

**POLİ (BÜTİLENADİPAT-ko-TEREFTALAT) (PBAT)
ESASLI BİYOBOZUNUR KÖPÜK MATERYALLERİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BOZUNURLUĞU**

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND DEGRADATION
OF POLY (BUTYLENE ADIPATE-co-TEREPHYHALATE
(PBAT) BASED BIODEGRADABLE FOAMS**

ANIL KUBAN

PROF. DR. HÜLYA YAVUZ ERSAN

Tez Danışmanı

DR. ÖĞR. ÜYESİ KOUROUSH SALİMİ

Eş Danışman

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

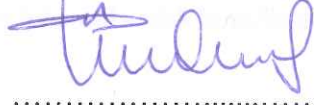
YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

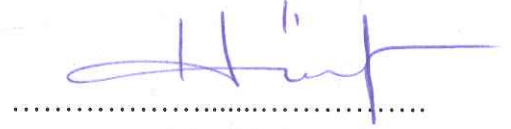
2019

ANIL KUBAN'ın hazırladığı “Poli(Bütülenadipat-ko-Tereftalat) (PBAT) Esaslı Biyobozunur Köpük Materyallerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Bozunurluğu” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Tülay DURUSOY
Başkan



Prof. Dr. Hülya YAVUZ ERSAN
Danışman



Prof. Dr. Ayşenur UĞURLU
Üye



Prof. Dr. Nuray YILDIZ
Üye



Doç. Dr. Eda ÇELİK AKDUR
Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak .../01/2019 tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

23/01/2019

ANIL KUBAN

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe Üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan "**Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge**" kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricince YÖK Ulusal Tez Merkezi/H.Ü. Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- Enstitü / Fakülte yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
- Enstitü / Fakülte yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren ay ertelenmiştir.
- Tezim ile ilgili gizlilik kararı verilmiştir.

...../...../.....



ANIL KUBAN

ÖZET

POLİ (BÜTİLENADİPAT-ko-TEREFTALAT) (PBAT) ESASLI BİYOBOZUNUR KÖPÜK MATERYALLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BOZUNURLUĞU

Anıl KUBAN

Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hülya YAVUZ ERSAN

Eş Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Kouroush SALİMİ

Ocak 2019, 81 sayfa

Bu tez çalışmasının amacı, kesikli sistemde ve çift vidalı ekstrüder ile sürekli sistemde PBAT ve PBAT/TPS polimerik köpük materyallerinin sentezlenmesidir. Bu kapsamda, sentezlenen köpüklerin FTIR, TGA, DTG, SEM, Micro-CT ve elemental analiz ile optimizasyon ve karakterizasyonları yapılmıştır.

FTIR analizinde hem PBAT hem de TPS'nin karakteristik pikleri gözlemlenmiştir. Spektrumda, 1708 cm^{-1} 'de PBAT'ın hem aromatik hem de alifatik grubunda bulunan C=O bağının ve 2957 cm^{-1} 'de aromatik grubundaki fenil halkasındaki C-H bağının piki görülmüştür. PBAT/TPS'de ise 3200 cm^{-1} - 3400 cm^{-1} arasında hidroksil gruplarından kaynaklanan geniş bant gözlemlenmiştir. Köpükleştirme sonrasında köpükleştirici ajan ve sıcaklık sebebi ile PBAT'ın esterifikasyona uğradığı saptanmıştır.

TG analizi sonucunda PBAT köpüğün 310°C - 460°C arasında tek basamakta kütle kaybına uğradığı gözlemlenmiştir. PBAT/TPS köpük ise 25°C - 150°C arasında, 270°C - 320°C

arasında ve 320°C - 450°C arasında olmak üç basamaklı olarak kütle kaybına uğramıştır. Bu kayıplar sırası ile yapıdaki suyun, TPS'nin ve PBAT'ın bozunmasını temsil etmektedir.

Micro-CT ve SEM analizlerine göre PBAT köpüğün, kesit alanındaki ortalama gözenek sayısı 577, kesit alanındaki toplam gözenek alanı $5.73 \times 10^6 \mu\text{m}$, kesit alanındaki ortalama gözenek boyutu $9.95 \times 10^3 \mu\text{m}$ ve gözeneklilik oranı %31.5 olarak bulunmuştur. PBAT yoğunluğu köpükleştirme ile 1.26 g/cm^3 'ten 0.86 g/cm^3 'e düşürülmüş ve hücre yoğunluğu 2.63×10^5 (adet hücre/cm³) olarak hesaplanmıştır.

PBAT/TPS köpüğün; kesit alanındaki ortalama gözenek sayısı 378, kesit alanındaki toplam gözenek alanı $1.41 \times 10^6 \mu\text{m}$, kesit alanındaki ortalama gözenek boyutu $3.75 \times 10^3 \mu\text{m}$ ve gözeneklilik oranı %17.3 olarak bulunmuştur. PBAT/TPS karışımının yoğunluğu köpükleştirme ile 1.29 g/cm^3 'ten 1.06 g/cm^3 'e düşürülmüş ve hücre yoğunluğu 3.93×10^5 (adet hücre/cm³) olarak hesaplanmıştır.

Sentezlenen köpüklerin kontrollü kompost ortamında biyobozunurluğunun incelenmesi için ISO 14855-1:2013 standardına uygun olarak degradasyon testi yapılmıştır. 15 gün sonunda; PBAT köpüğün %17.56, PBAT/TPS köpüğün %27.43 ve selülozun %57.39 oranında bozulduğu görülmüştür.

Kompostlaştırma sonrası FTIR ve TG analizlerine göre, kompost ortamında PBAT ve PBAT/TPS köpüğün yapısında bir değişme meydana gelmemiştir. Her iki analiz de biyobozunmanın öncelikle TPS'den başladığını ve kompostlaştırma sonrasında yapıdaki TPS'nin büyük oranda bozunduğunu göstermiştir. Kompostlaştırma sonrası SEM analizlerine göre, sentezlenen kapalı hücre yapısına sahip köpüklerin bozunması dış yüzeyden başlayarak iç kısımlara doğru ilerlemiştir. Biyobozunma işlemi köpüklerin gözenekli yapısını bozmamış, aksine artan yüzey alanı biyobozunurluğu hızlandırmıştır.

Anahtar Kelimeler: PBAT, TPS, Polimer köpük, Ekstrüzyon, Biyobozunma, Kompostlaştırma

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND DEGRADATION OF POLY (BUTYLENE ADIPATE-co-TEREPHYHAL ATE (PBAT) BASED BIODEGRADABLE FOAMS

Anıl KUBAN

Master of Science, Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Hülya YAVUZ ERSAN

Co-Supervisor: Dr. Öğr. Üyesi Kouroush SALİMİ

January 2019, 81 pages

The purpose of this thesis is to synthesize PBAT and PBAT/TPS polymeric foam materials in a batch system and in a continuous system with twin screw extruders. Within this scope, the optimization and characterization of the synthesized foams by FTIR, TGA, DTG, SEM, Micro-CT and elemental analysis were performed.

The characteristic peaks of both PBAT and TPS were observed in FTIR analysis. C = O bond that found in both the aromatic and aliphatic groups of PBAT was observed at 1708 cm^{-1} . Also peak of the C-H bond in the phenyl ring in the aromatic group was observed at 2957 cm^{-1} . In PBAT/TPS, broadband due to hydroxyl groups was observed at of 3200 cm^{-1} to 3400 cm^{-1} . After foaming process, PBAT undergoes the esterification reaction due to the foaming agent and temperature.

According to the results of TG analysis, PBAT foam lost its weight between 310°C - 460°C with single step and PBAT/TPS foam lost its weight in three stage between 25°C - 150°C ,

270°C - 320°C and 320°C - 450°C. These losses represent the degradation of water, TPS and PBAT in the structure, respectively.

According to the Micro-CT and SEM analysis, the average pore number in the cross-sectional area of the PBAT foam is 577, the total pore area in the cross-sectional area is $5.73 \times 10^6 \mu\text{m}$, the mean pore size in the cross-sectional area is $9.95 \times 10^3 \mu\text{m}$ and the porosity rate is 31.5%. The density of PBAT was reduced from 1.26 g/cm^3 to 0.86 g/cm^3 by foaming and the cell density was calculated as 2.63×10^5 (cells / cm^3).

The average pore number in the cross-sectional area of PBAT/TPS foam is 378, the total pore area in the cross-sectional area is $1.41 \times 10^6 \mu\text{m}$, the mean pore size in the cross-sectional area is $3.75 \times 10^3 \mu\text{m}$ and the porosity rate is 17.3%. The density of the PBAT/TPS was reduced from 1.29 g/cm^3 to 1.06 g/cm^3 by foaming and cell density density was calculated as 3.93×10^5 (cells / cm^3).

In order to investigate the biodegradability of the synthesized foams in controlled compost medium, degradation test was performed according to ISO 14855-1: 2013 standard. After 15 days PBAT foam was degraded 17.56%, PBAT/TPS foam was degraded 27.43% and cellulose was degraded 57.39%.

According to FTIR and TG analysis after composting, there was no change in the structure of PBAT and PBAT/TPS foam in the compost medium. Both analyzes showed that biodegradation firstly started from TPS and the TPS in the structure was significantly degraded after composting. According to the SEM analysis after composting, the biodegradation of the closed cell structure foams that synthesized from PBAT and PBAT/TPS proceeded from the outer surface to the inner surface. The biodegradation process did not deteriorate the porous structure of the foams, but increased surface area accelerated biodegradability.

Keywords: PBAT, TPS, Polymeric foam, Extrusion, Biodegradation, Composting

TEŞEKKÜR

Beni öğrencisi olarak içtenlikle kabul eden, tezimin ilk gününden son gününe kadar desteğini ve ilgisini benden esirgemeyen, her durumda beni savunan ve kollayan saygıdeğer danışman hocam **Prof. Dr. Hülya YAVUZ ERSAN**'a,

Tez çalışmam öncesinde olduğu gibi sonrasında da sahip olduğu bilgi birikimi ve deneyimi ile yanımda olan ve çalışmalarımın yürütülmesinde bana yol gösteren, yeri geldiğinde abilik yeri geldiğinde danışmanlık yapan **Dr. Öğr. Üyesi Kouroush SALİMİ**'ye,

Tez çalışmalarım sırasında tanışma fırsatı bulduğum, çalışmamda bana destek olan ve her sorumu anlayış ile yanıtlayan **Emine ALTUN**'a

Yardımları ve destekleri için **Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü**'ndeki tüm **hocalarıma**, çalışmalarımın analizlerinde bana yardımcı olan **Belgin ASLAN**'a, **HÜNİTEK** ve **Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Bölümü** personeline,

Paylaştığımız anıları her zaman büyük bir mutlulukla hatırlayacağım, üniversitedeki ilk arkadaşlarımdan en prenses olanı **Bensu ALAN**'a

Tanıştığım günden beri iyi ve kötü birçok şey paylaştığım, tezimin pasta-börek ekibinden canım arkadaşım **Neslişah CİHAN**'a

Tanıştığımız gün ismini bilmediğimi fark eden, sonrasında ise hakkındaki her şeyi öğrendiğim, hem okurken hem de sonrasında her tür zorlukta yan yana olduğum, önümüzde yaşayacağımız sonsuz maceralarımızın olduğu, büyük baş belası **Fatma ÇAMBAY**'a

Son olarak hayatımın en büyük ve en önemli parçası olan, yetişmemde ve bugünlere gelmemde haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim, her koşulda arkamda olan ve bana güven veren **Kadir KUBAN**, **Nihal KUBAN** ve özellikle de küçük baş belası **İrem KUBAN**'a

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ÇİZELGELER.....	ix
ŞEKİLLER	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Polimerler ve Çevre Kirliliği.....	4
2.2. Köpükleştirmede Yaygın Olarak Kullanılan Polimerler.....	7
2.2.1. Poliüretan	7
2.2.2. Polistiren.....	9
2.2.3. Polietilen.....	11
2.2.4. Polipropilen	12
2.3. Biyoplastikler	13
2.3.1. Nişasta	15
2.3.2. Poli (Bütülenadipat-ko-Tereftalat) – PBAT.....	17
2.4. Polimerik Köpükler	21
2.4.1. Polimerik Köpüklerin Özellikleri ve Sınıflandırılması	21
2.4.2. Kimyasal ve Fiziksel Köpükleştirici Ajanlar	24
2.4.3. Polimerik Köpüklerin Sentez Yöntemleri.....	25
2.4.3.1. Kesikli (Batch) Proses ile Köpük Üretimi	26
2.4.3.2. Sürekli Sistem ile Köpük Üretimi.....	28

2.4.3.2.1.	Levha Döküm (Slabstock) Yöntemi	28
2.4.3.2.2.	Ekstrüzyon Yöntemi İle Köpük Üretimi.....	29
2.4.3.2.3.	Enjeksiyon Kalıplama Yöntemi İle Köpük Üretimi	30
2.4.3.2.4.	Üfleli Kalıplama Yöntemi İle Köpük Üretimi	31
2.4.3.2.5.	Döner Kalıplama Yöntemi İle Köpük Üretimi	33
2.5.	Polimerlerin Degradasyonu	33
2.5.1.	Biyobozunurluk	34
2.5.2.	Kompostlaştırma.....	36
3.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	39
3.1.	Materyaller.....	39
3.2.	PBAT ve PBAT/TPS Karışımı Köpük Sentezi	41
3.2.1.	Kesikli Sistemde Köpük Sentezi	41
3.2.2.	Masterbatch Yöntemi ile Köpük Sentezi.....	41
3.2.3.	Sürekli Sistemde Köpük Sentezi	42
3.3.	Karakterizasyon	44
3.3.1.	SEM.....	44
3.3.2.	FTIR	44
3.3.3.	TGA ve DTG	45
3.3.4.	Micro-CT	45
3.3.5.	Biyobozunurluk Analizi ve Kompostlaştırma	46
3.3.5.1.	CO ₂ Analizi.....	47
3.3.5.2.	Toplam Organik Karbon Analizi.....	48
4.	DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	49
4.1.	PBAT ve PBAT/TPS Köpük Materyallerinin Karakterizasyonu	51
4.1.1.	FT-IR Spektroskopisi	51
4.1.2.	TGA ve DTG	54
4.1.3.	SEM Analizi	57

4.1.4. Micro-CT Analizi.....	59
4.2. Kompostlaştırma ve Biyobozunurluk.....	64
4.3. Kompostlaştırma Sonrası PBAT ve PBAT/TPS Köpük Materyallerinin Karakterizasyonu.....	68
4.3.1. FT-IR Spektroskopisi	68
4.3.2. TGA ve DTG.....	70
4.3.3. SEM Analizi.....	72
5. GENEL SONUÇLAR	74
6. REFERANSLAR	77
ÖZGEÇMİŞ	82

ÇİZELGELER

Çizelge 2.1. Avrupa ve dünya yıllık plastik materyal üretim miktarları[5, 6]	4
Çizelge 2.2. Genleşme oranı, hücre boyutu ve hücre yoğunluğuna göre polimer köpüklerin sınıflandırılması[60]	23
Çizelge 2.3. Bazı polimer köpük malzemelerinin sınıflandırılması ve özellikleri [61, 62]	24
Çizelge 2.4. Kimyasal köpükleştirici ajan örnekleri ve belirli özellikleri[64]	25
Çizelge 2.5. Farklı işleme teknikleri için en uygun MFI gereksinimleri[62]	28
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan polimerler ve özellikleri	40
Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan köpükleştirici ajanlar ve özellikleri	40
Çizelge 3.3. Köpükleştirme işleminde ekstrüderde çalışılan sıcaklık aralıkları.....	43
Çizelge 4.1. PBAT Micro-CT görüntülerinden elde edilen gözeneklilik analizi	61
Çizelge 4.2. PBAT/TPS Micro-CT görüntülerinden elde edilen gözeneklilik analizi	63
Çizelge 4.3. Mikro gözenekli PBAT ve PBAT/TPS köpüklerin hücre çapı dağılımı	64
Çizelge 4.4. Kompostlaştırma öncesi ve sonrası elemental karbon, oksijen ve hidrojen analizi	65
Çizelge 4.5. PBAT, PBAT/TPS ve selülozun kompost ortamındaki biyobozunma evreleri	68
Çizelge 4.6. PBAT ve PBAT/TPS köpüklerin biyobozunma öncesi ve sonrası FTIR spektrumundaki değişiklikler	70

ŞEKİLLER

Şekil 2.1. Sektörlere göre polimer kullanılma oranları ve kullanılan polimer türleri[5]	5
Şekil 2.2. Genel poliüretan sentezi[18]	8
Şekil 2.3. Stirenin polimerizasyon ile polistirene dönüşümü	10
Şekil 2.4. Etilenin polietilene polimerizasyonu	12
Şekil 2.5. Propilenin polimerleşmesi sırasında metil gruplarına göre farklı polipropilen oluşumu: a) İzotaktik b) Sindiyotaktik c) Rastgele	13
Şekil 2.6. Plastiklerin kaynağına ve bozunurluklarına göre sınıflandırılması.....	14
Şekil 2.7. 2017 yılı bozunur ve bozunmaz biyoplastiklerin kullanım oranları[5].....	14
Şekil 2.8. Nişastayı oluşturan makro moleküllerin yapısı a) Amiloz b) Amilopektin[34]	15
Şekil 2.9. Köpük formundaki TPS'den üretilmiş mobil telefon paketi ve açık hücre görüntüsü[39]	16
Şekil 2.10. PBAT'ın sentezi ve bileşenleri	18
Şekil 2.11. PBAT'ın biyobozunma sırasında takip ettiği basamaklar[50]	20
Şekil 2.12. Bir fazın başka bir faz içindeki durumu[51]	21
Şekil 2.13. Polimerik köpüklerin sınıflandırılması[53-57]	22
Şekil 2.14. a) Açık hücreli ve b) Kapalı Hücreli polimerik köpük yapısı[58]	23
Şekil 2.15. Polimerik köpükleşmenin aşamaları	26
Şekil 2.16. Kesikli proses ile köpük üretimi[54].....	27
Şekil 2.17. Levha döküm yöntemi ile poliüretan köpük sentezi[65]	29
Şekil 2.18. Tipik bir köpük ekstrüzyon işleminde hal değişikliği[53]	29
Şekil 2.19. Çift vidalı ekstrüder şematik gösterimi[62]	30
Şekil 2.20. Enjeksiyon kalıplama makinesi ve köpükleştirme işlemi[46]	31
Şekil 2.21. Üfleli kalıplama yöntemi ile PET şişe üretimi[67]	32
Şekil 2.22. Döner kalıplama yöntemi ile köpük üretim şeması[62].....	33
Şekil 2.23. Biyobozunmayı etkileyen faktörler.....	34
Şekil 2.24. C-C ve karışık omurga ana zinciri polimer örnekleri[73].....	35
Şekil 3.1. Deney tasarımı akış şeması	39
Şekil 3.2. Kesikli sistemde ve masterbatch yönteminde kullanılan fırın	42
Şekil 3.3. Sürekli sistemde kullanılan çift vidalı ekstrüder.....	43
Şekil 3.4. SEM analizi için hazırlanan örnekler a) karbon kaplamadan önce b) karbon kapladıktan sonra.....	44

Şekil 3.5. ISO 14855-1:2013 standardında hazırlanan kompostlaştırma deney düzeneği ..	47
Şekil 4.1. Kesikli sistemde üretilen PBAT köpük örneği.....	49
Şekil 4.2. PBAT ve PBAT/TPS'nin a. Ekstrüderden elde edilen masterbatch formu	50
Şekil 4.3. a) PBAT ve b) PBAT/TPS'nin köpükleştirmeden önceki FTIR analizleri.....	52
Şekil 4.4. a) PBAT ve b) PBAT/TPS'nin köpükleştirmeden sonraki FTIR analizleri.....	53
Şekil 4.5. a) PBAT ve b) PBAT/TPS'nin köpükleşme öncesi TG ve DTG analizleri	55
Şekil 4.6. Köpükleştirme öncesi PBAT ve PBAT/TPS'nin TGA karşılaştırması.....	56
Şekil 4.7. PBAT ve PBAT/TPS köpüklerin SEM görüntüleri	58
Şekil 4.8. PBAT esaslı köpüğün Micro-CT'den elde edilen 3 boyutlu görüntü kesitleri	59
Şekil 4.9. PBAT esaslı köpüğün farklı noktalarından alınmış kesitlerin işlenmiş Micro-CT görüntüleri.....	60
Şekil 4.10. PBAT/TPS esaslı köpüğün farklı noktalarından alınmış kesitlerin işlenmiş Micro-CT görüntüleri.....	62
Şekil 4.11. Mikro gözenekli PBAT ve PBAT/TPS köpüklerin hücre çapı dağılımı	63
Şekil 4.12. PBAT ve PBAT/TPS köpüklerin kompostlaştırma deneyleri sonucunda elde edilen biyobozunma yüzdeleri	66
Şekil 4.13. PBAT ve PBAT/TPS köpüklerin kompostlaştırma deneyleri sırasında ortaya çıkan CO ₂ miktarları	67
Şekil 4.14. PBAT ve PBAT/TPS köpüklerin FTIR karşılaştırması. a) Kompostlaştırma öncesi PBAT köpük b) Kompostlaştırma sonrası PBAT köpük c) Kompostlaştırma öncesi PBAT/TPS köpük d)Kompostlaştırma sonrası PBAT/TPS köpük	69
Şekil 4.15. PBAT ve PBAT/TPS köpüklerin TGA karşılaştırması. a) Kompostlaştırma öncesi PBAT köpük b) Kompostlaştırma sonrası PBAT köpük c) Kompostlaştırma öncesi PBAT/TPS köpük d)Kompostlaştırma sonrası PBAT/TPS köpük	71
Şekil 4.16. Kompostlaştırma sonrası PBAT ve PBAT/TPS köpüklerin SEM görüntüleri..	73

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

CO ₂	Karbondioksit
O ₂	Oksijen
HCl	Hidroklorik asit
NaOH	Sodyum hidroksit
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı
T _m	Erime sıcaklığı
T _c	Kristalizasyon sıcaklığı
nm	Nanometre
µm	Mikrometre
mL	Mililitre
L	Litre
mg	Miligram
g	Gram
rpm	Dakikada dönme hızı

Kısaltmalar

FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi
TGA	Termogravimetrik analiz
DTG	Diferansiyel termogravimetri
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
CT	Bilgisayarlı tomografi
ASTM	Amerikan malzeme test birliği
ISO	Uluslararası standartlar teşkilâtı
IUPAC	Uluslararası temel ve uygulamalı kimya birliği
PBAT	Poli(Bütilen adipat-ko-tereftalat)
BA	Bütilen adipat
BT	Bütilen tereftalat
TPS	Termoplastik nişasta
PLA	Polilaktik asit

PE	Polietilen
LLDPE	Lineer düşük yoğunluklu polietilen
LDPE	Düşük yoğunluklu polietilen
MDPE	Orta yoğunluklu polietilen
HDPE	Yüksek yoğunluklu polietilen
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
EPS	Genleştirilmiş polistiren
XPS	Ekstrüde polistiren
PVC	Polivinil klorür
PET	Polietilen tereftalat
PBT	Polibütilen tereftalat
ABS	Akrilonitril bütadiyen stiren
SAN	Stiren akrilonitril
PMMA	Polimetil metakrilat
PA	Poliamid
PC	Polikarbonat
ETP	Mühendislik termoplastik polimerler
PUR	Poliüretan
CBA	Kimyasal köpükleştirici ajan
PBA	Fiziksel köpükleştirici ajan
CFC	Kloroflorokarbonlar
HCFC	Hidro kloroflorokarbonlar
MFI	Eriyik akış endeksi
UV	Ultraviöle

1. GİRİŞ

İnsanlık, tarih boyunca etrafında var olan maddelere şekil vererek çeşitli nesnelere yapmıştır. İnsanlığın bu uğraşı o kadar önemlidir ki toplumumuzun önemli tarihsel dönemlerini; taş devri, bronz devri, demir devri, çelik devri şeklinde materyallere atfediyoruz. Bu, materyallerin bizim için ne kadar önemli olduğunu yansıtmaktadır [1]. Ağaç dallarından yapılan mızrak sapları ve yontulmuş taşlardan yapılan ok uçları teknoloji ilerledikçe yerini bronz kupalara ve çelik kılıçlara bırakmıştır. İçinde bulunduğumuz şu günlerde poliester gömlekler giyiyor, polivinilklorür çantalar kullanıyoruz. Polipropilen halılar üzerinden yürüyor, polistiren mobilyalara oturuyoruz. Hidroksietilmetakrilat lensler kullanıyoruz ve kişisel bilgisayarlarımıza polivinilasetatlı diskler ile veri aktarıyoruz. Tek kullanımlık polietilen bardaklarda çay ve kahvemizi içiyor ve polistiren köpüklerden yiyecek kaplarında yemeklerimizi saklıyoruz. Yazının keşfinden sonraki tarih sonrası çağlarda isimlendirme, kullanılan materyallerin ismiyle adlandırılmasa da içinde bulunduğumuz çağa verilebilecek en uygun isim kesinlikle polimer çağı olurdu [2].

Polimerler, mol başına birkaç bin ile milyonlarca gram arasında değişen moleküler ağırlıklara sahip, monomer adı verilen küçük yapıtaşlarından oluşan, çok büyük moleküller olan makromoleküllerdir. Bir makromolekülün IUPAC tanımı şöyledir: "Nispeten düşük kütleli moleküllerden oluşmuş veya bu moleküllerin çoklu tekrarından oluşan göreceli olarak yüksek kütleli moleküllerdir." Protein, nişasta, selüloz ve DNA doğal polimerlerdir ve yaşayan doku yapılarının çoğunu oluştururlar. Sentetik polimerler ise geniş fiziksel özelliklere sahip olmaları dolayısı ile artık en başarılı ve kullanışlı materyal sınıflarından birini oluştururlar [3].

İlk modern polimer bilimi örneği, Henri Braconnot'un 1830'lardaki çalışmalarıdır. Henri, Christian Schönbein ve diğerleri ile birlikte, selüloit ve selüloz asetat gibi yeni, yarı-sentetik malzemeler üreten doğal polimer selüloz türevleri geliştirdi. "Polimer" terimi, Jöns Jakob Berzelius tarafından 1833'te üretildi. 1840'larda Friedrich Ludersdorf, Nathaniel Hayward, Charles Goodyear, Thomas Hancock gibi birçok bilim insanı polimerlerle ilgili çalışmalarda bulundu.[3] 1907'de Leo Baekeland, bakalit adı verilen ve ısıyla sertleşen ilk sentetik polimer olan fenol-formaldehit reçinesi icat etti [4]. Bu

çalışmalardan yaklaşık 200 yıl sonra, içinde bulunduğumuz zamanda, ekonomik büyüme, nüfus artışı ve hızlı teknolojik gelişmeler ile polimerler günlük hayatımızın ayrılmaz bir parçası haline geldi.

Bununla birlikte özellikle nüfusun fazla olduğu kentsel alanlarda, polimer atıkların büyük bir çoğunluğunu oluşturduğu atık problemi başlamıştır. Bu atıklar, çevre kirliliği ve ekolojik tehdit oluşturması yanı sıra, insan ve toplum sağlığını da olumsuz etkilemektedir. Dolayısıyla, dünya çapında atık minimizasyonu, atık bertaraf yöntemleri ve atık yönetimi prensipleri hakkında standartlar oluşturulmakta ve çevreye zararı daha az olacak ileri teknoloji malzemeler geliştirilmektedir.

Polimer malzemeler her ne kadar geri dönüştürülebilir olsa da yaşam döngüleri sonunda mutlaka atık halini alacaklardır. Bu sebeple ürünlerde kullanılan polimerlerin doğaya zarar vermeyecek, hatta doğada bozunmaya uğrayacak, şekilde geliştirilmesi gerekmektedir. Bu sebeple, biyobozunurluk veya biyoesaslılık özellikleri ile biyoplastikler hızla mevcut plastiklerin yerini almaktadır.

Bir plastik malzemenin biyoplastik olarak tanımlanabilmesi için biyobozunurluk veya biyoesaslılık özelliklerinden en az birisine sahip olması gerekmektedir. Biyoesaslı plastikler nişasta, selüloz ve laktik asit gibi doğal kaynaklardan elde edilirler, görece olarak daha ucuzdurlar. Biyobozunur plastikler ise doğada sıcaklık, ışık ve diğer organizmalar tarafından bozunabilmektedir. Biyoesaslı plastikler biyobozunur olmak zorunda değildir, bu tamamen maddenin bağ yapısı ile ilgilidir.

Plastiklerin günlük hayatta kullanılabilmesi için sadece atık problemleri göz önüne alınarak tasarlanması mümkün değildir. Bu plastiklerin kullanım alanlarına göre sahip olması gereken birçok mekanik, fiziksel, kimyasal, termal ve optik özellik vardır. Petrol kaynaklı plastikler bu özelliklerin birçoğunu eksiksiz bir biçimde karşılarlar. Biyoplastikler ise gelecek vadetmelerine rağmen hala gelişim aşamasındadır. Bu sebeple günümüzde geliştirilmekte olan polimerler genellikle petrol bazlı plastikler ile biyoplastiklerin birlikte kullanılması şeklindedir. Alifatik ve aromatik grupları birlikte içeren bir kopolimer olan PBAT son yıllarda oldukça sıkça çalışılmış ve hem endüstride hem de günlük hayatta kullanılmaya başlamıştır. PBAT, aromatik grubunun sağladığı mekanik ve termal özellikler sayesinde kolay işlenebilir ve dayanıklı bir malzeme

olmasına rağmen yapısındaki alifatik grubunun etkisiyle yüksek biyobozunma oranına sahiptir. Son zamanlarda sıkça çalışılan ve bu çalışmaların sonucunda günlük hayatta da kullanılmaya başlayan diğer bir biyopolimer ise TPS'dir. TPS mekanik ve fiziksel özellikleri sebebiyle her alanda kullanılamasa da yüksek biyobozunurluğa sahip olması ile petrol kaynaklı polimerlere alternatif sağlamaktadır. TPS, diğer polimerlere dolgu maddesi olarak katılarak üretilen kompozit polimerin özelliklerini iyileştirmekte ve biyobozunurluk oranını arttırmaktadır.

Biyobozunur polimerlerden elde edilen plastikler, ayrıştırılmadan diğer tüm evsel atıklarla birlikte topluca bertaraf edilebilmektedir ve CH₄ emisyonu gerçekleştirmektedir. Ayrıca ulusal yönetmeliklerde (Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik, 2010) ve uluslararası direktiflerde (99/31/EC Landfill Directive) atıkların depolanmasına dair kısıtlamalar vardır. Bu sebeple, daha az maliyetli ve daha çevreci bir yöntem olup gerekli ulusal ve uluslararası standartları sağlaması sebebi ile atıklarının kompostlaştırılması atık yönetimi için en uygun yöntemdir.

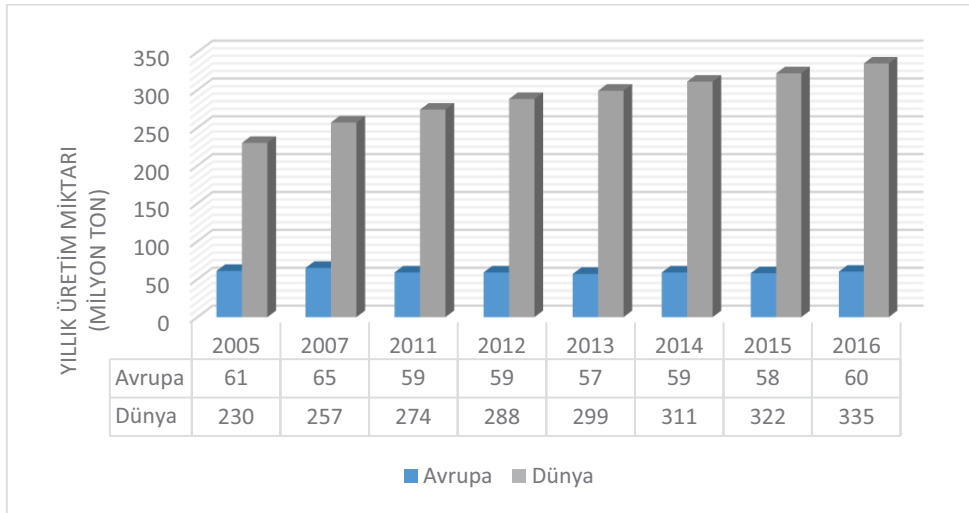
Bu tez çalışmasının amacı, farklı sistemlerde PBAT ve PBAT/TPS polimerik köpük materyallerinin sentezlenmesidir. Bu kapsamda, kesikli sistemde ve çift vidalı ekstrüder ile sürekli sistemde sentezlenen köpüklerin FTIR, TGA, DTG, SEM, Micro-CT ve elemental analiz ile optimizasyon ve karakterizasyonları yapılmıştır. Sentezlenen köpüklerin kontrollü kompost ortamında biyobozunurluğunun incelenmesi için ISO 14855-1:2013 "Plastikler-Kontrollü çürütme şartları altında parçalanma ve nihai aerobik biyolojik bozunmalarının tayini- Açığa çıkan karbon dioksitin analizi metodu" standardına uygun olarak degradasyon testi yapılmıştır. Saf PBAT köpüğün ve dolgu maddesi olarak kullanılan TPS'nin mekanik, kimyasal, morfolojik ve termal özelliklere etkisinin yanı sıra biyobozunurluğa olan etkisi incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimerler ve Çevre Kirliliği

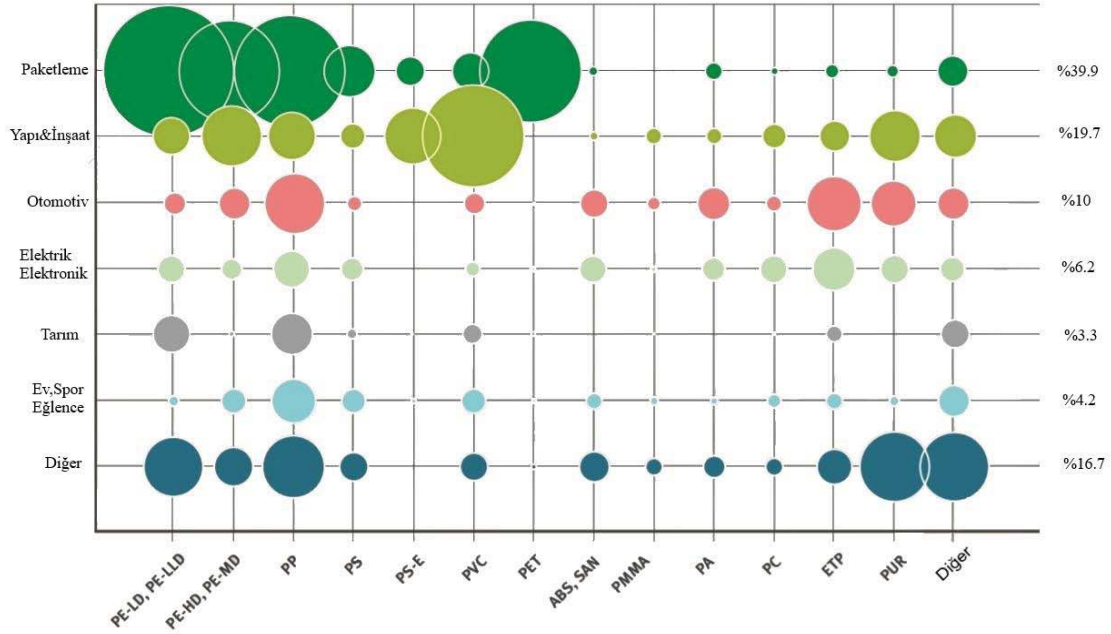
Polimer bilimi üzerine yapılan çalışmaların artması ile polimerlerin hem ileri teknoloji ürünlerde hem de günlük hayatımızdaki kullanım alanı giderek artmıştır. Özellikle ham maddesinin ucuzluğu, el işçiliğine gerek olmadan hızlı ve seri bir şekilde üretilebilmesi ve hafif ve sağlam olması ile polimerler hayatımızın önemli bir parçası haline gelmiştir. Çok yönlülüğü ve yüksek kaynak verimliliği sayesinde plastikler, ambalajlama, yapı ve inşaat, ulaşım, spor, tıbbi cihazlar ve hatta yenilenebilir enerji gibi stratejik sektörlerde anahtar malzemeler haline gelmiştir. Artık kıyafetlerimiz, mobilyalarımız, telefonlarımız, bilgisayarlarımız, evlerimiz ve arabalarımızda polimer kullanımına o kadar alıştık ki polimerleri teknolojik bir devrimin getirdiği materyaller olarak görmek yerine tek kullanımlık ve atılabilir materyaller olarak görmeye başladık. Sentetik polimerler yapıları gereği bozunmaya karşı dirençli materyaller olmalarına rağmen günlük hayatta onları kahve veya çay kapları, poşetler veya gıda ambalajları gibi tek kullanımlık alanlarda kullanmaya başladık [5].

Çizelge 2.1. Avrupa ve dünya yıllık plastik materyal üretim miktarları[5, 6]



Çizelge 2.1'deki verilere göre dünyadaki polimer üretimi 2005 yılından 2016 yılına kadar toplamda %45'lik bir artış göstermiştir. Üretim miktarındaki bu artışın sebebi hem nüfus artışına bağlı olarak talepteki artışla, hem de polimerlerin kolay işlevselleştirilebilmesi sayesinde farklı sektörlerde de kullanılmaya başlaması ile açıklanabilir.

Şekil 2.1’de gösterilen polimer türlerinin sektörlere göre dağılımı incelendiğinde en çok %39.9 ile paketlenme ve %19.7 ile yapı ve inşaat sektöründe kullanıldığı görülmektedir. Bu sektörleri ise sırayla otomotiv, elektrik-elektronik ve tarım sektörü izlemektedir [5].



Şekil 2.1. Sektörlere göre polimer kullanılma oranları ve kullanılan polimer türleri[5]

Paketleme sektöründe en çok polietilenin farklı yoğunluk ve kalitelere türevleri kullanılmaktadır. Bunlar başlıca düşük yoğunluklu polietilen (LDPE – Low Density Polyethylene), lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE – Linear Low Density Polyethylene), yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE – High Density Polyethylene), orta yoğunluklu polietilendir (MDPE – Medium Density Polyethylene). Polietilen dışında polipropilen (PP – Polypropylene) ve polietilen tereftalat (PET - Polyethylene Terephthalate) yaygın olarak kullanılmaktadır.

Yapı ve inşaat sektöründe ise polivinil klorür (PVC - Polyvinyl chloride) ve poliüretanın (PUR – Polyurethane) en çok kullanılan polimerler olduğu görülmektedir. Farklı sektörlerde farklı polimerlerin kullanılmasının sebebi sektörün ve kullanım yerinin ihtiyaçlarını karşılayabilecek en uygun polimerin kullanılmasıdır. Elde edilen plastiklerin çok yönlülüğü, sentetik polimerlerin çok çeşitli uygulamalarda kullanılmasına izin verir.

Sentetik polimerler, birçok özelliklerinin yanı sıra her türlü bozunmaya karşı dayanıklılık ve direnç için geliştirilmiştir. Plastik torbaların verimli ayrışması yaklaşık 1000 yıl sürer.

Diğer polimerlerin doğada bozunması da 20 ile 500 yıl arasında değişen sürelerle sahiptir [7]. Bugüne kadarki toplam plastik üretiminin 8.3 milyar ton olduğu tahmin edilmektedir. 2015 yılı itibariyle %9'u geri dönüştürülmüş, %12'si yakılmış, kalan %79'u ise çöp sahalarında ve doğal çevrede olmak üzere 6,300 ton plastik atık oluşmuştur. Mevcut üretim ve atık yönetimi eğilimleri devam ederse 2050 yılına kadar yaklaşık 12,000 ton plastik atık depolama sahasında veya doğal ortamda bulunacaktır [8]. 1960 yılında atık ve çöp toplama alanlarındaki atıkların kütlece sadece %1'i plastik kaynaklı atıklardan oluşmaktayken 2005 yılında bu oran %10'u geçmiştir [9].

Atık plastiklerden her yıl okyanusa en az 8 milyon ton plastik karışmaktadır. Bu miktar her dakika okyanusa bir adet çöp kamyonu kadar plastik boşaltılmasına eşdeğerdir ve herhangi bir işlem yapılmazsa bu miktar 2030 yılına kadar ikiye, 2050 yılına kadar dörde katlanacaktır. Böylece 2050 yılında okyanuslarda bulunan plastik atık miktarının okyanuslarda yaşayan toplam balık ağırlığından daha fazla olacağı öngörülmektedir [10]. Bu plastikler ışık, sıcaklık ve biyolojik etkenler ile mikro boyutlara kadar parçalanmaktadır. Sonrasında ise bu mikroplastikler beslenme ve solunum yolu ile vücudumuza girmektedir. Bu sebeple plastiklerin ya mikroorganizmalar tarafından tamamen bozularak karbondioksit ve suya dönüşmesi ya da biyoyumlu olması ve toksisite göstermemesi oldukça önemlidir.

Plastik yapmak için kullanılan etilen ve propilen gibi monomerlerin büyük çoğunluğu fosil hidrokarbonlardan elde edilir. Yaygın olarak kullanılan plastiklerin hiçbiri biyolojik olarak parçalanabilir değildir. Sonuç olarak, toprakta veya doğal ortamda ayrışmak yerine birikirler [11]. Plastik atığı kalıcı olarak bertaraf etmenin tek yolu, yanma veya piroliz gibi yıkıcı termal işlemdir. Bu işlemler de ortaya zehirli gazlar çıkardığı için doğal ortamın plastik atıkla kirlenmesi sorunu giderek artan bir endişe kaynağı olmaktadır [8].

İçinde bulunduğumuz çağ itibari ile her sektörde tam anlamı ile plastiklerin yerini doldurabilecek başka bir materyal bulunmamaktadır. Dolayısı ile plastikleri üretmeyi ve kullanmayı bırakmamız yakın zaman içinde mümkün gözükmemektedir. 20. yüzyılda plastiklerin kullanım alanı darken ve meydana çıkaracağı atık ve çevre problemleri hakkında detaylı araştırmalar yapılmamışken günümüzde bu konular hakkında ciddi araştırmalar ve yatırımlar yapılmaktadır [8, 10].

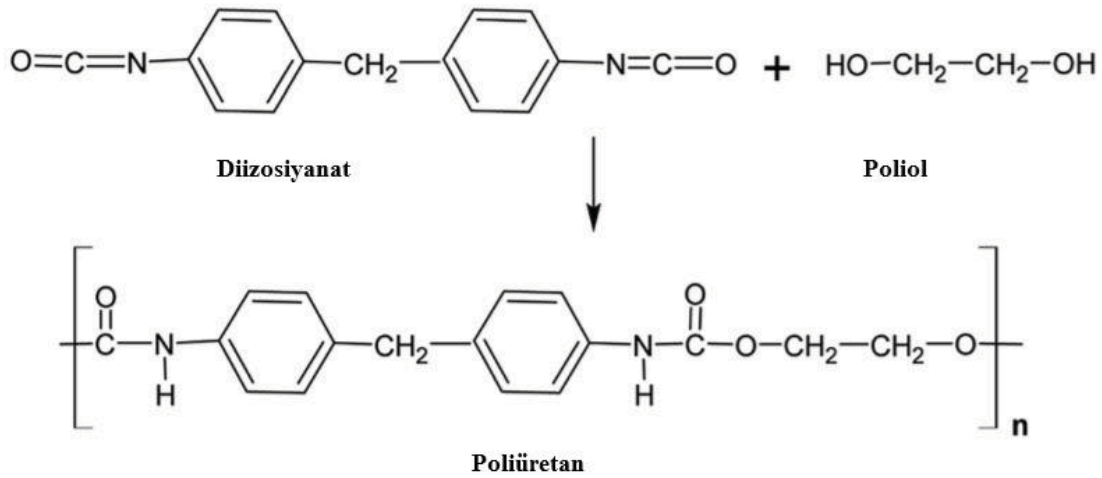
Plastiklerin yaşam döngüsü analizi yapıldığında sürdürülebilir bir sistemde geri dönüşümün rolünün beklenen düzeyde olmadığı görülmektedir. Geri dönüşüm mantıklı ve olması gereken bir atık yönetimi stratejisidir, ancak endüstriyel ekoloji kavramı uygulanmasının güncel bir örneği olarak görülmekle birlikte atık miktarının kontrolü de yetersiz kalmaktadır [12, 13]. Plastiklerin geri dönüşümü, çevresel etki ve kaynak tükenmesini azaltmak için kullanılan bir yöntemdir. Temel olarak, hammadde kullanımında azalma ile normalde gerekenden daha düşük malzeme girdilerine imkan sağlaması ile üretim maliyetlerini düşürebilir. Bu nedenle geri dönüşüm, üretim başına enerji ve malzeme kullanımını azaltarak ekoverimlilik sağlar. Ancak her ne kadar artık madde girdisi düzeyini, enerji girdilerini ve ekosistemler üzerindeki dış etkilerini azaltsa da geri dönüşüm ile atık miktarını sıfırlamak mümkün değildir [14]. Aynı problem atıkların yakılması ile enerji elde edilmesi yönteminde de bulunmaktadır, enerji elde ederken ve plastik atıkları hammadde olarak kullanırken doğaya zararlı gazlar salınmaktadır. Tüm bunlar göz önüne alındığı takdirde atık problemi ile başa çıkmak için yapılması gereken problemin köküne, kullanılan malzemeye inmektir [15]. Günümüzde ortak çevresel kaygılar sonucunda plastiklerin doğaya verdikleri zararı azaltmak amacıyla biyobozunur polimerlere olan ilgi hızla artmaktadır.

2.2. Köpükleştirmede Yaygın Olarak Kullanılan Polimerler

2.2.1. Poliüretan

Çok çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip, eşsiz bir polimerik malzeme olan poliüretan (PU); kaplamalar, yapıştırıcılar, fiberler, köpükler ve termoplastik elastomerler gibi modern teknolojilerin çok çeşitli taleplerini karşılamak için kapsamlı bir şekilde tasarlanmıştır [16]. Poliüretanlar, molekül başına iki veya daha fazla izosiyanat grubu ($R-N=C=O$) içeren bir izosiyanatın, molekül başına ortalama iki veya daha fazla hidroksil grubu (OH) içeren bir polioliol ile katalizör varlığında veya ultraviyole ışık aktivasyonu ile reaksiyona sokulmasıyla üretilir. Poliüretan polimerler geleneksel olarak ve en yaygın şekilde bir di- veya tri poli-izosiyanatın bir polioliol ile reaksiyona sokulmasıyla oluşturulmaktadır. Poliüretanlar birbirini ardına polimerize olan iki tip monomer içerdiğinden, birbirini izleyen kopolimerler olarak sınıflandırılırlar. Poliüretanları yapmak için kullanılan hem izosiyanatlar hem de polioller, ortalama olarak molekül başına iki veya daha fazla fonksiyonel grup içerir [17]. Poliüretanlar, zincirin geri kalan kısmının kimyasal bileşimi ne olursa olsun, moleküler omurgasında çok sayıda üretan grubu içeren polimerler içerir. Bu nedenle tipik bir poliüretan, üretan bağlantılarına ek

olarak alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, esterler, eterler, amidler, üre ve izosiyanurat grupları içerebilir.



Şekil 2.2. Genel poliüretan sentezi[18]

Şekil 2.2, poliüretanın tipik sentezini göstermektedir. PU sentezine izosiyanat ve polioliol haricinde diğer uygun katkı maddeleri ve katalizörler de dahil edilebilir. PU sentezine dahil edilebilen katkı maddeleri arasında alev geciktiriciler, pigmentler, çapraz bağlayıcılar, köpükleştirici ajanlar, dolgu malzemeleri ve yüzey aktif maddeler bulunur. Poliüretan sentezi sırasında, sadece polioliol, izosiyanat veya katkı maddelerinin miktarı ve türleri değiştirilerek, üretilen poliüretanın sertlik, yoğunluk ve morfoloji gibi çeşitli özellikleri istenilen şekilde değiştirilebilir [18].

Günümüzün yüksek performanslı yapı malzemeleri, sağlamlık, hafiflik, kolay monte edilebilme, dayanıklılık ve çok yönlülük de dahil olmak üzere belirli gereksinimleri karşılamalıdır. İnşaat ve bina uygulamaları için PU kullanımı, mükemmel ısı yalıtım kapasitesi, yüksek oranda talep edilen mukavemet-ağırlık oranı, çok yönlülük ve dayanıklılık gibi spesifik özelliklerinden dolayı artmaktadır.

Otomotiv endüstrisindeki PU uygulama alanları çok geniştir. Araç koltuklarını daha konforlu hale getirmek için bir köpük olarak ortak kullanımının yanı sıra, araba gövdelerinde, tamponlarda, kapılarda, pencerelerde ve tavan bölümlerinde de kullanılabilir. PU ayrıca, daha düşük ağırlık, daha yüksek yakıt tasarrufu, uygun ses

emilimi[19] ile iyi yalıtım, yolcular için yüksek konfor[20] ve yüksek korozyon direnci özellikleri sayesinde otomotiv sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır [18].

Medikal uygulamalarda genel amaçlı tüpler, cerrahi örtüler, hastane yatakları, yara sargıları ve enjeksiyon tüpleri gibi birçok üründe de poliüretan kullanılmaktadır. Kullanılabilirliğinin sebebi, iyi mekanik ve fiziksel özellikleri ve biyouyumluluk özellikleridir. Ancak en sık kullanım kısa süreli implantlardır [21]. Tıpla ilgili uygulamada poliüretan, malzemelerin dayanıklılığı ve uzun ömürlülüğü ile maliyet etkinliğinin sağlanmasına yardımcı olur. Bu özellik, polimerik malzemelerin, metaller, seramikler ve metal alaşımları gibi geleneksel malzemeleri değiştirmesine izin vermiştir.

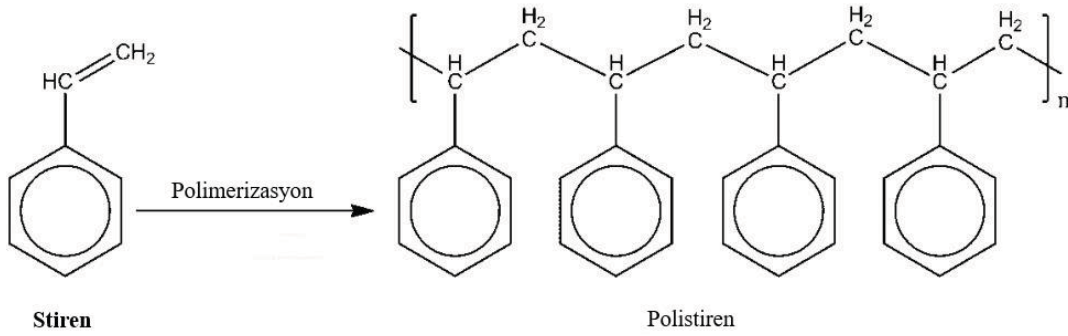
Poliüretanın en yaygın olarak kullanıldığı şekli ise sırası ile sert ve esnek köpük formlarıdır. Sert poliüretan köpük, yüksek yoğunluklu, yüksek çapraz bağlı, hücreli, kapalı hücreli, termoset plastiktir. Köpükleştirici ajan sayesinde oluşan bu form düşük ısı iletkenliği ile malzemenin mükemmel yalıtım özelliklerine sahip olmasını sağlar. Köpük üretimi sırasında reaksiyon karışımı, sertleşmeden önce yapışkan bir faza girmekte ve bu sayede herhangi bir yüzey ile güçlü ve kalıcı bir bağ oluşturmasını sağlamaktadır [18].

2.2.2. Polistiren

Polistiren, dünyanın en eski ve en yaygın kullanılan polimerlerinden birisidir. Keşfi, Alman bir eczacı olan Edmon Simon'un Türk tatlı sakız ağaçlarının reçinesinden stirel (stiren) adı verilen yağlı bir sıvıyı damıtmasıyla 1839'a kadar uzanıyor. Stirel'un hava, ışık veya ısıya maruz kaldığında, yavaş yavaş oksitlenerek stireloksit (polistiren) adını verdiği sert, kauçuk benzeri bir maddeye dönüştüğünü fark etmiştir [22].

Stiren, termal olarak veya serbest radikal başlatıcılarla polistirene (PS) kolayca polimerize olur. Bu sebeple polistirenin ticari kullanımında sınırlayıcı faktör, yüksek reaktivite ve stiren polimerizasyonunun yüksek derecede ısıydı. Stirenin polimerleşme hızı aşırı derecede hızlıdır ve önemli ölçüde ısı üretilir. Bu, polistirenin ticari üretiminin önünde korkutucu bir engeldi, çünkü stirenin büyük ölçekli polimerizasyonunun tehlikeli ve kontrolsüz bir reaksiyona neden olabileceğinden endişe ediliyordu. İşlem, reaktörlerde stiren monomerini ısıtmayı içeriyordu. Bu yaklaşımın başlıca bir kısıtlaması, yüksek viskoziteli eriyikten ısı uzaklaştırılmasına duyulan ihtiyaç olmuştur. Büyük kütleli reaktörlerde yüksek sıcaklıklara ulaşılabilir ve sonuçta meydana gelen polistirenin termal bozunması meydana gelebilir. Bu problem daha sonra, reaksiyon ortamına ısı değiştirici

tüpleri yerleştirilerek çözüldü. Polistirenin ilk ticari üretimi BASF tarafından 1931 yılında yapılmıştır [23].



Şekil 2.3. Stirenin polimerizasyon ile polistirene dönüşümü

Polistiren, Şekil 2.3'te gösterildiği gibi, monomer stirenin polimerizasyonu ile üretilir. Vinil grubun varlığı, stirenin serbest radikal polimerizasyonu ile polistiren oluşturmaya izin verir. Stirendeki karbon çift bağının(C=C) hem elektron verici hem de elektron alıcı olarak davranabilmesi, stirenin düşük polaritesi ve geçiş halindeki polistiren türlerinin rezonans stabilizasyonu yüzünden polistiren sentezi, stirenin serbest radikal, anyonik ve katyonik polimerizasyonu ve metal katalizi kullanılarak gerçekleştirilebilir. Sentez için uygulanan yöntemeye bağlı olarak, polistirenin moleküler yapısı, doğrusal, dallı, yıldız veya tarak benzeri olabilir [22, 23].

Köpük formunda polistiren genellikle iki temel formda üretilir ve kullanılır:

- Genleştirilmiş polistiren köpük (EPS-Expanded polystyrene foam) ve
- Ekstrude polistiren köpük (XPS – Extruded polystyrene foam).

EPS, şeker tanesi boyutundaki saydam polistiren granüllerinin köpükleştirici ajan varlığında polimerizasyonu ile üretilir. Bu işlem sırasında genleşmeye yardımcı olmak için kullanılan malzeme, genellikle düşük bir kaynama noktalı bir hidrokarbon olan pentan gazıdır. Isıtılmış pentan köpükleştirilecek olan polistiren granülleri üzerine beslenir ve pentanın düşük kaynama noktası sebebiyle kaynamaya başlaması ile granüller orijinal hacimlerinin 40 - 50 katı arasında genişler. Genişlemeden sonra, granüller bir denge sıcaklığına ve basıncına ulaşmak için olgunlaşma dönemine girerler. Daha sonra granüller bir kalıp içine yerleştirilir ve tekrar ısıtılır. Ön köpük haline getirilmiş taneler

daha da genişler, kalıp boşluğunu tamamen doldurur ve birbirine kaynaştırır. Kalıplandığında, EPS'nin neredeyse tüm hacmi (~% 98) havadır [22, 23].

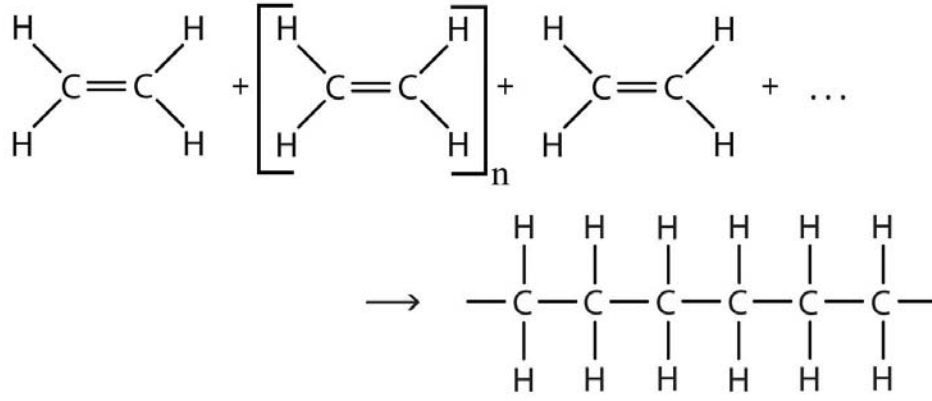
EPS köpük, birçok bina projesinde ısı ve ses yalıtımı için duvarların, çatıların, döşemelerin ve tavanların yalıtımında kullanılır. Ambalaj malzemesi olarak mekanik ve termal hasara karşı korumak amacı ile nakliye sırasında kullanılır. Diğer ambalaj malzemelerine göre düşük ağırlığı, suya karşı dayanıklılığı, iyi şok emme davranışı, ısı yalıtımı ve kolay işlenmesi ile tercih edilir. Ayrıca güvenlik kaskları, köpük bardaklar, kutuların yalıtımı, can yelekleri, bitki kapları gibi birçok üründe de EPS kullanılmaktadır.

Ekstrüde polistiren köpük (XPS), ise ekstrüzyon makinelerinde üretilir. Ekstrüderde polistiren eritilir ve bir köpürme ajanı olarak karbondioksit veya floroklorohidrokarbon ilavesinden sonra ekstrüde edilir. The Dow Chemical Company tarafından sahip olunan ve imal edilen Styrofoam™ XPS, duvarlarda, çatılarda ve temellerde ısı yalıtımı ve su bariyeri olarak kullanılan köpük bina yalıtım levhası olarak üretilen, kapalı hücreli, ekstrüde polistiren köpük (XPS) markasıdır. Ülkemizde strafor olarak anılan köpük ise genellikle XPS değil EPS'dir.

EPS'de açık hücre yapısı bulunması sebebi ile genellikle hava ve su yalıtımı sağlamamaktadır. XPS ise ekstrüzyon işlemi ile sentezlenmesi sebebi ile kapalı hücre yapısına sahiptir. Dolayısı ile gaz ve sıvı geçirgenliği EPS'ye göre daha düşüktür [22].

2.2.3. Polietilen

IUPAC sistematik adı polietilen ile de adlandırılan polietilen, sadece hidrojen atomları eklenmiş karbon atomu omurgası ile en basit karbon bazlı polimerdir [24]. Polietilen ilk olarak 1898'de diazometan araştırılırken kaza ile bulunmuştur. Ortaya çıkan beyaz, mumsu madde karakterize edildiğinde, bunun uzun $-CH_2-$ zincirleri içerdiği görülmüştür. Daha sonrasında ilk endüstriyel olarak pratik polietilen sentezi yine kaza olarak 1933 yılında, İngiltere'de keşfedilmiştir [25]. Şekil 2.4'te etilenin polimerizasyon ile polietilene dönüşümü gösterilmektedir.



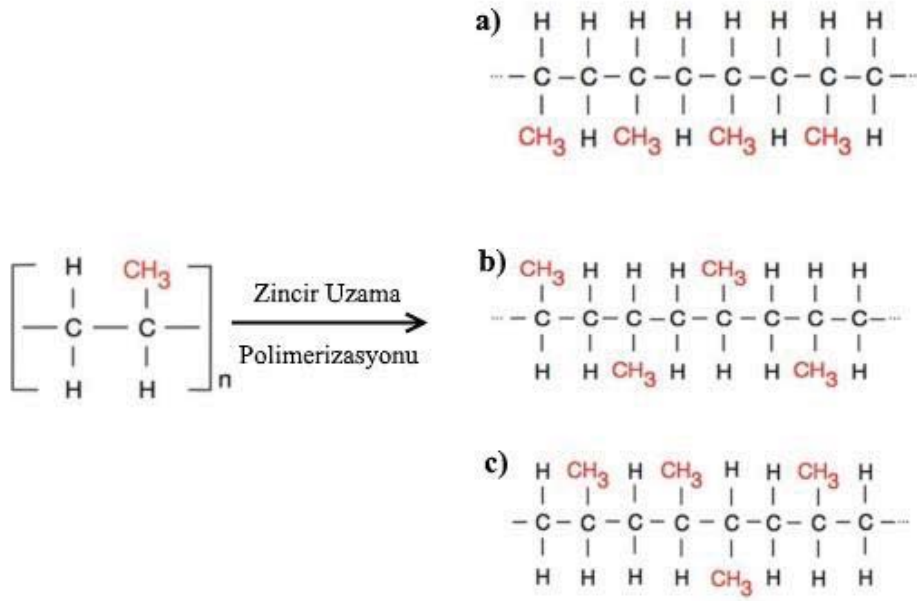
Şekil 2.4. Etilenin polietilene polimerizasyonu

Etilen, sadece katalizör varlığında polimerize olan oldukça kararlı bir moleküldür ve polimerizasyonu oldukça ekzotermiktir. Metal klorürlerin veya metal oksitlerin kullanıldığı koordinasyon polimerizasyonu en yaygın kullanılan yöntemdir. En yaygın katalizörler titanyum(III)klorürden oluşur. Diğer bir katalizör, silika üzerinde krom(VI)oksit biriktirilerek hazırlanır. Polietilen, radikal polimerizasyon yoluyla üretilir, ancak bu yöntem verimi düşüktür ve yüksek basınç gerektirir [26].

Yoğunluklarına göre LDPE, LLDPE, MDPE, HDPE, UHMW olarak sınıflandırılan polietilen dünya genelinde en çok üretilen polimerdir [5] ve bozunmaya uygun olmaması sebebi ile plastik atık probleminin başlıca kaynağıdır.

2.2.4. Polipropilen

İlk kez 1951 yılında[27] propilenin zincir uzatma polimerizasyonu ile elde edilen polipropilen çok çeşitli uygulamalarda kullanılan bir termoplastik polimerdir. Köpük formu gıda ambalajı ve otomotiv uygulamalarında giderek daha fazla kullanılmaktadır ve bunların kullanımı, yalıtım ve koruyucu ambalaj gibi diğer uygulamalara doğru da genişlemektedir. Bu ticari başarı, polipropilenin kendine özgü fiziksel özellikleri ve uygun katkı maddeleri seçimi ile geniş bir aralıktaki köpük özelliklerinin modifiye edilmesi ile mümkün olmuştur [28].

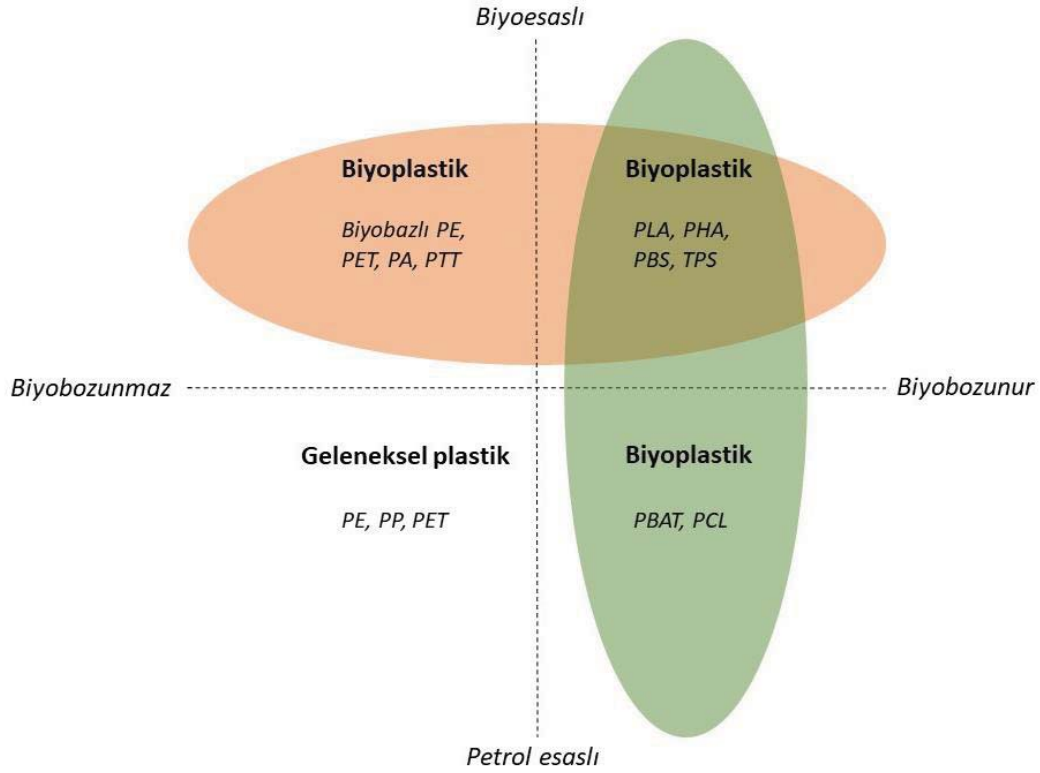


Şekil 2.5. Propilenin polimerleşmesi sırasında metil gruplarına göre farklı polipropilen oluşumu: a) İzotaktik b) Sindiyotaktik c) Rastgele

Polipropilenin %50'den fazlası ambalajlarda, %11–12'si otomotiv uygulamalarında, %10'u elektronik / elektrik uygulamalarında, %12'sini tüketici ürünlerinde ve %5'i inşaatta kullanılmaktadır. Polipropilen, 2015 yılında dünyadaki toplam 269 milyon tonluk plastik üretiminin % 23'ünü oluşturarak polietilenden sonra en çok üretilen ikinci polimerdir [5].

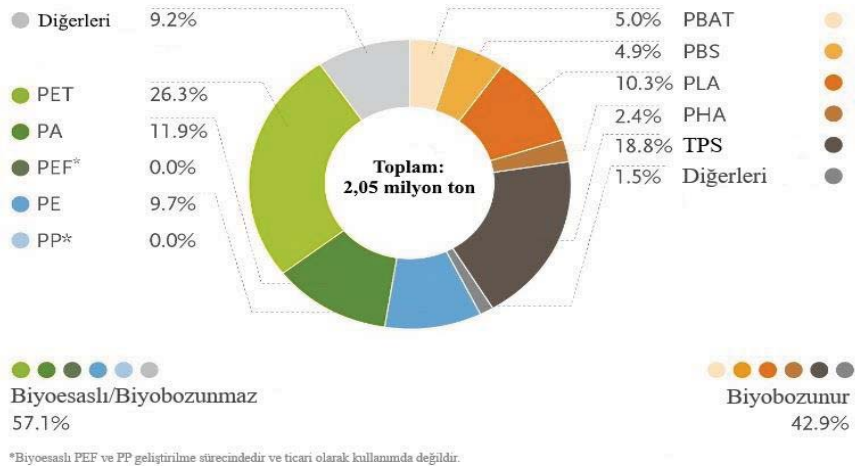
2.3. Biyoplastikler

Biyoplastikler farklı malzemelerden oluşan geniş bir ailedir. Biyoplastikler sadece tek bir madde değildir, farklı özelliklere ve uygulamalara sahip bir malzeme ailesinden oluşurlar. Bir plastik malzemenin biyoplastik olarak tanımlanabilmesi için Şekil 2.6'da gösterildiği üzere, biyobozunurluk veya biyoesaslılık özelliklerinden en az birisine sahip olması gerekmektedir. Bir plastiğin biyoesaslı olabilmesi için tamamen veya kısmen biyokütleden elde edilmiş olması gerekmektedir. Polilaktik asit (PLA – Polylactic acid), termoplastik nişasta (TPS – Thermoplastic starch) ve selüloz asetat biyoesaslı plastiklere örnektir. Biyobozunma işlemi ortamda bulunan mikroorganizmaların malzemeleri su, karbondioksit ve kompost gibi doğal maddelere dönüştürdüğü kimyasal bir işlemdir. Bu işlem için katkı maddeleri gerekli değildir.



Şekil 2.6. Plastiklerin kaynağına ve bozunurluklarına göre sınıflandırılması

Biyobozunma işlemi, malzeme ve uygulama üzerindeki sıcaklık ve nem gibi çevre koşullarına bağlıdır. Biyobozunma materyalin kökenine bağlı değildir, bunun yerine kimyasal yapısına bağlıdır. Başka bir deyişle, tamamen biyo esaslı plastikler biyobozunur olmayabilir ve tamamen fosil bazlı plastikler biyobozunur olabilir [29]. Biyobozunur biyo esaslı polimerlerden çok daha fazla sayıda biyo esaslı ve bozunmaz polimer vardır [30].

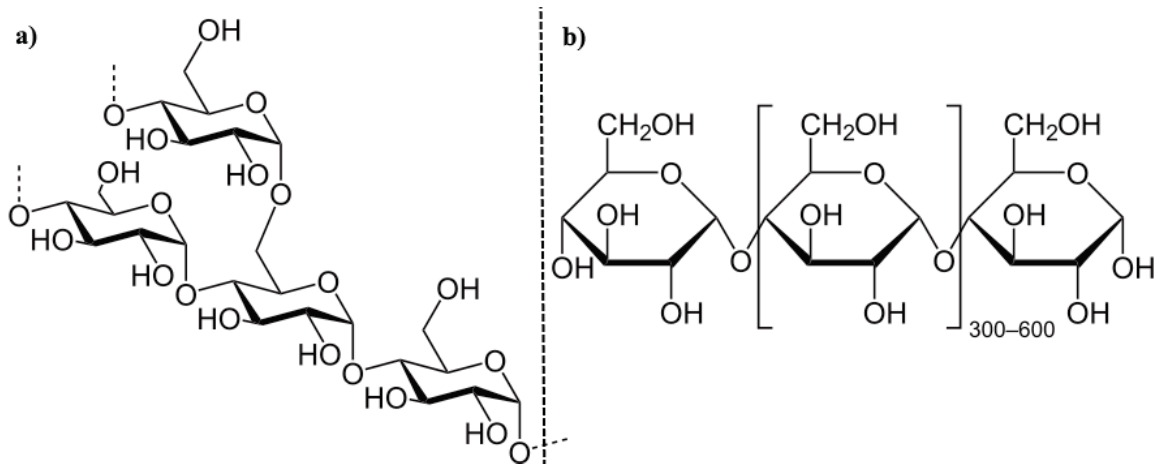


Şekil 2.7. 2017 yılı bozunur ve bozunmaz biyoplastiklerin kullanım oranları[5]

Biyoplastikler üzerine çalışmalar artarak devam etse de toplam plastik üretiminin sadece çok küçük bir yüzdesi biyoplastikleri kapsamaktadır. Üretilen biyoplastikler ise genellikle petrol esaslı plastiklerin biyokütle ile üretimi yöntemine dayanmaktadır ve bu plastikler biyobozunurluk özelliğine sahip değildir. Bu özellikleri ile mevcut çevre sorunlarını çözmeye yönelik değil ekonomik gerekçeler ile biyoesaslı olarak üretilmektedirler. Şekil 2.7’de görüldüğü üzere biyoesaslı ve biyobozunur plastikler içerisinde en fazla termoplastik nişasta üretilmektedir.

2.3.1. Nişasta

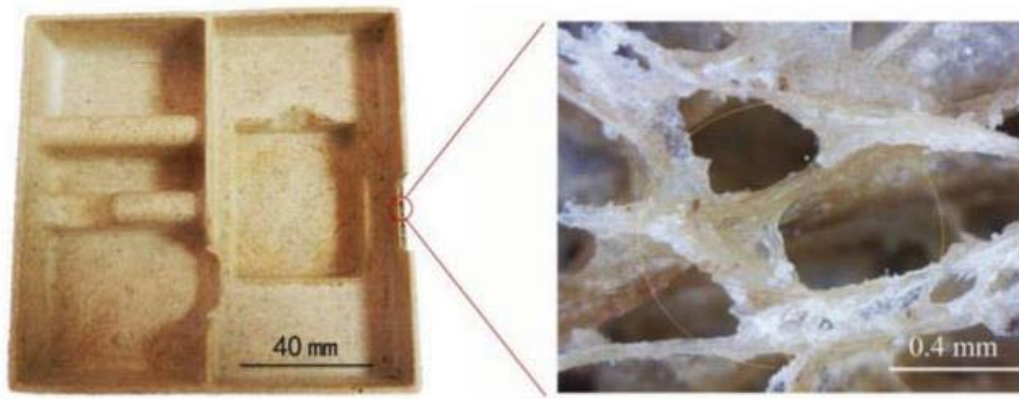
Nişasta, hammadde olarak diğer polimerlere kıyasla bolca bulunabilen ve ucuz, yenilenebilir bir biyopolimerdir. Şekil 2.8’deki iki bileşenin bir karışımından oluşan nişasta, amiloz ve amilopektin birimlerini içerir. Amiloz ve amilopektin arasındaki oran, nişasta kaynağına bağlıdır. Amiloz lineer bir makro molekül olup, tipik olarak nişastanın yaklaşık %25’ini oluşturan minör bileşendir. Amilopektin ise daha büyük bir polimerizasyon derecesine sahip dal bir makro moleküldür [31]. Bu varyasyon, nişasta malzeme özelliklerinin düzenlenmesi için doğal bir mekanizma sağlar. Nişasta, diğer plastikler ile harmanlanarak kullanılabilir. Bu şekilde sentetik polimerler ile karıştırılarak oluşturulan nişasta bazlı biyoplastikler, çok çeşitli morfolojilere sahip olacak şekilde üretilir ve böylece özellikler etkili bir şekilde düzenlenebilir [32, 33].



Şekil 2.8. Nişastayı oluşturan makro moleküllerin yapısı a) Amiloz b) Amilopektin[34]

Kristalli nişasta yapısı, su veya gliserol gibi plastikleştiriciler varlığında 70-90°C’den daha yüksek sıcaklıklarda kaymaya maruz kaldığında yok olur. Bu dönüşüm, jelatinizasyon işlemidir ve oluşan ürün termoplastik nişasta (TPS) olarak adlandırılır.

Niřasta fazı jelatinleřtirildikten ve dűzgűn bir řekilde plastikleřtirildikten sonra, herhangi bir sentetik polimer gibi akabilir ve bu nedenle geleneksel kalıplama ve ekstrűzyon tekniklerinin uygulanmasına uygundur. TPS'nin reolojik davranıřı ve mekanik ۆzellikleri, plastikleřtirici konsantrasyonunun deęiřimi ile ayarlanabilir. Çoęu uygulama için TPS'nin ۆnemli bir dezavantajı, oldukça higroskopik (ortamdaki nemi tutabilme ۆzellięi) doęasıdır. Bunu ۆnlemek için, TPS bir dizi bařka polimer ile eriyik halde karıřtırılabilir. Karıřım ۆzellikleri, harmanlanmış bileřenlerin bileřimine ve doęasına bűyűk ۆlűde baęlıdır; bu da, geniř bir uygulama alanına potansiyel olarak uygun olabilecek ۆzelliklerin ince ayarını saęlar [35-38]. řekil 2.9'de mısıř niřastasından ۆretilen TPS ile kalıplanarak řekil verilmiř mobil telefon paketi gۆrűlmektedir.



řekil 2.9. Kűpűk formundaki TPS'den ۆretilmiř mobil telefon paketi ve açık hűcre gۆrűntűsű[39]

Niřastayı kűpűkleřtirmenin bir yolu, niřastada bulunan yűksek su içerięini buharlařtırmaktır. Bu, polimer bileřenlerinin bir kalıp içinde hızla ısıtıldıęı kűpűk piřirme olarak bilinen bir kesikli prosesle gerçekleřtirilebilir. Suyun buharlařtırılması, malzemenin kalıp duvarlarına kadar genleřmesini saęlar, bu da genleřmiř polistiren (PS) taneciklerinden elde edilenlere benzer bir kalıplanmıř ۆrűn ortaya çıkarır.

Kűpűkleřtirmeyi saęlamının bařka bir yolu ile ekstrűzyon yۆntemidir. TPS ekstrűder ile ısıtılıp eritilir ve sűperkritik karbondioksit veya kűpűkleřtirici ajan yardımı ile kűpűk formuna geçmesi saęlanır [31].

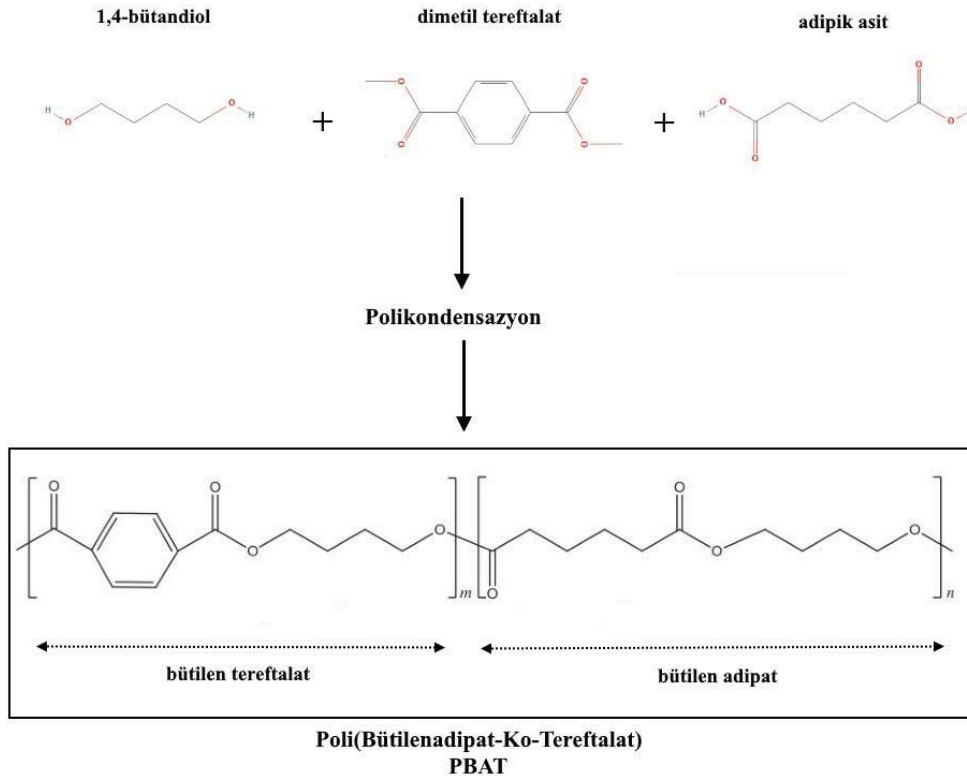
2.3.2. Poli (Bütülenadipat-ko-Tereftalat) – PBAT

Polimer teknolojileri geliştikçe ve polimerlerin kullanım alanları yaygınlaştıkça polimerlerin fonksiyonlandırılabilme özellikleri de önem kazanmaya başlamıştır. Polimerlerin çevre etkileri göz önüne alındığında biyobozunur, yenilenebilir, ucuz, kolay işlenebilir, kolay fonksiyonlandırılabilir ve çevre dostu polimer çalışmaları hız kazanmıştır. Fakat tüm bunları sağlayabilecek tek bir polimer olmadığı için farklı polimerlerin özelliklerini gösteren, Poli(bütülen adipat-ko-tereftalat) – (PBAT), gibi kopolimerler önem kazanmaya başlamıştır.

Poli(bütülen adipat-ko-tereftalat) (PBAT), 1,4-bütandiol, dimetil tereftalat (DMT) (veya tereftalik asit) ve adipik asidin eriyik polikondensasyonu ile hazırlanan ve tetrabütül-ortotitanat (TBOT) ile katalize edilen, bütülen adipat ve tereftalatın rastgele bir kopolimeridir [40]. Sentezi, Şekil 2.10'da gösterildiği gibidir ve aşağıdaki adımları takip eder;

1. Adipik asit ve 1,4-bütandiol, polimerize olarak bütülen adipat (ve su) oluştururlar.
2. DMT ve 1,4-bütandiol ayrıca reaksiyona girerek bütülen tereftalat (ve metanol) oluştururlar.
3. Bu iki poliester daha sonra TBOT katalizörlüğünde transesterifikasyon reaksiyonuna girerek PBAT'ı oluştururlar.

PBAT'ın alifatik ve aromatik gruplarının blok dağılımında ve zincir uzunluklarında bir kontrol olmadığı için oluşan kopolimer rastgele bir kopolimerdir [41].



Şekil 2.10. PBAT'ın sentezi ve bileşenleri

Yapılarında alifatik grup bulunan poliesterler biyobozunur özellik sergilemektedirler. Buna karşı, genel olarak alifatik poliesterler düşük mekanik ve termal özelliklere sahiptir ve sonuç olarak bu tür bir polimerin uygulanabilirliği sınırlıdır. Aromatik poliesterler ise tam tersi şekilde iyi mekanik ve termal özelliklere sahip olmalarına rağmen biyobozunur değildir. Bu sebepten dolayı alifatik-aromatik kopoliesterler sağladıkları avantajlar ile öne çıkmaktadır. Alifatik-aromatik kopoliesterler, hem alifatik poliesterlerin iyi biyobozunurluk özelliklerini hem de aromatik poliesterlerin iyi mekanik ve termal dayanımlarını bir arada sağlamaktadırlar.

PBAT, yüksek elastikiyet, aşınma ve kırılma direnci, suya ve yağa karşı direnç ve kompostlama koşulları altında tam biyobozunabilirlik gibi özelliklere sahiptir. Biyobozunurluk özelliği alifatik olan bütlen adipat grubuna, stabilite ve mekanik özellikleri ise aromatik bütlen tereftalat grubuna bağlıdır. PBAT, düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) filmler, torbalar veya kaplamalar gibi işlemek üzere tasarlanmıştır. PBAT, kompost ortamında veya toprakta birkaç hafta içinde herhangi bir kalıntı bırakmadan ayrışabilmektedir [42].

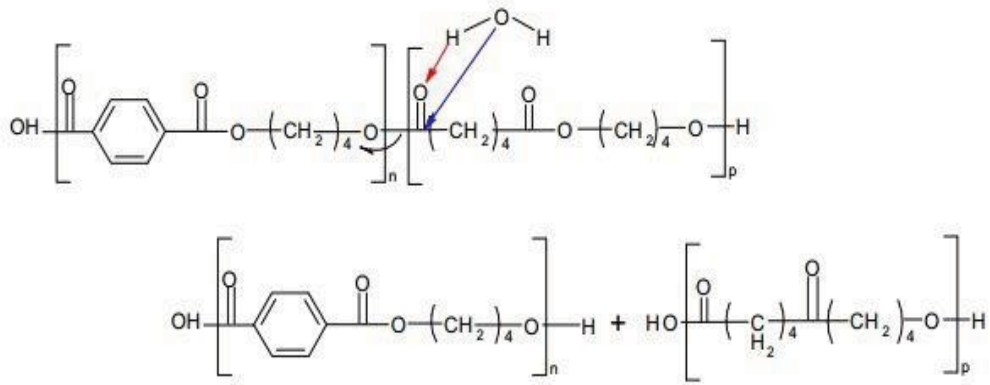
Alifatik-aromatik bir poliesterde zincirdeki aromatik asit genellikle %49'dan düşük olur. Bunun sebebi poliestерlerin biyodegradasyon yüzdesi bahsedilen eşiğin üzerinde önemli ölçüde azalır. PBAT gibi aromatik grup molar yüzdesi %42 olan kopoliesterler kompost ortamında, aerobik olarak, 12 hafta gibi bir sürede tamamen ayrışırken aromatik grup molar yüzdesi %51'e çıktığında biyobozunma miktarı %40 oranında azalma gösterir [43].

PBAT'ın anaerobik koşullar altında bozunması ise, sadece tereftalik asit içeriği %20'nin altında olduğunda ve belirli anaerobik mikroorganizmalar varlığında gözlemlenebilmiştir. Bu nedenle, şu ana kadar teknik uygulamalar için uygun bileşimlere sahip(aromatik grup oranı %30-%55 arasında olan) PBAT kopolimerinin anaerobik ortamlarda biyobozunur olarak sınıflandırılmayacağını göstermektedir [44].

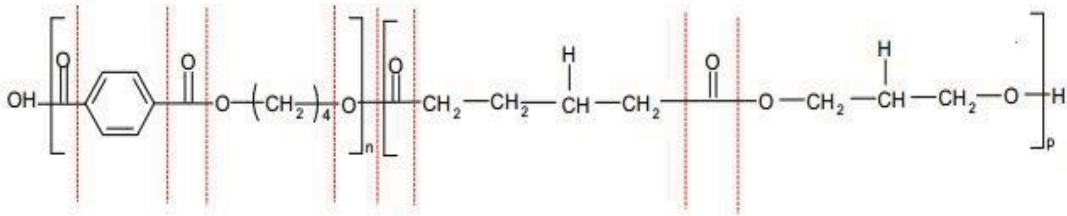
PBAT gibi aromatik – alifatik kopolimerlerin biyobozunmalarının, Şekil 2.11'de görüldüğü gibi, alifatik grup üzerinden gerçekleştiği bilinmektedir. Bu sebeple bu tip kopolimerlerin mekanik özellik – biyobozunurluk oranları içerisindeki aromatik – alifatik grupların oranı kontrol edilerek düzenlenebilmektedir. Bu da PBAT gibi aromatik – alifatik kopolimerlerin kullanılabilirliğini arttırmaktadır.

PBAT yapısındaki aromatik gruplar %30-%55 oranı aralığında bulunduğu takdirde biyobozunurluk özelliklerinin yanı sıra tatmin edici mekanik özelliklere de sahip olduğu görülmektedir [45]. PBAT, sahip olduğu düşük yoğunluk, kolay işlenebilirlik ve iyi mekanik özelliklerin yanı sıra biyobozunur olması ile polietilenin alternatifi olarak görülmektedir [46-49].

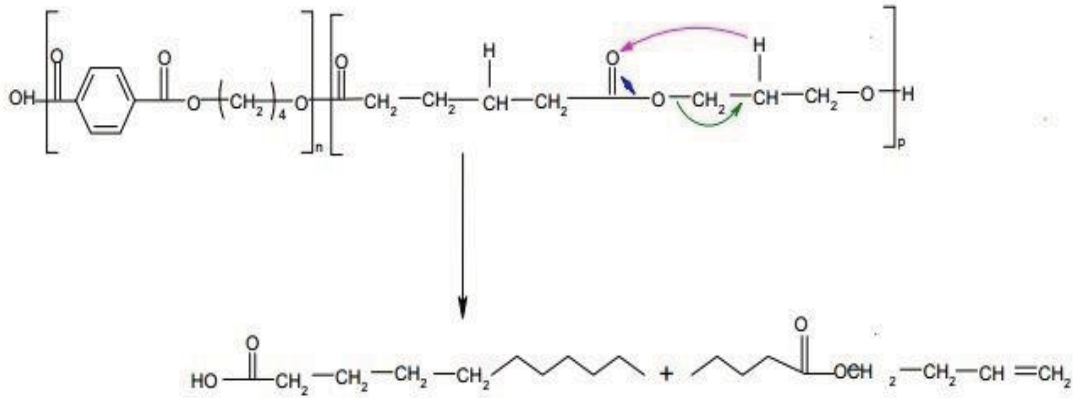
a. PBAT'm Hidrolizi



b. Ana Halka Degradasyonu



c. β-C-H Hidrojen Transferi

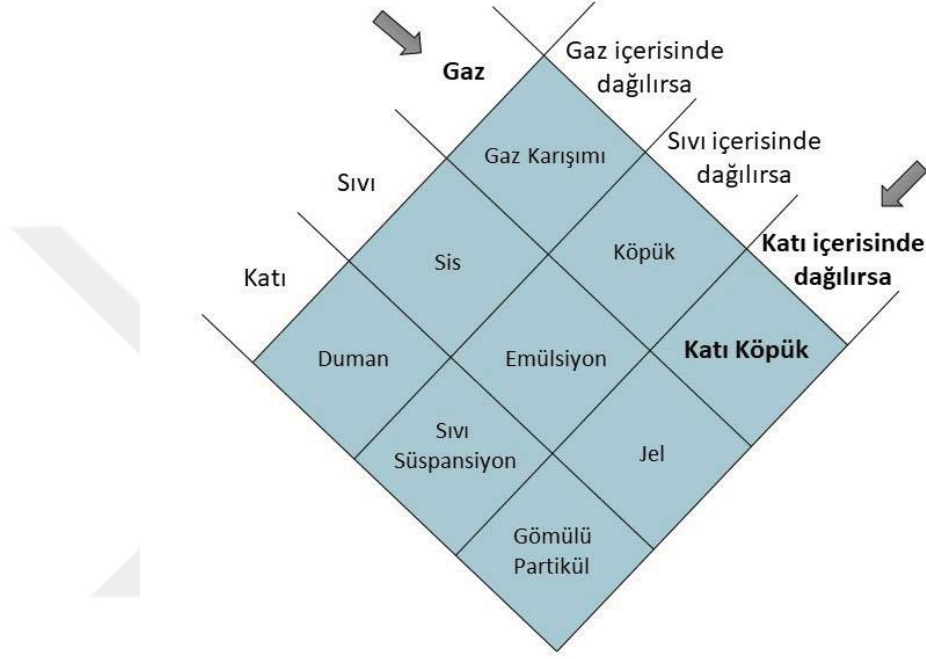


Şekil 2.11. PBAT'm biyobozunma sırasında takip ettiği basamaklar[50]

2.4. Polimerik Köpükler

2.4.1. Polimerik Köpüklerin Özellikleri ve Sınıflandırılması

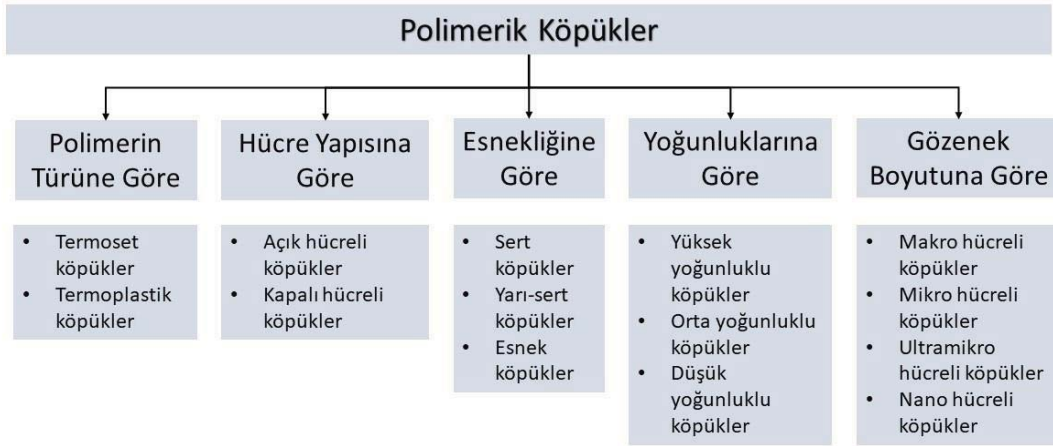
Son yıllarda, polimerik köpükler hafif ağırlık, mükemmel mukavemet-ağırlık oranı, üstün termal ve akustik yalıtım özellikleri, enerji emilimi gibi özellikleri nedeniyle, dünya çapında hızlı bir şekilde büyümeye devam etmektedir.



Şekil 2.12. Bir fazın başka bir faz içindeki durumu[51]

Polimerik köpük, bir polimer matrisinde bir gazın dispersiyonudur. Genellikle en az iki fazdan, bir katı polimer matrisi ve bir gaz fazından (köpükleştirici ajan) oluşur. Diğer katı fazlar, köpükler içinde dolgu maddeleri formunda da mevcut olabilir. Polimerik köpükler, genişletilmiş kauçuklar, hücreli elastomerler veya süngerler olabileceği gibi termoplastik veya termoset olabilir. Köpüğün fiziksel ve mekanik özellikleri, katı matris malzemesinden önemli ölçüde farklıdır. Örneğin, köpükler katı polimer ile karşılaştırıldığında çok daha iyi ısı ve ses yalıtım özelliklerine sahip olabilir. Ek olarak köpükler, muazzam bir enerjiyi emme kabiliyetine sahip olabilir, bu da onları katı polimer ile karşılaştırıldığında yastıklama ve paketleme uygulamalarında daha kullanışlı hale getirir. Polimerik köpüklerin bir başka avantajı, sıkıştırılmış gaz içeren hücreli yapı

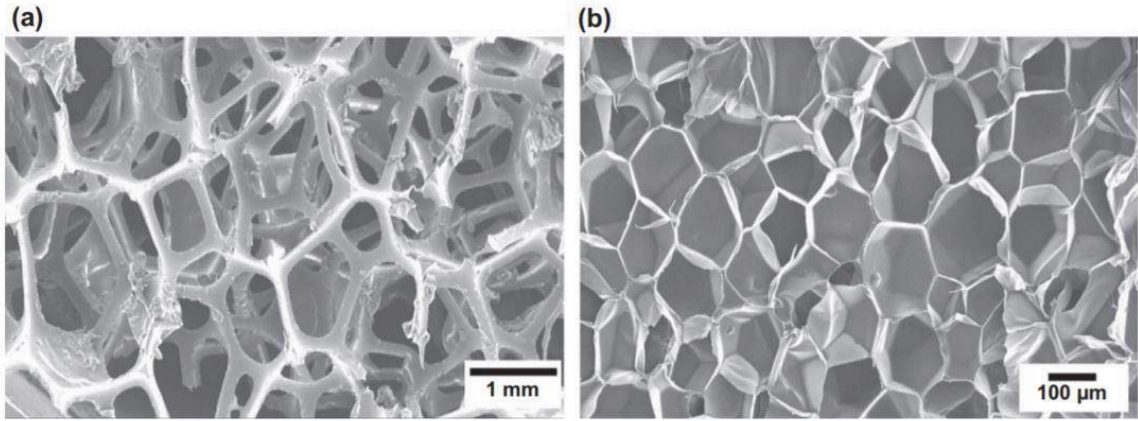
nedeniyle yüksek hacim elde etmek için az miktarda polimer kütlesine ihtiyaç duyulmasıdır [51, 52].



Şekil 2.13. Polimerik köpüklerin sınıflandırılması[53-57]

Şekil 2.13'de polimerik köpüklerin farklı özelliklerine göre sınıflandırılması görülmektedir. Polimerik köpükler kullanılan polimerin türüne göre termoset veya termoplastik olabilir. Termoset köpüklerde polimerleşme sırasında monomerler arasında çapraz bağlar oluşur ve bu sebeple monomerleri arasında çağraz bağlar oluşmayan termoplastiklere göre sıcaklığa daha dayanıklıdır. Sıcaklıkla birlikte akışkan hale geçmezler.

Polimerik köpüklerin diğer bir sınıflandırma yöntemi ise köpüklerin hücre yapılarına göre dir. Köpükleştirme sırasında oluşan hücreler ileriki aşamalarda büyürken akış hızının veya yüzey geriliminin etkisi ile yırtılabilirler. Hücrelerde yırtılma meydana gelmesi ile oluşan köpüklere açık hücreli köpükler denir. Her hücrenin ayrı ve bağımsız olmasıyla ise kapalı hücreli köpükler oluşur. Açık ve kapalı hücrelerin hücre yapılarının görüntüleri Şekil 2.14'te gösterilmiştir. Hücre yapısı köpüğün geçirgenliğini ve fiziksel özelliklerini doğrudan etkilemektedir.



Şekil 2.14. a) Açık hücreli ve b) Kapalı Hücreli polimerik köpük yapısı[58]

Polimer esaslı köpükler esnekliklerine göre esnek, yarı esnek ve sert köpükler şeklinde sınıflandırılabilir. Köpüklerin sertliği, köpüğün kimyasal bileşenine, camsı geçiş sıcaklığına ve çapraz bağlı olup olmamasına bağlıdır.

Polimerik köpükler, yoğunluklarına göre sınıflandırılırken orijinal hallerine göre genişleme katsayıları dikkat alınır. Yüksek yoğunluklu köpüklerde genişleme oranı 4 kattan daha az, orta yoğunluklu köpüklerde 4–10 kat arasında, düşük yoğunluklu köpüklerde ise 10–40 kat arasındadır. Eğer genişleme oranı 40 kattan daha fazla ise çok düşük yoğunluklu köpükler olarak da adlandırılmaktadır [53-56, 59].

Çizelge 2.2. Genişleme oranı, hücre boyutu ve hücre yoğunluğuna göre polimer köpüklerin sınıflandırılması[60]

Yoğunluğuna göre	Genişleme Oran	Hücre Boyutuna göre	Hücre Boyutu (μm)	Hücre Yoğunluğu (adet hücre/cm ³)
Yüksek yoğunluk	4'e kadar	Makro Hücreli	100'den büyük	10^6
Orta yoğunluk	4-10	Mikro Hücreli	1-100	10^6 - 10^9
Düşük yoğunluk	10-40	Ultramikro Hücreli	0.1-1	10^9 - 10^{12}
Çok düşük yoğunluk	40 ve üzeri	Nano Hücreli	0.1'den küçük	10^{12} 'den büyük

Polimer esaslı köpükler son olarak gözenek boyutlarına göre sınıflandırılabilirler. Gözenekleri oluşturan hücrelerin ortalama boyutu; 100 μm 'den büyük olan köpükler makro hücreli, 1-100 μm olan köpükler mikro hücreli, 0.1-10 μm olan köpükler ultramikro hücreli ve 0,1 μm 'nin altında olan köpükler nano hücreli köpükler olarak geçmektedir. Makro hücreli köpükler geleneksel ve ilk üretilen köpüklerden olup öncül çalışmaların sonuçlarıdır. Günümüzde mikro hücreli köpüklerle ilgili birçok çalışma

bulunmaktadır ve günlük hayatta kullanılan ticari köpüklerin çoğu bu köpüklerdir. Nano hücreli köpükler ise nanoteknolojinin ilerlemesi ile geliştirilmeye başlanmıştır [58].

Çizelge 2.3. Bazı polimer köpük malzemelerinin sınıflandırılması ve özellikleri [61, 62]

Polimer köpük türü		Hücre yapısı	Türü	Yoğunluk (kg/m ³)	Maksimum kullanım sıcaklığı (°C)
Termoplastik	PE	K	YR	21-800	82
	PS	K	R	16-160	79
	PVC	A VEYA K	E	64-960	62-101
	PC	K	R	800-1120	132
	PET	K	R	800-1120	149
	ABS	K	R	160-896	92
	POM	K	R	800-1120	104
	PSU	K	R	720-1040	171
	PA	K	R	640-960	149
Termoset	PU	A	E	15-320	66-93
	PU	K	E	24-640	93-121
	İzosiyanürat	K	R	24-320	149
	Fenolik	A	R	51-352	149
	Üre	K	YR	13-19	49
	Epoksi	K	R	32-320	177
	Silikon	A VEYA K	R	154-544	204-343
	Poliimid	K	R	32-640	260

K: kapalı hücre, A: açık hücre, R: rijit, E: esnek, YR: yarı rijit

2.4.2. Kimyasal ve Fiziksel Köpükleştirici Ajanlar

Polimerik köpükleştirme işlemi eriyik polimerin içinde gaz formda nükleasyonun oluşumu ile başlamaktadır. Bu gaz, köpükleştirici ajan olarak adlandırılan ajanlar yardımı ile elde edilir ve fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki köpükleştirici ajan türü mevcuttur. Kimyasal köpükleştirici ajanlar (chemical blowing agents, CBA), köpükleştirme işlemi sırasında bozunarak gaz halindeki ürünleri vermek üzere ayrışan kimyasallardır. Ekzotermik olabilecekleri gibi endotermik de olabilirler. Ekzotermik CBA'lar ayrışma sırasında enerjiyi serbest bırakarak ısı yaymaya devam ederler. Bu sebeple sisteme verilen ısı kesilse bile ayrışma başladığında sıcaklık artmaya devam edebilir. Endotermik CBA'lar ise, ayrışma sırasında tam reaksiyon süresi boyunca sürekli olarak enerji girişi gerektiren köpükleştirici ajanlardır. Bikarbonatlar ve sitrik asit türevleri endotermik CBA'lara örnektir. CBA'nın iki ana avantajı vardır; polimere (karıştırma ve işleme) kolay bir şekilde eklenebilirler ve sıradan ekipmanlarla herhangi bir modifikasyon

gerektirmeden kolayca işlenebilirler. Azodikarbonamid (Azo veya ADC), 4,4'-oksibis benzensülfonil hidrazid (OBSH), paratoluensülfonil hidrazid (TSH), benzensülfonil hidrazid (BSH), para-toluen semikarbazid (TSS) ve 5-feniltetrazol (5PT) önemli CBA'lardır. ADC ve OBSH ekonomik sebepler ile en yaygın olarak kullanılanlarıdır. [63, 64].

Çizelge 2.4. Kimyasal köpükleştirici ajan örnekleri ve belirli özellikleri[64]

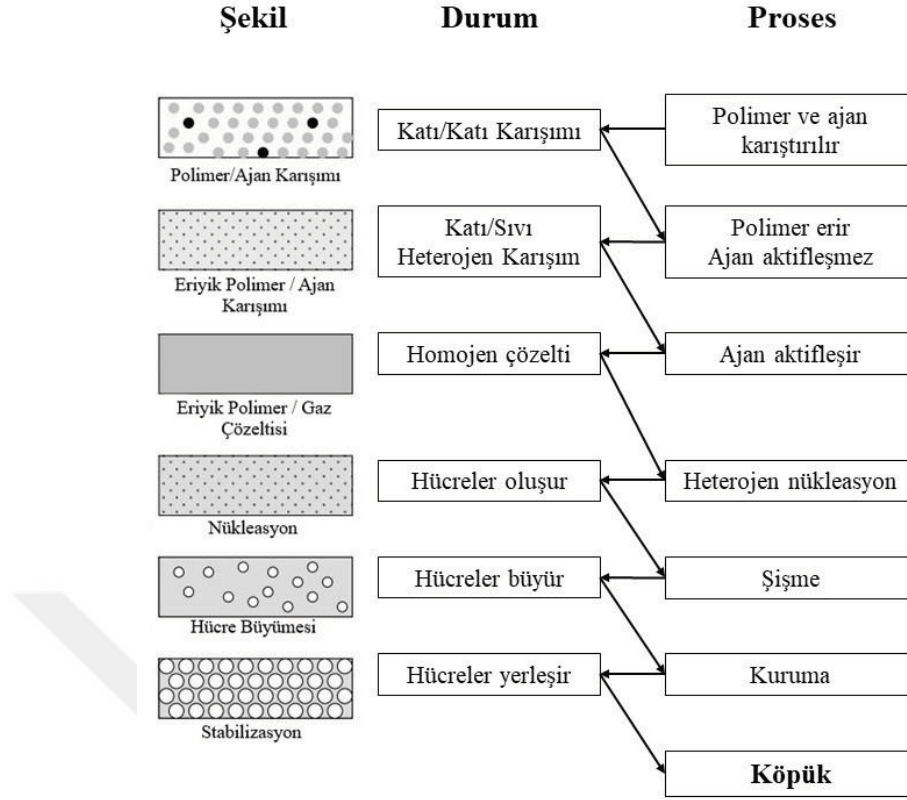
CBA İsmi	Reaksiyon Türü	Ayrışma Sıcaklığı (°C)	Gaz Hacmi (ml/g)
Azo (ADC)	Ekzotermik	220	220
OBSH	Ekzotermik	160	125
TSH	Ekzotermik	145	110
BSH	Ekzotermik	140	110
TSS	Ekzotermik	230	120
5PT	Ekzotermik	240	175
NaHCO ₃	Endotermik	135-190	120
Sitrik asit	Endotermik	190-220	120

Öte yandan, fiziksel köpükleştirici ajanlar (physical blowing agents, PBA), sıkıştırılmış inert gazlar veya uçucu gaza dönüşebilen düşük kaynama noktalı sıvılardır. PBA, bir sıvının uçucu hale getirilmesi veya bir basınçlı gazın, basınç altındayken eriyik bir polimerle birleşmesinden sonra atmosferik basınca bırakılmasını şeklinde kullanılabilir. Genellikle kloroflorokarbon (CFC) veya hidrokloroflorokarbon (HCFC) esaslı CBA'lar kullanılmakla birlikte bu kimyasallar ozon tabakasına zarar vermesi sebebi ile kullanımları azalmaktadır. Bunun yanı sıra azot, karbondioksit ve hafif hidrokarbonlar PBA'lara diğer örnekler olarak verilebilir [63].

2.4.3. Polimerik Köpüklerin Sentez Yöntemleri

Temel köpükleştirme işlemi üç aşamaya ayrılabilir:

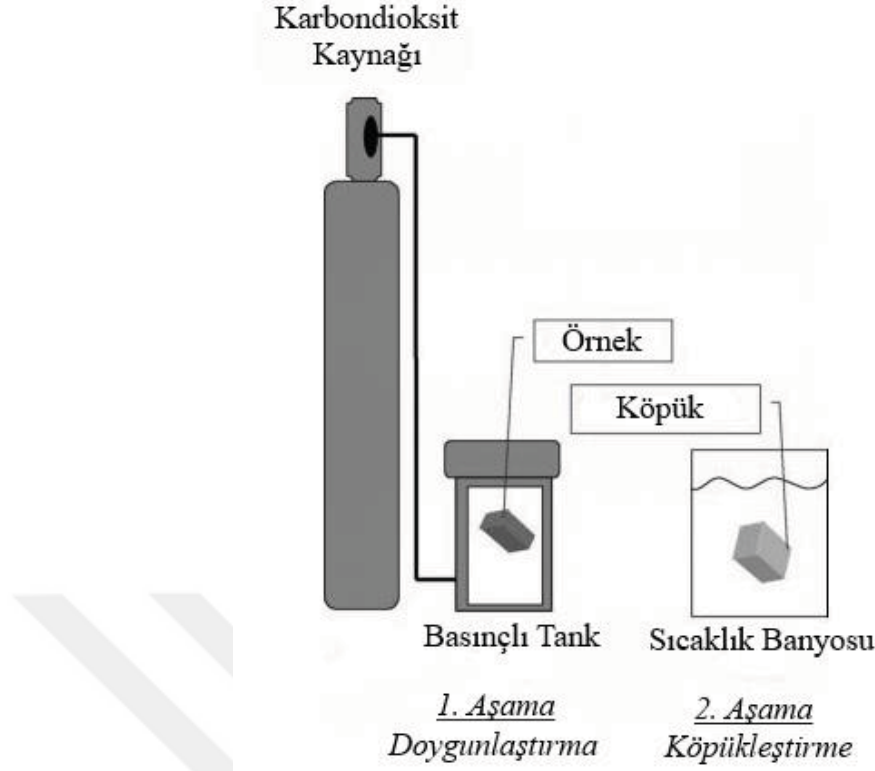
1. Karıştırma, köpükleştirici madde ve polimer eriyiğinden oluşan homojen bir çözeltinin oluşumu,
2. Hücre nükleasyonu, genellikle bir sıcaklık artışı veya bir basınç düşüşü olan bir termodinamik kararsızlık tarafından indüklenen faz ayrımı ve
3. Hücre büyümesi ve birleşmesi, kütle aktarımı ve akışkan dinamiği kombinasyonu.



Şekil 2.15. Polimerik köpükleşmenin aşamaları

2.4.3.1. Kesikli (Batch) Proses ile Köpük Üretimi

Kesikli proses ile köpük üretiminin ilk aşamasında, Şekil 2.16’te görüldüğü üzere polimer yüksek basınçlı ve reaksiyona girmeyen bir gaz ile bir basınçlı kap içine yerleştirilir. Bu adım genellikle oda sıcaklığında yapılır. Zamanla, gaz polimere difüze olur ve polimer numunesi boyunca sabit bir konsantrasyona ulaşır. Bu örnek basınçlı kaptan çıkarıldığında ve atmosfer basıncına getirildiğinde, polimerde çözülen aşırı gaz nedeniyle termodinamik olarak kararsız olan aşırı doymuş bir numune üretilir. İkinci aşamada, aşırı doymuş numune, polimer-gaz karışımının camlaşma sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa ısıtılır. Bu adım genel olarak sıcaklık kontrolü sağlanmış ısıtılmış bir banyoda gerçekleştirilir. Çözünmüş gaz polimerin camlaşma sıcaklığının düşürür. Numunenin sıcaklığının köpükleşme sıcaklığına ulaşılması ile gaz nükleasyonu başlayarak köpükleşme işlemini başlatır [54].



Şekil 2.16. Kesikli proses ile köpük üretimi[54]

Bu işlem yarı kristal ve kristal yapılara sahip polimerlerin köpükleştirilmesinde de kullanılmasına rağmen genellikle amorf polimerlerin köpükleştirilmesi için uygun bir yöntemdir. Bunun sebebi kristal ve yarı kristal yapıların köpükleştirici ajanın difüzyonunu engellemesidir. Köpükleştirici ajanın üniform olarak difüze olamaması sonucunda örneğin bazı kısımları köpükleşirken diğer kısımları köpükleşemez veya nükleasyon düzgün olmadığı için köpük yoğunluğu ve gözenek boyutu örnek boyunca sabit olmaz [54].

Kesikli sistem ile polimer köpük üretmenin başka bir yolu ise hazırlanan polimer-köpükleştirici ajan karışımının yüksek sıcaklıktaki bir fırına koyulmasıdır. Bu sistemde köpükleştirmeyi sağlamak için dikkat edilmesi gereken en önemli problem çalışılacak olan fırının sıcaklığında önce polimerin erimesi, daha sonra köpükleştirici ajanın bozularak gaz oluşumuna geçmesidir. Aksi takdirde köpükleştirici ajanın oluşturduğu gazlar polimerin köpükleşmesini sağlayamayacaktır.

2.4.3.2. Sürekli Sistem ile Köpük Üretimi

Polimerik köpük üretimi için kesikli prosesler her ne kadar basit, ucuz ve kolay uygulanabilir olsa da endüstriyel üretim için bu yöntemler efektif değildir. Bu sebeple başlıca ekstrüzyon yöntemi, enjeksiyon kalıplama yöntemi, basınçlı kalıplama yöntemi, döner kalıplama yöntemi gibi sürekli üretim yöntemleri geliştirilmiştir.

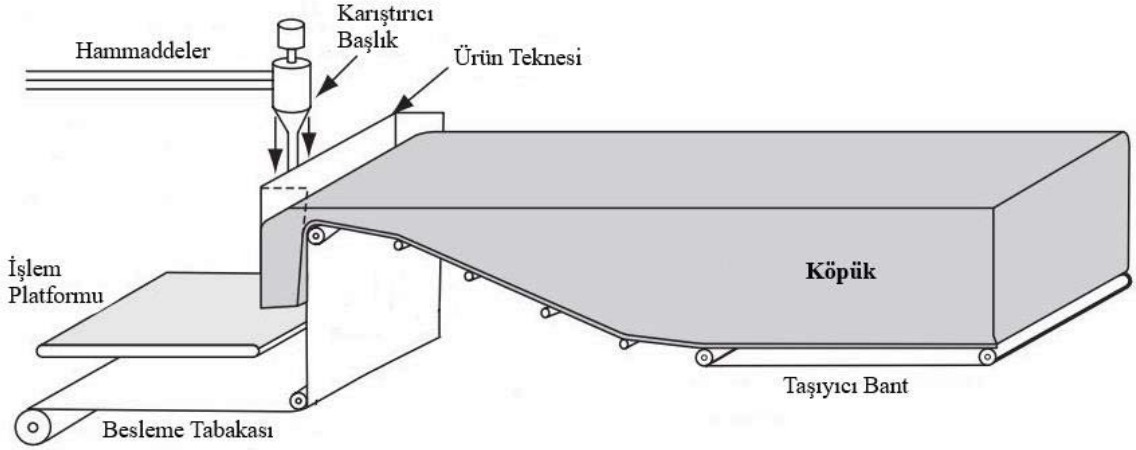
Bir malzemenin köpük işleme için uygunluğu genellikle eriyik akışkan endeksi (melt flow index - MFI) esas alınarak yapılır. MFI eriyik akış hızı olarak da adlandırılabilir ve viskozitenin tersi ile ilişkilidir. MFI, bir termoplastik polimerin eriyik akışının kolaylığının bir ölçüsüdür. Düşük MFI, yüksek viskoziteli ve yüksek moleküler ağırlıklı malzemeyi gösterirken, yüksek MFI düşük viskoziteli ve düşük moleküler ağırlıklı malzemeyi gösterir. İşleme teknolojisi için MFI değerleri çizelgelenmiştir. İşleme tekniğine en uygun olan MFI değerleri Çizelge 2.5'te verilmiştir [62].

Çizelge 2.5. Farklı işleme teknikleri için en uygun MFI gereksinimleri[62]

İşleme Tekniği	MFI değeri (g/10dk)
Ekstrüzyon	0.01-10
Enjeksiyon Kalıplama	1-100
Üfleli Kalıplama	0.01-1
Döner Kalıplama	1.5-20

2.4.3.2.1. Levha Döküm (Slabstock) Yöntemi

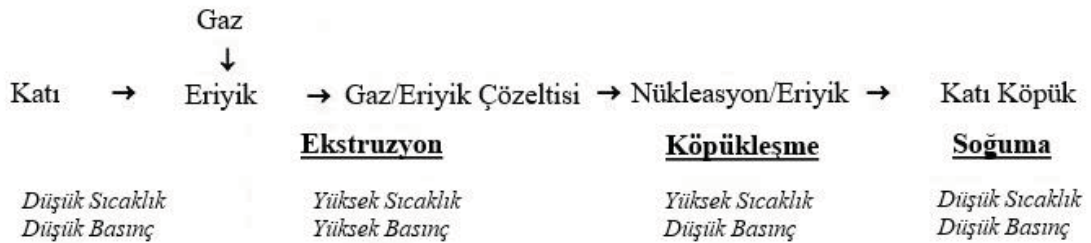
Bu yöntemde besleme karışımı hareketli bir taşıyıcı bant üzerine dökülür. Bantın yan tarafındaki mumlu kağıt veya levha ile yanal köpükleşme engellenir ve köpüğün yukarı yönlü köpükleşmesi sağlanır. Köpükleşme işlemi atmosferik basınçta yapılabileceği gibi düşük basınçta da yapılabilir. Genellikle hızlı köpükleşmesi sebebi ile poliüretan köpük sentezi için kullanılır [65].



Şekil 2.17. Levha döküm yöntemi ile poliüretan köpük sentezi[65]

2.4.3.2.2. Ekstrüzyon Yöntemi İle Köpük Üretimi

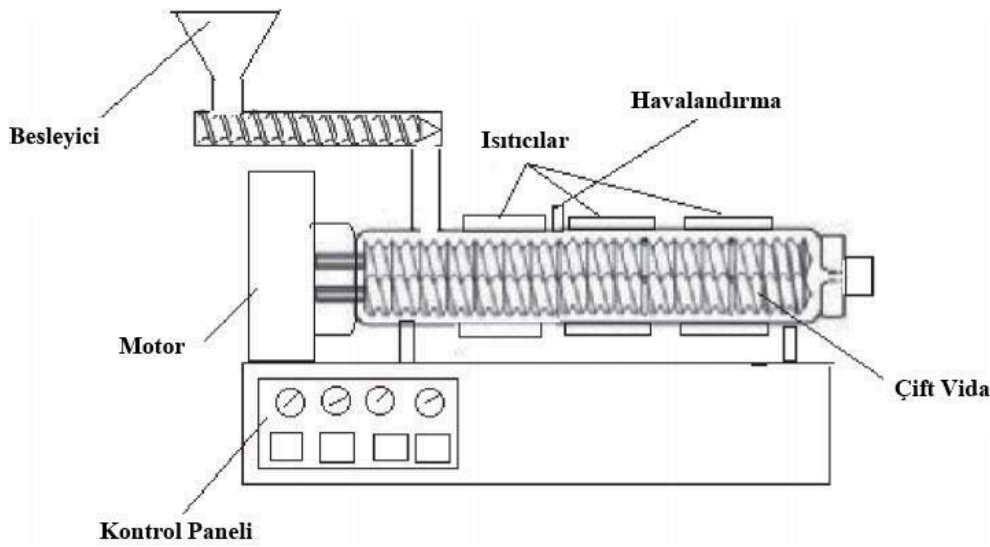
Plastik ekstrüzyon, ham plastiğin eritildiği ve sürekli bir profil haline getirildiği yüksek hacimli bir üretim prosesidir. Bu işlem plastik malzemenin pelet, granül veya toz hali bir haznedan ekstrüderin içine beslenmesiyle başlar. Materyal, vidaların ve namlu boyunca düzenlenmiş ısıtıcıların ürettiği mekanik enerji ile yavaş yavaş eritilir. Erimiş polimer daha sonra köpükleştirme için CBA veya PBA ile etkileşime sokulur. Gaz, ekstrüder içindeki erimiş polimer içine ya CBA'nın termal ayrışmasıyla ya da doğrudan PBA enjeksiyonu ile sokulur. İlgili prensipler her iki köpükleştirici ajan tipi için benzerdir, çünkü CBA'dan gelen gaz halindeki ayrışma ürünleri ekstrüder içerisinde üretilir ve erimiş polimerde çözülür. Ekstrüder içindeki yüksek eriyik basıncı nedeniyle çözünme mümkün olsa da gerekli şartlar altında nükleasyon başlayarak köpükleşme gerçekleşir [54].



Şekil 2.18. Tipik bir köpük ekstrüzyon işleminde hal değişikliği[53]

Optimum bir köpükleşme operasyonunun elde edilmesi için, kabarcık nükleasyonunun, polimer eriyiği kalıbın içinden çıkana kadar ertelenmesi gereklidir. Bu nedenle, namlu

boyunca yüksek basıncın korunması ve gazı çözelti içinde tutmak önemlidir. Bu, uygun vida ve kalıp tasarımının yanı sıra iyi sıcaklık kontrolünü gerektirir. Kalıp sıcaklığının düşürülmesiyle hem eriyik viskozitesi hem de basınç yükseltilir ve bu, istenmeyen, prematüre köpük oluşumuna sebep olur [54]. Ekstrüzyonda dikkat edilmesi gereken noktalardan birisi, besleme kısmından ekstrüder çıkışına doğru sıcaklık profili azalarak ilerlemelidir. Polimer sisteme beslendikten köpükleştirici ajan eklenene kadar polimerin erimesi gerekmektedir. Ayrıca köpükleştirici ajan enjekte edildiğinde viskozite azalmaktadır. Ancak köpükleşme işlemi ekstrüder içinde tamamlanır ve oluşan köpük soğuma işlemine ekstrüder içerisinde başlarsa basınç artışı ve akışta meydana gelen bozulma sebebiyle üniform dağılımda köpük elde edilemez. Sıcaklık, basınç ve akış hızı kontrolü bu sebeple ekstrüzyonda oldukça önemlidir [66]. Bu sebeple Şekil 2.19’da gösterildiği üzere ekstrüderlerde vida boyunca ayrı ayrı kontrol edilebilen ısıtıcılar, basıncı ayarlayacak havalandırma boşlukları ve vida hızını ayarlayacak kontrol üniteleri bulunmaktadır.

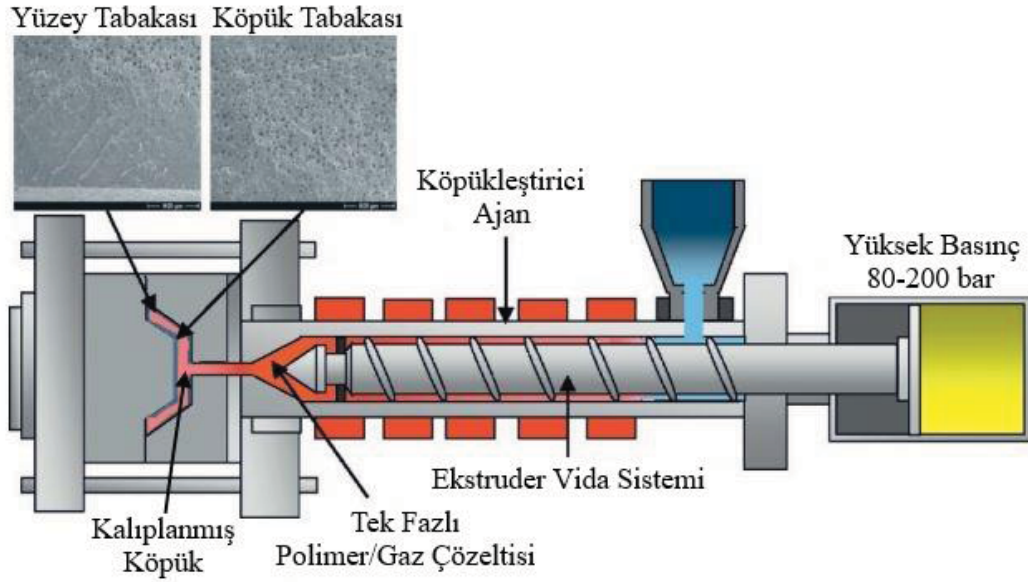


Şekil 2.19. Çift vidalı ekstrüder şematik gösterimi[62]

2.4.3.2.3. Enjeksiyon Kalıplama Yöntemi İle Köpük Üretimi

Enjeksiyon kalıplama, film gibi ince polimerik malzemeler üretmek için önemli endüstriyel üretim tekniklerinden biridir. Karmaşık üç boyutlu polimerik parçalara sahip ürünler enjeksiyon kalıplama yöntemi ile üretilebilmektedir. Polimer malzeme, enjeksiyon kalıplamada homojen stres ve soğutma koşulları altında katılaşmaktadır. Kalıplanmış ürünün iç yapıları homojen değildir, bu da ürün özellikleri etkilemektedir. Bu nedenle, kalıplanmış eşyanın homojen olmayan yapısı, polimer ve kalıplama

koşullarının sebebi ile gerçekleşir. Termoplastiklerin enjeksiyonla kalıplanması, erimiş reçinenin yüksek basınçta bir kalıba enjekte edilmesini ve soğutulmuş parçanın püskürtülmesini içerir. Erimiş reçineler kullanılabileceği gibi polimerik köpükler de enjeksiyon kalıplama yöntemi için kullanılabilir [62].



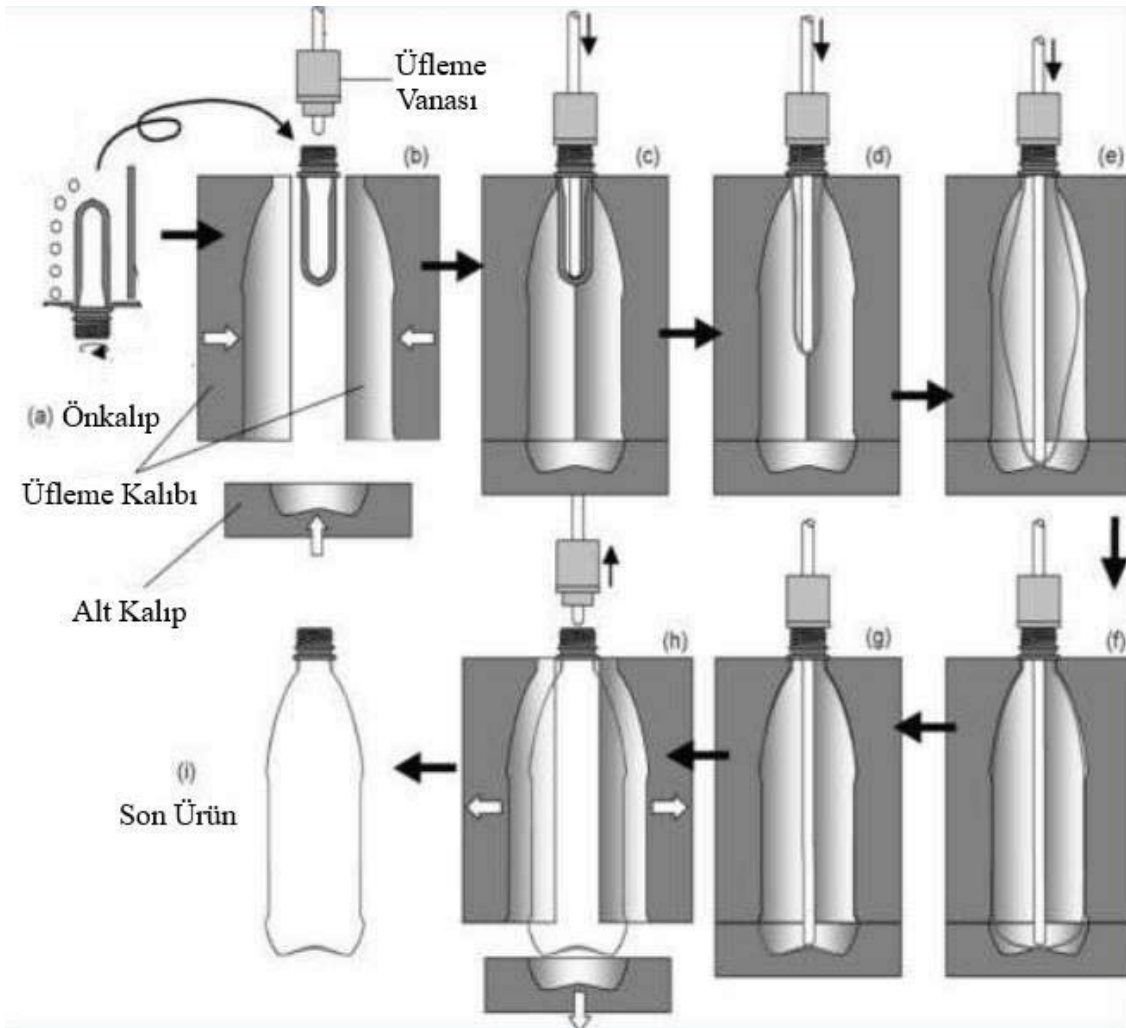
Şekil 2.20. Enjeksiyon kalıplama makinesi ve köpükleştirme işlemi[46]

Şekil 2.20’de enjeksiyon kalıplama makinesinin çalışma prensibi gösterilmiştir. Enjeksiyon kalıplama yöntemi ekstrüzyon yöntemi ile üretilen tek fazlı polimer/gaz karışımının bir kalıp içerisinde soğutulmuş olarak şekil verilmesi işlemine dayanır. Yüksek basınç ve sıcaklık altında CBA veya PBA’nın oluşturduğu gazlar eriyik polimer içerisinde çözülmüş halde bulunmaktadır. Ekstrüderden çıkıp kalıp içerisine giren tek fazlı polimer/gaz karışımının sıcaklığının düşmesi ile birlikte çözelti doygun hale geçer ve sonrasında katı/gaz çift fazı yani köpük oluşur [46]. Enjeksiyon kalıplama yöntemi kolay işlenebilir termoplastik polimerlerin ve özellikle köpüklerin şekillendirilmesinde yaygınca kullanılan bir yöntemdir [59, 62, 65].

2.4.3.2.4. Üfleli Kalıplama Yöntemi İle Köpük Üretimi

Polimer işleme teknolojisinde üfleli kalıplama, ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplamadan sonra en yaygın kullanılan üçüncü tekniktir. Bu teknik, polimer malzemelerden içi boş, ince duvarlı nesnelere üretmek için kullanılır. Sadece ambalaj malzemelerinin üretimi için kullanılmaz, aynı zamanda yakıt depoları ve havalandırma bileşenleri gibi endüstriyel uygulamalarda, elektrik, medikal ve mühendislik alanlarında

da kullanılır [62]. Üfleme kalıplama yönteminde enjeksiyon kalıplama yöntemine benzer bir şekilde köpük önce ekstrüzyon yöntemi ile hazırlanır. Üfleme kalıplama yönteminin farkı, son ürün hazırlanmadan önce üfleme yöntemi ile son haline getirilecek bir ara formun hazırlanmasıdır. Bu yöntem üfleme sırasında köpüğün hücre yapısında bozulmalara ve yırtılmalara sebep olduğu için köpükleştirmede yaygın olarak kullanılmamaktadır. Ayrıca kopolimerizasyon ile elde edilmiş termoset polimer köpüklerin, ısıl işlem uygulanıp tekrar şekillendirilme kabiliyetleri düşük olması da üfleme kalıplama yöntemi ile köpük üretimi ve şekillendirilmesinin dezavantajlarından birisidir.

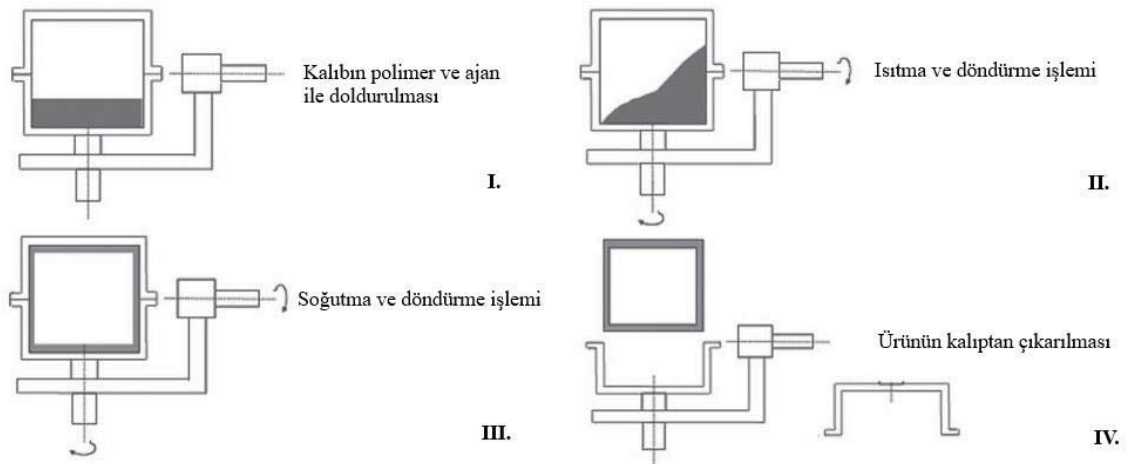


Şekil 2.21. Üfleme kalıplama yöntemi ile PET şişe üretimi[67]

Hızlı, ekonomik ve düşük hata oranı ile üfleme kalıplama yöntemi yaygın olarak polimer şişe üretiminde kullanılmaktadır. Şekil 2.21’de üfleme kalıplama yöntemi ile preform’dan (önkalıp) PET şişe üretiminin aşamaları gösterilmiştir.

2.4.3.2.5. Döner Kalıplama Yöntemi İle Köpük Üretimi

Döner kalıplama, polimerik malzemelerden orta büyüklükteki içi boş parçaların üretilmesinde kullanılan ekonomik bir tekniktir. Viskozite, yüzey gerilimi ve polimerin termal özellikleri döner kalıplama ile üretim yöntemi için kısıtlayıcı etkenler olduğu için genellikle polietilen gibi polimerik malzemelerin üretimi ile sınırlı bir yöntemdir. Fakat ekonomideki değişiklikler ve diğer süreç metotları ile rekabet, bu tekniklere alternatif olarak döner kalıplama yönteminin gelişmesine sebep olmuştur. Döner kalıplama, enjeksiyon kalıplama ve şişirme kalıplama yöntemlerine göre ucuzdur, karmaşık şekiller işlenebilir ve çok çeşitli ürün boyutları ve kalınlıkları işlenebilir. Bu yöntemin dezavantajı ise, üretilen parçalar boşluklu olduğu için mekaniksel özellikleri zayıftır. Döner kalıplamanın tipik uygulamaları arasında kimyasal tanklar, otomotiv ve ticari uçak parçaları ve oyun ekipmanları bulunmaktadır [62].



Şekil 2.22. Döner kalıplama yöntemi ile köpük üretim şeması[62]

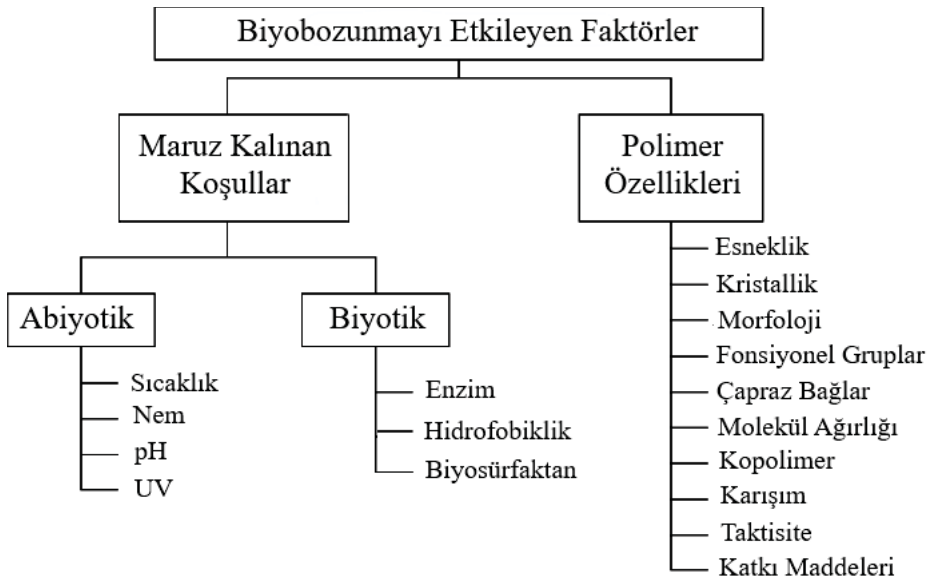
2.5. Polimerlerin Degradasyonu

Polimer degradasyonu, fiziksel, kimyasal veya biyolojik aktivite gibi çevresel faktörlerin bir sonucu olarak polimerin yapısında meydana gelen herhangi bir fiziksel veya kimyasal değişimdir. Meydana gelen bu değişimler sonucunda, bağ kopması ile polimer molekül ağırlığı azalabilir veya fonksiyonel gruplarda değişimler oluşabilir. Bu reaksiyonların sonucu, mekanik, optik, termal veya elektriksel özelliklerin değişimi ile anlaşılabilir gibi gözle görülebilen çatlama, renk değişimi, faz ayrımı veya parçalanma gibi değişimlerle de gözlemlenebilir [68].

Plastik polimerlerin bozunması, abiyotik veya biyotik yollarla ilerleyebilir [69]. Genel olarak termal, hidrolitik veya UV ışığı ile başlayan abiyotik bozunma, biyobozunmadan önce gerçekleşir [70]. Abiyotik bozunmadan oluşan daha küçük polimer parçaları, hücrel zarlardan geçebilir ve hücrel enzimler tarafından biyolojik olarak parçalanırlar. Ancak bazı mikro organizmalar, belirli polimerleri degrades edebilecek hücre dışı enzimleri de salgırlar [68]. Genellikle polimerler kimyasal, fiziksel ve enzimatik tepkilere açık olmaları sebebi ile yüzeyden bozunmaya başlarlar. Bu nedenle yüzey alanları daha fazla olan mikroplastiklerin veya geçirgenliği yüksek olan köpük formunda plastiklerin degradasyonu daha hızlı ilerler. Polimer bozunmasının ilk görsel etkileri, renkteki değişimler ve yüzeydeki çatlamalardır. Yüzey çatlağı, plastik malzemenin iç kısmını abiyotik ve biyotik bozunma etkilerine açık hale getirir ve böylece degradasyon hızlanarak plastiğin parçalanmasına yol açar [48].

2.5.1. Biyobozunurluk

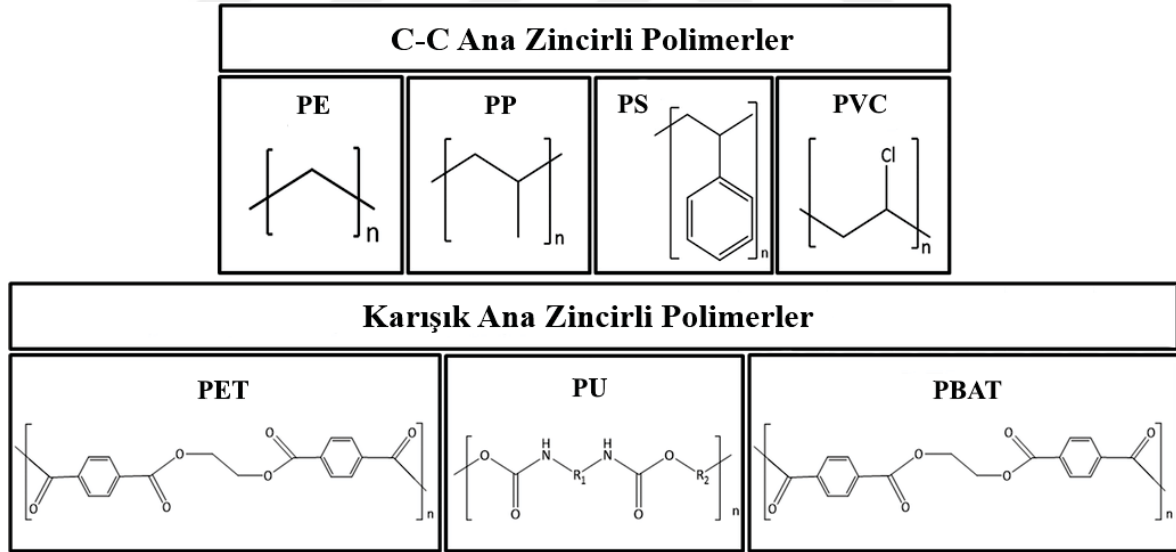
Biyobozunurluk, maddelerin bakteriler ve mantarlar veya diğer biyolojik aktiviteler gibi mikroorganizmalar tarafından doğal olarak parçalanmasıdır. Biyolojik bozunma hızı, sıcaklık, nem, mikro organizma sayısı ve türüne bağlıdır. Bozunma sadece uygun şartların mevcut olması halinde hızlıdır. Polimerlerin bozunması kullanım alanlarındaki şartlarda son derece yavaşken, endüstriyel kompost ortamında 6-12 hafta içinde tamamen bozunarak biyokütle, su ve karbondioksit ayrışırlar [47].



Şekil 2.23. Biyobozunmayı etkileyen faktörler

Şekil 2.23'te biyobozunmayı etkileyen faktörler gösterilmiştir. Her ne kadar sıcaklık, nem, pH gibi abiyotik ve diğer biyotik faktörler biyobozunmayı etkilese de polimer yapı olarak biyobozunur özellikte değilse uygun şartların oluşması polimeri biyobozunur hale getirmeyecektir. Biyobozunurluğu belirleyen asıl faktör polimer yapısındaki bağ türleri ve ana zinciri oluşturan atom yapısıdır. Çevreye bakılmaksızın, bozunma mekanizması ve oranı da polimerin kimyasal bileşimine bağlıdır. Özellikle olası biyobozunma oranı, polimerlerin özelliklerine bağlıdır. [71, 72].

Bir polimerin biyobozunurluğunu belirleyen faktör, mevcut olan kimyasal bağların doğasıdır. Poliolefinlerin (PE veya PP gibi) kimyasal yapısı, omurgalarında sadece karbon karbon tek bağı içerir. Bu özellik onları bozunmaya karşı özellikle dirençli kılar. Ayrıca, poliolefinlerin karbon-karbon tek bağları, onları hidrofobik hale getirir. Böylece, hidrolitik bozulmaya karşı hassas değildirler. Poliolefinler oksidatif mekanizmalarla bozunabilirler fakat işleme sırasında genellikle yapılarına katılan antioksidanlar bunu engellemektedir.



Şekil 2.24. C-C ve karışık omurga ana zinciri polimer örnekleri[73]

Enzimlerin genellikle belirli bir zincir dallanma tipiyle ve özel bir stokiyometriyle etkileşmesi sebebi ile molekül yapısının yanı sıra zincir dallanmasının ve stokiyometrinin de biyobozunmaya etkisi vardır. Polimerin moleküler ağırlığı ve zincir esnekliğinin derecesi de önemli olabilir. Bir poliolefinin biyobozunur olabilmesi için moleküler ağırlığının 500 g/mol'den az olması gerekmektedir [49]. Polimerin morfolojisi de

kristallik derecesi de biyobozunurluğu etkiyen faktörlerdendir. Kristallilik derecesi arttıkça oksijen geçirgenliğini düştüğü için biyobozunmaya karşı direnç oluşturur. Poliolefinlerin oksidasyonu esas olarak amorf bölgelerde bulunur. Selüloz, nişasta ve benzeri gibi doğal bileşikler hidrofilik polimerlerdir hem biyotik hem de abiyotik etkilere maruz kalmalarının kolay olması sebebi ile biyobozunurlardır [72-74].

Sonuç olarak, termoplastikler biyobozunur olmayan plastikler olarak kabul edilir. Termoset plastikleri, ısıtılarak eritildikten sonra katılaşır. Sıvı durumdan katı duruma geçme süreci geri dönüşümsüzdür. Termoplastiklerin lineer yapısından farklı olarak, termoset plastikleri oldukça çapraz bağlı bir yapıya sahiptir. Termoset plastiklerinin ana zinciri hetero atomlardan oluştuğu için, ester bağları veya amid bağları gibi kimyasal bağların hidrolitik bölünmesiyle bozunmaya karşı potansiyel olarak hassas olmaları mümkündür [75].

2.5.2. Kompostlaştırma

Bitkisel ve hayvansal atıkların içerisinde bulunan organik kısımların uygun sıcaklık, nem ve pH değerlerinde biyokimyasal süreçten geçirilmesi ile organik gübreye dönüştürülmesi işleme kompostlaştırma denir. Bu işlem doğada hayvan ve bitki atıkları ile kendiliğinden gerçekteşebildiği gibi birçok başka girdi kullanılarak sıcaklık, nem, pH, oksijen ve karbondioksit miktarları kontrol edilerek çok aşamalı ve yakından izlenen bir süreç olarak da gerçekteştirilebilir.

Kompostlama, organik, tarımsal, kentsel ve endüstriyel faaliyet ürünlerinde besin maddelerinin geri dönüşümünün hijyenik bir yoludur. Güvenli depolamayı ve kolay kullanımı temsil eder ve ekonomik bir bitki besin kaynağıdır. Önemli miktarda yan ürün elde etmek için önemli bir stratejidir. Düzgün kullanıldığında, toprak kalitesini arttırmak ve ortamları iyileştirmek için önemli bir kaynaktır. Kompost malzemesi esas olarak, büyük ölçüde bozulmuş toprak ve diğer bozulmuş ekosistemlerin ıslahı için ve peyzaj ve tarım için kullanılır. Çevresel kirlenmeye neden olmak yerine, uygun şekilde kompost haline getirilmiş organik materyal, toprak verimliliğinin artırılması, bozulmuş toprakların restorasyonu ve karbon tutumu için önemli bir varlık olabilir [76]. Beşikten beşiğe yaklaşımını yerine getirmek için, yeniden kullanım ve geri dönüşümün yanı sıra en cazip alternatiflerden biri de faydalı ömürlerinin sonunda biyobozunur plastiklerin kullanılması ve daha sonra sürdürülebilir tarımsal uygulamalarda kullanılması olacaktır.

Bu senaryo için plastiğin biyobozunurluk sürecinin verimliliğini ele almak zorunlu hale gelir [77].

Organik malzemenin kompostlanması üç evrede gerçekleşir:

- Mezofilik evre: Bu, şekerlerin ve diğer basit karbonhidratların hızla metabolize edildiği yaklaşık bir hafta süren ayrışmanın ilk aşamasıdır. Ekzotermik bir evredir ve sıcaklıkta 40°C'lik bir artışa neden olabilir.
- Termofilik aşama: Yaklaşık iki hafta süren bu aşamada, sıcaklığın yaklaşık 50 ila 75°C'ye yükselmesi ile ortamdaki neredeyse tüm mezofilik organizmalar yok olur. Sıcaklıktaki bu şiddetli artış, selüloz ve diğer dirençli malzemelerin ayrışmasını sağlar. Bu aşamada malzemenin iyice karıştırılıp havalandırılması önemlidir.
- Sertleşme aşaması: Bu son aşamada sıcaklık düşer ve kompostlanan malzeme genellikle bitki yetiştirici uyarıcı bileşikler üreten mezofilik organizmalar tarafından yeniden kolonize edilir. Mezofilik organizmalar genellikle mantar ağırlıklıdır ve bakterilerin çok olduğu toprakları restore etmek için faydalıdır.

Kompostlaştırma işleminde karbon ve azot miktarı kritik bir öneme sahiptir. Karbon mikroorganizmalar için enerji kaynağı olarak görev yapar. Azot ise bu organizmaların aminoasit, protein ve enzimlerinin bileşenidir. Kompostlaşmanın gerçekleşebilmesi için gerekli olan optimum karbon/azot (C/N) oranı yaklaşık 30:1 olarak kabul edilmektedir. Ortamda fazla azot bulunması ile bu oran düşer ve bu da amonyak gazından dolayı verimliliği düşürür. Bu oranının yüksek olması durumunda ise ortamdaki mikroorganizmaların büyümesi için yeterli azot bulunmayacağından parçalanma daha yavaş gerçekleşir [78, 79].

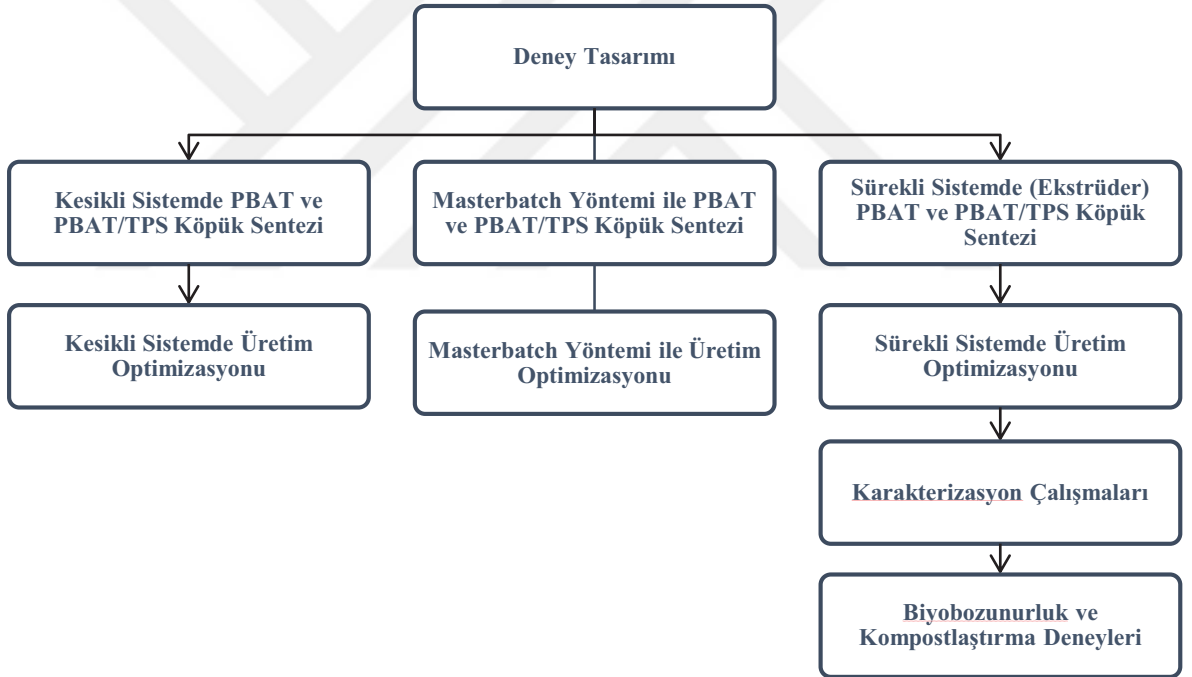
Kompostlaştırma ve biyobozunma için birçok değişken ve farklı yöntemler olduğu için bu konuda çeşitli standartlar bulunmaktadır. ASTM ve ISO tarafından geliştirilen standartlar, biyolojik olarak çözünebilir plastiklerin farklı ortamlarda biyobozunurluğunu değerlendirmek için kullanılır. Kompostlaştırma için ASTM D5338 ve ISO 14885-1, anaerobik sindirim için ASTM D5511, D5526 ve ISO 15985 ve atık su arıtımı için ASTM D5210, D5271 ve ISO 14853 gibi birçok farklı standart bulunmaktadır. ASTM D5338, biyobozunur plastiklerin biyobozunurluğunu, kontrollü kompostlama koşulları altında değerlendirmek için kullanılan bir yöntemdir. Biyolojik bozunabilirliği, polimer içindeki

organik karbonun toplam mineralleşmesiyle ilişkilendirir. Tek bir polimer (veya kopolimer) içeren bir malzeme için %60 veya daha yüksek bir mineralizasyon değeri, malzemenin biyolojik olarak bozunabilir olduğu anlamına gelir. ISO 14855-1 standardı ise, ASTM D5338 standardı ile aynı şekilde biyobozunurluğu test eder. Fakat ISO 14855-1 standardında, örnek polimerin biyobozunurluğu incelenirken bir referans materyal (genellikle selüloz) üzerinden ikinci bir değerlendirme daha yapılır. Biyobozunurluğu test edilen materyalin biyobozunur olarak sınıflandırılması için mineralizasyon ile ortaya çıkan karbondioksit değerlerinin, referans materyalden elde edilen değerlerin en az % 90'ı olması gerekmektedir. Her iki yöntemde de, biyobozunurluğa bağlı olarak ortaya çıkan karbondioksit miktarı, asit-baz titrasyonu kullanılarak, kızılötesi detektör ile veya gaz kromatografisi gibi doğrudan bir ölçüm kullanılarak ölçülebilir [77].



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez kapsamında ilk olarak PBAT ve PBAT/TPS karışımı biyopolimerlerden köpük materyali sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentez, önce kesikli sistemde gerçekleştirilmiş ve optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Sonrasında ise ekstrüder ile sürekli sistemde PBAT ve PBAT/TPS köpük malzemeleri sentezlenmiş ve optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Kesikli ve sürekli sistemde yapılan üretimler sonrasında, sürekli sistemde üretilen köpük malzemelerin kesikli sistemde üretilen köpük malzemelere göre gözenek dağılımının ve boyutunun daha homojen olduğu gözlemlenmiştir. Bu sebeple karakterizasyon çalışmaları ve biyobozunurluk deneyleri, Şekil 3.1’de gösterildiği üzere, sürekli sistemde üretilen köpük malzemelerle yapılmıştır.



Şekil 3.1. Deney tasarımı akış şeması

3.1. Materyaller

Üretilen köpükler için kullanılan PBAT “ecoflex® F Blend C1200” adı altında BASF firmasından temin edilmiştir. PBAT/TPS karışımı ise JinHui ZhaoLong High Technology Co., Ltd. firmasından “Ecowill FS-0330” adı ile temin edilmiştir ve %80 PBAT - %20 TPS içeriğine sahiptir. Kullanılan polimerlerin özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan polimerler ve özellikleri

Polimer İsmi	Markası	Alınan Firma	Yoğunluk (g/cm ³)	Erime Sıcaklığı (°C)	Eriyik Akışkan Endeksi
PBAT	ecoflex® F Blend C1200	BASF	1.25-1.27	110-120	2.7-4.9
PBAT/TPS	Ecowill FS-0330	JinHui ZhaoLong	1.29	110-120	2.5

Köpükleştirici ajanlar “KIMSTAB EPRO FA5 PC” ve “KIMSTAB EPRO FA10 PC” markası ile KİMFLOR Kimya’dan temin edilmiştir. Her iki ajan da modifiye edilmiş azodikarbonamid bazlı ajanlardır. Kullanılan diğer köpükleştirici ajan ise Hydrocerol adı ile Clariant firmasından temin edilmiştir. Çizelge 3.2’de, kullanılan köpükleştirici ajanlar ve bunların özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan köpükleştirici ajanlar ve özellikleri

Köpükleştirici Ajan İsmi	Alınan Firma	Yoğunluk (g/cm ³)	Ayrışma Sıcaklığı (°C)	Oluşan Gaz Hacmi (mL/g)
KIMSTAB EPRO (FA5 PC)	KİMFLOR Kimya	1.65	190-200	220
KIMSTAB EPRO (FA10 PC)	KİMFLOR Kimya	1.60	160-180	190
Hydrocerol	Clariant	1.35	160-180	250

Degradasyon ve kompostlaştırma deneyleri için gerekli olan kompost, ISTAÇ A.Ş. tarafından temin edilmiştir. Kompostun özellikleri ISO 14855-1: 2013 standardına uygundur. ISO 14855-1: 2013 standardına uygun olarak yürütülen kompostlaştırma deneylerinde referans reaktöründe kullanılan selüloz ise 9004-34-6 CAS numarası ile MERCK’ten tedarik edilmiştir. İnce tabaka kromatografisine uygun, mikro kristal yapıdadır.

3.2. PBAT ve PBAT/TPS Karışımı Köpük Sentezi

3.2.1. Kesikli Sistemde Köpük Sentezi

Kesikli proses köpük sentezinde, 2 g PBAT veya 2 g PBAT/TPS ile ajan türüne göre farklı oranlarda köpükleştirici ajan karıştırılarak fırında köpükleştirme işlemi yapılmıştır. Yapılan optimizasyon çalışmalarında, ekzotermik köpükleştirici ajan için %1, %2, %3 ve %4 oranları kullanılırken, endotermik köpükleştirici ajan için %15, %20, %22 ve %25 oranları kullanılmıştır. Hazırlanan bu karışımlar, kalıp ayırıcı sprej (404 – silikonlu kalıp ayırıcı sprej) sıkılan krozelere koyulmuştur. Köpükleştirme işlemindeki uygun sıcaklığın belirlenebilmesi için 120°C'den başlayarak 200°C'ye kadar 10°C'lik aralıklarla çalışılmıştır. Farklı sıcaklıklar ve köpükleştirici ajan oranları kullanılarak üretilen köpüklerdeki gözenek dağılımı ve boyutu incelenmiştir.

3.2.2. Masterbatch Yöntemi ile Köpük Sentezi

Köpükleştirme işleminde köpükleştirici ajanın, polimer eriyip akışkan hale geldikten sonra bozunarak gaz faza geçmesi gerekmektedir. Aksi takdirde meydana çıkan gazlar eriyik polimer tarafından hapsedilemez ve köpük oluşumu gerçekleşemez. Kesikli proses köpük üretiminde sıvı fazdaki eriyik polimer ile katı fazdaki köpükleştirici ajan arasında faz ayrımı olmakta üretilen köpüklerin gözenek dağılımı ve boyutu üniform olmamaktadır. Bu sebeple köpüklerin masterbatch yöntemi ile üretimi gerçekleştirilmiştir. Çift vidalı ekstrüder ile, 6 ısıtıcı bölmesi de 100°C'ye ayarlanarak, polimer eritilmiş ve köpükleştirici ajan bozunarak gaz faz haline geçmeden, katı fazda, polimer içerisine dağıtılarak hapsedilmiştir. Kullanılan köpükleştirici ajan oranları kesikli proses üretiminde kullanılan oranlarla aynıdır.

Ekstrüderden elde edilen masterbatch, yaklaşık 0.5 cm uzunluğunda parçalara ayrılmış ve kalıp ayırıcı sprej sıkılan krozelere koyulmuştur. Şekil 3.2'te gösterilen Bego – Miditherm TH marka fırında 120°C'den başlayarak 200°C'ye kadar 10°C'lik aralıklarla, köpükleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2. Kesikli sistemde ve masterbatch yönteminde kullanılan fırın

3.2.3. Sürekli Sistemde Köpük Sentezi

Sürekli sistemde köpük üretimi, Şekil 3.3'te gösterilen Rondol marka "21 mm LAB Twin" ekstrüder ile yapılmıştır. Kesikli sistemde yapılan çalışmalar sonucunda en uygun gözenek dağılımı ve boyutu veren köpükleştirici ajan Hydrocerol ve oranı %22 olarak belirlenmiştir. Bu sebeple ekstrüder ile sürekli sistemdeki üretimler %22 köpükleştirici ajan ile yapılmıştır. Hydrocerol marka CBA, 160°C'de tamamen ayrılmaktadır, fakat bu sıcaklıkta PBAT ve PBAT/TPS'nin yapıları bozulabileceği için köpükleştirme işlemi daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

15.6 g PBAT veya PBAT/TPS karışımı, 4.4 g köpükleştirici ajan ile karıştırılıp ekstrüderin besleme kısmından cihaza beslenmiştir. Ekstrüderde optimum köpükleşme için ekstrüder boyunca yüksek basıncın korunması ve gazı çözelti içinde tutmak önemlidir. Bu sebeple besleme kısmından ekstrüder çıkışına doğru sıcaklık profili azaltılacak şekilde çalışılmıştır. 6 kademeli ısıtıcısı bulunan ekstrüderde Çizelge 3.3'te gösterilen sıcaklıklar çalışılmıştır.

Çizelge 3.3. Köpükleştirme işleminde ekstrüderde çalışılan sıcaklık aralıkları

Ekstrüder Isıtıcı Bölmesi	1	2	3	4	5	6
Sıcaklık (°C)	125	125	125	125	125	125
	120	120	120	120	120	120
	115	115	115	115	115	115
	125	125	125	120	120	120
	120	120	120	115	115	115
	125	125	120	120	115	115

Denenen farklı sıcaklıklar sonrası, besleme kısmından çıkışa doğru sırası ile 125°C - 125°C - 120°C - 120°C - 115°C - 115°C, en uygun sıcaklık değeri olarak belirlenmiştir. Besleme kısmındaki polimer ve köpükleştirici ajan karışımının cihaz boyunca ilerlemesini sağlayan vidaların dönüş hızı dakikada 30 (rpm) değerindeyken elde edilen köpükleşmenin uygun olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmalara göre 30 rpm'in altındaki akış hızlarında polimerlerin ekstrüder içinde köpükleşmeye ve yüksek sıcaklık sebebi ile yanmaya başladığı tespit edilmiştir. Dönüş hızı 30 rpm'in üzerindeyken, polimerler ekstrüder içerisinde yeterli zaman geçiremediği için ısınmamış ve köpükleşme tamamlanmamıştır. Elde edilen veriler doğrultusunda ekstrüderde köpükleşme için uygun sıcaklık, köpükleştirici ajan oranı ve dönüş hızı parametreleri belirlenmiş ve köpük sentezi yapılmıştır.

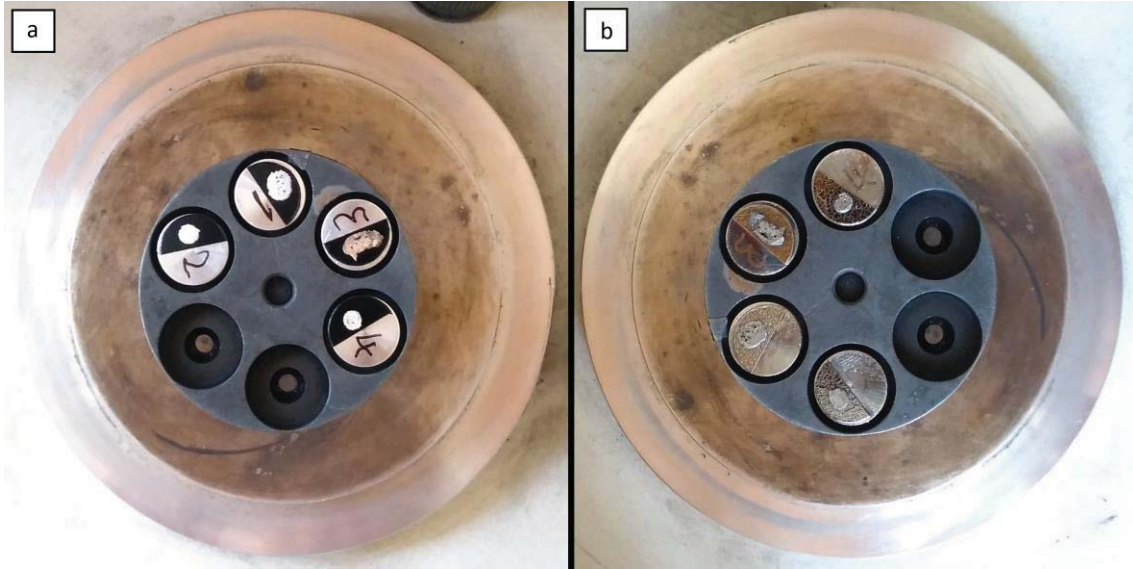


Şekil 3.3. Sürekli sistemde kullanılan çift vidalı ekstrüder

3.3. Karakterizasyon

3.3.1. SEM

Tez kapsamında sentezlenen köpükler, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile farklı büyütme oranlarından analiz edilmiştir. Bu sayede sentezlenen örneklerin yüzey morfolojilerinin yanı sıra hücre yoğunluğu ve dağılımı da incelenmiştir. Analiz için öncelikle PBAT ve PBAT/TPS köpüklerin kompostlaştırma öncesi ve sonrası örneklerinden ince kesitler alınarak örnek diskinde yerleştirilmiş karbon bant üzerine yapıştırılmıştır. SEM analizi yapılabilmesi için örnek yüzeyinin iletken olması gerekmektedir. Bu sebeple örneklerin yüzeyi “TB500 SEM Carbon Coater” cihazı kullanılarak fiziksel karbon çöktürme yöntemi ile karbon kaplanmıştır.



Şekil 3.4. SEM analizi için hazırlanan örnekler a) karbon kaplamadan önce b) karbon kapladıktan sonra

SEM analizi, Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Taramalı Elektron Mikroskobu Laboratuvarı'nda bulunan “Carl Zeiss AG - EVO® 50” cihazından gerçekleştirilmiştir.

3.3.2. FTIR

Tezin bu aşamasında PBAT ve PBAT/TPS karışımı polimerik köpüklerin yapılarındaki fonksiyonel grupların tayini için FTIR-ATR analizi yapılmıştır. FTIR spektrum cihazı, organik bileşiklerin tanımlanmasında kullanılır. Farklı bileşiklerin, optik izomerler dışında, IR spektrumu birbirinden farklıdır. IR bölgesi elektromanyetik spektrumun

görünür bölgesi ile mikro dalga bölgesi arasında, 4000-450 cm^{-1} dalga sayısında, yer alır. IR spektrumu organik maddenin yapısı ile ilgili doğrudan bilgi verir. Cam, IR ışımayı kuvvetli olarak absorpladığı için deneyler KBr, AgCl, NaCl veya CaF_2 'den yapılmış haznelerde yapılır. Katı maddeler, KBr ile toz haline getirilerek ve belli bir ölçüde preslenerek IR spektrumu alınır. FTIR – ATR analizinde katı numunelerin analizi doğrudan yapılabilir.

FTIR-ATR analizi, Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Merkez Laboratuvarı'nda bulunan "Thermo Fisher Scientific, Nicolet 6700" cihazından, "geçirgenlik" (transmittance) modunda gerçekleştirilmiştir.

3.3.3. TGA ve DTG

Tezin bu aşamasında sentezlenen köpüklerde sıcaklığın ve zamanın bir fonksiyonu olarak değişen sıcaklık ve kütle arasındaki etkileşimin belirlenebilmesi amacı ile TG analizi yapılmıştır. TG analizi ile alınan sonuçlar maddenin termal kararlılığı hakkında yorum yapılabilmesini sağlar. Ayrıca cihazdan alınan veriler, polimer-polimer veya polimer-katkı maddesi etkileşimlerinin irdelenmesinde, malzeme içerisindeki nem, uçucu bileşenler veya katkı maddelerinin oranlarının belirlenmesinde kullanılabilir.

Sentezlenen örneklerle yapılan TG analizinde örnek sıcaklığı, 25°C'den 600°C'ye, 10°C/dk hızında ve azot ortamında ısıtılmıştır. Analiz, Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Merkez Laboratuvarı'nda bulunan PERKIN ELMER SII Exstar 6000 TG-DTA6300 cihazı kullanılarak yapılmıştır.

3.3.4. Micro-CT

Sentezlenen polimerik köpük materyallerinin gözeneklilik incelemesi Micro-CT analizi ile yapılmıştır. Micro-CT, katı örneklerin farklı yoğunluktaki parçalarını, örneğe zarar vermeden, x-ışınları ile yüksek çözünürlükte incelemeye yarayan 3 boyutlu bir görüntüleme tekniğidir. Örnekler bir x-ışını kaynağı önünde 360 derece dönerken, örnekten geçen ışınlar bir kamera tarafından algılanır. Farklı yoğunluktaki bileşenler farklı oranlarda x-ışını soğurduğu için farklı gri tonları gözlemlenir. Micro-CT cihazı ile 0.35 μm boyutuna kadar olan parçacıkların görüntüleri elde edilebilir. Elde edilen veri setlerinden numuneyi oluşturan bileşenler üzerinde 3 boyutta nicel, hacimsel ve morfolojik analizler gerçekleştirilebilir [80].

Tez kapsamında sentezlenen köpük materyaller, Hacettepe Üniversitesi İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan "16 MP Bruker Skyscan 1272" micro-CT cihazında analiz edilmiş ve elde edilen iki ve üç boyutlu görüntüler, bilimsel görüntü işleme programları ile incelenerek gözeneklilik ve yüzey alanı analizi yapılmıştır. Görüntü işleme programı olarak "ImageJ – Fiji" kullanılmıştır.

3.3.5. Biyobozunurluk Analizi ve Kompostlaştırma

Sentezlenen polimerik köpük materyallerinin biyobozunurluğunun ve kompostlaştırılabilirliğinin incelenmesi amacı ile ISO 14855-1:2013 "Plastikler- Kontrollü çürütme şartları altında parçalanma ve nihai aerobik biyolojik bozunmalarının tayini- Açığa çıkan karbon dioksitin analizi metodu" standardına uygun olarak degradasyon testi yapılmıştır.

Bu yöntemde, termofilik mikroorganizmalar bakımından zengin ve katı fazlı olgun kompost, bir besin kaynağı ve respirometrik test sistemi kullanılır. Olgun kompost heterojen ve karmaşık bir malzemedir. Bu nedenle, polimerik malzemenin bozunması sonucunda yatakta kalan polimerik malzemeyi ölçmek ve biyokütleyi değerlendirmek olası değildir. Sonuç olarak, kütle kaybı ölçülerek tam bir karbon dengesi gerçekleştirmek zordur. Bu zorlukların üstesinden gelmek ve yöntemin güvenilirliğini arttırmak için uluslararası test yöntemlerine uygun olarak CO₂ oluşumu ölçülür. Oluşan CO₂ ölçümü, testin sonunda katı yatakta kalan polimerik malzemenin biyokütle ve kalıntılarını ölçmeden, tam bir karbon dengesi gerçekleştirmek için kullanılır.

İSTAÇ A.Ş.'den temin edilen komposttan alınan 10 g örnek, 24 saat boyunca 105°C'de bekletilerek kurutulmuştur. Kuruyan örnek tekrar tartılmış ve kütle kaybından içerisindeki nem oranı %18.42 olarak hesaplanmıştır. Sonrasında 2 cm uzunluğunda kesilmiş 30 g örnek ve 180 g kompost (1:6 oranı) ve nem oranını %50 yapmak için 72 mL saf su cam reaktöre koyularak iyice karıştırılmıştır. Reaktör deney sırasında 58°C ± 2°C'de sabit tutulabilmek için ısıtıcı manto içerisine yerleştirilmiştir. Örneklerin incelenmesi için;

- 2 adet PBAT içeren reaktör,
- 2 adet PBAT/TPS karışımı içeren reaktör,
- 1 adet selüloz içeren reaktör referans olarak ve
- 1 adet sadece kompost içeren reaktör

olmak üzere toplam 6 reaktör hazırlanmıştır. Reaktörlere beslenecek havayı CO₂ 'den arındırabilmek amacı ile hava pompasından çıkan hava, reaktörlere beslenmeden önce, %2'lik NaOH çözeltisinden geçirilmiştir. Reaktörlerin nem oranları, pH değerleri ve sıcaklıkları düzenli olarak takip edilmiştir. Kurulan deney düzeneği Şekil 3.5'te gösterilmektedir.



Şekil 3.5. ISO 14855-1:2013 standardında hazırlanan kompostlaştırma deney düzeneği

Nem oranı ISO 14855-1:2013 standardında belirtildiği üzere %50-%55 aralığında sabit tutulmuştur. pH değeri ise yine ISO 14855-1:2013 standardında belirtildiği üzere 7-8 değerleri arasında tutulmuştur. Asidik pH değerleri diğer çalışmalarda[81] da belirtildiği üzere biyobozunmayı olumsuz etkilediği için pH değerleri düzenli olarak takip edilmiştir.

3.3.5.1. CO₂ Analizi

Kompost içerisindeki mikroorganizmaların, sentezlenen örnek maddeleri aerobik olarak parçalaması ile ortaya çıkan CO₂, biyobozunma oranını ölçmekte kullanılmıştır. Oluşan CO₂ miktarı "Quantek Instruments – Model 902P" O₂/CO₂ ölçüm cihazı ile 20 gün boyunca her gün düzenli aralıklarla ölçülmüştür.

3.3.5.2. Toplam Organik Karbon Analizi

Kompost ortamında bulunan mikroorganizmalar, sentezlenen köpükler içerisindeki toplam karbonun sadece organik yapıda olan kısımlarını aerobik olarak parçalayarak CO₂ çıkışına sebep olurlar. Bu sebeple köpüklerin biyobozunma oranının hesaplanabilmesi için toplam organik karbon analizi yapılmıştır.

Analiz öncesinde örnekler, üzerlerinde bulunacak komposttan gelen safsızlıkların ve inorganik karbonun uzaklaştırılması amacı ile ön işleme tabi tutulmuştur. 15 gün sonunda kompost ortamından alınan örnekler 80°C'de 24 saat boyunca kurutulmuştur. Daha sonra örnekler, içerisinde mevcut olabilecek inorganik karbonun uzaklaştırılması amacı ile 1M HCl ile muamele edilmiş ve saf su ile yıkanarak tekrar 80°C'de 24 saat boyunca kurutulmuştur.

Tez kapsamında sentezlenen köpük materyallerin toplam organik karbon miktarı, Hacettepe Üniversitesi İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan "Leco – Truspec" mikro elemental cihazında analiz edilmiştir.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Bu tez çalışmasının amacı, farklı sentez yöntemleri ile PBAT ve PBAT/TPS karışımı köpük materyallerinin sentezlenmesi, sentezlenen köpük materyallerinin karakterizasyonunun yapılması ve kontrollü kompost ortamında ISO 14855-1: 2013 standardına göre bu karışımların biyobozunma özelliklerinin incelenmesidir.

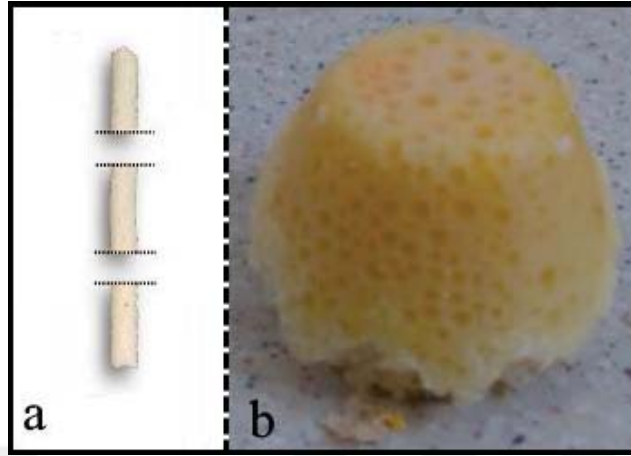
PBAT ve PBAT/TPS köpük materyallerinin kesikli sistemde ve masterbatch yöntemi ile yapılan ön çalışmalarının sonuçları incelendiğinde kesikli sistemde üretilen köpüklerde, köpüklenme işlemi kalıbın her yerinde homojen olarak gerçekleşmemiştir. Bunun sebebi köpüklenme esnasında polimer eridikten sonra köpükleştirici ajan ile arasında faz farkı oluşmasıdır. Ayrıca üretim sonrası köpüğün soğurken hacim kaybına uğradığı da gözlemlenmiştir. Şekil 4.1’de görüldüğü üzere köpüğün üst kısmında büyük gözenekler mevcutken orta kısmında gözenek boyutları daha küçüktür, alt kısmında ise köpüklenme neredeyse hiç gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.1. Kesikli sistemde üretilen PBAT köpük örneği

Kesikli sistemde homojen gözenek dağılımı elde edilemediği için masterbatch yöntemi ile üretim çalışmaları yapılmıştır. Hem PBAT hem de PBAT/TPS, köpükleştirme ajanı ile ekstrüderde ayrı ayrı masterbatch formuna getirilmiştir. Daha sonra üretilen

köpükleşmemiş masterbatch formu, 0.5 cm boyutlarında kesilmiş ve kesikli sistem ile aynı koşullarda köpükleştirme işlemi yapılmıştır.



Şekil 4.2. PBAT ve PBAT/TPS'nin a. Ekstrüderden elde edilen masterbatch formu
b. Köpükleştirme sonrası görüntüsü

Şekil 4.2’de görüldüğü üzere ekstrüderden elde edilen masterbatch formu, kesikli sistem ile aynı koşullarda köpükleştirildikten sonra elde edilen köpüklerin homojen gözenek dağılımına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Her ne kadar gözenek dağılımı homojen olsa da, gözeneklerin makro boyutta olması ve üretimin iki aşamalı olarak kesikli bir şekilde yapılması dezavantaj oluşturmaktadır. Bu sebeple köpük sentezi, karakterizasyonu ve biyobozunurluk çalışmaları sürekli sistemde ekstrüder ile sentezlenen köpüklerle yürütülmüştür.

Öncelikle, ekstrüder ile sentezlenen polimerik köpük materyallerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi ve morfolojilerinin incelenmesi amacı ile FT-IR, TGA, SEM ve Micro-CT analizleri gerçekleştirilmiştir.

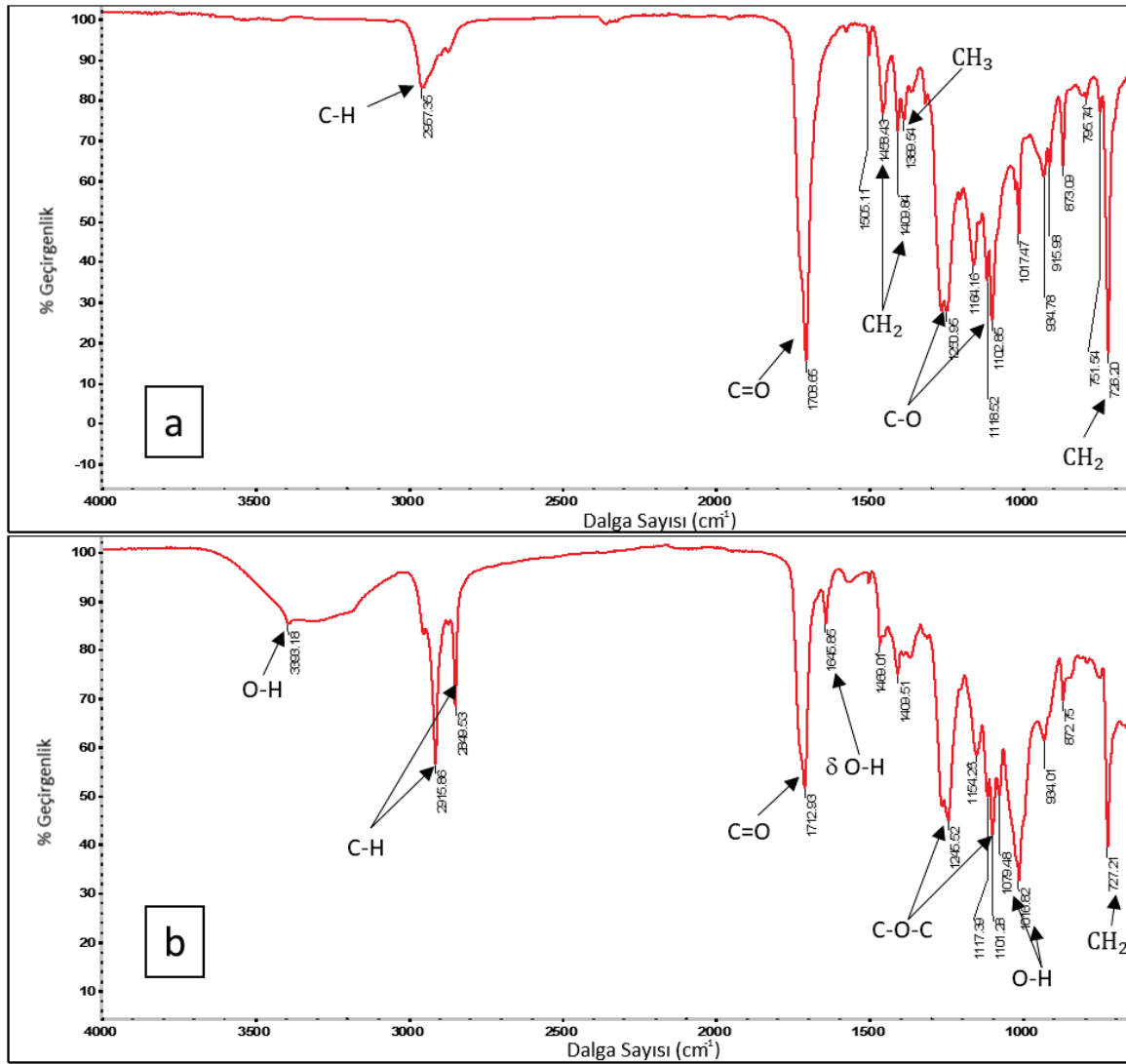
Sonrasında ise köpüklerin biyobozunurluk özelliklerinin incelenmiştir. Bu aşamada sentezlenen köpüklerden seçilen bir adet PBAT esaslı ve bir adet PBAT/TPS karışımı esaslı polimerik köpüğün, ISO 14855-1: 2013 standardına göre kontrollü kompost ortamdaki biyobozunurlukları incelenmiştir. Sentezlenen PBAT ve PBAT/TPS karışımı köpük materyallerinin kompost ortamındaki biyobozunurluk süreci 15 gün boyunca incelenmiş ve karbondioksit gazı çıkışı belirli aralıklarla kaydedilmiştir. Oluşan

karbondioksit gazının zamana karşı grafiği çizilmiş ve FT-IR, TG analizleri ve SEM görüntüleriyle karşılaştırılarak sentezlenen köpüklerin biyobozunurluğu yorumlanmıştır.

4.1. PBAT ve PBAT/TPS Köpük Materyallerinin Karakterizasyonu

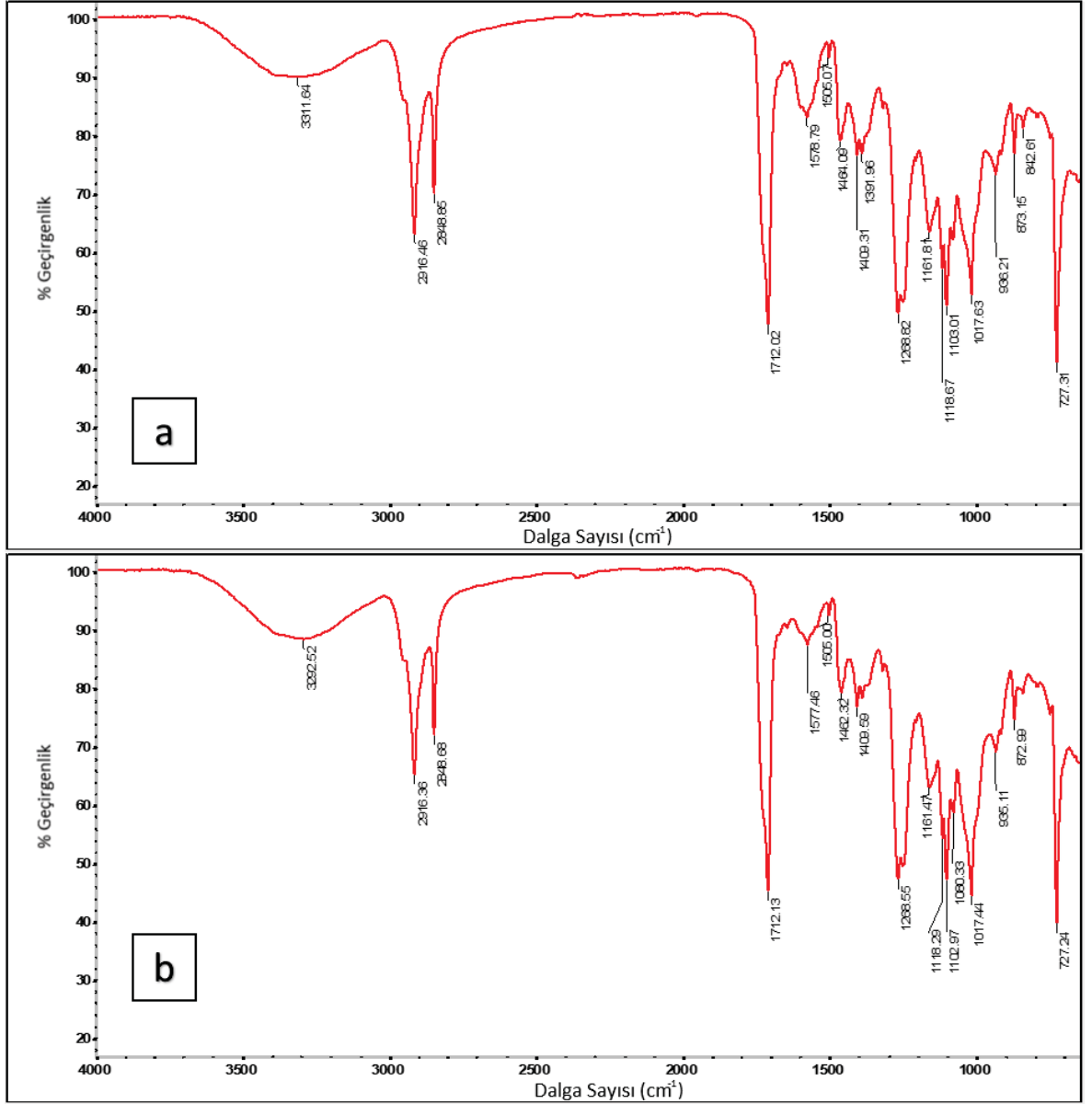
4.1.1. FT-IR Spektroskopisi

Tez kapsamında sentezlenen köpüklerin çeşitli fonksiyonel gruplarını tespit etmek ve kimyasal yapısını anlamak için FT-IR spektroskopisi kullanılmıştır. Şekil 4.3'te PBAT ve PBAT/TPS karışımının köpükleştirilmeden önceki FT-IR görüntüleri verilmiştir. Spektrumda, 1708 cm^{-1} 'de, PBAT'ın hem aromatik hem de alifatik grubunda bulunan C=O bağının ve 2957 cm^{-1} 'de aromatik grubundaki fenil halkasındaki C-H bağının piki görülmektedir. PBAT'ın bu karakteristik bağları dışında yapısında bulunan diğer bağların pikleri, 1389 cm^{-1} 'de CH_3 , 1458 cm^{-1} ve 1409 cm^{-1} 'de CH_2 , 1102 cm^{-1} ve 1250 cm^{-1} 'de aromatik gruptaki simetrik C-O gerilme pikleri, 1164 cm^{-1} 'de ise alifatik gruptaki gerilme piki görülmektedir. 726 cm^{-1} 'deki pik, uzun zincirli bileşiklerde belirgindir ve CH_2 grubunun asimetrik açısız deformasyonuna karşılık gelir [82, 83].



Şekil 4.3. a) PBAT ve b) PBAT/TPS'nin köpükleştirmeden önceki FTIR analizleri

PBAT/TPS karışımında ise $3200\text{ cm}^{-1} - 3400\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen geniş bant, hidroksil gruplarından kaynaklanmaktadır ve TPS'nin hidrofilik olması ile ilgilidir. 2915 cm^{-1} ve 2849 cm^{-1} 'deki pikler, $-\text{CH}_2-$ bandındaki simetrik ve asimetric C-H bağlarını göstermektedir. 1645 cm^{-1} 'deki pik δ (O-H) nişastaya özgü olarak bilinmektedir [84]. Ayrıca $1254\text{ cm}^{-1} - 1101\text{ cm}^{-1}$ pikleri C-O-C bağına aittir. Primer alkolden gelen O-H pikleri ise 1079 cm^{-1} ve 1016 cm^{-1} 'deki piklerdir. 727 cm^{-1} 'deki pik, PBAT'ta olduğu gibi CH_2 grubunun asimetric açısıl deformasyonuna karşılık gelir.



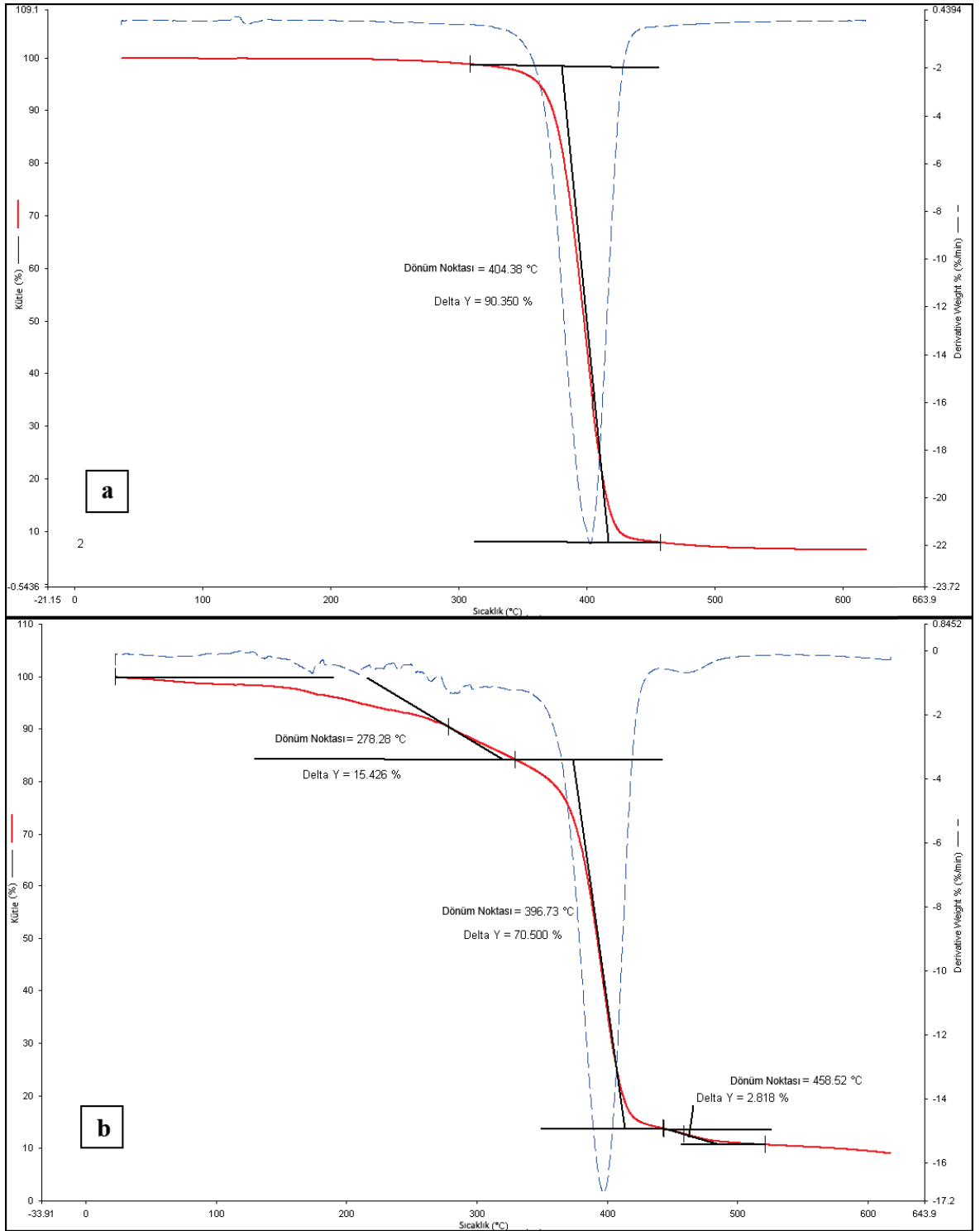
Şekil 4.4. a) PBAT ve b) PBAT/TPS'nin köpükleştirmeden sonraki FTIR analizleri

Şekil 4.4'te PBAT ve PBAT/TPS köpüğün FTIR analizi verilmiştir. PBAT köpükte, 3200 cm^{-1} - 3400 cm^{-1} 'de daha önceden görülmeyen ve hidroksil gruplarından kaynaklanan geniş bant görülmektedir. Ayrıca 2916 cm^{-1} ve 2848 cm^{-1} 'de C-H ve 1578 cm^{-1} 'de görülen O-H piki görülmektedir. Bunun sebebi reaktif ekstrüzyon, yüksek sıcaklık ve köpükleştirici ajan etkisi ile PBAT'ta esterifikasyon meydana gelmesidir [85]. Bunun haricinde FTIR analizine göre köpükleştirme işlemi sırasında bir değişim gerçekleşmemiştir.

4.1.2. TGA ve DTG

Tez kapsamında sentezlenen PBAT ve PBAT/TPS karışımı köpüklerin TG analizi 25°C - 600°C arasında, 10°C/dk artış hızında ve azot ortamında yapılmıştır. Şekil 4.5'te kullanılan PBAT ve PBAT/TPS karışımının köpükleştirmeden önceki tanecikli yapılarının TG ve DTG analizi sonuçları verilmiştir. PBAT, yaklaşık 310°C'den başlayarak 460°C'ye kadar toplam kütlelerinin %90.35'ini tek aşamada kaybetmiştir. PBAT'ın en yüksek termal bozunumu ise 404.38°C'de gerçekleşmiştir. Bu sonuçlara göre, çalışmalarda kullanılan PBAT polimerinin oldukça saf yapıda olduğu görülmektedir. Ayrıca termal bozunmanın başladığı 310°C'ye kadar herhangi bir kütle kaybının olmaması, hidrofobik bir polimer olan PBAT'ın su tutma yeteneğinin olmadığını göstermektedir.

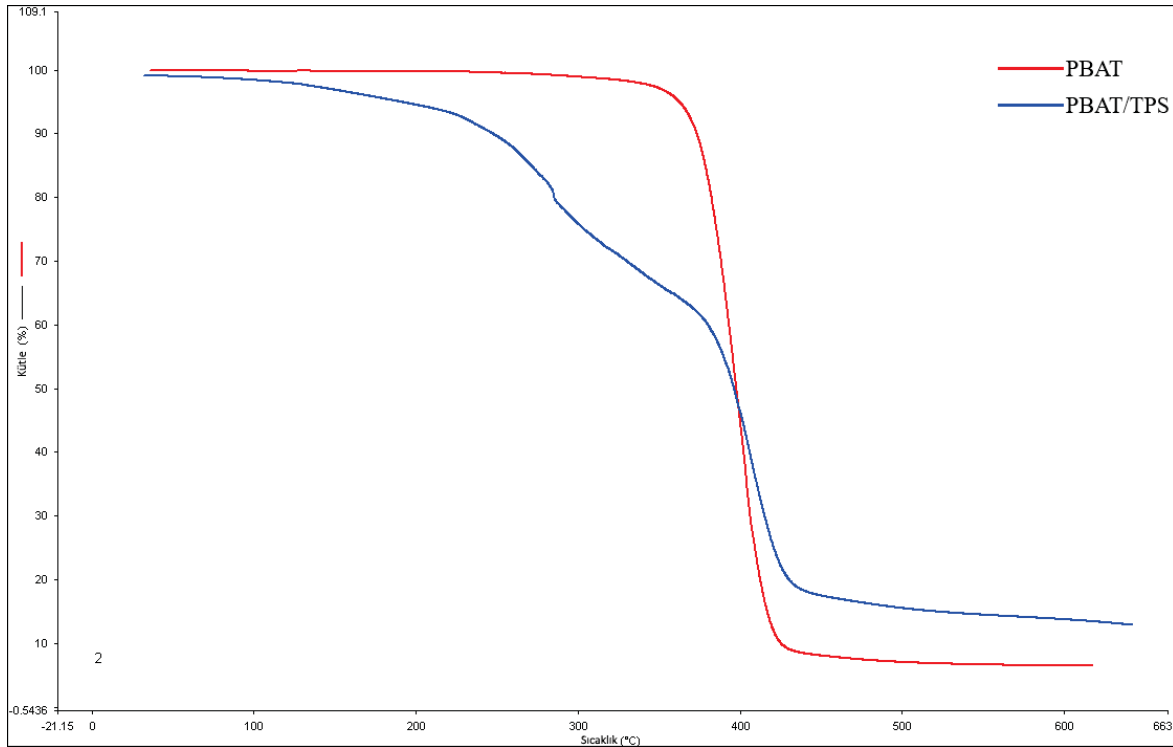




Şekil 4.5. a) PBAT ve b) PBAT/TPS'nin köpikleşme öncesi TG ve DTG analizleri

PBAT/TPS karışımının analiz sonuçları, saf PBAT analiz sonuçlarındaki şekilde tek aşamalı değildir. Öncelikle 25°C - 150°C arasında yaklaşık %5'lik bir kütle kaybı gerçekleşmiştir. Bu kayıp, hidrofilik bir biyopolimer olan TPS'nin tuttuğu suyun, yüksek sıcaklık sebebi ile polimerden uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 180°C - 270°C

arasında DTG analizinde görülen düzensizlikler, başka çalışmalarda da belirtildiği üzere [86-88], TPS ile PBAT'ın karıştırılması sırasında aralarında herhangi bir kimyasal bağın oluşmamasıdır. TPS bir dolgu maddesi olarak PBAT ile karıştırılırken moleküler düzeyde homojen bir karışım elde edilmesi mümkün değildir ve sıcaklık artışı ile birlikte bozulan TPS miktarı bir süre boyunca düzensiz olarak ilerlemektedir. Daha sonra, dönüm noktası 278.28°C olmak üzere 270°C - 320°C arasında PBAT/TPS karışımındaki TPS termal olarak bozunmuş ve % 15.43'lük bir kütle kaybı meydana gelmiştir. En son olarak PBAT 320°C - 450°C arasında PBAT bozunmuş ve %70.5'lik kütle kaybı yaşanmıştır.



Şekil 4.6. Köpükleştirme öncesi PBAT ve PBAT/TPS'nin TGA karşılaştırması

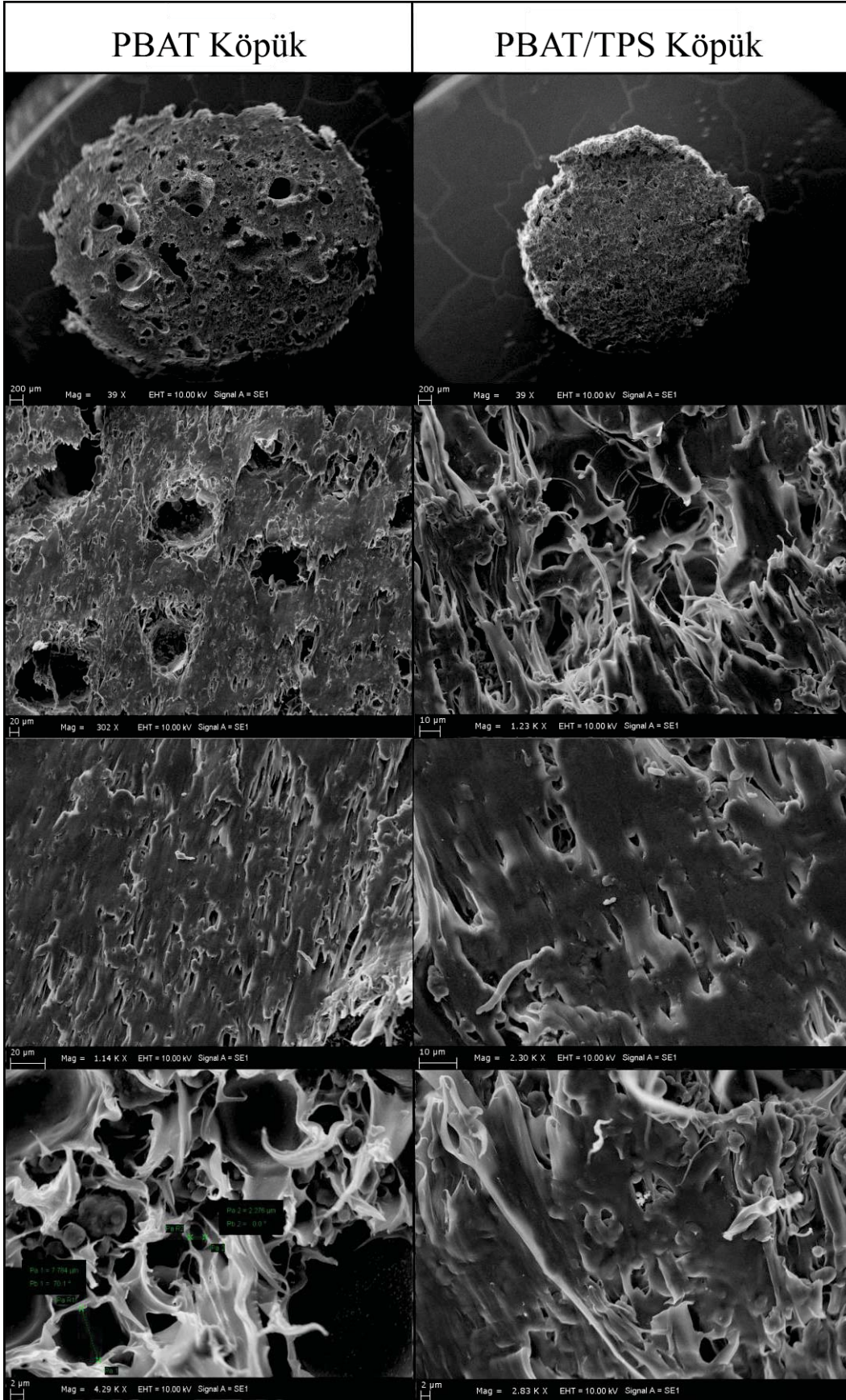
Şekil 4.6'da PBAT ve PBAT/TPS karışımının termogravimetrik analiz sonuçları birlikte verilmiştir. PBAT'ın tek aşamada ve hızlı bir şekilde kütle kaybı yaşaması polimerin saf ve termal olarak stabil olduğu anlamına gelmektedir. PBAT/TPS karışımı ise, 2 farklı polimer içerdiği için en az 2 basamakta bozunması beklenmektedir. Fakat TPS'nin hidrofilik olması ve ortamdaki suyu tutma eğiliminde olması sebebi ile 25°C - 150°C arasında polimerdeki suyun kaybindan kaynaklı bir kütle azalması görülmektedir. 270°C - 320°C arasında TPS ve 320°C - 450°C arasında PBAT bozunmuştur. Şekil 4.6'de görüldüğü üzere polimerde TPS'nin varlığı PBAT'ın bozunma sıcaklığı aralığını

etkilememiştir, fakat toplam bozunma oranında azalmaya ve bozunma basamaklarında düzensizliğe sebep olmuştur.

4.1.3. SEM Analizi

PBAT ve PBAT/TPS köpüklerin kompostlaştırma öncesi SEM analizi görüntüleri Şekil 4.7’de verilmiştir. Görüntülere göre PBAT köpük, PBAT/TPS köpüğe göre daha büyük gözeneklere sahiptir. Hem PBAT köpüğün hem de PBAT/TPS köpüğün gözenek boyutu dağılımı 10 µm – 100 µm arasında değişmektedir. Ancak PBAT köpükte 100 µm – 200 µm çapı arasında gözenekler bulunurken PBAT/TPS köpükte bu boyuttaki gözenekler oldukça azdır. Bunun sebebi PBAT ve TPS arasındaki zayıf ara yüzey etkileşimi nedeniyle TPS’nin dolgu maddesi görevi görmesidir [89].

Gözenek boyutları ve şekilleri erime özellikleriyle yakından ilgilidir. Hücre büyüdükçe, hücre duvarlarının iç ve dış hücrelerden gelen basıncı taşıması gerekmektedir. İç basınç, dış basınçtan daha yüksek olduğunda, hücreler büyümeye devam eder ve hücre duvarlarını çevreleyen eriyik polimer deforme olur. TPS içeren köpüklerin yüzeyleri genellikle çok sayıda küçük gözeneğe sahiptir [86, 89-91]. Bu, dolgu maddesi olarak TPS içeren karışımların düşük erime mukavemetini ve esnekliğini yansıtır. Karışımların birden fazla polimer içermesi, eriyik polimerin köpükleşirken heterojen fazda köpükleşmesine sebep olur. Erime noktası düşük olan TPS, PBAT’tan daha sonra katı faza geçerek oluşan gözeneklerin dış çerçevesini destekler ve gözeneklerin kontrolsüz olarak büyümesini engeller. Sonuçlar, TPS içeren köpüklerin literatürde küçük gözeneklere sahip olduğunu gösteren önceki çalışmalarla tutarlıdır [91].

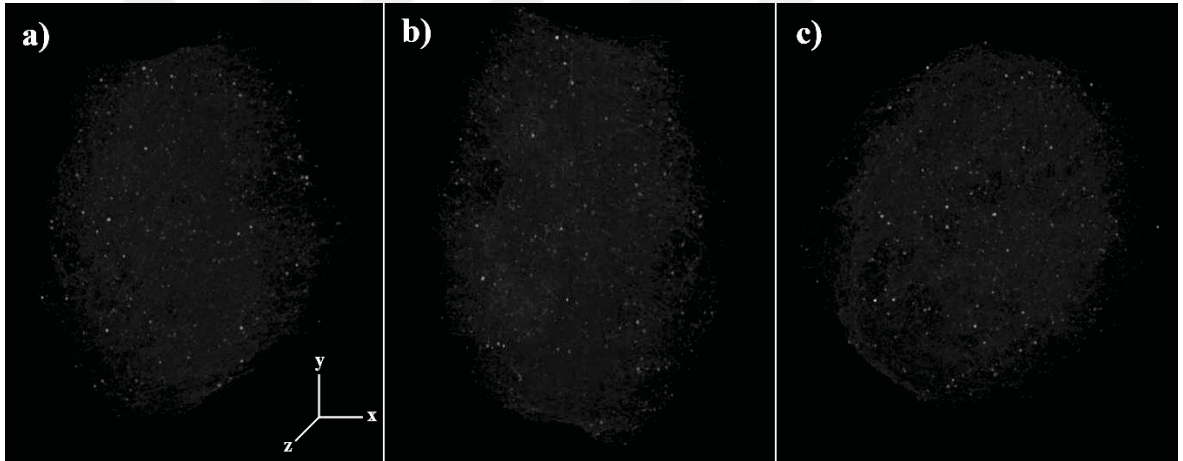


Şekil 4.7. PBAT ve PBAT/TPS köpüklerin SEM görüntüleri

Genel olarak SEM görüntüleri incelendiğinde, örneklerin hazırlanırken, kesit alma işlemi sırasında örneklerin bazı kısımlarda deforme olduğu görülmektedir. Gözenekli yapısı sebebi ile mekanik dayanımları daha da azalan biyopolimerlerin, gözenek yapılarının hasarsız bir şekilde incelenmesi amacı ile Micro-CT analizi yapılmıştır. Micro-CT ve SEM analizi sonuçları karşılaştırılmıştır.

4.1.4. Micro-CT Analizi

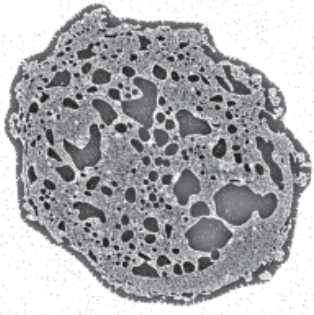
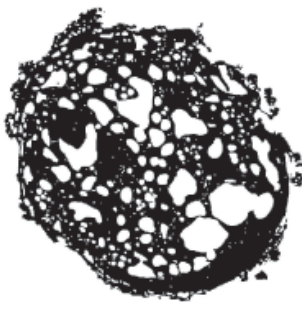
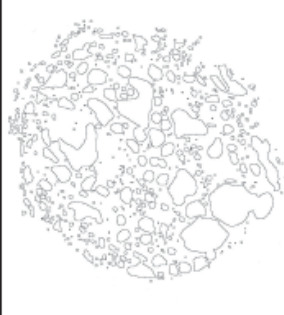
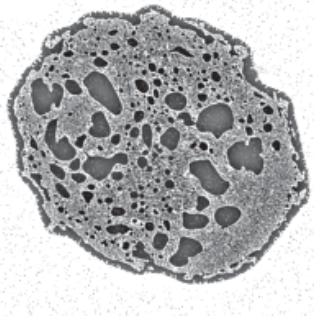
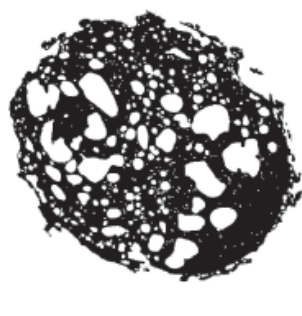
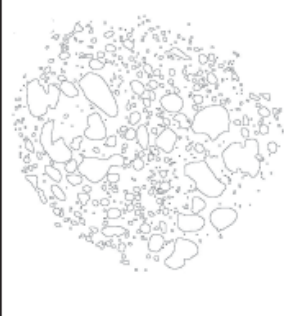
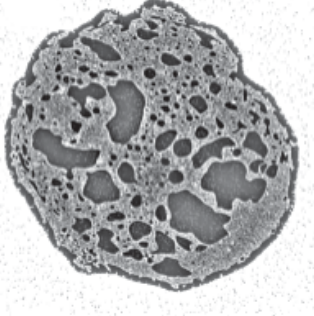
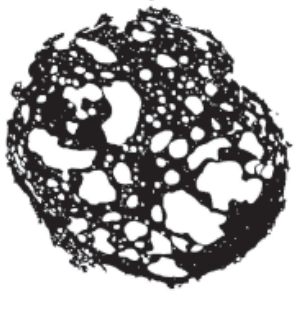

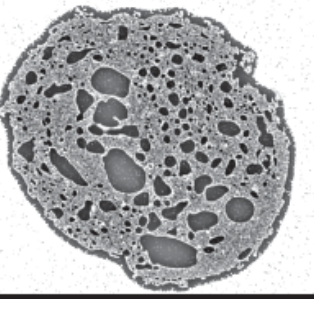
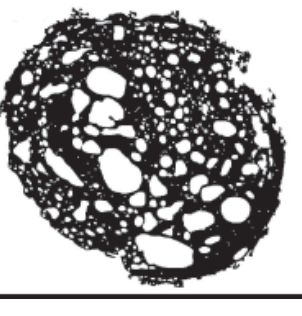
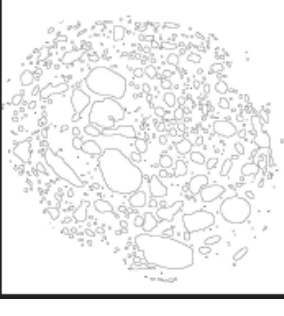
Sentezlenen PBAT ve PBAT/TPS karışımı köpüklerin morfolojisinin ve özellikle de gözeneklilik analizinin yapılabilmesi için Micro-CT analizi yapılmıştır. Her iki köpük de ekstrüderde sentezlenmiş ve analiz için 1.5 cm uzunluğunda kesilmiştir. PBAT köpüğün çapı 0.48 cm iken, PBAT/TPS köpüğün çapı 0.32 cm'dir. Micro-CT analizi sonrası her iki köpük materyalinin de üç boyutlu görüntüleri ve kesit alanlarının görüntüleri elde edilmiştir. Alınan 3 boyutlu görüntüler Şekil 4.8'de farklı açılardan gösterilmiştir.



Şekil 4.8. PBAT esaslı köpüğün Micro-CT'den elde edilen 3 boyutlu görüntü kesitleri

Micro-CT'den elde edilen bu görüntüler gri tonlamalı görüntülerdir ve bunları işleyebilmek ve gözeneklilik analizi yapabilmek için görüntü işleme yazılımlarından yararlanılmıştır. Alınan ham görüntüler öncelikle, nesnelere ve sınırları bulmak için kullanan bir görüntü işleme yöntemi olan segmentasyon işlemine tabi tutulmuştur. Segmentasyon işleminden sonra gözeneklilik analizi yapılabilmesi için, yazılım vasıtası ile bir eşik değeri belirlenmiş ve görüntü siyah-beyaz görüntülere dönüştürülmüştür. Eşik değeri belirlenirken görüntüdeki küçük çaptaki gözeneklerin kaybolmaması veya birbirine yakın olan gözeneklerin sınırlarının birleşmemesi için işlenen görüntü ile ham görüntü karşılaştırılmıştır. Uygun eşik değeri belirlendikten sonra görüntü işleme yazılımı ile gözeneklilik analizi yapılmıştır. İncelenen örnekler boyunca alınan kesit

görüntülerinden ortalama bir gözeneklilik elde edilebilmesi için her 0.5 cm’de bir (0.0 cm, 0.5 cm, 1.0 cm ve 1.5 cm olmak üzere) toplam 4’er görüntü incelenmiş ve bunların ortalaması alınmıştır. Hesaplanan standart sapmanın düşük olması sebebi ile alınan 4 verinin tüm örneği yorumlayabilmek için yeterli olduğu görülmüştür.

PBAT	Ham Görüntü	Segmentasyon	Gözeneklilik Analizi
1. Ara Kesit (0.0 cm)			
2. Ara Kesit (0.5 cm)			
3. Ara Kesit (1.0 cm)			
4. Ara Kesit (1.5 cm)			

Şekil 4.9. PBAT esaslı köpüğün farklı noktalarından alınmış kesitlerin işlenmiş Micro-CT görüntüleri

Şekil 4.9’de PBAT köpük örneğinin her 0.5 cm’lik bölümünden alınan 4 adet kesit görüntüsü verilmiştir. Kullanılan örneğin Micro-CT görüntüleri işlendikten sonra elde edilen gözeneklilik analizi ise Çizelge 4.1’deki gibidir.

Çizelge 4.1. PBAT Micro-CT görüntülerinden elde edilen gözeneklilik analizi




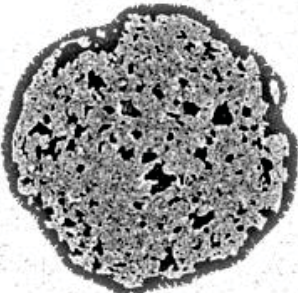
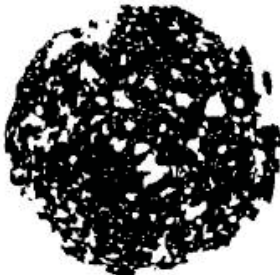

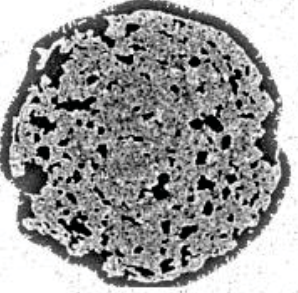
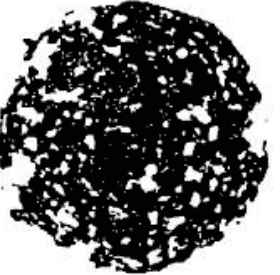

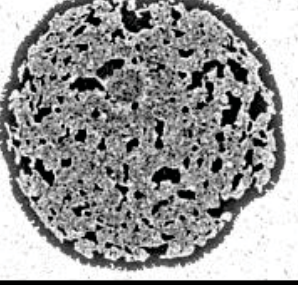
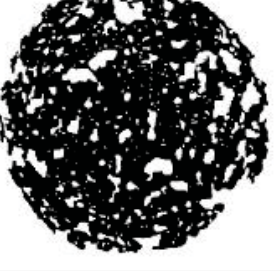

Köpük Türü	Görüntüsü Alınan Uzunluk (cm)	Gözenek Sayısı	Toplam Gözenek Alanı (μm^2)	Ortalama Gözenek Alanı (μm^2)	Gözeneklilik %
PBAT	0.0	596	5.85×10^6	9.82×10^3	30.8
	0.5	572	5.09×10^6	8.90×10^3	28.7
	1.0	520	6.35×10^6	12.22×10^3	34.8
	1.5	619	5.64×10^6	9.11×10^3	31.9
Ortalama		577	5.73×10^6	9.95×10^3	31.5

Çizelge 4.1’de görüldüğü üzere sentezlenen PBAT esaslı köpüğün gözenek sayısı en fazla 619, en az 520 ve ortalaması 577’dir. Bu gözeneklerin toplam alanı 5.73 mm^2 ve ortalama alanı $9.95 \times 10^3 \mu\text{m}^2$ olarak hesaplanmıştır. Gözeneklilik oranı ise ortalama olarak %31.5’dir. Böylece PBAT’ın yoğunluğu 1.26 g/cm^3 ’ten 0.86 g/cm^3 ’e düşürülmüştür. Çapı 0.48 cm ve uzunluğu 1.5 cm olan silindir şeklindeki PBAT köpüğün hacmi 0.27 cm^3 olarak hesaplanmış ve kütlesi 0.232 g olarak ölçülmüştür. Bu da hesaplanan %31.5 gözeneklilik oranını doğrulamaktadır. Hücre yoğunluğu aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır [92-94];

$$\text{Hücre yoğunluğu} = \left(\frac{\text{Ortalama hücre Sayısı}}{\text{Alan}} \right)^{3/2} * \frac{\rho_{\text{polimer}}}{\rho_{\text{Köpük}}} \quad (4.1)$$

Denklem 4.1’e göre, sentezlenen PBAT esaslı köpüğün hücre yoğunluğu 2.63×10^5 (adet hücre/ cm^3) olarak hesaplanmıştır.

PBAT/TPS karışımı köpük örneğinin her 0.5 cm’lik bölümünden alınan 4 adet kesit görüntüsü Şekil 4.10’da verilmiştir.

PBAT/ TPS	Ham Görüntü	Segmentasyon	Gözeneklilik Analizi
1. Ara Kesit (0.0 cm)			
2. Ara Kesit (0.5 cm)			
3. Ara Kesit (1.0 cm)			
4. Ara Kesit (1.5 cm)			

Şekil 4.10. PBAT/TPS esaslı köpüğün farklı noktalarından alınmış kesitlerin işlenmiş Micro-CT görüntüleri

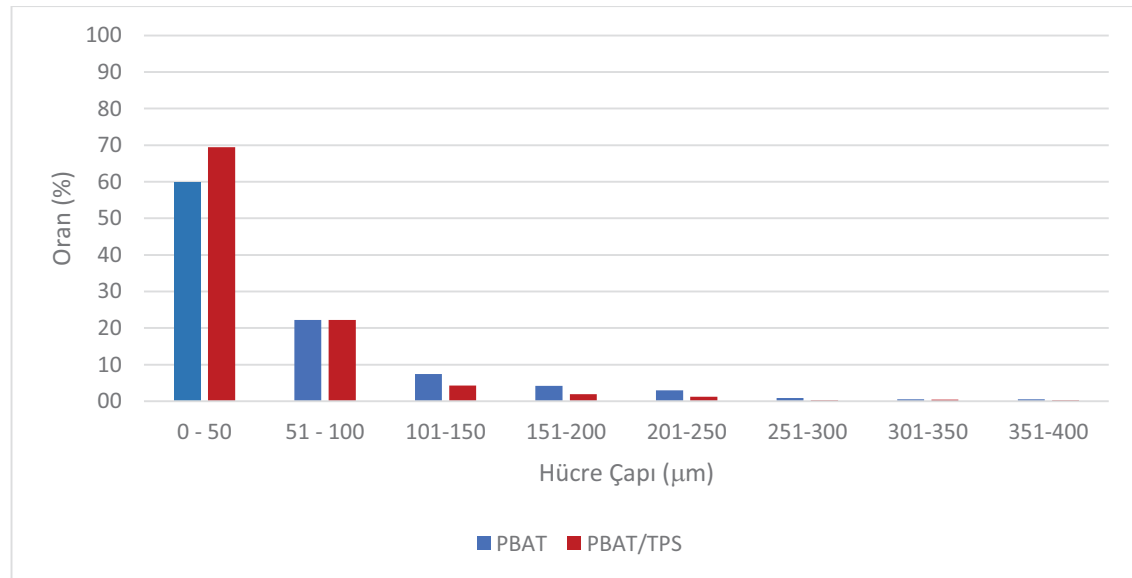
Şekil 4.10'da görüldüğü üzere PBAT/TPS karışımından elde edilen köpükler PBAT köpüklere göre daha üniform gözenek yapısına sahiptir. Bunun sebebi TPS'nin karışıma

kattığı çekme direnci ve esneklik gibi fiziksel özelliklerdir. Şekildeki görüntülerin işlenmesi ile elde edilen gözeneklilik analizi sonuçları Çizelge 4.2’te verilmiştir.

Çizelge 4.2. PBAT/TPS Micro-CT görüntülerinden elde edilen gözeneklilik analizi

Köpük Türü	Görüntüsü Alınan Uzunluk (cm)	Gözenek Sayısı	Toplam Gözenek Alanı (μm^2)	Ortalama Gözenek Alanı (μm^2)	Gözeneklilik %
PBAT/TPS	0	420	1.47×10^6	3.50×10^3	17.9
	0.5	360	1.37×10^6	3.81×10^3	17.2
	1	360	1.39×10^6	3.86×10^3	17.2
	1.5	372	1.42×10^6	3.84×10^3	16.9
Ortalama		378	1.41×10^6	3.75×10^3	17.3

Sentezlenen PBAT/TPS esaslı köpüğün gözenek sayısı Çizelge 4.2’te görüldüğü üzere en fazla 420, en az 360 ve ortalaması 378’dir. Bu gözeneklerin toplam alanı 1.41 mm^2 ve ortalama alanı $3.75 \times 10^3 \mu\text{m}^2$ olarak hesaplanmıştır. Gözeneklilik oranı ise ortalama olarak %17.3’tür. Böylece PBAT/TPS karışımının yoğunluğu 1.29 g/cm^3 ’ten 1.06 g/cm^3 ’e düşürülmüştür. Çapı 0.32 cm ve uzunluğu 1.5 cm olan silindir şeklindeki PBAT köpüğün hacmi 0.12 cm^3 olarak hesaplanmış ve kütlesi 0.127 g olarak ölçülmüştür. Bu da hesaplanan %17.3 gözeneklilik oranını doğrulamaktadır. Hücre yoğunluğu ise Denklem 4.1’e göre hesaplanmış ve 3.93×10^5 (adet hücre/ cm^3) olarak bulunmuştur.



Şekil 4.11. Mikro gözenekli PBAT ve PBAT/TPS köpüklerin hücre çapı dağılımı

Şekil 4.11’de sentezlenen PBAT ve PBAT/TPS köpüklerin hücre çaplarına göre yüzdece dağılımları verilmiştir. Her iki köpükte de en yaygın hücre çapı aralığı 0 – 50 µm arasındadır. 250 µm ve daha büyük çaptaki hücre sayısı oldukça azdır. Çizelge 4.3’te görüldüğü üzere PBAT ve PBAT/TPS karışımı köpüklerin sırasıyla %59.8 ve %69.5’i 0 – 50 µm arasındadır. PBAT köpüğün %3ü ve PBAT/TPS karışımı köpüğün %0.95’i 250 µm’den daha büyük çaptadır. Ayrıca hücre boyutu dağılımına bakıldığında PBAT köpük PBAT/TPS köpüğe göre daha geniş aralıkta dağılıma sahiptir. Bu da PBAT/TPS köpüğün daha istikrarlı hücre boyutu dağılımına sahip olduğu anlamına gelmektedir.

Çizelge 4.3. Mikro gözenekli PBAT ve PBAT/TPS köpüklerin hücre çapı dağılımı

Hücre Çapı Aralığı (µm)		0 - 50	51 - 100	101-150	151-200	201-250	251-300
Dağılım oranı (%)	PBAT	59.8	22.3	7.5	4.2	3.0	0.9
	PBAT/TPS	69.5	22.2	4.3	1.9	1.2	0.2
Hücre Çapı Aralığı (µm)		301-350	351-400	401-450	451-500	501-550	551-600
Dağılım oranı (%)	PBAT	0.5	0.5	0.2	0.2	0.3	0.2
	PBAT/TPS	0.5	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
Hücre Çapı Aralığı (µm)		601-650	651-700	701-750	751-800	801-850	851-900
Dağılım oranı (%)	PBAT	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.2
	PBAT/TPS	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

PBAT ve PBAT/TPS köpükleri karşılaştırıldığında aynı uzunluktaki PBAT köpük PBAT/TPS köpüğe göre;

- %23.25 daha az yoğunluğa,
- %75.40 daha fazla toplam gözenek alanına ve
- %62.31 daha fazla ortalama gözenek alanına

sahiptir. Yoğunluğunun daha düşük olmasına rağmen kütesinin daha fazla olmasının sebebi ekstrüderden çıktıktan sonra şişerek çapının genişlemesidir. Aynı sebepten dolayı toplam gözenek alanı ve ortalama gözenek alanı da daha fazla olmaktadır. Fakat hücre boyutu dağılımına bakıldığında PBAT/TPS köpüğün PBAT köpüğe göre daha kararlı aralıkta hücre boyutuna sahip olduğu görülmektedir. Hesaplanan porozite oranı, hücre yoğunluğu, gözenek çapı ve genişleme katsayısı daha literatürdeki diğer çalışmaları destekler niteliktedir [91, 93, 95].

4.2. Kompostlaştırma ve Biyobozunurluk

PBAT, alifatik ve aromatik gruplarının blok dağılımında ve zincir uzunluklarında bir kontrol olmadan oluşan rastgele bir kopolimer olduğu için moleküler ağırlığı değişkenlik

göstermektedir. Aynı durum TPS için de geçerlidir. Amiloz ve amilopektin oranı TPS'nin sentez koşullarına ve hammadde kaynağına göre değişkenlik göstermektedir. Bu sebeple kompost ortamında biyobozunurluk hesabı yapılırken bu polimerlerin yapısındaki toplam organik karbon yüzdesi bilinmelidir. Toplam organik karbon yüzdesi (TOC) elemental analiz ile belirlenmiştir. Çizelge 4.4'te görüldüğü üzere PBAT ve PBAT/TPS köpükler kompostlaşma sonrasında bünyelerindeki organik karbonun bir kısmını kaybetmişlerdir. Bunun sebebi kompost ortamındaki mikroorganizmaların yaşamsal faaliyetleri sırasında polimerlerin içerisindeki organik karbonu kullanarak biyokütlelerini arttırması ve polimerleri parçalamasıdır. Aynı sebepten dolayı örneklerdeki azot oranı da artmıştır.

Çizelge 4.4. Kompostlaştırma öncesi ve sonrası elemental karbon, oksijen ve hidrojen analizi

Örnek		%C	%O	%N	%H
Kompost Öncesi	PBAT	58.38	33.55	0.47	7.62
	PBAT/TPS	60.26	31.21	0.68	7.85
Kompost Sonrası	PBAT	52.55	39.8	0.48	7.17
	PBAT/TPS	55.02	37.04	0.74	7.20

Hidroliz genellikle, daha kolay parçalanması sebebi ile amorf bölgeden başlayarak kristal bölgeye doğru ilerler. Bu nedenle, amorf yapısı fazla olan PBAT/TPS karışımlarının biyobozunurluğunun PBAT'tan daha iyi olması beklenmektedir [89]. Tez kapsamında ISO 14855-1: 2013 standardına uygun olarak yapılan kompostlaştırma deneyi sonucu da bunu doğrulamaktadır. Teorik oksijen ihtiyacı hesaplanırken ISO 14855-1: 2013 standardına göre Denklem 4.2 kullanılmıştır;

$$ThCO_2 = M_{TOT} \times C_{TOT} \times \frac{44}{12} \quad (4.2)$$

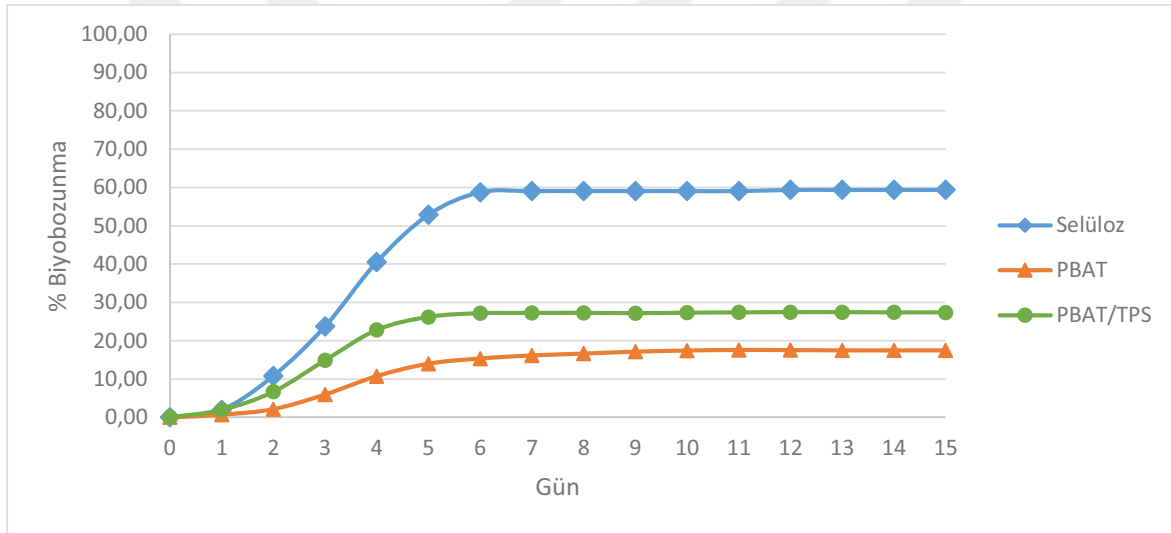
Teorik maksimum CO₂ çıkışı ($ThCO_2$), örnekteki toplam organik karbon yüzdesi (C_{TOT}) ve reaktördeki toplam örnek miktarı (M_{TOT}) ile doğru orantılıdır.

Teorik oksijen ihtiyacı hesaplanan PBAT ve PBAT/TPS köpüklerin biyobozunma yüzdeleri ise yine ISO 14855-1: 2013 standardında verilen Denklem 4.3 ile hesaplanmıştır.

$$D_t = \frac{(CO_2)_T - (CO_2)_B}{ThCO_2} \times 100 \quad (4.3)$$

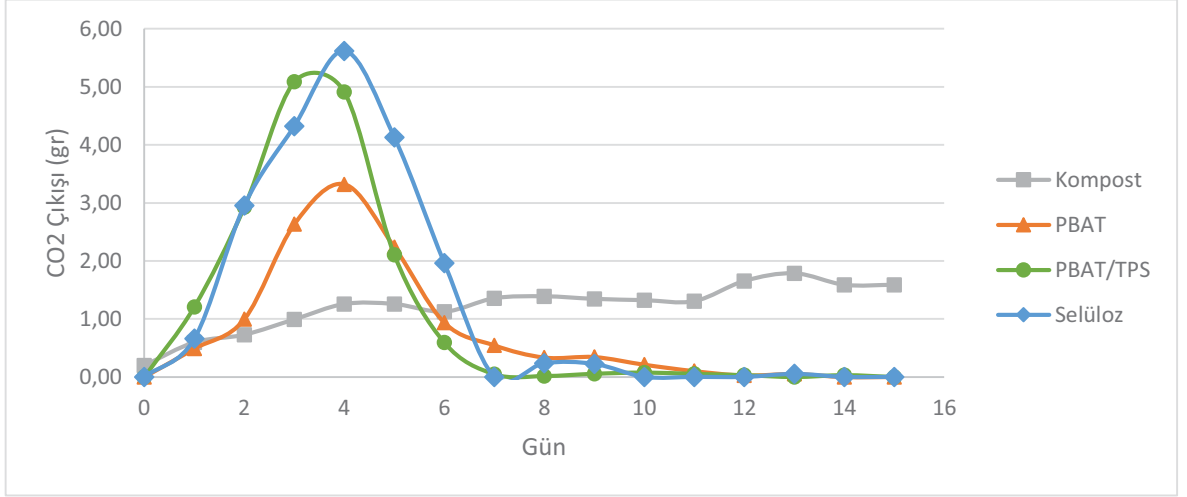
Biyobozunma yüzdesi (D_t), polimer içeren reaktörden çıkan CO_2 gazı ile sadece kompost bulunan reaktörden çıkan CO_2 miktarının farkının, teorik maksimum CO_2 çıkışına ($ThCO_2$) bölünmesi ile hesaplanmıştır.

Her köpük örneği için iki paralel reaktörde kompostlaştırma yapılmıştır ve reaktörlerden alınan sonuçlar arasındaki farklar %20'den az olduğu için, biyobozunma yüzdeleri hesaplanırken PBAT ve PBAT/TPS köpüklerin kendi içerisinde ortalamaları alınmıştır. Sonuç olarak Şekil 4.12'de verilen biyobozunma yüzdeleri elde edilmiştir.



Şekil 4.12. PBAT ve PBAT/TPS köpüklerin kompostlaştırma deneyleri sonucunda elde edilen biyobozunma yüzdeleri

15 günlük kompostlaştırma deneyleri sonucunda PBAT köpüğün toplam biyobozunma oranı %17.56, PBAT/TPS köpüğün toplam biyobozunma oranı %27.43 ve referans örneği olarak kullanılan selülozun toplam biyobozunma oranı %57.39 olarak bulunmuştur. PBAT'ın %90 biyobozunma oranına kompost ortamında yaklaşık 100 günde [44], toprak ortamında ise 120 – 300 günde ulaştığı bilinmektedir [43, 81, 82, 86, 96].



Şekil 4.13. PBAT ve PBAT/TPS köpüklerin kompostlaştırma deneyleri sırasında ortaya çıkan CO₂ miktarları

Günlük CO₂ çıkışı miktarları ise Şekil 4.13'te gösterilmiştir. PBAT köpük, hidrofobik olması sebebi ile PBAT/TPS köpüğe ve referans selüloza göre daha az bozunmaya uğrayarak daha az CO₂ çıkışına sebep olmuştur. Ayrıca PBAT, diğer örnekler göre daha uzun süre boyunca biyobozunmaya uğramıştır. PBAT/TPS köpüğün yapısındaki %20'lik TPS, suyu tutarak hidrolizi ve biyobozunmayı hızlandırmıştır. Sonuç olarak PBAT/TPS köpükte daha yüksek CO₂ gazı çıkışı gözlenmiştir. Toz yapısındaki selüloz ise, hem hidrofilik olması, hem kimyasal yapısı hem de yüksek yüzey alanı sebebi ile hızlı bir şekilde biyobozunmaya uğramış ve diğer örnekler içerisindeki en yüksek CO₂ çıkışına sebep olmuştur.

Çizelge 4.5'te tez kapsamında yapılan kontrollü ortamda kompostlaştırma deneylerinden alınan sonuçlara göre PBAT, PBAT/TPS ve selüloz örneklerin;

- Gecikme evresi (lag phase – gerçekleşen toplam biyobozunmanın %10'unun gerçekleştiği süre),
- Biyobozunma evresi (biodegradation phase – gecikme evresinden sonra gerçekleşen toplam biyobozunmanın %90'ının gerçekleştiği süre) ve
- Plato evresi (plateau phase – biyobozunma evresinden sonra deney sonuna kadar geçen süre)

gösterilmiştir.

Çizelge 4.5. PBAT, PBAT/TPS ve selülozun kompost ortamındaki biyobozunma evreleri

Örnek	Gecikme Evresi (gün)	Biyobozunma Evresi (gün)	Plato Evresi (gün)
PBAT	0 - 2	2 - 6	6 - 15
PBAT/TPS	0 - 2	2 - 4	4 - 15
Selüloz	0 - 2	2 - 4	4 - 15

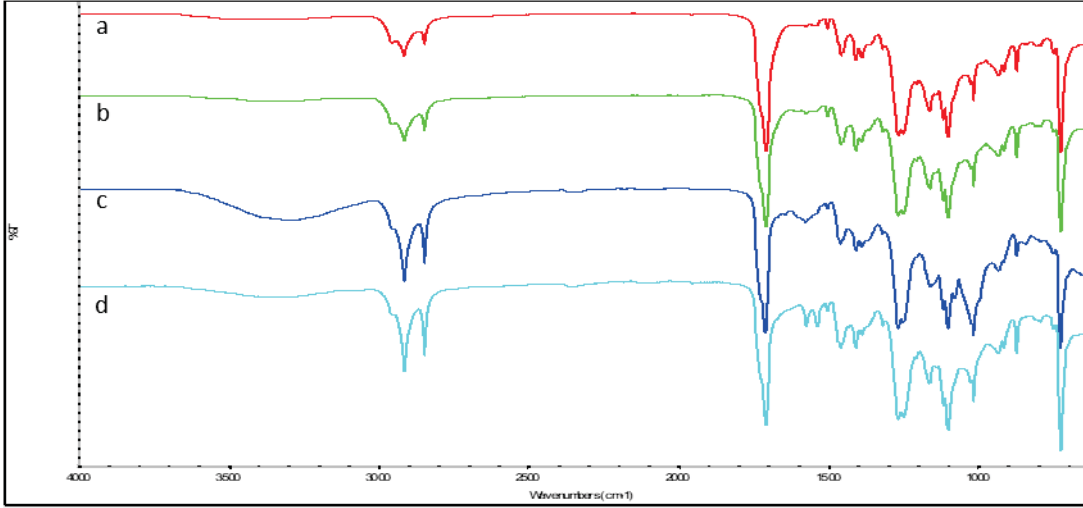
Hem sentezlenen köpükler hem de referans örneği olan selüloz için gecikme evresi Çizelge 4.5'te görüldüğü üzere 2'şer gün sürmüştür. Biyobozunmanın gerçekleştiği asıl evre olan biyobozunma evresi ise PBAT/TPS köpük ve selüloz için 2 gün sürerken PBAT köpük için 4 gün sürmüştür. PBAT'ın PBAT/TPS köpük ve selüloza göre daha yavaş bozunmasının sebebi yapısı gereği hidrofobik olmasıdır.

Kompostlaştırma işlemi sonunda köpüklerin mekanik özelliklerinin değiştiği gözlemlenmiştir. Kompostlaştırma reaktörlerinden alınan PBAT ve PBAT/TPS örneklerinin esneklikleri incelendiğinde PBAT köpüklerin kolaylıkla parçalanıp toz haline geldiği gözlemlenmiştir. PBAT/TPS köpükler ise köpüğün içerisindeki nişastanın destekleyici dolgu malzemesi görevi görmesi sebebi ile esnekliklerini korumuşlardır. TGA sonuçlarına göre kompostlaştırma sonrasında PBAT/TPS köpüğün içerisindeki TPS'nin PBAT'tan önce bozunduğu gözlemlenmiştir. Buna rağmen örneğin içerisinde bozunmadan kalan TPS miktarı PBAT/TPS köpüğün mekanik stabilitesini sağlamaya yetmektedir.

4.3. Kompostlaştırma Sonrası PBAT ve PBAT/TPS Köpük Materyallerinin Karakterizasyonu

4.3.1. FT-IR Spektroskopisi

PBAT ve PBAT/TPS köpüklerin kompostlaştırılmasından sonra yapılarında bir değişiklik meydana gelmemiştir. Örneklerin kimyasal yapıları aynı kalmış, sadece kompost ortamında köpüklerin belirli bir kısmı, yüzeyden başlayarak biyobozunmaya uğramış ve kompost ortamına karışmıştır.



Şekil 4.14. PBAT ve PBAT/TPS köpüklerin FTIR karşılaştırması. a) Kompostlaştırma öncesi PBAT köpük b) Kompostlaştırma sonrası PBAT köpük c) Kompostlaştırma öncesi PBAT/TPS köpük d)Kompostlaştırma sonrası PBAT/TPS köpük

Şekil 4.14'te görüldüğü üzere analiz sonuçlarındaki tek değişim PBAT/TPS köpüğün biyobozunma sonrasında $3200\text{ cm}^{-1} - 3400\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen ve hidroksil gruplarından kaynaklanan geniş bandı kaybetmesidir. Bu, biyobozunma sırasında öncelikle PBAT/TPS köpüğün yapısındaki TPS'nin bozularak kompost ortamına geçmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, $1500\text{ cm}^{-1} - 1600\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen δ (O-H) pikler ve $3200\text{ cm}^{-1} - 3400\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen piklerin azalması/kaybolması biyobozunma sürecinin doğrudan nişasta fazından başlamasını göstermektedir.

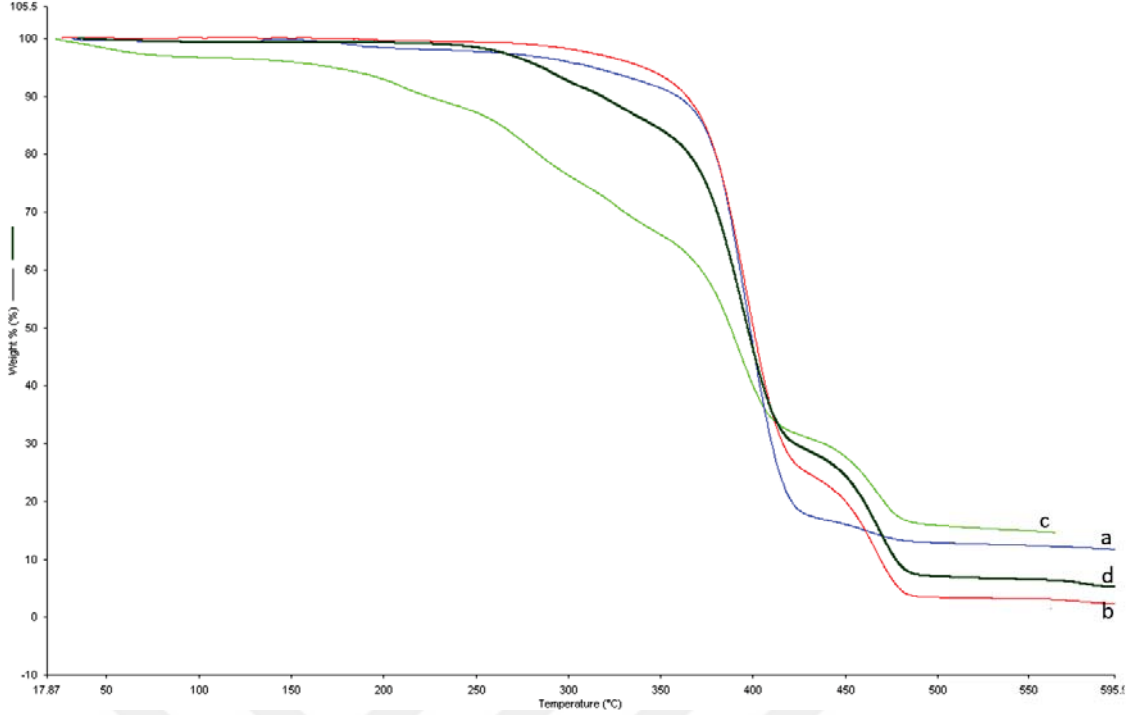
Çizelge 4.6. PBAT ve PBAT/TPS köpüklerin biyobozunma öncesi ve sonrası FTIR spektrumundaki değişiklikler

PBAT köpük bant pozisyonları (cm-1)		PBAT/TPS köpük bant pozisyonları (cm-1)	
Degradasyon öncesi	Degradasyon sonrası	Degradasyon öncesi	Degradasyon sonrası
2917	2916	3309	3343
2849	2848	2917	2915
1709	1709	2849	2848
1504	1504	1712	1709
1458	1459	1577	1575
1409	1409	1505	1504
1268	1268	1463	1459
1164	1164	1408	1409
1118	1118	1268	1268
1103	1102	1158	1165
1017	1017	1118	1117
934	935	1102	1102
916	916	1017	1017
872	873	935	935
726	726	873	872
		727	726

Çizelge 4.6’da biyobozunma öncesi ve sonrası FTIR piklerindeki değişimler gösterilmiştir. Bu sonuçlar, bozunma işleminin kontrollü olduğunu ve numunelerin yüzeyinde hiçbir yan ürün oluşumunun olmadığını göstermektedir. Gözlenen küçük değişiklikler, bozunma işlemi sırasında bağ zincirlerinin zayıfladığını göstermektedir [96].

4.3.2. TGA ve DTG

PBAT ve PBAT/TPS köpüklerin kompostlaştırma öncesi ve sonrası TGA karşılaştırması Şekil 4.15’te verilmiştir. PBAT köpüğün kompostlaştırma öncesi ve sonrası TGA grafiğine bakıldığında 320°C - 450°C arasında tek basamakta kütle kaybı gerçekleştiği görülmektedir. Bu da biyobozunma ile örneğin kimyasal yapısının değişmediği anlamına gelmektedir. Kompostlaştırma sonrasında 410°C - 500°C arasında, daha öncesinde gözlemlenmeyen bir kütle kaybı yaşanmıştır. Bunu sebebinin, kompost ortamında bulunan ve köpüğün yüzeyine yapışan yabancı maddeler olduğu düşünülmektedir. Ayrıca köpük üretimi sırasında kullanılan ve aktifleşmeyen CBA da, yüksek sıcaklıklarda bozularak sonuçlarda sapmalara neden olmaktadır.



Şekil 4.15. PBAT ve PBAT/TPS köpüklerin TGA karşılaştırması. a) Kompostlaştırma öncesi PBAT köpük b) Kompostlaştırma sonrası PBAT köpük c) Kompostlaştırma öncesi PBAT/TPS köpük d)Kompostlaştırma sonrası PBAT/TPS köpük

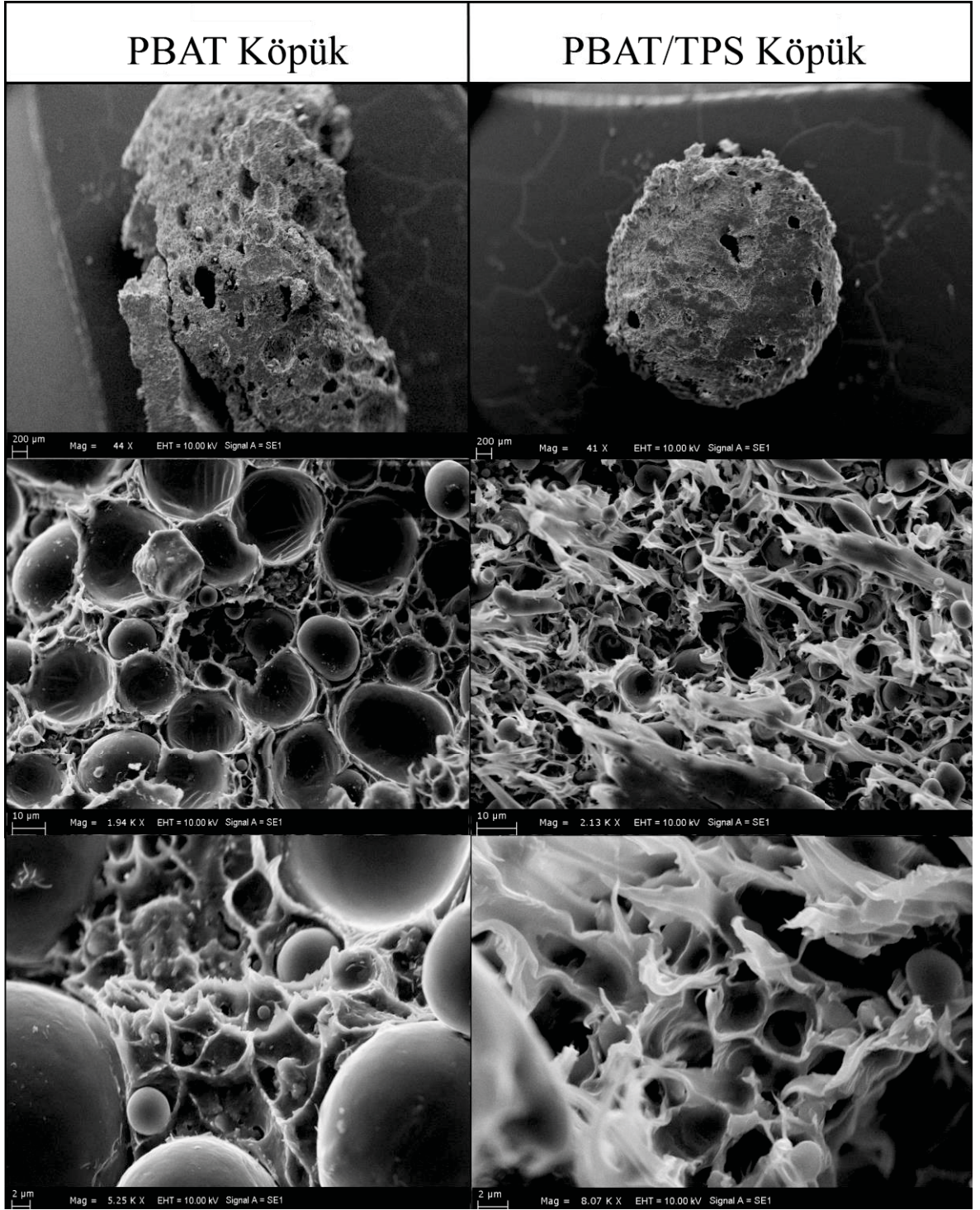
PBAT/TPS köpükte kompostlaştırma öncesi ve sonrası gözlemlenen değişim ise saf PBAT köpükte gözlemlenen değişime göre daha fazladır. Bunun sebebi, köpüğün yapısında bulunan TPS'nin hidrofilik olması sayesinde saf PBAT köpüğe göre daha çabuk hidroliz olmasıdır. Ayrıca su tutma özelliği sayesinde mikroorganizmalar PBAT/TPS köpüğü daha kolay degrede edebilmişlerdir. Şekil 4.15'te verilen TG analizine göre, kompostlaştırma öncesinde TPS 270°C - 320°C arasında bozunduğu gözlemlenmiştir. Kompostlaştırma sonrasında ise bu sıcaklık aralığında bir bozunma gözlemlenmemiştir. Bunun sebebi hidrofilik TPS'nin hidrofobik PBAT'a göre daha biyobozunur olması ve kompostlaştırma sırasında öncelikle TPS'nin bozunmaya uğramasıdır. Verilen TG analizleri bu sonuçları doğrulamaktadır.

Ayrıca her iki köpükte de, kompostlaştırma sonrası termal bozunma oranı, kompostlaştırma öncesi örneklere göre daha yüksektir. Bu da biyobozunmanın PBAT ve PBAT/TPS köpüklerin termal stabiliteğinde düşüşe sebep olduğu anlamına gelmektedir. Termal bozunma oranının artması, biyobozunma işlemi sırasında bağ zincirlerinin

zayıfladığı anlamına gelmektedir. TGA sonuçları, FTIR analizi sonuçlarını desteklemektedir.

4.3.3. SEM Analizi

Kompostlaştırma sonrasındaki görüntüler incelendiğinde, hem PBAT hem de PBAT/TPS köpüklerinin ortalama gözenek boyutlarının değişmediği, fakat gözenek sayısının arttığı gözlenmiştir. Gözenek sayısının artmasının sebebi, sentezlenen köpükler kapalı hücre yapısına sahip olduğu için biyobozunmanın yüzeyden başlayarak zamanla köpüğün iç kısımlarına doğru ilerlemesidir. Bu sebeple, daha önce kapalı yüzeyde görünmeyen gözenekler de görünür hale gelmiştir. Kompostlaştırma işlemi sırasında öncelikle, hidrofilik olan TPS bozunmaya başlamıştır. Bu sebeple PBAT/TPS karışımı köpüğün biyobozunma oranı PBAT köpüğe göre daha hızlı gerçekleşmiş ve yüzey morfolojisi de daha fazla değişmiştir. Ayrıca PBAT köpüğün tek bir polimer içermesi sebebi ile bozunma her yerden aynı hızla ilerlemiştir. Fakat PBAT/TPS köpükte, TPS'nin yoğun olduğu bölgeler daha hızlı bozularak köpük içerisinde boşluklar ve çürükler meydana getirmiştir. Şekil 4.7 ve Şekil 4.16'da görünen sonuçlar da bu çıkarımları desteklemektedir.



Şekil 4.16. Kompostlaştırma sonrası PBAT ve PBAT/TPS köpüklerin SEM görüntüleri

5. GENEL SONUÇLAR

Tez kapsamında PBAT ve PBAT/TPS köpüklerin üretimi başarı ile gerçekleştirilmiştir. Üretim hem kesikli sistemde hem de ekstrüder ile sürekli sistemde gerçekleştirilmiş, üretim sırasında polimer ve köpükleştirici ajan dışında herhangi bir katkı veya dolgu maddesi kullanılmamıştır. Sentezlenen köpüklerin kimyasal, fiziksel, termal ve morfolojik analizleri ve karakterizasyonu için FTIR, TGA, DTG, elemental analiz, SEM ve Micro-CT analizleri yapılmıştır. Sunulan tez çalışması kapsamında elde edilen önemli sonuçlar aşağıda sıralanmıştır:

- FTIR – ATR analiz sonuçlarında hem PBAT hem de TPS'nin kimyasal yapılarına ve bağ türlerine özgü dalga boylarında ortaya çıkan pikler görülmüştür. 1708 cm^{-1} 'de, PBAT'ın hem aromatik hem de alifatik grubunda bulunan C=O bağının yanı sıra 2957 cm^{-1} 'de aromatik grubundaki fenil halkasındaki C-H bağının piki görülmüştür. TPS'nin yapısında bulunan hidroksil grupları ise 3200 cm^{-1} - 3400 cm^{-1} 'de geniş bir bant aralığı olarak gözlemlenmiştir.
- Yapılan TG analizlerine göre PBAT köpük 310°C - 460°C arasında ve tek basamakta bozunmuştur. Bu sonuç, kullanılan PBAT'ın oldukça saf olduğu anlamına gelmektedir. PBAT/TPS köpük ise 25°C - 150°C arasında yapısında tuttuğu suyu kaybetmiştir. 270°C - 320°C arasında PBAT/TPS karışımındaki TPS, 320°C - 450°C arasında ise karışımındaki PBAT bozunmuştur.
- Yapılan SEM analizlerinde köpüklerin morfolojisi incelenmiştir. Hem PBAT hem de PBAT/TPS köpüğün ortalama gözenek boyutlarının $10\ \mu\text{m}$ – $100\ \mu\text{m}$ arasında olduğu, fakat PBAT köpükte 100 – $200\ \mu\text{m}$ arasında çaplarda gözeneklerin de olduğu gözlemlenmiştir.
- SEM analizinde PBAT'ın TPS ile karıştırıldığında aralarındaki düşük ara yüzey etkileşimi sebebi ile TPS'nin dolgu maddesi görevi gördüğü saptanmıştır. PBAT köpük örneğinin yüzeyi daha pürüzsüzken PBAT/TPS köpüğün yüzeyi kırçillı bir yapıdadır.
- Micro-CT analizi sonrasında, sentezlenen PBAT köpüğün; kesit alanındaki ortalama gözenek sayısı 577, kesit alanındaki toplam gözenek alanı $5.73 \times 10^6\ \mu\text{m}^2$, kesit alanındaki ortalama gözenek boyutu $9.95 \times 10^3\ \mu\text{m}$ ve gözeneklilik oranı %31.5 olarak bulunmuştur. PBAT yoğunluğu köpükleştirme ile $1.26\ \text{g/cm}^3$ 'ten

0.86 g/cm³'e düşürülmüş ve hücre yoğunluğu 2.63×10^5 (adet hücre/cm³) olarak hesaplanmıştır.

- Micro-CT analizi sonrasında, sentezlenen PBAT/TPS köpüğün; kesit alanındaki ortalama gözenek sayısı 378, kesit alanındaki toplam gözenek alanı 1.41×10^6 µm, kesit alanındaki ortalama gözenek boyutu 3.75×10^3 µm ve gözeneklilik oranı %17.3 olarak bulunmuştur. PBAT/TPS karışımının yoğunluğu köpükleştirme ile 1.29 g/cm³'ten 1.06 g/cm³'e ve hücre yoğunluğu 3.93×10^5 (adet hücre/cm³) olarak hesaplanmıştır.
- SEM ve Micro-CT analizlerine göre PBAT ve PBAT/TPS köpüklerin gözenek çapları, çoğunluğu 0 – 50 µm arasında olmak üzere, genellikle 200 µm'ye kadardır. PBAT köpükte 200 µm sınırını aşan anormal büyüklükte birkaç gözenek bulunmaktadır. TPS içeren köpüğün gözenek büyüklüğü dağılımının daha dengeli olduğu görülmüştür.
- Sentezlenen köpüklerin ISO 14855-1: 2013 standardına göre kontrollü kompost ortamında biyobozunurluğu incelenmiştir. Aerobik bozunma sırasında açığa çıkan CO₂ düzenli olarak takip edilmiştir. 15 gün sonunda; PBAT köpük %17.56, PBAT/TPS köpük %27.43 ve selüloz %57.39 oranında bozunmuştur. TPS'nin hidrofilik özelliği sayesinde, PBAT/TPS köpük saf PBAT köpüğe göre %56.21 daha yüksek oranda bozunmuştur.
- Kompost ortamından alınan örneklerin FTIR analizlerine göre PBAT köpükte kompostlaştırma öncesi ve sonrası bir değişim gözlemlenmemiştir. Fakat PBAT/TPS köpükte, 3200 cm⁻¹ - 3400 cm⁻¹'de gözlenen ve hidroksil gruplarından kaynaklanan geniş bant piki yok olmuştur. Buradan PBAT/TPS köpüğün yapısındaki TPS'nin öncelikli olarak bozularak yapıdan ayrıldığı sonucuna varılmıştır.
- Köpük örneklerin hem kompostlaştırma öncesinde hem de kompostlaştırma sonrası TG analizinde yaklaşık 410°C - 500°C arasında görülen sapma, köpükleştirme sırasında aktifleşmemiş CBA'dan kaynaklanmaktadır.
- TGA ve DTG sonuçları incelendiğinde, kompostlaştırma öncesinde PBAT ve PBAT/TPS köpükleri arasında görülen farklılıkların kompostlaştırma sonrasında görülmediği fark edilmiştir. Bunun sebebi PBAT/TPS köpüğün yapısındaki TPS'nin öncelikli olarak bozularak yapıdan ayrılmasıdır ve sonuçlar FTIR sonuçlarını desteklemektedir.

- Kompostlaştırma sonrası SEM görüntülerinde, her iki köpüğün de gözenek yapıları biyobozunmaya bağlı olarak daha net görülebilmektedir. Köpüklerin kapalı hücreli olması sebebiyle biyobozunma işlemi yüzeyden içeriye doğru gerçekleşmiştir ve köpüklerin gözenekli yapısı kaybolmamıştır.
- Kompostlaştırma öncesi ve sonrası elemental analiz sonuçlarına göre PBAT köpüğün toplam organik karbon yüzdesi %58.38'den %52.55'e, PBAT/TPS köpüğün toplam organik karbon yüzdesi ise %60.26'dan 55.02'ye düşmüştür. Bu da kompost ortamında biyobozunmanın gerçekleştiğini gösterir, FTIR ve TGA sonuçlarını desteklemektedir.
- Kompost ortamından alınan örnekler incelendiğinde PBAT köpüğün ufak bir dış etkiyle parçalanırken PBAT/TPS köpüklerin esnekliğini koruduğu görülmüştür. TPS'nin sadece biyobozunurluk oranını arttırmadığı, aynı zamanda köpüğün mekanik özelliklerini de iyileştirdiği saptanmıştır.
- Sonuç olarak PBAT ve PBAT/TPS'den kapalı hücreli, mikro gözenekli, yarı sert ve yüksek yoğunluklu biyobozunur polimerik köpükler başarı ile sentezlenmiştir. PBAT'a TPS eklenerek köpüğün mekanik özelliklerinin yanı sıra biyobozunurluk özelliklerinin de geliştirildiği kanıtlanmıştır.

6. REFERANSLAR

- [1] Vaia, R.A. and H.D.J.M.t. Wagner, *Framework for nanocomposites*. 7(11): p. 32-37, **2004**.
- [2] *Stone Age, Iron Age, Polymer Age*. Journal of Chemical Education, 63(9): p. 743, **1986**.
- [3] Chemistry, I.-I.U.o.P.a.A. *Polymer Education - What Are Polymers*. <https://iupac.org/polymer-edu/what-are-polymers/> (Erişim tarihi: **12 Kasım 2018**)
- [4] Baekeland, L., *The Bakelizer: National Museum of American History, Smithsonian Institution: a National Historic Chemical Landmark, November 9, 1993*. American Chemical Society, **1993**
- [5] *PlasticsEurope - Association of Plastic Manufacturers*. https://www.plasticseurope.org/application/files/1715/2111/1527/Plastics_the_facts_2017_FINAL_for_website.pdf (Erişim tarihi: **12 Kasım 2018**)
- [6] *PlasticsEurope - Association of Plastic Manufacturers*. <https://www.plasticseurope.org/application/files/4315/1310/4805/plastic-the-fact-2016.pdf> (Erişim tarihi: **26 Kasım 2018**)
- [7] Kale, S.K., A.G. Deshmukh, M.S. Dudhare and V.B.J.J.o.B.T. Patil, *Microbial degradation of plastic: a review*. 6(2): p. 952-961, **2015**.
- [8] Geyer, R., J.R. Jambeck and K.L.J.S.a. Law, *Production, use, and fate of all plastics ever made*. 3(7): p. e1700782, **2017**.
- [9] Jambeck, J.R., R. Geyer, C. Wilcox, T.R. Siegler, M. Perryman, A. Andrady, R. Narayan, and K.L.J.S. Law, *Plastic waste inputs from land into the ocean*. 347(6223): p. 768-771, **2015**.
- [10] Neufeld, L., F. Stassen, R. Sheppard and T. Gilman. *The new plastics economy: rethinking the future of plastics*. in *World Economic Forum*. **2016**.
- [11] Barnes, D.K., F. Galgani, R.C. Thompson and M.J.P.T.o.t.R.S.o.L.B.B.S. Barlaz, *Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments*. 364(1526): p. 1985-1998, **2009**.
- [12] Frosch, R.A. and N.E.J.S.A. Gallopoulos, *Strategies for manufacturing*. 261(3): p. 144-153, **1989**.
- [13] McDonough, W. and M. Braungart, *Cradle to cradle: Remaking the way we make things*. North point press, **2010**
- [14] Hopewell, J., R. Dvorak and E.J.P.T.o.t.R.S.o.L.B.B.S. Kosior, *Plastics recycling: challenges and opportunities*. 364(1526): p. 2115-2126, **2009**.
- [15] Zhu, Y., C. Romain and C.K.J.N. Williams, *Sustainable polymers from renewable resources*. 540(7633): p. 354, **2016**.
- [16] Mo Jeong, H. and S.J.J.o.M.S. Hun Lee, Part B, *Properties of waterborne polyurethane/PMMA/clay hybrid materials*. 42(6): p. 1153-1167, **2003**.
- [17] Soto, M., R.M. Sebastian and J.J.T.J.o.o.c. Marquet, *Photochemical activation of extremely weak nucleophiles: highly fluorinated urethanes and polyurethanes from polyfluoro alcohols*. 79(11): p. 5019-5027, **2014**.
- [18] Akindoyo, J.O., M. Beg, S. Ghazali, M. Islam, N. Jeyaratnam, and A.J.R.A. Yuvaraj, *Polyurethane types, synthesis and applications—a review*. 6(115): p. 114453-114482, **2016**.
- [19] Njuguna, J., S. Michałowski, K. Pielichowski, K. Kayvantash and A.C.J.P.C. Walton, *Fabrication, characterization and low-velocity impact testing of hybrid*

- sandwich composites with polyurethane/layered silicate foam cores.* 32(1): p. 6-13, **2011**.
- [20] Deng, R., P. Davies, A.J.J.o.S. Bajaj and Vibration, *Flexible polyurethane foam modelling and identification of viscoelastic parameters for automotive seating applications.* 262(3): p. 391-417, **2003**.
- [21] Middleton, J.C. and A.J.J.B. Tipton, *Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices.* 21(23): p. 2335-2346, **2000**.
- [22] Lynwood, C., *Polystyrene: Synthesis, Characteristics and Applications.* Nova Science Publishers Inc.: New York, NY, USA, **2014**
- [23] Scheirs, J. and D. Priddy, *Modern styrenic polymers: polystyrenes and styrenic copolymers.* Vol. 6. John Wiley & Sons, **2003**
- [24] Baker, I., *Polyethylene, in Fifty Materials That Make the World.* Springer. p. 163-168, **2018**
- [25] Demirors, M.J.Y.o.P.L.B. and Beyond, *The history of polyethylene.* p. 115, **2011**.
- [26] *Polyethylene, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,*
- [27] Stinson, S., *Discoverers of polypropylene share prize.* AMER CHEMICAL SOC 1155 16TH ST, NW, WASHINGTON, DC 20036, **1987**
- [28] Stadlbauer, M. and R.J.C.p. Folland, *Physical properties of polypropylene foams-how to predict and control them.* 23(6): p. 403, **2004**.
- [29] *European Bioplastics.* [https://docs.european-bioplastics.org/2016/publications/fs/EUBP fs what are bioplastics.pdf](https://docs.european-bioplastics.org/2016/publications/fs/EUBP_fs_what_are_bioplastics.pdf) (Erişim tarihi: **12 Kasım 2018**)
- [30] Ravenstijn, J.J.I.B., *Bioplastics in consumer electronics.* 6(5): p. 252-263, **2010**.
- [31] Mihai, M., M.A. Huneault, B.D. Favis and H.J.M.b. Li, *Extrusion Foaming of Semi-Crystalline PLA and PLA/Thermoplastic Starch Blends.* 7(7): p. 907-920, **2007**.
- [32] Xie, W., Y. Zhang and Y.J.C.p. Liu, *Homogenous carboxymethylation of starch using 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid medium as a solvent.* 85(4): p. 792-797, **2011**.
- [33] Lawal, O.S., M.D. Lechner, B. Hartmann and W.M.J.S.S. Kulicke, *Carboxymethyl cocoyam starch: synthesis, characterisation and influence of reaction parameters.* 59(5): p. 224-233, **2007**.
- [34] Tester, R.F., J. Karkalas and X.J.J.o.c.S. Qi, *Starch—composition, fine structure and architecture.* 39(2): p. 151-165, **2004**.
- [35] Perry, P. and A.J.B. Donald, *The role of plasticization in starch granule assembly.* 1(3): p. 424-432, **2000**.
- [36] Aburto, J., I. Alric, S. Thiebaud, E. Borredon, D. Bikiaris, J. Prinós, and C.J.J.o.A.P.S. Panayiotou, *Synthesis, characterization, and biodegradability of fatty-acid esters of amylose and starch.* 74(6): p. 1440-1451, **1999**.
- [37] Wang, X.-L., K.-K. Yang and Y.-Z.J.J.o.M.S. Wang, Part C: Polymer Reviews, *Properties of starch blends with biodegradable polymers.* 43(3): p. 385-409, **2003**.
- [38] Avérous, L.J.C., *J. of Macromolecular Science.* 2004. 231.
- [39] Zhang, C.-w., F.-y. Li, J.-f. Li, L.-m. Wang, Q. Xie, J. Xu, S.J.M. Chen, and Design, *A new biodegradable composite with open cell by combining modified starch and plant fibers.* 120: p. 222-229, **2017**.
- [40] Jiang, L., B. Liu, J.J.I. Zhang and E.C. Research, *Properties of poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate)/nanoparticle ternary composites.* 48(16): p. 7594-7602, **2009**.

- [41] Zhao, P., W. Liu, Q. Wu and J.J.J.o.N. Ren, *Preparation, mechanical, and thermal properties of biodegradable polyesters/poly (lactic acid) blends*. 2010: p. 4, **2010**.
- [42] Coltelli, M.B., I.D. Maggiore, M. Bertoldo, F. Signori, S. Bronco, and F.J.J.o.A.P.S. Ciardelli, *Poly (lactic acid) properties as a consequence of poly (butylene adipate-co-terephthalate) blending and acetyl tributyl citrate plasticization*. 110(2): p. 1250-1262, **2008**.
- [43] Witt, U., M. Yamamoto, U. Seeliger, R.J. Müller and V.J.A.C.I.E. Warzelhan, *Biodegradable polymeric materials—not the origin but the chemical structure determines biodegradability*. 38(10): p. 1438-1442, **1999**.
- [44] Pollet, E. and L. Avérous, *Clay nano-biocomposites based on PBAT aromatic copolyesters*, in *Environmental Silicate Nano-Biocomposites*. Springer. p. 219-235, **2012**
- [45] Witt, U., R.J. Müller, W.D.J.M.C. Deckwer and Physics, *Studies on sequence distribution of aliphatic/aromatic copolyesters by high-resolution ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy for evaluation of biodegradability*. 197(4): p. 1525-1535, **1996**.
- [46] Misra, M., J.K. Pandey and A. Mohanty, *Biocomposites: design and mechanical performance*. Woodhead Publishing, **2015**
- [47] Siracusa, V., P. Rocculi, S. Romani, M.J.T.i.F.S. Dalla Rosa and Technology, *Biodegradable polymers for food packaging: a review*. 19(12): p. 634-643, **2008**.
- [48] Vasile, C. and R.B. Seymour, *Handbook of polyolefins*. Vol. 2. Marcel Dekker New York, **2000**
- [49] Bonhomme, S., A. Cuer, A. Delort, J. Lemaire, M. Sancelme, G.J.P.D. Scott, and Stability, *Environmental biodegradation of polyethylene*. 81(3): p. 441-452, **2003**.
- [50] Al-Itry, R., K. Lamnawar, A.J.P.D. Maazouz and Stability, *Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy*. 97(10): p. 1898-1914, **2012**.
- [51] Banhart, J.J.E.n., *Foam metal: the recipe*. 30(1): p. 17-20, **1999**.
- [52] Torres-Sanchez, C. and J.J.J.o.p.r. Corney, *Identification of formation stages in a polymeric foam customised by sonication via electrical resistivity measurements*. 16(5): p. 461-470, **2009**.
- [53] Lee, S.-T., C.B. Park and N.S. Ramesh, *Polymeric foams: science and technology*. CRC press, **2006**
- [54] Eaves, D.J.p., *Handbook of polymer foams*. 25: p. 1-2, **2004**.
- [55] Lee, S.-T. and C.B. Park, *Foam extrusion: principles and practice*. CRC press, **2014**
- [56] Guanghong, H. and W. Yue, *Microcellular foam injection molding process*, in *Some Critical Issues for Injection Molding*. Intech, **2012**
- [57] Landrock, A.H., *Handbook of plastic foams: types, properties, manufacture and applications*. Elsevier, **1995**
- [58] Okolieocha, C., D. Raps, K. Subramaniam and V.J.E.P.J. Altstädt, *Microcellular to nanocellular polymer foams: Progress (2004–2015) and future directions—A review*. 73: p. 500-519, **2015**.
- [59] Park, C.P., *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*. (Chap. 9): p. 187-242, **1991**.
- [60] YETGİN, S.H., *Otomotiv Sektörü İçin Polimer Köpük Malzeme Üretimi ve Karakterizasyonu*, in *T.C. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. **2012**

- [61] Zhang, Z., *A Study of Ultra-high-molecular-weight Polyethylene, UHMWPE, Foams*. **2002**
- [62] Subramanian, M., *Basics of Polymers: Fabrication and Processing Technology*. Momentum Press, **2015**
- [63] Haghi, A., L. Pogliani, E.A. Castro, D. Balköse, O.V. Mukbaniani, and C.H. Chia, *Applied Chemistry and Chemical Engineering, Volume 4: Experimental Techniques and Methodical Developments*. CRC Press, **2017**
- [64] Mergenhagen, D.T. *Chemical Foaming Agents In Thermoplastics And Thermosets*. in *Blowing Agents & Foaming Processes*. **2013**. Mainz, Germany.
- [65] Mills, N., *Polymer foams handbook: engineering and biomechanics applications and design guide*. Elsevier, **2007**
- [66] Han, X., *Continuous production of microcellular foams*. The Ohio State University, **2003**
- [67] Salimi, K., *Biyoesaslı Biyobozunur Kompost Edilebilir Antibakteriyal Polimerik Tarımsal Örtü ve Gıda Ambalaj Filmleri*. **2015**.
- [68] Shah, A.A., F. Hasan, A. Hameed and S.J.B.a. Ahmed, *Biological degradation of plastics: a comprehensive review*. 26(3): p. 246-265, **2008**.
- [69] Strlič, M. and J. Kolar, *Ageing and stabilisation of paper*. National and university library Ljubljana, **2005**
- [70] Andrady, A.L.J.M.p.b., *Microplastics in the marine environment*. 62(8): p. 1596-1605, **2011**.
- [71] Göpferich, A.J.B., *Mechanisms of polymer degradation and erosion*. 17(2): p. 103-114, **1996**.
- [72] Kyrikou, I., D.J.J.o.P. Briassoulis and t. Environment, *Biodegradation of agricultural plastic films: a critical review*. 15(2): p. 125-150, **2007**.
- [73] Gewert, B., M.M. Plassmann, M.J.E.S.P. MacLeod and Impacts, *Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment*. 17(9): p. 1513-1521, **2015**.
- [74] Leja, K. and G.J.P.J.o.E.S. Lewandowicz, *Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers-a Review*. 19(2), **2010**.
- [75] Zheng, Y., E.K. Yanful and A.S.J.C.R.i.B. Bassi, *A review of plastic waste biodegradation*. 25(4): p. 243-250, **2005**.
- [76] Lal, R., *Composting*, in *Pollution A to Z*, R.M. Stapleton, Editor., Macmillan Reference USA: New York, NY. p. 105-109, **2004**
- [77] Kale, G., R. Auras, S.P. Singh and R.J.P.T. Narayan, *Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions*. 26(8): p. 1049-1061, **2007**.
- [78] Kale, G., T. Kijchavengkul, R. Auras, M. Rubino, S.E. Selke, and S.P.J.M.b. Singh, *Compostability of bioplastic packaging materials: an overview*. 7(3): p. 255-277, **2007**.
- [79] Kijchavengkul, T., R. Auras, M. Rubino, S. Selke, M. Ngouajio, R.T.J.P.D. Fernandez, and Stability, *Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester*. 95(12): p. 2641-2647, **2010**.
- [80] Ho, S.T. and D.W.J.B. Hutmacher, *A comparison of micro CT with other techniques used in the characterization of scaffolds*. 27(8): p. 1362-1376, **2006**.
- [81] Mohee, R., G. Unmar, A. Mudhoo and P.J.W.M. Khadoo, *Biodegradability of biodegradable/degradable plastic materials under aerobic and anaerobic conditions*. 28(9): p. 1624-1629, **2008**.
- [82] Weng, Y.-X., Y.-J. Jin, Q.-Y. Meng, L. Wang, M. Zhang, and Y.-Z.J.P.T. Wang, *Biodegradation behavior of poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT)*,

- poly (lactic acid)(PLA), and their blend under soil conditions.* 32(5): p. 918-926, **2013**.
- [83] Kilic, N.T., B.N. Can, M. Kodal and G.J.J.o.A.P.S. Ozkoc, *Compatibilization of PLA/PBAT blends by using Epoxy-POSS.* 136(12): p. 47217, **2019**.
- [84] Salimi, K., S.C. Şen, H.Y. Ersan and E.J.J.o.A.P.S. Pişkin, *Fabrication of starch-g-poly (l-lactic acid) biocomposite films: Effects of the shear-mixing and reactive-extrusion conditions.* 134(13), **2017**.
- [85] Siyamak, S., N.A. Ibrahim, S. Abdolmohammadi, W.M.Z.W. Yunus and M.Z.A.J.I.j.o.m.s. Rahman, *Effect of fiber esterification on fundamental properties of oil palm empty fruit bunch fiber/poly (butylene adipate-co-terephthalate) biocomposites.* 13(2): p. 1327-1346, **2012**.
- [86] Nayak, S.J.P.-P.T. and Engineering, *Biodegradable PBAT/starch nanocomposites.* 49(14): p. 1406-1418, **2010**.
- [87] López, J., P. Mutjé, A. Carvalho, A. Curvelo, J.J.I.C. Gironès, and Products, *Newspaper fiber-reinforced thermoplastic starch biocomposites obtained by melt processing: evaluation of the mechanical, thermal and water sorption properties.* 44: p. 300-305, **2013**.
- [88] Hablot, E., S. Dewasthale, Y. Zhao, Y. Zhiguan, X. Shi, D. Graiver, and R.J.E.P.J. Narayan, *Reactive extrusion of glycerylated starch and starch-polyester graft copolymers.* 49(4): p. 873-881, **2013**.
- [89] Park, H.Y., S.S. Kim, S.G. Kim and K.H.J.M.o.P.P.o.P.b.U.T. Seo, *Modification of Physical Properties of PBAT by Using TPS.* p. 67-71, **2012**.
- [90] Kim, J.H., J.C. Lee and G.H.J.J.o.A.P.S. Kim, *Study on poly (butylene adipate-co-terephthalate)/starch composites with polymeric methylenediphenyl diisocyanate.* 132(16), **2015**.
- [91] Willett, J. and R.J.P. Shogren, *Processing and properties of extruded starch/polymer foams.* 43(22): p. 5935-5947, **2002**.
- [92] Song, J., J. Mi, H. Zhou, X. Wang, Y.J.P.D. Zhang, and Stability, *Chain extension of poly (butylene adipate-co-terephthalate) and its microcellular foaming behaviors.* 157: p. 143-152, **2018**.
- [93] Pilla, S., S.G. Kim, G.K. Auer, S. Gong, C.B.J.M.S. Park, and E. C, *Microcellular extrusion foaming of poly (lactide)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends.* 30(2): p. 255-262, **2010**.
- [94] Nofar, M., A. Tabatabaei, H. Sojoudiasli, C. Park, P. Carreau, M.-C. Heuzey, and M.J.E.P.J. Kamal, *Mechanical and bead foaming behavior of PLA-PBAT and PLA-PBSA blends with different morphologies.* 90: p. 231-244, **2017**.
- [95] Stagner, J., R.J.J.o.P. Narayan and t. Environment, *Preparation and properties of biodegradable foams.* 19(3): p. 598-606, **2011**.
- [96] Palsikowski, P.A., C.N. Kuchnier, I.F. Pinheiro, A.R.J.J.o.P. Morales and t. Environment, *Biodegradation in soil of PLA/PBAT blends compatibilized with chain extender.* 26(1): p. 330-341, **2018**.



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 25/01/2019

Tez Başlığı / Konusu: Poli(bütülenadipat-ko-tereftalat) (PBAT) Esaslı Biyobozunur Köpük Materyallerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Bozunurluğu

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 76 sayfalık kısmına ilişkin, 25/01/2019 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı %3 'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/dâhil
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Anıl KUBAN
Öğrenci No: N15222436
Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği
Programı: Tezli Yüksek Lisans
Statüsü: Y.Lisans Doktora Bütünleşik Dr.

25.01.2019

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof. Dr. Hülya YAVUZ ERSAN

(Unvan, Ad Soyad, İmza)

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : ANIL KUBAN
Doğum yeri : Ankara
Doğum tarihi : 26.11.1991
Medeni hali : Bekâr
Yazışma adresi : Cemal Gürsel Cad. Sevil Sok. 18/5 Dikimevi Çankaya
Telefon : 0555 795 1020
Elektronik posta adresi : anilkuban@gmail.com
Yabancı dili : İngilizce

EĞİTİM DURUMU

Lisans : Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü
(2010 – 2015)

Anadolu Üniversitesi İşletme Bölümü (A.Ö.F)
(2012 – 2018)

Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü
(2016 – 2019)

Hacettepe Üniversitesi Endüstri Mühendisliği Bölümü
Mühendislik Yönetimi Programı
(2017 – 2019)

Doktora : –

İŞ TECRÜBESİ

03.2017 – Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü
Araştırma Görevlisi