harmanlardan hazırlanan filmler, 23°C sıcaklıkta, 24 saat kurutulduktan sonra filmlerin, gerilme dayanımları ve % uzama değerleri ölçülmüş ve PLA yüzdesi arttırıldıkça, gerilme dayanımının azaldığı gözlenmiştir [74].

Immamura ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada yüksek molekül ağırlıklı laktik kopoliesterleri hazırlanmıştır. Belli oranlarda TFA, adipik asit (AA), EG, neofenilglükol 210-250°C sıcaklıkta, esterifikasyon ve deglikolizasyon takiben de SnO katalizörlüğünde halka açılması polimerizasyonuna tabii tutulmuştur. Sonuçta elde edilen kopoliesterlerin ağırlıkça ve sayıca molekül ağırlıkları (M_w , M_n), camısı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m), kopma uzaması, kopma gerilimi ve elastik modül değerleri belirlenmiştir. Kullanılan başlangıç oranlarına, çözücü miktarına ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak, M_w 'nin 161.000-517.000, M_n 'nin 83.200-215.000, %kopma uzamasının 7.7-28, kopma geriliminin 410-650 kgf/cm², elastik modülün 7500-13000, T_g 'nin 46-59°C ve T_m 'nin de 152-160°C minimum ve maksimum değerleri arasında değiştiği gözlenmiştir [75].

Aromatik kopoliester içeren aromatik bileşiklerin biyolojik bozunabilirliğinin çeşitli model oligomerlerin araştırılması suretiyle değerlendirilmesi ile ilgili çalışmada, tereftalik asidin 1,2-etandiol, 1,3-propandiol ve 1,4-bütandiol ile oligoesterlerinin farklı biyolojik çevrelerde biyolojik bozunabilirliği incelenmiştir [76].

Geri kazanılmış PET esaslı doymamış poliester reçinesi hazırlanması ve iyileştirilmesi [77], çok tabakalı geri kazanılmış PET şişelerin fonksiyonel bariyer özelliklerinin incelenmesi [78] gibi çalışmalar da mevcuttur.

1.12. Biyolojik Bozunabilir Polimerlerin Hazırlanması ve Kullanım Alanları ile İlgili Çalışmalar

1.12.1. Laktik asit, Poli(laktik asit), Laktid ve Poli(laktid) ile İlgili Çalışmalar

Biyolojik bozunabilir polimerlerin en çok kullanıldığı alanlardan biri de medikal uygulamalardır. Bu polimerler ortopedik tedavilerde, ameliyat ipliği üretiminde, kontrollü ilaç dozlaması ve yanık tedavisi gibi çeşitli tıbbi ürünlerde kullanılırlar. Poli(L-laktik asit), poli(DL-laktik asit), poli(ϵ -kaprolakton) ve onların kopolimerleri gibi biyolojik bozunabilir polimerler, ilaçların kontrollü salımında, biyolojik bozunabilir cerrahi dikiş ipliklerinde ve kırıkların tamirinde kullanılan implantlarda, biyolojik uyuma (biocompatible) özelliklerine bağlı olarak ilaç üretimi ve cerrahi alanda geniş oranda kullanılırlar.

Geçen birkaç on yıllık süre içinde polilaktid ve glikolid ile yapılan kopolimerler geniş oranda kontrollü ilaç dağılımı sistemlerinde kullanılmıştır. Bu biyolojik bozunabilir ve biyolojik uyusabilir polimerler önemli derecede güvenli polimerlerdir. Son yıllarda bu polimerler, protein kontrolü ve parenteral dağılım sisteminden peptid salımı için kullanılmıştır. Hidrofilik ve omurgasında modifiye dekstran içeren biyolojik bozunabilir graft poli(laktik asit-glikolik asit) kopolimeri, protein ve peptidlerin kontrollü salımı için kullanılan potansiyel biyomateryallerdir. Brush (firça) tipi biyolojik bozunabilir poli(D,L laktid) ya da poli(D,L-laktid-co-glikolid) kopolimerlerin bozunma mekanizmaları ve bozunma esnasındaki morfolojileri ve hidrofilik makromolekül içeren mikro küreciklerin kontrollü salım özellikleri incelenmiştir [79].

Poli(L-laktid), poli(L-laktid-co- ϵ -kaprolakton) ve poli(DL-laktid-co- ϵ -kaprolakton)'un halka açılması yöntemi ile kütle polimerizasyonu ile sentezinin araştırıldığı çalışmada, elde edilen ürünlerin camsı geçiş sıcaklıkları, işlenebilirlikleri, işlenebilirlik sıcaklıkları ve gerilme dayanımları belirlenmiştir. Poli(L-laktid)'in molekül ağırlığının polimerizasyon sıcaklığı üzerinde etkili olduğu gözlenmiştir. L-laktid'in küçük miktarlarda ϵ -kaprolakton ile kopolimerizasyonu ile, Tg ve Tm sıcaklıkları arasında polimerin çekilebilirliği, büyük oranda geliştirilmiştir. Poli(L-laktid-co- ϵ -kaprolakton) iyi mekanik dayanım, biyolojik uyuma, biyolojik bozunabilirlik ve işlenebilirlik özellikleri göstermiştir. Poli(DL-laktid)'in camsı geçiş sıcaklığının, molekül ağırlığı azaldıkça, DL-laktik asit oligomeri ilave edildikçe ve DL-laktidin ϵ -kaprolakton ile kopolimerizasyonu sonucunda önemli derecede azaldığı gözlenmiştir [80].

Organik çözücü kullanılmaksızın, poli(DL-laktik-co-glikolik asit)'in poröz yapıda süngerlerinin üretimini inceleyen çalışmada elde edilen yüksek poroziteye sahip süngerler, sıklıkla doku mühendisliği alanında, hem hücrelerin naklinde ve hem de doku rejenerasyonunda kullanılabilirler [81].

Alifatik poliesterlerin üretiminde lipaz katalizli polimerizasyonu ve laktik asidin iki aşamalı polimerizasyonunu takiben poli(eter-üretan)'ın üretildiği çalışmada, alifatik dikarboksilli asit ve diollerin enzimatik lipaz katalizli polimerizasyonu sonucunda, sayıca ortalama molekül ağırlığı 77.400 g/mol ve maksimum sayıca ortalama molekül ağırlığı 130.000 g/mol mertebesinde olan lineer poliesterler elde edilmiştir. Laktik asitten iki aşamalı kimyasal üretim ile poliester-üretan üretiminde oldukça yüksek molekül ağırlıklı polimerler ($M_w > 300.000$ g/mol) %97 dönüşümle elde edilmiştir [82].

Biyolojik bozunabilir poli(DL-laktid)/poli(etilen glikol) kopolimeri kalay okteat katalizörlüğünde, katyonik halka açılması polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Bu kopolimerin molekül ağırlığı, katalizörün %0.1 içeriğinde oldukça yüksektir. Protein taşıyan poli(DL-laktid)/poli(etilen glikol) mikroküreleri, çözücü buharlaştırma kompozit emülsiyon tekniği ile dar tanecik büyüklüğü dağılımında (1-2 μ m) hazırlanabilmiştir. Kopolimerin molekül ağırlığı arttıkça, mikrokürelerin de boyutlarının arttığı gözlenmiştir. Kopolimer içindeki %10'luk polietilen glikolün, mikrokürelerin büyüklüğünün kontrolünü önemli derecede geliştirdiği görülmüştür. Mikroküre hazırlanmasında, dispersiyon ortamı olarak kullanılan sulu polivinilalkol çözeltisinin konsantrasyonunun da, mikrokürelerin büyüklüğünü etkilediği belirlenmiştir. Bu şekilde hazırlanan mikron büyüklüğünde biyolojik bozunabilir polimer mikrokürecikleri ilaç sanayiinde kullanılabilir [83].

Sitrat esterleri poli(laktik asit) için plastifiyan olarak kullanıldığında, bütün sitrat esterlerinin, Tg değerini azaltma ve kopma uzamasını geliştirme yönünde etkili olduğu görülmüştür. Sitrat esterlerinin, ortalama molekül ağırlıklı plastifiyanlardan daha yüksek plastifiyan etkisi olduğu gözlenmiştir. Düşük molekül ağırlıklı sitrat esterlerinin poli(laktik asit)'in enzimatik bozunabilirlik derecesinin arttırdığını ve yüksek molekül ağırlıklı olanların ise, plastifiye edilmemiş poli(laktik asit)'e nazaran bozunabilirlik derecesini azalttığı bulunmuştur [84].

Suda çözünebilir polivinilalkol omurgalı, polilaktid ve poli(laktid-co-glikolid) graft polimerlerinin sentezi, yapısal analizi ve karakterizasyonu ile ilgili olan çalışmada, elde edilen biyolojik bozunabilir comb (tarak) tipi poliesterler yine biyolojik bozunabilir ilaç dağılım sistemleri için kullanılabilir yeni materyaller olarak sentezlenmiştir [85].

Poli(3-hidroksioktanoat) ve poli(3-hidroksioktaonat)/poli(R,S-laktik asit) harmanlarının hidrolitik bozunması ölçülmüş ve poli(3-hidroksi oktaonat)'in yüksek hidrofobik alkil pendant gruplarının varlığına bağlı olarak, hidrolize karşı oldukça dirençli olduğu bulunmuştur. Oldukça iyi hidrolizlenebilen bir polimer olarak bilinen poli[(R,S)-laktik asit] oligomeri ile kombinasyonu suretiyle, polimerde bulunan poli(laktik asit)'in poliesterin bakteriyel bozunmasını arttırdığı gözlenmiştir [86].

İn vivo ortamda poli(DL-laktid-co-1-metil-1,3-trimetilen karbonat) ve poli(DL-laktid-co-2,2-dimetil-1,3-trimetilen karbonat) yüzeysel biyolojik bozunabilir kopolimerleri hazırlanmış, karakterize edilmiş ve biyolojik bozunabilirlik karakteristikleri belirlenmiştir [87].

Poli(laktik asit)'in enzimatik bozunması esnasında, orientasyonun, kristalinitenin ve fiziksel yaşlanmanın etkileri incelenmiştir. Poli(laktik asit)'in fiziksel yaşlanmasının, hem zaman ve hem de sıcaklığa bağlı olduğu bulunmuştur. Maksimum entalpi değeri 37°C de gözlenmiştir. Poli(laktik asit)'in farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen tavlamasına bağlı olarak çeşitli kristaliniteye örnekler mevcuttur. Ve enzimatik bozunabilirlik relatif olarak daha düşük kristaliniteye sahip örneklerde daha yüksektir. Ancak, 30 J/g olan kritik entalpi değerinden sonra enzimatik bozunabilirlik azalmaktadır. 90°C de oriente edilen örneklerin enzimatik bozunabilirliği, oriente edilmemiş örneklerden daha düşüktür [88].

Poli(DL-laktik asit-co-glikolik asit) ince filmlerinin in vitro ortamda bozunabilirliği ile ilgili olan çalışmada, kopolimer bileşimini oluşturan monomerlerin oranına ve film kalınlığına bağlı olarak ürünlerde farklı bozunabilirlik gözlenmiştir. Her iki parametre de hem ağırlık kaybı ve hem de fosfat tampon tuzu (PBS) ortamında 37°C de, pH 7.4 de 10 haftalık bozunmadan sonraki moleküler ağırlık kaybı üzerinde etkilidir. 50:50 poli(DL-laktik asit-co-glikolik asit) kopolimeri, 75:25 poli(DL-laktik asit-co-glikolik asit) kopolimerinin aynı kalınlıktaki filminden daha hızlı bozunmuştur. Film kalınlığı 10-100µm aralığında tutulmuştur. Artan film kalınlığı, ağırlık ve molekül ağırlığı kaybını arttırmıştır. Bütün filmler, heterojen kütle bozunmasına uğramışlardır. Poröz iç tabakaların ve poröz olmayan yüzey tabakalarının diferansiyel morfolojisinin, örnek merkezindeki oto katalitik etkiye bağlı olduğu gözlenmiştir. Bu ince kopolimer filmler retinal pigment transplanasyonunda ve doku rejenerasyonunda kullanılabilirler [89].

Seçilmiş bakteriyel kültürlerde, poliester esaslı plastik materyallerin in vitro ortamda biyolojik bozunabilirliği ile ilgili çalışmada, poli(3-hidroksi bütirat-co-3-hidroksi valerat), poli(ε-kaprolakton), poli(bütülen süksinat-co-bütülen adipat) ve nişasta-poli(ε-kaprolakton) esaslı harmanlar incelenmiştir. Bozunabilirlik bakteriyel ortamda gerçekleştirilmiştir [90].

Ortopedik implant polimerlerinin bakteriyel dayanımının belirlendiği çalışmada, poli(orto ester), poli(L-laktik asit) ve çeşitli bozunmaz polimerler incelenmiş ve *Staphylococcus epidermidis*, *Pseudomonas aeruginosa* ya da *Escherichia coli* kültürleri ile muamele edilerek bozunabilirlikleri karşılaştırılmıştır [91].

Laktik asit esaslı poli(ester-üretan) kopolimerlerinin sentezi ile ilgili çalışmada, üretan sentezinde hidroksil sonlu ön polimerlerin kullanımı incelenmiş ve farklı polimerizasyon şartlarının polimer yapısı ve özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır [92-93].

Poli(laktik asit) esaslı biyolojik bozunabilir polimer materyalleri üzerine yapılan çalışmalarda, metilen difenil diizosiyanat ile düşük molekül ağırlıklı poli(laktik asit) zincirinin uzatılması gerçekleştirilmiştir [94].

İn vivo uygulamalarda kullanılmak üzere biyolojik bozunabilir polimer esaslı kompozitlerin hazırlanması ve karakterizasyonunun yapıldığı çalışmada, poli(L-laktik asit), polikaprolakton ve poli(L-laktik)-co-poliglikolik asit kopolimerleri incelenmiştir [95].

Biyolojik bozunabilir çok fazlı sistemlerin plastizasyonu ve özelliklerinin incelendiği çalışmada poli(L-laktik asit) ve poli(D,L-laktik asit)'in termoplastik nişasta ile eriyik fazda harmanları hazırlanmıştır [96].

Alifatik poliester-karbon elyafı kompozitlerinin bozunmasının incelendiği çalışmada, poli(L-laktid)-karbon elyafı, poli(L-laktid-co-glikolid)-karbon elyafı kompozitleri hazırlanmış, hazırlanan örnekler 37°C de, destile suda, 8 hafta bekletilmiş ve FTIR-ATR tekniği ile incelenmiştir [97].

Küçük laktid miktarlarının ilavesi ile hidrolitik olarak bozunabilir aromatik poliesterlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, doku mühendisliği için istenen, yüksek molekül ağırlıklı işlenebilir sentetik poliesterler üretimi amacıyla, poli(bisfenol A tereftalat/isoftalat-co laktid) sentezlenmiştir [98].

Fonksiyonel pendant grup ihtiva eden laktik asit-depsipeptid kopolimerlerinin sentezi ve enzimatik hidrolizi ile ilgili çalışmada, poli[laktik asit-(glikolik asit-lisin)] ve poli[laktik asit(glikolik asit-aspartik asit)] gibi kopolimerler reaktif pendant grup olarak kullanılmıştır. Sonuçta, modifiye poli(laktik asit)'in çözünürlüğü, termal geçişleri ve bozunma davranışı çeşitlenmiştir [99].

İn vivo ve in vitro ortamlarda gerçekleşen bozunmanın, düşük molekül ağırlıklı polilaktidlerin moleküler ve mekanik özellikleri üzerine etkisinin incelendiği çalışmada, düşük molekül ağırlıklı poli(L-laktid), poli(L/D-laktid) ve poli(L/DL-laktid) çubuklar ile çalışılmıştır. İn vivo çalışmalarda, koyun yumuşak dokusu kullanılmış ve 1,3,6 ve 12 aylık periyotlar halinde çalışılmıştır. İn vitro çalışmalarda ise 37°C de fosfat tampon çözeltisi kullanılarak 52 hafta devam edilmiştir. Polimerlerin, in vitro bozunma testlerinde elde edilen statik ve pseudo dinamik değerler in vivo çalışmalardan elde edilen dotalar ile uyum içindedir. Tampon çözeltisinin pH değerinin, in vitro ortamda polilaktidin bozunma hızı ya da mekanik özellikleri üzerinde etkisine dair bir kanıt bulunmamıştır. Düşük molekül ağırlıklarına rağmen, poli(L-laktid) implantlar, zamanla değişmeden devam eden mekanik özellikleri ile kemik kırıkları için iyi bir iyileştiricidir [100].

ϵ -kaprolakton ve D,L-laktidin biyolojik bozunabilir blok kopolimerlerinin, potasyum poli(etilen glikolat) başlatıcısı kullanılarak sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir [101].

Biyomedikal uygulamalarda kullanılmak üzere oligolaktid makromerler esaslı biyolojik bozunabilir polimerler sentezlenmiş ve özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada, di ve polioller ya da asit esterleri varlığında L-laktidin halka açılması oligomerizasyonu ile oligolaktid makromolekülleri sentezlenmiştir. Poröz yapıda olan bu materyallerin doku mühendisliğinde kullanılması öngörülmüştür [102].

Kalay okteat varlığında DL-laktidlerin aşırı polimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve bu polimerlerin biyomedikal alanda bozunabilir materyaller olarak kullanılabilceği belirtilmiştir [103].

Poli(laktik asit) ve poli(etilen glikol)'ün biyolojik bozunabilir harmanları sentezlenmiş, termal ve mekanik özellikleri, kristalizasyon davranışları, enzimatik ve hidrolitik bozunmaları incelenmiştir [104].

Poli(3-hidroksibütirat) ve poli(DL-laktid)-co-poli(etilen glikol)'ün biyolojik bozunabilir polimer harmanlarının hazırlanması gerçekleştirilmiştir [105].

Anti kanser ilaç taşıyıcısı olarak kullanılmak üzere, biyolojik bozunabilir polilaktid/poli(etilen glikol)/polilaktid tri blok kopolimer misellerinin sentezi gerçekleştirilmiştir [106].

Biyolojik bozunabilir poli(D,L-laktik asit)-poli(etilen glikol)-monoetil eter diblok kopolimerlerinin sentezi, yapıları, yüzey özellikleri ve biomateryal olarak kullanılmaları incelenmiştir [107].

Yarı kristalin, biyolojik uyumlu, komponentlerin karışabilir polimer harmanlarının hazırlandığı çalışmada, poli(L-laktid)/poli(ϵ -kaprolakton) harmanlarının termal özellikleri belirlenmiştir [108].

Isıtma ve şekillendirmenin, kırık tedavisinde kullanılan biyolojik absorblanabilir (bioabsorbable) levha materyallerinin mekanik özellikleri üzerine etkisi incelendiği çalışmada, poli(L-laktid-co-glikolid) kopolimerleri sentezlenmiştir [109].

Biyolojik bozunabilir alifatik-aromatik random kopolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir [110].

D,L-poli(laktik asit) ve D,L-poli(laktik/glikolik asit) gibi biopolimerlerin yüzeylerinin hidrolitik bozunması incelenmiştir [111].

Poli(etilen glikol) esaslı blok kopolimerlerin biyomedikal uygulamalar için kullanımı araştırılmıştır [112].

Farklı molekül ağırlıklarında, biyolojik bozunabilir sentetik polilaktidlerin sentezi gerçekleştirilmiştir [113].

Biyolojik bozunabilir polilaktid/polietilen glikol kopolimerlerinin ilaç salımı için kullanımını incelenmiştir [114].

Poröz yapıda poli(D,L-laktic-co-glikolik asit) köpüklerinin in vivo ve in vitro ortamlarda bozunması araştırılmıştır [115].

Poli(L-laktid)'in fosfat tampon çözeltisinde uzun süreli hidrolizi üzerinde yapısal parametrelerin etkisi incelenmiştir [116].

Bozunabilir poli(laktik asit)-poli(etilen glikol) kopolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir [117].

Karışık mikroorganizmaların kültürleri vasıtasıyla, polilaktidin hızlı biyolojik bozunabilirliği düşük molekül ağırlıklı ürünler ve matris değişiklikleri incelenmiştir [118].

Poli(δ -valeroktan-co-L-laktid)'lerin biyolojik bozunabilirliği araştırılmıştır [119].

ϵ -kaprolakton ve L-laktidin eriyik fazda halka açılması yöntemi ile blok kopolimerlerinin sentezi yapılmıştır [120].

Poli(3-hidroksi bütirat) ve poli(DL-laktid)-co-poli(etilen glikol) biyolojik bozunabilir polimer harmanları sentezlenmiştir [121].

Genel olarak biyolojik bozunabilirlik ile ilgili olan makalelerde de bütün bu çalışmaların bir özeti sunulmuştur [122-126].

Yapılan kaynak araştırmasında, PET ya da PET'in ara ürünlerinin, laktik asit ya da poli(laktik asit) ile harmanlarının hazırlandığı Niekraszewicz tarafından yapılan iki adet çalışmaya rastlanmıştır. Bu çalışmalarda, PET'in modifikasyonu için laktik asit ile glikolik asit birlikte kullanılmıştır. PET'in hidrolitik bozunmasını arttırmak amacıyla L-laktik asit ya da oligo oksietilenler ile modifikasyonu yapılmış ve etilen glikol/L-laktik asit/tereftalikasit kopolimerleri elde edilmiştir.

Ancak PET'in sadece laktik asit, poli(laktik asit), laktid ya da polilaktid ile modifiye edilmesi üzerine bir çalışmaya rastlanmamış olduğundan yapılan doktora tez çalışması bu yönüyle özgün bir çalışmadır.

Bu çalışmada, atık PET'in ve PET'in depolimerizasyon ara ürünü olan BHET'in, biyolojik bozunabilirlik özelliğine sahip olan monomer/polimerler ile modifikasyonu gerçekleştirilmeye çalışılmış ve elde edilen ürünlerin yüksek hidrolizlenebilirlik kabiliyetine, düşük kristalinite değerine ve bunlara bağlı olarak da biyolojik bozunmaya yatkınlığa sahip olmaları amaçlanmıştır. Bilindiği gibi PET'in hidrolitik bozunabilirliğindeki en belirleyici faktör, polimer zinciri boyunca uzanan hidrolizlenebilir bağların varlığı iken, ikinci etken ise amorf ve kristalin morfoloji arasındaki dengedir. Bununla birlikte camsı geçiş sıcaklığı(Tg)'nin düşürülmesi de hidrolitik bozunabilirliğin artırılması için olumlu katkıda bulunmaktadır.

Sonuç olarak bu çalışmada, atık PET'in biyolojik bozunabilir kopolimerlerinin hazırlanması öngörülmüştür. Bu amaçla PET ve PET'in depolimerizasyon ara ürünü olan bis(2-hidroksietil)tereftalat (BHET), biyolojik bozunabilirlik özelliğine sahip polimer oluşturabilen laktik asit (LA), L-laktid (LLA), DL-laktid (DLLA) ve laktik asitin polimeri olan poli(laktik asit) (PLA) ile çeşitli katalizörler varlığında modifiye edilmiştir. Elde edilen modifiye polimerlerin, DSC tekniği ve FTIR analizleri ile oluşumları ve yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. Ayrıca ürünlerin, biyolojik olarak bozunabilirliklerini incelemek amacıyla, bakteriyolojik ortamda biyolojik aktivite ve hidrolitik bozunma testleri gerçekleştirilmiştir. Bu testler sonucunda ürünlerin %ağırlık kayıpları hesaplanmış, yüzeyleri optik mikroskop ve SEM ile incelenmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

II. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Kimyasal Maddeler

2.1.1. Poli(etilen tereftalat) (PET)

Denemelerde, kullanılmış su şişelerinden öğütülmüş atık PET kullanılmıştır. Depolimerizasyon denemelerinde kullanılan atık PET'in elek aralığı 8-10 mesh, diğer denemelerde kullanılan atık PET'in elek aralığı ise 10-20 mesh olup, ortalama viskozite molekül ağırlığı (M_v) 37.000 dir.

2.1.2. Bis(2-hidroksietil)tereftalat (BHET)

Denemelerde ham madde olarak kullanılan, PET'in depolimerizasyon ara ürünü olan BHET, PET'in atmosferik basınçta etilen glikol ile glikolizi ile laboratuvar şartlarında elde edilmiştir [127]. Elde edilen BHET'in DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) cihazında yapılan ısıl analizi sonucunda erime noktası 113.24°C olarak bulunmuştur. Bu analiz, 25.1 mg örneğin, 0.1 l/dak. hızdaki azot gazı akımı altında 25°C'den 200°C'ye ısıtma hızı 5°C/dak. ve 200°C'den 25°C'ye soğutma hızı 5°C/dak. olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Depolimerizasyon reaksiyonu ile elde edilen BHET'in asit indisi (AI) değeri 5 mg KOH/g ve hidroksil indisi (OHI) değeri de 435 mg KOH/g olarak bulunmuştur.

2.1.3. Laktik asit (LA)

Laktik asit ($CH_3CHOHCOOH$), (2-hidroksipropanoik asit, 2-hidroksipropionik asit) renksiz, kokusuz bir sıvıdır ve ilk defa ekşi sütte bulunması sebebiyle süt asidi olarak da bilinmektedir. Laktik asit, sütte bulunan laktozun fermentasyonu ile oluşmakta ve pek çok yiyecekte ve kas dokusunda bulunmaktadır. Bilinen en basit hidroksi asittir ve sahip olduğu asimetric C atomu sebebiyle iki optikçe aktif formu ve rasemik karışımı mevcuttur. Su ve su ile karışabilir organik asitlerde kolaylıkla çözünebilmekte fakat diğer organik çözücülerde çözünmemektedir. Laktik asidin optikçe aktif izomerleri, oldukça güç elde edilmekte olup düşük erime noktalı ve higroskopik yapıdadırlar. Denemelerde, Merck ürünü "extra pure" Laktik asit (100366)

kullanılmış olup ağırlıkça %90'dır. Aşağıda laktik asit izomerlerinin özellikleri görülmektedir [128].

Laktik asit İzomerlerinin Özellikleri

	Erime Noktası °C	Kaynama noktası °C
D(-) Laktik asit	53.0	103 ²
L(+) Laktik asit	52.8	119 ¹²
DL – Laktik asit (rasemik)	18.0	122 ¹⁵

2.1.4. Poli(laktik asit) (PLA)

Laktik asidin polikondenzasyonu ile veya laktik asidin verdiği dilaktonun katalitik halka açılması polimerizasyonu ile elde edilen biyolojik bozunabilir bir poliesterdir. En düşük toksisiteye sahip polimerler arasında yer alır. Genellikle tıbbi ürünlerin (kemik yapıştırıcıları ve destekleri, ameliyat iplikleri, yanık tedavisinde kullanılan ürünler, kontrollü ilaç dozlaması gibi) ve ambalaj malzemelerinin üretiminde kullanılır.

Denemelerde ham madde olarak kullanılmak üzere, PLA, L(+)laktik asidin, ksilenli ortamda polikondenzasyonu ile laboratuvar şartlarında üretilmiştir [129]. Elde edilen PLA'nın, asit indisi (AI) değeri 21.68 mg KOH/g ve sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n) değeri de yaklaşık 2588 olarak bulunmuştur. Elde edilen PLA'nın DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) cihazında yapılan ısıl analizi sonucunda erime noktası 138.85°C olarak bulunmuştur. Bu analiz, 20.6 mg örneğin, 0.1 l/dak. hızdaki azot gazı akımı altında 25°C'den 200°C ye ısıtma hızı 5°C/dak. ve 200°C'den 25°C ye soğutma hızı 5°C/dak. olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

2.1.5. Laktid (LLA/DLLA)

Laktid, laktik asidin moleküller arası esterleşmesi ile oluşan halkalı dimerik esteridir.

Denemelerde, "Polysciences, Inc." ürünü olan l(-)Laktid (05749) ve dl-Laktid (16640) kullanılmıştır. Aşağıda laktid izomerlerinin fiziksel özellikleri görülmektedir [128].

Laktid İzomerlerinin Özellikleri

	Erime Noktası °C	Kaynama noktası °C
D(-) Laktid	95	150 ²⁵
L(+) Laktid	95	150 ²⁵
DL – Laktid (rasemik)	124.5	255 ⁷⁵⁷

2.1.6. Fosfat Tamponu

Hidrolitik bozunma denemelerinde pH 7.2 fosfat tamponu (Gomori 1955) kullanılmıştır [130]. Fosfat tamponunun hazırlanmasında Merck ürünü “extra pure” sodyum dihidrojen fosfat hidrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) (106345) ve disodyum hidrojen fosfat hidrat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$) (106573) kullanılmıştır. Tampon çözelti kaynaklarda belirtildiği gibi hazırlanmıştır [130]. Öncelikle NaH_2PO_4 ve Na_2HPO_4 'ın 0.2 M sulu çözeltileri hazırlanmış, daha sonra hazırlanan Na_2HPO_4 çözeltisinden, 36 ml ve NaH_2PO_4 çözeltisinden de 14 ml alınarak 100 ml'ye seyreltilmiştir. Hazırlanan tampon çözeltinin pH değeri, pHmetre kullanılarak 20-60 °C aralığında kontrol edilmiştir.

2.1.7. Biyolojik Aktivite Tayininde Kullanılan Maddeler

“*Pseudomonas aeruginosa*” kaynağı olarak ATCC 27853 nolu standart köken kullanılmıştır. McConkey agar, triptik soy buyyon ve Müller-Hinton agar “Oxoid” ürünüdür. Müller-Hinton agar firmanın hazırlama prosedürüne göre laboratuvar şartlarında hazırlanmaktadır. Metanol ve Gram boyasının hazırlanması için gerekli olan kristal viole, iyot, safran ve etil alkol “Merck” ürünü olup sentez veya analitik saflıktadır. Gram boyası kaynaklarda [131] verildiği gibi laboratuvar şartlarında hazırlanmaktadır.

2.1.8. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler

Denemelerde kullanılan, etilen glikol (100949), çinko asetat (108800), dibutil kalay oksit (803539), o-nitrofenol (806790), metanol (106008), ksilen (108685) ve kloroform (102431) Merck ürünü olup sentez veya analitik saflıktadır. Su olarak destile su kullanılmıştır.

pH metrenin kalibrasyonu için farklı pH aralıklarında Merck ürünü tampon titrisolleri kullanılmıştır. Tampon çözeltiler, tirisollerin bir balon jodede destile su ile 500 ml ye tamamlanması ile hazırlanmıştır. Kullanılan pH: 4.00 (109884), pH: 7.00 (109887), pH: 9.00 (109889) tampon çözeltileri Merck ürünü olup analitik saflıktadır

2.2. Deneysel Yöntemler

2.2.1. Reaksiyonlarda Kullanılan Ham Maddelerin Üretim Yöntemleri

2.2.1.1. Bis(2-hidroksietil)tereftalat (BHET) Üretim Yöntemi

Denemelerde ham madde olarak kullanılmak üzere, PET'in depolimerizasyon ara ürünü olan BHET, PET'in atmosferik basınçta etilen glikol (EG) ile glikolizi ile laboratuvar şartlarında, kaynaklarda verildiği gibi üretilmiştir [127]. Glikoliz reaksiyonu, ağırlıkça 100 kısım PET başına 167 kısım EG ile 195°C de yapılmıştır. Reaksiyon sistemi; cam reaktör, geri soğutucu, kontakt termometre, gaz geçirme borusu, mekanik karıştırıcı ve ısıtıcı içermektedir. 1000 ml'lik dört boyunlu cam reaktöre 200 g atık su şişelerinden öğütülmüş 8-10 mesh elek aralığında PET, 334 g EG ve katalizör olarak toplam PET miktarının %1'i oranında (2 g) çinko asetat ilave edilmiştir. Reaksiyona 193-195°C sıcaklık aralığında, azot gazı akımı altında ve 6 saat boyunca devam edilmiştir. Mekanik karıştırıcı yardımıyla 100-150 rpm karıştırma hızı ile sürekli karıştırma sağlanmıştır. Reaksiyon sonunda elde edilen etilen glikollü sıvı ürün, dört kez 1 litre (toplam 4 litre) sıcak su (100 °C) ile ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon sonunda, suda çözünmeyen ara ürün ve sıcak suda çözünüp soğukta kristallenen ara ürün birbirinden ayrılmıştır. Sıcak suda çözünebilir ara ürün +4°C'a soğutma ile kristallenerek ayrılmış (BHET) ve süzülükten sonra 40°C'de vakum etüvünde 24 saat kurutulmuştur.

2.2.1.2. Poli(laktik asit) (PLA) Üretim Yöntemi

Denemelerde ham madde olarak kullanılmak üzere PLA, L(+) laktik asidin, ksilenli ortamda polikondenzasyonu ile kaynaklarda verildiği gibi üretilmiştir [129]. 500 ml'lik dört boyunlu bir cam reaktörde, 100 g %90'lık (ağırlıkça) laktik asit üzerine 100 ml ksilen ilave edilmiştir. Kontakt termometre ve azeotropik destilasyon aparatı

(Dean-Stark parçası) içeren bu düzenekte, mevcut karışım yaklaşık 135-140°C sıcaklık aralığında 50-100 rpm karıştırma hızı ile sürekli olarak karıştırılarak reaksiyona tabi tutulmuştur. Reaksiyon süresince su çıkışı takip edilmiş ve artık su çıkışı kalmayınca kadar (56 saat) reaksiyona devam edilmiştir. Reaksiyon bitiminde, ksilen fazı ve opak, beyaz katı faz olmak üzere iki fazlı bir ürün elde edilmiştir. Elde edilen ürün oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, üzerine 100 ml daha ksilen ilave edilmiş ve çökme işleminin tamamlanması için +4°C sıcaklıkta buzdolabında 24 saat bekletilmiştir. Çökme işleminin tamamlanmasından sonra, dekantasyon ile iki faz birbirinden ayrılmış ve elde edilen poli(laktik asit) fazı (katı faz), 300 ml ksilen içinde disperse edilmiştir. Bu dispersiyon karışımı tuz-buz banyosunda (+4 - +10°C sıcaklık aralığında) mekanik karıştırıcı varlığında, 50-100 rpm karıştırma hızıyla, 4 saat boyunca sürekli olarak karıştırılmıştır. 4 saat sonunda karışım +4°C sıcaklıkta, beyaz bant süzgeç kağıdı kullanılarak tromp yardımıyla filtre edilmiş, 300 ml metanol ile yıkanmış ve tekrar filtre edilmiştir. Elde edilen ürün (PLA), +40 °C sıcaklıkta, vakum etüvünde 24 saat kurutulmuştur. Reaksiyon sonunda yaklaşık %89.6 verimle 41.82 gram PLA elde edilmiştir.

2.2.2. Reaksiyonlarda Uygulanan Yöntemler

Reaksiyonlar, PET ile yapılan reaksiyonlar ve BHET ile yapılan reaksiyonlar olmak üzere iki ayrı şekilde gerçekleştirilmiştir.

2.2.2.1. PET ile Yapılan Reaksiyonlarda Kullanılan Yöntem

2.2.2.1.1. PET ve PLA Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlara Ait Yöntem

Denemeler, ağırlıkça farklı başlangıç oranlarında (%10-90, 50-50, 90-10) atık su şişelerinden öğütülmüş 10-20 mesh elek aralığında (2-0.85 mm) PET ile PLA içeren karışımların dibütil kalay oksit (DBKO) katalizörlüğünde, 140°C ve 170°C'lerde 8, 16 ve 24 saatlik reaksiyonları şeklinde gerçekleştirilmiştir. Denemelerde çözücü olarak o-nitrofenol (o-NF) kullanılmıştır.

Başlangıç karışımları, genel olarak toplamda ağırlıkça %20-30 katı madde ve %70-80 çözücü içerecek şekilde hazırlanmıştır. Kullanılan katalizör miktarı tüm

denemelerde aynı olup toplam miktarın %0.15'i, toplam katı madde miktarının da ağırlıkça %0.5'i dir.

Reaksiyonlar başlangıç maddeleri yüklendikten sonra ilave boyunları alevle kapatılan kalın cidarlı deney tüplerinde ve havalandırmalı etüvde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon esnasında, her 15 dakikada bir deney tüpleri çalkalanarak karıştırma sağlanmıştır.

Bütün reaksiyonlar sonunda elde edilen ürünler oda sıcaklığına soğutulduktan sonra tüpler kırılarak, ürün metanol içinde disperse edilmiş ve sürekli karıştırma suretiyle parçalanmış ürünlerden o-NF uzaklaştırılmıştır. Ortamda o-NF kalmaması için ürün tekrar metanol ile yıkanmış ve o-NF'ün tamamen uzaklaştırılmasından sonra dispersiyon, beyaz bant süzgeç kağıdı kullanılarak tromp yardımıyla filtre edilmiştir. Filtre edilen ürünler +40 °C sıcaklıkta vakum etüvünde 24 saat kurutulmuştur.

Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu için DSC ile ısıl analizleri ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiş ayrıca ürünlerin, biyolojik aktivite ve hidrolitik bozunma testleri gerçekleştirilmiştir. Bu testler sonucunda ürünlerin yüzeyleri optik mikroskop ve SEM ile incelenmiştir. Bu analizler ve testler sonucunda elde edilen sonuçlar Tartışma ve Sonuç bölümünde ayrıntılı olarak verilmiştir.

2.2.2.2. BHET ile Yapılan Reaksiyonlarda Kullanılan Yöntem

BHET ile yapılan reaksiyonlarda, laktik asit (LA), poli(laktik asit) (PLA) ve Laktid (L-laktid ve DL-laktid) (LLA ve DLLA) olmak üzere üç ayrı başlangıç maddesi kullanılmıştır.

2.2.2.2.1. BHET ve LA Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlara Ait Yöntem

Denemeler ağırlıkça farklı başlangıç oranlarında BHET ve LA içeren karışımların, çinko asetat (ZnAc) katalizörlüğünde, çözücüsüz ortamda 225°C de ve 20-30 mmHg'da ¼-8 saatlik reaksiyonları şeklinde gerçekleştirilmiştir. Katalizör miktarı

tüm denemelerde aynı olmak üzere, toplam miktarın ağırlıkça %1'i olacak şekilde, %1'lik çinko asetatın sulu çözeltisi halinde kullanılmıştır.

Ağırlıkça %97.5-2.5, %95-5, %90-10 oranlarında BHET-LA içeren başlangıç karışımları 100 ml'lik cam kavanozlara yüklendikten sonra vakum pompasına bağlı, tabandan ısıtmalı, sıcaklık kontrollü desikatör tipi bir reaktör sistemine yerleştirilmiş ve reaksiyon ZnAc katalizörlüğünde, çözücüsüz ortamda, eriyik fazda gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık kontrolü, Fe-konstantan termoelementi içeren dijital göstergeli P.I.D. sıcaklık kontrol edicisi ile sağlanmış ve sıcaklık 225 ± 5 °C'de sabit tutulmuştur. Vakum pompası yardımı 20-30 mmHg'lık bir vakum sağlanmıştır. Reaksiyon sonunda elde edilen ürünler öğütülüp, +40°C sıcaklıkta vakum etüvünde 24 saat kurutulmuş ve karakterize edilmiştir. Ürünlerin karakterizasyonu için DSC ile ısıl analizleri ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiş ayrıca ürünlerin, biyolojik aktivite ve hidrolitik bozunma testleri gerçekleştirilmiştir. Bu testler sonucunda ürünlerin yüzeyleri optik mikroskop ve SEM ile incelenmiştir. Bu analizler ve testler sonucunda elde edilen sonuçlar Tartışma ve Sonuç bölümünde ayrıntılı olarak verilmiştir.

2.2.2.2.2. BHET ve PLA Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlara Ait Yöntem

Denemeler ağırlıkça farklı başlangıç oranlarında (%97.5-2.5, 95-5, 90-10) BHET ve PLA içeren karışımların, ZnAc katalizörlüğünde 225°C de ve 20-30 mmHg'da ¼-8 saatlik reaksiyonları şeklinde, bölüm 2.2.2.2.1. de belirtildiği gibi gerçekleştirilmiştir.

2.2.2.2.3. BHET ve LLA/DLLA Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlara Ait Yöntem

Denemeler ağırlıkça farklı başlangıç oranlarında (%90-10) BHET ile LLA veya DLLA içeren karışımların, ZnAc katalizörlüğünde 225°C de ve 20-30 mmHg'da 2-4 saatlik reaksiyonları şeklinde, bölüm 2.2.2.2.1. de belirtildiği gibi gerçekleştirilmiştir.

2.2.3. Analiz Yöntemleri ve Cihazlar

2.2.3.1. Yöntemler

2.2.3.1.1. Asit İndisi (AI)

Elde edilen PLA'nın sayıca ortalama molekül ağırlığı, uç grup analizi yöntemi ile tayin edilmiştir. Bu amaçla PLA'nın asit indisi (AI) değeri bulunmuştur. Bunun için yaklaşık 0.25 gram örnek, 20 ml kloroformda çözülmüş ve fenolftaleinin metanoldeki %1'lik çözeltisi indikatörlüğünde 0.1 N metanollü KOH ile titre edilmiştir. [lit]

$$\text{Asit İndisi (mg KOH/g)} = \frac{56.1 \times N \times F \times S}{T}$$

- N* = Çözelti normalitesi
F = Çözelti faktörü
S = Çözelti sarfiyatı (ml)
T = Örnek miktarı (g)

2.2.3.1.2. Biyolojik Aktivite Tayini

2.2.3.1.2.1. Tablet Hazırlama

Biyolojik aktivite testinin uygulanabilmesi için önce, denemeler sonucunda elde edilen ürünlerden, 1 cm çapında ve 1 mm kalınlığında 100 mg'lık disk şeklinde tabletler hazırlanmıştır. 100 mg ağırlığında tartılmış ve iyice öğütülmüş örnekler "Graseby Specac" marka pres yardımıyla basılmıştır. Daha sonra hazırlanan tabletler 250-260°C de sinterlenmiştir.

2.2.3.1.2.2. Biyolojik Aktivite Testi

Ürünlerin biyolojik bozunabilirliklerini incelemek amacıyla uygulanan ve aşağıda yapılışı belirtilen biyolojik aktivite testi 1.10.1 de belirtilen yöntemlere (ASTM G22-76) benzer şekilde, Dr. Pakize İ.Tarzi mikrobiyoloji laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada "*Pseudomonas aeruginosa*" bakterisi kullanılmıştır. McConkey agarda 37°C de aerobik şartlarda, bir gecelik inkübasyondan sonra üretilen *Pseudomonas aeruginosa* kültüründen 2-3 koloni alınarak, 2 ml triptik soy buyyona ekilmiş ve 18 saat 37°C de inkübe edilmiştir. Üreyen bakteri süspansiyonu 2000 rpm de 10 dakika santrifüj edilmiş; çökelti, destile suda 0.5 MacFerland bulanıklığına ($\sim 0.5 \times 10^8$ veya 5×10^7 cfu/ml) ayarlanmıştır. Hazırlanan tabletler, 1'er ml bakteri süspansiyonlarının içine konularak, 37°C de 7 gün, aerobik şartlarda inkübe edilmiştir. Her gün, bakteri koloni sayımı için 50 µl süspansiyonlardan alınarak Müller-Hinton agara ekim yapılmış, 37°C de 48 saat inkübasyonun sonunda üreyen koloniler sayılmıştır. Örnekler 7. günün sonunda ortamdan çıkarılarak metanolla fikse edilmiş ve Gram boyası ile boyanmıştır. Testler sonucunda elde edilen örneklerin tartımları alınarak % ağırlık kayıpları hesaplanmıştır. Ayrıca tablet yüzeyleri optik mikroskopta ve taramalı elektron mikroskobunda (SEM) incelenerek yüzey fotoğrafları çekilmiştir.

2.2.3.1.3. Hidrolitik Bozunma Tayini

Hazırlanan tabletler ve iyice öğütülmüş toz örnekler deney tüplerine yerleştirilmiş ve üzerlerine 2 ml pH: 7.2 fosfat tamponu ilave edilmiştir. Tüpler bir su banyosuna yerleştirilerek 60°C de 4 hafta boyunca sürekli olarak hidrolize tabi tutulmuştur. Hidroliz boyunca, 7 gün aralıkla tampon çözeltiler değiştirilmiştir. 7., 14., 21. ve 28. günlerin sonunda, tabletler tampon çözeltilerden çıkarılarak, destile su ile yıkanmış ve 40°C de vakum etüvünde 72 saat kurutulmuştur. Toz örnekler de aynı şekilde 7., 14., 21. ve 28. günlerin sonunda filtre edilmiş, destile su ile yıkanmış ve 40°C de vakum etüvünde 72 saat kurutulmuştur. Kurutulan tabletlerin tartımları alınarak ağırlık kayıpları hesaplanmıştır.

2.2.3.1.4. DSC Sisteminde Gerçekleştirilen Reaksiyonlara Ait Yöntem

Çalışmaların başlangıcında, daha sonra reaksiyon sisteminde gerçekleştirilecek olan denemelerdeki yöntemleri belirlemek amacıyla, DSC sistemi içerisinde bazı ön denemeler yapılmıştır. Burada uygulanan yöntemde izlenen yol aşağıda belirtildiği şekildedir.

Alüminyum DSC krozesi içerisine, saf PLA veya farklı ağırlık oranlarında PLA/ZnA veya PLA/PET/ZnAc karışımları 10 ile 25 mg aralığında tartılarak krozenin kapağı kapatılmış ve gaz çıkışının sağlanabilmesi için örnek ve referans krozelerinin kapaklarına delik açılmıştır. 5°C/dak.'lık ısıtma hızı ile 0.1 l/dak. hızındaki azot gazı akımı altında, denemelerde belirtilen sıcaklıklara tekrarlanan ısıtma-soğutma işlemleri uygulanmıştır. Benzer ön denemeler DSC krozesi içerisine, saf BHET veya farklı ağırlık oranlarında BHET/ZnAc veya BHET/LA/ZnAc karışımları için de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen grafiklerdeki erime ve kristalizasyon piklerinin incelenmesi ile reaksiyonun ilerleyişi ve oluşan ürünlerin yapıları hakkında karşılaştırmalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tartışma ve Sonuç bölümünde ayrıntılı olarak verilmiştir.

2.2.3.1.5. Ürünlerin DSC Tekniği İle İncelenmesi

Denemeler sonunda elde edilen tüm ürünler, DSC sisteminde aşağıda belirtildiği gibi ısı analizine tabi tutulmuştur.

Alüminyum DSC krozesi içine, deneme sonunda elde edilen ürün tartıldı. Krozenin kapağı kapatıldı ve gaz çıkışının sağlanabilmesi için hem örnek krozesinin ve hem de referans krozesinin kapaklarına delik açıldı. Takiben örnek krozesi ve referans olarak alınan boş kroze DSC fırını içine yerleştirildi. Sisteme sürekli olarak 0.1 l/dak hızı ile azot gönderilirken kroze 5°C/dak. ısıtma hızı ile 25°C den 200/280°C ye ısıtıldı ve takiben 5°C/dak. soğutma hızı ile de 200/280°C den 25°C ye soğutuldu. Bazı örnekler için tekrar aynı şartlarda ikinci ve üçüncü ısıtma-soğutma işlemleri uygulandı.

Analiz sonuçları ve DSC grafikleri Tartışma ve Sonuç bölümünde ayrıntılı olarak verilmiştir.

2.2.3.1.5.1. Entalpi Değerlerinin Hesaplanması

DSC ölçümlerinden sonra tüm örnekler için erime entalpileri, J/g olarak hesaplanmıştır. Polimerlerde, DSC tekniği ile erime entalpisi hesabının hangi deneysel şartlarda gerçekleştirileceği ASTM Standartlarında belirtilmiştir [134]. Örneğin erime entalpisi, erime eğrisi altında kalan alanın integrasyonla hesaplanması ile elde edilir. Bu hesaplamada en büyük zorluk, örneğin erime eğrisinin altında kalan alanı doğrudan etkileyen integrasyon sınırlarının tespitidir. Çünkü polimerler genellikle, tepe sıcaklığının yaklaşık 50°C altındaki sıcaklıklarda erimeye başlayarak geniş bir sıcaklık bölgesine yayılmış erime tepelerine sahip olabilmektedirler. Tepe başlangıcının belirlemek zor olduğundan, deneysel çalışmanın hassasiyeti ve boş krozeler eğrisi (base line) ile yapılan düzeltmeler çok önemlidir.

2.2.3.2. Cihazlar

2.2.3.2.1. Isıtıcı

BHET ve PLA üretimi denemelerinde “Chiltern marka HS31 model” manyetik karıştırıcı ısıtıcı ve mantolu ısıtıcı kullanılmıştır.

2.2.3.2.2. Mekanik Karıştırıcı

BHET ve PLA üretimi denemelerinde “Janke&Kunkel-Labortechnik marka IKA RW 28 W tip” mekanik karıştırıcı kullanılmıştır. Cihaz 50-1400 rpm aralığında karıştırma hızı kapasitesine sahiptir.

2.2.3.2.3. Sıcaklık Kontrollü Desikatör Tipi Reaktör Sistemi

Denemelerin bir kısmında, sıcaklık kontrollü desikatör tipi, tabandan ısıtılmalı, paslanmaz çelik gövdeli bir reaktör sistemi kullanılmıştır. Reaktörün tabanında vakum bağlantısı için bir adet çıkış ve reaktör gövdesinde de içerideki basıncı gösteren bir gösterge mevcuttur. Reaksiyon esnasında reaktör tabanındaki çıkış vakum pompasına bağlanmakta ve reaktörün tabanında yer alan üç yollu musluk açılıp kapatılarak reaktör içindeki vakum ayarlanabilmekte ya da sabit tutulabilmektedir. Reaktörün gövdesine 150-600°C sıcaklık aralığını ölçebilen demir-konstantan termoelementi monte edilmiştir. Termoelement, dijital göstergeli LCS marka P.I.D. kontrol ediciye bağlanmıştır ve bu kontrol edici reaksiyon esnasında sıcaklığı istenilen aralıkta sabit tutmaktadır. Çelik gövdeli reaktörün kapağı vakuma dayanıklı camdan üretilmiştir. Denemeler esnasında reaktör kapağı ile çelik gövde arasında sızdırmazlık sağlayan yüksek sıcaklığa dayanıklı gres yağı sürülmekte ve bu şekilde vakum sağlanabilmektedir.

2.2.3.2.4. Vakum Pompası

Denemelerin bir kısmında “Leybold marka D2 81773/5 model” vakum pompası kullanılmıştır.

2.2.3.2.5. Havalandırılmalı Etüv

Denemelerin bir kısmında “Nüve marka ve FN 500 model” havalandırılmalı etüv kullanılmıştır. Cihazın çalışma aralığı 0-250°C dir.

2.2.3.2.6. Vakum Etüvü

Denemelerde elde edilen ürünlerin kurutulması için “Gallenkamp marka” vakum etüvü kullanılmıştır. Cihazın çalışma aralığı 30-210°C dir.

2.2.3.2.7. pH Metre

Hazırlanan fosfat tampon çözeltisinin pH değeri “Electronic Instrument Limited marka 7020 model” pH Metre ile ölçülmüştür. Cihaz 0-100°C sıcaklık aralığında kullanılabilir. pH ölçümleri alınmadan önce cihaz pH:4, pH:7 ve pH: 9 standart tampon çözelti ile 60°C için kalibre edilmiştir. Kullanılan standart tampon çözelti Merck ürünü olup, analitik saflıktadır.

2.2.3.2.8. Su banyosu

Hidrolik bozunma denemelerinde “Grant W28 ve Clifton marka” su banyoları kullanılmıştır. Grant W28 su banyosu 0-150°C ve Clifton su banyosu da 0-100°C sıcaklık aralığında olmak üzere $\pm 0.01^\circ\text{C}$ hassasiyet ile çalışmaktadırlar.

2.2.3.2.9. Terazi

Hidrolik bozunma sonunda, su banyosundan çıkarılıp yıkanan ve kurutulan tabletlerin tartımları, “E.Mettler marka” terazi ile 0.0001 hassasiyetle ölçülmüştür.

2.2.3.2.10. İnkübatör

Biyolojik aktivite denemelerinde “Heraeus marka B-5060 model” inkübatör kullanılmıştır. Cihaz, 0-100°C sıcaklık aralığında çalışmaktadır.

2.2.3.2.11. Santrifüj

Biyolojik aktivite denemelerinde “Nüve marka, NF-815 model” santrifüj kullanılmıştır. Cihaz, 1000-4000 rpm hız aralığında çalışmaktadır.

2.2.3.2.12. Destile Su Cihazı

Denemelerde kullanılan su “GFL marka 2004 model” destile su cihazı kullanılarak destillenmiştir.

2.2.3.2.13. Diferensiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

DSC analizleri, “Setaram 131 marka” DSC cihazında gerçekleştirilmiştir. Cihaz -150°C - $+600^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında izotermal ve izotermal olmayan şartlarda ısıl analiz yapabilmektedir.

2.2.3.2.14. Termogravimetri/Diferensiyel Termal Analiz Cihazı (TG/DTA)

TG analizleri, “Linseis marka DTA L62 tip” TG/DTA cihazında gerçekleştirilmiştir. Cihaz $20-1550^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında ısıl analiz yapabilmektedir.

2.2.3.2.15. Optik Mikroskop

Hazırlanan tabletlerin yüzeyleri “Olympus PME3” marka optik mikroskop ile incelenmiştir. Cihaz 50 - 1000 katı aralığında büyütme yapabilmektedir.

2.2.3.2.16. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Hazırlanan tabletlerden bazıları “Jeol 5600 marka” taramalı elektron mikroskobu (JSM-5600) ile incelenmiştir.

2.2.3.2.17. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR)

Elde edilen ürünlerin FTIR analizleri, “Digilab marka, Excalibur - FTS 3000MX model Fourier Transform Infrared Spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir.



III. BULGULAR

Denemelerde kullanılan yöntemler daha önce Malzeme ve Yöntem bölümünde de belirtildiği gibi, PET kullanılarak ve BHET kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlar esasına dayanmaktadır.

Buna göre gerçekleştirilen denemeler yapılan modifikasyonlara bağlı olarak üç grup halinde sunulmuştur.

1. Grup: Ağırlıkça %90-10, %50-50, %10-90 oranlarında PET-PLA içeren karışımların, o-NF'li ortamda DBKO katalizörü kullanılarak 8, 16, 24 saatlik periyotlarda 140°C ve 170°C'lerde gerçekleştirilen reaksiyonlar

2. Grup: Ağırlıkça %97.5-2.5, %95-5, %90-10 oranlarında BHET-LA ve yine ağırlıkça % 97.5-2.5, % 95-5, % 90-10 oranlarında BHET-PLA içeren karışımların 225°C'de ve 20-30 mmHg'da, ZnAc katalizörü kullanılarak ¼ - 8 saatlik periyotlarda gerçekleştirilen reaksiyonlar

3. Grup: Ağırlıkça %90-10 oranlarında BHET/LLA ve yine ağırlıkça %90-10 oranlarında BHET/DLLA içeren karışımların 225°C de ve 20-30 mmHg'da, ZnAc katalizörü kullanılarak 2-4 saatlik periyotlara gerçekleştirilen reaksiyonlar

Daha önce de Malzeme ve Yöntem bölümünde belirtildiği gibi, denemelerde ham madde olarak kullanılmak üzere BHET ve PLA laboratuvar şartlarında üretilmiştir.

3.1. Bis(2-hidroksietil)tereftalat (BHET) Üretimi Denemesi

BHET ayrıntıları 2.2.1.1. de belirtilen şekilde laboratuvar şartlarında üretilmiştir. Elde edilen BHET'in özellikleri 2.1.2. de verilmiştir.

3.2. Poli(laktik asit) (PLA) Üretimi Denemesi

PLA ayrıntıları 2.2.1.2. de belirtilen şekilde laboratuvar şartlarında üretilmiştir. Elde edilen PLA'nın özellikleri 2.1.4. de verilmiştir.

3.3. DSC Sisteminde Gerçekleştirilen Reaksiyonlara Ait Denemeler

Deneme (1)

DSC krozesi içine, 20.6 mg saf PLA tartıldı. Bölüm 2.2.3.1.4.1. de belirtildiği şekilde reaksiyonu izlemek için, 25°C den 200°C ye ısıtıldı ve 200°C den 25°C ye soğutuldu. Takiben tekrar aynı şartlarda ikinci bir ısıtma-soğutma işlemi uygulandı.

Deneme (2)

DSC krozesi içine 24.5 mg saf PLA tartıldı. Bölüm 2.2.3.1.4.1. de belirtildiği şekilde reaksiyonu izlemek için, 25°C den 150°C ye ısıtıldı, 150°C de 5 dakika boyunca sabit sıcaklıkta tutuldu ve 150°C den 25°C ye soğutuldu. Takiben tekrar aynı şartlarda ikinci bir ısıtma-soğutma işlemi uygulandı.

Deneme (3)

DSC krozesi içine, 25 mg saf PLA tartıldı. Üzerine katalizör olarak toplam madde miktarının ağırlıkça %1'i olacak şekilde, %1'lik ZnAc çözeltisinden 25 µl ilave edildi. Bölüm 2.2.3.1.4.1. de belirtildiği şekilde reaksiyonu izlemek için, 25°C den 200°C ye ısıtıldı ve 200°C den 25°C ye soğutuldu. Takiben tekrar aynı şartlarda ikinci bir ısıtma-soğutma işlemi uygulandı.

Deneme (4)

DSC krozesi içine, 9 mg saf PLA tartıldı. Üzerine katalizör olarak toplam madde miktarının ağırlıkça %10'u olacak şekilde, %1'lik ZnAc çözeltisinden 0.1 ml ilave edildi. Bölüm 2.2.3.1.4.1. de belirtildiği şekilde reaksiyonu izlemek için, 25°C den 200°C ye ısıtıldı ve 200°C den 25°C ye soğutuldu. Takiben tekrar aynı şartlarda ikinci bir ısıtma-soğutma işlemi uygulandı.

Deneme (5)

DSC krozesi içine, toplam madde miktarının ağırlıkça %50'si oranında olacak şekilde 12.5 mg saf PLA, %50'si oranında olacak şekilde de 12.5 mg PET tartıldı. Üzerine katalizör olarak toplam madde miktarının ağırlıkça %1'i olacak şekilde, %1'lik ZnAc çözeltisinden 25 µl ilave edildi. Bölüm 2.2.3.1.4.1. de belirtildiği şekilde reaksiyonu izlemek için, 25°C den 200°C ye ısıtıldı ve 200°C den 25°C ye soğutuldu. Takiben tekrar aynı şartlarda ikinci bir ısıtma-soğutma işlemi uygulandı.

Deneme (6)

DSC krozesi içine, toplam madde miktarının ağırlıkça %10'u oranında olacak şekilde 2.5 mg saf PLA ve %90'ı oranında olacak şekilde de 22.5 mg PET tartıldı. Üzerine katalizör olarak toplam madde miktarının ağırlıkça %1'i olacak şekilde, %1'lik ZnAc çözeltisinden 25 µl ilave edildi. Bölüm 2.2.3.1.4.1. de belirtildiği şekilde reaksiyonu izlemek için, 25°C den 200°C ye ısıtıldı ve takiben 200°C den 25°C ye soğutuldu. Takiben tekrar aynı şartlarda ikinci bir ısıtma-soğutma işlemi uygulandı.

3.4. PET ve PLA Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlara Ait Denemeler

PET ve PLA kullanılarak yapılan denemeler, bir grup ön deneme sonunda reaksiyon şartlarının saptanmasından sonra gerçekleştirilmiştir. Denemelerde kullanılan yöntem, bölüm 2.2.2.1.1. de ayrıntılı olarak sunulmuştur.

Deneme (7)

Deney tüpüne 0.9 g PET, 3.5 g o-NF ve 0.0066 g (8.8 µl) DBKO ilave edildi. Takiben tüp kapatıldı ve havalandırılmalı etüve yerleştirildi. Reaksiyona 140°C'de 8 saat devam edildi. Deney tüpü oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, açıldı ve elde edilen ürün, bölüm 2.2.2.1.1. de belirtildiği gibi saflaştırılarak kurutuldu.

Deneme (8)

Deney tüpüne 0.9 g PLA, 3.5 g o-NF ve 0.0066 g (8.8 µl) DBKO ilave edildi. Takiben tüp kapatıldı ve havalandırılmalı etüve yerleştirildi. Reaksiyona 140°C'de 8 saat devam edildi. Deney tüpü oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, açıldı ve elde edilen ürün, bölüm 2.2.2.1.1. de belirtildiği gibi saflaştırılarak kurutuldu.

Deneme (9)

Deney tüpüne 0.81 g PET, 0.09 g PLA, 3.5 g o-NF ve 0.0066 g (8.8 µl) DBKO ilave edildi. Takiben tüp kapatıldı ve havalandırmalı etüve yerleştirildi. Reaksiyona 140°C'de 8 saat devam edildi. Deney tüpü oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, açıldı ve elde edilen ürün, bölüm 2.2.2.1.1. de belirtildiği gibi saflaştırılarak kurutuldu.

Deneme (10)

Deney tüpüne 0.81 g PET, 0.09 g PLA, 3.5 g o-NF ve 0.0066 g (8.8 µl) DBKO ilave edildi. Takiben tüp kapatıldı ve havalandırmalı etüve yerleştirildi. Reaksiyona 140°C'de 16 saat devam edildi. Deney tüpü oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, açıldı ve elde edilen ürün, bölüm 2.2.2.1.1. de belirtildiği gibi saflaştırılarak kurutuldu.

Deneme (11)

Deney tüpüne 0.81 g PET, 0.09 g PLA, 3.5 g o-NF ve 0.0066 g (8.8 µl) DBKO ilave edildi. Takiben tüp kapatıldı ve havalandırmalı etüve yerleştirildi. Reaksiyona 140°C'de 24 saat devam edildi. Deney tüpü oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, açıldı ve elde edilen ürün, bölüm 2.2.2.1.1. de belirtildiği gibi saflaştırılarak kurutuldu.

Deneme (12)

Deney tüpüne 0.81 g PET, 0.09 g PLA, 3.5 g o-NF ve 0.0066 g (8.8 µl) DBKO ilave edildi. Takiben tüp kapatıldı ve havalandırmalı etüve yerleştirildi. Reaksiyona 170°C'de 8 saat devam edildi. Deney tüpü oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, açıldı ve elde edilen ürün, bölüm 2.2.2.1.1. de belirtildiği gibi saflaştırılarak kurutuldu.

Deneme (13)

Deney tüpüne 0.81 g PET, 0.09 g PLA, 3.5 g o-NF ve 0.0066 g (8.8 µl) DBKO ilave edildi. Takiben tüp kapatıldı ve havalandırmalı etüve yerleştirildi. Reaksiyona 170°C'de 16 saat devam edildi. Deney tüpü oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, açıldı ve elde edilen ürün, bölüm 2.2.2.1.1. de belirtildiği gibi saflaştırılarak kurutuldu.

Deneme (14)

Deney tüpüne 0.81 g PET, 0.09 g PLA, 3.5 g o-NF ve 0.0066 g (8.8 µl) DBKO ilave edildi. Takiben tüp kapatıldı ve havalandırmalı etüve yerleştirildi. Reaksiyona

170°C'de 24 saat devam edildi. Deney tüpü oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, açıldı ve elde edilen ürün, bölüm 2.2.2.1.1. de belirtildiği gibi saflaştırılarak kurutuldu.

Deneme (15)

Deney tüpüne 0.45 g PET, 0.45 g PLA, 3.5 g o-NF ve 0.0066 g (8.8 µl) DBKO ilave edildi. Takiben tüp kapatıldı ve havalandırılmalı etüve yerleştirildi. Reaksiyona 140°C'de 8 saat devam edildi. Deney tüpü oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, açıldı ve elde edilen ürün, bölüm 2.2.2.1.1. de belirtildiği gibi saflaştırılarak kurutuldu.

Deneme (16)

Deney tüpüne 0.45 g PET, 0.45 g PLA, 3.5 g o-NF ve 0.0066 g (8.8 µl) DBKO ilave edildi. Takiben tüp kapatıldı ve havalandırılmalı etüve yerleştirildi. Reaksiyona 140°C'de 16 saat devam edildi. Deney tüpü oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, açıldı ve elde edilen ürün, bölüm 2.2.2.1.1. de belirtildiği gibi saflaştırılarak kurutuldu.

Deneme (17)

Deney tüpüne 0.45 g PET, 0.45 g PLA, 3.5 g o-NF ve 0.0066 g (8.8 µl) DBKO ilave edildi. Takiben tüp kapatıldı ve havalandırılmalı etüve yerleştirildi. Reaksiyona 140°C'de 24 saat devam edildi. Deney tüpü oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, açıldı ve elde edilen ürün, bölüm 2.2.2.1.1. de belirtildiği gibi saflaştırılarak kurutuldu.

Deneme (18)

Deney tüpüne 0.45 g PET, 0.45 g PLA, 3.5 g o-NF ve 0.0066 g (8.8 µl) DBKO ilave edildi. Takiben tüp kapatıldı ve havalandırılmalı etüve yerleştirildi. Reaksiyona 170°C'de 8 saat devam edildi. Deney tüpü oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, açıldı ve elde edilen ürün, bölüm 2.2.2.1.1. de belirtildiği gibi saflaştırılarak kurutuldu.

Deneme (19)

Deney tüpüne 0.45 g PET, 0.45 g PLA, 3.5 g o-NF ve 0.0066 g (8.8 µl) DBKO ilave edildi. Takiben tüp kapatıldı ve havalandırılmalı etüve yerleştirildi. Reaksiyona 170°C'de 16 saat devam edildi. Deney tüpü oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, açıldı ve elde edilen ürün, bölüm 2.2.2.1.1. de belirtildiği gibi saflaştırılarak kurutuldu.

Deneme (20)

Deney tüpüne 0.45 g PET, 0.45 g PLA, 3.5 g o-NF ve 0.0066 g (8.8 µl) DBKO ilave edildi. Takiben tüp kapatıldı ve havalandırmalı etüve yerleştirildi. Reaksiyona 170°C'de 24 saat devam edildi. Deney tüpü oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, açıldı ve elde edilen ürün, bölüm 2.2.2.1.1. de belirtildiği gibi saflaştırılarak kurutuldu.

Deneme (21)

Deney tüpüne 0.09 g PET, 0.81 g PLA, 2.1 g o-NF ve 0.0045 g (6.0 µl) DBKO ilave edildi. Takiben tüp kapatıldı ve havalandırmalı etüve yerleştirildi. Reaksiyona 140°C'de 8 saat devam edildi. Deney tüpü oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, açıldı ve elde edilen ürün, bölüm 2.2.2.1.1. de belirtildiği gibi saflaştırılarak kurutuldu.

Deneme (22)

Deney tüpüne 0.09 g PET, 0.81 g PLA, 2.1 g o-NF ve 0.0045 g (6.0 µl) DBKO ilave edildi. Takiben tüp kapatıldı ve havalandırmalı etüve yerleştirildi. Reaksiyona 140°C'de 16 saat devam edildi. Deney tüpü oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, açıldı ve elde edilen ürün, bölüm 2.2.2.1.1. de belirtildiği gibi saflaştırılarak kurutuldu.

Deneme (23)

Deney tüpüne 0.09 g PET, 0.81 g PLA, 2.1 g o-NF ve 0.0045 g (6.0 µl) DBKO ilave edildi. Takiben tüp kapatıldı ve havalandırmalı etüve yerleştirildi. Reaksiyona 140°C'de 24 saat devam edildi. Deney tüpü oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, açıldı ve elde edilen ürün, bölüm 2.2.2.1.1. de belirtildiği gibi saflaştırılarak kurutuldu.

Deneme (24)

Deney tüpüne 0.09 g PET, 0.81 g PLA, 2.1 g o-NF ve 0.0045 g (6.0 µl) DBKO ilave edildi. Takiben tüp kapatıldı ve havalandırmalı etüve yerleştirildi. Reaksiyona 170°C'de 8 saat devam edildi. Deney tüpü oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, açıldı ve elde edilen ürün, bölüm 2.2.2.1.1. de belirtildiği gibi saflaştırılarak kurutuldu.

Deneme (25)

Deney tüpüne 0.09 g PET, 0.81 g PLA, 2.1 g o-NF ve 0.0045 g (6.0 µl) DBKO ilave edildi. Takiben tüp kapatıldı ve havalandırmalı etüve yerleştirildi. Reaksiyona

170°C'de 16 saat devam edildi. Deney tüpü oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, açıldı ve elde edilen ürün, bölüm 2.2.2.1.1. de belirtildiği gibi saflaştırılarak kurutuldu.

Deneme (26)

Deney tüpüne 0.09 g PET, 0.81 g PLA, 2.1 g o-NF ve 0.0045 g (6.0 µl) DBKO ilave edildi. Takiben tüp kapatıldı ve havalandırmalı etüve yerleştirildi. Reaksiyona 170°C'de 24 saat devam edildi. Deney tüpü oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, açıldı ve elde edilen ürün, bölüm 2.2.2.1.1. de belirtildiği gibi saflaştırılarak kurutuldu.

3.5. BHET Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlara Ait Denemeler

BHET ile yapılan reaksiyonlarda, laktik asit (LA), poli(laktik asit) (PLA) ve Laktid (L-laktid ve DL-laktid) (LLA ve DLLA) olmak üzere üç ayrı başlangıç maddesi kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan yöntem, bölüm 2.2.2.2.1. de ayrıntılı olarak sunulmuştur.

3.5.1. BHET ve LA Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlara Ait Denemeler

Deneme (27)

Cam kavanoza, 1 g BHET ve 1 ml ZnAc çözeltisi karışımı ilave edildi. Takiben bölüm 2.2.3.2.3. de belirtilen reaktör sistemine yerleştirilerek 225°C'de 2 saat boyunca reaksiyona devam edildi. Toz halindeki ürün bölüm 2.2.2.2.1. de belirtildiği şekilde elde edildi.

Deneme (28)

Cam kavanoza, 1 g BHET ve 1 ml ZnAc çözeltisi karışımı ilave edildi. Takiben bölüm 2.2.3.2.3. de belirtilen reaktör sistemine yerleştirilerek 225°C'de 4 saat boyunca reaksiyona devam edildi. Toz halindeki ürün bölüm 2.2.2.2.1. de belirtildiği şekilde elde edildi.

Deneme (29)

Cam kavanoza, 1.95 g BHET, 0.05 g (41 μ l) LA ve 2 ml ZnAc çözeltisi karışımı ilave edildi. Takiben bölüm 2.2.3.2.3. de belirtilen reaktör sistemine yerleştirilerek 225°C'de ¼ saat boyunca reaksiyona devam edildi. Toz halindeki ürün bölüm 2.2.2.2.1. de belirtildiği şekilde elde edildi.

Deneme (30)

Cam kavanoza, 1.95 g BHET, 0.05 g (41 μ l) LA ve 2 ml ZnAc çözeltisi karışımı ilave edildi. Takiben bölüm 2.2.3.2.3. de belirtilen reaktör sistemine yerleştirilerek 225°C'de 2 saat boyunca reaksiyona devam edildi. Toz halindeki ürün bölüm 2.2.2.2.1. de belirtildiği şekilde elde edildi.

Deneme (31)

Cam kavanoza, 1.95 g BHET, 0.05 g (41 μ l) LA ve 2 ml ZnAc çözeltisi karışımı ilave edildi. Takiben bölüm 2.2.3.2.3. de belirtilen reaktör sistemine yerleştirilerek 225°C'de 4 saat boyunca reaksiyona devam edildi. Toz halindeki ürün bölüm 2.2.2.2.1. de belirtildiği şekilde elde edildi.

Deneme (32)

Cam kavanoza, 1.9 g BHET, 0.1 g (83 μ l) LA ve 2 ml ZnAc çözeltisi karışımı ilave edildi. Takiben bölüm 2.2.3.2.3. de belirtilen reaktör sistemine yerleştirilerek 225°C'de ¼ saat boyunca reaksiyona devam edildi. Toz halindeki ürün bölüm 2.2.2.2.1. de belirtildiği şekilde elde edildi.

Deneme (33)

Cam kavanoza, 1.9 g BHET, 0.1 g (83 μ l) LA ve 2 ml ZnAc çözeltisi karışımı ilave edildi. Takiben bölüm 2.2.3.2.3. de belirtilen reaktör sistemine yerleştirilerek 225°C'de 2 saat boyunca reaksiyona devam edildi. Toz halindeki ürün bölüm 2.2.2.2.1. de belirtildiği şekilde elde edildi.

Deneme (34)

Cam kavanoza, 1.9 g BHET, 0.1 g (83 μ l) LA ve 2 ml ZnAc çözeltisi karışımı ilave edildi. Takiben bölüm 2.2.3.2.3. de belirtilen reaktör sistemine yerleştirilerek

225°C'de 4 saat boyunca reaksiyona devam edildi. Toz halindeki ürün bölüm 2.2.2.2.1. de belirtildiği şekilde elde edildi.

Deneme (35)

Cam kavanoza, 1.8 g BHET, 0.2 g (165 µl) LA ve 2 ml ZnAc çözeltisi karışımı ilave edildi. Takiben bölüm 2.2.3.2.3. de belirtilen reaktör sistemine yerleştirilerek 225°C'de ¼ saat boyunca reaksiyona devam edildi. Toz halindeki ürün bölüm 2.2.2.2.1. de belirtildiği şekilde elde edildi.

Deneme (36)

Cam kavanoza, 1.0 g BHET, 0.11 g (92 µl) LA ve 1.11 ml ZnAc çözeltisi karışımı ilave edildi. Takiben bölüm 2.2.3.2.3. de belirtilen reaktör sistemine yerleştirilerek 225°C'de ½ saat boyunca reaksiyona devam edildi. Toz halindeki ürün bölüm 2.2.2.2.1. de belirtildiği şekilde elde edildi.

Deneme (37)

Cam kavanoza, 1.0 g BHET, 0.11 g (92 µl) LA ve 1.11 ml ZnAc çözeltisi karışımı ilave edildi. Takiben bölüm 2.2.3.2.3. de belirtilen reaktör sistemine yerleştirilerek 225°C'de 1 saat boyunca reaksiyona devam edildi. Toz halindeki ürün bölüm 2.2.2.2.1. de belirtildiği şekilde elde edildi.

Deneme (38)

Cam kavanoza, 1.0 g BHET, 0.11 g (92 µl) LA ve 1.11 ml ZnAc çözeltisi karışımı ilave edildi. Takiben bölüm 2.2.3.2.3. de belirtilen reaktör sistemine yerleştirilerek 225°C'de 1.5 saat boyunca reaksiyona devam edildi. Toz halindeki ürün bölüm 2.2.2.2.1. de belirtildiği şekilde elde edildi.

Deneme (39)

Cam kavanoza, 1.8 g BHET, 0.2 g (165 µl) LA ve 2 ml ZnAc çözeltisi karışımı ilave edildi. Takiben bölüm 2.2.3.2.3. de belirtilen reaktör sistemine yerleştirilerek 225°C'de 2 saat boyunca reaksiyona devam edildi. Toz halindeki ürün bölüm 2.2.2.2.1. de belirtildiği şekilde elde edildi.

Deneme (40)

Cam kavanoza, 1.8 g BHET, 0.2 g (165 μ l) LA ve 2 ml ZnAc çözeltisi karışımı ilave edildi. Takiben bölüm 2.2.3.2.3. de belirtilen reaktör sistemine yerleştirilerek 225°C'de 4 saat boyunca reaksiyona devam edildi. Toz halindeki ürün bölüm 2.2.2.2.1. de belirtildiği şekilde elde edildi.

Deneme (41)

Cam kavanoza, 1.8 g BHET, 0.2 g (165 μ l) LA ve 2 ml ZnAc çözeltisi karışımı ilave edildi. Takiben bölüm 2.2.3.2.3. de belirtilen reaktör sistemine yerleştirilerek 225°C'de 2 saat boyunca reaksiyona devam edildi. Toz halindeki ürün bölüm 2.2.2.2.1. de belirtildiği şekilde elde edildi.

3.5.2. BHET ve PLA Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlara Ait Denemeler**Deneme (42)**

Cam kavanoza, 2.925 g BHET, 0.075 g PLA ve 3 ml ZnAc çözeltisi karışımı ilave edildi. Takiben bölüm 2.2.3.2.3. de belirtilen reaktör sistemine yerleştirilerek 225°C'de ¼ saat boyunca reaksiyona devam edildi. Toz halindeki ürün bölüm 2.2.2.2.2. de belirtildiği şekilde elde edildi.

Deneme (43)

Cam kavanoza, 2.925 g BHET, 0.075 g PLA ve 3 ml ZnAc çözeltisi karışımı ilave edildi. Takiben bölüm 2.2.3.2.3. de belirtilen reaktör sistemine yerleştirilerek 225°C'de 2 saat boyunca reaksiyona devam edildi. Toz halindeki ürün bölüm 2.2.2.2.2. de belirtildiği şekilde elde edildi.

Deneme (44)

Cam kavanoza, 2.925 g BHET, 0.075 g PLA ve 3 ml ZnAc çözeltisi karışımı ilave edildi. Takiben bölüm 2.2.3.2.3. de belirtilen reaktör sistemine yerleştirilerek 225°C'de 4 saat boyunca reaksiyona devam edildi. Toz halindeki ürün bölüm 2.2.2.2.2. de belirtildiği şekilde elde edildi.

Deneme (45)

Cam kavanoza, 2.85 g BHET, 0.15 g PLA ve 3 ml ZnAc çözeltisi karışımı ilave edildi. Takiben bölüm 2.2.3.2.3. de belirtilen reaktör sistemine yerleştirilerek 225°C'de ¼ saat boyunca reaksiyona devam edildi. Toz halindeki ürün bölüm 2.2.2.2.2. de belirtildiği şekilde elde edildi.

Deneme (46)

Cam kavanoza, 2.85 g BHET, 0.15 g PLA ve 3 ml ZnAc çözeltisi karışımı ilave edildi. Takiben bölüm 2.2.3.2.3. de belirtilen reaktör sistemine yerleştirilerek 225°C'de 2 saat boyunca reaksiyona devam edildi. Toz halindeki ürün bölüm 2.2.2.2.2. de belirtildiği şekilde elde edildi.

Deneme (47)

Cam kavanoza, 1.9 g BHET, 0.1 g PLA ve 2 ml ZnAc çözeltisi karışımı ilave edildi. Takiben bölüm 2.2.3.2.3. de belirtilen reaktör sistemine yerleştirilerek 225°C'de 4 saat boyunca reaksiyona devam edildi. Toz halindeki ürün bölüm 2.2.2.2.2. de belirtildiği şekilde elde edildi.

Deneme (48)

Cam kavanoza, 2.7 g, 0.3 g PLA ve 3 ml ZnAc çözeltisi karışımı ilave edildi. Takiben bölüm 2.2.3.2.3. de belirtilen reaktör sistemine yerleştirilerek 225 °C'de ¼ saat boyunca reaksiyona devam edildi. Toz halindeki ürün bölüm 2.2.2.2.2. de belirtildiği şekilde elde edildi.

Deneme (49)

Cam kavanoza, 2.7 g, 0.3 g PLA ve 3 ml ZnAc çözeltisi karışımı ilave edildi. Takiben bölüm 2.2.3.2.3. de belirtilen reaktör sistemine yerleştirilerek 225°C'de ½ saat boyunca reaksiyona devam edildi. Toz halindeki ürün bölüm 2.2.2.2.2. de belirtildiği şekilde elde edildi.

Deneme (50)

Cam kavanoza, 2.7 g, 0.3 g PLA ve 3 ml ZnAc çözeltisi karışımı ilave edildi. Takiben bölüm 2.2.3.2.3. de belirtilen reaktör sistemine yerleştirilerek 225°C'de 1 saat

boyunca reaksiyona devam edildi. Toz halindeki ürün bölüm 2.2.2.2.2. de belirtildiği şekilde elde edildi.

Deneme (51)

Cam kavanoza, 2.7 g, 0.3 g PLA ve 3 ml ZnAc çözeltisi karışımı ilave edildi. Takiben bölüm 2.2.3.2.3. de belirtilen reaktör sistemine yerleştirilerek 225 ± 5 °C'de 1.5 saat boyunca reaksiyona devam edildi. Toz halindeki ürün bölüm 2.2.2.2.2. de belirtildiği şekilde elde edildi.

Deneme (52)

Cam kavanoza, 2.7 g, 0.3 g PLA ve 3 ml ZnAc çözeltisi karışımı ilave edildi. Takiben bölüm 2.2.3.2.3. de belirtilen reaktör sistemine yerleştirilerek 225°C'de 2 saat boyunca reaksiyona devam edildi. Toz halindeki ürün bölüm 2.2.2.2.2. de belirtildiği şekilde elde edildi.

Deneme (53)

Cam kavanoza, 2.7 g, 0.3 g PLA ve 3 ml ZnAc çözeltisi karışımı ilave edildi. Takiben bölüm 2.2.3.2.3. de belirtilen reaktör sistemine yerleştirilerek 225°C'de 4 saat boyunca reaksiyona devam edildi. Toz halindeki ürün bölüm 2.2.2.2.2. de belirtildiği şekilde elde edildi.

Deneme (54)

Cam kavanoza, 2.7 g, 0.3 g PLA ve 3 ml ZnAc çözeltisi karışımı ilave edildi. Takiben bölüm 2.2.3.2.3. de belirtilen reaktör sistemine yerleştirilerek 225°C'de 8 saat boyunca reaksiyona devam edildi. Toz halindeki ürün bölüm 2.2.2.2.2. de belirtildiği şekilde elde edildi.

3.5.3. BHET ve LLA/DLLA Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlara Ait Denemeler

Deneme (55)

Cam kavanoza, 2.7 g BHET, 0.3 g LLA ve 3 ml ZnAc çözeltisi karışımı ilave edildi. Takiben bölüm 2.2.3.2.3. de belirtilen reaktör sistemine yerleştirilerek 225°C'de 2 saat boyunca reaksiyona devam edildi. Toz halindeki ürün bölüm 2.2.2.2.3. de belirtildiği şekilde elde edildi.

Deneme (56)

Cam kavanoza, 2.7 g BHET, 0.3 g LLA ve 3 ml ZnAc çözeltisi karışımı ilave edildi. Takiben bölüm 2.2.3.2.3. de belirtilen reaktör sistemine yerleştirilerek 225°C'de 4 saat boyunca reaksiyona devam edildi. Toz halindeki ürün bölüm 2.2.2.2.3. de belirtildiği şekilde elde edildi.

Deneme (57)

Cam kavanoza, 2.7 g BHET, 0.3 g DLLA ve 3 ml ZnAc çözeltisi karışımı ilave edildi. Takiben bölüm 2.2.3.2.3. de belirtilen reaktör sistemine yerleştirilerek 225°C'de 2 saat boyunca reaksiyona devam edildi. Toz halindeki ürün bölüm 2.2.2.2.3. de belirtildiği şekilde elde edildi.

Deneme (58)

Cam kavanoza, 2.7 g BHET, 0.3 g DLLA ve 3 ml ZnAc çözeltisi karışımı ilave edildi. Takiben bölüm 2.2.3.2.3. de belirtilen reaktör sistemine yerleştirilerek 225°C'de 4 saat boyunca reaksiyona devam edildi. Toz halindeki ürün bölüm 2.2.2.2.3. de belirtildiği şekilde elde edildi.

3.6. Ürünlerin DSC ile Karakterizasyonu Denemeleri

7-26 numaralı denemeler sonunda elde edilen tüm ürünler, DSC sisteminde ısı analizine tabi tutuldu. Bunun için, DSC krozesi içine, yaklaşık 25 mg civarında örnek tartıldı. Bölüm 2.2.3.1.5. de belirtilen şartlar altında kroze, birinci ısıtma-soğutma işleminde 25°C den 200°C ye ısıtıldı ve 200°C den 25°C ye soğutuldu. Tekrar aynı şartlarda ikinci bir ısıtma-soğutma işlemi uygulandı. Takiben uygulanan üçüncü bir ısıtma-soğutma işleminde ise, 25°C den 280°C ye ısıtıldı ve 280°C den 25°C ye soğutuldu.

7-58 numaralı denemeler sonunda elde edilen tüm ürünler, DSC sisteminde ısı analizine tabi tutuldu. Bunun için DSC krozesi içine, yaklaşık 25 mg civarında örnek tartıldı. Bölüm 2.2.3.1.5. de belirtilen şartlar altında kroze, 25°C den 280°C ye ısıtıldı ve 280°C den 25°C ye soğutuldu. DSC analizi sonunda elde edilen grafikler ve açıklamalar Tartışma ve Sonuç bölümünde ayrıntılı olarak verilmiştir.

3.7. Ürünlerin FTIR Analizi Denemeleri

Denemelerde elde edilen ürünlerin ATR tekniği ile 650-4400 cm^{-1} aralığında alınan FTIR spektrumlarında, 750 cm^{-1} in altında kalan bölgede değerlendirmeye alınabilecek belirgin absorpsiyon tepelerinin gözlenmemesi ve genel olarak 750-2200 cm^{-1} aralığında görülen absorpsiyon tepelerinde bariz değişiklikler gözlenmesi sebebiyle, spektrumlar 750-2200 cm^{-1} aralığında verilerek değerlendirmeler bu bölgede yapılmıştır. FTIR analizi sonunda elde edilen grafikler ve açıklamalar Tartışma ve Sonuç bölümünde ayrıntılı olarak verilmiştir.

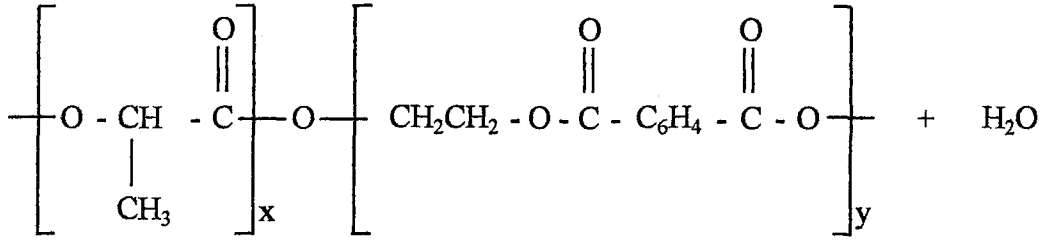
3.8. Hidrolitik Bozunma Denemeleri

Hidrolitik bozunma denemelerinin uygulanabilmesi için önce, denemeler sonucunda elde edilen ürünlerden, 2.2.3.1.2.1. de belirtildiği gibi tabletler hazırlandı ve sinterlendi. Deney tüplerine yerleştirilen tabletlerin ve iyice öğütülmüş toz örneklerin hidrolitik bozunma denemeleri 2.2.3.1.3. de belirtildiği şekilde yapıldı. Testler sonunda tabletlerin % ağırlık kayıpları hesaplandı. Hidrolitik bozunma denemeleri sonunda elde edilen sonuçlar ve açıklamalar Tartışma ve Sonuç bölümünde ayrıntılı olarak verilmiştir.

3.9. Biyolojik Aktivite Denemeleri

Biyolojik aktivite testinin uygulanabilmesi için önce, denemeler sonucunda elde edilen ürünlerden, 2.2.3.1.2.1. de belirtildiği gibi tabletler hazırlandı ve sinterlendi. Takiben hazırlanan tabletlerin biyolojik aktivite denemeleri 2.2.3.1.2.2. de belirtildiği şekilde yapıldı. Test aşamasında koloni sayımları belirlendi ve test sonunda da % ağırlık kayıpları hesaplandı. Testler sonunda tabletlerin yüzeyleri optik mikroskop ve SEM ile incelendi ve fotoğrafları çekildi. Biyolojik aktivite denemeleri sonunda elde edilen sonuçlar, fotoğraflar ve açıklamalar Tartışma ve Sonuç bölümünde ayrıntılı olarak verilmiştir.





Modifiye Ürün

şeklindedir.

BHET ve LA/PLA/LLA/DLLA arasında gerçekleşen reaksiyonlarda da reaksiyonun benzer şekilde yürüdüğü yani PET ve PLA'in tekrarlanan üniteleri arasında gerçekleştiği düşünülmektedir. ZnAc katalizörü varlığında gerçekleşmesi muhtemel diğer reaksiyonlar olan BHET'in ve LA'in kendi kendine polimerizasyonları da, temel reaksiyonun yanı sıra yürüten diğer reaksiyonlardır. Dolayısıyla reaksiyonların bir monomer/oligomer/polimer karışımı içerisinde gerçekleştiği ve elde edilen modifiye ürünlerin ortalama molekül ağırlığı dağılımının geniş olduğu düşünülmektedir.

Bölüm 2.2.3.1.4. de belirtilen modifikasyon reaksiyonları DSC sistemi içerisinde gerçekleştirilerek, modifiye yapıların oluşumları incelenmiş ve bölüm 2.2.2. de belirtildiği şekilde elde edilen modifiye ürünlerin DSC ve FTIR analizleri ile ısıl davranışları ve yapısal karakteristikleri aydınlatılmaya çalışılmıştır. Ayrıca ürünlerin, biyolojik bozunabilirliklerini incelemek amacıyla, hidrolitik olarak bozunmaları ve bakteriyolojik ortamda biyolojik aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Bu testler sonucunda ürünlerin ağırlık kayıpları belirlenmiş ve ayrıca ürünlerden hazırlanan tabletlerin yüzeyleri, optik mikroskop ve SEM ile incelenerek sonuçlar karşılaştırılmıştır.

4.1. DSC Sisteminde Gerçekleştirilen Modifikasyon Reaksiyonları

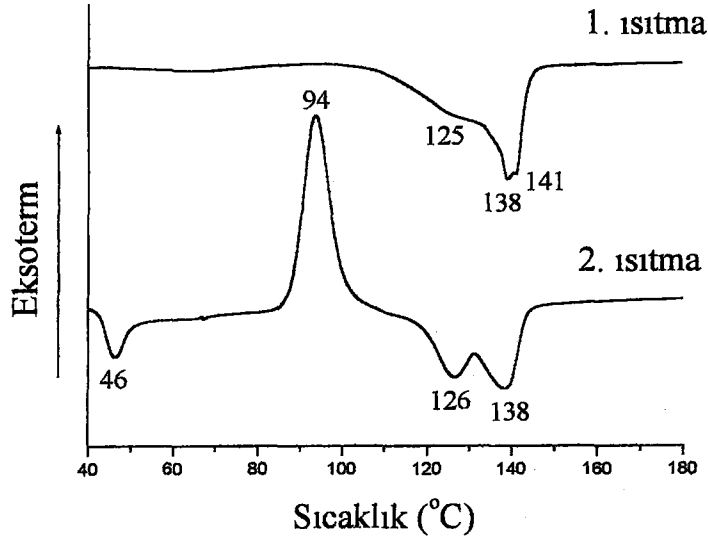
Öncelikle çalışmanın şartlarını belirlemek amacıyla, bölüm 2.2.3.1.4. de belirtildiği gibi DSC sistemi içerisinde bazı ön denemeler yapılmıştır. Bu denemelere ait reaksiyon şartları tablo 4.1 de, grafikler de şekil 4.1-4.7 de verilmiştir.

Tablo 4.1: Deneme 1-6'ya ait reaksiyon şartları

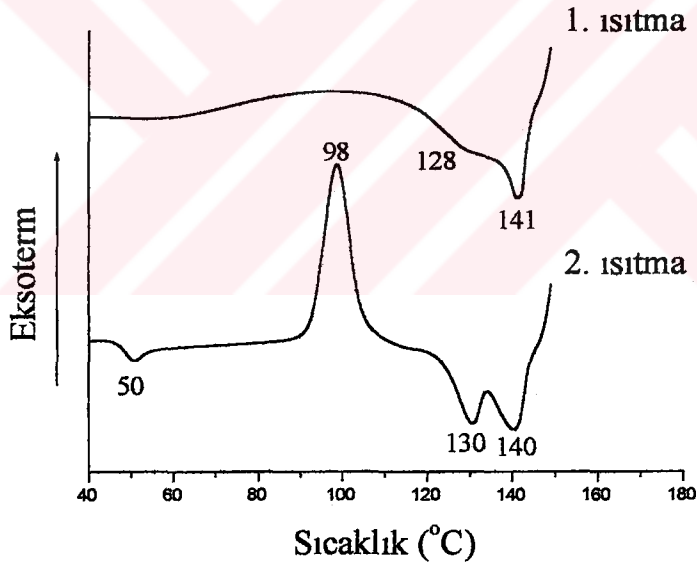
Deneme	PET/PLA % oranı	PLA Miktarı (mg)	PET Miktarı (mg)	ZnAc Miktarı (%)	Sıcaklık (°C)
1	0/100	20.6	-	-	200
2	0/100	24.5	-	-	150
3	0/100	25.0	-	1	200
4	0/100	9.0	-	10	200
5	50/50	12.5	12.5	1	200
6	90/10	2.5	22.5	1	200

Şekil 4.1 de, deneme 1'e ait DSC grafiği görülmektedir. 1. ısıtma-soğutma eğrisinde yer alan 120-135°C arasında ki omuz ve 140°C civarındaki çifte tepeler, PLA içerisinde değişik boyutta oligomerlerin mevcudiyetine işaret etmektedir. Takiben 200°C den itibaren soğutma işlemi uygulandığında da herhangi bir kristalizasyonun gerçekleşmediği görülmüştür. Aynı örneğin, ikinci defa ısıtılması ile 46°C civarında bir erime tepesi görülmektedir. Bu yaklaşık olarak laktik asidin erime noktasına karşılık gelmektedir. Isıtmaya devam edildiğinde, 94°C de maksimumu olan bir kristalizasyon tepesi görülmekte, oluşan kristaller 126 ve 138°C de iki ayrı fraksiyon halinde erimektedir. Benzer şekilde kontrollü soğutmada yine bir kristalizasyon gözlenmemiştir.

Şekil 4.2 de, deneme 2'ye ait DSC grafiği görülmektedir. Deneme 1 sonucunda, 200°C ye ısıtmakla PLA'in bariz bir şekilde bozunduğu görüldüğünden ısıtma işlemine 150°C ye kadar devam edilmiştir. Şekil 4.2 de yer alan 1.ısıtma-soğutma eğrisinde, şekil 4.1 dekine benzer şekilde omuz şeklinde bir tepe formasyonu, ayrıca kontrollü soğutmada da yaygın bir kristalizasyon tepesi gözlenmiştir. Aynı örnek ikinci defa 150°C ye ısıtıldığında deneme 1'e benzer bir eğri elde edilmiş, ancak erime tepesi 50°C ye kaymıştır. Kristalizasyon sıcaklığı 94°C nin üzerine (98°C) çıkmış ve çifte erime tepelerinin maksimumları da daha yüksek sıcaklıklara (130-140°C) kaymıştır. Dolayısıyla 150°C ye ısıtmakla da daha düşük oranda olsa dahi bir bozunma olduğu görülmüştür.



Şekil 4.1: Deneme 1'e ait DSC grafiği



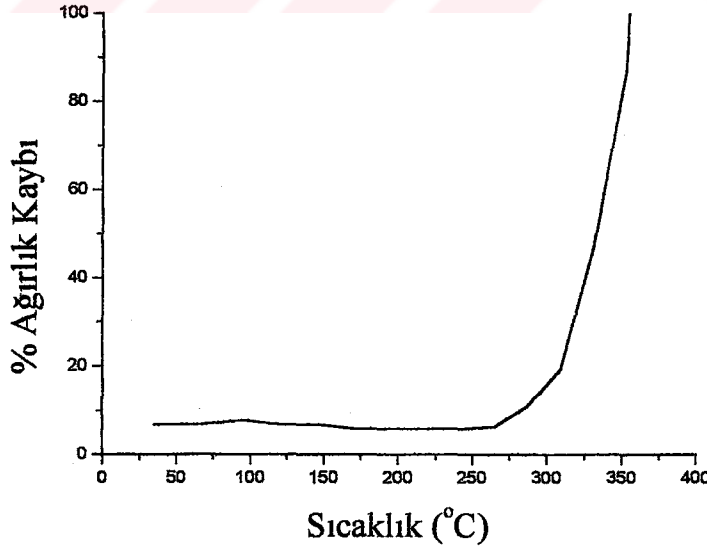
Şekil 4.2: Deneme 2'ye ait DSC grafiği

Ancak, şekil 4.3'de görülen termogravimetri eğrisi, 200°C civarına kadar önemli bir ağırlık kaybı olmadığını gösterdiğinden, bozunmanın muhtemelen PLA'den, laktik asidin ayrılması veya laktid haline dönüşmesi şeklinde olduğunu düşündürmektedir. Termogravimetri eğrisinden, yaklaşık 270°C den sonra başlayan bozunmanın, 310°C den sonra hızlanarak, 350°C ler civarında da %100'e ulaştığı görülmektedir.

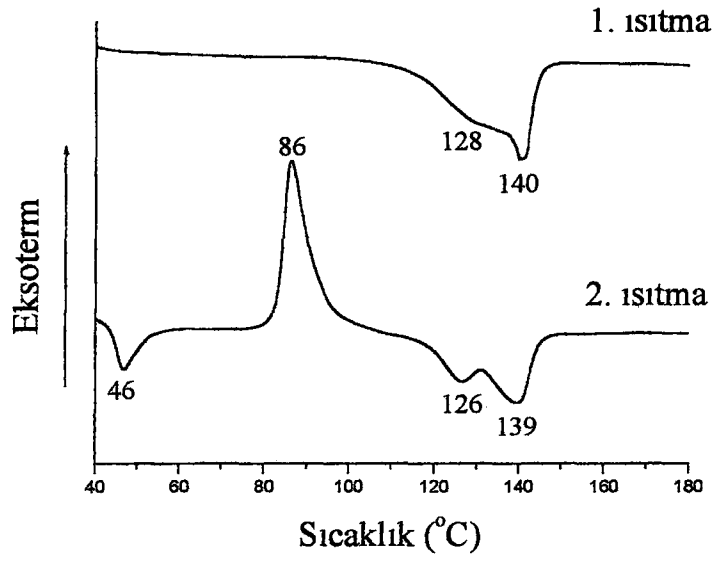
PET ile transesterifikasyon reaksiyonlarında, ZnAc katalizörü kullanıldığından, bu katalizörün PLA üzerine etkisini incelemek üzere gerçekleştirilen denemelerde (deneme 3 ve 4), PLA'e %1 ve %10 oranlarında ZnAc ilave edilerek, 200°C ye ısıtma ve soğutma işlemi uygulanmış ve şekil 4.4 ve şekil 4.5 de bunlara ait eğriler verilmiştir. İlk ısıtma ve soğutma işleminde elde edilen eğri, saf PLA'den farklı değildir. Ancak, ikinci defa ısıtıldığında, PLA ikili erime tepelerinin, ortamda ZnAc bulunması ve miktarının artması ile orantılı olarak daha yüksek sıcaklıklara kaydığı ve ikinci tepenin daha hakim olduğu, yani ortalama molekül ağırlığının dağılımının genişlediği görülmektedir.

Şekil 4.6 da ise %50 PET-%50 PLA-%1 ZnAc karışımının 200°C ye kadar ısıtma ile transesterifikasyonu denemesi (deneme 5) eğrileri verilmiştir. Gerek ilk, gerekse de ikinci ısıtmada genel olarak, sadece çinko asetat ile ısıtılan PLA denemesine (deneme 3) benzer bir eğri elde edilmiştir. Ancak deneme 5 ürününün erime ve kristalizasyon sıcaklıklarında deneme 3 ürününe oranla düşük artışlar gözlenmiştir ki bu da PET ve PLA arasında bir reaksiyon gerçekleştiğini düşündürmektedir.

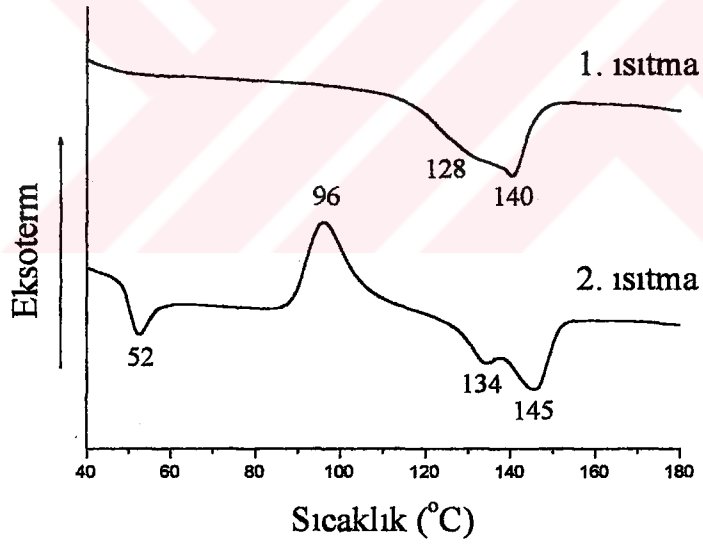
Şekil 4.7 de ise, %90 PET-%10 PLA-%1 ZnAc karışımının 200°C ye kadar ısıtma ile transesterifikasyonu denemesi (deneme 6) eğrileri verilmiştir. İlk ısıtmada 120-140°C arasındaki tepe eksotermik bir reaksiyonun meydana geldiğini düşündürmektedir. İkinci ısıtmada ise kristalizasyon tepesi kaybolmuş ve erime tepesi 150°C civarına kaymıştır.



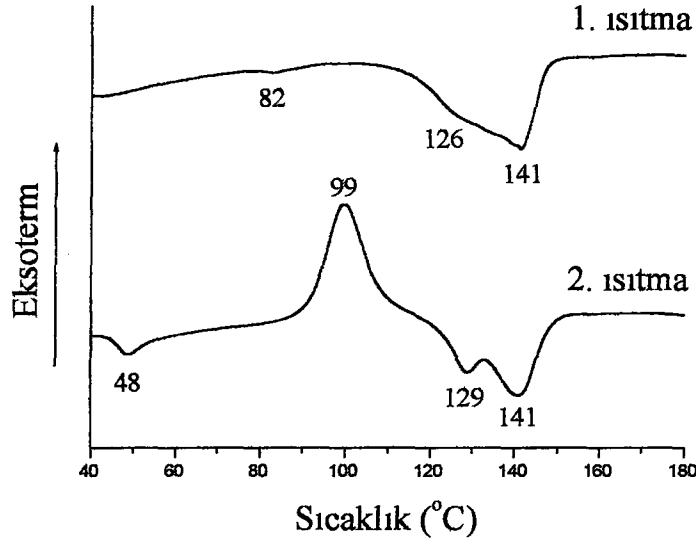
Şekil 4.3: PLA'e ait TGA grafiği



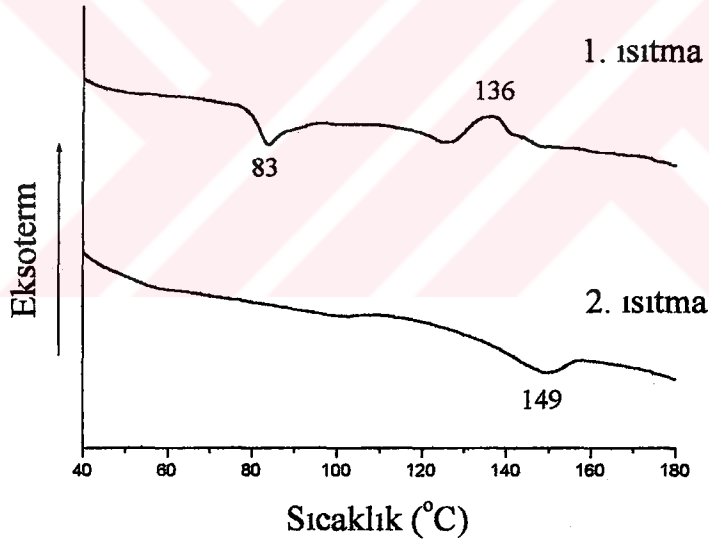
Şekil 4.4: Deneme 3'e ait DSC grafiği



Şekil 4.5: Deneme 4'e ait DSC grafiği



Şekil 4.6: Deneme 5'e ait DSC grafiği



Şekil 4.7: Deneme 6'ya ait DSC grafiği

Çalışmanın şartlarını belirlemek amacıyla DSC sistemi içerisinde yapılan ön denemeler sonucunda (deneme 1 ve 2), PLA'in 140°C civarında eridiği, 150-200°C civarında, PLA'den, laktik asidin ayrıldığı veya PLA'in laktid haline dönüştüğü, termogravimetri eğrisine göre PLA'in yaklaşık 270°C den sonra bozunmaya başladığı görülmüştür. Transesterifikasyon reaksiyonlarında kullanılan ZnAc katalizörünün, PLA üzerine etkisini incelemek üzere gerçekleştirilen denemelerde (deneme 3 ve 4), ortamda ZnAc bulunması ve miktarının artması ile orantılı olarak PLA ikili erime tepelerinin

daha yüksek sıcaklıklara kaydığı yani ortalama molekül ağırlığı dağılımının genişlediği görülmekle beraber bu farklılığın çok belirgin olmadığı gözlenmiştir. Çözücüsüz ortamda gerçekleştirilen deneme 5 ve deneme 6 ürünlerinin DSC eğrileri bir reaksiyon olasılığını düşündürmektedir.

Bütün bu sonuçlara göre, PET ve PLA kullanılarak gerçekleştirilecek olan reaksiyonlarda, reaksiyon sıcaklığının, 140 ve 170°C lerde ve ağırlıkça %1 ZnAc katalizörü varlığında, çözücülü ortamda ve uzun sürelerde (8-16-24 saat) gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.



4.2. Ürünlerin Isıl Davranışlarının DSC Tekniği İle İncelenmesi

4.2.1. PET ve PLA Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyon Ürünleri

7-26 numaralı denemeler sonunda elde edilen tüm ürünler DSC sisteminde, ayrıntıları bölüm 3.6 da belirtildiği gibi, tekrarlanan ısıtma süreçlerinde (1., 2. ve 3. ısıtma süreçleri) incelenmiştir. Bölüm 3.4 de belirtildiği şekilde yapılan denemelere ait reaksiyon şartları tablo 4.2 de, DSC grafikleri de şekil 4.8-4.46 da verilmiştir.

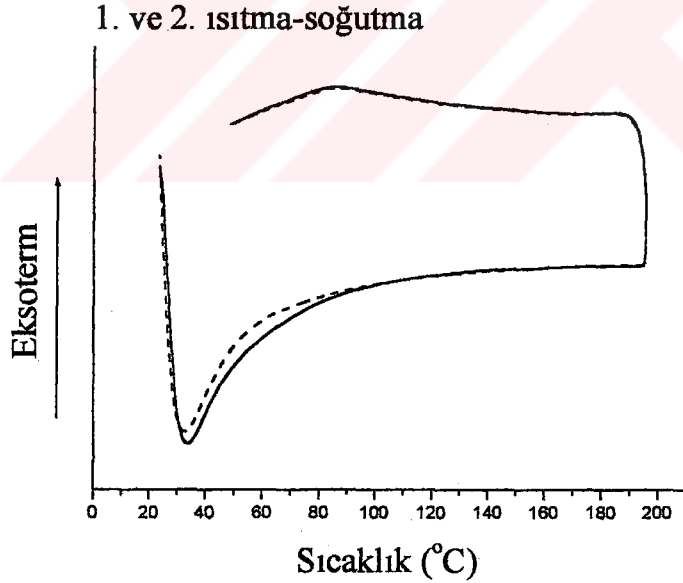
Tablo 4.2: Deneme 7-26'ya ait reaksiyon şartları

Deneme	Katı madde/Çözücü % oranı	PET/PLA % oranı	PLA Miktarı (mg)	PET Miktarı (mg)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)
7	20/80	100/0	-	0.90	140	8
8	30/70	0/100	1.32	-	140	8
9	20/80	90/10	0.09	0.81	140	8
10	20/80	90/10	0.09	0.81	140	16
11	20/80	90/10	0.09	0.81	140	24
12	20/80	90/10	0.09	0.81	170	8
13	20/80	90/10	0.09	0.81	170	16
14	20/80	90/10	0.09	0.81	170	24
15	20/80	50/50	0.45	0.45	140	8
16	20/80	50/50	0.45	0.45	140	16
17	20/80	50/50	0.45	0.45	140	24
18	20/80	50/50	0.45	0.45	170	8
19	20/80	50/50	0.45	0.45	170	16
20	20/80	50/50	0.45	0.45	170	24
21	30/70	10/90	0.81	0.09	140	8
22	30/70	10/90	0.81	0.09	140	16
23	30/70	10/90	0.81	0.09	140	24
24	30/70	10/90	0.81	0.09	170	8
25	30/70	10/90	0.81	0.09	170	16
26	30/70	10/90	0.81	0.09	170	24

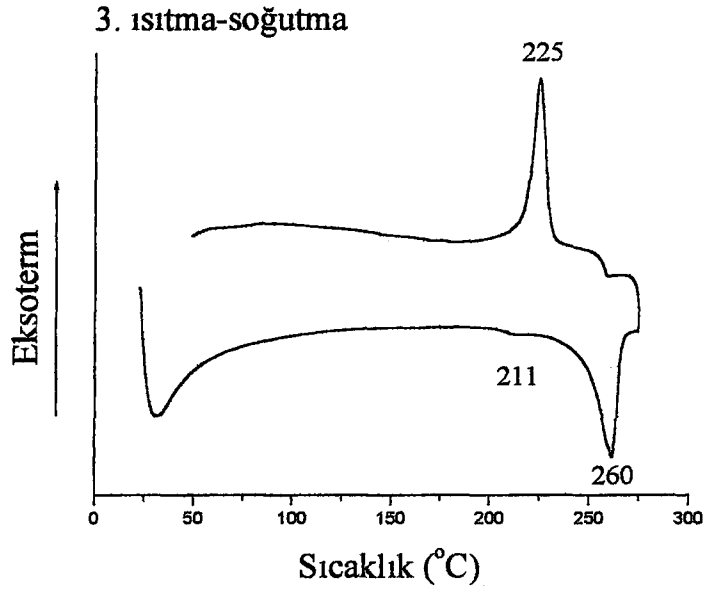
4.2.1.1. Sıcaklık ve Bileşim Etkileri

%20 PET içeren ve 140°C de 8 saatte gerçekleştirilen deneme 7 ürününe ait DSC grafikleri incelendiğinde (şekil 4.8 ve 4.9), ilk iki ısıtmada (deneme 7.1 ve 7.2) beklenildiği gibi herhangi bir değişiklik gözlenmemektedir. 3.ısıtma da (deneme 7.3) ise, 200-225°C arasında (211°C de) bir omuz, 260° C de erime tepesi ve soğutma esnasında da 225°C de bir kristalizasyon tepesi görülmektedir.

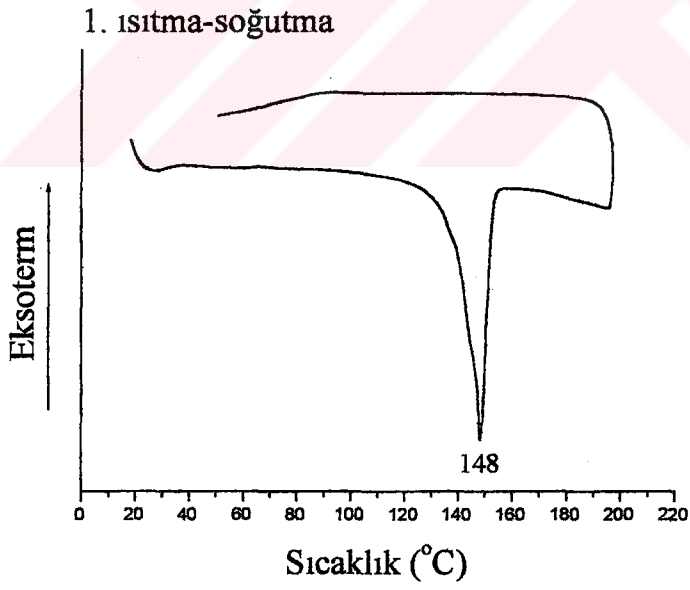
%30 PLA içeren ve 140°C de 8 saatte gerçekleştirilen deneme 8 ürününe ait DSC grafikleri incelendiğinde (şekil 4.10, 4.11 ve 4.12), 1. ısıtmada (deneme 8.1) 148°C de PLA'in erime noktasına yakın tek ve keskin bir tepe gözlenmektedir. Örnek 2. defa ısıtıldığında (deneme 8.2) ise, 48°C de, muhtemelen laktik aside ait olan bir erime tepesi, 101°C de eksotermik kristalizasyon tepesi ve 132-144°C civarında ikili erime tepesi görülmektedir. 3.ısıtmada (deneme 8.3) ise 48°C de muhtemelen laktik aside ait erime tepesi görülmektedir. 2. ısıtmada 101°C de yer alan kristalizasyon tepesinin 3. ısıtmada, 94.5°C ye kaydığı gözlenmekte ve ayrıca 125-150°C arasında yer alan ikili erime tepesi görülmektedir.



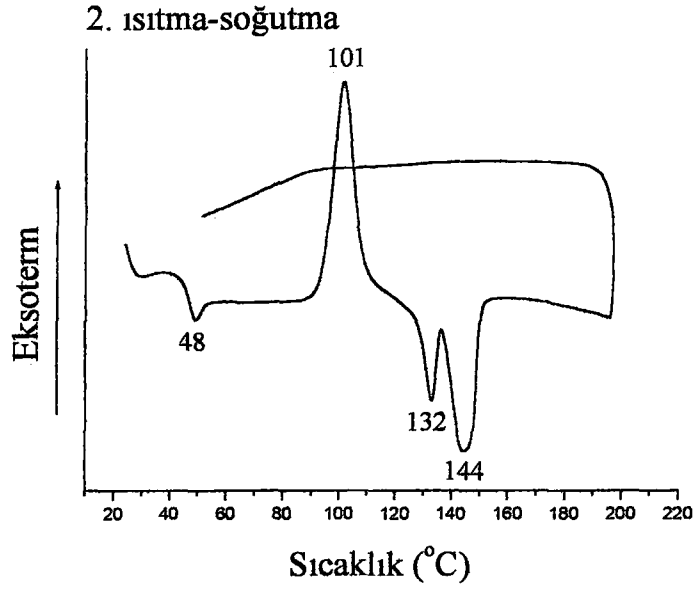
Şekil 4.8: Deneme 7.1 ve 7.2 ye ait DSC grafikleri



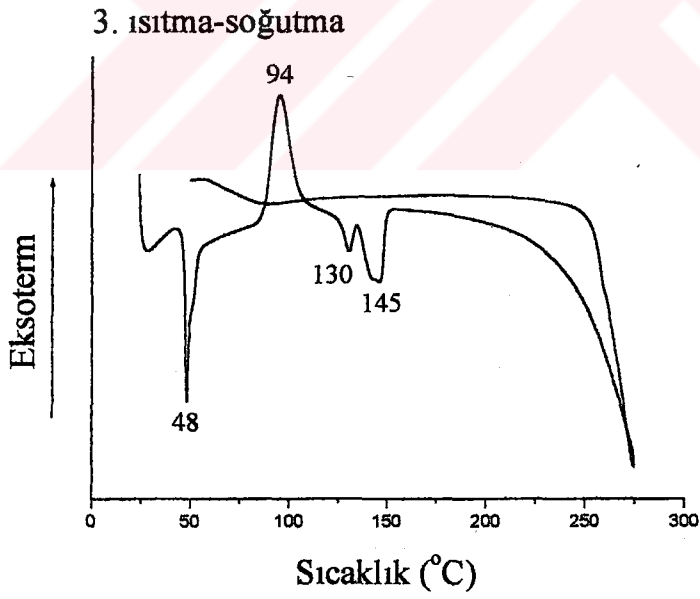
Şekil 4.9: Deneme 7.3 e ait DSC grafiği



Şekil 4.10: Deneme 8.1 e ait DSC grafiği



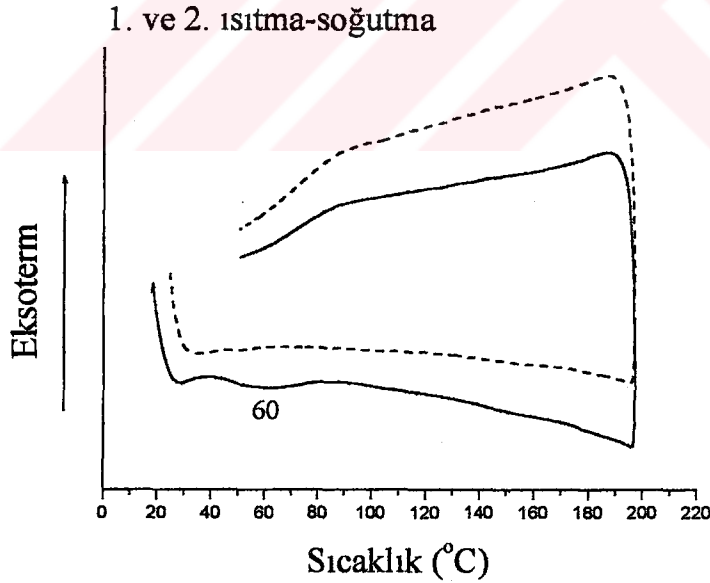
Şekil 4.11: Deneme 8.2 ye ait DSC grafiği



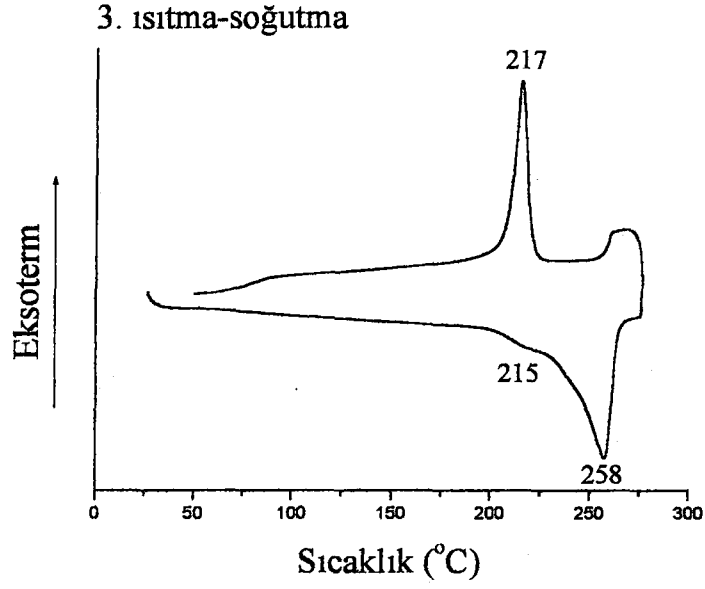
Şekil 4.12: Deneme 8.3 e ait DSC grafiği

%90 PET + %10 PLA içeren ve 140°C de 8 saatte gerçekleştirilen deneme 9 ürününe ait DSC grafikleri incelendiğinde (şekil 4.13 ve 4.14), 1. ısıtmada (deneme 9.1) 60°C civarında görülen yayvan tepe, 2. ısıtmada (deneme 9.2) tamamen yok olmuştur. 3. ısıtmada (deneme 9.3) ise, sadece PET içeren deneme 7 ürününün DSC grafiğine benzer şekilde, 200-225°C arasında bir omuz ve 258°C de keskin erime tepesinin yer aldığı ve soğutma esnasında da 217°C de kristalizasyonun gerçekleştiği ve muhtemelen PET'in mevcudiyetinin, ortamda reaksiyona girmeden kalan PLA'in kristalizasyonunu engellediği görülmektedir.

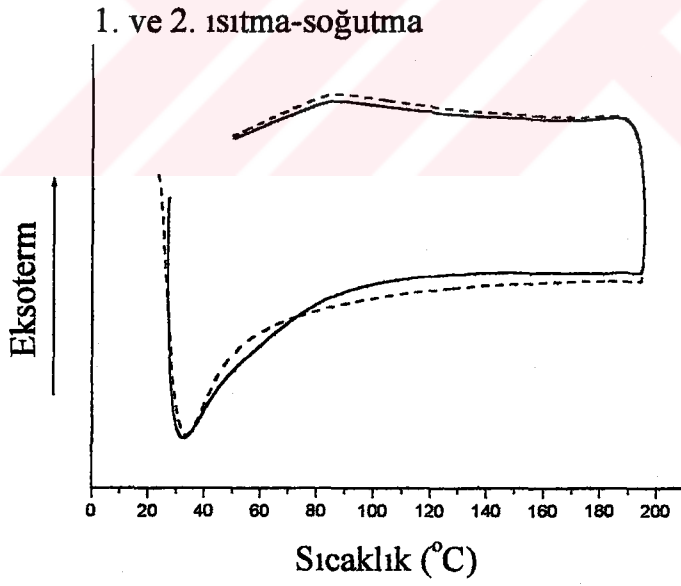
%90 PET + %10 PLA içeren ve 170°C de 8 saatte gerçekleştirilen deneme 12 ürününe ait DSC grafikleri incelendiğinde ise (şekil 4.15 ve 4.16), 1.ısıtma sonucunda (deneme 12.1), deneme 9.1 de 60°C civarında görülen omuz, gözlenmemektedir. 2.ısıtmanın (deneme 12.2) ise, 1. ısıtmadan farklı bir sonuç vermediği görülmektedir (şekil 4.15). 3. ısıtmada (deneme 12.3) ise, 200-225°C arasında yer alan omuza ilave olarak 225°C nin üzerinde yaklaşık 229°C civarında ikinci bir omuz oluştuğu, erime noktasının 252°C ye gerilediği ve 262°C de çok ufak ikinci bir tepe yer aldığı gözlenmektedir. Muhtemelen poli(laktik asit) in polimere katılmasıyla 252°C de eriyen bir ürün oluştuğu, soğutma esnasında, deneme 9 a ait üründe 217°C de görülen kristalizasyon tepesinin de 205°C ye gerilediği görülmektedir.



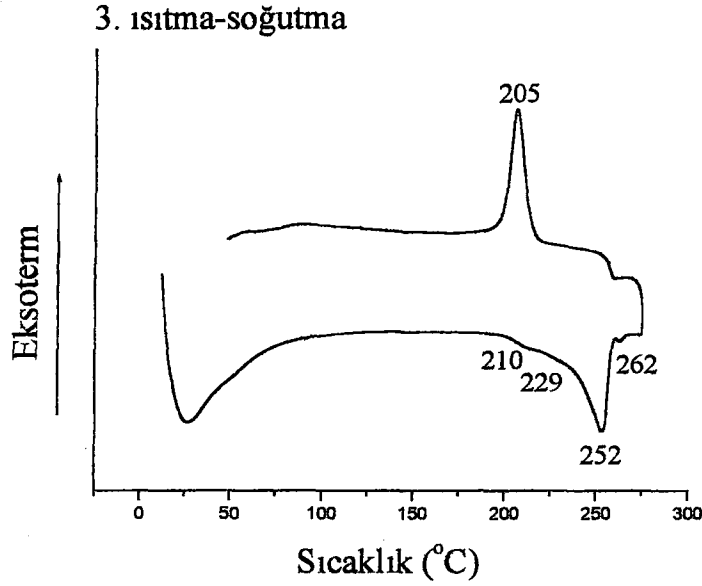
Şekil 4.13: Deneme 9.1 ve 9.2 ye ait DSC grafikleri



Şekil 4.14: Deneme 9.3 e ait DSC grafiği



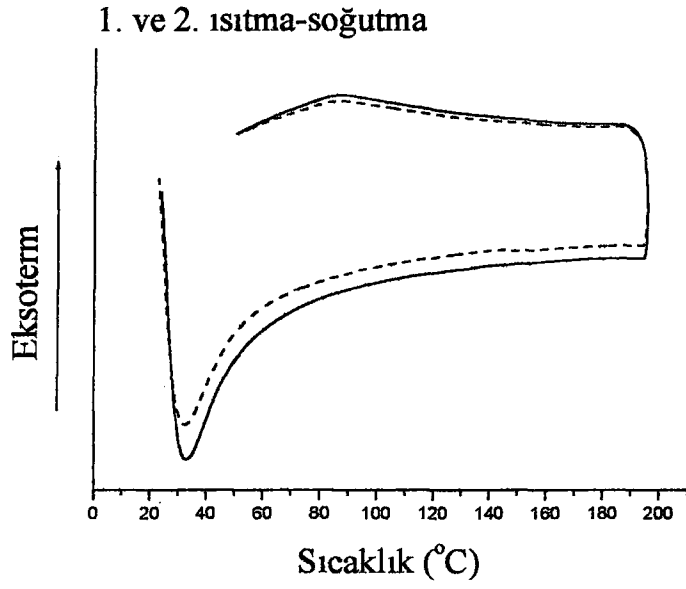
Şekil 4.15: Deneme 12.1 ve 12.2 ye ait DSC grafikleri



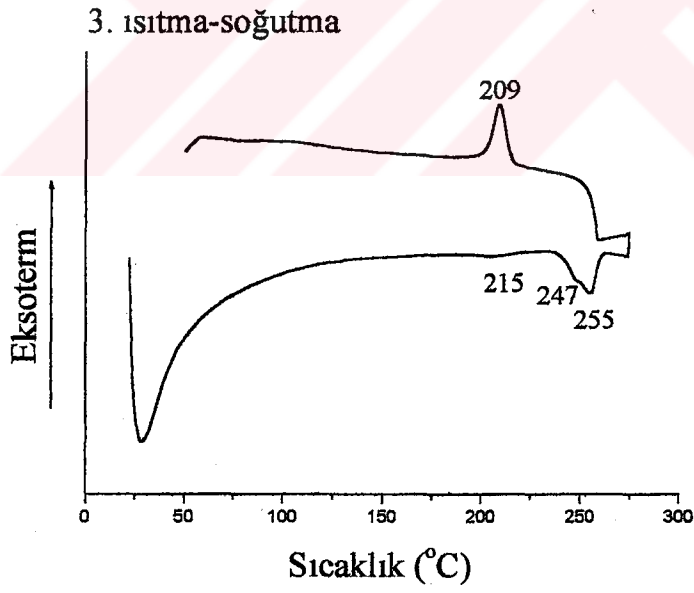
Şekil 4.16: Deneme 12.3 e ait DSC grafiği

%50 PET + %50 PLA içeren ve 140°C de 8 saatte gerçekleştirilen deneme 15 ürününe ait DSC grafikleri incelendiğinde (şekil 4.17 ve 4.18), 1. ve 2. ısıtmalarda (deneme 15.1 ve 15.2) reaksiyona girmeden kalan PLA'e ait erime ve kristalizasyon tepeleri gözlenmemiştir. Buna karşılık 3.ısıtmada (deneme 15.3), 200-225°C arasında yayvan bir tepe, 247-255°C arasında da ikili erime tepesi ve soğutma esnasında da 209°C de kristalizasyon tepesi gözlenmektedir.

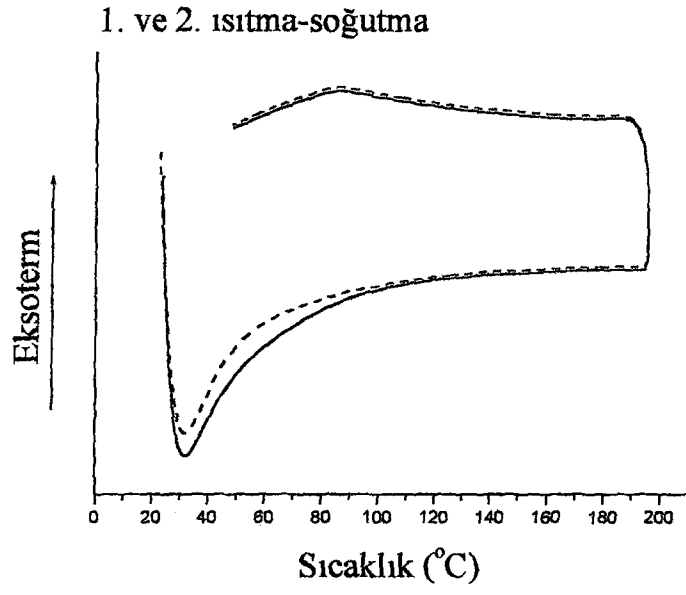
%50 PET + %50 PLA içeren ve 170°C de 8 saatte gerçekleştirilen deneme 18 ürününe ait DSC grafikleri incelendiğinde ise (şekil 4.19 ve 4.20), 1. ve 2. ısıtmalarda (deneme 18.1 ve 18.2), 140°C de yapılan 15 nolu deneme ürünlerine benzer şekilde (deneme 15.1 ve 15.2) herhangi bir erime ve kristalizasyon gözlenmemiştir. Ancak 3. ısıtmada (deneme 18.3), deneme 12 karışımına (deneme 12.3) benzer şekilde 200-225°C arasında (215°C) bir omuzun yer aldığı ancak ana erime tepesinin küçülerek 250°C nin altına indiği (245°C) ve ayrıca 258°C de ufak bir tepenin var olduğu görülmektedir. Soğutma esnasında ise kristalizasyon tepesinin 174°C civarına gerilediği ve dolayısıyla bu sıcaklıkta beklenen transesterifikasyon reaksiyonunun daha ileri düzeyde gerçekleştiği düşünülmektedir.



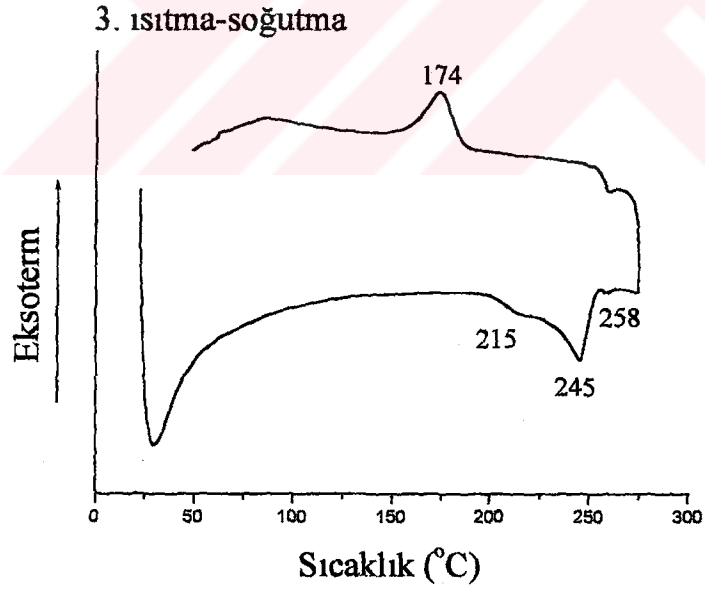
Şekil 4.17: Deneme 15.1 ve 15.2 ye ait DSC grafikleri



Şekil 4.18: Deneme 15.3 e ait DSC grafiği



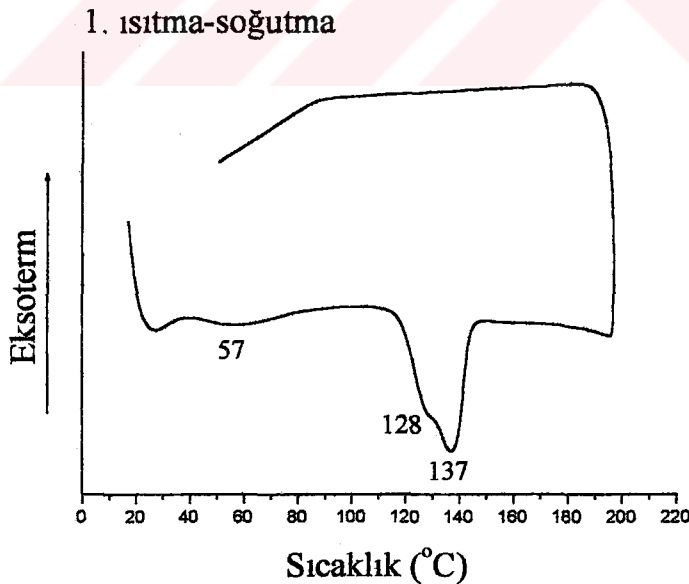
Şekil 4.19: Deneme 18.1 ve 18.2 ye ait DSC grafikleri



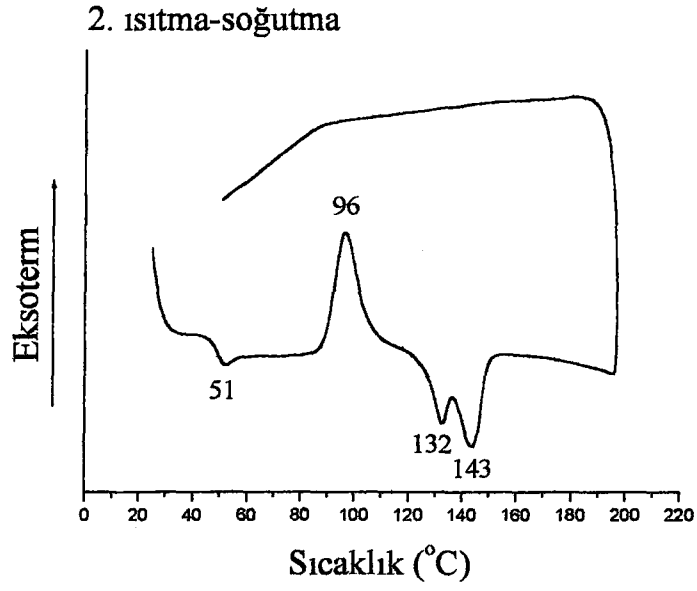
Şekil 4.20: Deneme 18.3 e ait DSC grafiği

%10 PET + %90 PLA içeren ve 140°C de 8 saatte gerçekleştirilen deneme 21 ürününe ait DSC grafikleri incelendiğinde (şekil 4.21, 4.22 ve 4.23), diğerlerine benzer şekilde 1. ısıtmada (deneme 21.1) 60°C civarında bir omuz yer almakta ancak erime sıcaklığının 140°C nin altında ve daha geniş ikili bir tepe (128-137°C) ile gerçekleştiği görülmektedir. 2. ısıtmada (deneme 21.2) ise, %50 lik karışımlardan (deneme 15.2 ve deneme 18.2) farklı olarak, 51°C deki erime tepesinin barizleştiği, 96°C civarında kristallendiği, 130-145°C civarında ikili bariz erime tepesi oluştuğu gözlenmektedir. 3. ısıtmada (deneme 21.3) ise yine diğerlerinden farklı olarak, PLA'nın fazlalığı nedeniyle 2. ısıtmada gözlenen erime, kristalizasyon ve çift erime tepelerine ilave olarak, PET'in 250°C nin altında (246°C) eridiği ve soğutma esnasında da kristalizasyonun gerçekleşmediği gözlenmektedir.

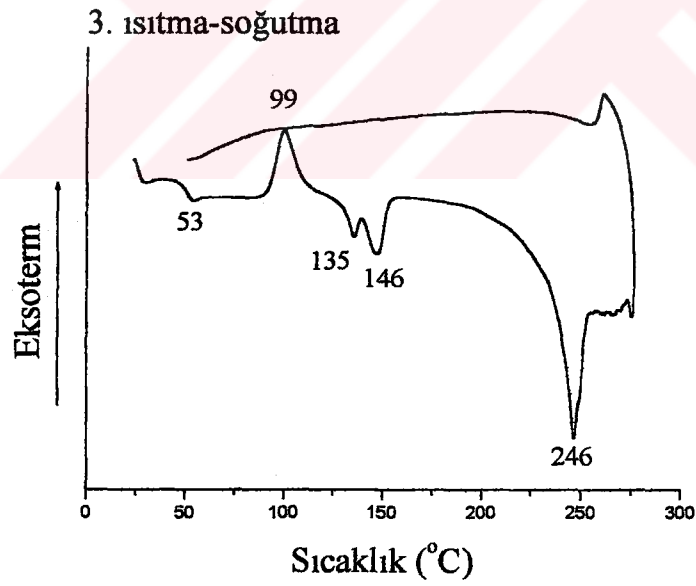
%10 PET + %90 PLA içeren ve 170°C de 8 saatte gerçekleştirilen deneme 24 ürününe ait DSC grafikleri incelendiğinde ise (şekil 4.24 ve 4.25), 1. ısıtmada (deneme 24.1), 126°C de PLA'in erime tepesinin ve 2. ısıtmada (deneme 24.2) yaklaşık 50-60°C civarında hafif bir omuz şeklinde görülen ön erime tepesinin yer aldığı, soğutma esnasında kristalizasyon ve tekrar erimenin gerçekleşmediği gözlenmiştir. 3.ısıtmada (deneme 24.3) ise, %50 lik karışımlara (deneme 15.3 ve deneme 18.3) benzer şekilde PET'in büyük ölçüde bozunduğu ancak, 140°C de gerçekleştirilen 21 nolu denemede olduğu gibi soğutma esnasında kristalizasyon tepesinin yer almadığı gözlenmektedir.



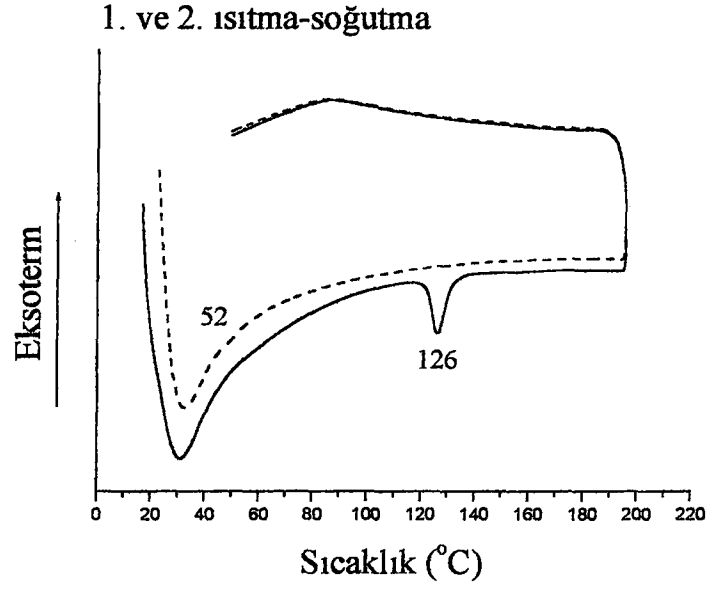
Şekil 4.21: Deneme 21.1 e ait DSC grafiği



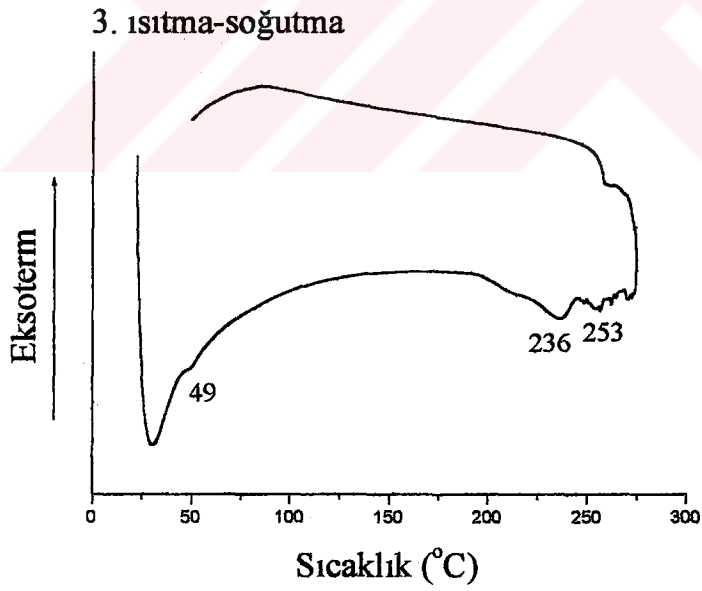
Şekil 4.22: Deneme 21.2 ye ait DSC grafiği



Şekil 4.23: Deneme 21.3 e ait DSC grafiği



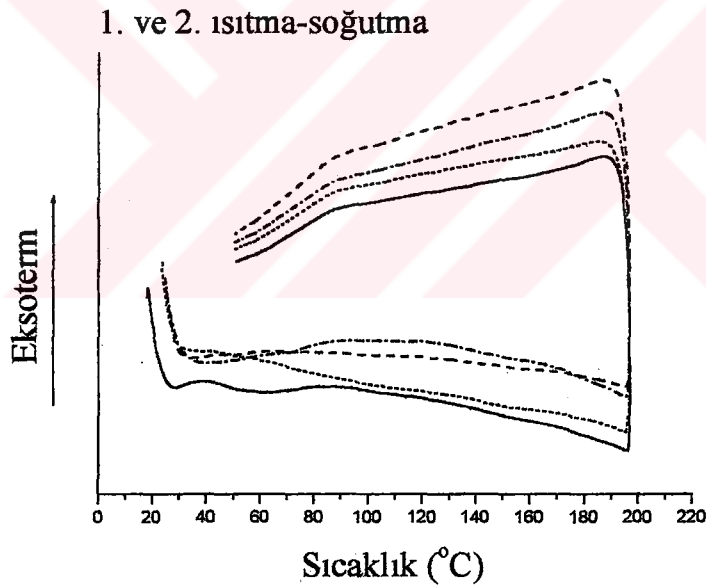
Şekil 4.24: Deneme 24.1 ve 24.2 ye ait DSC grafikleri



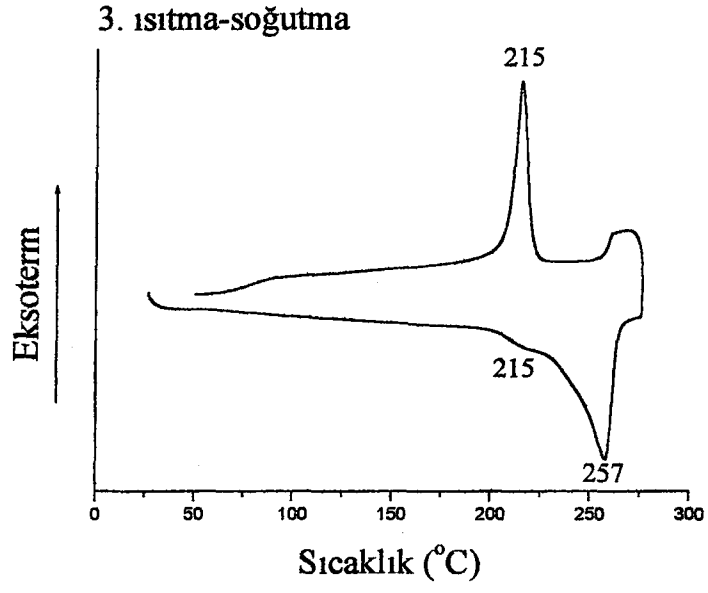
Şekil 4.25: Deneme 24.3 e ait DSC grafiği

4.2.1.2. Sürenin Etkisi

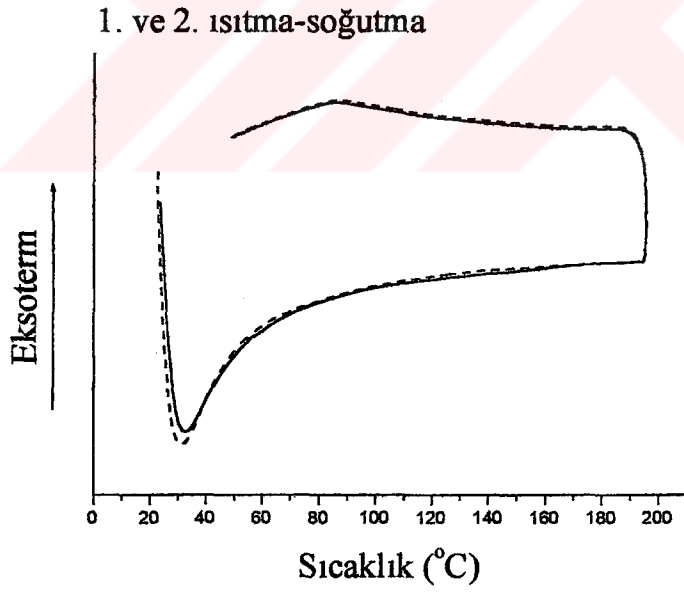
%90 PET + %10 PLA içeren karışımın sabit sıcaklıkta (140°C) ve farklı sürelerde (8, 16 ve 24 saat) gerçekleştirilen deneme 9, 10 ve 11 ürünlerine ait DSC grafikleri incelendiğinde (şekil 4.14, 4.26, 4.27, 4.28 ve 4.29), 1. ve 2. ısıtmalarda 8 ve 16 saatlik ürünlerin (deneme 9.1-9.2, 10.1-10.2) grafiklerinin benzer olduğu ve herhangi bir tepenin olmadığı gözlenmiştir. 3.ısıtmada ise, 8 saatlik üründe (deneme 9.3) 260°C olarak gözlenen erime noktasının, 16 saatlik üründe (deneme 10.3) azalarak 257°C ye düştüğü, 8 saat sonunda 200-225°C arasında görülen omuzun, 16 saat sonunda daha belirginleştiği, kristalizasyon sıcaklığının da 8 saatlik üründe 217°C olan değerinden, 16 saatlik üründe 215°C ye düştüğü gözlenmektedir. 24 saat sonunda ise 1. ve 2. ısıtma sonunda (deneme 11.1 ve 11.2) bir farklılık olmadığı görülmektedir. 3.ısıtmada 24 saatlik üründe (deneme 11.3), erime noktasının bir miktar yükseldiği (259°C), kristalizasyon sıcaklığının da bir miktar azaldığı (212°C) gözlenmiştir.



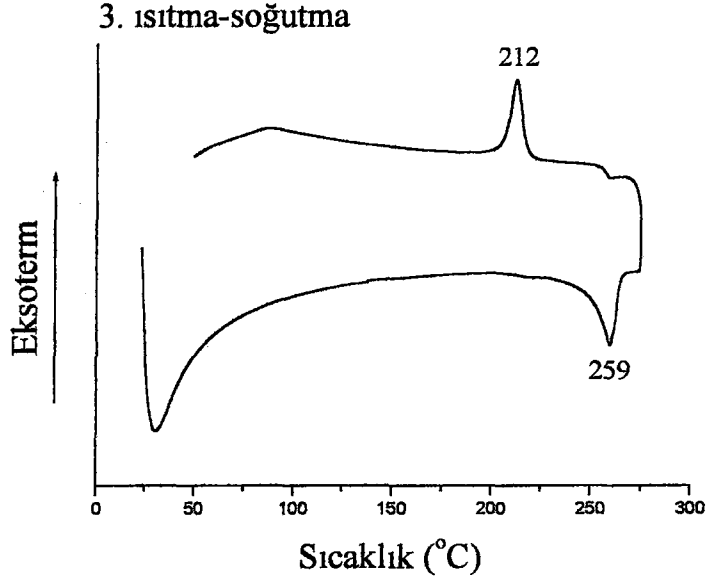
Şekil 4.26: Deneme 9.1-9.2-10.1-10.2 ye ait DSC grafikleri



Şekil 4.27: Deneme 10.3 e ait DSC grafiği

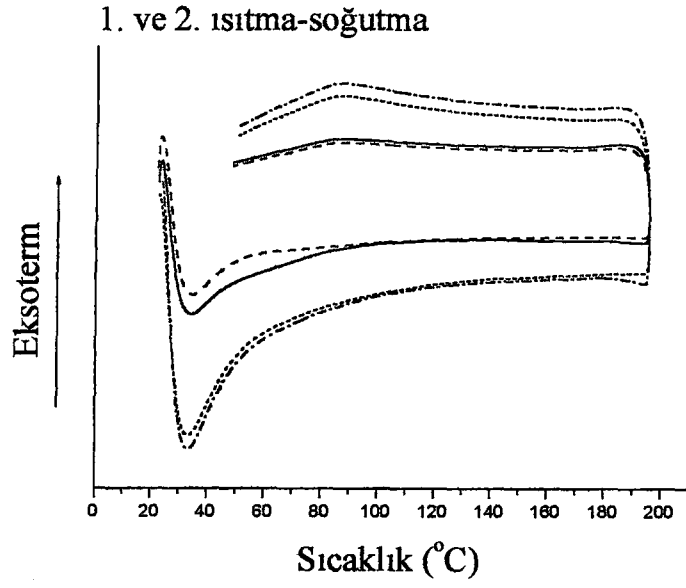


Şekil 4.28: Deneme 11.1 ve 11.2 ye ait DSC grafikleri

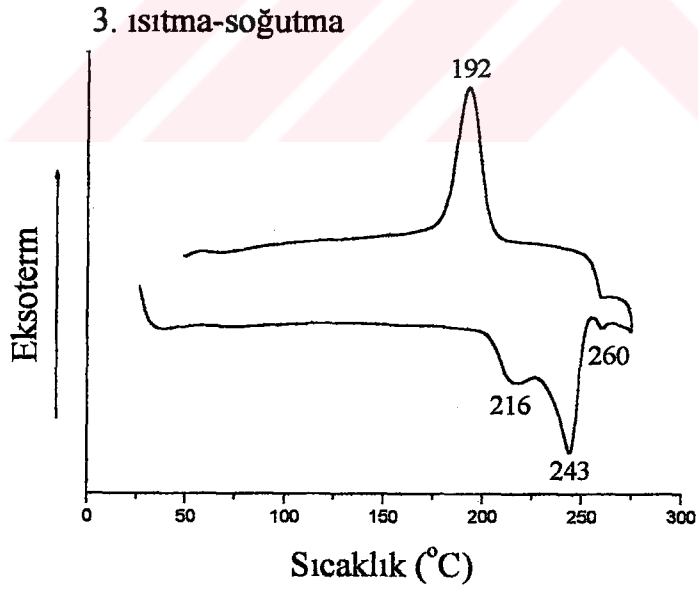


Şekil 4.29: Deneme 11.3 e ait DSC grafiği

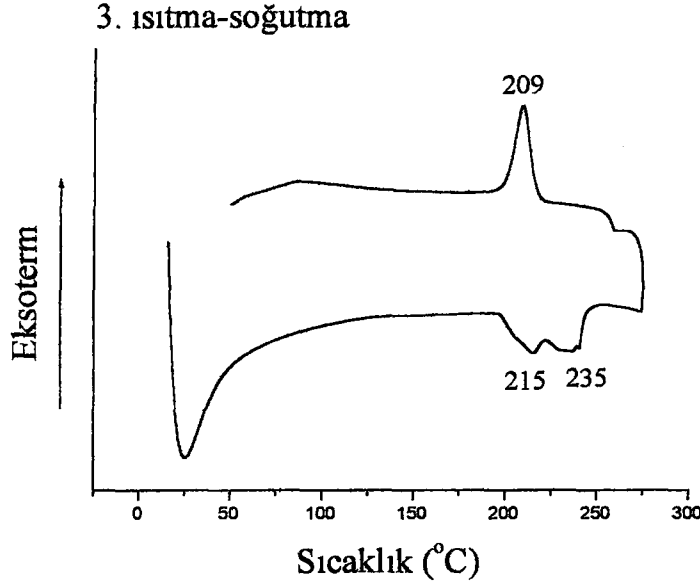
%90 PET + %10 PLA içeren ve 170°C de 8, 16 ve 24 saatlik sürelerde gerçekleştirilen 12, 13, 14 nolu deneme ürünlerine ait DSC grafikleri incelendiğinde ise (şekil 4.15, 4.16, 4.30, 4.31 ve 4.32), 1. ve 2. ısıtmaları (deneme 12.1-12.2, 13.1-13.2, 14.1-14,2) sonunda pek bir farklılık gözlenmemiş, farklı bir tepe görülmemiştir. 3.ısıtmalara ait DSC grafikleri incelendiğinde, 8 saatlik deneme ürününde (deneme 12.3) görülen 210°C civarındaki omuzun, 16 saatlik deneme ürününde (deneme 13.3) barizleşerek 216°C de tepe haline geldiği, erime noktasının 252°C den, 243°C ye azaldığı ve kristalizasyon sıcaklığının da keza 205°C den 192°C ye indiği görülmektedir. Süre 24 saate çıktığında (deneme 14.3), 8 ve 16 saatlik ürünlerde gözlenen, PET'in özellikle ana erime tepesi gözlenmemiş buna karşılık kristalizasyon sıcaklığı tekrar 209°C ye yükselmiştir.



Şekil 4.30: Deneme 13.1-13.2-14.1-14.2 ye ait DSC grafikleri

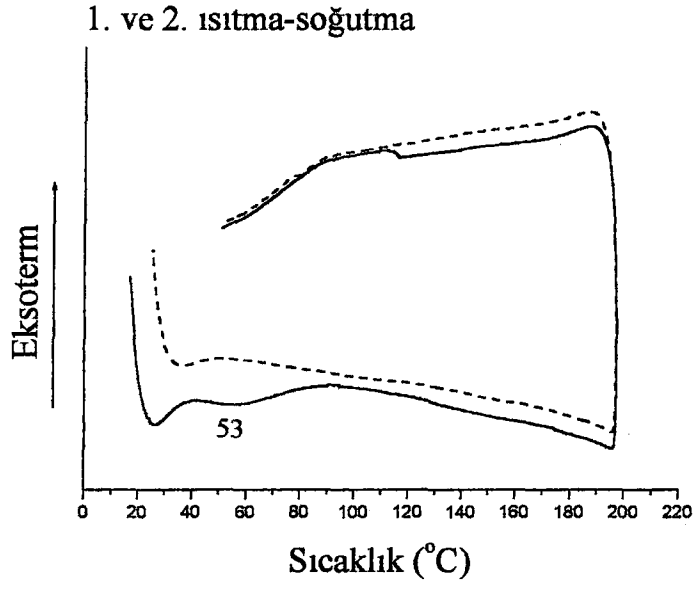


Şekil 4.31: Deneme 13.3 e ait DSC grafiği

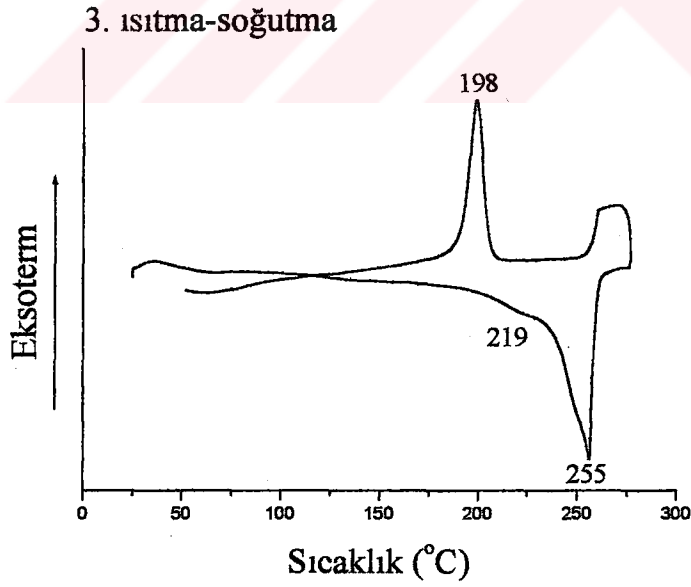


Şekil 4.32: Deneme 14.3 e ait DSC grafiği

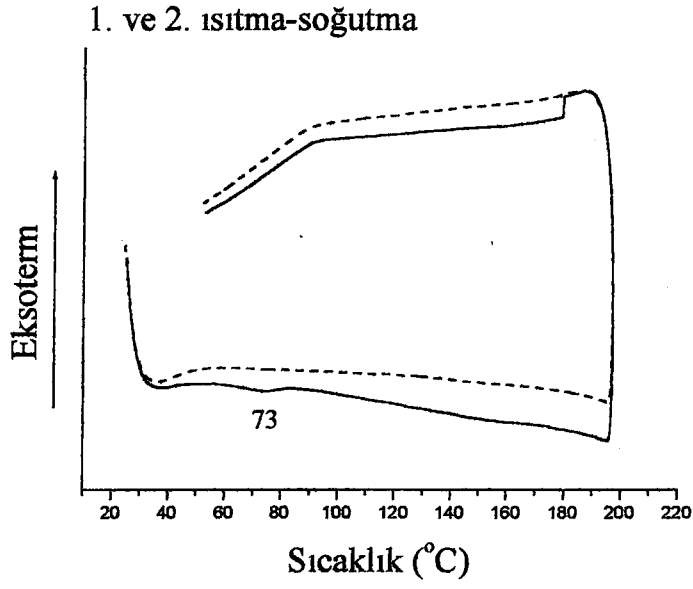
%50 PET + %50 PLA içeren karışımın, 140°C de, 8, 16 ve 24 saatlik sürelerde ısıtılmasıyla gerçekleştirilen 15, 16, 17 nolu deneme ürünlerinin DSC grafikleri karşılaştırıldığında (şekil 4.17, 4.18, 4.33, 4.34, 4.35 ve 4.36), 1.ısıtmada 16 ve 24 saatlik ürünlerde (deneme 16.1 ve 17.1) 60°C civarında görülen yayvan omuz, 2.ısıtmalarda (deneme 16.2 ve 17.2) yok olmuştur. 3.ısıtmalarda ise 200-222°C arasında yer alan omuz, 8, 16 ve 24 saatlerde elde edilen ürünlerde kademeli olarak belirginleşmiştir. 8. saatlik üründe (deneme 15.3) görülen ikili erime tepesi (247-255°C), 16 saatlik üründe (deneme 16.3) 255°C de tek bir tepe, 24 saatlik üründe (deneme 17.3) ise 249-252°C arasında ikili erime tepesi şeklinde görülmektedir. Soğutmada ise 8 saatlik üründe 209°C de yer alan kristalizasyon tepesinin, kademeli olarak 16 saatlik üründe 198°C ye ve 24 saatlik üründe de 167°C ye doğru kaydığı gözlenmektedir. Bunun muhtemelen, ortamda reaksiyona girmeden kalan PLA ünitelerinin varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir.



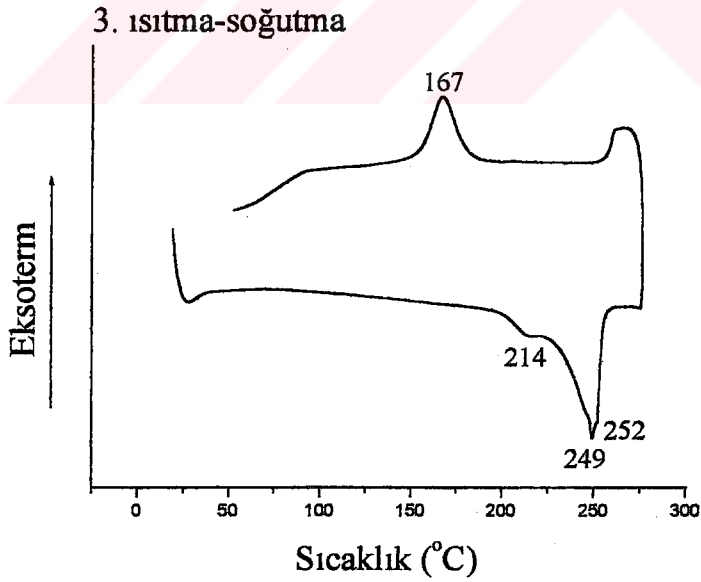
Şekil 4.33: Deneme 16.1 ve 16.2 ye ait DSC grafikleri



Şekil 34: Deneme 16.3 e ait DSC grafiği



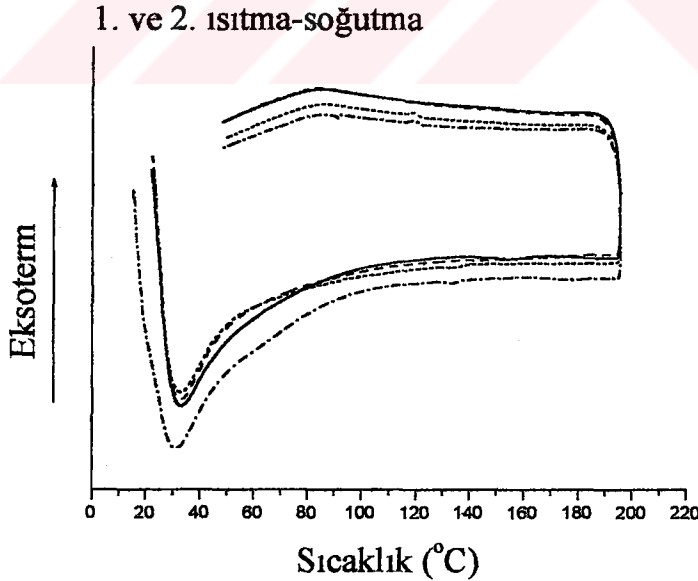
Şekil 4.35: Deneme 17.1 ve 17.2 ye ait DSC grafikleri



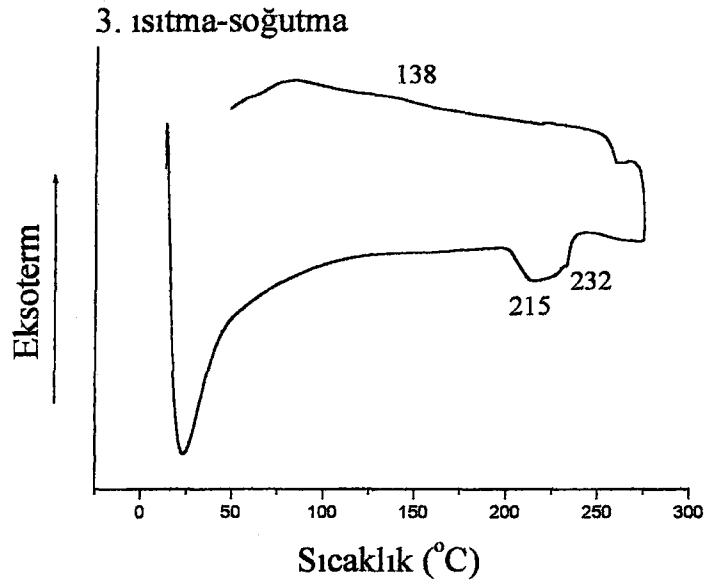
Şekil 4.36: Deneme 17.3 e ait DSC grafiği

%50 PET + %50 PLA içeren karışımın, 170°C de 8, 16 ve 24 saatlik sürelerde ısıtılmasıyla gerçekleştirilen 18, 19, 20 nolu deneme ürünlerine ait DSC grafikleri incelendiğinde (şekil 4.19, 4.20, 4.37 ve 4.38) 1. ve 2. ısıtımlarda (deneme 18.1-18.2, 19.1-19.2, 20.1-20.2) bir farklılık gözlenmemiştir. 3. ısıtımlarda ise 8 saatlik üründe (deneme 18.3) sonunda 200-225°C arasında bir omuz, 250°C altında eriyen ürüne ait erime tepesi (245°C) gözlenmektedir. Süre 16 saate çıktığında (deneme 19.3) ürünlerdeki 200-225°C arasındaki omuzun yayvan bir tepe haline geldiği, 232°C civarında küçük bir tepenin meydana geldiği ve kristalizasyon tepesinin de 125-150°C arasında son derece yayvan bir kristalizasyon omuzu şekline dönüştüğü gözlenmektedir. 24 saatlik üründe (deneme 20.3) ise, 135°C civarında ufak bir erime tepesi ve 16 saatlik üründe 211°C civarında görülen yayvan tepenin keskinleştiği görülmektedir. Soğutma esnasında da 120°C civarında (119°C), muhtemelen 135°C de eriyen ara ürün bileşiğinin ufak kristalizasyon tepesi gözlenmektedir. Bu ufak tepe 24 saatlik deneme üründe ilk ısıtımlardan itibaren görülmektedir.

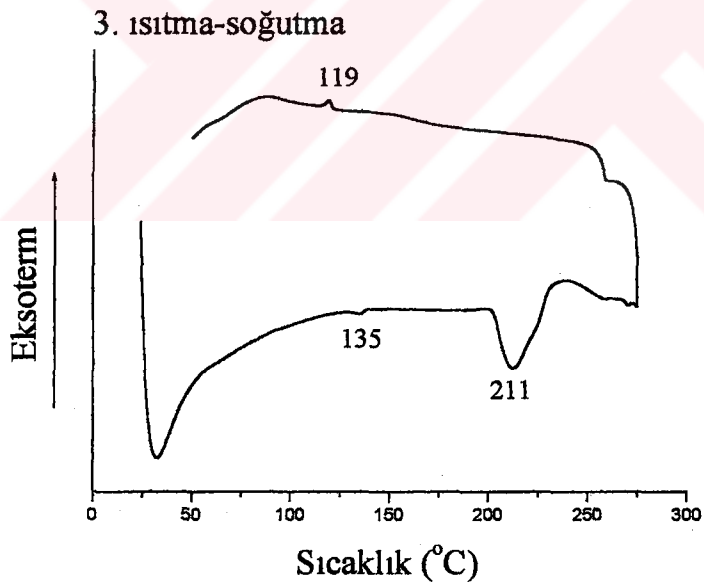
140°C ve 170°C lere gerçekleştirilen paralel denemelerin 3. ısıtımları arasında görülen farklılık, yapıda reaksiyona girmeden kalan PLA ünitelerinin varlığını düşündürmektedir. 170°C de gerçekleştirilen reaksiyon ürünlerinin DSC eğrilerinde, 140°C de gerçekleştirilen reaksiyon ürünlerine nazaran daha düşük erime ve kristalizasyon tepeleri gözlenmesi daha düşük ortalama molekül ağırlığına sahip ürünlerin oluştuğunu ve ayrıca 170°C de 24 saat sonunda bir bozunmanın gerçekleştiğini düşündürmektedir.



Şekil 4.37: Deneme 19.1-19.2-20.1-20.2 ye ait DSC grafikleri

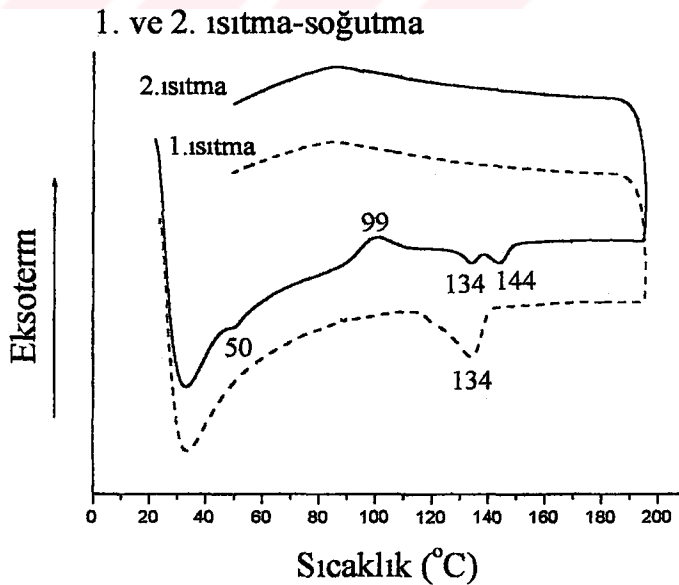


Şekil 4.38: Deneme 19.3 e ait DSC grafiği

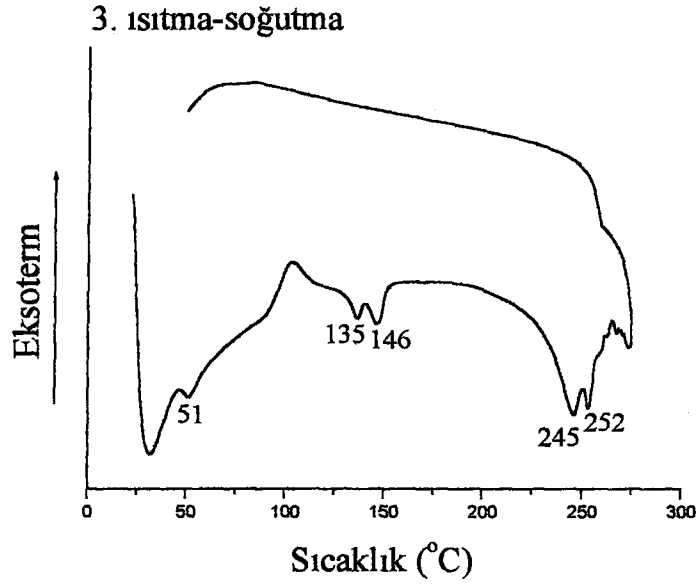


Şekil 4.39: Deneme 20.3 e ait DSC grafiği

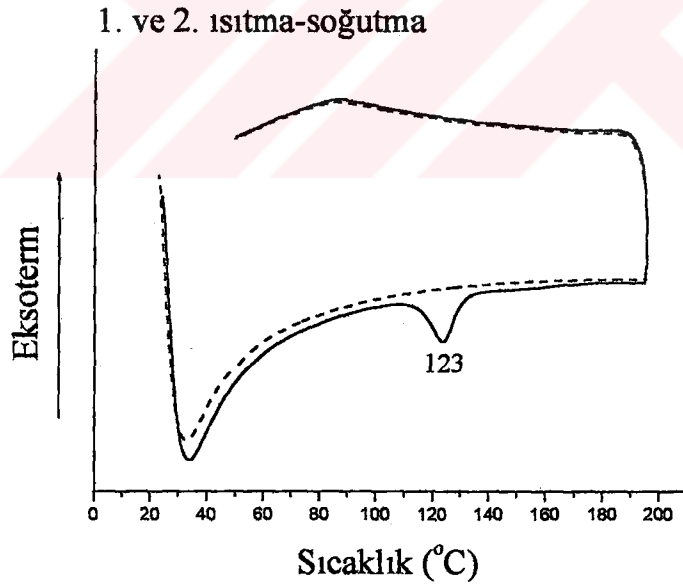
%10 PET + %90 PLA içeren karışımın 140°C de, 8, 16 ve 24 saatlik sürelerde ısıtılmasıyla gerçekleştirilen 21, 22, 23 nolu deneme ürünlerine ait DSC grafikleri incelendiğinde (şekil 4.21, 4.22, 4.23, 4.40, 4.41, 4.42, 4.43) 1. ısıtmalar sonunda, 8 saatlik üründe (deneme 21.1) gözlenen PLA'in ikili ana erime tepesinin (128-137°C), 16 saatlik üründe (deneme 22.1) tekli hale gelerek yayvanlaştığı (134°C), 24 saatlik üründe (deneme 23.1) ise, erime noktasının bariz olarak 123°C ye doğru kaydığı gözlenmektedir. 2.ısıtmalar karşılaştırıldığında ise, 8 saatlik üründe (deneme 21.2) görülen ve laktik aside atfedilen 51°C deki erime tepesinin, 16 saatlik üründe (deneme 22.2) yaklaşık 50°C civarında bir omuza dönüştüğü, 8 saatlik üründe 96°C civarında yer alan kristallenme tepesinin iyice yayvanlaşarak, 16 saatlik üründe 99°C de omuz haline dönüştüğü ve ana erime tepelerinin de keza daha yayvanlaştığı, 24 saatlik üründe (deneme 23.2) ise diğer bütün bu omuz ve tepelerin yok olduğu gözlenmektedir. 3. ısıtmada ise, 8 saatlik üründe (deneme 21.3) görülen laktik aside ait olan erime ve kristalizasyon tepelerinin, 16 saatlik üründe (deneme 22.3) yine yayvanlaştığı, PET'in erime sıcaklığının ise 250°C nin altında (245°C) ve üstünde (252°C) olmak üzere ikili tepe olarak yer aldığı gözlenmektedir. 24 saatlik üründe (deneme 23.3) ise laktik asidin erimesine atfedilen omuz görülmekte ve tekrar 250°C civarında PET'e ait tek bir tepe dışında herhangi bir tepenin yer almadığı görülmektedir. Her üç durumda da PET'in kristalizasyonunun soğutma esnasında gerçekleşmediği gözlenmiştir. Bu durum reaksiyonun zamanla gerçekleştiğini, yeni ürünlerin meydana geldiğini ancak başlangıçta ortamda %90 oranında yer alan PLA'in 24 saat sonunda büyük oranda bozunduğunu ve reaksiyon sonrasında, ürünü metanol ile yıkama aşamasında, PLA'in metanolle birlikte uzaklaşmasından kaynaklandığını düşündürmektedir. Zira 24 saatlik deneme sonunda elde edilen ürünün yıkama işlemi sonrasındaki verimi, 8 ve 16 saatlik deneme ürünlerinininkine oranla oldukça az bulunmuştur.



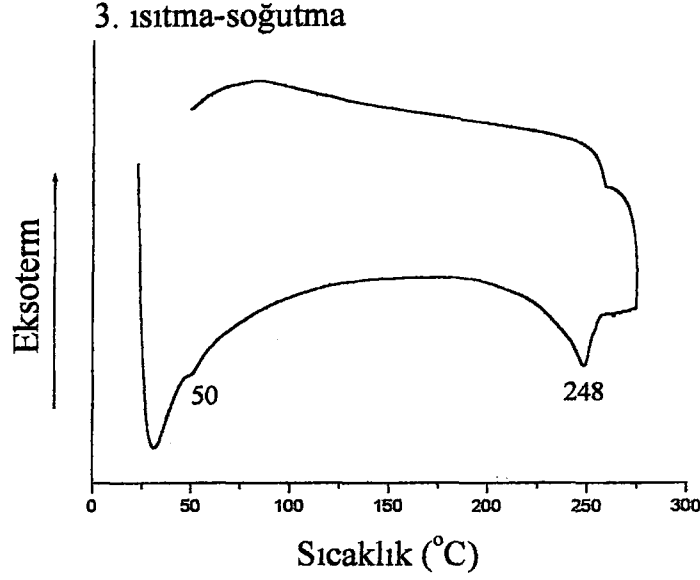
Şekil 4.40: Deneme 22.1 ve 22.2 ye ait DSC grafikleri



Şekil 4.41: Deneme 22.3 e ait DSC grafiği

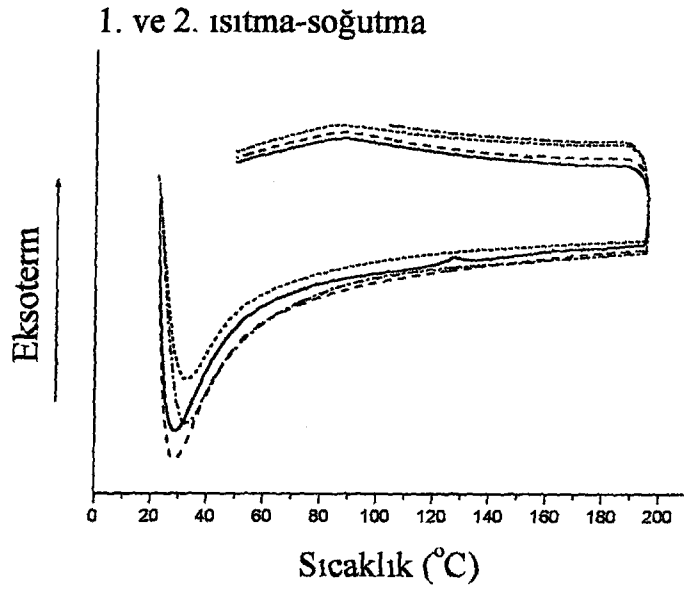


Şekil 4.42: Deneme 23.1 ve 23.2 ye ait DSC grafikleri

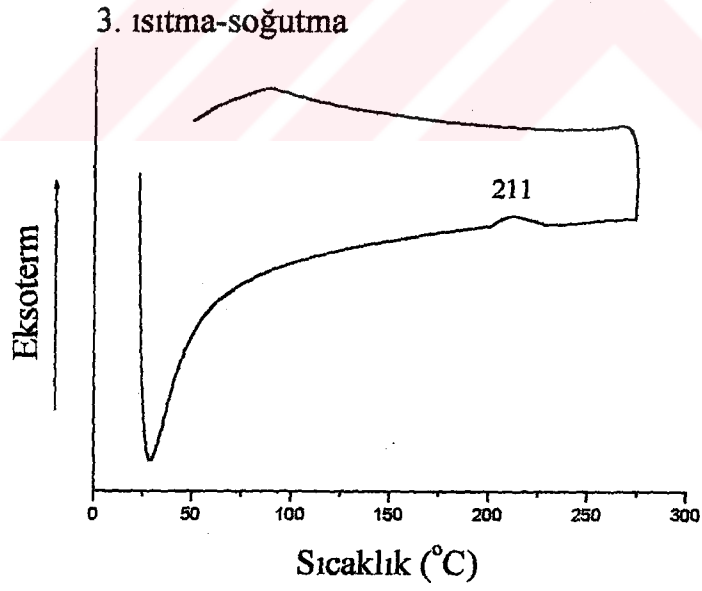


Şekil 4.43: Deneme 23.3 e ait DSC grafiği

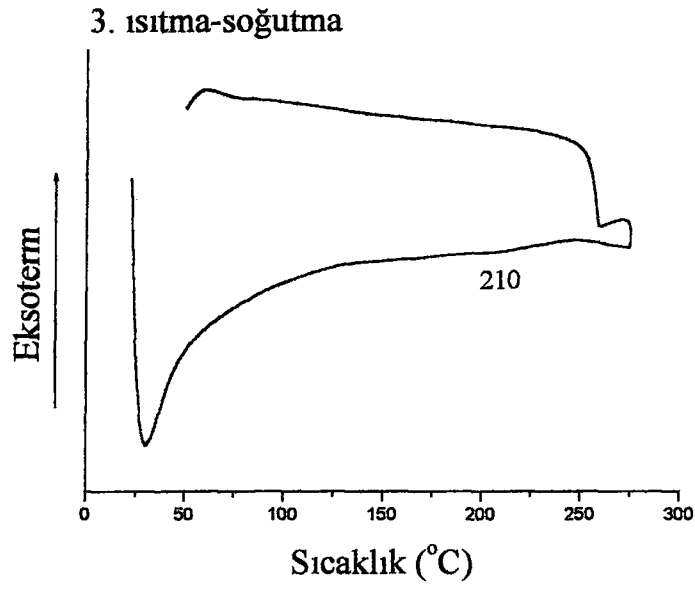
%10 PET + %90 PLA içeren karışımın 170°C de, 8, 16 ve 24 saatlik sürelerde ısıtılmasıyla gerçekleştirilen 24, 25, 26 nolu deneme ürünlerine ait DSC grafikleri incelendiğinde (şekil 4.24, 4.25, 4.44, 4.45, 4.46) 1. ısıtmalar sonunda (deneme 24.1, 25.1, 26.1) 126°C civarında gözlenen PLA' in erime tepesi, süreye bağlı olarak kademeli bir şekilde yok olmuştur. 8, 16, ve 24 saatlik ürünlere ait 2. ısıtmalarda (deneme 24.2, 25.2, 26.2) bu tepeler hiç bulunmamaktadır. 3.ısıtmalar sonunda, 8 saatlik üründe (deneme 24.3) 200-225°C arasında bir omuz ve 235°C civarında bir tepe ve 252°C civarında da ikinci bir tepe görülmektedir. 16 saatlik üründe (deneme 25.3) ise 200-225°C arasında ki omuzun %50 lik karışımlarda olduğu gibi, ancak daha yayvan bir tepe haline geldiği ve 24 saatlik üründe (deneme 26.3) iyice yayvanlaşarak kaybolduğu gözlenmektedir. Bu durumun yine %90 PLA içeren ve 140°C de gerçekleştirilen paralel deneme ürünlerine benzer şekilde, 24 saat sonunda PLA'ın büyük oranda bozunmasından ve reaksiyon sonrasında, ürünü metanol ile yıkama aşamasında, PLA'ın metanolle birlikte uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Zira yine %90 PLA içeren ve 140°C de gerçekleştirilen paralel deneme ürünlerine benzer şekilde, 24 saatlik deneme sonunda elde edilen ürünün yıkama işlemi sonrasındaki verimi, 8 ve 16 saatlik deneme ürünlerinininkine oranla oldukça az bulunmuştur.



Şekil 4.44: Deneme 25.1-25.2-26.1-26.2 ye ait DSC grafikleri



Şekil 4.45: Deneme 25.3 e ait DSC grafiği



Şekil 4.46: Deneme 26.3 e ait DSC grafiği

4.2.1.3. DSC Grafiklerinden Hesaplanan Entalpi Değerlerinin Karşılaştırılması

PET ve PLA kullanılarak gerçekleştirilen deneme 7-26 ürünlerine ait entalpi değerleri, bölüm 3.6 da belirtilen şekilde, 25°C den 280°C ye ısıtma ve 280°C den 25°C ye soğutma şeklinde ve tek ısıtma sürecinde gerçekleştirilen ısıl analiz sonunda elde edilen DSC grafiklerinden hesaplandı. Entalpi değerleri, reaksiyon şartları ile birlikte tablo 4.3 de verilmiştir.

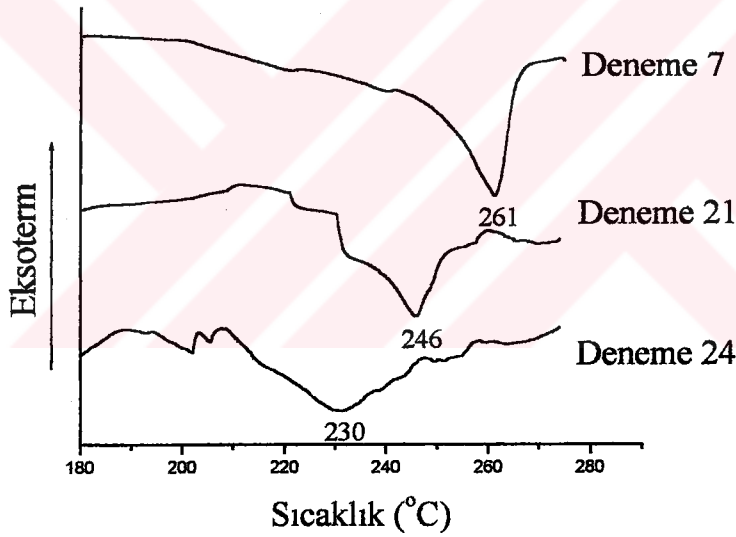
Tablo 4.3: PET ve PLA kullanılarak gerçekleştirilen denemelere ait reaksiyon şartları ve ürünlerin entalpi değerleri

Deneme	PET/PLA (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Tepe Max. Noktası (°C)	Entalpi (ΔH) (J/g)
7	100 / 0	140	8	261	114
8	0 / 100	140	8	146	119
9	90 / 10	140	8	258	67
10	90 / 10	140	16	256	48
11	90 / 10	140	24	258	35
12	90 / 10	170	8	253	59
13	90 / 10	170	16	100 / 243	94
14	90 / 10	170	24	125 / 213-235	88
15	50 / 50	140	8	254	96
16	50 / 50	140	16	255	69
17	50 / 50	140	24	250	70
18	50 / 50	170	8	244	88
19	50 / 50	170	16	220	49
20	50 / 50	170	24	254	32
21	10 / 90	140	8	133 / 147 / 169 / 246	127
22	10 / 90	140	16	132/246	123
23	10 / 90	140	24	125/247	74
24	10 / 90	170	8	125 / 174 / 230	88
25	10 / 90	170	16	114 / 182 / 218	86
26	10 / 90	170	24	135	67

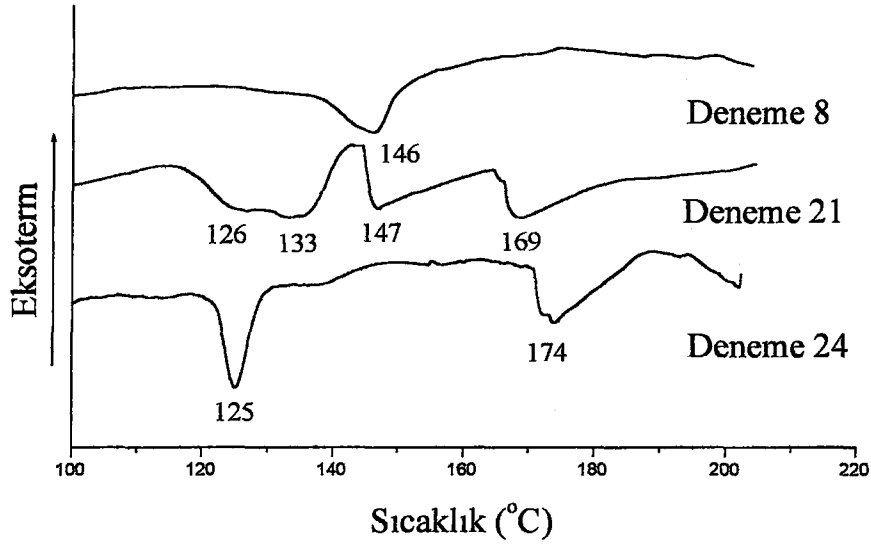
Diğer örnekler ile karşılaştırmak amacıyla yapılan, sadece PLA içeren ve 140°C de gerçekleştirilen 8 saatlik reaksiyona ait, deneme 8 ürününün DSC grafiğinde (şekil 4.48), 146°C de PLA'ye ait bir erime tepesi gözlenmektedir. Yine diğer örnekler ile karşılaştırmak amacıyla yapılan, sadece PET içeren ve 140°C de gerçekleştirilen 8 saatlik reaksiyona ait, deneme 7 ürününün DSC grafiğinde (şekil 4.47), 261°C de

maksimum veren ve ΔH değeri 119 J/g olan (tablo 4.3) keskin ve yüksek kristaliniteye yüksek molekül ağırlıklı polimere işaret eden bir ana tepe bulunmaktadır.

Ağırlıkça %10 PET - %90 PLA içeren karışımların (deneme 21 ve 24) DSC grafiklerinde (şekil 4.47-4.48), beklenildiği şekilde birden fazla tepenin yer aldığı görülmektedir. 130-135°C civarlarındaki PLA'ye ait ve 230-245°C civarlarındaki kısmen modifiye olmuş PET'e ait iki ana erime tepesi dışında 125 ve 170-175°C civarlarında muhtemelen yine PET-PLA kopolimerlerine ait olduğu düşünülen iki ufak tepe de bulunmaktadır. 140°C de 8 saatlik reaksiyon ile elde edilen ürünün (deneme 21) DSC grafiğinde, diğer tepelerin (126-133/169°C) yanı sıra 145°C de maksimum veren bir tepe bulunmaktadır. Buna karşılık reaksiyon 170°C de yapıldığında (deneme 24) 125°C PLA ve 174°C kopolimer tepeleri yanında, 140°C da yapılan reaksiyon ürününe oranla çok daha yaygın ve daha düşük (230°C) sıcaklıkta maksimum veren modifiye PET'e ait tepe gözlenmektedir. DSC grafiklerinden hesaplanan entalpi (ΔH) değerleri de (tablo 4.3) sırasıyla 127 ve 74 J/g olarak bulunmuştur.

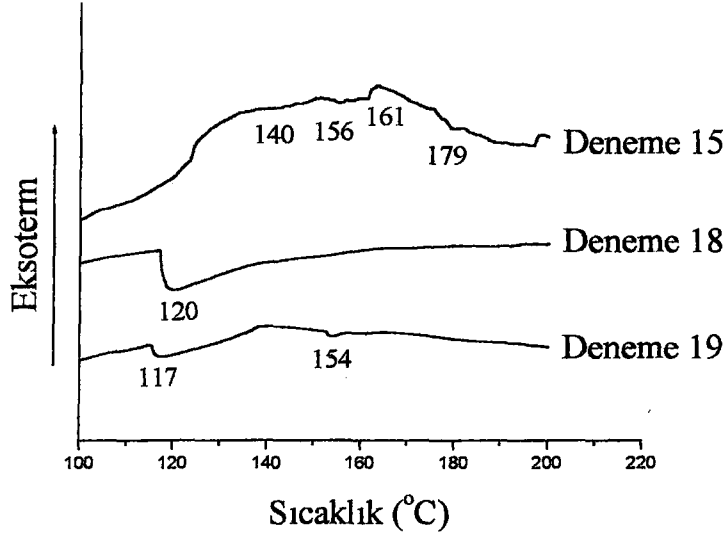


Şekil 4.47: Deneme 7, 21, 24 ürünlerine ait DSC grafikleri (180-280°C aralığı)

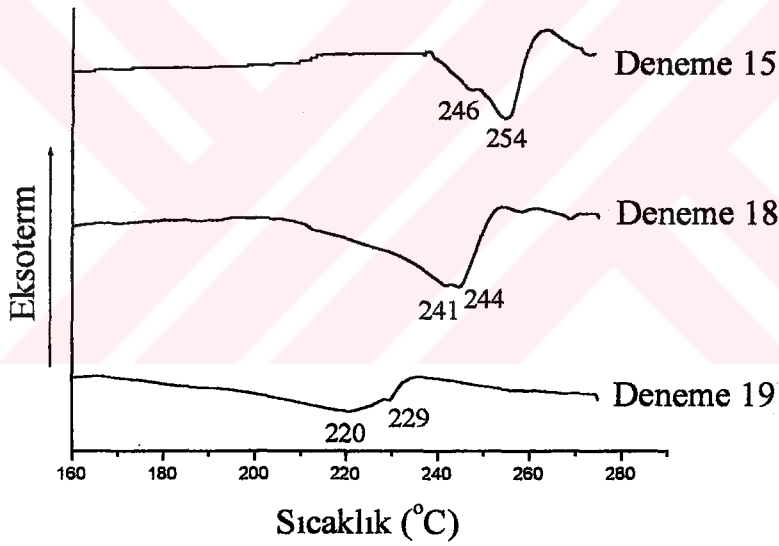


Şekil 4.48: Deneme 8, 21, 24 ürünlerine ait DSC grafikleri (100-200°C aralığı)

Ağırlıkça %50-%50 lik PET/PLA karışımlarının 140°C de 8 saatlik reaksiyon ürünlerinde (deneme 15) PLA ancak bir omuz gibi görülmekte ve 165°C lardan itibaren birçok ufak tepe halinde oluşan kopolimerler 254°C de maksimum veren modifiye olmamış PET tepesi ile birleşmektedir. Sıcaklık 170°C ye çıktığında ise (deneme 18) modifikasyonun ilerlediği ve 8 saatlik ürünlerdeki 120°C deki PLA tepesinin yanında 241-244°C de maksimum veren modifiye PET tepesinin yer aldığı gözlenmektedir. Bunun yanında bariz ufak tepeler de görülmektedir. 170°C de sürenin uzatılması sonunda yani 16 saatlik üründe (deneme 19) PLA'in erime noktasının 117°C ye kaydığı keza modifiye PET'in modifikasyonunun ilerlemesi sonucunda da erime noktasının 220°C a kadar azaldığı görülmektedir. Yine 154°C de muhtemelen PLA'in ağırlıklı olduğu diğer bir kopolimere ait erime tepesi gözlenmektedir (şekil 4.49, 4.50). Bu deneme ürünlerine ait entalpi (ΔH) değerleri de DSC grafiklerinden sırasıyla 96, 88, 49 J/g olarak hesaplanmıştır (tablo 4.3).

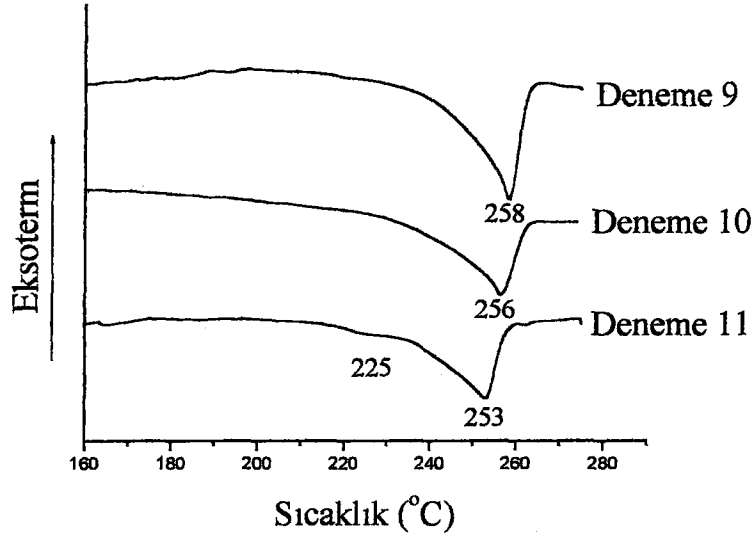


Şekil 4.49: Deneme 15, 18 ve 19 ürünlerine ait DSC grafikleri (100-200°C aralığı)



Şekil 4.50: Deneme 15, 18 ve 19 ürünlerine ait DSC grafikleri (160-280°C aralığı)

Ağırlıkça %10 PLA - %90 PET ile gerçekleştirilen reaksiyon ürünlerinin, DSC grafiğinde (şekil 4.51), 140°C da yürütülen reaksiyonlarda (deneme 9-10-11) PET tepesinin maksimum noktasında hafif bir düşüş olması dışında pek bir değişim gözlenmemektedir. Ancak süre 24 saate çıkarıldığında PET'in erime noktası maksimumumu saf PET'e göre 15°C lik bir düşüş göstermekte ve 225°C civarında ufak bir omuz belirlemektedir. Entalpi (ΔH) değerlerindeki azalma da (67-48-35 J/g) modifikasyon sonucunda kristalizasyonun azaldığını göstermektedir (tablo 4.3).



Şekil 4.51: Deneme 9, 10, 11 ürünlerine ait DSC grafikleri (160-280°C aralığı)

Genel olarak, PET ve PLA içeren deneme ürünlerinin DSC grafiklerinden hesaplanan entalpi değerleri incelendiğinde, %90 oranında PLA içeren deneme 21-26 ürünlerine ait entalpi değerlerinin zamanla azaldığı görülmektedir. 140°C ve 170°C de gerçekleştirilen deneme 21-23 ve deneme 24-26 ürünleri karşılaştırıldığında, 8 ve 16 saatlik deneme ürünlerinde entalpi değerinin ufak bir azalmaya rağmen çok fazla değişmediği, ancak 24 saatlik deneme ürünlerinde ise belirgin oranda azaldığı gözlenmiştir. Bu durum reaksiyona girmeden kalan PLA ünitelerinin varlığını ve 24 saat sonunda bozunmanın başladığını düşündürmektedir. Ayrıca 170°C de gerçekleştirilen deneme ürünlerinin entalpi değerlerinin, 140°C de gerçekleştirilen deneme ürünlerinden daha düşük olduğu da görülmektedir. %50 oranında PLA içeren deneme 15-20 ürünlerine ait entalpi değerleri incelendiğinde de yine %90 oranında PLA içeren deneme ürünlerine benzer şekilde entalpi değerlerinde bir azalma gözlenmiştir. %10 oranında PLA içeren deneme 9-14 ürünlerinde ise reaksiyonun zamanla geliştiği görülmektedir. 140°C de gerçekleştirilen deneme 9-11 ürünlerinin entalpi değerlerinde düzenli bir azalma gözlenirken, 170°C de gerçekleştirilen deneme 12-14 ürünlerinde ise entalpi değerlerinde önce bir artış sonra da bir azalma gözlenmiştir. Bu durumun, 170°C de gerçekleştirilen reaksiyonlarda 16. saatten itibaren bir depolimerizasyonun başlaması sebebiyle gerçekleştiği düşünülmektedir.

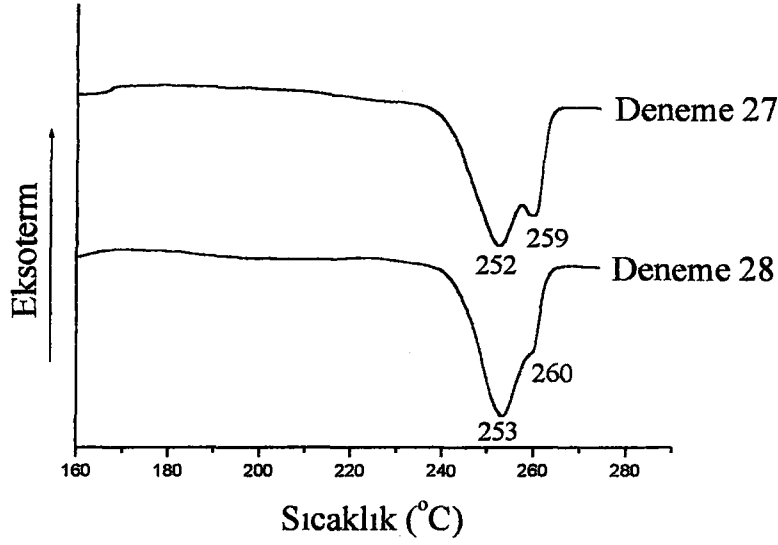
4.2.2. BHET Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyon Ürünleri

27-58 numaralı denemeler sonunda elde edilen tüm ürünler DSC sisteminde bölüm 3.6 da belirtildiği 25-280-25°C şartlarında ve tek ısıtma sürecinde incelenmiştir. Bölüm 3.5 de ayrıntıları verilen bu denemelere ait reaksiyon şartları tablo 4-6 da verilmiştir. Ayrıca şekil 4.52-4.58 de sadece erime tepelerini, şekil 4.59-4.90 da hem erime ve hem de kristalizasyon tepelerini gösteren DSC grafikleri verilmiştir.

Tablo 4.4: BHET ve LA kullanılarak gerçekleştirilen denemelere ait reaksiyon şartları ve ürünlerin entalpi değerleri

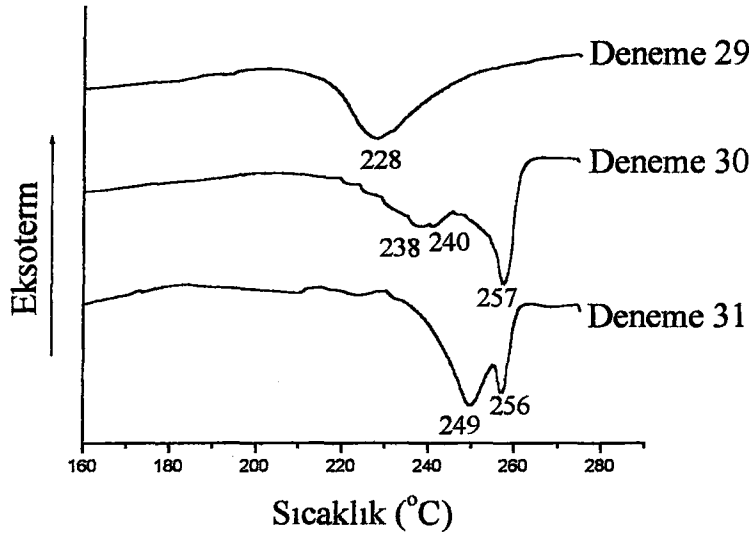
Deneme	BHET/LA % oranı	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Tepe Max. Noktası (°C)	Entalpi (ΔH) (J/g)
27	100 / 0	225	2	252 / 259	62
28	100 / 0	225	4	253 / 260	70
29	97,5 / 2,5	225	1/4	228	33
30	97,5 / 2,5	225	2	238 / 240 / 257	41
31	97,5 / 2,5	225	4	249 / 256	68
32	95 / 5	225	1/4	238	56
33	95 / 5	225	2	158 / 173 / 242	49
34	95 / 5	225	4	243	79
35	90 / 10	225	1/4	248	82
36	90 / 10	225	1/2	248	59
37	90 / 10	225	1	248 / 251	44
38	90 / 10	225	1.5	249 / 251	49
39	90 / 10	225	2	245 / 252	51
40	90 / 10	225	4	246 / 250	70
41	90 / 10	225	8	248 / 254	88

BHET'in 2 saat ısıtılmasıyla elde edilen deneme 27 ürününde 252 ve 259°C lerde olmak üzere ikili bir erime tepesi, 4 saatlik deneme 28 ürününde ise 253°C de maksimum veren tepe ve 260°C omuz şeklinde girişim yapmış ikili bir erime tepesi mevcuttur (şekil 4.52, 4.59, 4.60). Yani reaksiyon süresi arttıkça ikili erime tepesi, tek tepe şekline kayma eğilimi göstermiştir. Ayrıca deneme 27 de gözlenen ilk erime tepesinin maksimum noktası da deneme 28 de bir derecelik artış göstermiştir. Bu muhtemelen, molekül ağırlığı arttıkça kristal yapısında daha iyi bir düzenlemenin gerçekleştiği şeklinde yorumlanabilir. Ayrıca bu düzenlenmiş yapıya paralel olarak reaksiyon süresi ile DSC grafiklerinden hesaplanan entalpi (ΔH) değerleri de 62 J/g'dan 70 J/g değerine ufak da olsa bir artış göstermiştir (tablo 4.4).



Şekil 4.52: Deneme 27 ve 28 ürünlerine ait DSC grafikleri

Ağırlıkça %97.5 BHET ve %2.5 LA içeren karışımdan elde edilen denemelere ait ürünlerin DSC grafikleri incelendiğinde (şekil 4.53, 4.61-4.63), ¼ saatlik deneme 29 ürününe ait grafikte 228°C de gözlenen erime tepesinin 2 saatlik deneme 30 ürününde, 238-240°C ye kayarak yayvan bir tepe halini aldığı ve 257°C de ise keskin bir tepenin oluşmasıyla geniş bir ikili erime tepesine dönüştüğü gözlenmektedir. 4 saatlik deneme 31 ürününde ise, daha önceki ürünlerde gözlenen 228-240°C civarlarındaki tepeler tamamen kaybolarak 249 ve 256°C lerde olmak üzere daha keskin bir ikili erime tepeleri oluşmuştur. Oluşan bu erime tepelerinin reaksiyon ilerledikçe daha belirgin ve daha geniş hale gelmeleri, zamanla polimerizasyonun ilerlediğini ve kristallenmenin arttığını göstermektedir. Bu da DSC grafiklerinden hesaplanan entalpi değerleri ile uyumludur. Deneme 29 ürününe ait entalpi değeri (ΔH) 33 J/g iken, deneme 30 da 41 J/g'a ve deneme 31 de ise 68 J/g'a ulaşmıştır (tablo 4.4).

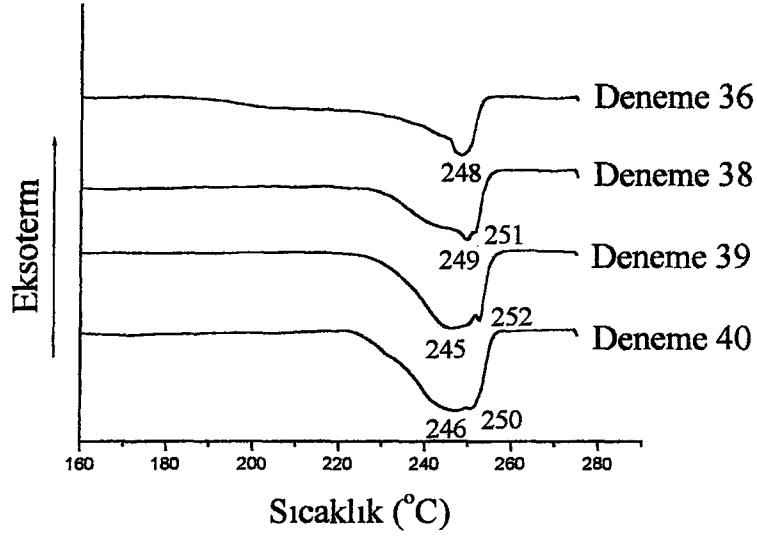


Şekil 4.53: Deneme 29 - 31 ürünlerine ait DSC grafikleri

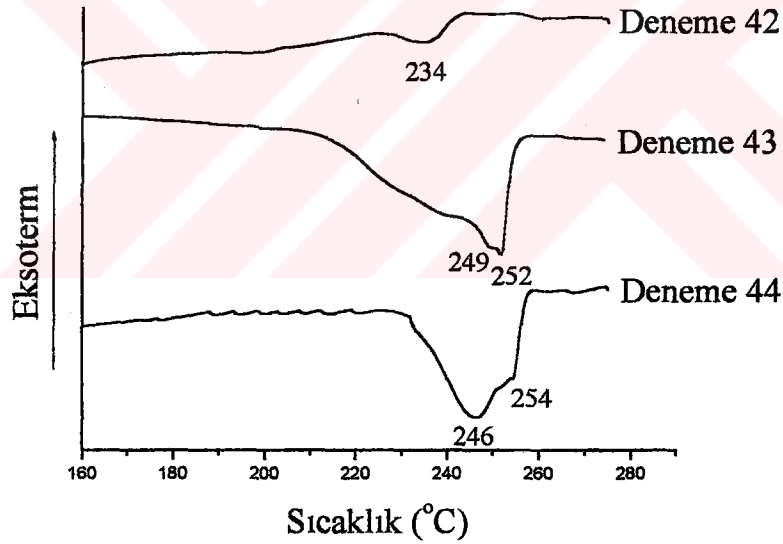
Ağırlıkça %95 BHET ve %5 LA içeren karışımdan elde edilen denemelere ait ürünlerin entalpi değerleri de DSC grafiklerinden (şekil 4.64-4.66), sırasıyla 56, 49 ve 79 J/g olarak hesaplanmıştır.

Ağırlıkça %90 BHET ve %10 LA kullanılarak gerçekleştirilen denemelere ait ürünlerin DSC grafikleri incelendiğinde ise (şekil 4.54, 4.67-4.73), ½ saatlik deneme 36 ürününe ait grafikte 200°C lere başlayan ve maksimumu 248°C de gözlenen yaygın erime tepesinin reaksiyon ilerledikçe daha belirgin hale geldiği gözlenmektedir. Bu erime tepelerine ait entalpi değerleri de ½ saat sonunda 59 J/g değerinden, 8 saat sonunda 88 J/g'a artmakta (tablo 4.4) yani reaksiyon ilerledikçe molekül ağırlığı yanında kristalinite oranının da arttığı gözlenmektedir. Bu ürünler, %2.5 LA içeren ürünlerle karşılaştırıldığında tepe erime noktalarında beklenildiği gibi bir azalma gözlenmektedir.

Ağırlıkça %97.5 BHET ve %2.5 PLA kullanılarak gerçekleştirilen denemelere ait ürünlerin DSC grafikleri incelendiğinde (şekil 4.55, 4.74-4.76), ¼ saatlik deneme 42 ürününe ait grafikte 234°C de gözlenen yaygın erime tepesinin, 2 saatlik deneme 43 ürününde genişleyerek 249 ve 252°C arasında girişim yapmış iki erime tepesine dönüştüğü, ancak 4 saatlik deneme 44 ürünüde ise bu geniş tepenin nispeten daralarak 246-254°C ler arasında yer alan ikili bir erime tepesine veya bir tepe bir omuz şekline dönüştüğü gözlenmektedir. Bu denemelere ait DSC grafiklerinden hesaplanan entalpi değerleri (ΔH) de yine bu sonuçlarla orantılı olarak 10 J/g, 50J/g ve 65 J/g olarak bulunmuştur (tablo 4.5). Görüldüğü gibi bu ürünler ile %2.5 LA içeren deneme ürünleri arasında bir paralellik bulunmaktadır.



Şekil 4.54: Deneme 36, 38 - 40 ürünlerine ait DSC grafikleri



Şekil 4.55: Deneme 42 - 44 ürünlerine ait DSC grafikleri

Ağırlıkça %95 BHET ve %5 PLA kullanılarak gerçekleştirilen denemelere ait ürünlerin DSC grafikleri incelendiğinde (şekil 4.56, 4.77-4.79), ¼ saatlik deneme 45 ürününe ait grafikte 236°C de gözlenen yaygın erime tepesinin, 2 saatlik deneme 46 ürününde 241-245°C de yer alan daha geniş ancak belirgin bir ikili erime tepesine ve 4 saatlik deneme 47 ürününde ise 238°C de yer alan ve nispeten daha dar ve keskin bir

erime tepesine dönüştüğü gözlenmektedir. DSC grafiklerinden hesaplanan entalpi değerleri (ΔH) ise sırasıyla 25 J/g, 57 J/g ve 44 J/g bulunmuştur (tablo 4.5).

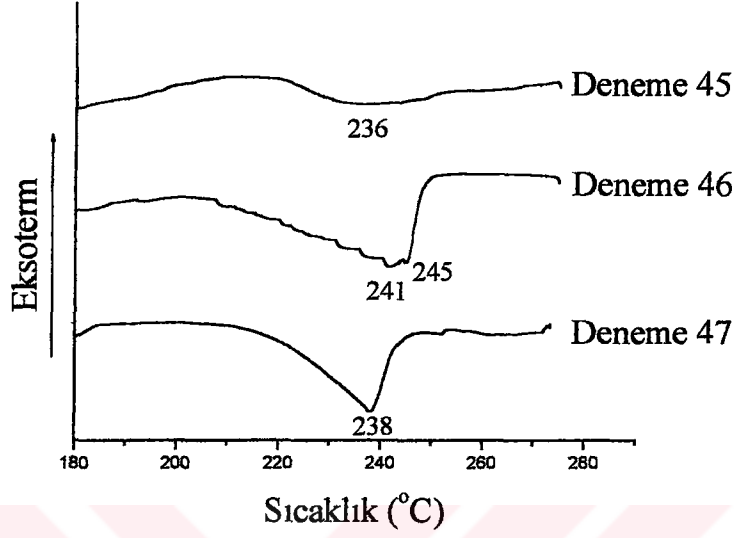
Ağırlıkça %90 BHET ve %10 PLA kullanılarak gerçekleştirilen denemelere ait ürünlerin grafikleri incelendiğinde (şekil 4.57, 4.80-4.86), ½ saatlik deneme 49 ürününe ait grafikte, muhtemelen yapıda yer alan BHET oligomerlerinden ve PLA esterlerinden oluşan karışımlara ait 209 ve 250°C lerde olmak üzere iki tane yayvan erime tepesi gözlenmektedir. Keza bu denemeler esnasında, reaksiyon başlangıcında alınan örneklerin DSC grafikleri incelendiğinde PLA'ye ait erime tepeleri gözlenmiştir. 2 saatlik deneme 52 ürününde ise 219°C de bir erime tepesi gözlenirken, deneme 49 ürününde 250°C ler civarında gözlenen tepe gittikçe yayvanlaşarak kaybolmuştur. 4 saatlik deneme 53 ürününde ise daha önceki denemelerde gözlenen 210°C civarındaki erime tepesi kaybolmuş ve 233°C civarlarında maksimum veren bir başka erime tepesi oluşmuştur. 8 saatlik deneme 54 ürününde ise, deneme 53 ürünüdeki bu tepe iyice belirginleşerek 237-239°C de gözlenen keskin bir erime tepesine dönüşmüştür. Bu denemelere ait DSC grafiklerinden hesaplanan entalpi değerleri (ΔH) ise sırasıyla 21 J/g, 71 J/g ve 74 J/g dir (tablo 4.5).

Tablo 4.5: BHET ve PLA kullanılarak gerçekleştirilen denemelere ait reaksiyon şartları ve ürünlerin entalpi değerleri

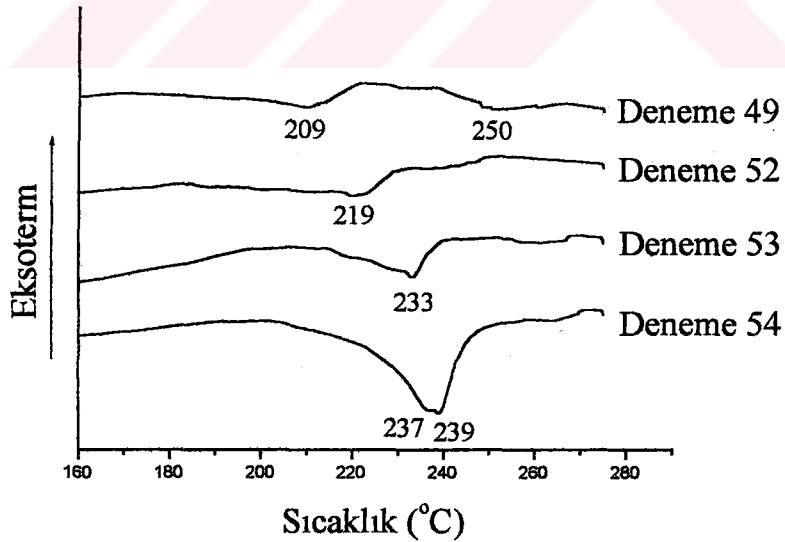
Deneme	BHET/PLA % oranı	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Tepe Max. Noktası (°C)	Entalpi (ΔH) (J/g)
42	97,5 / 2,5	225	1/4	151 / 234	10
43	97,5 / 2,5	225	2	227 / 249 / 252	50
44	97,5 / 2,5	225	4	246 / 254	65
45	95 / 5	225	1/4	236	25
46	95 / 5	225	2	241 / 245	57
47	95 / 5	225	4	168 / 238	44
48	90 / 10	225	1/4	232	52
49	90 / 10	225	1/2	209 / 250	27
50	90 / 10	225	1	207 / 242	17
51	90 / 10	225	1.5	226	21
52	90 / 10	225	2	219	21
53	90 / 10	225	4	138 / 233	71
54	90 / 10	225	8	237 / 239	73

Gerek %5 gerekse %10 PLA içeren ürünlerin DSC grafiklerinin, %2,5 PLA içeren ürünlerin DSC grafiklerine göre daha düşük sıcaklıklarda maksimumlar verdiği görülmektedir. Bunun, muhtemelen daha önceki LA içeren örneklerde olduğu gibi,

PET bünyesine giren modifiye edici komponentin miktarında artış ile erime noktasının düşmesi ve bununla birlikte kristalin ve yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin oluşabilmelerinden ileri geldiği düşünülmektedir.



Şekil 4.56: Deneme 45-47 ürünlerine ait DSC grafikleri



Şekil 4.57: Deneme 49, 52-54 ürünlerine ait DSC grafikleri

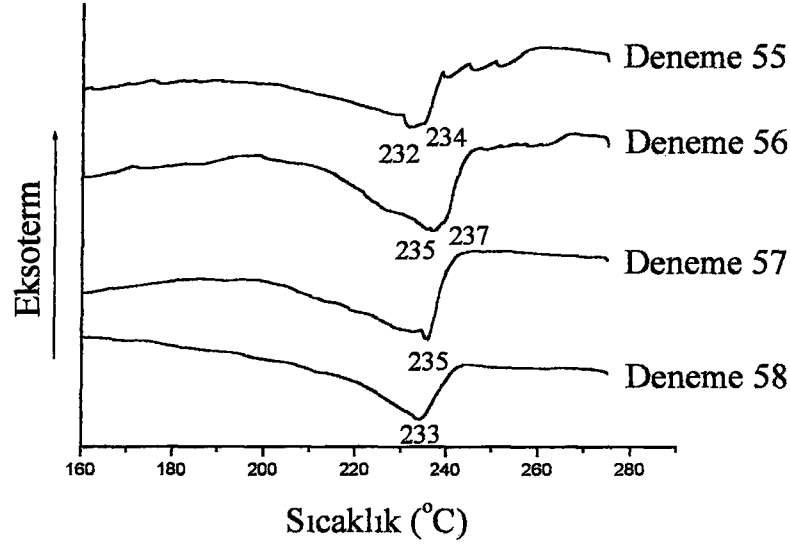
Ağırlıkça %90 BHET ve %10 L-laktid içeren denemelere ait ürünlerin DSC grafikleri incelendiğinde (şekil 4.58, 4.87-4.90), 2 saatlik deneme 55 ürününe ait grafikte 232-234°C de ikili bir erime tepesi gözlenmektedir. 4 saatlik deneme 56 ürününe ise 235-237°C de daha geniş bir erime tepesi yer almaktadır. DSC grafiklerinden hesaplanan entalpi (ΔH) değerleri de; 31 J/g ve 54 J/g dır (tablo 4.6).

Bu sonuçlar, sadece BHET kullanılarak gerçekleştirilen 2 saatlik deneme 27 ürünü ve 4 saatlik deneme 28 ürününe ait DSC grafikleri ve entalpi değerleri ile karşılaştırıldığında, %10 laktid mevcudiyetinde erime noktası daha düşük ve daha düşük kristaliniteye sahip polimerlerin oluşabildiği görülmüştür.

Tablo 4.6: BHET ve LLA/DLLA kullanılarak gerçekleştirilen denemelere ait reaksiyon şartları ve ürünlerin entalpi değerleri

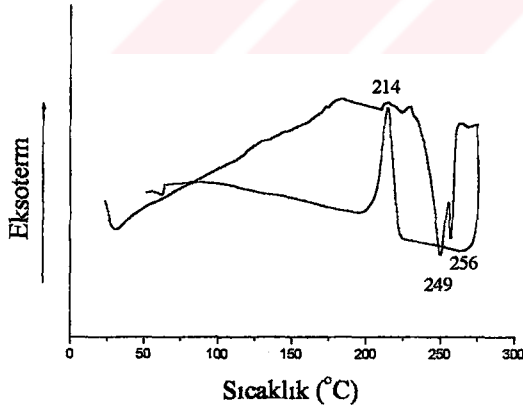
Deneme		% oran	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Tepe Max. Noktası (°C)	Entalpi (ΔH) (J/g)
55	BHET/LLA	90 / 10	225	2	232 / 234	31
56		90 / 10	225	4	226 / 235 / 337	54
57	BHET/DLLA	90 / 10	225	2	235	48
58		90 / 10	225	4	233	59

Ağırlıkça %90 BHET ve %10 DL-laktid içeren denemelere ait ürünlerin DSC grafikleri incelendiğinde (şekil 4.58), 2 saatlik deneme 57 ürününe ait grafikte 235°C de, 4 saatlik deneme 58 ürününe ait grafikte ise 233°C de bir erime tepesi gözlenmektedir. Deneme 57 ve 58 ürünlerine ait entalpi (ΔH) değerleri ise sırasıyla 48 J/g ve 59 J/g olarak hesaplanmıştır (tablo 4.6). Bu sonuçlara bakıldığında L-laktid içeren ürünlerde olduğu gibi DL-laktid mevcudiyeti, üründe erime noktasını ve kristalinite değerini düşürmektedir.

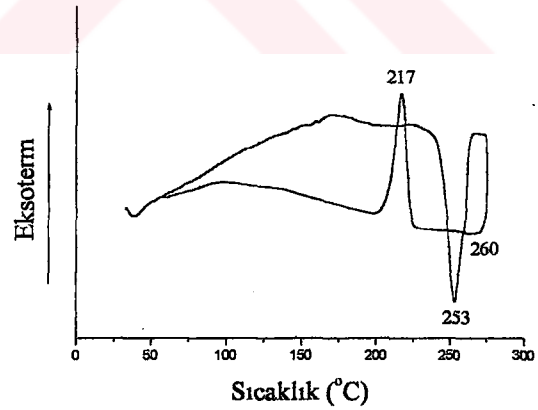


Şekil 4.58: Deneme 55-58 ürünlerine ait DSC grafikleri

Bölüm 4.3 de verilen FTIR spektrumlarının doğru değerlendirilebilmesi için, 27-58 numaralı denemelerin kristalizasyon ve erime tepelerinin tamamının görüldüğü DSC grafikleri de toplu halde şekil 4.59-4.90 da verilmiştir.

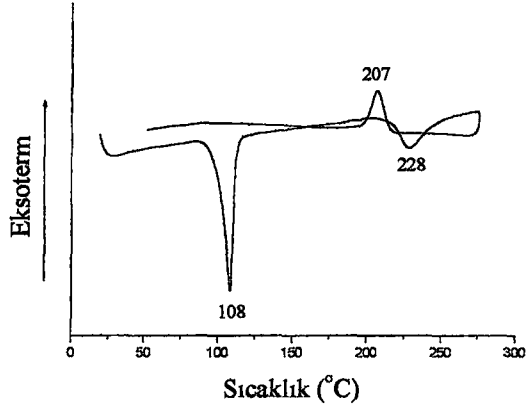


Şekil 4.59: Deneme 27'ye ait DSC grafiği

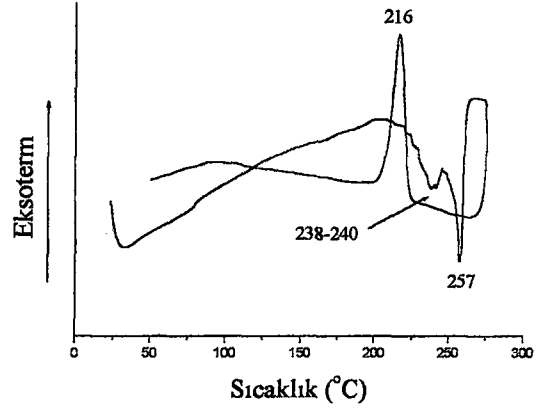


Şekil 4.60: Deneme 28'e ait DSC grafiği

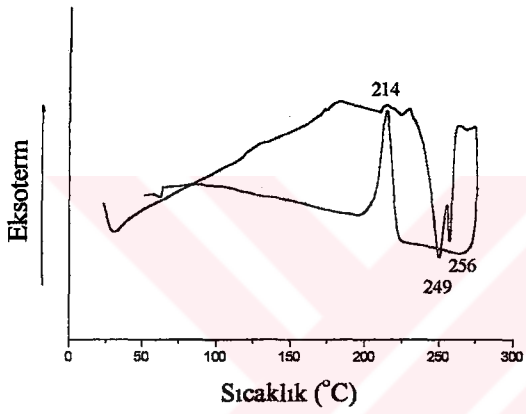
2023/03/01 10:30:00



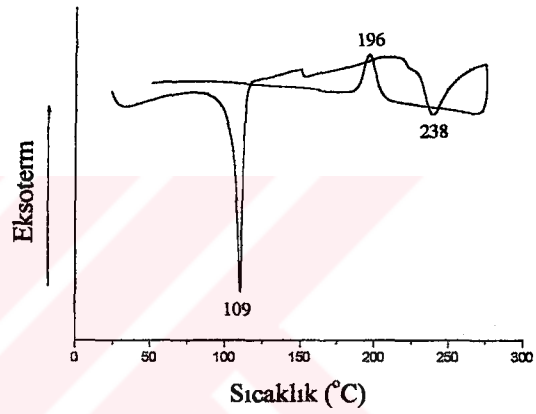
Şekil 4.61: Deneme 29'a ait DSC grafiği



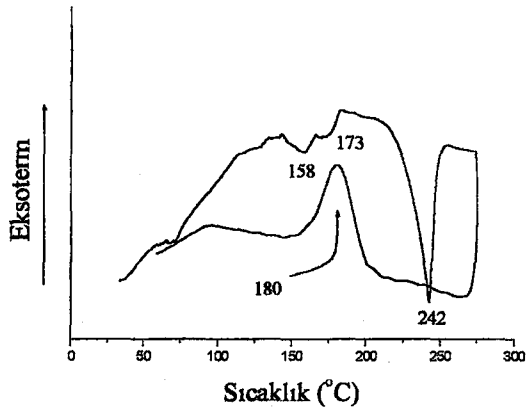
Şekil 4.62: Deneme 30'a ait DSC grafiği



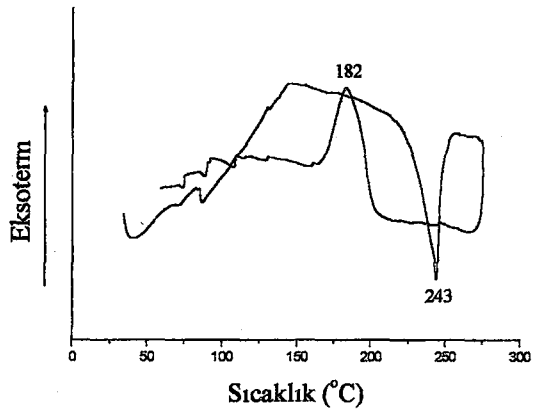
Şekil 4.63: Deneme 31'e ait DSC grafiği



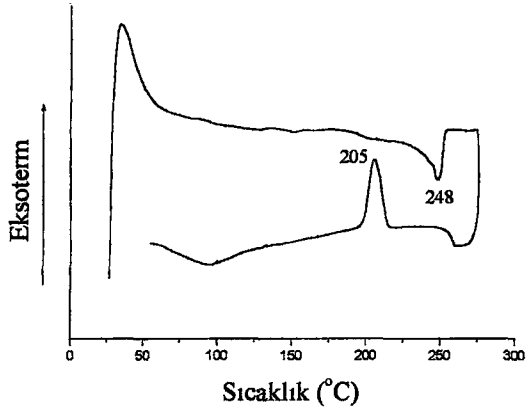
Şekil 4.64: Deneme 32'e ait DSC grafiği



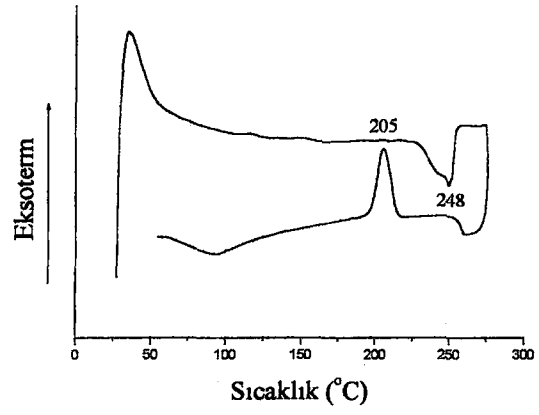
Şekil 4.65: Deneme 33'e ait DSC grafiği



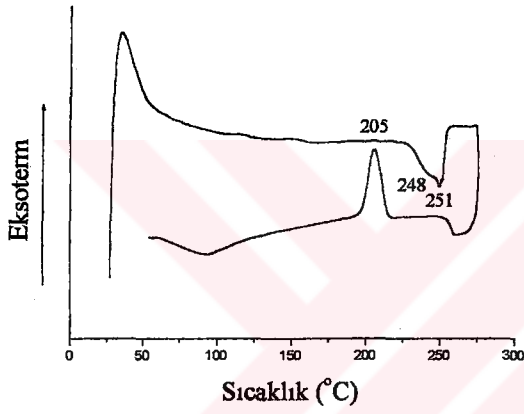
Şekil 4.66: Deneme 34'e ait DSC grafiği



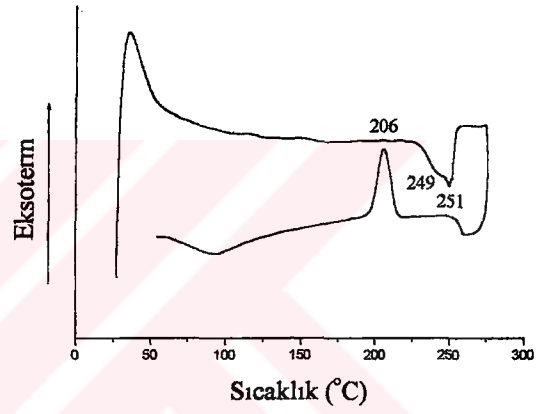
Şekil 4.67: Deneme 35'e ait DSC grafiği



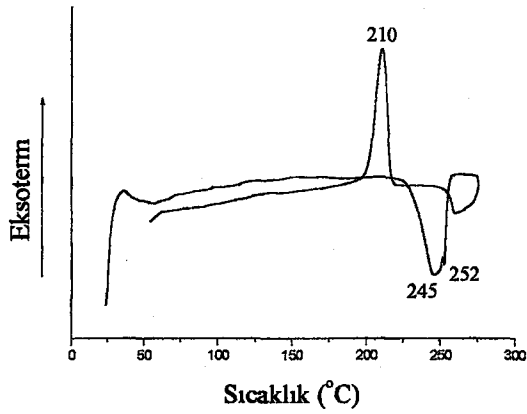
Şekil 4.68: Deneme 36'ya ait DSC grafiği



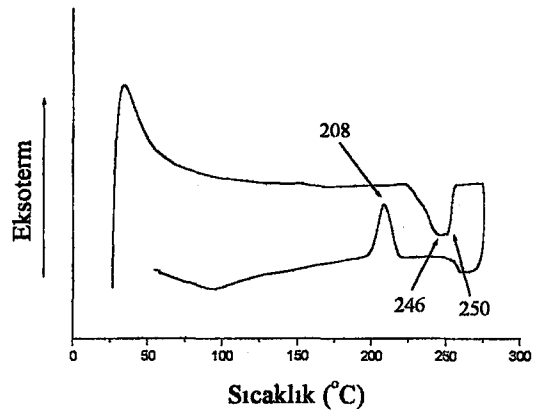
Şekil 4.69: Deneme 37'ye ait DSC grafiği



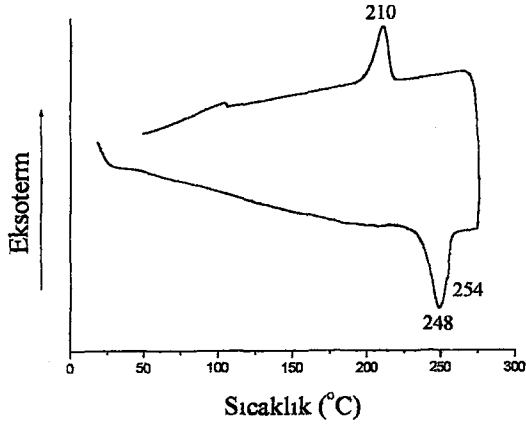
Şekil 4.70: Deneme 38'e ait DSC grafiği



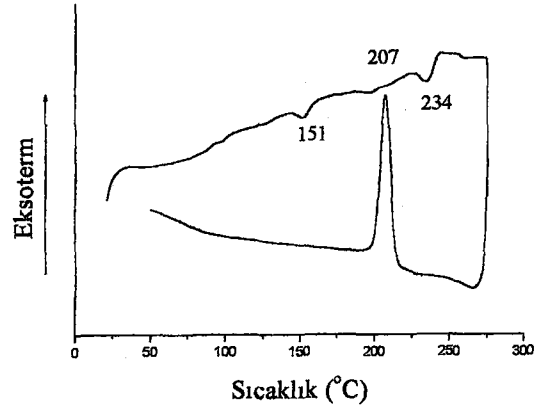
Şekil 4.71: Deneme 39'a ait DSC grafiği



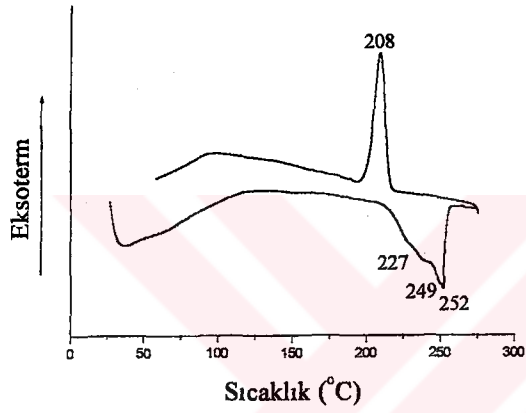
Şekil 4.72: Deneme 40'a ait DSC grafiği



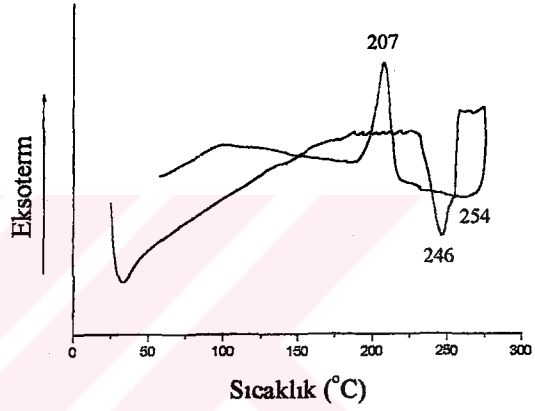
Şekil 4.73: Deneme 41'e ait DSC grafiği



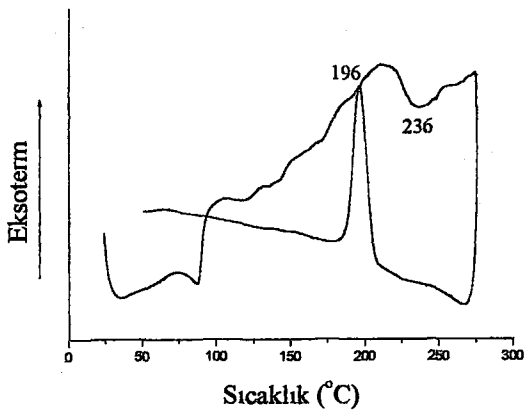
Şekil 4.74: Deneme 42'ye ait DSC grafiği



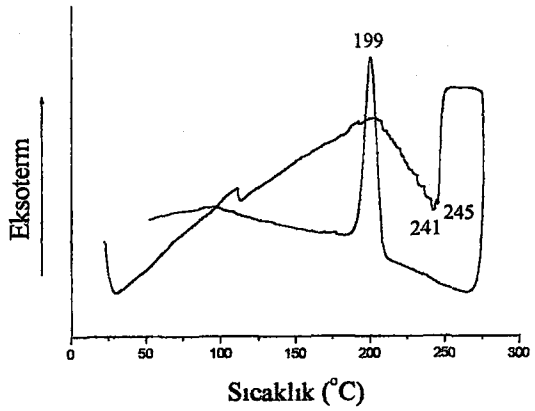
Şekil 4.75: Deneme 43'e ait DSC grafiği



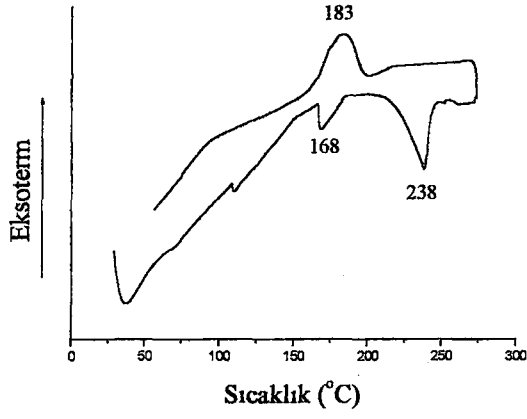
Şekil 4.76: Deneme 44'e ait DSC grafiği



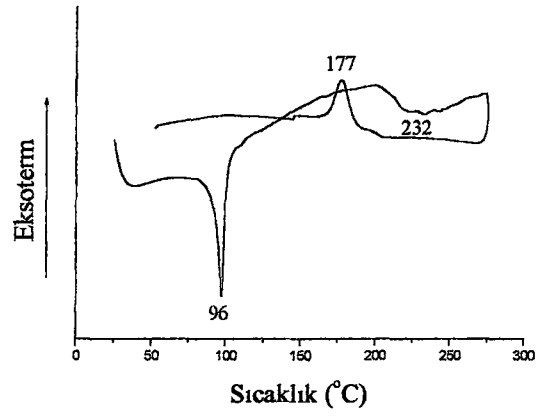
Şekil 4.77: Deneme 45'e ait DSC grafiği



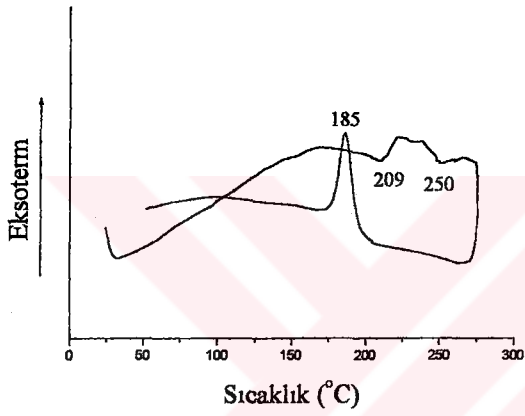
Şekil 4.78: Deneme 46'ya ait DSC grafiği



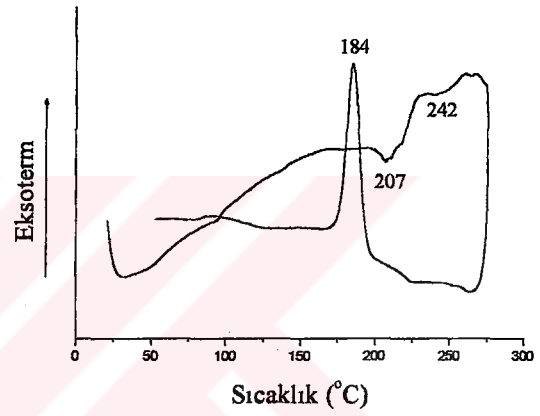
Şekil 4.79: Deneme 47'ye ait DSC grafiği



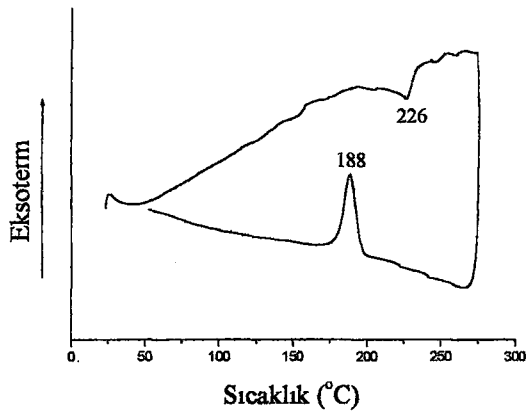
Şekil 4.80: Deneme 48'e ait DSC grafiği



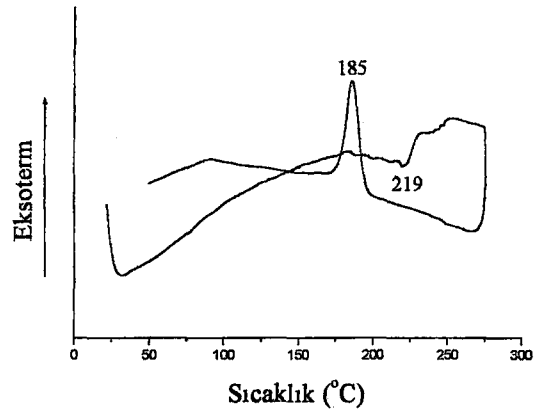
Şekil 4.81: Deneme 49'a ait DSC grafiği



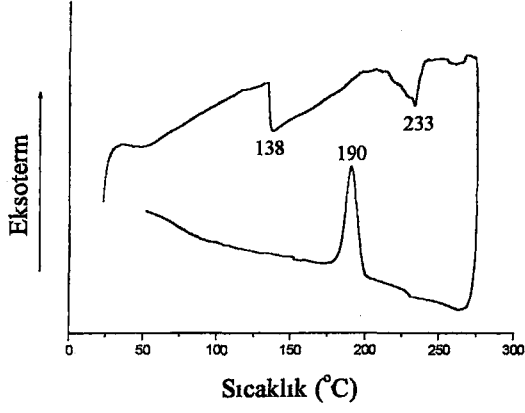
Şekil 4.82: Deneme 50'ye ait DSC grafiği



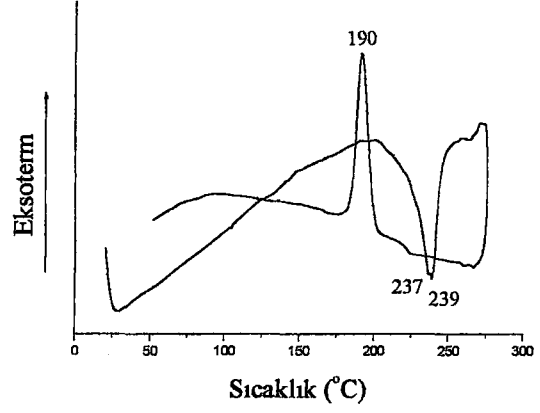
Şekil 4.83: Deneme 51'e ait DSC grafiği



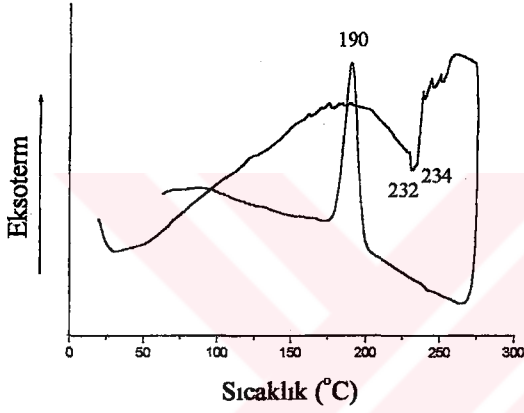
Şekil 4.84: Deneme 52'ye ait DSC grafiği



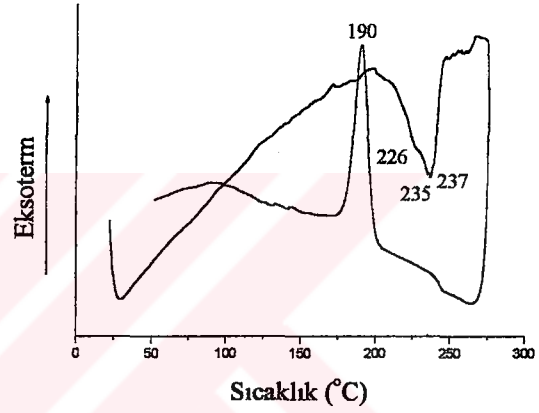
Şekil 4.85: Deneme 53'e ait DSC grafiği



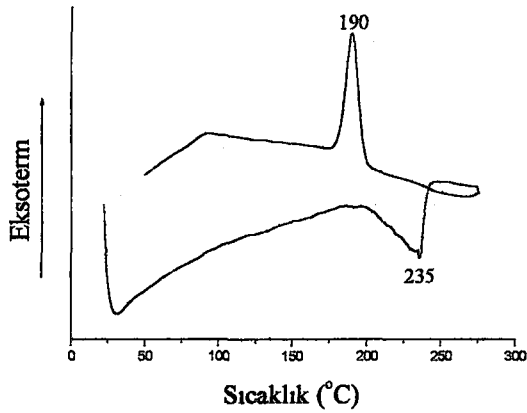
Şekil 4.86: Deneme 54'e ait DSC grafiği



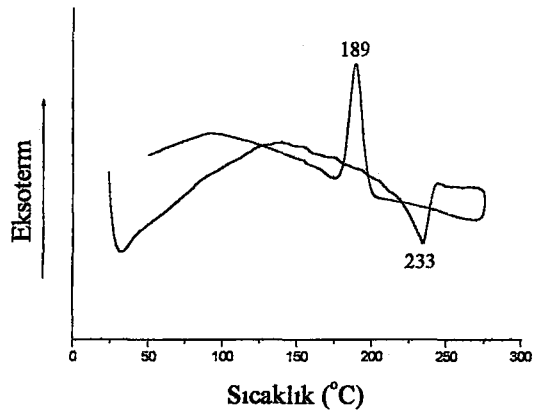
Şekil 4.87: Deneme 55'e ait DSC grafiği



Şekil 4.88: Deneme 56'ya ait DSC grafiği



Şekil 4.89: Deneme 57'ye ait DSC grafiği

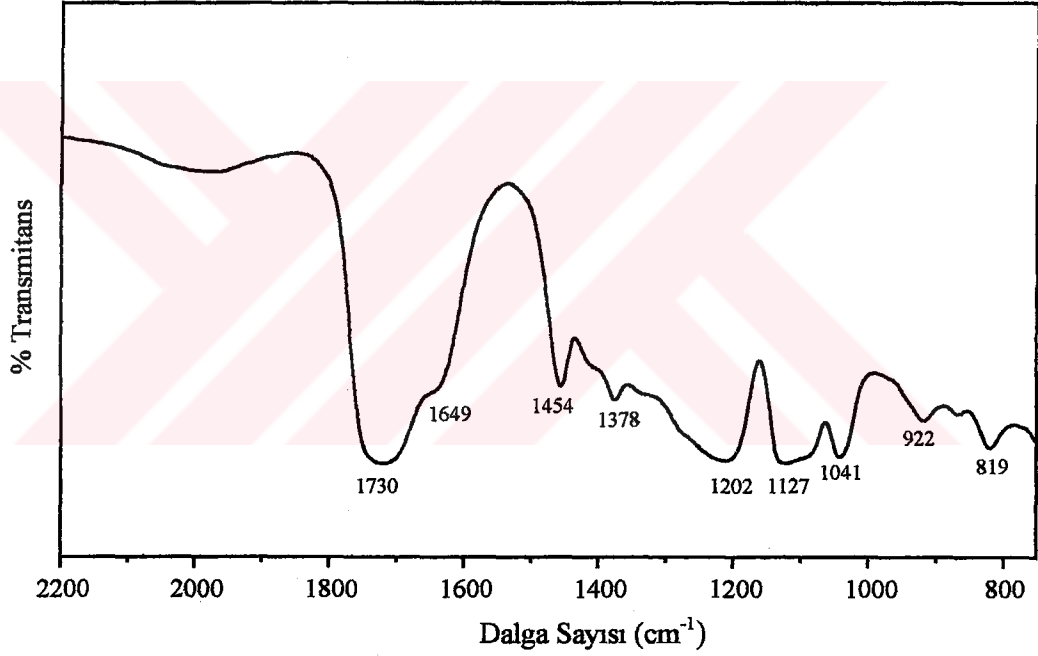


Şekil 4.90: Deneme 58'e ait DSC grafiği

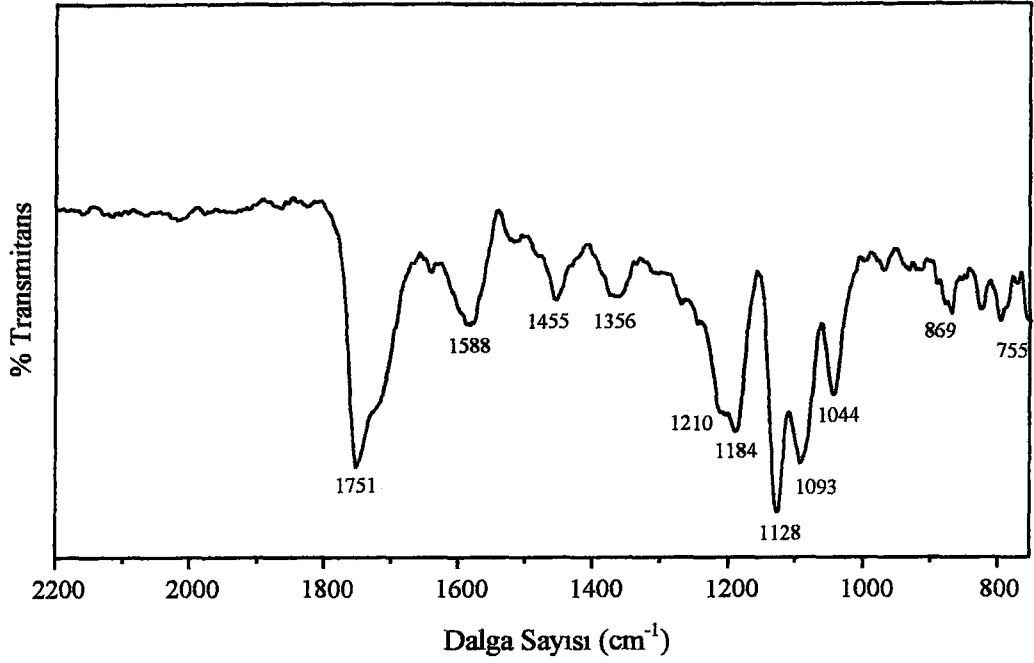
4.3. Ürünlerin FTIR Analizi ile İncelenmesi

Bölüm 2.2.2. de belirtilen yöntemlere göre ve bölüm 3.4 - 3.5 de belirtilen şekilde gerçekleştirilen deneme ürünlerinin bölüm 3.7 de belirtildiği şekilde FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizler sonucunda elde edilen modifiye ürünlerin yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır.

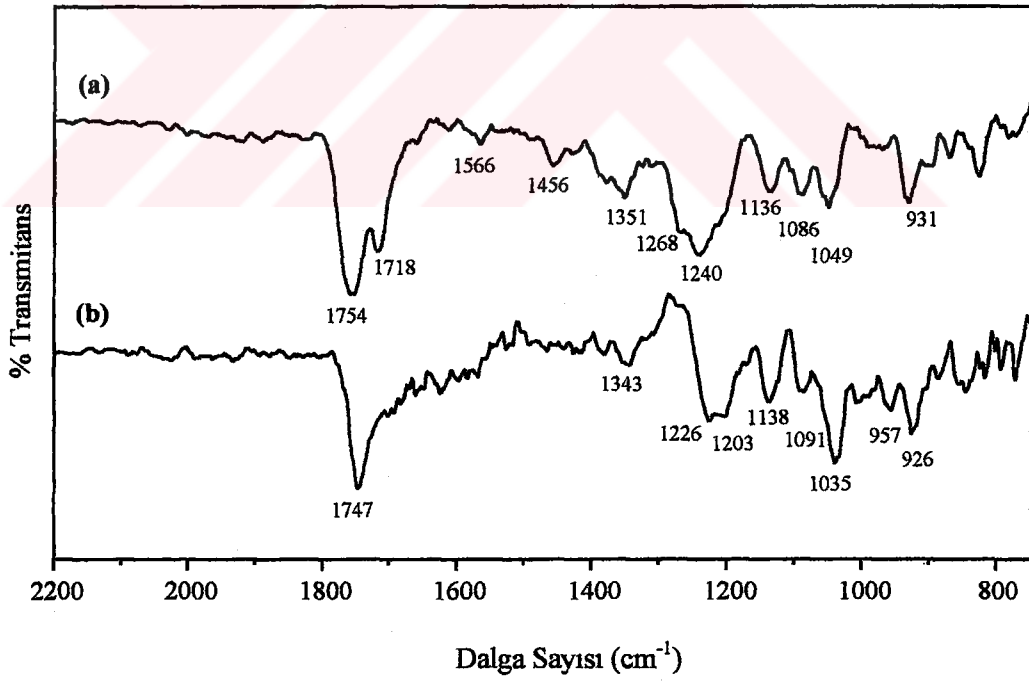
Analiz sonuçlarının değerlendirilebilmesi için öncelikle reaksiyonlarda ham madde olarak kullanılan atık PET'in, BHET'in LA'in, PLA'in, LLA'in, ve DLLA'in, FTIR analizleri gerçekleştirilmiş ve bunlara ait FTIR spektrumları şekil 4.91-4.94 de verilmiştir.



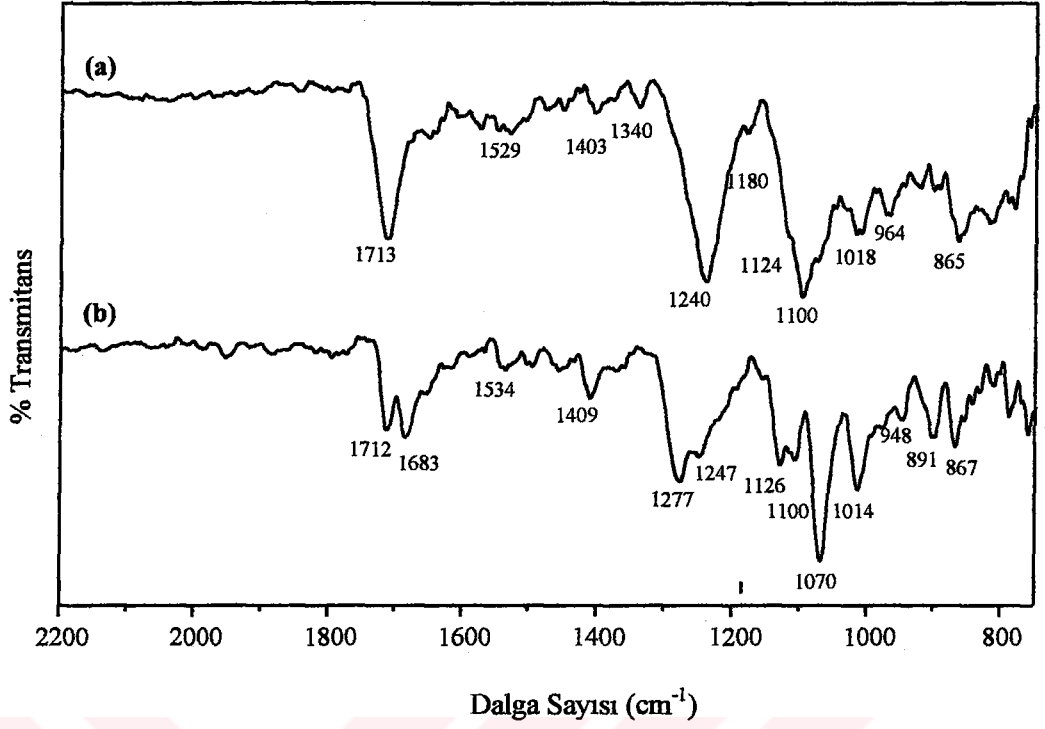
Şekil 4.91: LA'e ait FTIR spektrumu



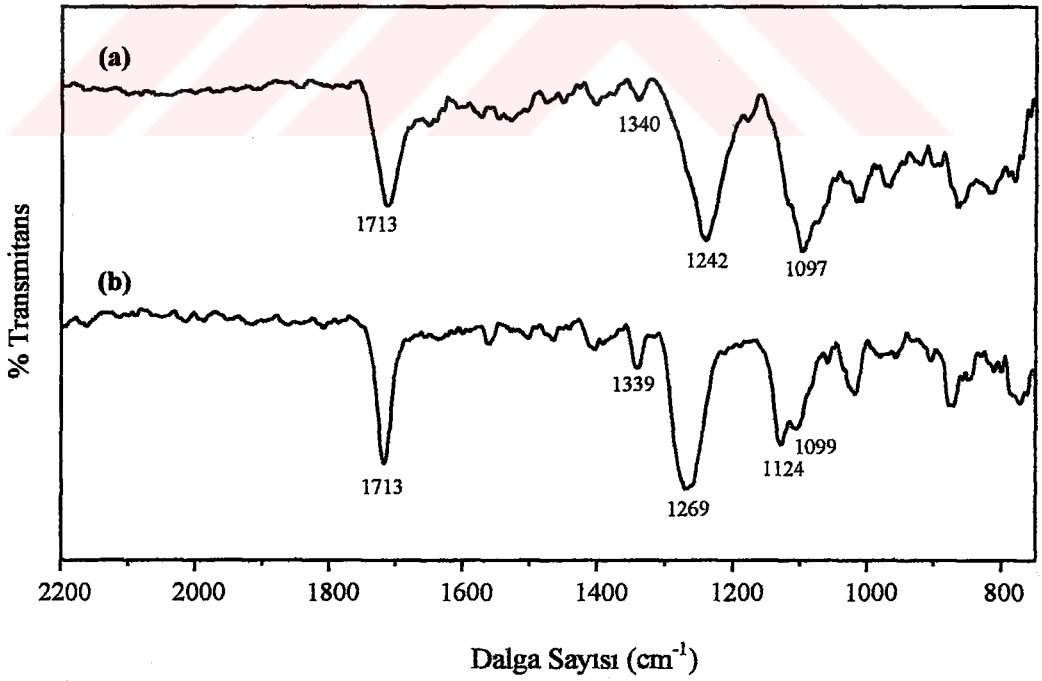
Şekil 4.92: PLA'e ait FTIR spektrumu



Şekil 4.93: (a) LLA'ya ve (b) DLLA'ya ait FTIR spektrumları



Şekil 4.94: (a) Atık PET'e ve (b) BHET'e ait FTIR spektrumları



Şekil 4.95: (a) Atık PET'e ve (b) deneme 7 (nitrofenolde çözülerek 8 saat 140°C de ısıtılmış atık PET) ürününe ait FTIR spektrumları

Laktik aside ait FTIR bantları [134]

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Ait olduğu grup
1724	C=O gerilmesi
1613	O=C-O gerilmesi
1360	O=C-O gerilmesi
1208-1212	C-O gerilmesi / OH deformasyonu
1136	C-O-C gerilmesi
1086	C-CH ₃ gerilmesi
1042	C-O-C gerilmesi
925	OH deformasyonu

PLA'e ait FTIR bantları [135, 136]

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Ait olduğu grup
1750-1745	C=O gerilmesi
1456	CH ₃ eğilmesi
1383	CH ₃ eğilmesi
1356-1368	O=C-O gerilmesi
1362	CH-CH ₃ eğilmesi
1184	C-O eğilmesi
1175, 1210	C-COO gerilmesi
1124	C-H gerilmesi
923, 956, 1042, 1084	C-CH ₃ gerilmesi
871	C-C eğilmesi
755	C=O eğilmesi

L-laktide ait FTIR bantları [137]

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Ait olduğu grup
1750-1780	C=O gerilmesi
1300	C-O gerilmesi

BHET'e ait FTIR bantları [138-140]

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Ait olduğu grup
967	C-O gerilmesi
1073	C-O gerilmesi
1117	C-O gerilmesi
1150	C-OH gerilmesi
1262	C-O gerilmesi
1600	aromatik halkada C-C gerilmesi
1713	C=O gerilmesi

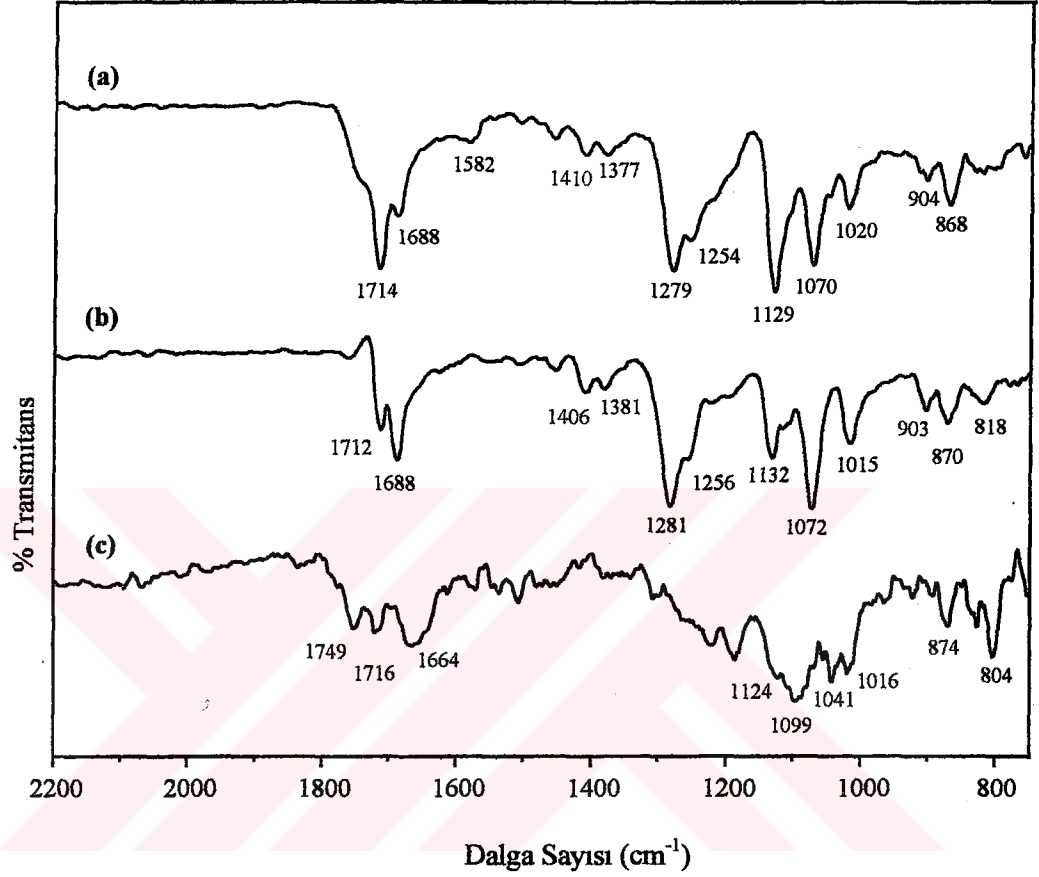
PET'e ait FTIR bantları [140-141]

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Ait olduğu grup
725, 724, 792	aromatik halkada C-H eğilmesi
871, 873	aromatik halkada C-H eğilmesi
892, 897	CH ₂ eğilmesi
969, 970	C-O gerilmesi
1016, 1015	aromatik halkada C-H eğilmesi
1092, 1099, 1100	C-O gerilmesi
1109	aromatik halka
1124	C-O gerilmesi
1171, 1175	aromatik halkada C-H eğilmesi
1237	C-O gerilmesi
1242	C-O gerilmesi
1335, 1339	CH ₂ eğilmesi
1370	CH ₂ eğilmesi
1406	aromatik halka
1453	CH ₂ eğilmesi
1466	CH ₂ eğilmesi
1472	CH ₂ eğilmesi
1505	aromatik halkada gerilme
1572	aromatik halkada C-C gerilmesi
1721	C=O gerilmesi
1724, 1726	C=O gerilmesi

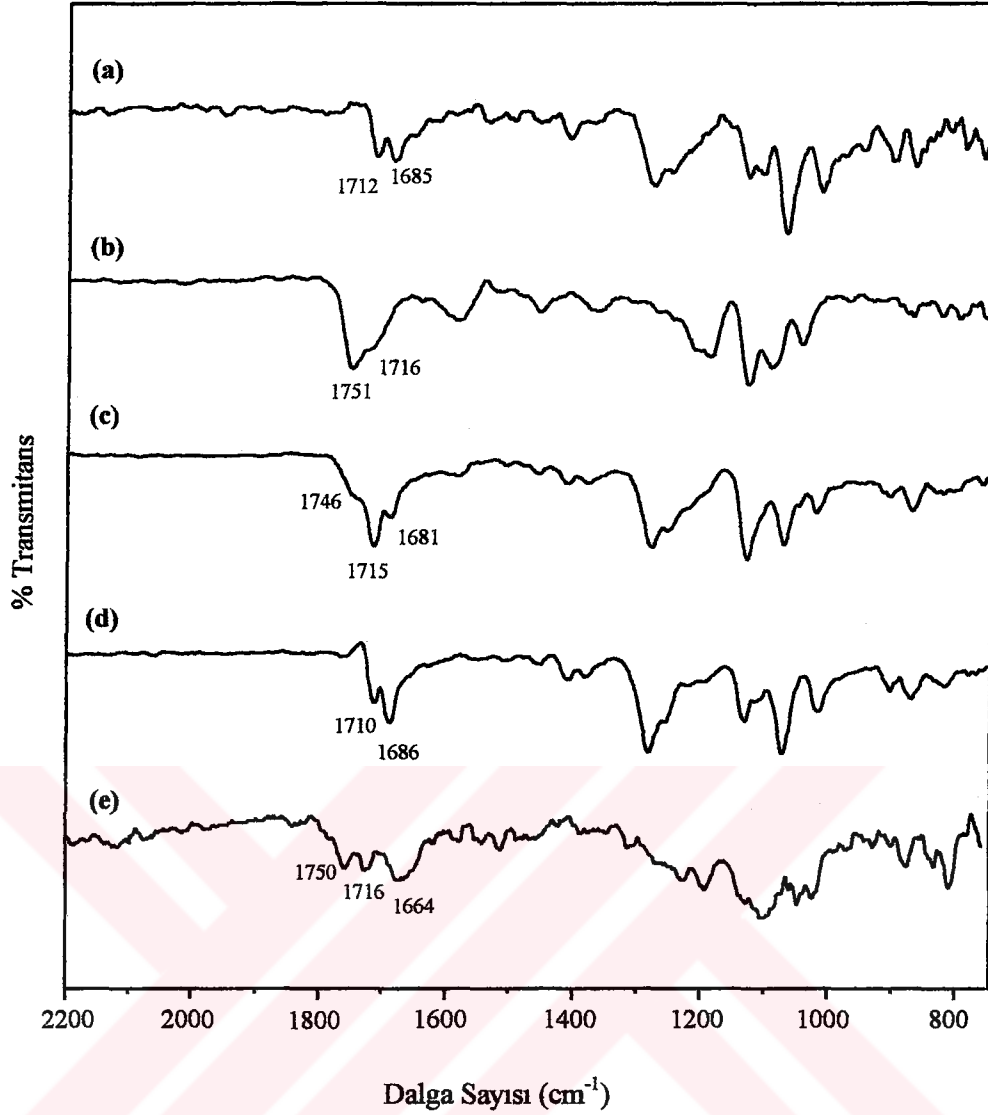
Atık PET ve nitrofenolde çözülerek 8 saat 140°C de ısıtılmış atık PET'e ait FTIR spektrumları şekil 4.95 de görülmektedir. Nitrofenolde çözülerek işlem görmüş atık PET'in FTIR spektrumunda, kristal yapıdaki PET'de, 1099 cm⁻¹ de görülen ester grubundaki C-O bağına ait tepenin yanı sıra, 1124 cm⁻¹ de de, yine kristal yapıdaki PET'in C-O bağına ait belirgin bir tepe görülmektedir. Ayrıca, özellikle PET'in kristalinitesi için bir ölçü kabul edilen [46] kristal yapıdaki CH₂ ye ait olan 1338-1340 cm⁻¹ arasındaki tepenin şiddetinin çok belirgin şekilde arttığı gözlenmektedir. Ayrıca bu iki spektrum arasındaki bir diğer belirgin fark da kristalizasyondan kaynaklanan ve atık PET de 1242 cm⁻¹ de gözlenen C-O bağının hafif bir omuz da yapmak suretiyle 1269 cm⁻¹ e kaymasıdır. Bundan başka, bölüm 4.2 de verilen DSC eğrisinde (şekil 4.9) keskin erime ve kristalizasyon tepelerinin olması ve tepe noktalarının atık PET'e oranla daha yüksek sıcaklıklarda olması, nitrofenolde çözülerek işlem görmüş PET'in kristal yüzdesi ve molekül ağırlığının bir miktar arttığına işaret etmektedir.



PET/PLA ve BHET/PLA reaksiyon ürünlerinin FTIR spektrumlarının doğru değerlendirilebilmesi için, BHET - PLA ve PET - PLA karışımları katalizör kullanılmadan harmanlanmış, bu harmanların eritme işleminden önce ve/veya sonra FTIR spektrumları alınmış ve bu spektrumlar şekil 4.96 da verilmiştir.



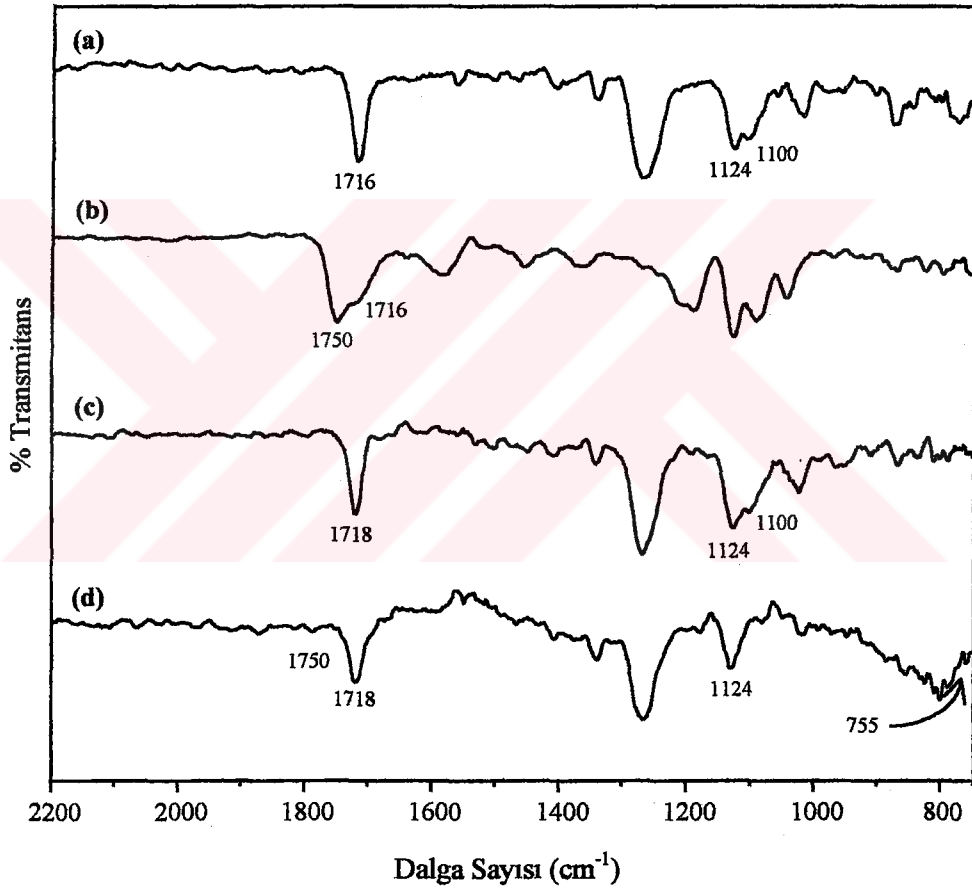
Şekil 4.96 : (a) Fiziksel olarak karıştırılarak harmanlanmış %90 BHET-%10 PLA harmanının, (b) Eritilerek harmanlanmış %90 BHET-%10 PLA harmanının, (c) Fiziksel olarak karıştırılarak harmanlanmış %90 PET-%10 PLA harmanının FTIR spektrumları



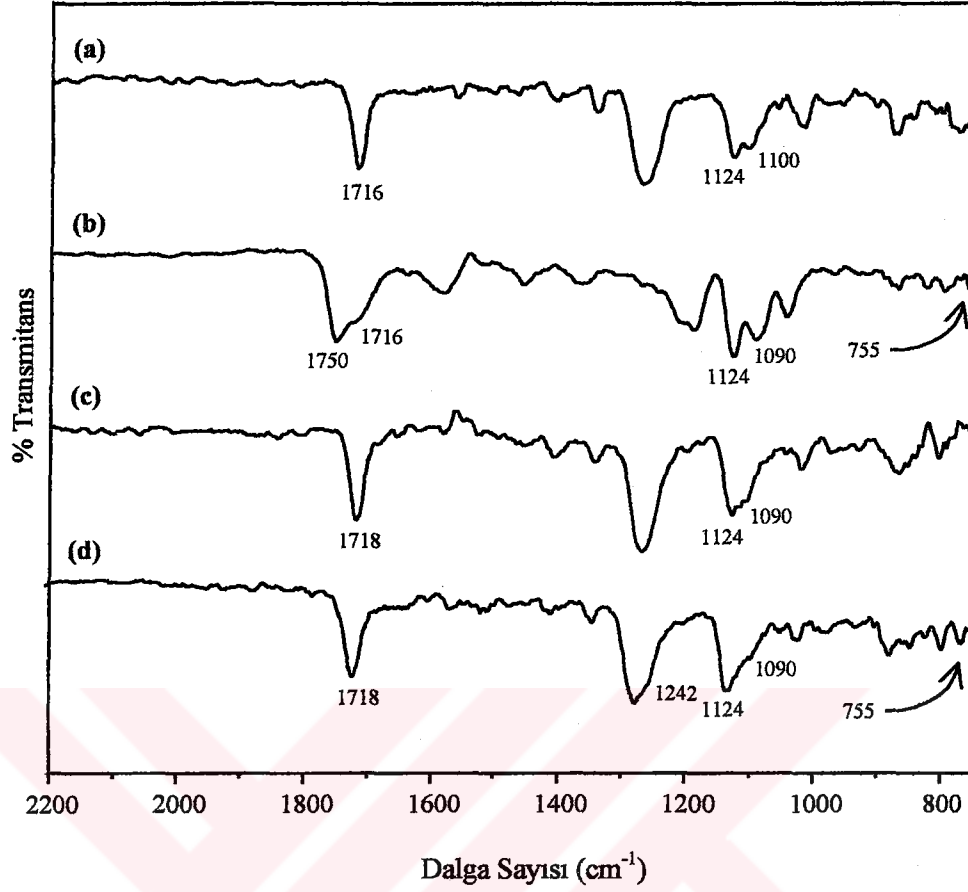
Şekil 4.97 : (a) BHET'in, (b) PLA'in, (c) Fiziksel olarak karıştırılarak harmanlanmış %90 BHET-%10 PLA harmanının (d) Eritilerek harmanlanmış %90 BHET-%10 PLA harmanının, (e) Fiziksel olarak karıştırılarak harmanlanmış %90 PET-%10 PLA harmanının FTIR spektrumları

Şekil 4.97-b de PLA'in karbonil (C=O) grubuna ait karakteristik tepe 1751 cm^{-1} de keskin bir tepe şeklinde görülmektedir. Bunun hemen yakınlarında, yaklaşık 1716 cm^{-1} de görülen omuzun ise hidrojen bağı oluşturmuş olan C=O grubuna ait tepe olduğu düşünülmektedir. BHET/PLA harmanının FTIR spektrumunda (şekil 4.97-c) 1751 cm^{-1} de yer alan PLA'e ait C=O tepesi, BHET'in OH grupları ile PLA'in C=O grubunun oluşturduğu hidrojen bağı nedeniyle [46], 1746 cm^{-1} de bir omuz şeklinde gözlenmektedir. Bu omuz harmanlandıktan sonra eritilerek FTIR spektrumu alınan örnekte (şekil 4.97-d), tamamen kaybolmaktadır. BHET'in 1712 cm^{-1} de görülen C=O tepesi, PLA'in hidrojen bağı oluşturan C=O tepesi ile birleşerek 1710 cm^{-1} de keskin bir tepe haline gelmektedir. (şekil 4.97-d) BHET' da 1685 cm^{-1} de, hidrojen bağı

oluşturmuş C=O grubuna ait olduğu düşünülen tepenin şiddeti de, eritilmiş örnekte bu bağın oluşumunun kolaylaşması sebebiyle bariz bir şekilde artmaktadır. Karbonil gruplarına ait tepelerde gözlenen bu değişimin, hidrojen bağı oluşumu nedeni ile meydana geldiğini gösteren bir başka delil ise, yine şekil 4.97-e de verilen PET/PLA harmanının FTIR spektrumunda bariz bir şekilde görülmektedir. PET yapısı içerisinde $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ grubunun çok sınırlı miktarda olması veya hiç olmaması nedeniyle yukarıda bahsedilen hidrojen bağı oluşumunun gerçekleşmeyeceği açıktır. Bu durum, bahsedilen harmanın FTIR spektrumunda, hem PLA'nın C=O grubuna ait 1750 cm^{-1} de ve hem de PET'e ait C=O grubunun 1716 cm^{-1} de ikili tepe şeklinde gözlenmesiyle de desteklenmektedir. Ancak PET/PLA harmanına ait FTIR spektrumunda, PET ve PLA'de gözlenmeyen ve muhtemelen yeni bir oluşuma ait olduğu düşünülen 1664 cm^{-1} de gözlenen tepe tanımlanamamıştır.

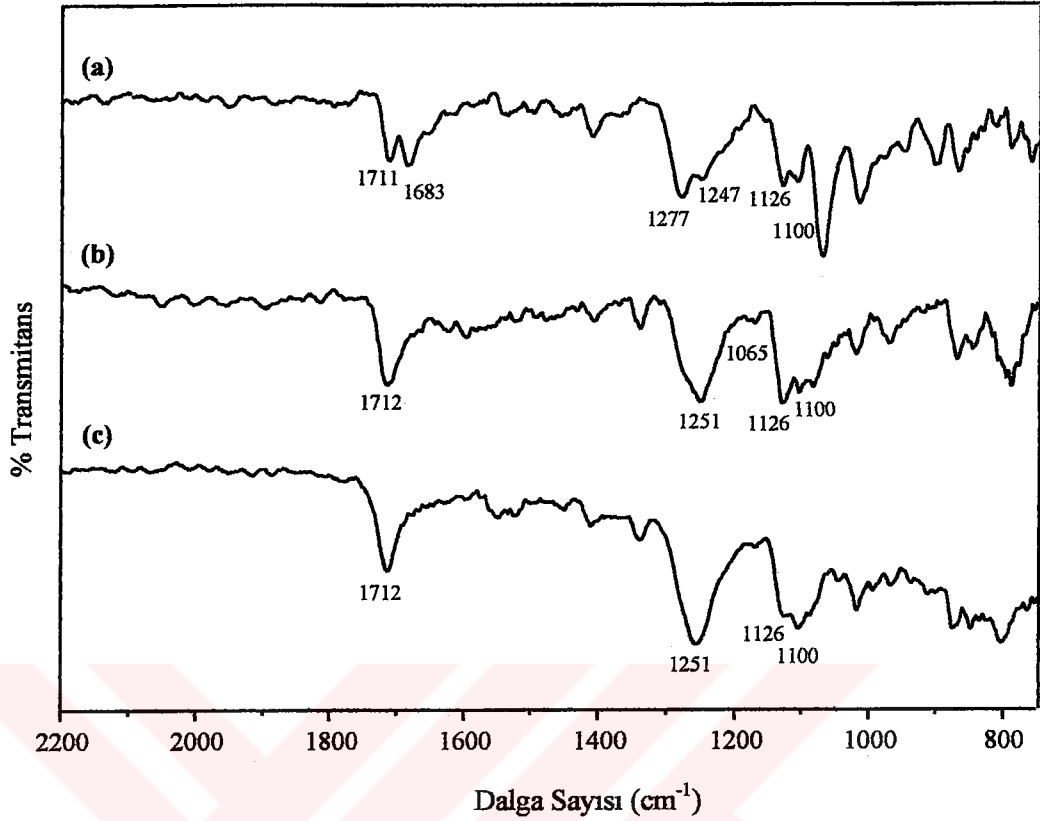


Şekil 4.98 : (a) deneme 7 (nitrofenolde çözülerek 8 saat 140°C de ısıtılmış PET) ürününün, (b) PLA'nın, (c) %90 PET - %10 PLA karışımının nitrofenollü ortamda ve DBKO katalizörlüğünde 140°C de 8 saatlik süre ile yapılan reaksiyonu ile elde edilen deneme 9 ürününün, (d) %90 PET - %10 PLA karışımının nitrofenollü ortamda ve DBKO katalizörlüğünde 140°C de 24 saatlik süre ile yapılan reaksiyonu ile elde edilen deneme 11 ürününün FTIR spektrumları



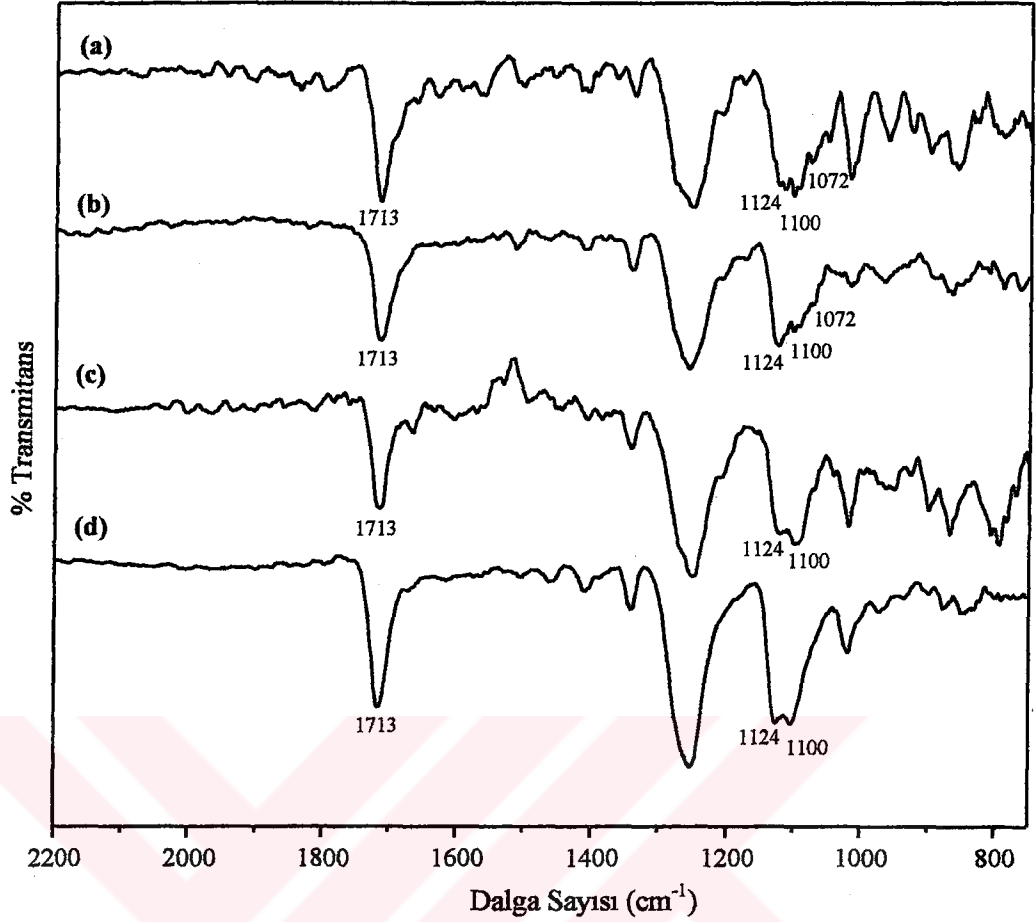
Şekil 4.99 : (a) deneme 7 (nitrofenolde çözümlenerek 8 saat 140°C de ısıtılmış PET) ürününün, (b) PLA'in, (c) %90 PET - %10 PLA karışımının nitrofenollü ortamda ve DBKO katalizörlüğünde, 170°C de 8 saatlik süre ile yapılan reaksiyonu ile elde edilen deneme 12 ürününün, (d) %90 PET - %10 PLA karışımının nitrofenollü ortamda ve DBKO katalizörlüğünde, 170°C de 24 saatlik süre ile yapılan reaksiyonu ile elde edilen deneme 14 ürününün FTIR spektrumları

Benzer şekilde 170°C de hazırlanan 8 ve 24 saat reaksiyon ürünlerinin FTIR spektrumlarında da 140°C ürünleri ile elde edilen sonuçlara paralel sonuçlar elde edilmiştir. Ancak 170°C de 24 saat süre ile ısıtılarak hazırlanan üründe (şekil 4.99-d), PLA'e ait 1090 ve 755 cm⁻¹ de gözlenen tepelerin daha bariz bir şekilde ortaya çıktığı görülmektedir. Bu da reaksiyon ilerledikçe, gerçekleşen bozunmanın daha ileri mertebede gerçekleştiğini göstermektedir. Bu hususu, Bölüm 4.2.de verilen DSC analizi sonuçları (şekil 4.16) ve bölüm 4.4 de verilen hidrolitik bozunma denemelerine ait değerlendirmeler açık bir şekilde desteklemektedir. Amorf yapıdaki PET de 1100 cm⁻¹ deki C-O bağı ve 1242 cm⁻¹ C-O bağı tepelerinin omuz şeklinde de olsa gözlenmesi, meydana gelen bu parçalanmanın, PET'in yapısındaki kristal yüzdesini de düşürdüğünü göstermektedir.



Şekil 4.100 : (a) BHET'in, (b) BHET'in %1 oranında ZnAc ile 225°C de 2 saat süre ile ısıtılması sonucu elde edilen deneme 27 ürününün, (c) BHET'in %1 oranında ZnAc ile 225°C de 4 saat süre ile ısıtılması sonucu elde edilen deneme 28 ürününün FTIR spektrumları

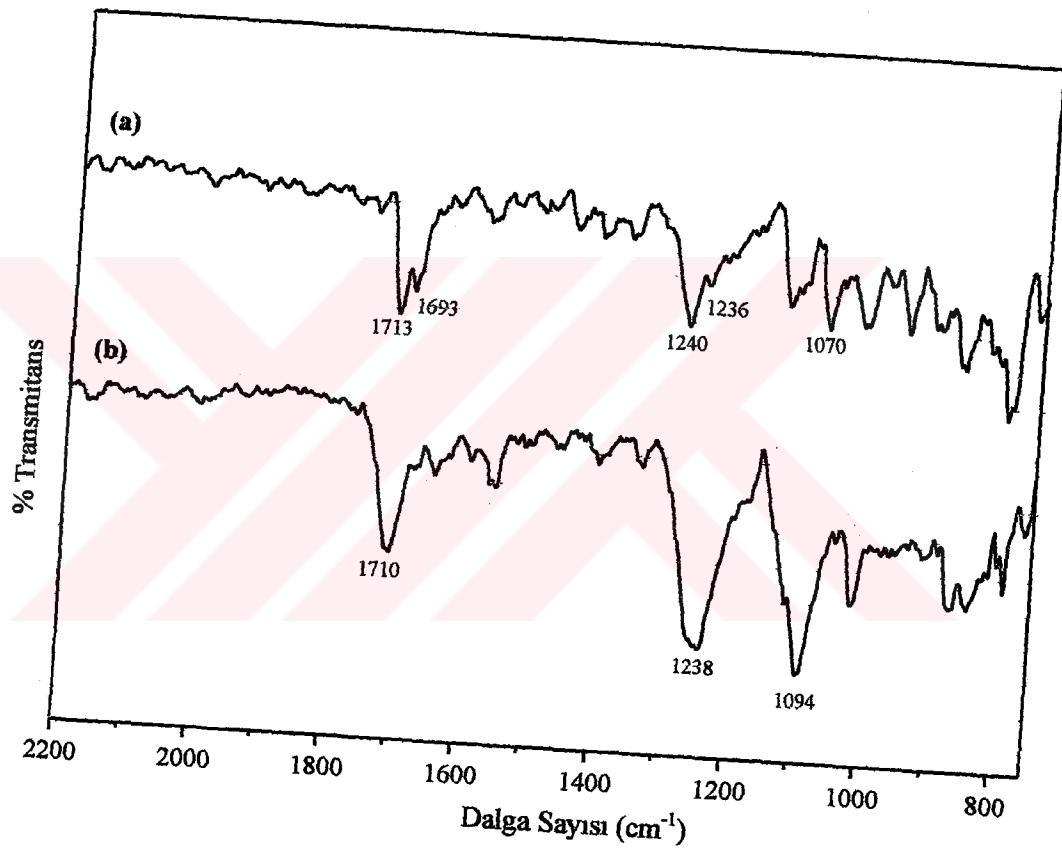
Sadece BHET içeren denemelere ait ürünlerin FTIR spektrumları şekil 4.100 de verilmiştir. Şekil 4.100-a da verilen spektrumda 1711 cm^{-1} deki C=O tepesi ile 1683 cm^{-1} deki OH grupları ile hidrojen bağı oluşturmuş olan C=O gruplarına ait tepenin, 2 saat sonunda OH gruplarının azalması ile birlikte 1712 cm^{-1} de keskin ve tek bir tepe haline dönüştüğü gözlenmektedir. Bu oluşum, 1065 cm^{-1} de gözlenen C-OH tepesinin 2 saat ısıtma sonunda küçük bir tepe olarak gözlenmesi ve 4 saat ısıtma sonunda ise, hemen hemen tamamen yok olması ile desteklenmektedir. 2 saat ısıtma sonunda elde edilen ürünün FTIR spektrumunda (şekil 4.100-b), amorf yapıdaki PET'e ait 1100 cm^{-1} de gözlenen C-O tepesinin, 4 saat ısıtma sonunda (şekil 4.100-c) kristal yapılarda 1126 cm^{-1} de gözlenen C-O tepesine oranla daha belirgin hale gelmesi, reaksiyonun ilerleyen kademelerinde amorf yapılu ürün oluşumuna işaret etmektedir. Ayrıca reaksiyon ilerledikçe, BHET'de 1247 ve 1277 cm^{-1} de ikili bir şekilde gözlenen tepenin, daha sonra tek bir tepe haline dönüştüğü de gözlenmiştir.



Şekil 4.101 : (a) %90 BHET %10 LA karışımının 225 °C de gerçekleştirilen ½ saat reaksiyonu (deneme 36) ürününün, (b) %90 BHET %10 LA karışımının 225 °C de gerçekleştirilen 2 saat reaksiyonu (deneme 39) ürününün, (c) %90 BHET %10 LA karışımının 225 °C de gerçekleştirilen 4 saat reaksiyonu (deneme 40) ürününün, (d) %90 BHET %10 LA karışımının 225 °C de gerçekleştirilen 8 saat reaksiyonu (deneme 41) ürününün FTIR spektrumları

%10 LA ve %90 BHET kullanılarak hazırlanan polimerlerin farklı sürelerde reaksiyonu ile hazırlanan ürünlerin FTIR spektrumları şekil 4.101 de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, BHET ile LA, ilk ½ saatlik sürede dahi belirli oranda reaksiyona girmekte ve bu reaksiyon, zaman ile gelişmektedir. Reaksiyonun ilerlemesinde LA'nın olumlu bir katkısının olduğu, özellikle BHET'in kendi kendine reaksiyonunun incelendiği BHET'in ZnAc ile ısıtılma denemesi ürünlerinin (deneme 27 ve 28) FTIR spektrumları (şekil 4.100) ile karşılaştırıldığında da açık bir şekilde görülmektedir. BHET'in 2 saat ZnAc katalizörü ile ısıtılması sonunda elde edilen ürünün FTIR spektrumunda (şekil 4.100-b), reaksiyona girmemiş OH gruplarına ait 1070 cm⁻¹ civarında gözlenen tepe bariz bir şekilde görülmesine rağmen, %10 LA

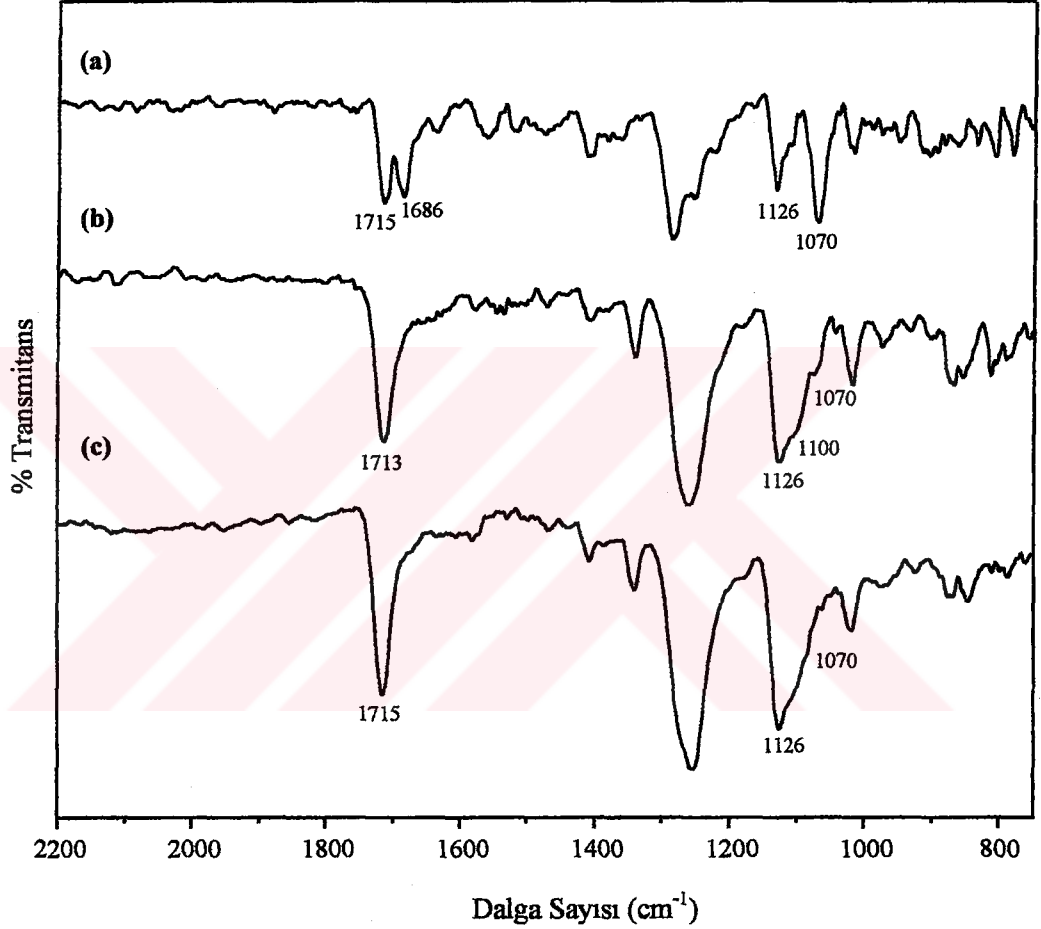
ilavesi durumunda, bu tepenin daha küçük bir tepe veya omuz şeklinde görüldüğü ve zaman içinde tamamen kaybolduğu (şekil 4.101-b) görülmüştür. Ayrıca, bu gruptaki reaksiyon ürünlerinde, ürünlerin zaman içinde kristallenme özelliği de değişiklik göstermektedir. ½ saatlik ürüne oranla, 2 saat sonunda elde edilen ürünün daha homojen bir yapıya sahip olduğu, kristallenme oranının daha yüksek olduğu, özellikle 1124 cm^{-1} deki C-O bağına ait tepenin mukayesesi ile açık bir şekilde görülmektedir. Ancak bu değişim 4 saatlik üründe, tam tersi yönde gözlenmiş ve yapı içerisindeki kristallenmiş kısmın oranı önce düşmüş ve 8 saat sonunda tekrar yükselmiştir. Bu durum hem 1124 cm^{-1} deki tepe şiddetindeki değişim ile ve hem de bölüm 4.2. de verilen DSC analizi sonuçlarından (şekil 4.68, 4.71, 4.72, 4.73) açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.102 : (a) %95 BHET %5 LA karışımının 225°C de gerçekleştirilen ¼ saat reaksiyonu (deneme 32) ürününün, (b) %95 BHET %5 LA karışımının 225°C de gerçekleştirilen 4 saat reaksiyonu (deneme 34) ürününün FTIR spektrumları

%5 oranında LA ve %95 BHET kullanılarak elde edilen ürünlerin ¼ ve 4 saat sonunda elde edilen ürünlerin FTIR spektrumları şekil 4.102 de verilmiştir. Bu spektrumdan da görüldüğü gibi, ilk ¼ saatte reaksiyon yüksek molekül ağırlıklı bir ürün

ve hemen hemen monomer yapısındaki diğer bir ürünün karışımı şeklindedir. Bu husus 1070 cm^{-1} de gözlenen ve OH grubundan ileri gelen keskin tepenin olmasından ve bölüm 4.2 de verilen DSC analizi sonuçlarından açık bir şekilde görülmektedir. 4 saatlik reaksiyon sonunda ise, bahsedilen tepenin hemen hemen tamamen kaybolması, $1710\text{-}1715\text{ cm}^{-1}$ civarındaki C=O tepesinin birleşerek tek bir tepe haline gelmesi ve $1236\text{-}1240\text{ cm}^{-1}$ deki tepenin de belirginleşmesi, yapının oluşumunun hemen hemen tamamlandığına işaret etmektedir. Benzer şekilde bölüm 4.2 de verilen DSC analizi sonuçları da (şekil 4.64, 4.66) bunu desteklemektedir.

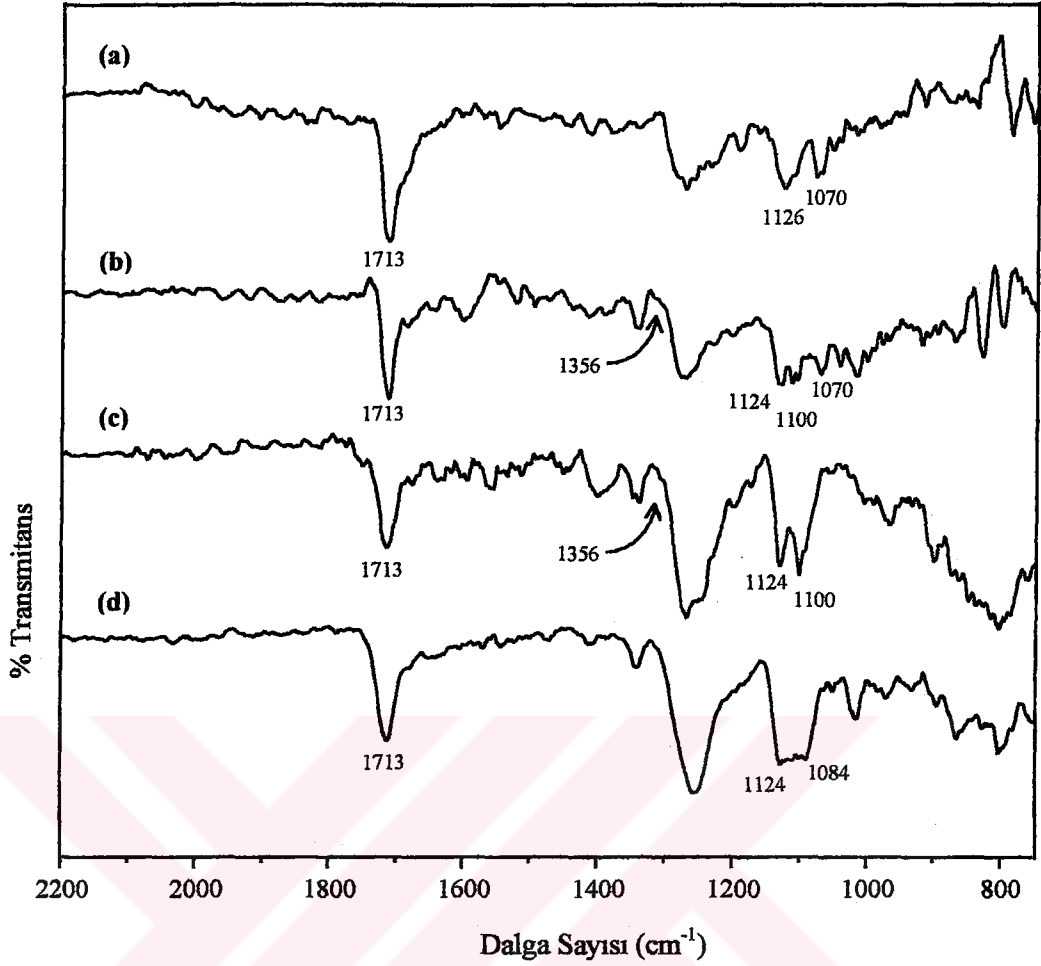


Şekil 4.103 : (a) %97.5 BHET - %2.5 LA karışımının 225°C de gerçekleştirilen $\frac{1}{4}$ saat reaksiyonu (deneme 29) ürününün, (b) %95 BHET %5 LA karışımının 225°C de gerçekleştirilen 2 saat reaksiyonu (deneme 30) ürününün, (c) %95 BHET - %5 LA karışımının 225°C de gerçekleştirilen 4 saat reaksiyonu (deneme 31) ürününün FTIR spektrumları

%2.5 oranında LA kullanılarak elde edilen ürünlerin şekil 4.103 de verilen FTIR spektrumunda, reaksiyonun süre ile doğru orantılı olarak geliştiği, ancak ilk

kademelerde, yüksek ortalama molekül ağırlıklı polimerik yapı yanında, hemen hemen monomerik düzeyde kalan bir fraksiyonun da mevcudiyeti, özellikle 1070 cm^{-1} deki OH grubundan ileri gelen bir tepenin görülmesi ve 1700 cm^{-1} civarındaki ikili C=O tepesinin gözlenmesi ile açıkça görülmektedir. Bölüm 4.2. de verilen DSC analizi sonuçları da (şekil 4.53) bu yapıyı destekler niteliktedir. Reaksiyon süresindeki bu artış ile yüksek kristaliniteye sahip bir fraksiyonun yanı sıra bu fraksiyondan daha düşük ortalama molekül ağırlığına sahip ikinci bir fraksiyonun oluştuğu ve 4 saat sonunda ise OH gruplarının büyük bir çoğunluğunun reaksiyona girdiği bahsedilen 1070 cm^{-1} civarındaki tepenin şiddetinin değişiminden ve DSC analizi sonuçlarından (şekil 4.61, 62, 63) da açık bir şekilde görülmektedir.

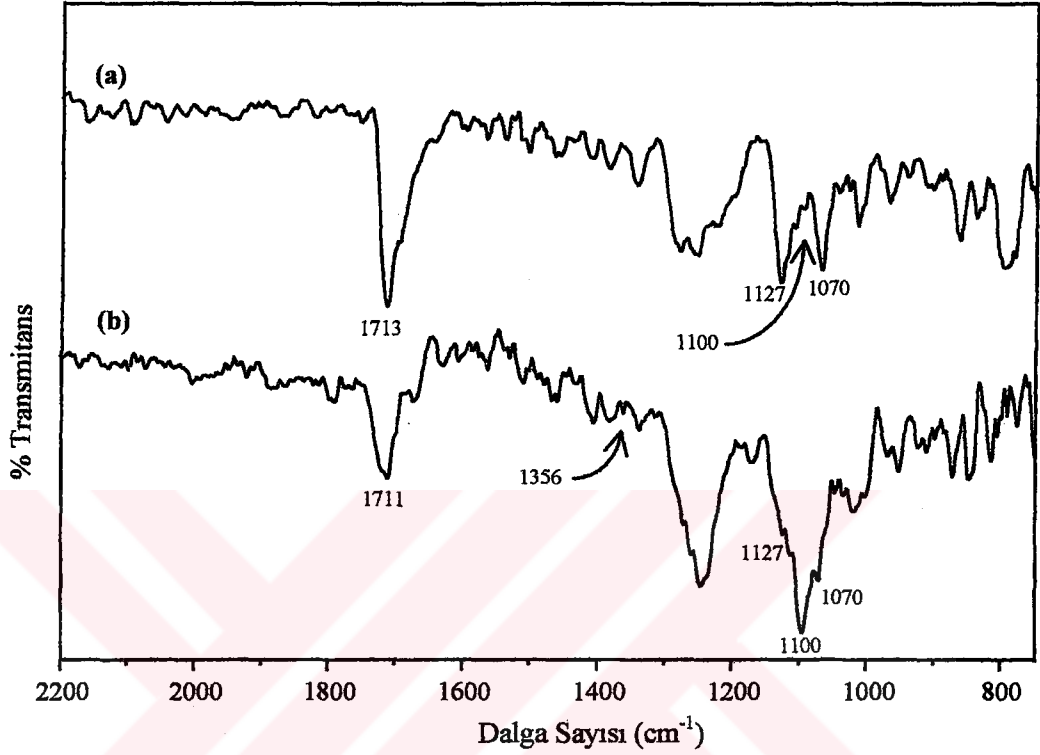
Çeşitli oranlarda LA kullanılarak yapılan bu denemelerde, reaksiyonun iki kademede gerçekleştiği, öncelikle yüksek ortalama molekül ağırlıklı bir ürünün oluşumunun yanı sıra monomerik düzeyde dahi kalabilen veya oligomerik ikinci bir fraksiyonun mevcut olduğu ve zaman içerisinde, bu fraksiyonun da molekül ağırlığının arttığı görülmektedir. Ayrıca, LA oranındaki artış ile reaksiyonun ilk kademelerden itibaren daha hızlı geliştiği görülmüştür. Bu etkinin, LA'in asit gruplarının reaksiyonu katalizlemesinden dolayı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.104 : (a) %90 BHET %10 PLA karışımının 225°C de gerçekleştirilen ½ saat reaksiyonu (deneme 48) ürününün, (b) %90 BHET %10 PLA karışımının 225°C de gerçekleştirilen 2 saat reaksiyonu (deneme 52) ürününün, (c) %90 BHET %10 PLA karışımının 225°C de gerçekleştirilen 4 saat reaksiyonu (deneme 53) ürününün, (d) %90 BHET %10 PLA karışımının 225°C de gerçekleştirilen 8 saat reaksiyonu (deneme 54) ürününün FTIR spektrumları

Farklı oranlarda PLA ile BHET'in reaksiyonu ile elde edilen ürünlerden, %10 PLA içeren ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen ürünlere ait FTIR spektrumlarında (şekil 4.104) görüldüğü gibi PLA ile BHET'in arasında gerçekleşen reaksiyon zamanla gelişmekte, ancak LA içeren karışımlarınkine oranla daha yavaş olmaktadır. Zira 1070 cm⁻¹ de gözlenen OH grubuna ait tepe, 2 saatlik reaksiyon sonunda dahi belirgin bir şekilde görülmektedir. Reaksiyon ilerledikçe bu tepe hemen kaybolmakta ancak oluşan ürünlerde 1100 ve 1124 cm⁻¹ de gözlenen PET'in C-O grubuna ait tepelerin yanı sıra bu bölgede farklı tepeler de gözlenmektedir. Bundan başka, özellikle 2 ve 4 saat sonu ürünlerinde 1356 cm⁻¹ deki PLA'in C-O bağına ait tepenin hala omuz şeklinde gözlenmiş olması ve özellikle PLA'e ait 1084

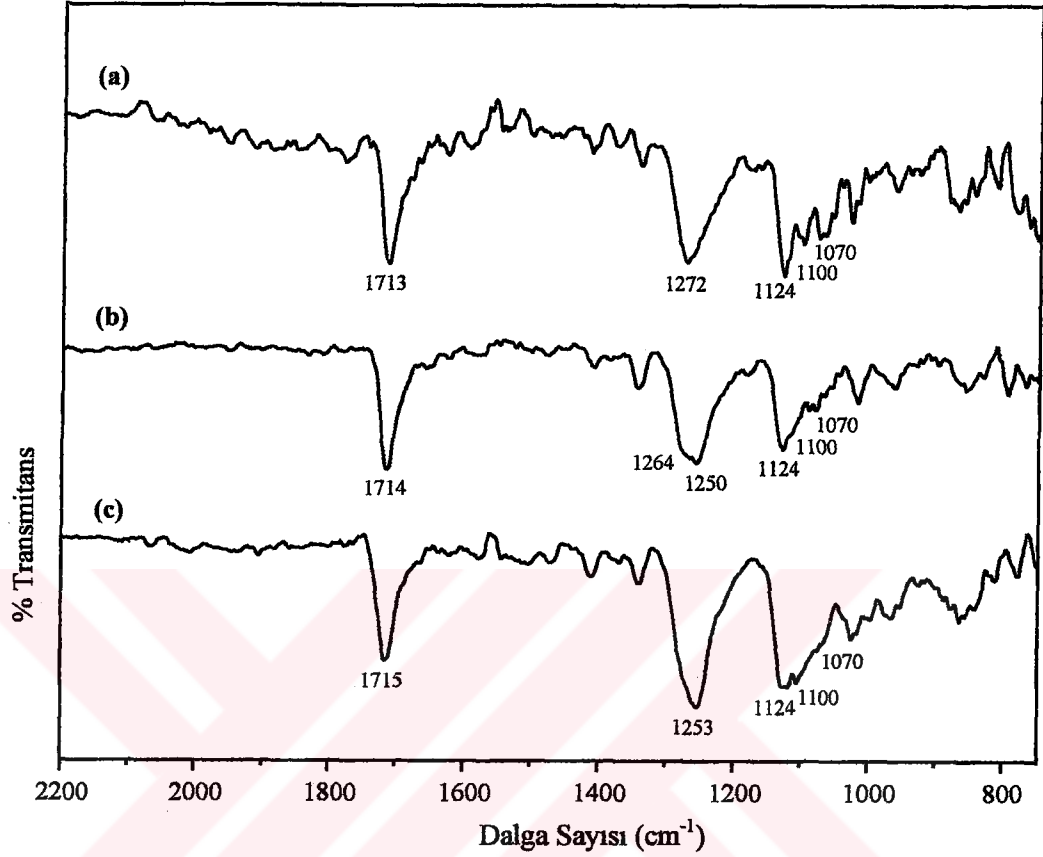
cm^{-1} deki tepenin belirgin bir şekilde 8 saat sonu ürününde gözlenmiş olması, PLA ünitelerinin mevcudiyetine işaret etmektedir. Bu husus %10 PLA ve %10 LA ile hazırlanan ürünlerin FTIR analizleri ve DSC analizleri sonuçlarının (şekil 4.68, 4.71, 4.72, 4.73, 4.81, 4.84, 4.85, 4.86) birlikte değerlendirilmesiyle desteklenmektedir.



Şekil 4.105 : (a) %95 BHET %5 PLA karışımının 225°C de gerçekleştirilen ¼ saat reaksiyonu (deneme 45) ürününün, (b) %95 BHET %5 PLA karışımının 225°C de gerçekleştirilen 4 saat reaksiyonu (deneme 47) ürününün FTIR spektrumları

%5 oranında PLA kullanıldığı zaman (şekil 4.105) yine benzer şekilde, 1070 cm^{-1} civarındaki OH grubuna ait tepe reaksiyon ilerledikçe süreye bağlı olarak belirgin bir şekilde kaybolmaktadır. Ancak burada dikkati çeken husus reaksiyonun başlangıç kademelerinde oluşan üründe, 1027 cm^{-1} deki tepenin (kristalin yapıya ait C-O grubu) şiddetinde, 4 saat sonundaki üründe 1100 cm^{-1} civarında gözlenen ve ¼ saatlik üründe küçük bir tepelik şeklindeki amorf yapıya ait C-O grubundan ileri gelen tepeye nazaran, büyük oranda azalma olması veya diğer bir deyişle 1100 cm^{-1} deki tepenin şiddetindeki bariz artma, başlangıçta oluşan ürünlerin yüksek derecede kristallenmeye eğilimli olduğunu ancak daha sonra bu eğilimin amorf yapı oluşumu yönünde değiştiğini göstermektedir. Yapıdaki bu değişim, bu ürünlerin bölüm 4.2 de verilen DSC eğrilerindeki (şekil 4.77, 4.79) soğutma esnasında elde edilen kristallenmeye ait tepelerin incelenmesiyle açık bir şekilde görülebilmektedir. Ayrıca 4 saat sonundaki

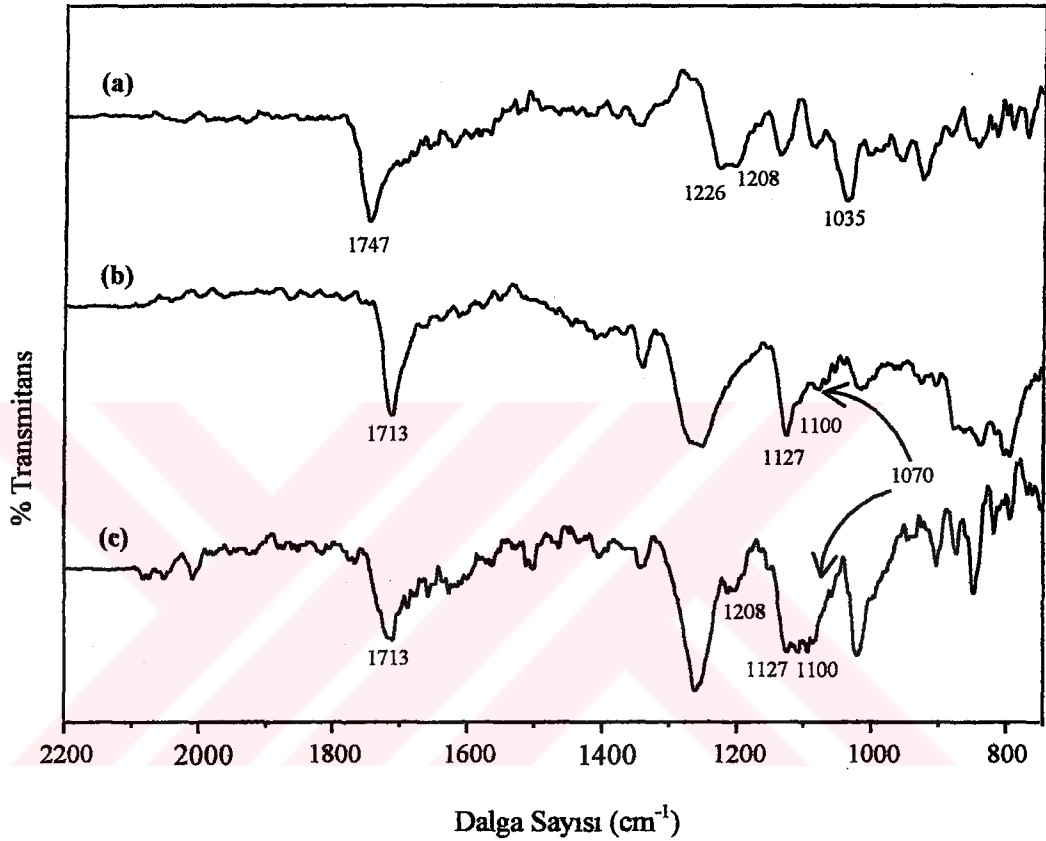
reaksiyon ürününde (şekil 4.105-b), %10 PLA kullanılarak hazırlanan ürüne benzer şekilde (şekil 4.104-c), PLA ünitelerinin varlığı da görülmektedir.



Şekil 4.106 : (a) %97.5 BHET %2.5 PLA karışımının 225°C de ¼ saat gerçekleştirilen reaksiyon (deneme 42) ürününün, (b) %95 BHET %5 PLA karışımının 225°C de 2 saat gerçekleştirilen reaksiyon (deneme 43) ürününün, (c) %95 BHET %5 PLA karışımının 225°C de 4 saat gerçekleştirilen reaksiyon (deneme 44) ürününün FTIR spektrumları

%2.5 PLA kullanılarak hazırlanan ürünlerin FTIR spektrumlarında da (şekil 4.106) benzer şekilde reaksiyon süresindeki artışla yine benzer değişimler gözlenmektedir. Bu ürünlerde de başlangıçta daha yüksek oranda kristal yapı içeren ürünler oluşurken reaksiyonun ilerlemesi ile amorf yapı oranında bir artış yine yukarıda bahsedildiği gibi 1100 ve 1124 cm^{-1} deki tepelerin şiddetindeki değişimden açık bir şekilde görülmektedir.

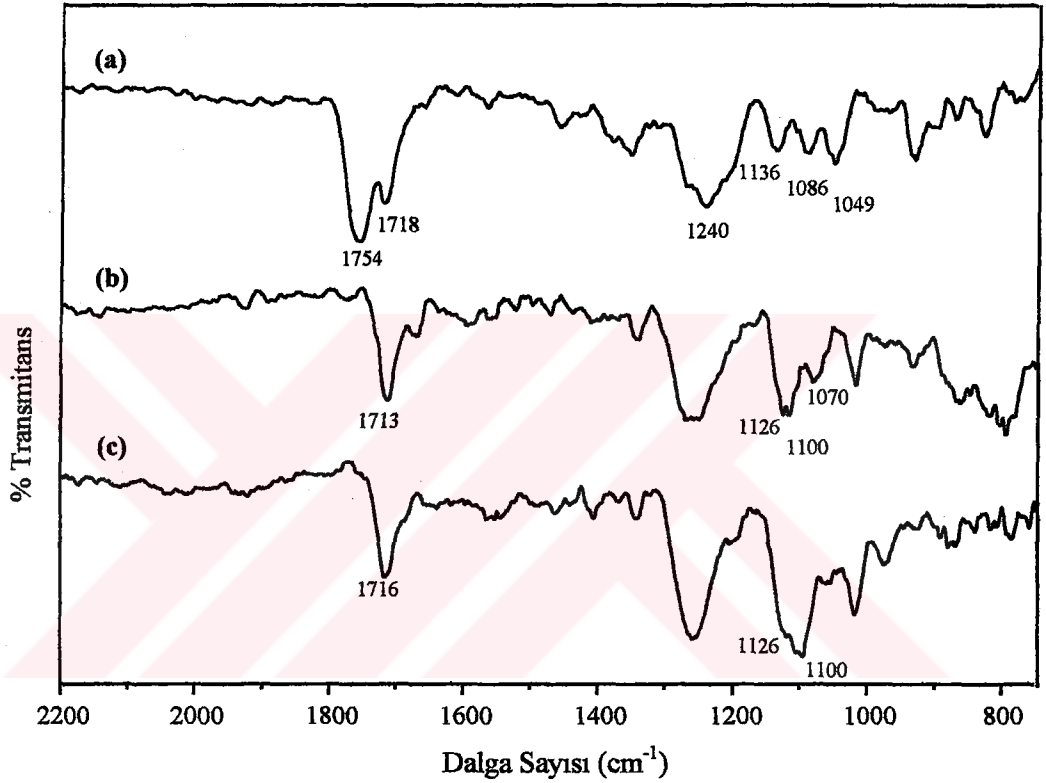
Sonuç itibarı ile PLA kullanımı durumunda, genel olarak reaksiyonun ilk kademesinde kristal faz oranı daha yüksek olan ürünler ve reaksiyon süresindeki artışla da amorf kısmın yüzdesinin yükseldiği ürünler elde edilmektedir. Bölüm 4.2 de verilen DSC analizleri de (şekil 4.74-4.86), özellikle, kristallenme tepeleri incelendiğinde, bunu açık bir şekilde ortaya koymaktadır. Ayrıca, modifiye edilmiş son ürün içerisinde PLA'nın tamamıyla parçalanmadan polimer yapı içerisinde olduğu açıktır. Bölüm 4.4 de verilen hidrolitik bozunma denemelerinin sonuçları da bu yapıyı destekler niteliktedir.



Şekil 4.107 : (a) DLLA'nın, (b) %90 BHET - %10 DLLA karışımının 225°C de 2 saat gerçekleştirilen reaksiyon (deneme 57) ürününün, (c) %90 BHET - %10 DLLA karışımının 225°C de 4 saat gerçekleştirilen reaksiyonu (deneme 58) ürününün FTIR spektrumları

%10 oranında DL-laktid ve %90 BHET kullanılarak hazırlanan reaksiyon ürünlerinin FTIR spektrumları incelendiğinde (şekil 4.107) PLA kullanılması durumundaki sonuçlara paralel olarak, reaksiyonun önce kristallenebilen fraksiyonun daha yüksek olduğu bir üründen, reaksiyon süresindeki artış ile amorf faz oranının arttığı bir ürün oluşumu yönünde geliştiği görülmektedir. Laktid ünitelerinin C=O

grubuna ait 1747 cm^{-1} de gözlenen tepenin 2 saat sonunda küçük bir tepe olarak ve 4 saat sonunda ise tamamıyla kaybolması, laktid ile BHET arasındaki reaksiyonu göstermektedir. Reaksiyon süresinin 4 saate çıkması ile 1713 cm^{-1} deki PET'in C=O grubuna ait tepenin 2 saatlik ürününkine oranla yaygınlaşmış olması, ayrıca $1208\text{-}1210\text{ cm}^{-1}$ deki karakteristik tepenin ortaya çıkması nihai ürünün yapısı içerisinde PLA ünitelerinin varlığını göstermektedir. (şekil 4.107-c) Bu durum LA yerine laktid kullanmanın farklılığını da ortaya koymaktadır. Bölüm 4.2. de verilen DSC analizi sonuçları (şekil 4.89-4.90) ve bölüm 4.4 de verilen hidrolitik bozunma sonuçları da bu hususları destekler niteliktedir.



Şekil 4.108 : (a) LLA'nın, (a) %90 BHET %10 LLA karışımının 225°C de 2 saat gerçekleştirilen reaksiyon (deneme 55) ürününün, (b) %90 BHET %10 LLA karışımının 225°C de 4 saat gerçekleştirilen reaksiyon (deneme 56) ürününün FTIR spektrumları

%10 oranında L-laktid kullanıldığında da (şekil 4.108), DLLA kullanılması durumundakilere benzer sonuçlar elde edilmiştir. Benzer şekilde bölüm 4.2 de verilen DSC analizi (şekil 4.87, 4.88) ve bölüm 4.4 de verilen hidrolitik bozunma denemeleri sonuçları da yapısal benzerlikleri destekler niteliktedir.

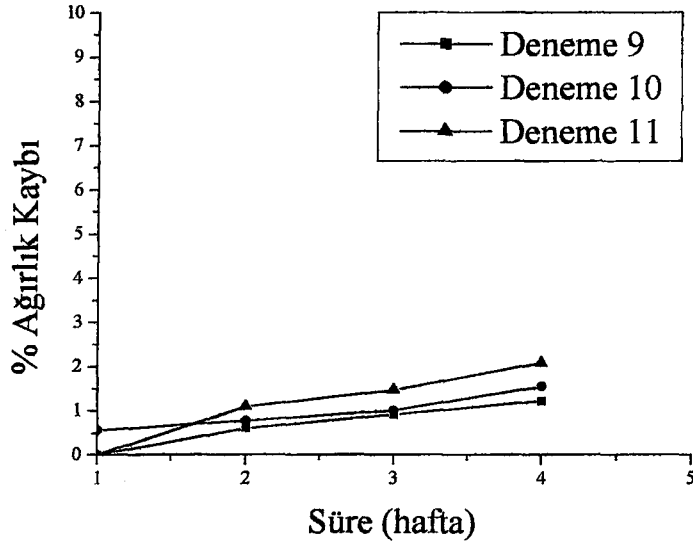
4.4. Hidrolitik Bozunma Sonuçları

Bölüm 3.4 ve 3.5 de belirtildiği şekilde PET ile PLA ve BHET ile LA, PLA, LLA ve DLLA kullanılarak hazırlanan ürünlerin, bölüm 3.8 de belirtilen şekilde yapılan hidrolitik bozunma denemeleri sonrasında, belirli zaman aralıkları ile 4 hafta boyunca belirlenen ağırlık kayıpları toplu halde tablo 4.7 ve tablo 4.8 de, ağırlık kayıplarının zamanla değişimleri ise şekil 4.109 - 4.120 de verilmiştir.

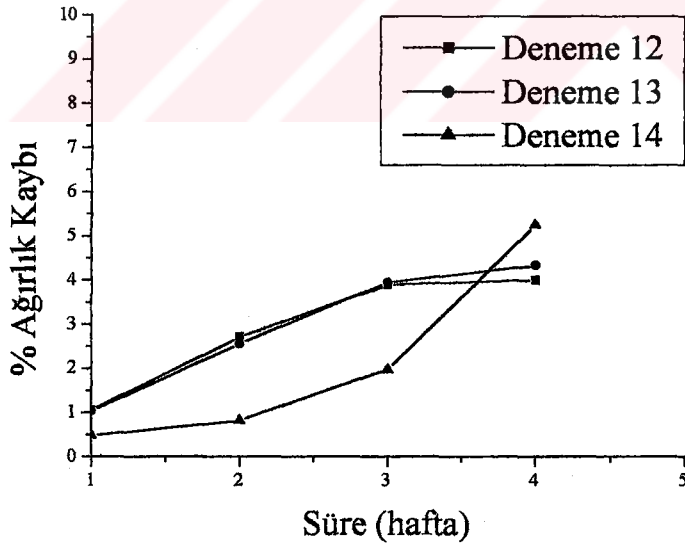
Tablo 4.7: PET kullanılarak gerçekleştirilen denemeler sonunda elde edilen ürünlerin hidrolitik bozunma sonunda gözlenen ağırlık kayıpları

Deneme	PET/PLA % oranı	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	% Ağırlık Kaybı			
				1. hafta	2. hafta	3. hafta	4. hafta
9	90/10	140	8	0.00	0.61	0.92	1.22
10	90/10	140	16	0.56	0.78	1.01	1.55
11	90/10	140	24	0.00	1.10	1.47	2.08
12	90/10	170	8	1.06	2.71	3.89	3.99
13	90/10	170	16	1.04	2.55	3.94	4.33
14	90/10	170	24	0.49	0.82	1.97	5.24
16	50/50	140	16	0.00	1.98	3.47	4.46
18	50/50	170	8	2.78	6.28	8.82	10.57
19	50/50	170	16	4.05	9.38	14.50	19.89
20	50/50	170	24	8.43	18.07	20.83	22.67
21	10/90	140	8	21.69	40.81	46.32	48.74
22	10/90	140	16	25.90	35.25	38.85	42.33
23	10/90	140	24	31.46	34.83	44.38	46.13

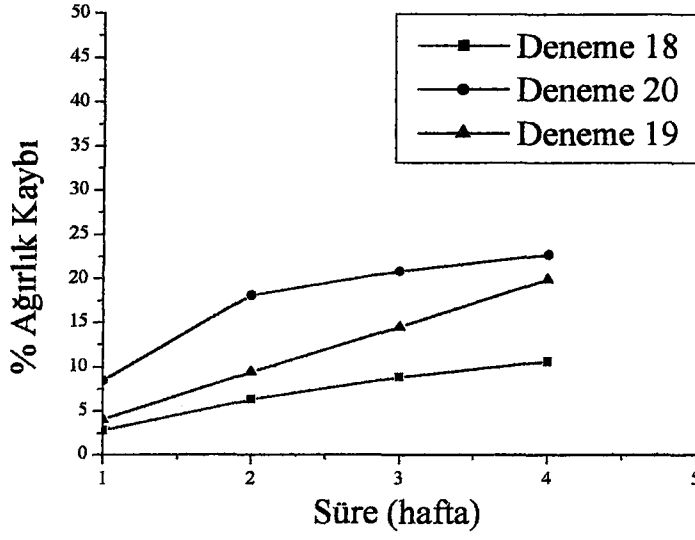
Farklı oranlarda PET ve PLA içeren karışımların, farklı sürelerde ve sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneme ürünlerinin hidrolitik bozunmaları sonucunda elde edilen ağırlık kayıpları incelendiğinde, %10 oranında PLA içeren denemeler birbirleri ile karşılaştırıldığında, 170°C de gerçekleştirilen deneme 12, 13 ve 14 ürünlerinin (şekil 4.110), 140°C de gerçekleştirilen deneme 9, 10 ve 11 ürünlerine (şekil 4.109) oranla biraz daha fazla ağırlık kaybına uğradığı söylenebilir. Bu 170°C de gerçekleştirilen reaksiyonlarda nispeten gerçekleşen bozunmanın bir sonucudur. FTIR ve DSC analizi sonuçları da bu sonuçları desteklemektedir. Ancak genel olarak %10 oranında PLA içeren ve 140°C de elde edilen ürünlerde gözlenen ağırlık kayıplarının reaksiyon süresi artsa bile %1-2 mertebesinde kalması, reaksiyon ilerledikçe kristallenmenin artmasından ileri gelmektedir. Reaksiyonların çözücü içerisinde gerçekleştirilmesi nedeniyle bu beklenen bir sonuçtur, ayrıca bölüm 4.2 ve 4.3 de verilen DSC ve FTIR analizi sonuçları da kristallenmenin arttığını göstermektedir.



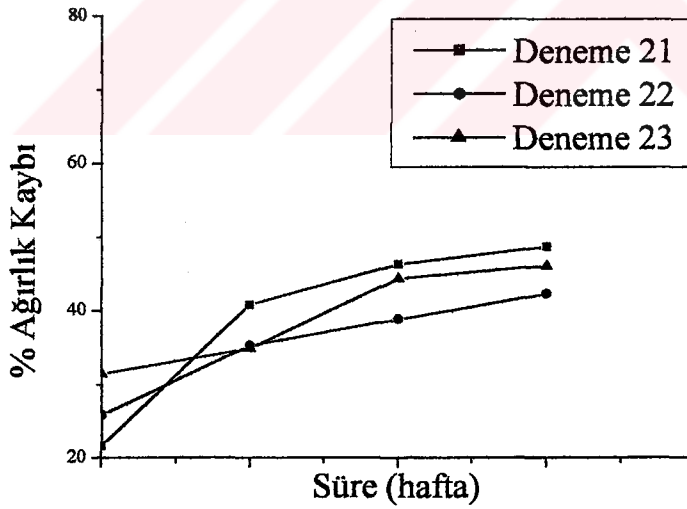
Şekil 4.109: Deneme 9, deneme 10 ve deneme 11 ürünlerinin 4 hafta sonunda belirlenen % ağırlık kayıpları



Şekil 4.110: Deneme 12, deneme 13 ve deneme 14 ürünlerinin 4 hafta sonunda belirlenen % ağırlık kayıpları



Şekil 4.111: Deneme 18, deneme 19 ve deneme 20 ürünlerinin 4 hafta sonunda belirlenen % ağırlık kayıpları



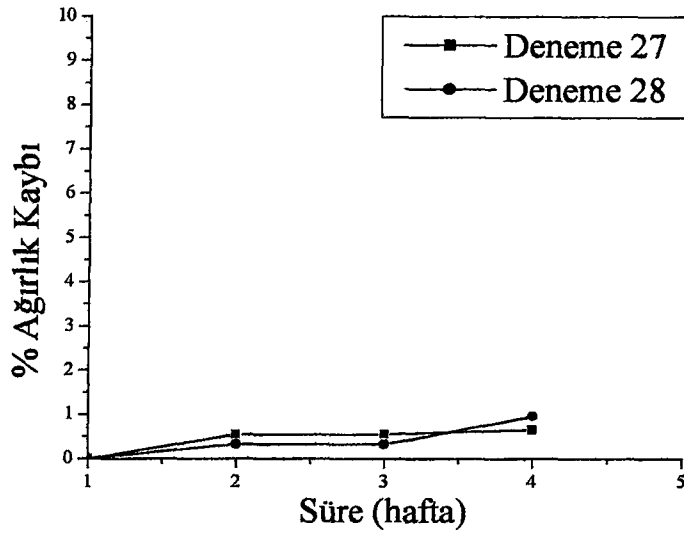
Şekil 4.112: Deneme 21, deneme 22 ve deneme 23 ürünlerinin 4 hafta sonunda belirlenen % ağırlık kayıpları

Modifiye ürün içindeki PLA miktarı %50'ye çıkarıldığında (deneme 18, 19 ve 20) ağırlık kayıplarının, %10'luklara nazaran daha fazla olduğu da gözlenmiştir (şekil 4.111). %90 oranında PLA içeren ve 140°C de gerçekleştirilen deneme 21, 22 ve 23 ürünlerinde ise ağırlık kayıpları diğer ürünlerin hepsinden daha yüksek sonuçlar vermiştir (şekil 4.112). Bu nihai üründe reaksiyona girmeden kalan PLA ünitelerinin mevcudiyetinden kaynaklanmaktadır.

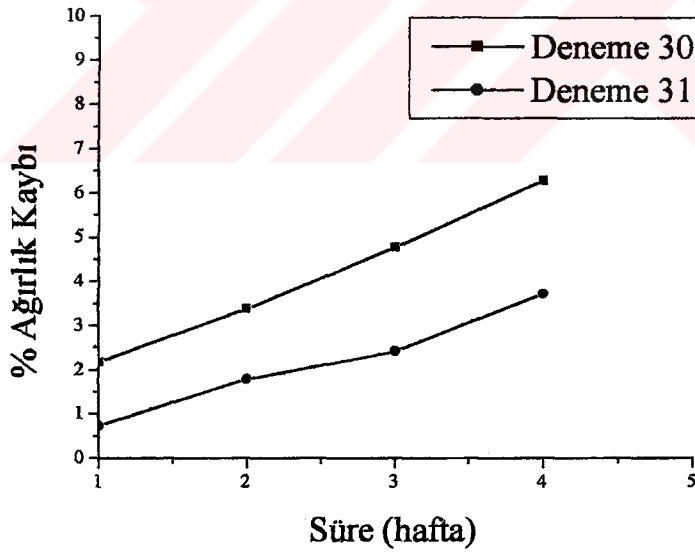
Tablo 4.8: BHET kullanılarak gerçekleştirilen denemeler sonunda elde edilen ürünlerin hidrolitik bozunma sonunda gözlenen % ağırlık kayıpları

Deneme	Başlangıç Maddeleri	% oran	Süre (saat)	% Ağırlık Kaybı			
				1. hafta	2. hafta	3. hafta	4. hafta
PET	-	-	-	0.00	0.00	0.00	0.00
27	BHET/LA	100 / 0	2	0.00	0.54	0.54	0.65
28		100 / 0	4	0.00	0.32	0.32	0.96
30		97,5 / 2,5	2	2.18	3.38	4.77	6.29
31		97,5 / 2,5	4	0.74	1.79	2.42	3.72
33		95 / 5	2	0.00	0.76	1.08	1.41
34		95 / 5	4	0.30	0.60	0.70	1.21
37		90 / 10	1	2.98	4.99	6.38	8.43
39		90 / 10	2	0.93	2.07	2.90	3.77
40		90 / 10	4	0.33	1.00	1.56	2.35
43		BHET/PLA	97,5 / 2,5	2	3.92	6.04	7.31
44	97,5 / 2,5		4	0.43	1.94	3.23	4.32
46	95 / 5		2	4.31	6.47	8.29	10.20
47	95 / 5		4	0.00	0.29	0.39	0.68
50	90 / 10		1	12.42	16.33	18.68	25.03
52	90 / 10		2	9.49	13.16	15.75	20.14
53	90 / 10		4	4.12	6.98	8.58	10.98
55	BHET/LLA	90 / 10	2	5.67	8.45	10.14	13.59
56		90 / 10	4	2.40	4.49	6.37	8.78
57	BHET/DLLA	90 / 10	2	4.54	7.61	9.52	12.89
58		90 / 10	4	4.90	7.87	10.11	12.73

Sadece BHET içeren ve 225°C de gerçekleştirilen reaksiyon ürünlerinin 4 hafta sonundaki ağırlık kayıpları (deneme 27 ve 28), 2 saatlik ürün için %0.65 iken 4 saatlik üründe ise %0.96 olarak bulunmuştur (tablo 4.8-şekil 4.113). Referans olarak hazırlanan ve sadece BHET içeren bu ürünlerde % ağırlık kayıplarının %1'in altında olması, modifiye edilmemiş BHET'in hidrolitik dayanımının yüksek olduğunu göstermektedir ki bu da beklenen bir sonuçtur.



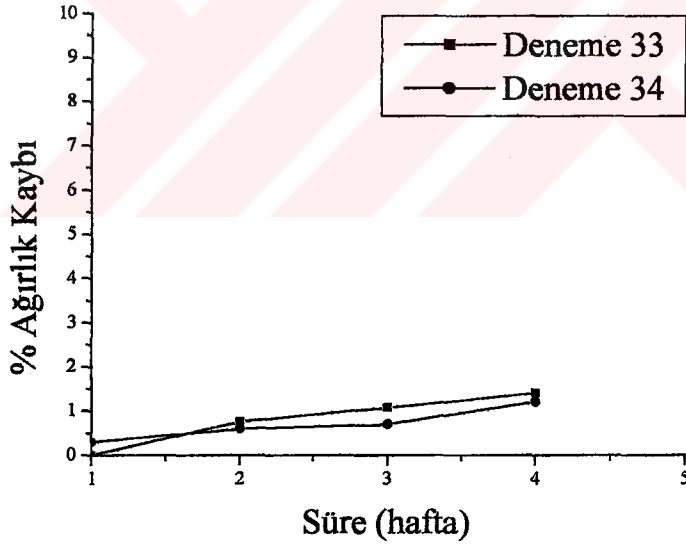
Şekil 4.113: Deneme 27 ve deneme 28 ürünlerinin 4 hafta sonunda belirlenen % ağırlık kayıpları



Şekil 4.114: Deneme 30 ve deneme 31 ürünlerinin 4 hafta sonunda belirlenen % ağırlık kayıpları

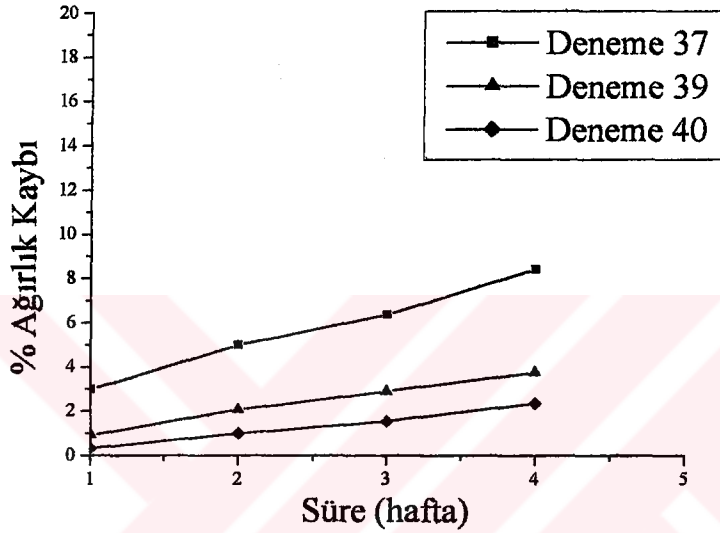
%2.5 LA içeren deneme 30 ve 31 ürünlerinde 4 hafta sonundaki ağırlık kayıpları, 2 saatlik ürün için %6.29 iken 4 saatlik üründe ise %3.72 olarak bulunmuştur (tablo 4.8-şekil 4.114). Reaksiyon süresindeki artış ile hidrolitik bozunma sonundaki ağırlık kaybındaki bu azalmanın, reaksiyon süresi ile polimerizasyonun ilerlemesi ve daha yüksek molekül ağırlıklı ürünlerin oluşması nedeniyle olduğu açıktır. Zira bölüm 4.2 ve 4.3 de verilen DSC ve FTIR analizleri sonunda, reaksiyonun ilk kademesinde (2 saat sonunda) yüksek molekül ağırlıklı polimerik ünitelerin oluşmasının yanı sıra yapıda daha düşük molekül ağırlıklı fraksiyonların ve hatta oligomerik ve monomerik ürünlerin bulunduğu gözlenmiştir.

%5 LA içeren deneme 33 ve 34 ürünlerinde ise 4 hafta sonundaki ağırlık kayıpları, 2 saatlik ürünlerde %1.41 iken 4 saatlik üründe ise %1.21 civarındadır (tablo 4.7-şekil 4.115). Bölüm 4.2 ve 4.3 de verilen DSC ve FTIR analizleri sonuçlarına göre reaksiyonun ilk 15 dakikasında yüksek molekül ağırlıklı ürün ve monomer karışımı şeklinde bir reaksiyon ürününün mevcut olduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla hidrolitik bozunma sonuçlarının bu mertebede kalması doğaldır. Süre ilerledikçe reaksiyonun tamamlanması sebebiyle de ağırlık kaybının düşmesi beklenen bir sonuçtur.



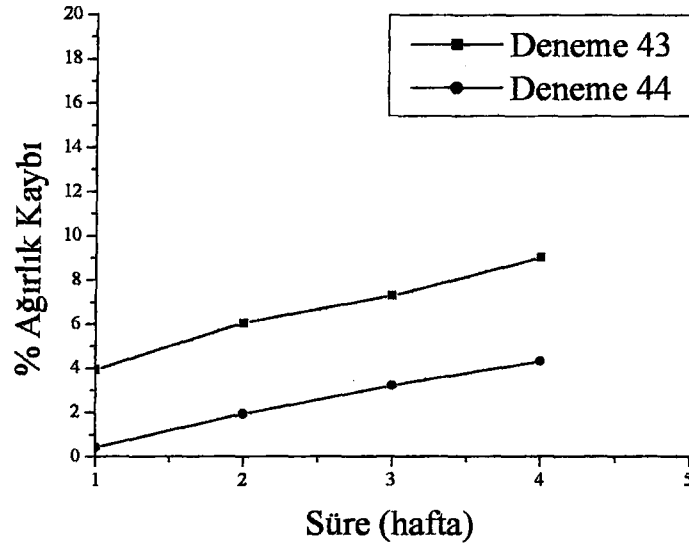
Şekil 4.115: Deneme 33 ve deneme 34 ürünlerinin 4 hafta sonunda belirlenen % ağırlık kayıpları

%10 LA içeren deneme 37, 39 ve 40 ürünlerinde ise 4. hafta sonundaki ağırlık kayıpları 1, 2 ve 4 saat sonu ürünleri için sırasıyla % 8.43, % 3.77 ve % 2.35 olarak bulunmuştur (tablo 4.7-şekil 4.116). Yine %5 LA içeren ürünlere benzer şekilde reaksiyonun zaman ile geliştiği, böylece hem polimerizasyon derecesinin ve hem de özellikle kristallenme derecesinin arttığı ve bu nedenle ağırlık kayıplarının azaldığı açıktır. Zamanla yapıdaki bu değişim, özellikle bölüm 4.2 de verilen DSC analizleri de incelendiğinde açık bir şekilde görülmektedir.

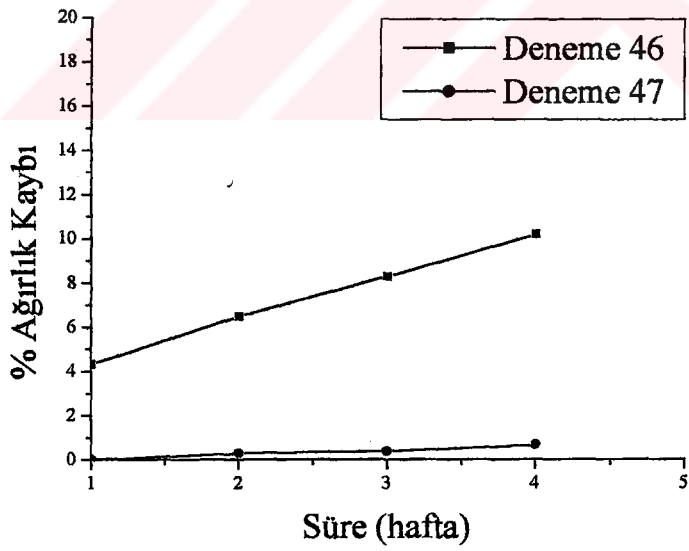


Şekil 4.116: Deneme 37, deneme 39 ve deneme 40 ürünlerinin 4 hafta sonunda belirlenen % ağırlık kayıpları

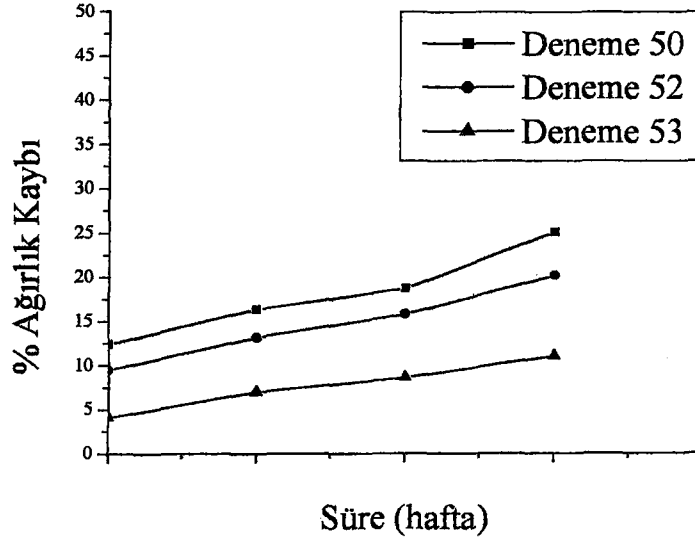
%2.5 oranında PLA içeren deneme 43 ve 44 ürünlerinde hidrolitik bozunma sonucundaki ağırlık kayıpları 2 saat sonunda %9.04 iken 4 saat sonunda %4.32'ye düşmüştür. %5 oranında PLA içeren deneme 46 ve 47 ürünlerinde ise ağırlık kayıpları 2 saat sonunda %10.20 değerinden, 4 saat sonunda %0.68'e düşmüştür. %10 oranında PLA içeren deneme 50, 52 ve 53 ürünlerinin hidrolitik bozunmaları sonucunda elde edilen ağırlık kayıpları da 1 saatlik üründe %25.03, 2 saatlik üründe %20.14 ve 4 saatlik üründe ise %10.98 olarak bulunmuştur (tablo 4.7, şekil 4.117-4.118).



Şekil 4.117: Deneme 43 ve deneme 44 ürünlerinin 4 hafta sonunda belirlenen % ağırlık kayıpları



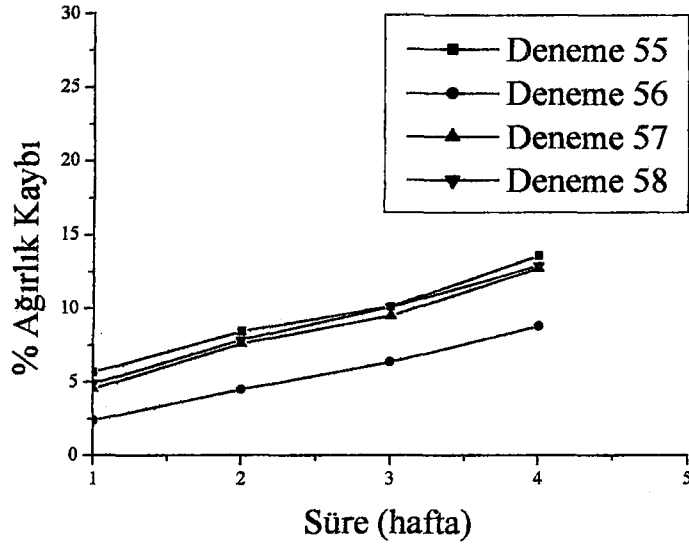
Şekil 4.118: Deneme 46 ve deneme 47 ürünlerinin 4 hafta sonunda belirlenen % ağırlık kayıpları



Şekil 4.119: Deneme 50, deneme 52 ve deneme 53 ürünlerinin 4 hafta sonunda belirlenen % ağırlık kayıpları

LA ve PLA kullanılarak hazırlanan bu ürünlerin hidrolitik bozunma sonuçları birbirleri ile karşılaştırıldığında, PLA kullanımının, elde edilen ürünün hidrolitik bozunmasını belirgin ölçülerde artırdığı açıktır. Özellikle bölüm 4.3 de verilen FTIR analizi sonuçlarından açık bir şekilde görüldüğü gibi, PLA kullanılarak hazırlanan ürünler, polimer yapı içerisinde blok yapıda PLA üniteleri içermektedir. PLA ünitelerinin hidrolitik bozunmaya hassasiyeti dikkate alındığında elde edilen sonuçlar beklentiler ile paraleldir.

%10 oranında laktid içeren deneme 55, 56, 57 ve 58 ürünlerinde hidrolitik bozunma sonucundaki ağırlık kayıpları incelendiğinde (tablo 4.7, şekil 4.120) ise L- veya DL- laktid kullanımının pek bir farkı gözlenmemekle birlikte, ağırlık kayıplarının %10 lar civarında olması yine PLA içeren ürünlere paralel bir şekilde nihai üründe PLA ünitelerinin mevcudiyetinden kaynaklanmaktadır. PLA ünitelerinin varlığı FTIR analizleri ile açık bir şekilde tespit edilmiştir. PLA kullanılarak hazırlanan ürünlere oranla ağırlık kaybının bu derece yüksek olmasının bir diğer nedeni de elde edilen ürünlerin daha düşük molekül ağırlığına sahip olmaları ve kristalinitelerinin daha düşük olmasıdır ki bu yapısal özellikleri hem DSC ve hem de FTIR analizleri ile daha önceki bölümlerde (bölüm 4.2 ve 4.3) ortaya konulmuştur.



Şekil 4.120: Deneme 55, deneme 56, deneme 57 ve deneme 58 ürünlerinin 4 hafta sonunda belirlenen % ağırlık kayıpları

4.5. Biyolojik Aktivite Testi Sonuçları

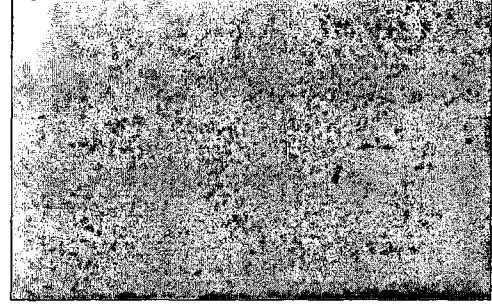
Bölüm 3.4 ve 3.5 de belirtildiği şekilde PET ile PLA ve BHET ile LA, PLA, LLA ve DLLA kullanılarak hazırlanan ürünlerden bazılarının, bölüm 3.9 de belirtildiği şekilde yapılan biyolojik aktivite testlerinin sonrasında elde edilen % ağırlık kayıpları ve 7 gün boyunca yapılan koloni sayımı sonuçları tablo 4.9 da, SEM fotoğrafları ve optik mikroskop fotoğrafları da şekil 4.121- 4.128 de verilmiştir.

Tablo 4.9: Biyolojik aktivite testi sonuçları

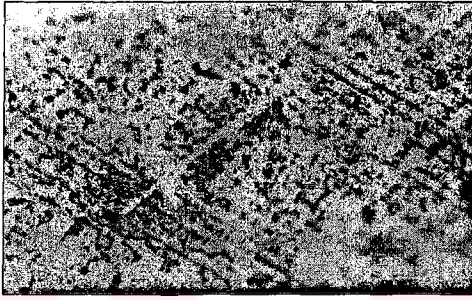
Deneme	Başlangıç Maddeleri	% oran	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	% Ağırlık Kaybı	Koloni Sayımı Sonuçları	
						1.gün	7.gün
PET	-	-	-	-	0.00	5.0×10^7	6.0×10^6
PLA	-	-	-	-	-	5.0×10^7	1.1×10^3
9	PET/PLA	90 / 10	140	8	0.00	5.0×10^7	9.8×10^6
10		90 / 10	140	16	0.00	5.0×10^7	9.9×10^6
11		90 / 10	140	24	0.00	5.0×10^7	9.8×10^6
13		90 / 10	170	16	5.90	5.0×10^7	9.6×10^6
19		50 / 50	170	16	17.40	5.0×10^7	9.7×10^6
27	BHET/LA	100 / 0	225	2	0.00	-	-
31		97,5 / 2,5	225	4	0.00	5.0×10^7	9.7×10^6
34		95 / 5	225	4	0.00	5.0×10^7	9.2×10^6
39		90 / 10	225	2	1.30	5.0×10^7	5.4×10^6
40		90 / 10	225	4	1.00	5.0×10^7	8.1×10^6
41		90 / 10	225	8	0.40	5.0×10^7	9.9×10^6
44	BHET/PLA	97,5 / 2,5	225	4	0.00	5.0×10^7	1.1×10^7
47		95 / 5	225	4	0.00	5.0×10^7	9.8×10^6
52		90 / 10	225	2	4.90	5.0×10^7	8.4×10^6
53		90 / 10	225	4	1.90	5.0×10^7	9.1×10^6
54		90 / 10	225	8	0.30	5.0×10^7	9.8×10^6
55	BHET/LLA	90 / 10	225	2	1.85	5.0×10^7	8.6×10^6
56		90 / 10	225	4	0.20	5.0×10^7	9.3×10^6
57	BHET/DLLA	90 / 10	225	2	3.90	5.0×10^7	9.1×10^6
58		90 / 10	225	4	2.20	5.0×10^7	8.8×10^6



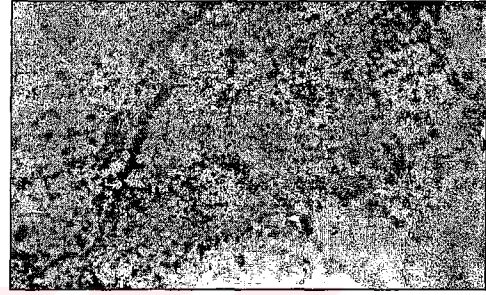
Şekil 4.121: Deneme 19 ürününün optik mikroskop fotoğrafı



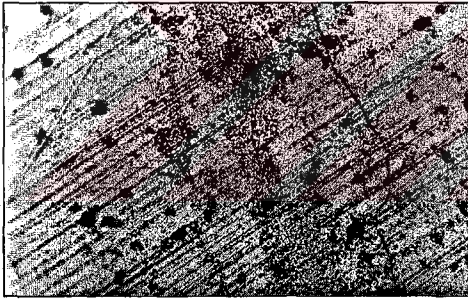
Şekil 4.122: Deneme 40 ürününün optik mikroskop fotoğrafı



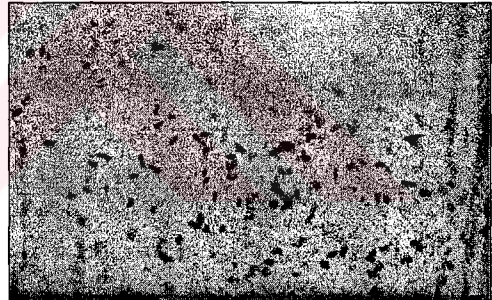
Şekil 4.123: Deneme 41 ürününün optik mikroskop fotoğrafı



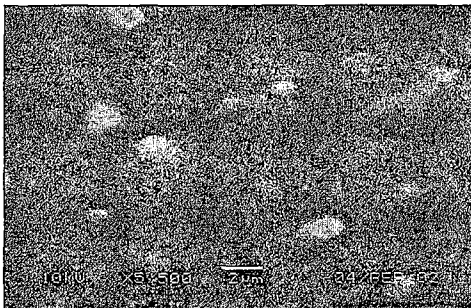
Şekil 4.124: Deneme 52 ürününün optik mikroskop fotoğrafı



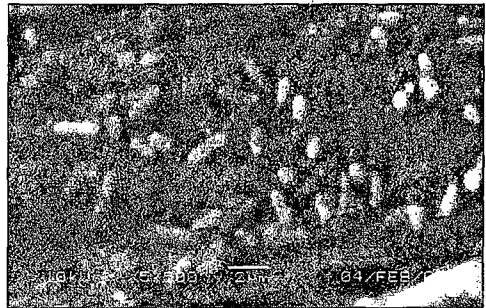
Şekil 4.125: Deneme 54 ürününün optik mikroskop fotoğrafı



Şekil 4.126: Deneme 56 ürününün optik mikroskop fotoğrafı



Şekil 4.127: Atık PET'in SEM fotoğrafı



Şekil 4.128: Deneme 39 ürününün SEM fotoğrafı

Şekil 4.121-4.128'de deneme ürünlerinden bazılarının optik mikroskop fotoğrafları görülmektedir. Fotoğraflar kaynaklarda verilen [142] fotoğraf görüntüleri ile paraleldir. Şekil 4.121, 4.122, 4.124 ve 4.126'da görülen optik mikroskop fotoğrafları 1000 büyütme ile, şekil 4.123'de görülen optik mikroskop fotoğrafı 500 büyütme ile, şekil 4.125'de görülen optik mikroskop fotoğrafı 200 büyütme ile çekilmiştir. Şekil 4.127 ve 4.128'de görülen SEM fotoğrafları ise 5500 büyütme ile çekilmiştir.

Genel olarak, biyolojik aktivite testi sonunda, deneme ürünlerinden hazırlanan tabletlerin optik mikroskopta ve SEM de yüzey görüntüleri incelendiğinde ürünlerdeki modifiye edici komponentin miktarı ve reaksiyon süresi arttıkça bakterilerin yüzeyde tutunabilme olasılığının arttığı görülmüştür. Optik mikroskopta çekilen fotoğraflarda ürünlerin amorf bölgelerinde kristalin bölgelere oranla daha yoğun bir bakteri mevcudiyeti tespit edilmiştir. Ayrıca reaksiyon ilerledikçe amorf bölgelerde bir miktar bakteri gözlenmeye devam ederken, kristalin bölgelerde tutunabilen bakteri sayısında, optik mikroskopta gözle fark edilebilen düzeyde bir azalma olduğu gözlenmiştir.

Tabletlerin teste tabi tutulduğu sıvı ortamında yapılan koloni sayımlarında, sadece PLA ile hazırlanan tabletlerde 7 gün sonunda bakteri sayısında belirgin bir azalma gözlenmiştir. Bu azalma, PLA in bakteriler için tek başına uygun bir ortam olmadığı şeklinde yorumlanabilir. Zira PLA, bakterilerin kendi atıkları olan LA oluşumuna [143] sebebiyet verdiği için yaşamsal dengelerinin çok kısa bir sürede bozulmasına sebep olmaktadır. Ancak diğer deneme ürünlerinden hazırlanan hiçbir tablet için bu süre sonunda bakteri sayısında kayda değer bir azalma gözlenmemiştir. Bu da modifikasyonlar sonucunda elde edilen ürünlerde, PLA'in tamamen reaksiyona girdiği ve blok şeklindeki bu kısımların bozunmalarının sadece PLA içeren örneğe oranla oldukça yavaş olduğunu göstermektedir.

%90 PET ve %10 PLA içeren karışımın 170°C de 16 saat ısıtılan deneme 13 ürününde biyolojik aktivite testi sonunda %6'lık bir ağırlık kaybı gözlenmiştir. Aynı karışımın 140°C de 16 saat ısıtılan paralel deneme 10 ürününde ise ağırlık kaybı gözlenmemiştir. Bu, hidrolitik bozunma denemelerinde elde edilen sonuçlara paralel olarak, 170°C de gerçekleştirilen reaksiyon ürünlerinde nispeten meydana gelen bozunmanın bir sonucudur. DSC ve FTIR analizi sonuçları da bunu destekler niteliktedir. Ayrıca yine 170°C de gerçekleştirilen ve %50-50 oranlarında PET/PLA içeren karışımın 16 saat ısıtıldığı deneme 19 ürününde de bir ağırlık kaybı gözlenmiştir. Burada gözlenen ağırlık kaybı %10 oranında PLA içeren ürünlere nazaran daha yüksektir ki bu da reaksiyon sonunda nihai üründe PET ile reaksiyona girmeden kalan PLA'nın varlığını düşündürmektedir. Zira tablet yüzeyinde çok yoğun olmayan bakteri miktarına rağmen (şekil 4.121), ağırlık kaybının yüksekliği ve bölüm 4.2 de verilen DSC analizi sonuçları bu düşüncüyü destekler niteliktedir. Biyolojik aktivite testi sonrasında, PET/PLA içeren deneme 9, 10, 11 ve 13 ürünlerinden hazırlanan tabletler optik mikroskopta incelendiğinde, tablet yüzeyinde bakteri gözlenmemiştir.

Hammadde olarak BHET ve LA kullanılarak, farklı oranlarda ve farklı sürelerde gerçekleştirilen reaksiyon ürünlerinin biyolojik aktivite testi sonuçları incelendiğinde, yalnızca %10 oranında LA içeren deneme 39, 40 ve 41 ürünlerinde ağırlık kaybı gözlenmiştir. 2 saatlik reaksiyon ürünlerinden itibaren gözlenmeye başlayan ve reaksiyon süresi arttıkça azalan ağırlık kaybı, bu reaksiyon ürünlerinin kristal yapılarının değişiminden kaynaklanmaktadır. Bölüm 4.2 ve 4.3 de verilen DSC ve FTIR analizi sonuçları, reaksiyon ilerledikçe ürünün kristallenme özelliğinin değiştiğini göstermektedir. Biyolojik bozunmanın ürünün öncelikle amorf kısımlarında gerçekleştiği göz önüne alındığında bu sonuçlar beklenen sonuçlardır. Biyolojik aktivite testi sonrasında, %10 LA içeren deneme ürünlerinden hazırlanan tabletler optik mikroskopta incelendiğinde, tablet yüzeylerinde yoğun miktarda bakteri gözlenmiştir. Bu ürünlerin yüzey fotoğrafları şekil 4.122, 4.123 ve 4.128'de verilmiştir.

%2.5 ve %5 oranlarında LA içeren deneme 31 ve 34 ürünlerinde ise DSC ve FTIR analizlerinde 2 saat sonunda bile reaksiyonun hemen hemen tamamlandığı, kristalin ve yüksek molekül ağırlıklı son ürünlerin oluştuğu gözlemlendiğinden biyolojik bozunma sonunda ağırlık kaybı olmaması yine beklenen bir sonuçtur. Biyolojik aktivite testi sonrasında, bu deneme ürünlerinden hazırlanan tabletler optik mikroskopta incelendiğinde, tablet yüzeylerinde bakteri gözlenmemiştir.

PLA içeren ürünlerde de LA içeren ürünlere paralel olarak sadece %10 oranında PLA içeren deneme 52, 53 ve 54 ürünlerinde bir ağırlık kaybı gözlenmiştir. Buradaki ağırlık kaybının, LA içeren ürünlere nazaran biraz daha yüksek olması yine bölüm 4.2, 4.3 ve 4.4 de verilen DSC ve FTIR analizlerinde ve hidrolitik bozunma denemelerinde de görüldüğü gibi reaksiyonun daha yavaş yürümesinden ve PLA'in ürün içerisinde belirli oranda blok şeklinde yapıya girmesinden kaynaklanmaktadır. Biyolojik aktivite testi sonrasında, %10 PLA içeren deneme ürünlerinden hazırlanan tabletler optik mikroskopta incelendiğinde, tablet yüzeylerinde yoğun miktarda bakteri gözlenmiştir. Bu ürünlerin yüzey fotoğrafları şekil 4.124 ve 4.125'de verilmiştir. Diğer deneme ürününün fotoğrafı da benzer şekildedir.

BHET'in yanı sıra %10 oranında LLA veya DLLA içeren karışımların 2 ve 4 saatlik deneme 55, 56, 57 ve 58 ürünlerinin hepsinde de biyolojik aktivite denemesi sonunda benzer sonuçlar gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar %10 oranında LA veya PLA içeren ürünlerde elde edilen ağırlık kayıpları ile aynı mertebededir. Görüldüğü gibi LLA veya DLLA kullanımının nihai ürünün biyolojik bozunması üzerinde belirgin bir etkisi bulunmamaktadır. Biyolojik aktivite testi sonrasında, %10 LLA veya DLLA içeren deneme ürünlerinden hazırlanan tabletler optik mikroskopta incelendiğinde, tablet yüzeylerinde PLA ve LA içeren deneme ürünlerinden farklı olarak yoğun olmayan miktarda bakteri gözlenmiştir. Bu ürünlerden deneme 56 ürününün yüzey fotoğrafı şekil 4.126'da verilmiştir. Diğer deneme ürünlerinin fotoğrafları da benzer şekildedir.

Diğer denemeler ile karşılaştırmak amacıyla saf BHET ve atık PET tozundan hazırlanan tabletlerin biyolojik aktivite testi sırasında koloni sayımları yapılmış, test sonrasında da yüzeyleri optik mikroskop ve SEM ile incelenmiştir. BHET ve atık PET'den (Şekil 4.127) hazırlanan tabletlerin yüzeylerinde hiç bakteri gözlenmemiştir.

7 gün sonunda bakteri süspansiyonunda yapılan koloni sayımlarına bakıldığında, sadece PLA'den hazırlanan tablet dışında tüm örneklerde, konsantrasyon 10^6-10^7 mertebesinde kalmıştır. Tabletlerin, bakterilerin çoğalmasını takip eden durgunluk aşamasında süspansiyon içine yerleştirildikleri göz önüne alınırsa bu durumda, tabletlerin bakterilerin yaşaması için uygun ortamlar olduğu ya da en azından bakterilerin ölümüne sebebiyet vermediği anlaşılmaktadır. Zira bakterilerin büyümesi için uygun bir besi ortamına sahip olamayan sadece PET'den hazırlanmış tabletlerde dahi bakteriler hemen ölmemiş, PET bakterilerin yaşamasına olumsuz bir etki göstermemiştir. Ancak saf PLA'den hazırlanan tabletlerde ise bunun tam tersi bir durum söz konusudur. PLA, durgunluk kademesinde olan bakterilerin ölümlerini hızlandırmış ve 7 gün sonunda süspansiyondaki bakteri konsantrasyonu 10^7 den 10^3 mertebesine kadar düşmüştür. Bu durum daha önce de bahsedildiği gibi sadece PLA'in bakterileri için tek başına uygun bir ortam olmadığı şeklinde yorumlanabilir.

Sadece PLA'den hazırlanan tabletlerde, saf PLA'in kolaylıkla bozunabilmesi ve laktik aside parçalanması sebebiyle bakteri süspansiyonu içindeki LA oranının yükseldiği, bakterilerin kendi atıkları olan LA ile birlikte bu yükselmenin LA dengesini ve dolayısıyla bakterinin yaşamsal dengesini bozduğunu söylemek mümkün olmaktadır. Ancak PLA'in modifiye edici komponent olarak ana polimer yapısına girmesi sonucu oluşan örneklerde ise PLA'in bu olumsuz katkısı ortadan kalkmakta ve bu ürünlerden hazırlanan tabletlerde bakteri süspansiyonu konsantrasyonu 10^6-10^7 civarında sabit kalmaktadır.

4.6. SONUÇLAR

1. Ağırlıkça farklı oranlarda PET ve PLA kullanılarak, çözücülü (o-nitrofenol) ortamda, dibütil kalay oksit (DBKO) katalizörlüğünde, 140 ve 170°C'lerde ve 8, 16 ve 24 saatlik periyotlarda PET'in modifikasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.
2. Ağırlıkça farklı oranlarda BHET ve LA/PLA/LLA/DLLA kullanılarak, çözücüsüz ortamda, çinko asetat (ZnAc) katalizörlüğünde, 225°C de ve 20 mmHg'da, ¼-8 saatlik periyotlarda BHET'in modifikasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.
3. PET ve/veya BHET'in LA, LLA, DLLA, PLA ile reaksiyonları sonucunda, kristallenme özelliğine ve 230-255°C aralığında erime sıcaklığına sahip olan modifiye ürünler elde edilmiştir.
4. Modifiye ürünler başlangıç maddelerine göre farklı ısıl özellikler göstermektedir.
5. Modifiye edici komponent türüne ve miktarına bağlı olarak, ana PET zinciri içerisine monomerik veya polimerik üniteler şeklinde girmektedir.
6. Modifikasyon sonunda hidrolitik ve biyolojik olarak bozunabilir ürünler elde edilmiştir.
7. Fosfat tamponu içerisinde, pH:7.2 de ve 60°C de gerçekleştirilen hidrolitik bozunma sonucu elde edilen ağırlık kayıpları 4. hafta sonu itibarı ile kullanılan başlangıç maddelerine ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak %0.7-49 arasında değişmektedir.
8. *Pseudomonas aeruginosa* bakterisi kullanılarak gerçekleştirilen biyolojik bozunabilirlik testleri sonucu elde edilen ağırlık kayıpları 1 haftalık süre sonunda, kullanılan başlangıç maddelerine ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak %0.2-17 arasında değişmektedir.
9. Genel olarak LA/LLA/DLLA yerine PLA kullanımının bozunabilir ürün eldesi için daha uygun olduğu belirlenmiştir.

V. KAYNAKLAR

1. AKOVALI, G., BERNARDO, C. A., LEIDNER, J., UTRACKI L. A., XANTHOS, M., (1998), "Frontiers in the Science and Technology of Polymer Recycling-NATO ASI Series, Series E: Applied Science, Vol:351", Kluwer Academic Publishers, London.
2. SAVAŞÇI, Ö. T., UYANIK, N., AKOVALI, G., (1998), "Plastikler ve Plastik Teknolojisi", 1. Baskı, Çantay Kitabevi, İstanbul.
3. KENT, J. A., (1992), "Riegel's Handbook of Industrial Chemistry", Ninth Edition, Van Nostrand Reinhold Company, New York.
4. REIMSCHUESSEL, H. K., (1980), "Poly(ethylene terephthalate) Formation. Mechanistic and Kinetic Aspects of the Direct Esterification Process", Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 19, 117-125.
5. ACAR, I. (1996), "Polietilen Tereftalat Atıklarının Hidroksiaminlerle Reaksiyon Ara Ürünlerinin Araştırılması"-Yüksek Lisans Tezi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
6. JAMES, D. E., PACKER, L., G., (1995), "Effect of Reaction Time on Poly(ethylene terephthalate) Properties", Ind. Eng. Chem., Res., 34, 4049-4057.
7. PASZUN, D., SPYCHAJ, T., (1997), "Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate)", Ind. Eng. Chem., Res., 36, 1373-1383.
8. LEAVERSUCH, R., D., (1990), "Modern Plastics, Waste Solutions Supplement", Kluwer Academic Publishers, London.
9. VERT, M., FEIJEN, J., ALBERTSON, A., SCOTT, G., CHIELLINI, E., (1992), "Degradable Polymers and Plastics", Redwood Press Ltd., England.
10. GÖPFERICH, A., (1996), "Mechanisms of Polymer Degradation and Erosion", Biomaterials, 17, 103-114.

11. REINER, M., (1964), "The Deborah Number", *Physics Today*, 1, 62.
12. BANFORD, C., H., TIPPER C., H., F., (1972), "Degradation of Polymers", Elsevier Sci. Ltd., New York.
13. GÖPPFERICH, A., (1997), "Mechanisms of Polymer Degradation and Elimination", 451-471, "Handbook of Biodegradable Polymers", Harwood Academic Publishers, Singapore.
14. KINT, D., GUERRA, S., M., (1999), "A Review on the Potential Biodegradability of Poly(ethylene terephthalate)", *Polym. Int.*, 48, 346-352.
15. GRIFFIN, G., L., J., (1994), "Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers", Blackie Academic & Professional, London.
16. SATYANARAYANA, D., CHATTERI, P., R., (1993), "Biodegradable Polymers: Challenges and Strategies", *J.M.S.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C33(3), 349-368.
17. PARK, K., SHALABY, W., S., W., PARK, H., (1993), "Biodegradable Hydrogels for Drug Delivery", Technomic Publ., Lancaster.
18. NGUYEN, T., H., HIMMELSTEIN, K., J., HIGUCHI, T., (1986), "Erosion of poly(ortho ester) Matrices in Buffered Aqueous Solutions", *Controlled Release*, 4, 9-16.
19. BAKER, R., (1987), "Controlled Release of Biologically Active Agents", John Wiley & Sons, New York.
20. MATHIOWITZ, E., JACOB, J., PEKAREK, K., CHICKERING III, D., (1993), "Morphological Characterization of Bioerodible Polymers". 3. Characterization of the Erosion and Intact Zones in Polyanhydrites Using Scanning Electron Microscopy", *Macromolecules*, 26, 6756-6765.
21. PISTNER, H., BENDIX, D., R., MÜHLING, J., REUTHER, J., F., (1993), "Poly(L-lactide): A Long Term Degradation Study *in vivo*. Part III. Analytical Characterization", *Biomaterials*, 14, 291-298.

22. LEONG, K., W., BROTT, B., C., LANGER, R., (1985), "Bioerodible polyanhydrides as Drug-Carrier Matrices. I: Characterization, Degradation and Release Characteristics", *J. Biomed. Mat. Res.*, 19, 131-139.
23. GÖPFERICH, A., LANGER, R., (1993), "The Influence of Microstructure and Monomer Properties on the Erosion Mechanism of a Class of Polyanhydrides", *J., Polym., Sci.*, 31, 2445-2458.
24. HELLER, J., (1986), "Control of Surface Erosion by the Use of Excipients", *Polym. Sci. Tech.*, 34, 357-368.
25. SHIH, C., HIGUCHI, T., HIMMELSTEIN, K., J., (1984), "Drug Delivery from Catalysed Erodible Polymeric Matrices of Poly(ortho ester)", *Biomaterials*, 5, 237-240.
26. HIEMENZ, P., C., (1984) "Polymer Chemistry", Marcel Dekker, New York.
27. GILDING, D., K., REED, A., M., (1979), "Biodegradable Polymers for Use in Surgery - Polyglycolic/poly(lactic acid) Homo- and Copolymers: 1.", *Polymer*, 20, 1459-1464.
28. ALBERTSSON, A., C., (1980), "The Shape of the Biodegradation Curve for Low and High Density polyethenes in Prolonged Series of Experiments", *Eur. Polym. J.*, 16, 623-630.
29. SHALABY, S., W., S., BLEVINS, W. E., PARK, K., (1990), "Enzyme Induced Degradation Behaviour of Albumin Crosslinked Hydrogels", *Polym. Prepr.*, 31, 169-170.
30. RUDERMAN, R., J., BERNSTEIN, E., KAIRINEN, E., HEGYELL, A. F., (1973), "Scanning Electron Microscopic Study of Surface Changes on Biodegradable Sutures", *J. Biomed. Mat. Res.*, 7, 215-229.
31. SHAKESHEFF, K. M., DAVIES, M. C., DOMB, A., GLASBEY, T. O., JACKSON, D. E., HELLER, J., ROBERTS, C. J., SHARD, A. G., TENDLER, S. J. B., WILLIAMS, P. M., (1994), "Visualizing the Degradation of Polymer Surfaces with an Atomic Force Microscope", *Proc. Int. Symp. Contr. Rel. Bioact. Mater.*, 21, 618-619.

32. SHAH, S. S., CHA, Y., PITT, C. G., (1992), "Poly(glycolic acid-co-D,L-lactic acid): Diffusion or Degradation Controlled Drug Delivery", *J. Controlled Release*, 18, 261-270.
33. LI, S. M., GARREAU, H., VERT, M., (1990), "Structure-Property Relationships in the case of the Degradation of Massive poly(α -hydroxy acids) in Aqueous Media, Part 2: Degradation of lactide-glycolide Copolymers: PLA37.5GA25 and PLA75GA25", *J. Mater. Sci. Mat. Med.*, 1, 131-139.
34. HOWARD, P. H., BOETHLING, R. S., JARVIS, W. F., MELYAN, W. M., MICHALENKO, E. M., (1991), "Handbook of Environmental Degradation Rates", Lewis Publishers, Michigan.
35. OECD, (1981), "Guidelines for Testing Chemicals", OECD, Paris.
36. KOTLIAR, A. M., (1981), "Interchange Reactions Involving Condensation Polymers", *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, 16, 367-395.
37. KIYOTSUKURI T., MASUDA T., TSUTSUMI N., SAKAI W., NAGATA M., (1995), "Poly(ethylene terephthalate) Copolymers with a Smaller Amount of Poly(ethylene glycol)s and Poly(butylene glycol)s", *Polymer*, 36(13), 2629-2635.
38. KITOTSUKURI T., MASUDA T., TSUTSUMI N., (1994), "Preparation and Properties of Poly(ethylene terephthalate) Copolymers with 2,2-dialkyl-1,3-propanediols", *Polymer*, 35(6), 1274-1279.
39. SHARMA P.P., GORDON B.I., (1989), "Hydrolyzable Polymer for Marine Application (polybutylene terephthalate-co-polyglycolic acid)", *ASC Polym. Symp.*, 66, 277-281.
40. HEIDARY S., GORDON B.I., (1992), "Hydrolyzable poly(ethylene terephthalate)", *Polym. Mat. Sci. Eng.*, 67, 190-191.
41. HEIDARY S., GORDON B.I., (1994), "Hydrolyzable poly(ethylene terephthalate)", *J. Environ. Polym. Degrad.*, 2(1), 19-26.

42. YOSHIKA, T., SATO, T., OKUWAKI, A., (1994), "Hydrolysis of Waste PET by Sulfuric Acid at 150°C for a Chemical Recycling", *J. Appl. Polym. Sci.*, 52, 1353-1355.
43. ALLEN, N. S., EDGE, M., MOHAMMADIAN, M., JONES, K., (1994), "Physicochemical Aspects of the Environmental Degradation of Poly(ethylene terephthalate)", *Polym. Degrad. Stab.*, 43(2), 229-237.
44. RUDAKOVA, T. E., ZAIKOV, G. E., VORONKOVA, O. S., DAUROVA, T. T., DEGTYAREVA, S. M., (1979), "The Kinetic Specificity of Poly(ethylene terephthalate) Degradation in the Living Body", *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, 66, 277-281.
45. SAMMON, C., YARWOOD, J., EVERALL, N., (2000), "An FT-IR Study of the Effect of Hydrolytic Degradation on the Structure of Thin PET Films", *Polym. Degrad. Stab.*, 67, 149-158.
46. SAMMON, C., YARWOOD, J., EVERALL, N., (2000), "An FT-IR Study of Liquid Diffusion Processes in PET Films: Comparison of Water with Simple Alcohols", (2000), *Polymer*, 41, 2521-2534.
47. WILLIAMS, D. F., SMITH, R., OLIVER, C., (1986), "The Degradation of ¹⁴C Labeled Polymers by Enzymes", *Adv. Biomater.*, 6, 239-244.
48. TOKIWA, Y., SUZUKI, T., (1977), "Hydrolysis of Polyesters by Lipases", *Nature*, 270, 76-78.
49. LEVEFRE, C., MATHIEU, C., TIDJANI, A., DUPRET, A., VANDERWAUVEN, C., DEWINTER, W., DAVID, C., (1999), "Comparative Degradation by Microorganisms of Terephthalic Acid, 2,6-Naphthalene Dicarboxylic Acid, Their Esters and Polyesters", *Polym. Degrad. Stab.*, 64, 9-16.
50. HUANG, S. J., BYRNE, C. A., (1980), "Biodegradable Polymers: Photolysis and Fungal Degradation of Poly(arylene keto ester)s", *J. Appl. Polym. Sci.*, 25, 1951-1960.
51. KAWAI, F., (1996), "Bacterial Degradation of a New Polyester, Polyethylene glycol-phthalate Polyester", *J. Environ. Polym. Degrad.*, 4(1), 21-28.
52. MÜLLER, R. J., KLEEBERG, I., DECKWER, W. D., (2001), "Biodegradation of Polyesters Containing Aromatic Constituents", *J. Biotech.*, 86, 87-95.

53. KAO, C. Y., WAN, B. Z., CHENG, W. H., (1998), "Kinetics of Hydrolytic Depolymerization of Melt Poly(ethylene terephthalate)", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 1228-1234.
54. JUN, H. S., KIM, B. O., KIM, Y. C., CHANG, N. H., WOO, S. I., (1994), "Synthesis of Copolyesters Containing Poly(ethylene terephthalate) and Poly(ϵ -caprolactone) Units and Their Susceptibility to *Pseudomonas* sp. Lipase", *J. Environ. Polym. Degrad.*, 2(1), 9-18.
55. GILDING, D. K., REED, A. M., (1979), "Biodegradable Polymers for Use in Surgery - Poly(ethylene oxide) Poly(ethylene terephthalate) (PEO/PET) Copolymers: 1.", *Polymer*, 20, 1454-1458.
56. REED, A. M., GILDING, D. K., (1981), "Biodegradable Polymers for Use in Surgery - Poly(ethylene oxide) Poly(ethylene terephthalate) (PEO/PET) Copolymers: 2.", *Polymer*, 22, 499-504.
57. GORDON, B., SHARMA, P. P., HANSEN, S., (1990), "Hydrodegradable Copolyesters by Simple Transesterification: PBT-co-polyoxalate", *ASC Polym. Prepr.*, 31(1)
58. NIEKRASZEWICZ, A., (1993), "Degradable Copolymers of Ethylene Terephthalate", *Polimery (Warsaw)*, 38(8-9), 399-404.
59. TOKIWA, Y., SUZUKI, T., (1981), "Hydrolysis of Copolyesters Containing Aromatic and Aliphatic Ester Blocks by Lipase", *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 441-448.
60. TOKIWA, Y., ANDO, T., SUZUKI, T., TAKEDA, T., (1990), "Biodegradation of Synthetic Polymers Containing Ester Bonds.", *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 62, 988-992.
61. TOKIWA, Y., ANDO, T., SUZUKI, T., TAKEDA, T., (1990), "Biodegradation of Synthetic Polymers Containing Ester Bonds.", *ACS Symp. Ser.*, 433, 136-147.
62. WITT U., MÜLLER R.J., AUGUSTO J., WIDDECKE H., DECKER W.D., (1994), "Synthesis and Biodegradability of Polyesters Based on 1,3-propanediol", *Macromol. Chem. Phys.*, 195, 793-802.

63. WITT U., MÜLLER R.J., DECKER W.D., (1995), "Biodegradation of Polyester Copolymers Containing Aromatic Compounds", *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.*, A32 (4), 851-856.
64. WITT U., MÜLLER R.J., DECKER W.D., (1995), "New Biodegradable Polyesters-Copolymers from Commodity Chemicals with Favorable Use Properties", *J. Environ. Polym. Degrad.*, 3, 215-223.
65. KIM, D. K., SHIN, Y. S., YOO Y. T., HUH, J. R., (1996), "Synthesis of New Degradable Aliphatic Polyesters by Transesterification: Synthesis of Aliphatic Polyester Containing Aromatic Structures", *Polymer (Korea)*, 20 (3), 431-438.
66. WITT U., MÜLLER R.J., DECKER W.D., (1997), "Biodegradation Behavior and Material Properties of Aliphatic/Aromatic Polyesters of Commercial Importance", *J. Environ. Polym. Degrad.*, 5 (7), 81-89.
67. NAGATA, M., KITOTSUKURI, T., MINAMI, S., TSUTSUMI, N., SAKAI, W., (1997), "Enzymatic Degradation of Poly(ethylene terephthalate) Copolymers with Aliphatic Dicarboxylic Acids and/or Poly(ethylene glycol)", *Eur. Polym. J.*, 10, 1701-1705.
68. VALIENTEA, N., LALOTA, T., BRIGODIOTA, M., MARECHAL, E., (1998), "Enzymatic Hydrolysis of Phthalic Unit Containing co-Polyesters as a Potential Tool for Block Length Determination", *Polym. Degrad. Stab.*, 61, 409-415.
69. OU, C. F., (1998), "Interchange Reactions Between Poly(ethylene terephthalate) and It's Copolyesters", *J. Appl. Polym. Sci.*, 68, 1591-1595.
70. JACQUES, B., DEVAUX, J., LEGRAS, R., (1996), "Reactions Induced by Triphenyl Phosphite Addition During Melt Mixing of Poly(ethylene terephthalate)/Poly(butylene terephthalate) Blends: Influence on Polyester Molecular Structure and Thermal Behaviour", *Polymer*, 37 (7), 1189-1200.
71. OTTON, J., RATTON, S., (1991), "Investigation of the Formation of Poly(ethylene Terephthalate) with Model Molecules. IV. Catalysis of the Esterification of Ethylene Glycol with Benzoic Acid and of the Condensation of Ethylene Glycol Monobenzoate", *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 29 (377-391).

72. IHM et al., (1996), "Biodegradable Copolyester and Method for Preparing the Same", United States Patent, 5,484,861.
73. HASEGAWA, Y., (1998), "Manufacture of Biodegradable Plastic", Japanese Patent, 10-000622.
74. SINCLAIR, R. G., (1993), "Blends of Polylactic Acid", United States Patent, 5,216,050.
75. IMAMURA et al., (1997), "Process for the Preparation of High Molecular Lactic Copolymer Polyester", United States Patent, 5,616,657.
76. WITT U., MÜLLER R.J., DECKER W.D., (1996), "Evaluation of the Biodegradability of Copolyesters Containing Aromatic Compounds by Investigations of Model Oligomers", J. Environ. Polym. Degrad., 4 (1), 9-20.
77. LU, M., KIM, S., (2001), "Unsaturated Polyester Resins Based on Recycled PET: Preparation and Curing Behavior", J. Appl. Polym. Sci., 80, 1052-1057.
78. FRANZ, R., HUBER, M., PIRINGER, O. G., DAMANT, A. P., JICKELLS, S. M., CASTLE, L., (1996), "Study of Functional Barrier Properties of Multilayer Recycled Poly(ethylene terephthalate) Bottles for Soft Drinks", J. Agric. Food Chem., 44, 892-897.
79. LI, Y., VOLLAND, C., KISSEL, T., (1998), "Biodegradable Brush-Like Graft Polymers from Poly(D,L-Lactide) or Poly(D,L-Lactide-co-glycolide) and Charge-Modified, Hydrophilic Dextrans as Backbone-*in vitro* Degradation and Controlled Release of Hydrophilic Macromolecules", Polymer, 39 (4), 3087-3097.
80. ZHANG, X., WYSS, U. P., PICHORA, D., GOOSEN, M. A., (1993), "Biodegradable Polymers for Orthopedic Applications: Synthesis and Processability of Poly(L-Lactide) and Poly(Lactide-co-ε-Caprolactone)", J. M. S.-Pure Appl. Chem., A30(12), 933-947.
81. MOONEY, D. J., BALDWIN, D. F., SUH, N. P., VACANTI, J. P., LANGER, R., (1996), "Novel Approach to Fabricated Porous Sponges of Poly(D,L-Lactic-co-Glycolic acid) without the Use of Organic Solvents", Biomaterials, 17 (14), 1417-1422.

82. LINKO, Y. Y., SEPPÄLÄ, J., (1996), "Producing High Molecular Weight Biodegradable Polyesters", *Chemtech*, August, 25-31.
83. LI, X., XIAO, J., DENG, X., LI, X., WANG, H., JIA, W., ZHANG, W., MEN, L., YANG, Y., ZHENG, Z., (1997), "Preparation of Biodegradable Polymer Microspheres Encapsulating Protein with Micron Sizes", *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, 583-590.
84. LABRECQUE, L. V., KUMAR, R. A., DAVE, V., GROSS, R. A., MCCARTHY, S. P., (1997), "Citrate Esters as Plasticizers for Poly(lactic acid)", *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, 1507-1513.
85. BREITENBACH, A., KISSEL, T., (1998), "Biodegradable Comb Polyesters: Part 1, Synthesis, Characterization and Structural Analysis of Poly(lactide) and Poly(lactide-co-glycolide) Grafted onto Water-Soluble Poly(vinyl alcohol) as Backbone", *Polymer*, 39 (14), 3261-3271.
86. MALLERDE, D., VALIERE, M., DAVID, C., MENET, M., GUERIN, P., (1998), "Hydrolytic Degradability of Poly(3-hydroxyoctanoate) and of a Poly(3-hydroxyoctanoate)/Poly(R,S-lactic acid) Blend", *Polymer*, 39 (15), 3387-3392.
87. CAI, J., ZHU, K. J., YANG, S. L., (1998), "Surface Biodegradable Copolymers-Poly(D,L-lactide-co-1-methyl-1,3-trimethylene carbonate) and Poly(D,L-lactide-co-2,2-dimethyl-1,3-trimethylene carbonate): Preparation, Characterization and Biodegradation Characteristics *in vivo*", *Polymer*, 39 (18), 4409-4415.
88. CAI, H., DAVE, V., GROSS, R. A., MCCARTHY, S. P., (1996), "Effects of Physical Aging, Crystallinity, and Orientation on the Enzymatic Degradation of Poly(lactic acid)", *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, 34, 2701-2708.
89. LU, L., GARCIA, C. A., MIKOS, A. G., (1999), "*In Vitro* Degradation of Thin Poly(D,L-lactic-co-glycolic acid) Films", *Biomed. Mater. Res.*, 46, 236-244.
90. MERGAERT, J., RUFFIEUX, K., BOURBAN, C., STORMS, V., WAGEMANS, W., WINTERMANTEL, E., SWINGS, J., (2000), "*In vitro* Biodegradation of Polyester-Based Plastic Materials by Selected Bacterial Cultures", *J. Polym. Environ.*, 8 (1), 17-27.

91. BARTON, A. J., SAGERS, R. D., PITT, W. G., (1996), "Bacterial Adhesion to Orthopedic Implant Polymers", *J. Biomed. Mat. Res.*, 30, 403-410.
92. HILTUNEN, K., SEPPÄLÄ, J. V., HÄRKÖNEN, M., (1997), "Lactic Acid Based Poly(ester-urethanes): Use of Hydroxyl Terminated Prepolymer in Urethane Synthesis", *J. Appl. Polym. Sci.*, 63, 1091-1100.
93. HILTUNEN, K., SEPPÄLÄ, J. V., HÄRKÖNEN, M., (1997), "Lactic Acid Based Poly(ester-urethane)s: The Effects of Different Polymerization Conditions on the Polymer Structure and Properties", *J. Appl. Polym. Sci.*, 64, 865-873.
94. ZHONG, W., GE, J., GU, Z., LI, W., CHEN, X., ZANG, Y., YANG, Y., (1999), "Study on Biodegradable Polymer Materials Based on Poly(lactic acid). I. Chain Extending of Low Molecular Weight Poly(lactic acid) with Methylenediphenyl Diisocyanate", *J. Appl. Polym. Sci.*, 74, 2546-2551.
95. CALANDRELLI, L., IMMIRZI, B., MALINCONICO, M., VOLPE, M.G., OLIVA, A., RAGIONE, F. D., (2000), "Preparation and Characterization of Composites Based on Biodegradable Polymers for *in vivo* Applications", *Polymer*, 41, 8027-8033.
96. MARTIN, O., AVEROUS, L., (2001), "Poly(lactic acid): Plasticization and Properties of Biodegradable Multiphase Systems", *Polymer*, 42, 6209-6219.
97. PAMULA, E., BLAZEWICZ, M., PALUSZKIWICZ, C., DOBRZYNSKI, P., (2001), "FTIR Study of Degradation Products of Aliphatic Polyesters-Carbon Fibers Composites", *J. Mol. Struct.*, 596, 69-75.
98. HADERLEIN, G., SCHMIDT, C., WENDORFF, J., H., GREINER, A., (1997), "Synthesis of Hydrolytically Degradable Aromatic Polyesters with Lactide Moieties", *Polym. Adv. Technol.*, 8, 568-573.
99. OUCHI, T., NOZAKI, T., ISHIKAWA, A., FUJIMOTO, I., OHYA, Y., (1997), "Synthesis and Enzymatic Hydrolysis of Lactic Acid-Depsiptide Copolymers with Functionalized Pendant Groups", *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 35, 377-383.
100. VARLET, P. M., CURTIS, R., GOGOLEWSKI, S., (1997), "Effect of *in vivo* and *in vitro* Degradation on Molecular and Mechanical Properties of Various Low-Molecular-Weight Polylactides", *J. Biomed. Mater. Res.*, 36, 360-380.

101. DENG, X., ZHU, Z., XIONG, C., ZHANG, L., (1997), "Synthesis and Characterization of Biodegradable Copolymers of ϵ -Caprolactone and D,L-Lactide Initiated by Potassium Poly(ethylene glycol)ate", *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 35, 703-708.
102. SCHNABELRAUCH, M., VOGT, S., LARCHER, Y., WILKE, I., (2002), "Biodegradable Polymer Networks Based on Oligolactide Macromers: Synthesis, Properties and Biomedical Applications", *Biomol. Eng.*, 19, 295-298.
103. SCHWACH, G., COUDANE, J., ENGEL, R., VERT, M., (1997), "More About the Polymerization of Lactides in the Presence of Stannous Octoate", *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 35, 3431-3440.
104. SHETH, M., KUMAR, R. A., DAVE, V., GROSS, R. A., MCCARTHY, S. P., (1997), "Biodegradable Polymer Blends of Poly(lactic acid) and Poly(ethylene glycol)", *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, 1495-1505.
105. ZHANG, L., DENG, X., ZHAO, S., HUANG, Z., (1997), "Biodegradable Polymer Blends of Poly(3-hydroxybutyrate) and Poly(D,L-lactide)-co-poly(ethylene glycol)". *J. Appl. Polym. Sci.*, 65, 1849-1856.
106. LIU, L., LI, C., LI, X., YUAN, Z., AN, Y., HE, B., (2001), "Biodegradable Polylactide/Poly(ethylene glycol)/Polylactide Triblok Copolymer Micelles as Anticancer Drug Carriers", *J. Appl. Polym. Sci.*, 80, 1976-1982.
107. LUCKE, A., TEßMAR, J., SCHNELL, E., SCHMEER, G., GÖPFERICH, A., (2000), "Biodegradable Poly(D,L-lactic acid)-Poly(ethylene glycol)-Monomethyl Ether Diblok Copolymers: Structures and Surface Properties Relevant to Their Use as Biomaterials", *Biomaterials*, 21, 2361-2370.
108. DELL'ERBA, R., GROENINCKX, G., MAGLIO, G., MALINCONICO, M., MIGLIOZZI, A., (2001), "Immiscible Polymer Blends of Semicrystalline Biocompatible Components: Thermal Properties and Phase Morphology Analysis of PLLA/PCL Blends", *Polymer*, 42, 7831-7840.
109. MOONEY, D.J., SANO, K., KAUFMANN, M.P., MAJAHOOD, K., SCHLOO, B., VACANTI, J. P., LANGER, R., (1997), "Long-Term Engraftment of Hepatocytes Transplanted on Biodegradable Polymer Sponge", *J. Biomed. Mater. Sci.*, 37, 413-420.

110. KI, H. C., PARK, O. O., (2001), "Synthesis, Characterization and Biodegradability of the Biodegradable Aliphatic-Aromatic Random Copolyesters", *Polymer*, 42, 1849-1861.
111. KISS, E., VARGHA-BUTLER, E. I., (1999), "Novel Method to Characterize the Hydrolytic Decomposition of Biopolymer Surfaces", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 15, 181-193.
112. OTSUKA, H., NAGASAKI, Y., KATAOKA, K., (2001), "Self-Assembly of Poly(ethylene glycol)-Based Block Copolymers for Biomedical Applications", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 6, 3-10.
113. HYON, S. H., JAMSHIDI, K., IKADA, Y., (1997), "Synthesis of Polylactides with Different Molecular Weights", *Biomaterials*, 18 (22), 1503-1508.
114. HUANG, Y. Y., CHUNG, T. W., TZENG, T. W., (1999), "A Method Using Biodegradable Polylactides/Polyethylene glycol for Drug Release with Reduced Initial Burst", *International Journal of Pharmaceutics*, 182, 93-100.
115. LU, L., PETER, S. J., LYMAN, M. D., LAI, H. L., LEITE, M., TAMADA, J. A., UYAMA, S., VACANTI, J. P., LANGER, R., MIKOS A. G., (2000), "In vitro and in vivo Degradation of Porous Poly(D,L-lactic-co-glycolic acid) Foams", *Biomaterials*, 21, 1837-1845.
116. TSUJI, H., IKADA, Y., (2000), "Properties and Morphology of Poly(L-lactide) 4. Effects of Structural Parameters on Long-Term Hydrolysis of Poly(L-lactide) in Phosphate-Buffered Solution", *Polym. Degrad. Stab.*, 67, 179-189.
117. SALEM, A. K., CANNIZZARO, S. M., DAVIES, M. C., TENDLER, S. J. B., ROBERTS, C. J., WILLIAMS, P. M., SHAKESHEFF, K. M., (2001), "Synthesis and Characterization of a Degradable Poly(lactic acid) - Poly(ethylene glycol) Copolymer with Biotinlated End Groups", *Biomacromol.*, 2, 575-580.
118. HAKKARAINEN, M., KARLSON, S., ALBERTSSON, A. C., (2000), "Rapid (Bio)degradation of Polylactide by Mixed Culture of Compost Microorganisms-Low Molecular Weight Products and Matrix Changes", *Polymer*, 41, 2331-2338.
119. NAKAYAMA, A., KAWASAKI, N., MAEDA, Y., ARVANITOYANNIS, I., AIBA, S., YAMAMOTO, N., (1997), "Study of Biodegradability of Poly(δ -valeroctane-co-L-lactide)s", *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, 741-748.

120. PETER, J. A., VELD, I., VELNER, E. M., VAN DE WITTE, P., HAMHUIS, J., DIJKSTRA, P. J., FEIJEN, J., (1997), "Melt Block Copolymerization of ϵ -Caprolactone and L-Lactide", *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 35, 219-226.
121. ZHANG, L., DENG, X., ZHAO, S., HUANG, Z., (1997), "Biodegradable Polymer Blends of Poly(3-hydroxybutyrate) and Poly(D,L-lactide)-copoly(ethylene glycol)", *J. Appl., Polym. Sci.*, 65, 1849-1856.
122. SCOTT, G., (2000), "Green Polymers", *Polym. Degrad. Stab.*, 68, 1-7.
123. NAYAK, P. L., (1999), "Biodegradable Polymers: Opportunities and Challenges", *J. M. S.- Rev. Macromol. Chem. PHYS.*, C39(3), 481-505.
124. ARVANITTOYANNIS, I. S., (1999), "Totally and Partially Biodegradable Polymer Blends Based on Natural and Synthetic Macromolecules: Preparation, Physical Properties, and Potential as Food Packaging Materials", *J. M. S.- Rev. Macromol. Chem. PHYS.*, C39(2), 205-271.
125. AMASS, W., AMASS, A., TIGHE, B., (1998), "A Review of Biodegradable Polymers: Uses, Current Developments in the Synthesis and Characterization of Biodegradable Polyesters, Blends of Biodegradable Polymers and Recent Advances in Biodegradation Studies", *Polym. Int.*, 47 (2), 89-144.
126. OKADA, M., (2002), "Chemical Syntheses of Biodegradable Polymers", *Prog. Polym. Sci.*, 27, 87-133.
127. VAIDYA, U. R., NADKARNI, V. M., (1987), "Unsaturated Resins from Poly(ethylene terephthalate) Waste. 1. Synthesis and Characterization", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 194-198.
128. WEAST, R. C., (1970), "Handbook of Chemistry and Physics (CRC)", 51st Edition, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio.
129. PEREGO et al., (1994), "Process for the Synthesis of Lactic Acid Polymers in the Solid State and Products Thus Obtained", United States Patent, 5,359,027.
130. PERRIN, D. D., DEMPSEY, B., (1973), "Buffers for pH and Metal Ion Control", The Academic Publications, Canberra.

131. BOTTONE, E. J., (1988), "The Gram Stain: The Century Old Quintessential Rapid Diagnostic Test", *Laboratory Medicine*, 19, 288.
132. WELCHER, F. J., (1963), "Standard Methods of Chemical Analysis", Part B, Van Nostrand Company, Inc., New York.
133. Book of ASTM Standards, (1976), "Standard Test Method for Heats of Fusion and Crystallization by Differential Scanning Calorimeter", ASTM E 793-85.
134. MARK, H. F., MCKETTA, J. J., OTHMER, D. F., (1957), "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol:8, Second Edition, John Wiley&Sons, Inc., USA.
135. KANG, S., HSU, S. L., STIDHAM, H. D., SMITH, P. B., LEUGERS, M. A., YANG, X., (2001), "A Spectroscopic Analysis of Poly(lactic acid) Structure", *Macromolecules*, 34, 4542-4548.
136. CAI, Q., BEI, J., WANG, S., (2000), "Synthesis and Characterization of Polycaprolactone (B)-Poly(lactide-co-glycolide) (A) ABA Block Copolymer", *Polym. Adv. Technol.*, 11, 159-166.
137. KIM, J. Y., HA, C. S., JO, N. J., (2002), "Synthesis and Properties of Biodegradable Chitin-graft-Poly(L-lactide) Copolymers", *Polym. Int.*, 51, 1123-1128.
138. LU, T. S., SUN, Y. M., WANG, C. S., (1995), "Novel Copolyesters Containing Naphthalene Structure. II. Copolyesters Prepared from 2,6-Dimethyl Naphthalate, 1,4-Dimethyl Terephthalate, and Ethylene Glycol", *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 33, 2841-2850.
139. CHEN, C. H., CHEN, C. Y., LO, Y. W., MAO, C. F., LIAO, W. T., (2001), "Studies of Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) Recycled from Post consumer Soft-Drink Bottles. I. Influences of Glycolysis Conditions", *J. Appl. Polym. Sci.*, 80, 943-948.
140. ŠAŠIĆ, S., AMARI, T., SIESLER H. W., OZAKI, Y., (2001), "Polycondensation Reaction of Bis(hydroxyethylterephthalate)-Self Modeling Curve Resolution Analysis of On-Line ATR/FT-IR Spectra", *Applied Spectroscopy*, 55 (9), 1181-1191.

141. HUMMEL, D. O., (1968), "Atlas Der Kunststoff-Analyse, Band I", Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., München.
142. ARDA, M., (1997), "Temel Mikrobiyoloji", 1. Baskı, Medisan, Ankara.
143. KONEMAN, E. W., ALLEN, S.D., JANDA, W. M., SCHRECKENBERGER, P. C., WINN, W. C., (1994), "Introduction of Diagnostic Microbiology", J. B. Lippincott Company, Philadelphia.



VI. ÖZGEÇMİŞ

1972 yılında İstanbul'da doğdum. 1989 yılında Ataköy Lisesinden, 1993 yılında İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümünden mezun oldum. Aynı yıl, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programında Yüksek Lisans çalışmalarına başladım. 1994 yılında, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak atandım. 1996 yılında, "Polietilen Tereftalat Atıklarının Hidroksiaminlerle Reaksiyon Ara Ürünlerinin Araştırılması" isimli Tezi hazırlayarak Kimya Yüksek Mühendisi olarak mezun oldum. Aynı yıl, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programında Doktora çalışmalarına başladım. Halen, Araştırma Görevlisi olarak görevime devam etmekteyim.

