

**BİYOESASLI/BİYOBOZUNUR
POLİMERLERİN SENTEZİ VE FİLM OLUŞTURMA
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**THE SYNTHESIS OF BIOBASED/BIODEGRADABLE
POLYMERS AND INVESTIGATION OF THEIR FILM
FORMING PROPERTIES**

GÖKHAN TEZCAN

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır.

2011

BİYOESASLI/BİYOBOZUNUR POLİMERLERİN SENTEZİ VE FİLM ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Gökhan TEZCAN

ÖZ

Bu çalışmanın amacı, biyoesaslı/biyobozunur polimerlerin üretilmesi ve bunlardan elde edilen filmlerin özelliklerinin araştırılmasıdır. Polimerik filmlerin esas olarak poli (L-laktik asit) (PLLA)'dan meydana gelmesi öngörülmüştür. PLLA polimeri, petrokökenli polimerlere (polipropilen, polietilen, polistiren vs..) yakın özellikler göstermesi, biyobozunur, yenilenebilir kaynaklı olması ve hızla ilerleyen atık sorununa önemli bir çözüm olması nedeniyle potansiyeli yüksek bir polimerdir. Yapılan tez çalışmasında, maliyetlerin düşürülmesi, biyobozunurluk, mekanik ve bariyer özelliklerinin iyileştirilmesi için doğal mısır nişastası, L-laktik asit (LLA) ile farklı oranlarda polimerize edilmiştir. Çalışmanın birinci aşamasında doğal mısır nişastası, periyodat ile %30 ve %75 oranlarında okside edilmiş (Modifiye Nişasta, MN1, MN2) ve bunlar titrasyon, FTIR, DSC/TGA ile karakterize edilmiştir. Polimerizasyon, farklı monomer ve katalizör oranlarında 90°C'de vakum altında 9 saat boyunca gerçekleştirilmiş, katalizör olarak 0.4M NaOH çözeltisi ve Sn(Oct)₂ kullanılmıştır. Polimerler, FTIR, NMR, DSC/TGA ve titrasyon yöntemi ile karakterize edilmiştir.

Çalışmanın ikinci adımında ise üretilen polimerler iyice kurutulduktan sonra "baskılı kalıplama yöntemi" ile farklı sıcaklık, basınç ve sürelerde film haline getirilmiştir. Elde edilen filmlerin çekme-uzama testleri yapılarak modülüs, maksimum çekme geriniminde uzama ve tensile gerilimi gibi değerlerine bakılmış; %75 oranında oksitlenen Nişasta (Modifiye Nişasta 2, MN2)/LLA/gliserin : 1/5/0,2 oranında yapılan polimerinde yapının maksimum yük altında çekme uzaması değerinin en fazla, modül değerinin en düşük ve tokluğunun en fazla olduğu görülmüştür. Filmlerin kompost ortamdaki biyobozunurluklarına bakıldığında polimerdeki nişasta oranı arttıkça biyobozunmanın birim zamanda daha fazla olduğu anlaşılmıştır. Üretilen filmlerin su buharı geçirgenlikleri testlerinden MN/LLA/gliserin ile yapılan filmlerinde, Nişasta/LLA filmlerine göre geçirgenlik değerlerinin arttığı belirlenmiştir. O₂ geçirgenlik testi için en 20-16 cm'lik örnekler gereksinim olduğundan sadece, MN2/LLA/gliserin : 1/5/0.2 oranındaki polimerin (KP16) bu değeri ölçülmüş ve %21 O₂'deki geçirgenlik değeri 98,84 cc/m²-gün olarak bulunmuştur.

Yapılan tez çalışmasının son aşamasında ise üretilen filmlerin, *Staphylococcus aureus* bakterisi kullanılarak antimikrobiyel testi yapılmıştır. Mikroorganizma, 5x5 cm'lik boyutlarda kesilen filmlerin üzerine eklenerek, film yüzeyinde gelişip gelişmedikleri sayım yöntemi ile incelenmiştir. Nişasta/LLA filmlerinde, LLA oranı arttıkça mikroorganizmaların gelişmediği/sayılarının azaldığı ve MN/LLA polimerik filmlerin üzerlerinde/altlarında mikroorganizmaların gelişmediği görülmüş ve KP16'nın antimikrobiyel olarak en başarılı film olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Laktik asit, Nişasta, Modifikasyon Ajanları, Biyoesaslı, Biyobozunur, Graft Polimerizasyon, *S.aureus*.

Danışman: Prof.Dr. Erhan BİŞKİN, Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği A.B.D.; Doç. Dr. F.Yeşim EKİNCİ, Yeditepe Üniversitesi, Gıda Mühendisliği, ABD.

SYNTHESIS OF BIOBASED/BIODEGRADABLE POLYMERS AND INVESTIGATION OF THEIR FILM FORMING PROPERTIES

Gökhan TEZCAN

ABSTRACT

The aim of this study is to synthesis of biobased/biodegradable polymers and to investigate of their film forming properties. Basically, the films are made from PLLA based. PLLA polymeric films are chosen, due to they show comparable properties with the commoditive petrobased polymers like (Polypropylene, polyethylene, polystyrene..), they are biodegradable, recyclable material and nowadays, there is a progressing waste trouble. In this study, the natural corn starch is polymerized with L-lactic acid (LLA) different monomers ratio in order to decrease costs, enhance the mechanical and barrier properties. Natural corn starch is modified with sodium periodate to obtain %30 and %75 oxidized starch (Modified Starch) and is characterized by FTIR, DSC/TGA and titration methods. Polymerization is carried out in different monomer and catalyst ratios at a temperature of 90°C, under vacuum conditions and it takes 9 hours. Two catalyst are used one of them is 0,4M NaOH solution and the other one is Sn(Oct)₂. Polymers are characterized with FTIR, NMR, DSC/TGA and titration methods.

In the second part of the study, after the produced polymers are dried well, they are converted to the film form in the condition of different temperature, pressure and times by using “compression moulding” method. The obtained films are exposed to the tensile stress-strain testing. One of them is ratio of %75 oxidized starch (Modified Starch, MN2)/LLA/glycerin respectively in a ratio of 1/5/0,2 polymeric films are the best one in terms of mechanical properties. Because of its low modulus, high elasticity and maximum elongation under the maximum load. And the films are exposed to degradation testing under the composting medium. It is seen that the more starch in the polymer, the higher degradation occurs. When the films are exposed to water vapor permeability testing it is claimed that among the polymeric films, Starch/LLA polymers are better than modified Starch/LLA one. For the oxygen permeability testing, only one of them, MN2/LLA/glycerin in a ratios of 1/5/0.2 (KP16) is chosen owing to the big sample scale, 20-16cm. And this value is 98.84 cc/m²-day in %21O₂.

The last part of this study is to investigate films' antimicrobial properties by choosing one pathogenic microorganism called S.aureus. The microorganism protected at a temperature of -80°C transferred to broth medium and they are incubated in 24 hours and it is transferred to the agar medium. The progressing microorganism in the agar and broth medium is used at the study. The activated microorganism is added to the films which are cut at 5x5 cm, whether they are develop on the films by using “counting method”. The more LLA ratios in Starch/LLA polymeric films are, the less produce microorganism over/under the films. Indeed, MN/LLA polymeric films are the best in terms of antimicrobial testing. Especially MN2/LLA added glycerin polymeric film is the most successful film.

Keywords: Lactic acid, Starch, Modified Agents, Biobased, Biodegradable, Graft Polymerization, S.aureus bacterium.

Advisor: Prof.Dr. Erhan Bişkin, Hacettepe University, Chemical Engineering Division, Doç. Dr. F. Yeşim Ekinci, Yeditepe University, Food Engineering Division.

TEŞEKKÜR

Kendisiyle çalışma fırsatı vererek, bilgi ve tecrübesiyle bana yol gösteren değerli hocam Erhan Bişkin'e;

Tez çalışmamda bana yardımcı olan değerli hocalarım Prof.Dr. Zakir Rzayev, Doç Dr. F.Yeşim Ekinci, Doç Dr. Hülya Yavuz Ersan ve Yrd. Doç. Dr. Sinan Eğri'ye,

Çalışmamın en önemli kısımlarından karakterizasyonda analiz cihazları kullanımında bana yardımcı olan ve her türlü desteği gösteren Belgin ve Duygu abla'ya;

Bana büyük sabır gösteren, zor günlerimde dert ortağı olduğumuz laboratuvar arkadaşlarım Araz ve İlyas'a;

Değerli bilgisayarımız Erhan'a ve teknik uzman Salih Dayı©'ya başım sıkıştığında yaptıkları bütün yardımlar ve gösterdikleri samimi davranışları için,

Deneylerimin en önemli yapıtaşını oluşturan cam malzemelerimin sorunlarını halleden yanına gittiğimde elinden gelen yardımı gösteren cam ustası Yusuf abime,

Filmlerin karakterizasyonunda yardım aldığım Gıda Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlisi İlnur'a;

Deneylerimde büyük önem gösteren antimikrobiyel testlerde bana büyük yardımı ve emeği geçen Ayfer Çalış'a;

Ve tabiki filmlerin bozunma deneylerinde büyük emeği geçen herşeye rağmen bana zaman ayıran, kimi zaman spor, kimi zaman eğlence, kimi zaman da dert ortağım Hulusi Turgut'a;

Yardımlarını benden hiçbir zaman esirgemeyen laboratuvar arkadaşlarım Tolga, Ebru, Halil, Sedat, Mete, Cafer, Memi, Samet, Aybüke, İlgin, Asya, Nihan, Ebru, Burcu Otman, Burcu Çelen, Özlem, Esra, Emel, Lütfiye, Mehmet'e;

Çalışmalarımın karakterizasyon ve test aşamalarında bana büyük desteği olan ve bilgi ve birikimlerini bana aktaran Naksan Plastik'te çalışan Ebru Hanım, Erdal Bey ve Mehmet'e;

İran'lı arkadaşım laboratuvarında en çok zaman geçirdiğim çalışkanlığıyla ve gösterdiği dostluğuyla deneylerin her aşamasında büyük yardım aldığım değerli arkadaşım Kuroş'a;

Her zaman yanımda olan, her konuda derdimi paylaştığım, fikrini aldığım ve hayatıma yön vermemde bana destek olan Merve Onur'a;

Hayatım boyunca her zaman desteğini benden esirgemeyen bu günleri görmemde en büyük pay sahibi olan çok sevdiğim aileme TEŞEKKÜR EDERİM...

Gökhan TEZCAN

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZ	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
Sayfa	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Biyoesaslı Polimerler	6
2.1.1. Biyoesaslı Doğal Polimerler.....	9
2.1.2. Biyoesaslı Sentetik Polimerler	10
2.2. Nişasta	12
2.2.1.Nişastanın Jelatinleşmesi	19
2.2.1.1. Nişastanın Jelleşme Karakteristikleri	19
2.2.2. Nişasta Plastiklerinin Üretimi	20
2.2.3. Termoplastik Nişasta	22
2.2.4. Nişastanın Degredasyonu	29
2.3. PLA	30
2.3.1. PLA Degredasyonu	38
2.4. Nişasta/PLA Blendleri.....	40
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	43
3.1. Kullanılan Maddeler.....	43

3.2. Modifiye Nişasta Üretimi ve Karakterizasyonu	44
3.2.1. Modifiye Nişasta Üretimi.....	44
3.2.2. Modifiye Nişasta Karakterizasyonu	45
3.2.2.1. FTIR Çalışmaları	45
3.2.2.2. DSC ve TGA Çalışmaları.....	45
3.2.2.3. Titrasyon Çalışmaları.....	45
3.3. Polimer Üretimi ve Karakterizasyonu.....	46
3.3.1. Polimerlerin Üretimi	46
3.3.2. Polimerlerin Karakterizasyonu	48
3.3.2.1. Polimerlerin FTIR Çalışmaları	48
3.3.2.2. Polimerlerin DSC/TGA Çalışmaları.....	48
3.3.2.3. Polimerlerin NMR Çalışmaları	48
3.3.2.4. Polimerlerin Titrasyon Çalışmaları.....	48
3.4. Polimerlerin Film Haline Getirilmesi ve Karakterizasyonu	48
3.4.1. Polimerlerin Film Haline Getirilmesi.....	48
3.4.2. Filmlerin Karakterizasyonu ve Test Edilmesi	49
3.4.2.1. Filmlerin Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi.....	49
3.4.2.2. Filmlerin Su Buharı Geçirgenliği Testi	49
3.4.2.3. Filmlerin Oksijen Geçirgenliği	50
3.4.2.4. Filmlerin Biyodegradasyonu	50
3.5. Polimerik Filmlerin Antimikrobiyal Performansı	52
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	54
4.1. Modifiye Nişasta Üretimi ve Karakterizasyonu	54
4.1.2. Modifiye Nişasta Üretimi.....	54
4.1.3. Modifiye Nişasta Karakterizasyonu	56
4.1.3.1. Titrasyon Çalışmaları.....	56
4.1.3.2. FTIR Çalışmaları	58

4.1.3.3. DSC/TGA Çalışmaları	60
4.2. Polimer Üretimi ve Karakterizasyonu.....	68
4.2.1. Polimerlerin Üretimi	68
4.2.2. Polimerlerin Karakterizasyonu	71
4.2.2.1. FTIR Çalışmaları	71
4.2.2.2. NMR Çalışmaları	73
4.2.2.3. DSC ve TGA Çalışmaları.....	75
4.2.2.4. Titrasyon Çalışmaları.....	82
4.3. Polimerlerden Film Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu.....	84
4.3.1. Polimerlerden Film Elde Edilmesi.....	84
4.3.2. Filmlerin Özelliklerin Belirlenmesi.....	85
4.3.2.1. Filmlerin Mekanik Özellikleri	86
4.3.2.2. Filmlerin Su Buharı Geçirgenliği Testi	89
4.3.2.3. Filmlerin Oksijen Geçirgenlikleri	93
4.3.2.4. Filmlerin Biyodegradasyonu	94
4.4. Polimerik Filmlerin Antimikrobiyal Performansı	97
5. SONUÇLAR	99
6. KAYNAKLAR.....	102
EKLER	113
ÖZGEÇMİŞ	117

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Biyoesaslı polimerlerin 2020'ye kadar olan üretim kapasite değerleri	9
Şekil 2.2. Dünya genelinde sentetik polimerlerin üretimi	11
Şekil 2.3. Dünya genelinde termoplastik polimerlerin talep edilen yüzdece	12
miktarları.....	12
Şekil 2.4. Amilozun kimyasal yapısı	16
Şekil 2.5. Amilopektinin kimyasal yapısı	16
Şekil 2.6. Şematize edilmiş granül organizasyonu	17
Şekil 2.7. Nişasta Polimerinin Üretim Yöntemleri	21
Şekil 2.8. Nişasta sodyum periyodat reaksiyonu	23
Şekil 2.9. Nişasta-İyot kompleksi.....	24
Şekil 2.10. Nişasta zincirinin bozunma aşaması.....	29
Şekil 2.11. Amiloz molekülünün maltoz ve glikoza kadar bozunması.....	29
Şekil 2.12. PLA'nın Üretim Yöntemleri	33
Şekil 2.13. PLA'nın diğer komodite polimerler ile camsı geçiş ve erime sıcaklıkları değerleri kıyaslaması	34
Şekil 2.14. PLA'nın Degredasyon Türleri.....	39
Şekil 2.15. PLA'nın Degredasyon Mekanizması.....	40
Şekil 2.16. PLA'nın H ₂ O ve CO ₂ 'ye kadar degrede (bozunması) olması.....	40
Şekil 3.1. Nişasta periyodat reaksiyonu.....	45
Şekil 3.2. Polimerizasyon Düzenegi	47
Şekil 3.3. Kompostlaştırma Düzenegi.....	51
Şekil 4.1. Doğal Mısır Nişastasının NaIO ₄ ile reaksiyonu	55
Şekil 4.2. Titrasyon Eğrileri; (A) Kontrol grubu, (B) MN1, (C) MN2.....	57
Şekil 4.3. FTIR spektrumları. (A) Doğal Mısır Nişastası, (B) MN1, (C) MN2.....	58
Şekil 4.4. DSC Termogramları; (A) Doğal Mısır Nişastası, (B) MN1, (C) MN2.	63

Şekil 4.5. TGA termogramları; (A) Doğal Mısır Nişastası, (B) MN1, (C) MN2.....	67
Şekil 4.6. Nişasta-g-PLA kopolimerinin öngörülen yapısı.	70
Şekil 4.7. FTIR spektrumları; KP1, KP3, KP13.....	71
Şekil 4.8. KP3'ün örnek ¹³ C-NMR spektrumu.....	73
Şekil 4.9. DSC termogramları; (A) KP10, (B) KP16.....	76
Şekil 4.10. Polimerlerin TGA termogramları; (A) KP6, (B) KP7, (C) KP8, (D) KP10, (E) KP12, (F) KP16.....	80 80
Şekil 4.11. Katalizör Etkisi; (A) KP13, (B) KP14, (C) KP15.....	83
Şekil 4.12. Filmlerin Çekme-Uzama Grafikleri: (A) KP16, (B) KP10, (C) KP7, (D) KP3.....	88 88
Şekil 4.13. Filmlerin Su Buharı Geçirgenliği Grafikleri: (A) KP7, (B) KP8, (C) KP10, (D) KP16.....	91 91
Şekil 4.14. Reaktörden Alınan Numuneler Sonucunda İçerdikleri Organik Madde	95
Şekil 4.15. 1. ve 2. reaktörlerdeki çıkan CO ₂ 'in-zamanla değişimi.....	96
Şekil 4.16. Kompost reaktörlerdeki zamanla pH'ın değişim grafiği	96
Şekil 4.17. Filmlerin Antimikrobiyel Testleri: (A) İkili ayrı petrilere sol tarafta KP1 sağ tarafında ise kontrol grubu, (B) KP6, (C) KP3, (D)KP10, (E)KP16.....	97 97

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Günümüzde Kullanılan En Önemli Biyoesaslı Polimerler	8
Çizelge 2.2. Biyoesaslı Doğal Polimerler.....	10
Çizelge 2.3. Biyoesaslı Sentetik Polimerler	11
Çizelge 2.4. Doğal Nişastaların Türleri ve Özellikleri.....	14
Çizelge 2.5. Nişastanın Amiloz ve Amilopektin Yapılarının Özellikleri.....	15
Çizelge 2.6. Amiloz ve Amilopektinin Yapısal Karşılaştırması.....	15
Çizelge 2.7. Nişastanın Jelleşme Karakteristikleri	19
Çizelge 2.8. Nişasta Jelinin Özellikleri.....	20
Çizelge 2.9. Nişasta ile Blend Olmuş Biyobozunur Olan ve Olmayan Ticari Kopolimerler	25
Çizelge 2.10. Nişasta Blendlerinin Biyoçeeriği ve Biyobozunurlulukları.....	26
Çizelge 2.11. Novamont ve BIOP Şirketlerinin Sektörlere Göre Nişasta Toplam Üretimi	27
Çizelge 2.12. Dünyadaki Başta Gelen Nişasta Üreticileri, Ürünleri, Ticari İsimleri ve Kapasiteleri.....	28
Çizelge 2.13. Nişasta ve Selülozik Yapılardan Çikılarak Laktik Asit Üretimi ve Miktarları.....	31
Çizelge 2.14. PLA'nın Genel Özellikleri.....	35
Çizelge 2.15. Farklı Katalizörler Kullanılarak Üretilen PLA Polimerleri	36
Çizelge 2.16. Natureworks ve PURAC Firmalarının PLA Üretim Yüzdeleri	37
Çizelge 4.1. Nişasta, MN1 ve MN2'lerin FTIR Spektrumunda Görülen Pikleri.....	59
Çizelge 4.2. LLA'nın, Nişasta ve M.N'ler Varlığında Polimerizasyonu.....	69
Çizelge 4.3. Polimerlerin FTIR Spektrumunda Görülen Karakteristik Pikleri.	72

Çizelge 4.4. KP3'ün ¹³ C-NMR Spektrumunda Görülen Kimyasal Kayma Değerleri	74
Çizelge 4.5. Bazı Polimerlerin DSC Termogramlarından Elde Edilen Erime Sıcaklıkları.....	76
Çizelge 4.6. Bazı Polimerlerin TGA Termogramlarından Elde Edilen Yüksek Sıcaklıklarda Kütle Kayıpları.....	81
Çizelge 4.7. Farklı Oranlarda Sn(Oct) ₂ Kullanılarak MN2/LLA:1/5 Oranında Yapılan Polimerler	84
Çizelge 4.8. Polimerik Filmlerin Genel Özellikleri. Hazırlama Koşulları. Basınç:10-140 bar; Sıcaklık: 90-150°C ve Süre: 10-150sn.	85
Çizelge 4.9. Filmlerin Mekanik Test Sonuçları.....	89
Çizelge 4.10. Polimerik Filmlerin Su Buharı Geçirgenlik Değerleri	92

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

LLA	: L-Laktik Asit
MN	: Modifiye Nişasta
MN1	: %30 oranında oksitlenen Modifiye Nişasta
MN2	: %75 oranında oksitlenen Modifiye Nişasta
FTIR-ATR	: Fourier transform infrared- Atenüe total reflektans
NMR	: Nuclear Magnetic Resonance
DSC	: Differential Scanning Calorimeter
TGA	: Thermal Gravimetry Analyzer
KP1	: Nişasta/LLA:1/1 oranında yapılan Kopolimer
KP2	: Nişasta/LLA:1/3 oranında yapılan Kopolimer
KP3	: Nişasta/LLA:1/5 oranında yapılan Kopolimer
KP3	: Nişasta/LLA:1/5 oranında yapılan Sn(Oct) ₂ /LLA'ye göre oranı 0.003/1 olan Kopolimer.
KP4	: Nişasta/LLA:1/5 oranında yapılan Sn(Oct) ₂ /LLA'ye göre oranı 0.009/1 olan Kopolimer
KP5	: Nişasta/LLA:1/5 oranında yapılan Sn(Oct) ₂ /LLA'ye göre oranı 0.015/1 olan Kopolimer
KP6	: Nişasta/LLA/gliserin:1/1/0.2 oranlarında Kopolimer
KP7	: Nişasta/LLA/gliserin:1/3/0.2 oranlarında Kopolimer
KP8	: Nişasta/LLA/gliserin:1/5/0.2 oranlarında Kopolimer
KP9	: %30 oranında oksitlenen Nişasta, (Modifiye Nişasta1, MN1) /LLA : 1/5 oranında yapılan Kopolimer.
KP10	: MN1/LLA/gliserin:1/5/0.2 oranlarındaki Kopolimer
KP11	: %75 oranında oksitlenen Nişastanın, Modifiye Nişasta 2, MN2/LLA/ : 1/1 oranında yapılan Kopolimer.
KP12	: MN2/LLA : 1/3 oranında yapılan Kopolimer.
KP13	: MN2/LLA : 1/5 oranında yapılan Kopolimer.
KP14	: MN2/LLA:1/5 oranında ve Sn(Oct) ₂ /LLA : 0.003/1 olan Kopolimer.

- KP15 : MN2/LLA :1/5 oranında ve Sn(Oct)₂/LLA :0.009/1 olan Kopolimer
- KP16 : MN2/LLA :1/5 oranında ve Sn(Oct)₂/LLA :0.015/1 olan Kopolimer

1. GİRİŞ

Petrokimyasal maddelerden elde edilen ve yüksek miktarda üretilen polimerlerin (poliolefinler) özellikle ambalaj sektöründe hızla atık haline dönüşmesi ve bunların doğada yıllarca bozunmadan kalması dünyamızdaki doğal döngüyü (C, N, S) olumsuz etkilemekte ve dünyamızda büyük bir atık sorununu da beraberinde getirmektedir. Bu sorunların azaltılmasında/giderilmesinde doğada oluşan biyokütlelerden çıkılarak biyoesaslı/biyobozunur malzemelerin plastik sektöründe kullanılması önem kazanmıştır. Bu malzemelerin ticari anlamda petrokökenli polimerlerin yerine geçmesi, hammadde maliyetinin düşmesi, üretim ve proses tekniklerinin geliştirilmesi ve bunlardan fazla sayıda üretilerek maliyetlerin azalması ile sağlanmalıdır.

Biyobazlı polimerlerin önemli bir grubu olan doğal polimerler özellikle bu tez çalışmasında kullanılan doğada en çok ikinci sırada bulunan polisakkarit olan nişastadır (Lu, Xiao et al. 2009). Doğal nişastalar genelde fermantasyon gibi kolay, ucuz bir yöntemle elde edilirler. Nişastanın tamamen doğal esaslı olması, biyokütlelerden elde edilmesi, yenilenebilir olması, doğamızda hızla ilerleyen atık sorununa ve petrokökenli polimerlerin üretiminde açığa çıkan emisyon gazlarının olumsuz etkisine karşı, kullanılması ve üretim yöntemlerinin geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir. Nişasta gerek hammadde maliyeti, gerekse doğada bol miktarda bulunması yönlerinden pek çok uygulamada tercih edilmektedir. Bununla birlikte farklı nişasta türlerinin çalışılması ve bununla ilgili pek çok çalışma yapılması da bu gelişmeleri göstermektedir. Nişasta günümüzde diğer komodite polimerlerle dolgu maddesi olarak, biyoesaslı polimerlerle blend şeklinde kullanılmaktadır. Nişastanın, mulching film, gıda ambalaj, sera örtü malzemesi ve tekstil sektörü gibi alanlarda kullanımı söz konusudur ve daha da fazla uygulamada yer alacağı öngörülmektedir (Shen, Haufe et al. 2009).

Biyokökenli polimerlerin bir diğer grubu ise doğada bulunan malzemelerden çıkılarak üretilen polimerlerdir. Bu hammaddelerin başında laktik asit, glikolik asit gibi doğal malzemeler gelmektedir. Özellikle laktik asit için “uyuyan dev” tanımlaması yapılmaktadır. Laktik asit, doğada çok fazla miktarda vardır (özellikle L-formu). Örneğin süt ve süt ürünlerinde, birada bulunmaktadır. Bazı yerlerde süt şekeri olarak da bilinmektedir. Ayrıca patates, pirinç, arpa şekeri gibi doğal

kaynaklardan fermantasyonla çeşitli bakterilerin aracılığıyla üretilmektedirler. Amerika ve Avrupa'da büyük oranlarda üretilmekte; özellikle ambalajlamada, inşaat, otomotiv, uzay ve havacılık gibi sektörlerde kullanımı gittikçe artarak devam etmektedir. PLA; ekstrüzyon, enjeksiyonla kalıplama, thermoforming gibi bir çok yöntemle proses edilebilmektedir (Drumright, Gruber et al. 2000). Ancak PLA, diğer komodite polimerlerden (PP,PE vb..) daha yüksek maliyetle üretilen biyoesaslı/biyobozunur bir polimerdir (Drumright, Gruber et al. 2000). Bu yüksek maliyet, PLA'nın diğer komodite polimerler kadar fazla miktarlarda üretilmemesinden kaynaklanmaktadır. Fakat, hızla ilerleyen atık sorunu ve çevreci yaklaşımların yasalaşması ile PLA kullanımının artacağı öngörülmektedir (Macauley 2011). PLA, çoğu standard plastik işleme yöntemleriyle farklı şekillerde ürünlere dönüştürülebilir (Lim, Auras et al. 2008). Casting yöntemi kullanılarak film ekstrüzyonu ile mekanik yönden çok sağlam filmler elde edilebilmektedir (Ljungberg, Andersson et al. 2003). Ancak PLA filmlerinin en güçlü ve sağlam bir şekilde üretilmesinde kullanılan en iyi yöntem film şişirme prosesidir. Burada PLA filmlerinin eriyik gerilimini arttırmak üzere çeşitli katkı yapılır ve PLA'dan her yönden kuvvetli filmler elde edilmiş olur (Singh, Gupta et al. 2010). PLA filmler petrokökenli polimerlerin gösterdikleri film özellikleriyle karşılaştırılabilir özellikler (mekanik, bariyer, optik, termal özellikler vb..) gösterirler (Auras, Harte et al. 2003). Örneğin gıdaların ambalaj malzemesi olarak kullanılmasında bariyer özellikleri yönünden, PLA filmlerin CO₂, O₂, N₂, H₂O geçirgenlikleri komodite polimerlerden polistiren (PS)'den daha düşük; fakat polietilen teraftalattan (PET) daha yüksektir (Lim, Auras et al. 2008). Bariyer özellikleri yanısıra filmlerin kırılğan olmaması da önemlidir. PLA'nın çift yönlü gerdirilmesi kırılğanlığını azaltır, film olarak kullanılmasını kolaylaştırır (Auras, Singh et al. 2005). PLA'nın diğer komodite polimerlerle yarışmasında kırılğanlığı, çekme dayanımı, mekanik tokluğu, darbe dayanımı da oldukça önemlidir. PLA, mekanik özellikler yönünden komodite polimerlerinkine göre modülleri, toklukları çarpma dirençleri gibi özellikleri karşılaştırılabilir; ancak PLA daha kırılğandır, ısıl ve çarpma dirençleri düşüktür. Bundan dolayı PLA tek başına kullanıldığında oldukça sert, modul değeri yüksek ve malzemenin yorulma direnci düşük olduğu için ve mekanik yönden kararlılığını arttırmak amaçlı çeşitli katkı malzemeleri ile birlikte kullanılmaktadır. PLA'nın çeşitli ekstruderlerde, elastomerler, polietilen glikol (PEG) (Hiltunen, Selin et al. 2000) ve PHA (Chen, Hu et al. 2007) ile blendleri hazırlanmış, film esneklik ve

dayanımında önemli iyileşmeler rapor edilmiştir. PLA, 2008 yılında patentlenmiş bir çalışmada etilen vinil asetat ile farklı oranlarda koekstrude edilmiş ve film şişirme prosesi ile mekanik olarak güçlü 0.1-0.3 mil. kalınlığında filmler elde edilmiştir (Gullick, Isonhood et al. 2007). PLA'nın bir diğer sıklıkta kullanılan polikaprolakton (PCL) ile blendlerinin hazırlanmasında mekanik özelliklerinin iyileştiği (esneklik, sağlamlık ve yırtılma direnci vb..) ve gaz geçirgenlik değerlerinin iyileştiği görülmüştür (Chen, Chueh et al. 2003). PLA, nişasta ile maleik anhidrit kompetibilizeri kullanılarak ekstrüzyon yöntemi ile işlenerek film haline getirilmiştir ve maleik anhidridin iki faz arasındaki uyumu arttırdığı ve film özelliklerini (mekanik, bariyer özellikler) iyileştirdiği görülmüştür (Jang, Shin et al. 2007). PLA'nın kitosanla yaptığı blendinde aralarında çok iyi bir uyum olduğu, mekanik ve bariyer özelliklerinin komodite polimerlere yakın değerler gösterdiği görülmüştür (Suyatma, Copinet et al. 2004). Hidrofilik nişasta ve hidrofobik PLA'yı kompetibilizer olan dioktil maleat ile ekstrüzyonda işleyerek nişastanın ve PLA'nın birbirine olan uyumu artırılmış ve mekanik özellikleri sağlam yeterli elastikiyette filmler elde edilmiştir (Zhang and Sun 2004). Bir başka çalışmada ise PLA, PCL (poli-kaprolakton) ve termoplastik nişasta blendleri elde edilmiştir. Oluşturulan filmlerin maksimum çekme geriliminde uzamaları %55 olarak bulunmuş istenilen film özellikleri sağlanmıştır (Sarazin, Li et al. 2008).

Termoplastik Nişasta ve PLA blendine iyi bir plastikleştirici olan gliserin katıldıktan sonra bu karışımın daha iyi dağılılabilmesi homojen bir faz oluşturulabilmesi için sitrik asit ilavesi yapılmıştır ve ekstrüderde oluşturulan filmlerin üzerinde suyun etkisi araştırılmıştır (Ning, Xingxiang et al. 2010). PLA ve etherleştirilmiş nişasta ile ekstrüzyon ile unaxial olarak oryante edilmiştir. Burda her iki fazın uyum içerisinde olduğu ve istenilen özellikte filmler elde edildiği gözlemlenmiştir (Liu, Zhao et al. 2008). Wang ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada tek basamak reaktif ekstrüder kullanılarak termoplastik nişasta ile PLA'dan mekanik özellikleri sağlam filmler elde edilmiştir (Wang, Yu et al. 2007). Yapılan bu çalışmaların ve geliştirilen çeşitli yaklaşımların, PLA filmlerin, sadece özelliklerini geliştirmekle kalmayıp, daha fazla kullanılması maliyetleri azaltacağı ve yasaların da buna teşvik edilmesi ile petrol kökenli polimerlerden elde edilen filmlerle yarışabilir hale getirilmesi üzerinde durulması gereken çok önemli bir konudur.

Yapılan tez çalışmasında, Nişasta/L-Laktik asit (LLA), MN/LLA ve bunların gliserin katkılı graft kopolimerlerinin film olarak üretilmesi, karakterize edilmesi ve bunların test edilmesi sonucunda ambalaj veya mulching film çeşitli uygulamalar için kullanılabilir en uygun polimer karışımlarının belirlenmesi hedeflenmiştir. Sunulan tez çalışmasını 3 ana başlıkta toplamak gerekirse; ilk başlığın amacı, farklı oranlarda Nişasta/LLA, MN/LLA ve bunların gliserin katılarak, ve farklı katalizör oranları kullanılmasıyla, nişastanın OH grubu uçlarına takılmış laktik asidin bu uçlarda zincirleri uzatarak (polikondenzasyon) oluşturduğu graft kopolimerleri üretip (reaksiyon koşulları optimize edilmesiyle) bunları yapısal olarak FTIR, NMR, titrasyon; termal olarak da DSC, TGA ile karakterize etmek; ikinci başlıkta, elde edilen polimer blendlerini uygun sıcaklık, basınç ve sürelerde film haline getirmek ve bunların mekanik özelliklerine, su buharı, O₂ geçirgenliklerine ve kompost ortamdaki (nemli, pH'sı ayarlanmış) biyodegradasyonunu araştırmak; son iş paketinde ise amaç uygun/başarılı olduğu düşünülen filmlerin *Staphylococcus aureus* bakterisi kullanılarak antimikrobiyel özelliklerini belirlemektir. Tez çalışması biyoesaslı/biyobozunur/antimikrobiyel film özelliği taşıyan filmlerin seçilmesi ile sonuçlandırılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

Günümüzde oldukça fazla miktarda üretilen; ambalaj, otomotiv, uzay ve havacılık, inşaat, biyomedikal gibi birçok sektörde pek çok amaç için kullanılan polimerik malzemelerin tüketimi dünya genelinde hızla büyüyen oranlarda artmakta ve bu ivmenin artarak sürmesi beklenmektedir (Shen, Haufe et al. 2009). Polimerik malzemelerin bu kadar fazla kullanılmasının nedenleri arasında ucuz olmaları, kolaylıkla işlenebilmeleri, hafif olmaları, düşük yoğunlukları, genel olarak korozif etkilerinin olmaması, ısıya karşı dayanıklı olmaları sayılabilir.

Polimerlerin büyük bir kısmı ambalaj ve/veya mulching film olarak kullanılmakta ve diğer sektörler içerisinde kullanımı gittikçe artmaktadır. Günümüzde ambalaj teknolojisinde petrokimya esaslı komodite termoplastikleri (polipropilen (PP), polistiren (PS), polietilen (PE), vb..) yaygın olarak kullanılmaktadır, bunun en önemli nedeni öncelikle yüksek miktarlarda üretildikleri için düşük olan fiyatlarıdır, dolayısıyla ambalaj maliyeti oldukça düşüktür. Bu polimerler kolaylıkla proses edilebilmekte, istenilen şekilde ambalaj malzemelerine (film, şişe, kutu, vb.) dönüştürülebilmekte, yüksek çekme ve yırtılma dayanımı göstermekte, ısı ile yapıştırılabilmekte, polimerik yapı ile oynanarak fiziksel/mekanik özellikleri kontrol edilebilmektedirler. Ancak bu iyi özelliklerine rağmen özellikle gıda ambalaj malzemesi olarak kullanıldıklarında O₂, CO₂ ve su buharı geçirgenlikleri istenilen özelliklerde değildir ve gıda ambalaj üreticileri için sorunlara yol açmaktadırlar. Buna ek olarak yapıları gereği doğada yıllarca bozunmadan kalması ve neden olduğu atık sorunu ve üretilmesi aşamasında çevreye yayılan emisyon gazları (CO₂, SO_x, NO_x vb..) yayılması çevre sorunlarını arttırmaktadır. Ambalaj sektörü veya tarım örtü malzemesi olarak kullanılan bu polimerik malzemelerin, çevre yönünden sürdürülebilir malzeme kullanımı için hem tüketici hem de Yasa koyucu tarafından önemli bir baskı oluşmuştur ve bu baskı gittikçe artmaktadır (Macauley 2011). Özellikle gelişmiş ülkelerde tüketici bilinçlenmiştir, daha kaliteli, güvenle kullanabileceği (sağlığa zarar vermeyen) ve uzun raf ömürlü ürün talep etmektedir. Bu önemli atık sorunu nedeniyle birçok ülkede kullanımlarını sınırlayacak önlemler alınmakta/yasalar konulmaktadır (Macauley 2011); (Chiellini, Cinelli et al. 2001). Polimerik materyaller ve bunlardan elde edilen ürünlerin üretim/kullanımı günümüzde yıllık 210 milyon ton civarındadır ve bu miktarın hızlı teknolojik gelişme ve daha çok tüketici toplum olma ve benzeri nedenlerle kısa sürede iki

katına ulaşacağı tahmin edilmektedir (Tharanathan 2003). Ambalaj malzemelerinin toplam üretim/tüketimindeki payı ülkeden ülkeye değişmekle birlikte ortalama %35-45'ler civarındadır. Bu oldukça yüksek bir yüzdendir. Ambalaj malzemesinin kısa süre için kullanılıp daha sonra atık duruma düşmesi bu malzemelerden kaynaklanan atık sorununun ciddiyetini daha da önemli kılmaktadır (Macauley 2011). Özellikle gelişmiş ülkelerde evsel atık oranının endüstriyel atık oranından daha fazla olduğu görülmektedir. Hükümetler, özellikle katı atık sorununa çare aramakta, çeşitli kurallar/yasalar getirmektedir. Türkiye'nin de adaptasyon sürecinde olduğu Avrupa'da ilgili yasa koyucular çeşitli direktifler ile (örneğin: Directive 1994/62/EC-"Packaging & Packaging Waste" ve Directive 1999/31/EC-"The Landfill of Waste") bu eğilimleri yönlendirmektedir. Plastik atıkların da dahil olduğu organik atıkların, 1995'deki %75 seviyesinin 2016'da %35'lere çekilmesi için kurallar koyulmuştur. Avrupa Birliği, "Ambalajlama ve Ambalaj Atığı" direktifi ile ambalaj atığını en aza indirmeyi hedeflemiştir. Sorunun azaltılması için yakma (incineration), geri döngü, toprak altına gömme ve sunulan tez çalışmasında da uygulanacak olan "biyoesaslı/biyobozunur polimerik malzeme" kullanımı gibi yaklaşımlar vardır. Yakma işleminde plastik atıkların yanması sonucu meydana gelen enerji kullanılır, ancak açığa zehirli gazlar çıkmaktadır. Bu da günümüz için oldukça tehlikeli ve istenmeyen bir durumdur. Geri dönüşümde ilk bakıldığında daha cazip gelmektedir, ancak burda da plastiklerin tanınması ayrılması ve bunların yapılan işlem sonucunda ince, küçük ve parçalanmış plastiklerin ayıklanması, temizlenmesi ve bunların tekrar kullanılmasında karşılaşılabilecek pek çok sorun vardır. Toprak altına gömme işlemi ise plastiklerin bertaraf edilmesinde uzun süre kullanılan bir yöntemdir, fakat bunlar da arazilerin yeterli olmayışı, sadece belli bir yerde biriktirilmesi gibi nedenlerden dolayı hızla artan plastik atık sorununa çözüm bulunamamaktadır. Bu tez çalışmasının kapsamı olan biyoesaslı/biyobozunur polimerik malzemeler kullanımı, üzerinde durulması gereken, atık sorununa çözüm olabilecek, çevreci, doğayla son derece uyumlu, ideal bir yaklaşım olarak görülmektedir.

2.1. Biyoesaslı Polimerler

Biyoesaslı malzemelerin en önemli kaynaklarından biri olan doğal polimerler, özellikle polisakkaritler (selüloz, nişasta, aljinat, kitin/kitosan,vb.) ve hem hayvansal (kollajen veya denature formu jelatin, kazein, peynir altı suyu ,vb.) hem

de bitkisel (zein, soya, gluten, vb.) proteinler ve yağlar (çapraz bağlı trigliseritler) biyolojik kaynaklardan (doğadan) doğrudan elde edilebilmektedir (Durango, Soares et al. 2006); (Fairley, Monahan et al. 1996); (Sothornvit and Krochta 2001); (Gontard and Guilbert 1994). Doğada kolaylıkla doğal maddelere parçalanabilirler, özellikle toprakta bulunan mikroorganizmalar bu polimerlerin yapısına zamanla girerek salgıladıkları enzimlerle yapının degrades olmasını sağlarlar. Dolayısıyla son derece çevre dostu biyobozunur polimerlerdir. Bu polimerlerin biyoesaslı olmasının yanısıra, yenilenebilir “renewable” kaynaklı olması da kaynakların kullanılması ve dünyanın doğal döngüsü (C, N, vs..) açısından ayrı bir önem taşımaktadır. Bu tür polimerler, özellikle “yenilebilir” (“edible”) gıda ambalaj filmleri/kaplamaları olarak kullanılırlar. Bu tür filmler hidrofilik karakterdedir. Genellikle iyi oksijen ve karbondioksit bariyer özellik gösterirler. Dolayısıyla bu malzemeler kullanılarak aerobik mikroorganizma kaynaklı bozulmaları ve yağların oksidasyonu düşürülebilir. Ancak su buharı geçişine izin verirler, sulu ortamda dayanımları düşüktür. Yağ esaslı olanların su buharı geçirgenliği düşüktür, ancak mekanik olarak zayıftırlar. Yenilenebilir filmler gıda ürününün tad ve aroma kaybını azaltır, fiziksel özelliklerine katkı yapabilirler. Ancak, tüm doğal maddelerde olduğu gibi, hammadde olarak özellikleri kaynaktan kaynağa çok önemli ölçüde değişebilir, bu hem işleme sırasında sorun yaratır, hem de film halindeki malzemenin özelliklerinin hemen hemen her üretimde farklı olmasına neden olur, bu da şüphesiz oldukça olumsuz bir durumdur.

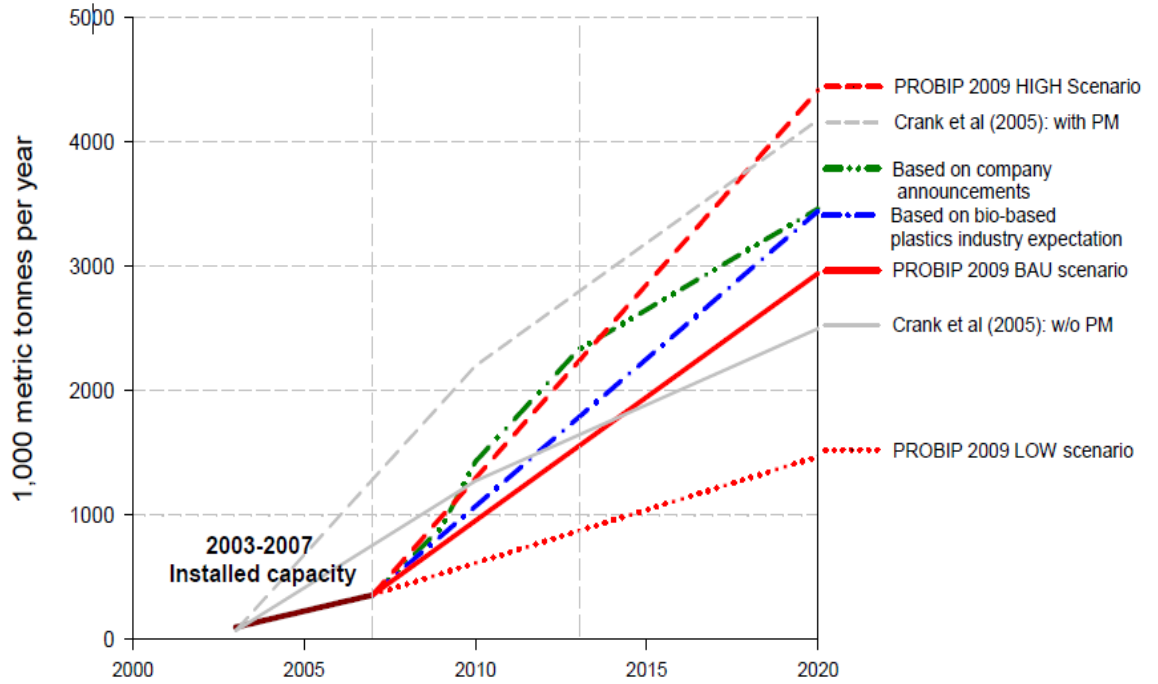
Aşağıdaki çizelgede günümüzde kullanılan farklı kaynaklardan elde edilen biyoesaslı polimerlerin sınıflandırılması gösterilmiştir. Bu tez çalışmasının konusu kapsamı gereği nişasta, biyokütlelerden elde edilen doğal bir polimer; PLA ise biyokökenli monomerlerden (laktik asit vb..) elde edilen polimerler sınıfına girer.

Çizelge 2.1. Günümüzde Kullanılan En Önemli Biyoesaslı Polimerler
(Wolf, Crank et al. 2005)

Biyokökenli Monomerlerden Elde edilen Polimerler	Mikroorganizmalardan Elde edilen polimerler	Biyokütleden Sentezlenen Polimerler
Polilaktik asit(PLA)	Polihidroksibütirat	Niçasta
Diğer poliesterler;		Kitin
Polibutilentereftalat(PBT),		Kitosan
Polibutilensuksinat(PBS),		Lignin
Polihidroksialkanoatlar(PHA's)		Selüloz
		Proteinler
		Dekstran
		Aljinat
		Fibrinojen

Günümüzde kullanılan komodite polimerlerin (poliolefinlerin) kullanımı yaklaşık olarak 180 milyon ton civarındadır. Biyoesaslı polimerler yılda 300.000 ton üretilmektedir. Yani komodite polimerlerin %1'i bile edememektedir (Madhavan Nampoothiri, Nair et al. 2010). Ancak günümüzde atık sorununun çoğalması ve özellikle gelişmiş ülkelerdeki yasa koyucuların katı çevre yasaları ile birlikte biyoesaslı polimerlerin üretimi gittikçe artmaktadır. Aşağıdaki grafik, bu kullanımın 2020'ye kadar olan yıllarda tahmini artışını göstermektedir (Shen, Haufe et al.

2009). Biyoesaslı polimerlerden nişasta ve PLA ileriki bölümlerde daha detaylı biçimde anlatılmıştır.



Şekil 2.1. Biyoesaslı polimerlerin 2020'ye kadar olan üretim kapasite değerleri (Shen, Haufe et al. 2009)

2.1.1. Biyoesaslı Doğal Polimerler

Doğal polimerler adından da anlaşılacağı gibi doğal kaynaklardan elde edilmektedirler. Bunlar doğada bir döngü içerisinde üretilip bozunabilmekte ve tekrar aynı aşamalardan geçmektedirler. Buradan çıkarılacak sonuç, bu polimerlerin doğada sonsuza kadar kaynaklığının olduğu ve çevrede katı atık sorunu gibi sorunlar yaratmayacağıdır. Doğal polimerler fermantasyonla üretildikleri gibi yine bazı mikroorganizmalar tarafından da üretilmektedirler. Bu polimer grubundaki polimerlerin proses edilmesinde yaşanan sıkıntılar, kaynağına göre karakteristik özelliklerinin değişmesi (nişasta vb..) ve pek çok uygulamada fiziksel, mekanik ve kimyasal dayanımlarının yetersiz veya sınırlı olmasıdır. Bu polimerler işlenmeden önce çeşitli yöntemler ile modifiye edilerek termal, mekanik kararlılık kazandırılır. Doğada bol miktarda bulunan patates, pirinç, şeker kamışı, arpa, buğday gibi çeşitli doğal kaynaklardan fermantasyon yolu ile üretilen, ayrıca biyokütlelerden atık olarak bulunan nişastanın film

olarak kullanılması oldukça önemlidir. Ancak nişasta termal kararsızlığı, proses edilmesinde yaşanan sıkıntılar nedeniyle modifiye edilmeye ihtiyaç duyulmuştur. Aşağıda doğal polimerlerin türlerine göre sınıflandırma yapılmıştır.

Çizelge 2.2. Biyoesaslı Doğal Polimerler (Shen, Haufe et al. 2009)

Doğal Polimer Türü	Polimerler
Polisakkaritler	Nişasta, selüloz, kitin/kitosan, pektin, aljinik asit
Proteinler	Kollajen, jelatin, ipek, kazein, elastin, albumin
Poliesterler	Polihidroksialkonatlar
Polinükleotidler	DNA, RNA
Diğerleri	Doğal kauçuk, lignin

Biyoesaslı polimerlerin bir diğer önemli sınıfı olan doğada bulunan hammaddelerden çıkılarak elde edilen yenilenebilir/biyobozunur polimerlerin kullanılması yine çevresel etkenlerden dolayı oldukça önemlidir.

2.1.2. Biyoesaslı Sentetik Polimerler

Bu biyoesaslı polimerler grubunu kaynağı laktik asit gibi doğada bulunan malzemelerden çıkılarak elde edilen polimerler oluşturur. Doğada tamamen/büyük oranda parçalanabilen/bozunabilen sentetik polimerler proses edilmeleri, işlenmeleri sırasında ve daha sonraki kullanımlarında fiziksel ve kimyasal özelliklerini korurlar, ancak kullanımları sonunda abiyotik veya biyotik koşullar altında biyobozunarak düşük molekül ağırlığındaki bileşiklere (oligomerler, monomerler) ve son olarak da CO₂, H₂O'ya kadar dönüşebilirler. Bu polimerler,

doğada bulunan hammaddelerden çıkılarak (bunların polimerizasyonu ile) üretilenlerdir. Bu gruptaki en önemli polimerler poli (α -hidroksi asit) ailesidir (Ikada and Tsuji 2000); (Garlotta 2001); (LIM, Cink et al. 2010).

Çizelge 2.3. Biyoesaslı Sentetik Polimerler

Poli (α -hidroksi asitler); Poliglikolik asit (PGA), PLA,

Poli (α -amino asitler)

Polipeptidler

Poli (kaprolakton)

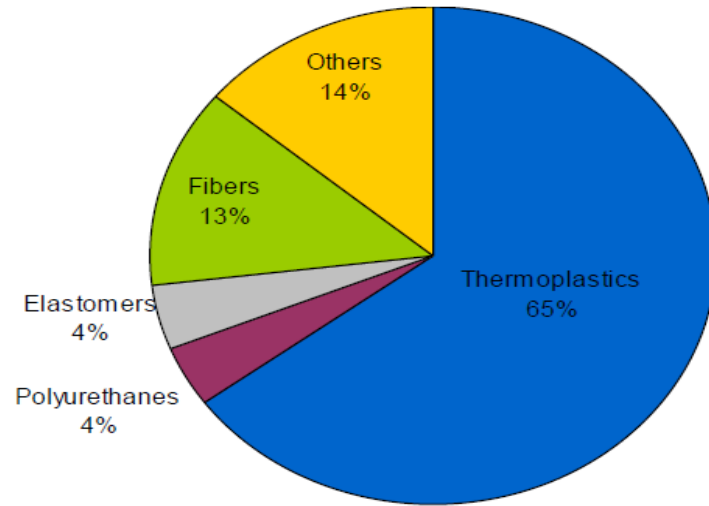
Poli (ortoesterler)

Poli (anhidritler)

Poli (alkil-2-siyanoakrilatlar)

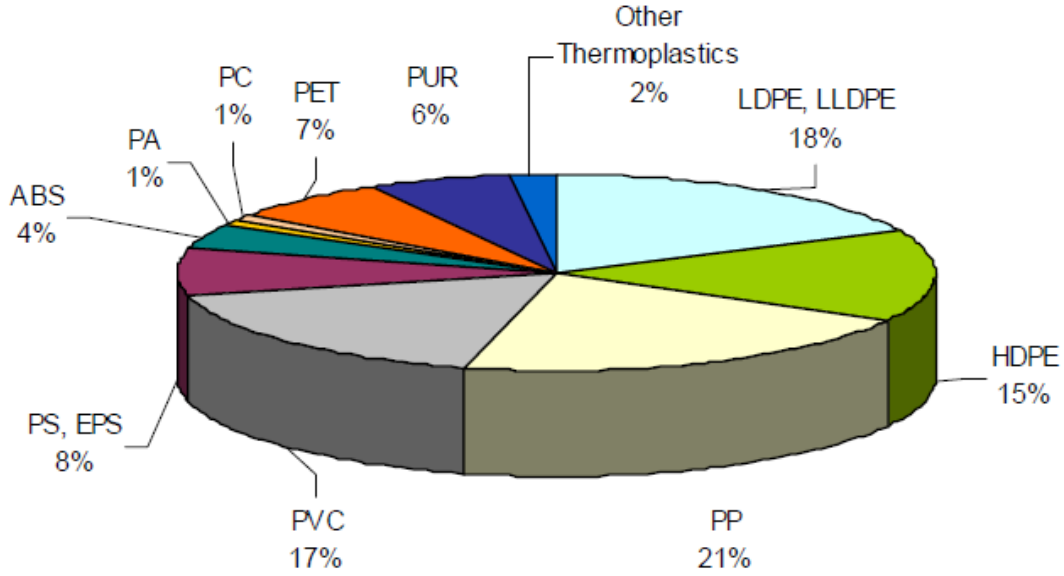
Poli (hidroksi alkanoatlar)

Poli (fosfazenler)



Şekil 2.2. Dünya genelinde sentetik polimerlerin üretimi (2007)
(Shen, Haufe et al. 2009)

Sentetik polimerler arasında kullanımı en çok olan görüldüğü üzere termoplastiklerdir. Termoplastik özelliği gösteren biyoesaslı sentetik polimerler bu gruba girmektedir. Ancak Şekil 2.3'de termoplastikler içerisinde ağırlıklı olarak komodite polimerlerin kullanıldığı anlaşılmaktadır. Günümüzde biyokaynaklı polimerler, poliolefinler ile farklı oranlarda farklı şekillerde kullanılmaktadır.



Şekil 2.3. Dünya genelinde termoplastik polimerlerin talep edilen yüzde miktarları (2007). (Shen, Haufe et al. 2009)

2.2. Nişasta

Nişasta, doğada bozunabilen ve bol miktarda bulunan, günümüzde kullanımı özellikle ambalaj sektöründe oldukça yaygın bir şekilde olan doğal esaslı bir polimerdir. Nişasta doğada en çok bulunan, üretilen ikinci sırada bir biyokütledir. (Lorcks 1998); (Lu, Xiao et al. 2009).

Nişasta, suda çözünmeyen granüller halinde bitkilerde bulunur. Bu granüllerin büyüklüğü, şekli ve kompozisyonu bitkinin cinsine, bulunduğu organa veya bitkinin içinde bulunduğu büyüme evresine göre değişir. Örneğin buğdayda granül çapı 10 µm dan küçük olanlar ve 10-35 µm arasında olanlar olarak iki farklı tip bulunurken, patatada çapı 5-100 µm arasında değişebilen tek tip granül vardır (Mitrus 2006).

Nişasta granülleri temel olarak glikoz polimeri olan amiloz ve amilopektinden meydana gelir, fakat yapısında az miktarda fosfat ve lipid de içerir. Amiloz genellikle 600-3000 sayıda 1-4 α glikozit grubuna sahip lineer formda olup, her 1000 glikozilde bir 1-6 α -glikozit yan gruplarına yani dallara sahiptir. Amilopektin ise daha büyük bir molekül olup amiloza göre daha fazla dallanma gösterir. Yaklaşık 6000-60000 glikozil gruba sahip ve her 20-26 ünite de bir 1-6 α -glikozil yan grubu taşır.

Nişasta granülleri birbirini takip eden amorf bölge ve semi-kristal büyüme halkalarından oluşur. Amorf bölge amiloz ve kristal yapıda olmayan amilopektin içerir. Semi-kristal büyüme halkaları ise yine birbirini dönüşümlü olarak takip eden, yaklaşık 9-10nm genişliğinde amorf ve kristal lamellerden oluşur. Kristal lameller amilopektin zincirlerinin sol eli α -heliks şeklinde paketlenmesiyle oluşur. Dallanma noktaları ise amorf bölgede yer alır. Amilopektin'in iç ve dış zincirleri A, B ve C zincirlerine ayrılır. A zinciri indirgenen ucundan α -1-6 bağlarıyla diğer zincirlere bağlanan lineer ve en kısa zincirdir. B ve C zincirlerinin her ikisi de bir veya daha fazla sayıda A ve/veya B zincirine sahiptir. Molekül başına sadece C zinciri vardır, ve bu da molekülün tek indirgenen ucuna sahiptir. Amilopektin sarmalları çoğu tahıl nişastasında sıkı bir şekilde istiflenmişken (A-tipi nişasta), patates ve muz gibi bazı bitkilerde daha aralıklı istiflenirler (B-tipi nişasta) (Shen, Haufe et al. 2009).

Çizelge 2.4. Doğal Nişastaların Türleri ve Özellikleri (Mark 2007)

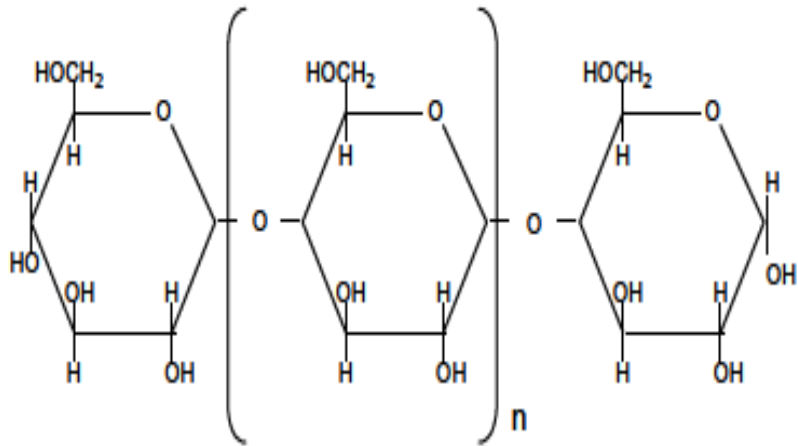
Bazı Bitkilerde Doğal Nişasta Granülünün Özellikleri	Büyükük (µm)	Şekil	Jelatinleşme Sıcaklığı (°C)	Amiloz İçeriği	X-ışınları Paterni
Mısır	2-30	küresel/polihedral	62-72	22-28	A
Vaksi mısır	5-25	küresel/polihedral	63-72	0,8	A
Patates	15-100	lentiküler	59-68	22	B
Pirinç	3-8	polihedral	68-78	0-28	A
Yüksek Amilozlu Mısır	3-20	deforme olmuş, uzun loplu	66-92	70	A
Sorgum	5-20	küresel	68-78	22-25	A
Tapioca	5-35	yuvarlak, yumurta şeklinde	49-70	16,5-22	A
Buğday	2-10	küresel/polihedral	58-64	17-27	A

Çizelge 2.5. Nişastanın Amiloz ve Amilopektin Yapılarının Özellikleri (Mark 2007)

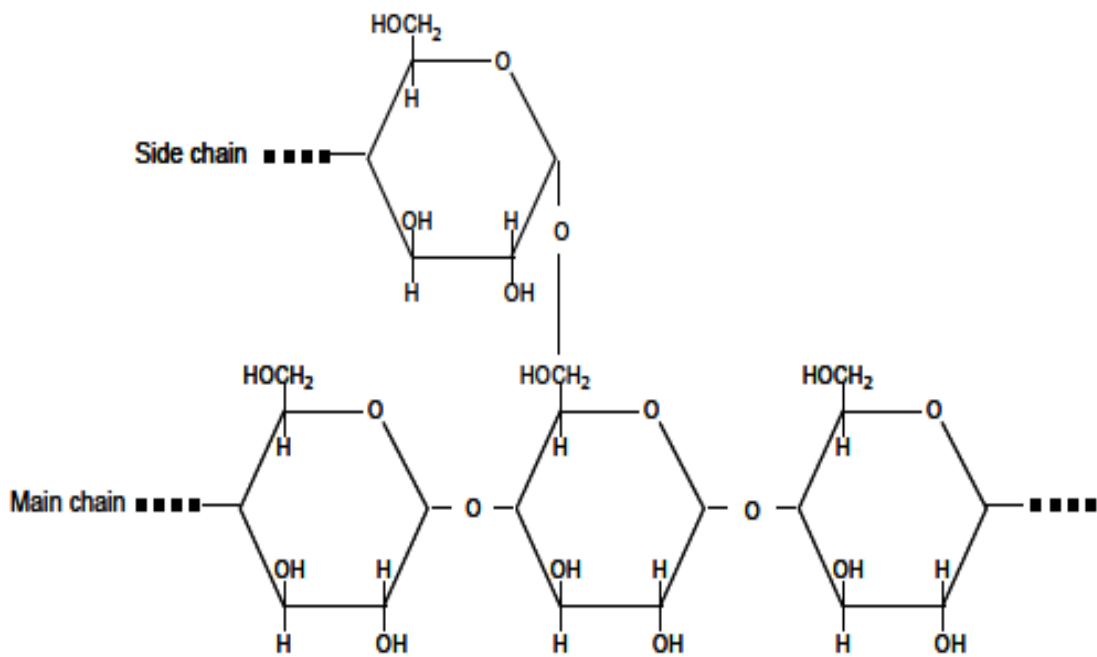
Özellik	Amiloz	Amilopektin
Molekül yapısı	Lineer,düzenli	Düzensiz, dallanmış
Molekül ağırlığı	1,5-10 milyon	100-400 milyon
İyot rengi	Koyu mavi	Mor veya kırmızı
Film	Güçlü ve esnek	Zayıf ve kırılğan
Filmlerin X-ışını paterni	Kristalin	Amorf
Kompleks oluşumu	Kolayca	Yavaş, zor
Moleküler konfigürasyon	Bobin veya gevşek heliks	Düzensiz küre
Kararlılık	Hızlıca retrogradasyon	Çok yavaş retrogradasyon

Çizelge 2.6. Amiloz ve Amilopektinin Yapısal Karşılaştırması (Mark 2007)

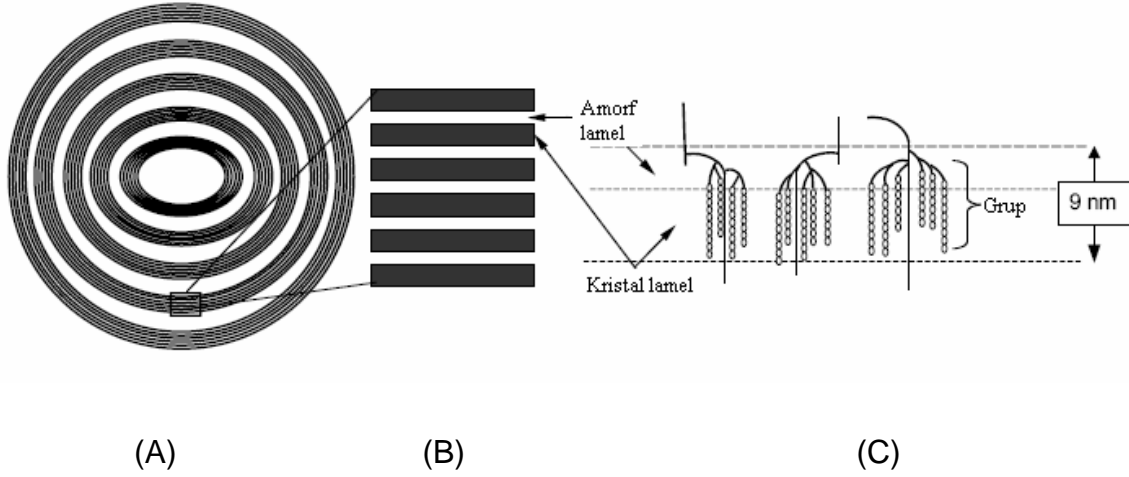
Karakter	Amiloz	Amilopektin
Granüldeki Yüzde Ağırlık	% 15 – 35	% 65 -85
α -1,6 dallarının	< % 1	% 4 – 6
Molekül kütlesi (Da)	104 -105	107 -108
Polimerizasyon derecesi	102 -103	103 -104
Zincir uzunluğu	3 -1000	3 -50



Şekil 2.4. Amilozun kimyasal yapısı



Şekil 2.5. Amilopektinin kimyasal yapısı



Şekil 2.6. Şematize edilmiş granül organizasyonu

Amorf büyüme halkaları ile ayrılmış kristal lameller (A), amorf ve kristal bölgenin büyütülmüş hali (B), yan yana bulunan amilopektin zincirleri tarafından oluşturulan çift heliks yapısı kristal lamelleri oluştururken, dallanma noktaları ise amorf bölgede yer alır (C). Nişastanın fonksiyonel özellikleri endüstriyel kullanım alanının belirlenmesinde önem taşır. Fonksiyonel özellikler arasında spesifik viskozite, jel yapısı, donma-çözünme kararlılığı, berraklık, kristallik, renk, şişme ve şişmeye dayanıklılık sayılabilir. Nişasta granülleri su ve sıcaklığın etkisiyle yapısal değişime uğrar. Su ile karıştırıldığı zaman nişasta granülleri bir süspansiyon oluşturur. Isıtmayla birlikte granüller su absorbladığı için şişerek süspansiyonu koyulaştırır. Sıcaklığın artmasıyla amiloz amilopektinden ayrılır ve amiloz granülden solüsyon içine geçer. Bunu takip eden soğutmayla da amiloz molekülleri diğer amiloz ve amilopektin ile H⁺ bağları kurar. Dolayısıyla suyun, amiloz ve amilopektinden oluşan bu ağ arasında hapsedilmesi sonucu jelatinimsi bir yapı oluşur yani jelleşme meydana gelir. Bu yapı uzun zaman periyodunda dondurulduğu veya soğutulduğu zaman, amiloz molekülleri birbirine daha da yakınlaşır ve yoğun kristal kümeleri oluşturur (retrogradasyon) ve neticede su molekülleri serbest kalır. Suyun açığa çıkması arzu edilmeyen bir olaydır. Örneğin bu nişastayı bulunduran işlenmiş gıda ürünlerinde mikroorganizmaların üremesine veya dondurulmuş unlu mamullerde hoş olmayan değişimlere sebep olabilir. Bu yüzden doğal formunda nişastanın kullanım alanları oldukça sınırlıdır ve genellikle koyulaştırıcı veya yapıştırıcı olarak kullanılır. Genel olarak nişasta granüllerinin su ve sıcaklık

etkisiyle geçirdiği bu yapısal değişimlerin kontrolü nişastanın fonksiyonelliğinde anahtar faktördür. Doğal nişasta fiziksel, enzimatik veya kimyasal olarak modifiye edilerek spesifik bir kullanım için gerekli olan özellikler kazandırılabilir. Fiziksel olarak öğütmeyle veya enzimatik olarak nişastanın daha küçük polimerlere (dekstrin, maltoz vs.) hidrolizi sonucu nişasta modifiye edilebilir. Nişasta modifikasyonunun en yaygın tipi ise doğal nişastanın kimyasal maddelerle muamelesi yani kimyasal modifikasyondur. Son zamanlarda fonksiyonelliği geliştirilmiş bu tip nişastalar özellikle mutant ve genetik modifikasyona uğratılmış bitkilerde üretilmektedir. Gerek bitki biyoteknolojisindeki gelişmeler gerekse nişasta biyosentezinde rol oynayan enzimler ve özelliklerinin ortaya konması genetik modifikasyonu mümkün kılmıştır (Shen, Haufe et al. 2009).

Nişasta biyobozunur polimerik malzemelerin üretimi için çok önemli yenilenebilir bir hammadde olarak değerlendirilmektedir (Petersen, Væggemose Nielsen et al. 1999; Bastioli, Bellotti et al. 2003). Nişasta mısır, patates, buğday, pincir, vb. gibi çok değişik alternatif kaynaklardan elde edilir. Isıl olarak dayanıklı ve dolayısıyla konvansiyonel polimer (plastik) işleme teknikleri ile şekillendirilebilir nişasta, diğer bir terimle “termoplastik nişasta (TN)” önemli bir biyobozunur polimerdir. Nişasta çok sayıda hidroksil grubu içerir, bunun sonucu molekül içi ve/veya moleküller arası çok güçlü hidrojen bağları yaparak kristallenir (%15-45) (Vliegenthart, Smits et al. 1998). Nişastaya yüksek sıcaklıklarda çeşitli plastikleştiriciler (su, gliserin, sorbitol, vb.) katılarak hidrojen bağları kırılıp, kristalin yapı bozulabilir ve böylece TN üretimi gerçekleştirilir (Fang and Fowler 2003); (Mathew and Dufresne 2002). Ancak, zaman içinde tekrar kristallenme ortaya çıkar ve TN işlenebilme özelliklerini kaybeder, kırılgan olur (Van Soest and Knooren 1997); (Mathew and Dufresne 2002). Ma ve ark. tekrar kristallenmeyi önlemek için formamid, asetamid, üre, vb. gibi amid bileşikleri ile plastikleştirmeyi önermişlerdir (Ma, Jian et al. 2008). Kararlılığı çok daha yüksek TN üretimi için önerilen önemli bir yaklaşım da nişastanın oksidasyonudur. Burada doğal nişastanın glikoz birimlerindeki C-2 ve C-3 bağlarının periyodat oksidasyonu ile kırılması ve hidroksil gruplarının aldehite dönüştürülmesi söz konusudur (Zhang and Sun 2004); (Wongsagon, Shobsngob et al. 2005); (Martucci and Ruseckaite 2009). Bu modifikasyonun TN nişasta ürünlerinin özelliklerini önemli ölçüde değiştirdiği rapor edilmiştir (Zhang, Zhang et al. 2007); (Martucci and Ruseckaite 2009). Sunulan tez çalışmasında da bu

yaklaşımın uygulandığı, ancak aldehit/hidroksil gruplarının oranının, sonraki basamakta LLA polimerizasyonunda OH'ları kullanabilmek için, optimize edileceği ve bunun sonucu kullanıma uygun/özgün ürün sentezinin söz konusu olduğu önemle not edilmelidir.

2.2.1.Nişastanın Jelatinleşmesi

Nişasta en çok gıda endüstrisinde kullanılan bir malzeme olarak en önemli özelliği şişme ve jelatinleşmedir. Nişasta oda sıcaklığındaki su içerisinde çözünme özelliği göstermez, ancak az da olsa yapısal olarak şişer. İçerisine su almaya başlar. Ancak nişastanın türüne bağlı olarak ısınan suyun içerisinde su yapıyı disperse eder. Nişasta molekülleri belli bir sıcaklığa kadar tersinir bir şekilde yapısına aldığı suyu sıcaklığın düşmesiyle birlikte geri yapısında çıkartabilir. Ancak jelatinleşme sıcaklığı denilen noktadan sonra nişasta deforme olmaya başlar yapısı bozulur hidrojen bağları iyice zayıflar. Nişastayı oluşturan amiloz jelleşme olayından sorumlu, amilopektin ise nişastanın viskozite değerinden sorumludur(Miller, Derby et al. 1973). Nişasta su içerisinde granül bütünlüğünü sıcaklık yükseldikçe kaybetmektedir. Retrodagasyon olayında ise amiloz moleküllerinin tekrar oluşması ve gruplaşarak yapının tekrar yarı kristal hal almasına denmektedir. Bu olay sonucunda genel olarak jelatinleşmiş nişasta-su sisteminden ısının uzaklaştırılmasından sonra başlar ve yaklaşık 25°C'ye gelindiğinde yarı katı bir sıvı oluşmuş olur (Zeleznaç and Hoseneý 1986).

2.2.1.1. Nişastanın Jelleşme Karakteristikleri

Çizelge 2.7. Nişastanın Jelleşme Karakteristikleri (Waigh, Gidley et al. 2000)

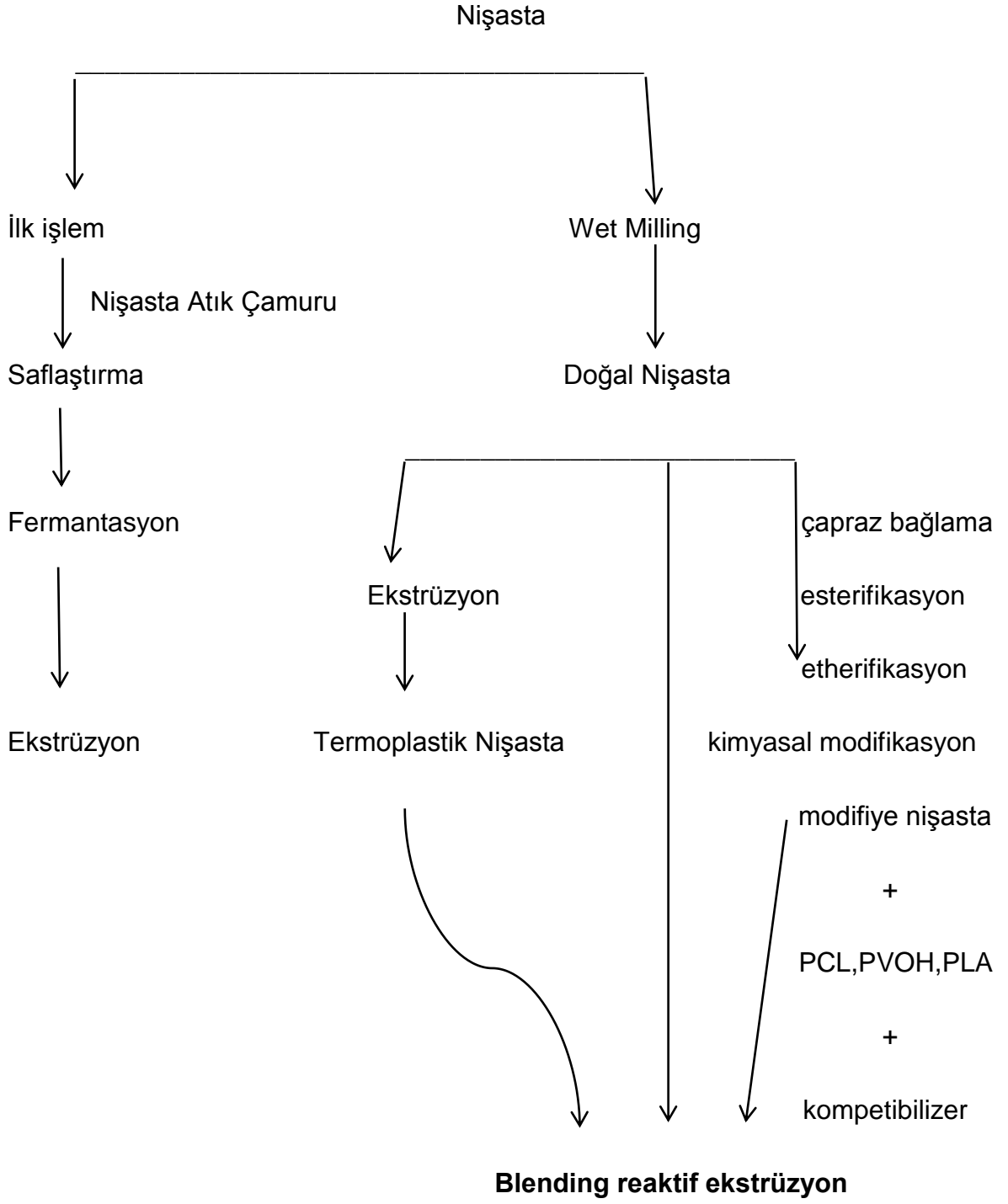
Özellik	Patates Nişastası	Mısır Nişastası	Buğday Nişastası
Pişme Sıcaklığı (°C.)	60-65	75-80	80-85
Maksimum viskozite	1000-5000	300-1000	200-500
Şişme gücü 25°C	1153	24	21
Çözünürlük 95°C	82	25	41
Ortalama maximum Viskozite	3000	600	300

Çizelge 2.8. Nişasta Jelinin Özellikleri (Waigh, Gidley et al. 2000)

Özellik	Patates Nişastası	Mısır Nişastası	Buğday Nişastası
Viskozite	Çok yüksek	Orta	Orta-düşük
Jelin Akışkan özelliği	Uzun	Kısa	Kısa
Karıştırmaya mukavemeti	Orta-düşük	Orta	Orta
Refragradasyon hızı	Orta-düşük	Yüksek	Yüksek
Şeffaflık	Çok şeffaf	Opak	Mat

2.2.2. Nişasta Plastiklerinin Üretimi

Nişasta esas olarak patates, mısır, pirinç, arpa, buğday gibi bitkilerden fermantasyon yolu ile elde edilirler ya da biyokütlelerden öncelikle saflaştırma yöntemiyle saflaştırıldıktan sonra fermante edilir. Sonrasında diğer polimerlerle veya diğer plastikleştiricilerle kullanılır. Bir diğer yöntemde ise doğal nişasta ıslak milling ile yani partikülü küçülterek elde edilir sonrasında aşağıda termoplastik nişasta üretme yöntemlerinde anlatıldığı yöntemlerle (çapraz bağlama, esterifikasyon, etherifikasyon, oksidasyon vb.) üretilmektedir. Şekil 2.7'de nişastanın plastiğinin üretim yöntemleri verilmiştir.



Şekil 2.7. Nişasta Polimerinin Üretim Yöntemleri
(Shen, Haufe et al. 2009)

2.2.3. Termoplastik Nişasta

Tek veya çift vidalı ekstruderde üretilmektedirler. Termoplastik nişastalar Sıcaklık, basınç, sınırlı su miktarında ve yeterli zamanda ekstruderlerde proses edilerek elde edilmektedirler. Burada amiloz ve amilopektinin granular yapısı tamamen bozulmaktadır.

Doğal nişastanın modifiye edilmesindeki amaç;

- Viskoziteyi düşürmek,
- Stabilitiyi artırmak,
- Jel formasyonunu ve mukavemeti artırmak,
- Soğuk suda çözünürlük elde etmek,

Fonksiyonel gruplar takarak nişastanın karakteristiğini değiştirmektedir.

Farklı yollar ile doğal nişastalar modifiye edilebilir. Aşağıdaki başlıklarda kısaca kullanılan modifiye yöntemler anlatılmıştır.

Hidriditasyon:

Bazı modifikasyonlar nişastanın tohumsal yapısına yapılan uygulamalarla elde edilir. Bunlara bir örnek verecek olursak, waxy mısır nişastasında, sadece amilopektin bulunur. Ayrıca sadece amiloz nişastası verecek mısır türleri yetiştirme çabaları devam etmektedir.

Fraksinasyon:

Saf amilopektin veya amiloz elde etmenin bir başka yolu ise, bu moleküllerin çeşitli yöntemlerle fraksiyona tabi tutulmasıdır.

Çapraz Bağlama:

Çapraz bağlama maddesi, genelde epiklorohidrin, sodyum trimeta fosfat, formaldehit veya asetaldehittir. Çapraz bağlama işlemi, nişastanın uygun/yeterli sıcaklıktaki süspansiyonuna, uygun pH ve sıcaklıkta çapraz bağlama ajanları ilave edilerek ve belirli bir hızda karışmasıyla yapılmaktadır. Nişastanın çapraz

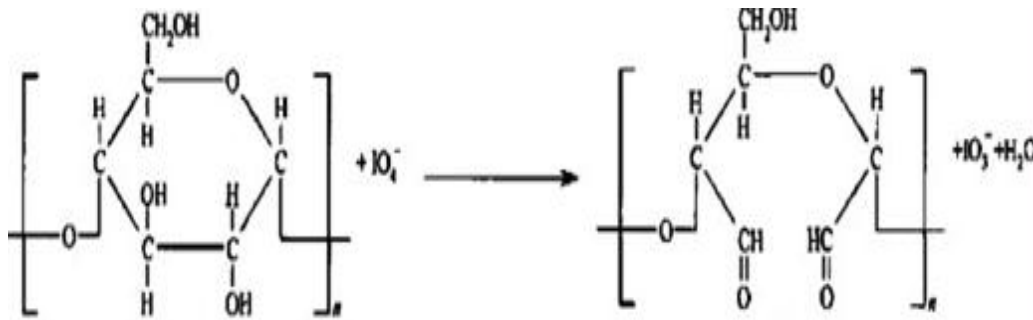
bağlandıktan sonraki avantajları ise şöyledir; Vaksi mısır nişasta, patates, tapioca nişastalardan elde edilen nişasta macunlarının daha yumuşak, kauçuğumsu olduğu ve yapışma özelliklerinin gözle görülür şekilde azaldığı görülmüştür. Nişasta granülleri şişmeye ve jelatinleşmeye karşı daha dayanıklı olduğu sonucuna varılmıştır (Lim and Seib 1993).

Asit Modifiye:

Düşük viskoziteli nişasta elde etmenin bir yolu nişasta sütünü asitle muamele etmektir. Asit, nişasta moleküllerini parçalayarak, moleküllerin ufalmasını sağlar ve daha yüksek konsantrasyonda pişirme olanağı sağlanır. Nişasta hipoklorik asit, perklorik asitlerle de modifiye edilerek ambalaj sektöründe sıklıkla kullanılmaktadır. Buradaki amaç nişastanın reaktif gruplarını arttırmak, termal olarak kararlılık kazandırmaktır (Chang, Lin et al. 2004).

Okside Modifiye:

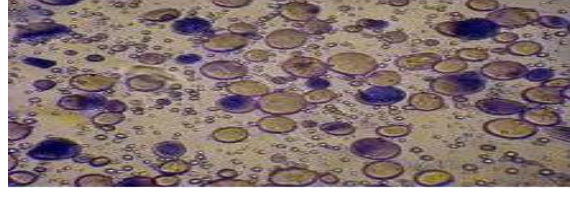
Nişasta moleküllerini küçültmenin bir başka yolu ise nişastayı okside maddeleri (Periyodat, Hidrojen peroksit, hipoklorit, permanganate vs) ile muamele etmektir. Oksidasyona uğrayan nişasta pişirildiği vakit akışkan, ham nişastaya nazaran daha stabil bir çözelti verir. Oksidasyona uğramış nişastada asidik, aldehit ve keton gibi reaktif gruplar bulunduğundan bu çözeltiler oldukça stabil bir özellik gösterirler. Okside nişasta termoplastik nişasta olarak ambalaj sektöründe ya da tekstil veya kağıt endüstrisinde kullanılabilir (Zhang, Wang et al. 2010).



Doğal Nişasta birimi periyodat

Dialdehid Nişasta birimi

Şekil 2.8. Nişasta sodyum periyodat reaksiyonu



Şekil 2.9. Nişasta-İyot kompleksi

Esterifikasyon:

Nişastada bulunan hidroksil iyonu çeşitli organik asit anhidrid ve inorganik asitlerle muameleye tutularak çeşitli özelliklerde nişasta türevleri imal edilirler. En çok kullanılan nişasta esterleri asetile, ftalat, maleat, sulfosuksinat ve fosfatlardır. Linoteks'in Linokolin tipi haşılıları kısa sürede beğeni kazanmış ve Türkiye'nin en çok satan haşılı durumuna gelmiştir.

Eterifikasyon:

Nişasta modifikasyonunda önemli bir proses eterifikasyondur. Nişasta çeşitli kimyasallarla reaksiyona sokularak çeşitli özelliklerde ürünler elde edilir. En çok tüketilen nişasta eterlerinden biri karboksimetil nişastadır. Bu ürün kalevi ortamda nişastanın sodyum monoklor asetat ile yüksek sıcaklıkta muamelesi ile elde edilir. Karboksimetil nişasta (CMS) tekstil sanayiinde suda çözülen haşıl maddesi olarak geniş bir uygulama sahası bulunmuştur. Linoteks'in Viskolin ST ve Viskolin PE tipleri bir çok tekstil fabrikalarında beğeni ile kullanılmaktadır.

Çizelge 2.9. Nişasta Ile Blend Olmuş Biyobozunur Olan ve Olmayan Ticari Kopolimerler (Shen, Haufe et al. 2009)

Kopolimer	Ticari İsmi	Şirket
PBS/A (polibütülen süksinat/adipat)	Bionelle	Showa highpolymer
PBSL (polibütülen süksinatkolaktat)	GS Pla	Mitsubishi Chemical
PBAT (polibütülen adipatkotereftalat)	Ecoflex	BASF
PBAT (polibütülen adyabatkotereftalat)	Biomax	DuPont
PCL(poli-ε-kaprolakton)	CAPA,	Solvay
	Tone	Union Carbide
	Celgreen	Daicel
PVOH (polivinil alkol)	Celvon	Celanese

Çizelge 2.10. Nişasta Blendlerinin Biyoçeeriği ve Biyobozunurlulukları (Shen, Haufe et al. 2009)

Biyoesaslılık	Biyobozunurluluk	Biyobozunur Olmayan
Kısmen/Hiç bozunmayan	Nişasta-PCL	Nişasta-PE
	Nişasta-PVOH	Nişasta-PP
	Nişasta-PBS/A	Nişasta-termoplastik
	Nişasta-PBSL	Poliüretan
	Nişasta-PBAT	
Tamamen Biyobozunur	Nişasta-PLA	
	Nişasta-PHA/B	
	Nişasta-PBS	
	Nişasta-PBSL	
	Nişasta-PBAT	

Çizelge 2.11. Novamont ve BIOP Şirketlerinin Sektörlere Göre Nişasta Toplam Üretimi (Shen, Haufe et al. 2009)

Sektör	Novamont'un 2003 yılındaki Toplam Üretimi (%)	BIOP'un 2007 yılındaki Toplam Üretimi (%)
Ambalaj	75	80
Yapı	-	-
Tarım	25	10
Tekstil	-	2
Transporting	-	2
Eşya	-	0
Elektrik ve elektronik Uygulamalar	-	3
Ev Eşyası	-	3
Diğerleri	-	0
Toplam	100	100

Çizelge 2.12. Dünyadaki Başta Gelen Nişasta Üreticileri, Ürünleri, Ticari İsimleri ve Kapasiteleri (Shen, Haufe et al. 2009)

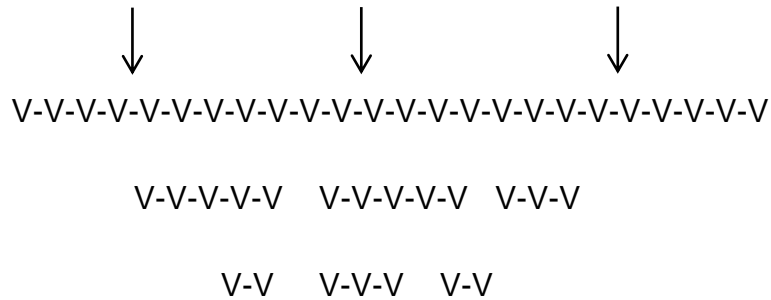
Şirket	Nişasta Plastiklerinin Türü	Kopolimer	Ticari ismi	Biyo esaslılık	Biyoboz onurluk/ kompost olma	Kapasite 2007 (t.p.a.)
Novamont (IT)	Nişasta Blendleri	PCL, PVOH	Mater-Bi	Kısmen	Evet	60,000
Rodenburg (NL)	Kısmen Fermente Edilen Nişasta	-	Solanyl	Tamamen	Evet	40,000
Biotec (DE)	Termoplastik Nişasta	-	Bioplast TPS	Tamamen	Evet	20,000
	Nişasta Blendleri	-	Bioplast	Kısmen	Evet	
Limagrain (FR)	Nişasta Blendleri					
BIOP (DE)	Nişasta Blendleri	PBS/A, PBSL, PBAT	BioPar	Kısmen	Evet	3,500
		TPU	BioPar TPU	Kısmen	Hayır	
	Nişasta blendleri ve asetillenmiş nişasta	PHA/B	BioParen	Tamamen	Evet	
PaperFoam (NL)	Nişasta kompozitleri	Selüloz	PaperFoam	Tamamen	Evet	-
Livan (CN)	Nişasta blendleri	-	Livan	Kısmen	Evet	10,000
Plantic (AU)	Nişasta blendleri	-	Plantic	Kısmen	Evet	5,000
Cereplast (USA)	Nişasta blendleri	PLA, PBS	Cereplast Compostable	Kısmen	Evet	10,000

2.2.4. Nişastanın Degredasyonu

Doğal nişastanın biyodegradasyonu oldukça önemlidir. Burada enzimler aracılığıyla nasıl bozulduğu zincirlerin arasındaki bağlanmaların nasıl ve hangi enzimler ile bozulduğu anlatılmıştır.

Nişastanın bozunabilmesi için iki önemli etkin enzim vardır. α ve β amilaz enzimleri nişastayı oluşturan glikozidik bağlara hücum ederek burdaki bağları koparır. Yani amiloz ve amilopektini oluşturan bağları hidroliz ederler. Amilazlar yapıya 2 şekilde etki ederler. Endo-(α amilaz) veya ekzo-(β amilaz). Burda α yapısı enzimin daha az kararlı olduğunu göstermektedir. β yapısı ise yapının daha kararlı olduğunu ifade etmektedir. Enzimlerin görevleri; α amilaz yalnızca nişastadaki 1-4 C arasındaki glikozidik zincirlere hücum eder ve bu atak rastgele bir şekilde gerçekleşir. Burada yüksek molekül ağırlıklı amiloz zinciri maltoz (disakkarit) yapısına kadar bozunur. Bir diğer enzim olan β amilaz ise yine benzer görev görmektedir. Ancak burda amiloz zincirinin ucundan ve sırasıyla maltoz moleküllerini kaldıracak biçimde hücum eder. Amilopektindeki 1-6 C'lerinin arasındaki bağlanmaya hiç bir enzim saldıramaz. Bu yapıda amilopektin dekstrin molekülüne kadar indirgenebilir (Smith, Zeeman et al. 2005).

α amilaz veya β amilaz tarafından nişastaya gerçekleştirilen saldırı;



Şekil 2.10. Nişasta zincirinin bozunma aşaması



Şekil 2.11. Amiloz molekülünün maltoz ve glikoza kadar bozunması (Czechowska-Biskup, Rokita et al. 2005)

2.3. PLA

PLA, biyoesaslı malzemelerden çıkılarak (örneğin L-laktik asit) elde edilen polimerler sınıfına girer. Bu gruptaki en önemli polimerler poli (α -hidroksi asit) ailesidir (Ikada and Tsuji 2000); (Dorgan, Janzen et al. 2005); (Fukushima and Kimura 2006). Bu tez çalışmasında kullanılacak ana hammadde, bu ailenin en önemli ferdi olan L-laktik asit, esaslı polimerler yenilenebilir polimerler grubuna girer, çünkü hammaddesi birçok doğal maddede (süt ve süt ürünleri, et, bira, vb.) bulunur. Çeşitli hammaddelerden farklı kimyasal yöntemlerle sentezi mümkündür (Hofvendahl and Hahn-Hägerdal 2000). Ancak günümüzde esas olarak çeşitli doğal kaynaklardan (mısır, patates, buğday, şeker kamışı, vb.), *Lactobacillus*, *Leuconostos*, *Lactococcus*, *Pediococcus*, *Carno-bacterium* *Listeria*, *Staphylococcus* and *Bacillus* gibi çeşitli bakterilerle fermantasyonla üretilir (Stiles and Hastings 1991); (Datta and Henry 2006).

PLA, hem yapısının biyoesaslı hem de biyobozunur olması ve bununla birlikte optik mekanik bariyer özelliklerinin komodite polimerlerle karşılaştırılabilir olması nedeniyle günümüzde üzerinde önemle durulan bir polimerdir. Ticari olarak çok fazla üretilmesi büyük miktarlarda üretilmesinden geçmektedir. Bunun için PLA'nın üretim ve proses yöntemlerinin geliştirilmesi, verimliliğin ve üretilebilirliğinin artırılması gerekir. Gelişen ülkelerde çıkan çevre yasalarıyla birlikte ve hızla ilerleyen atık sorunun olması PLA kullanımını zorunlu hale sokmaktadır. PLA, tek başına yeterli özellikleri göstermeyip, diğer komodite polimerlerle veya biyoesaslı polimerlerle veya nanokompozit olarak montmorilinat ve/veya silikalarla kullanılmaktadır. Gelişmiş ülkeler özellikle Amerika Birleşik Devletleri bu konu üzerine yatırımlarını yapmış ve özel sektörü de teşvik etmiştir.

Çizelge 2.13. Nişasta ve Selülozik Yapılardan Çikılarak Laktik Asit Üretimi ve Miktarlari (John, Nampoothiri et al. 2007)

Substrat	Mikroorganizma	Laktik Asit Verimi
Mısır nişastası	L.amilovoruz NRRL B-4542	0,935g/g
Buğday	Lactococcus laktis ve laktobasilus delbrueckii	0,93-0,95g/g
Selüloz	Laktobasilus coriniformis ssp. Torquens	0,89g/g
Patates nişastası	Rhizopus oryzae, R. Arrhizuso	0,87-0,97 g/g
Arpa	Laktobasilus caseiNRRLB-441	0,87-0,98 g/g
Mısır, Piriç,	Laktobasilus amilovoruz ATCC	< 0,7g/g
Buğday nişastaları	33620	

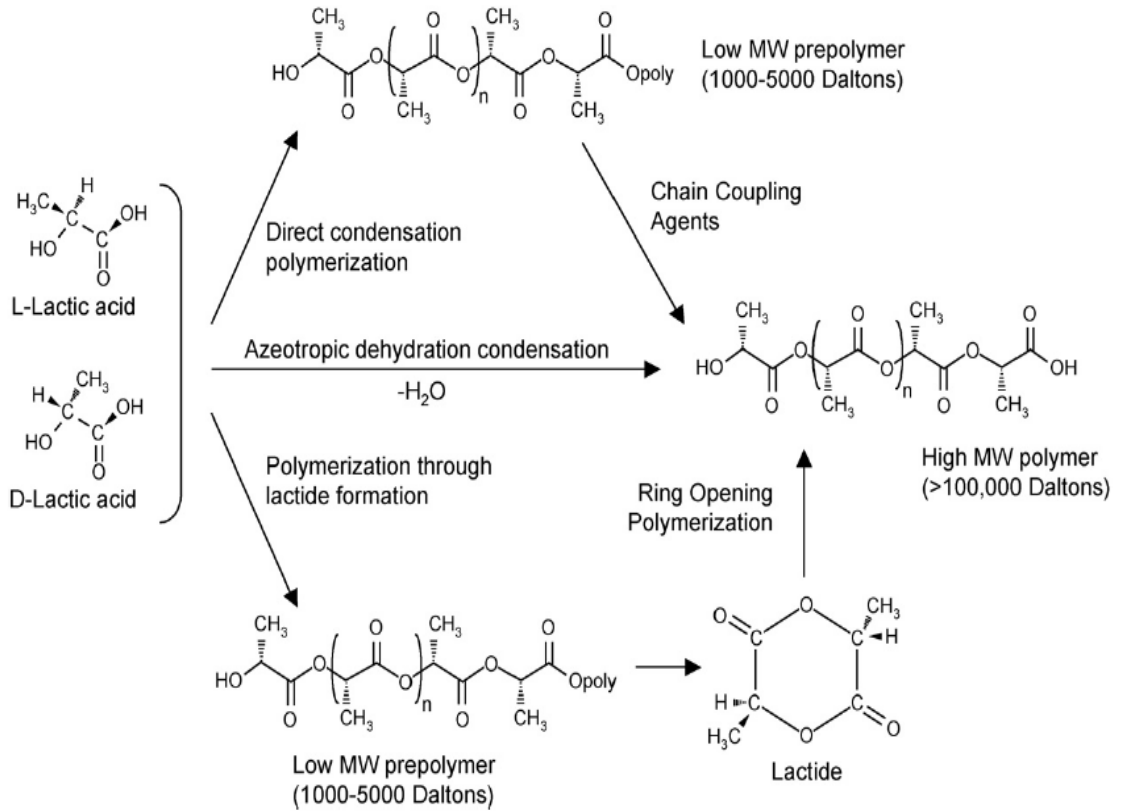
Laktik asidin polimerleştirilmesinde pek çok avantaj sıralanabilir. Bunlardan ilki doğada laktik asidin fazlasıyla bulunması ve yapısında hidroksil (-OH) ve karboksili asitlerin (-COOH) olmasıdır. Bu fonksiyonel gruplar kolaylıkla polimerleştirilebilir.

Fisher ve arkadaşlarının 1944'de tanımladığı laktik asit polimerleşmesinde suyun uzaklaştırılması yüksek molekül ağırlıkları elde etmede oldukça önemlidir (Miyoshi, Sakai et al. 1996). PLA, üretim maliyetinin fazla olması ve yapısal olarak biyobozunması, bu polimeri medikal alanda ameliyat iplikleri, sert doku onarımı gibi amaçlar için biyobozunur ve vücutla son derece uyumlu davranışı sebebiyle kullanımını teşvik etmiştir (Datta and Henry 2006). Sunulan tez çalışmasında esas polimer olarak kullanılacak olan poli (L-laktik asit) (PLLA) yenilenebilir kaynaklardan elde edilen laktik asitten üretilen, kompost edilebilen, tam bir çevre dostu polimerdir. Toksik etkisi yoktur, daha da önemlisi parçalanma ürünü laktik asit, gıda ürünlerine zaten çok uzun yıllardır koruyucu katkı maddesi olarak ilave edilmektedir (Conn, Kolstad et al. 1995); (Garlotta 2001); (Fang and Fowler 2003); (Auras, Harte et al. 2004).

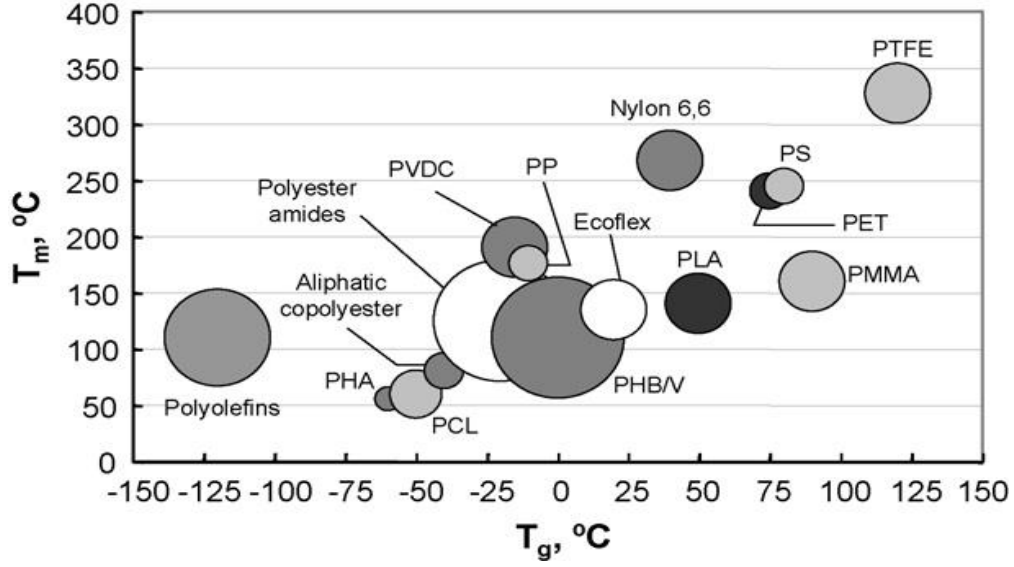
PLA üretimi, kullanılmak istenen alana göre çeşitli yöntemler ve prosesler kullanılarak yapılmaktadır (Garlotta 2001); (Auras, Harte et al. 2004). Monomer olarak kullanılan laktik asit doğrudan ısıtılarak (katalizörlü veya katalizörsüz) yüksek darbe dayanımı olmayan genelde ambalaj sektöründe kullanılabilen biyodegradasyon süresi az olan molekül ağırlığı 10000 veya daha altında olan PLA üretilmiş olur; ancak ortama birleştirme "coupling" ajanları ilave edilerek yüksek molekül ağırlıklarına çıkmak mümkündür (Henton, Gruber et al. 2005). Bir diğer önemli yaklaşım olan azeotropik su uzaklaştırılması da laktik asitten direkt olarak yüksek molekül ağırlıklarında PLA sentezlenmesini sağlar. Laktik asitten önce oligolaktik asit sentezi, sonra da bunun parçalanarak halkalı yapı olan laktat dimerine dönüştürülmesi ve dimerden halka açılması polimerizasyonu (ring opening polymerization) (katalizör varlığında) yüksek molekül ağırlıklı PLA üretilmesi de yaygın olarak kullanılan bir yaklaşımdır (Şekil 2.12. PLA üretimi kesikli veya sürekli sistemlerde üretilebilmektedir; büyük ölçekli proseslerde sürekli sistemler tercih edilmektedir. Bunun için uygun yöntemlerden biri olan reaktif ekstrüzyon kullanılmaktadır (Banu, Puaux et al. 2010); (Raquez, Narayan et al. 2008).

PLA malzemelerin özelliklerinin geliştirilmesi için uygulanan ikinci önemli yaklaşım dolgu maddeleri (nanofillerler) katılarak nanokompozitlerin hazırlanmasıdır (Fujimoto, Ray et al. 2003); (Krikorian and Pochan 2004); (Bordes, Pollet et al.

2009); (Ray and Okamoto 2003); (Tanoue, Hasook et al. 2006). Nanokompozitlerin hazırlanmasında en yaygın kullanılan dolgu maddeleri tabakalı silikatlardır (montmorillonit, heektorit, saponit, fluoromika, fluorohektorit, vermisulit, kaolinit, vb.). Tabakalı çift hidroksitler ($M_6Al_2(OH)_{16}CO_3nH_2O$; M:Mg, Zn, vb.); metal kalsojenitler ($(PbS)_{1.18}$, $(TiS_2)_2$, MoS_2); karbon oksitler (grafit oksit); metal fosfatlar ($Zr(HPO_4)$); küresel partiküller (silika) ve diğerleri (karbon nanotüpler) kullanılabilirler diğer alternatif dolgu malzemeleridir. Nanofillerler kullanılarak polimerlerin başta mekanik özellikleri olmak üzere birçok özellikleri (ısıl kararlılıkları, yanmazlıkları, bariyer özellikleri, vb.) önemli oranda iyileştirilebilir.



Şekil 2.12. PLA'nın Üretim Yöntemleri (Lim, Auras et al. 2008)



Şekil 2.13. PLA'nın diğer komodite polimerler ile camsı geçiş ve erime sıcaklıkları değerleri kıyaslaması (Lim, Auras et al. 2008)

Birçok uygulamada olduğu gibi, özellikle ambalaj filmleri ve tarımsal örtü filmlerinin üretiminde PLA ön plana çıkmıştır (Bogaert and Coszach 2000); (Kijchavengkul and Auras 2008); (Finkenstadt and Tisserat 2010). Normal toprak koşullarında parçalanmasının oldukça yavaş olduğu rapor edilmektedir (Rudnik and Briassoulis 2011); (Tokiwa and Calabia 2006); ancak kompost koşullarında (aerobik, yaklaşık 60°C'de) çok daha kolay parçalandığı, su, karbondioksit ve humusa dönüştüğü gösterilmiştir (Drumright, Gruber et al. 2000); (Ghosh and Jerath 2011); (Tuominen, Kylvä et al. 2002). Sarasa ve ark. belirtilen kompost koşullarında PLA'nın yalnız başına iken ve %10 mısır atığı katkısı ile 90 günde sırasıyla, %60 ve %80 parçalandığı gösterilmiştir (Sarasa, Gracia et al. 2009). Özellikle nişasta katkısının etkisi önemle not edilmelidir. PLLA'nın parçalanma ürünlerinin yalnızca toksik olmamakla kalmayıp, bitki büyümesini de olumlu yönde etkilediği rapor edilmiştir, ki bu da PLLA kullanılmasında göz önünde bulundurulmuştur (Kinnersley, Scott et al. 1990). Termoplastik nişasta ve bunun PLA dahil birçok polimerle blendlerinin önemli bir tarımsal örtü filmi üretim hammadresi olduğu rapor edilmiştir (Otey, Mark et al. 1974); (Bastioli 1998); (Chandra and Rustgi 1998); (Lorcks 1998); (Halley, Rutgers et al. 2001); (Gaspar, Benko et al. 2005); (Vox and Schettini 2007); (Kapanen, Schettini et al. 2008).

Çizelge 2.14. PLA'nın Genel Özellikleri (Madhavan Nampoothiri, Nair et al. 2010)

<i>Fiziksel Özellikler</i>	Nature Works PLA	Biomer L9000
Eriyik Akış Hızı(g/10dak.)	4.3-2.4	3-6
Yoğunluk (g/cm ³)	1.25	1.25
Pusluluk	2.2	
Sarıklık İndeksi	20-60	
<i>Mekanik özellikler</i>		
Kırılmadaki Gerinim Kuvveti (Mpa)	53	70
Kırılma Anına Kadarki Uzama(%)	10-100	2.4
Fleksular Modulus (Mpa)	350-450	3600
<i>Termal Özellikler</i>		
HDT (°C)	40-45,135	
VICAT Yumuşama Noktası(°C)	56	
GTT(°C)	55-56	
Erime Noktası (°C)	120-170	

Çizelge 2.15. Farklı Katalizörler Kullanılarak Üretilen PLA Polimerleri
(Madhavan Nampoothiri, Nair et al. 2010)

Polimer	Katalizör	Solvent	Moleküler Ağırlık
D, LPLA/L-PLA	Aluminyum izopropoksit	Toluen	90.000
D-L PLA	Sn(Oct) ₂	Alkoller	<350.000
L-PLA	Sn(Oct) ₂	Alkoller, Karboksili asitler	250.000
L-PLA	Sn(Oct) ₂ , Ti bileşikleri	Toluen	40000-100000
D-PLA	Stannoustriflorometan	Ethanol	-
L-PLA	Mg,Al,Zn, Ti oksit bileşikleri	metilen klorit	-
D-L PLA	Zn laktat	-	212000
D-L PLA	Bütilmagnezyum, Grignard reagent	Etherler	<300000
L-PLA	Potasyum naftalenit	THF, Toluen	<16000
L-PLA	Asetik, bütirik, siobütirik ve dikloroasetik asit	-	150000

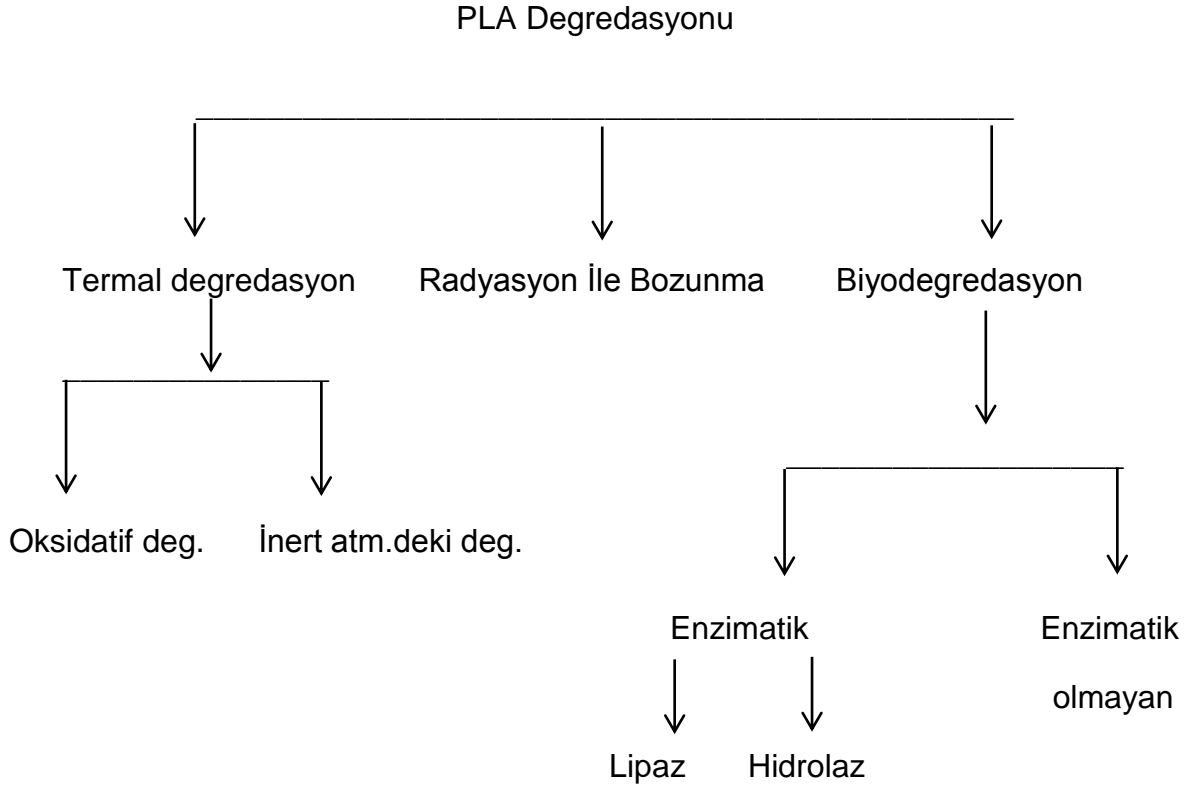
İlgili literatürdeki bu eğilim göz önüne alınarak yapılan tez çalışması yalnızca PLLA'nın özelliklerini değiştirip fiyatını aşağı çekmek için değil, filmlerin kompost edilebilme yeteneğini de artırmayı amaçlamıştır. Bunun için nişasta blendlerinin katılması ve özgün bir yaklaşımla, tek basamaklı bir prosesle üretilecek PLLA/LLA/Modifiye Nişasta blendlerinin üretilmesi ve ileriki çalışmalara ışık tutacak bir çalışma olması öngörülmüştür.

Çizelge 2.16. Natureworks ve PURAC Firmalarının PLA Üretim Yüzdeleri
(Shen, Haufe et al. 2009)

Sektör	2007 yılında toplam üretim yüzdesi (%)	2020'deki tahmini üretim yüzdeleri(%)	
		NatureWorks	PURAC
Ambalaj	70 %	20%	10%
İnşaat			20%
Tarım	1 %		
Transporting		20%	20%
Eşya			
Elektrik ve/veya elektronik alanı	1 %	10%	10%
Ev eşyaları			
Tekstil (fiber and fabrik)	28 %	50%	40%
Diğerleri			
Toplam	100 %	100%	100%

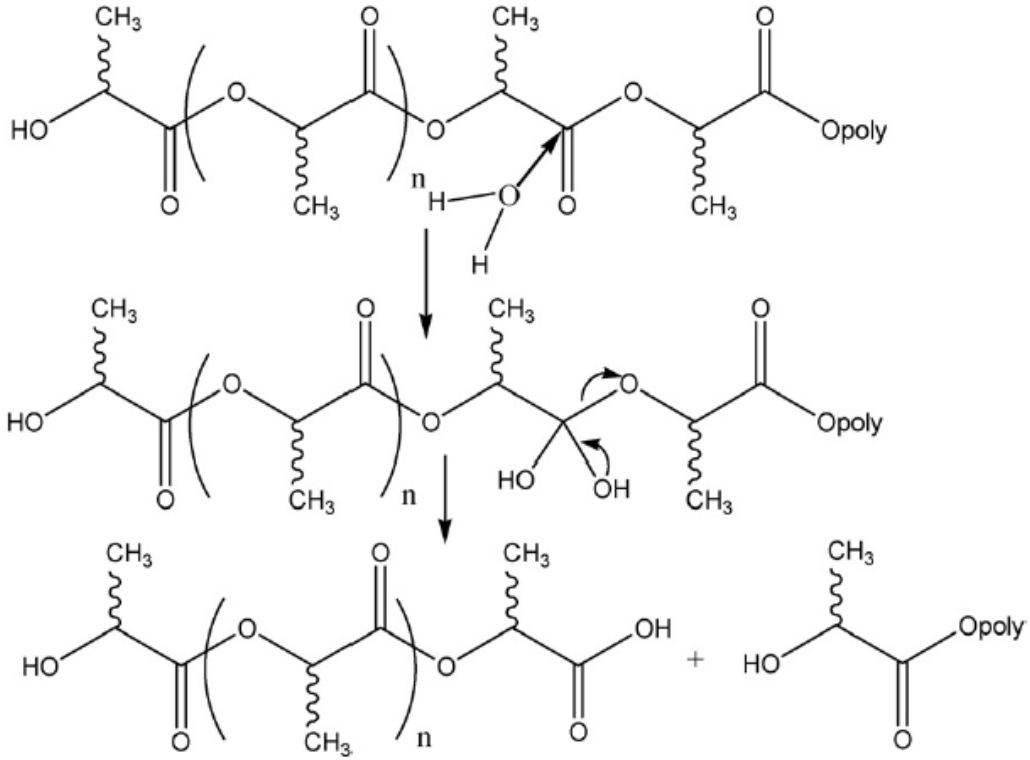
2.3.1. PLA Degredasyonu

PLA, biyoesaslı/biyobozunur bir polimerdir. PLA'nın bozunması, katı hali morfolojisine, kristallenme derecesine, ilk haldeki kimyasal yapısına bağlıdır. Esas etken yapının kristalinite derecesidir. Yapı ne kadar çok hidrofilik karakterde, amorf bölgeye sahip ve molekül ağırlığı ne kadar düşük olursa, polimer okadar kolay degrede olur. PLA'nın bozunma çeşitleri aşağıdaki şekilde ana hatlarıyla gösterilmiştir. PLA temelde 3 farklı yolla bozunmaya uğrar. Termal bozunma; PLA, yüksek sıcaklıklarda; örneğin 200°C' lere gelindiğinde termal degradasyona uğrar, yapısındaki farklı uzunluktaki laktik asit monomerleri arasındaki zincirler ısının etkisiyle laktik aside kadar bozunur. Bu iki şekilde olabilir; ya O₂ ortamında ya da N₂ gibi ortamda da ısının etkisiyle bozunur. Radyasyonla degradasyon yapının en çok amorf bölgeleri hızla degrede olur ve sonrasında zincirler kırılması yüksek radyoaktivitede kristal bölgeyi etkiler. Biyodegradasyonda ise PLA'nın moleküler ağırlığı 10000 olana kadar mikroorganizma olmadan bozunurken sonrasında kompost ortamdaki çeşitli mikroorganizmaların enzim salgılamasıyla yine zincirleri kırarak PLA'nın laktik aside hatta CO₂ ve H₂O 'ya kadar bozunmasına yol açarlar. Burda mikroorganizmaların salgıladıkları başlıca enzimler lipaz ve hidrolazdır, bunlar PLA'nın yapısına girerler ve zamanla PLA'nın molekül ağırlığı düşerek biyobozunurlar.



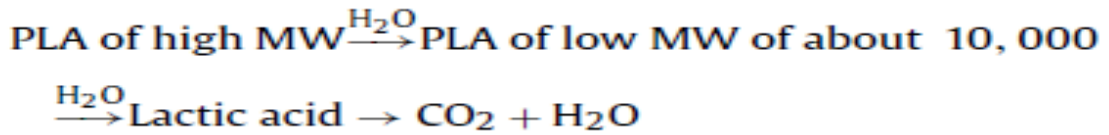
Şekil 2.14. PLA'nın Degredasyon Türleri (Maharana, Mohanty et al. 2009)

Aşağıdaki şekilde PLA polimerinin nasıl bozunduğu ve zincirlerinin nasıl koptuğu ve laktik aside kadar indirildiği görülmektedir. Burada su, PLA'nın yapısına girerek zincirleri koparır ve yapının H₂O ve CO₂'e kadar indirilmesi sağlanır.



Şekil 2.15. PLA'nın Degredasyon Mekanizması

Şekil 2.16'da ise PLA'nın molekül ağırlığının nasıl azaldığı ve CO_2 ve H_2O 'ya kadar indirildiği gösterimi vardır.



Şekil 2.16. PLA'nın H_2O ve CO_2 'ye kadar degrede (bozunması) olması
(Maharana, Mohanty et al. 2009)

2.4. Nişasta/PLA Blendleri

PLA, biyoesaslı/biyobozunur işlenmesi oldukça kolay diğer komodite polimerlerin gösterdiği özellikleri gösterebilen (bariyer, mekanik özellikleri karşılayabilen) bir polimerdir. Ancak tek başlarına kullanıldıklarında bariyer özellikleri, termal dirençleri beklenen özellikleri karşılayamamaktadır. Özellikle kırılma olmaları, modül değerlerinin çok yüksek olması gibi olumsuz durumlar PLA'yı diğer komodite veya biyoesaslı malzemelerle kullanılmaya itmiştir.

Ayrıca PLA'yı üretmek diğer polimerlere oldukça pahalıdır. Hem maliyetleri azaltmak hem de istenilen özellikleri karşılayabilmek amacıyla PLA diğer monomer/polimerlerle blendleri hazırlanmaktadır. PLA-Nişasta blendleri pek çok çalışmada kullanılmıştır. PLA'nın biyobozunmasını hızlandırmak, maliyetleri düşürmek için Nişasta-PLA blendleri hazırlanmıştır. Çekme gerinimindeki uzamayı arttırmak, modül değerini düşürmek; yapıya esneklik kazandırmak gibi pek çok olumlu etkiden dolayı çalışılmıştır, ancak hidrofobik PLA ile hidrofilik nişastanın blendleri yeterli sağlamlıkta olmayıp kırılabilir olmaktadır. Bunun için her iki polimerin arasına çeşitli plastikleştiriciler, kompetibilizerler kullanılmıştır. Bunlar, gliserin, sorbitol, trietil asetat gibi yapılardır. Örneğin PLA ve nişastanın blendlerinden oluşmuş bir ticari ürün vardır (Ecostar, Almanya).

PLA-Nişasta-polikaprolakton (PCL) kullanılarak yapılan bir çalışmada üçlü blendin birbiri içerisinde belli oranlarda çok iyi disperse olduğu görülmüş yüzey görüntülerinde (AFM) homojen bir dağılım izlenmiştir (Sarazin, Li et al. 2008).

Narayan ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada ise PLA ve nişastanın ekstrüzyon işleminde ortama uyumlu bir kompetibilizer olarak maleik anhidrit konmuş ve çıkan filmin DSC çalışmasında yapının kristalinitesinin arttığı ve SEM görüntülerinin Maleik anhidritin uygun bir plastikleştirici olduğu gözlemlenmiştir (Jang, Shin et al. 2007).

Nişasta ile graft olabilen laktik asidin literatürde tek rastlanan örneğinde nişasta ile laktik asit $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ katalizörlüğünde vakum altında belli süre ve sıcaklıklar polimerizasyonu yapılmıştır ve aralarındaki grafitlaşmaya bakılmıştır, ancak başarılı sonuç elde edilememiştir (Gong, Wang et al. 2006). Bir diğer çalışmada, bu çalışmada yapılaben benzer olarak ortama NaOH eklenerek ve solvent olarak DMSO kullanılarak nişastanın laktik asit ile graft kopolimerleşmesine bakılmıştır. Burada monomer oranının Nişasta/LLA:1/5 olduğunda sıcaklığın 90°C'de olduğunda graft kopolimerleşmenin arttığı görülmüştür, ancak burada çalışmanın amacı sadece bu iki monomer arasındaki grafitlaşma derecesini incelemektir (Hu, Wang et al. 2011). Ke ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada dört farklı amiloz oranına sahip Nişasta/PLA ile ekstrude edilmiştir. Nişasta oranı arttıkça polimerin uzaması ve tensil gerilimi değerlerinde düşme gözlenmiştir, ancak aynı oranlarda yapılan polimerlerde anlamlı bir fark görülemedi (Ke, Sun et al. 2003).

Burada üzerinde durulması gereken en önemli nokta nişasta ve laktik asidin kaynak olarak nasıl temin edileceği ve üretim proseslerinin nasıl geliştirileceğidir. Hammadde kaynağı oluşan biyokütlelerden elde edilebilir. Örneğin çevremizde tonlarca nişasta atığı oluşmaktadır. Tarlalarda yetiştirilen sebze, meyveler örnek verilebilir. Bunlar önemli oranlarda değerlendirilebilir. Laktik asit de yine biyokütlelerden elde edilebilirler. Proses olarak her iki kaynak da ucuz hammadde maliyeti ile elde edilir ve proseslerinde de çok fazla üretilirse maliyet olarak oldukça olumlu gelişmeler/ilerlemeler yaşanabilir. Tabiki dünyamızda büyük sorun haline gelen atık sorununa da çok önemli katkısı olmaktadır. Çünkü kullanılacak malzemeler biyoesaslı/biyobozunurdur, doğada atılması durumunda yine doğaya kısa bir sürede karışır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez çalışması, ilk olarak doğal mısır nişastasının, belli oranlarda periyodat ile oksitlenmesi ve bunların karakterize edilmesi; ikinci adımda, L-Laktik asidin (LLA), hem doğal mısır nişastası, hem de modifiye nişasta varlığında, vakum altında 90°C'de graft kopolimerleşmeye uğraması ve elde edilen polimer blendlerinin FTIR, NMR, DSC, TGA ve titrasyon yöntemi ile karakterize edilmesi ile devam etmiştir. Bir sonraki adımda, karakterizasyonu yapılmış polimer blendleri, farklı sıcaklık, basınç ve süreler denenerek film haline getirilmiştir. Filmlerin mekanik özelliklerine, su buharı, O₂ geçirgenliklerine ve nemli/sulu pH'sı ayarlanmış kompost ortamda biyodegradasyonuna bakılmıştır. Tez çalışmasının aşamasında, başarılı olan/istenen özelliklere sahip filmlerin antimikrobiyal performansı incelenerek film özelliği en iyi olan/başarılı olduğu düşünülen en uygun filmler belirlenmiştir. Bu bölümde, kullanılan maddeler, cihazlar, yapılan çalışmalar ve uygulanan/kullanılan materyal/metot açıklanmıştır.

3.1. Kullanılan Maddeler

Yürütülen tez çalışması kapsamında üretilen filmlerin doğal kaynaklı, biyobozunur/kompost olabilen ve aynı zamanda antimikrobiyel olabilmesi amacıyla seçilen iki ana hammadde doğal mısır nişastası (Cargill, ABD) ve LLA'dır (PURAC, %80 solution).

Polimerizasyonda, yani çalışmanın ilk kısmında, bu iki ana hammadde dışında doğal mısır nişastasının jelatinizasyonu için NaOH (Merck, Almanya) çözeltisi (0,4M) (deiyonize su) kullanılmıştır. Burada NaOH çözeltisi aynı zamanda katalizör görevi de görmektedir. Polimerleşme ortamında solvent olarak DMSO (Dimetil sulfoksit) (Merck, Almanya) ve katalizör olarak Sn(Oct)₂ (Sigma Aldrich, ABD) kullanılmıştır.

Doğal mısır nişastasının modifiye edilmesi için iyi bir oksitleyici olan sodyum periyodat (%99,8 Reagent agent) (Sigma Aldrich, ABD) ve polimerizasyonlarda plastikleştirici olarak gliserin (%97) (Merck, Almanya) kullanılmıştır. Titrasyon yönteminde okside nişastaların yüzdelerini ve uç grupları tayin etmek üzere çözelti ortamı olarak hidroksiamin hidroklorik asit (Sigma Aldrich, ABD) kullanılmıştır. İkinci kısımda ise film haline getirilen polimerler nemli, pH'sı ayarlanmış kompost ortamındaki biyodegradasyon süreci izlenmiştir. Burada kompost, çeşitli bahçe

atıklarından (domates, biber, patlıcan, çim) ve olgunlaşmış komposttan oluşmaktadır. Su buharı geçirgenliği testinde, nemli ortam oluşturmak için $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck, Almanya) ve sonrasında pleksiglas kapların içerisine nemi alabilmek için ise $CaCl_2$ (Merck, Almanya) kullanılmıştır.

Son kısımda, filmlerin antimikrobiyal performansı incelenmiştir. *S.aureus* için katı besi ortamında Baird parker agar (Merck, Almanya) ve Brain heart infusion broth (Merck, Almanya); bakterinin aktifleşmesinde ise Buffered Peptone Water (Merck, Almanya) kullanılmıştır.

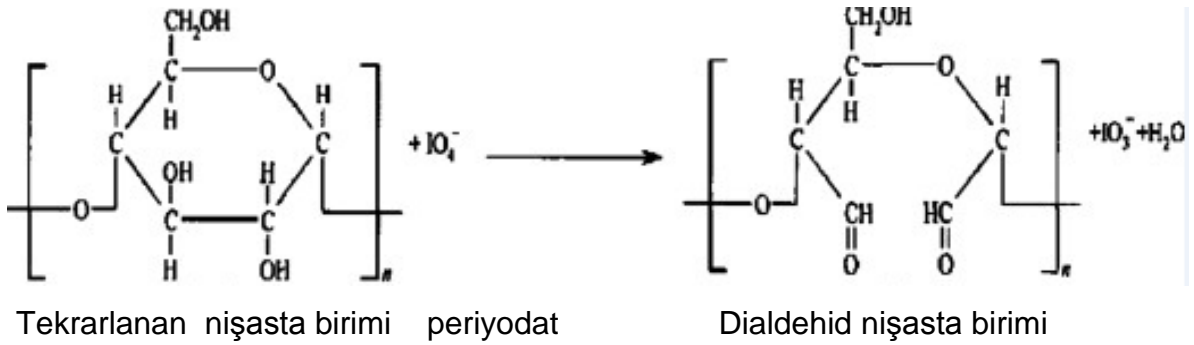
3.2. Modifiye Nişasta Üretimi ve Karakterizasyonu

Öncelikle farklı nişasta kaynakları denenmiş, daha sonra Cargill firmasından temin edilen amiloz oranı %26, partikül boyutu 15-25 μ m ve jelatinizasyon sıcaklığı 62-72°C değerleri arasında olan doğal mısır nişastasının en uygun olduğu düşünülerek çalışmalara bu nişasta ile devam edilmiştir. Aşağıda önce polimer blend hazırlanmasında kullanılan doğal nişastanın özellikleri ve %30 oranında oksitlenen mısır nişastası (Modifiye Nişasta1, MN1) ve %75 oranında oksitlenen mısır nişastası (Modifiye Nişasta2, MN2) karakterizasyonu ile ilgili çalışmaların nasıl yapıldığı kısaca sunulmuştur.

3.2.1. Modifiye Nişasta Üretimi

Sunulan çalışma kapsamında doğal mısır nişastası oksidasyonu için şu yöntem uygulanmıştır: Doğal mısır nişastası etüvde (Nüve, Almanya) 70°C de yaklaşık 48 saat kurutulmuştur (ağırlığı sabit kalana kadar). İstenilen miktarda sodyum periyodat (Sigma-Aldrich, Amerika) 300 ml'lik 3 boyunlu reaktörde, belirli miktar suda oda sıcaklığında tamamen çözülmüştür. Kurutulan doğal nişastadan farklı miktarlarda alınmış, periyodat çözeltisinde dağıtılmış, ortam pH'sı 0.4 M NaOH ile 7'ye getirilmiştir. Oksidasyon reaksiyonları, ön denemelerde belirlenen koşullarda 35°C'de 4 saat süresince gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün -okside olmuş nişasta- oda sıcaklığında kurutulmuş, fazla periyodat ve diğer safsızlıkları uzaklaştırmak üzere en az 4 kez deiyonize su ile yıkanmış, filtre edilmiş ve son ürün 70°C'de kurutulmuştur. Deneylerde %30 ve %75 oranlarında nişastanın oksidasyonu yapılmıştır. Modifiye Nişasta 1'in (MN1) yapılırken $NaIO_4$ /Nişasta mol oranı 0,15; %75 (MN2)'te ise bu oran 0,4 olarak alınmıştır.

Reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.1. Nişasta periyodat reaksiyonu

3.2.2. Modifiye Nişasta Karakterizasyonu

3.2.2.1. FTIR Çalışmaları

Doğal mısır nişastası ve MN'lerin kimyasal yapılarının belirlenmesi için FTIR, Fourier Transfrom Infrared Spektrofotometresi, (Shimadzu, Japonya) kullanılmıştır. Bunun için eser miktarda örnekler (aynı miktarlarda) örnek koyma yerine yerleştirilmiştir. Örneklerin spektrumları oda sıcaklığında çekilmiştir.

3.2.2.2. DSC ve TGA Çalışmaları

Her bir örnek, 5-15 gr arasında bir ağırlık seçilip, DSC, Differential Scanning Calorimeter, (Perkin Elmer, ABD) ve TGA, Thermal Gravimetry Analyzer, (Perkin Elmer, ABD) cihazları kullanılarak numune alma kabına dikkatlice yerleştirilmiştir. Bu çalışmalar, 10°C/dak ısıtma hızında azot (N₂) atmosferinde 30°C'den 400°C'ye kadar ısıtılmış (2 kere ısıtılmıştır), doğal mısır nişastasının ve MN'lerin termogramları elde edilmiştir.

3.2.2.3. Titrasyon Çalışmaları

MN'lerin teorik olarak %30 ve %75 oranlarında oksitlenme derecelerinin deneysel olarak belirlenmesi için şu yöntem kullanılmıştır: Bunun için önce 0.25M hidroksilamin hidroklorik asit çözeltisi hazırlanmıştır (deiyonize su kullanılmıştır). Bu çözeltiden 25 ml alınmış, 0.2g MN üzerine eklenmiş ve 3 boyunlu reaktörde 50°C'de 2 saat süresince karıştırılarak oksim reaksiyonu oluşması sağlanmıştır ve

0.1M NaOH ile titre edilerek pH'ın 5'e ulaşması için gerekli baz hacmi belirlenmiştir. Eklenen NaOH hacmine karşılık pH'ın 5'e kadar olan artışı grafiğe geçirilmiştir. Kontrol hacmi (nişasta içeren) ile benzer titrasyon yapılmış ve bu değerlerden aşağıdaki formülle oksidasyon yüzdesi (CHO yüzdesi) hesaplanmıştır (Yu, Chang et al. 2010).

$$\text{CHO (\%)} = \frac{0.1 (V_{\text{sample}} - V_{\text{control}})}{0.2 \times 1000} \times 100$$

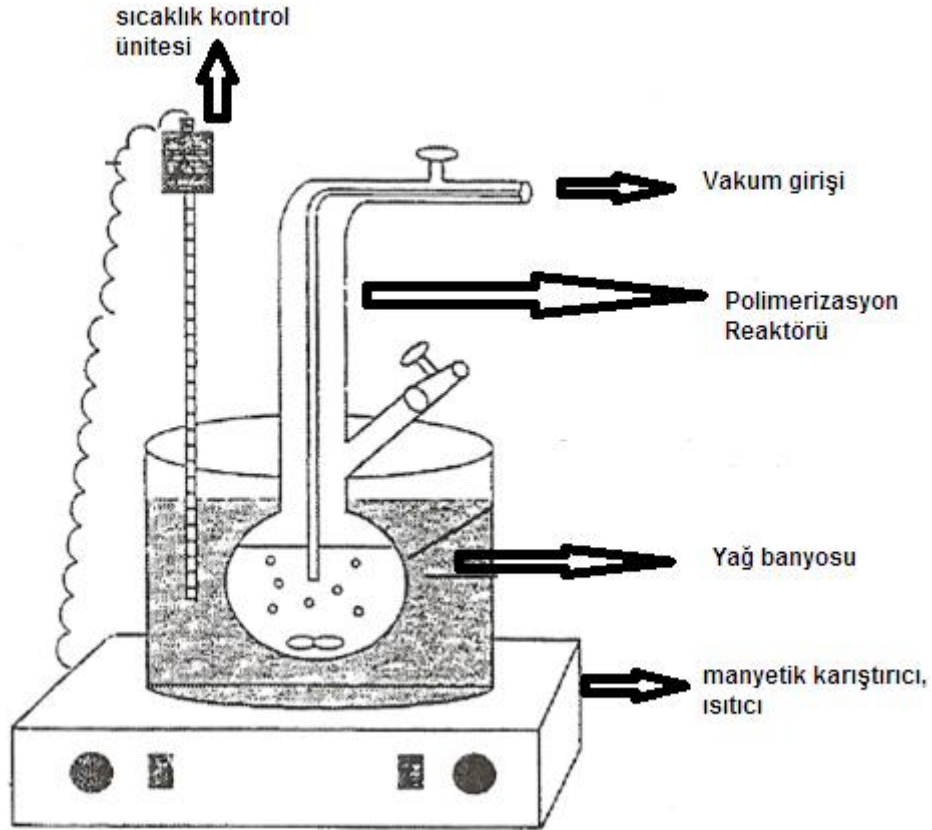
3.3. Polimer Üretimi ve Karakterizasyonu

3.3.1. Polimerlerin Üretimi

Bu bölümde polimerizasyonlar, L-laktik asidin, hem Nişasta ile hem de MN'ler ile farklı monomer ve katalizör ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) oranları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlar, dört ana kısma ayrılırsa ilk kısmı, nişasta ile LLA'nın polimerizasyonunda üç farklı monomer oranı ile yapılan polimerizasyonlar ve aynı oranda Nişasta/LLA kopolimerinin farklı üç orandaki katalizör kullanılarak gerçekleştirilen polimerizasyonu; ikinci kısmı, bunların yine aynı oranlarda nişastayı baz alarak %20 oranında gliserin katkılı polimerizasyonlar; üçüncü kısmı, MN1/laktik asidin bir orandaki ve %20 oranında gliserin katkılı polimerizasyonu, MN2/LLA'in farklı üç orandaki polimerizasyonu ve modifiye nişastanın %20 oranındaki gliserin katkılı polimerleri; son olarak da katalizör olarak kullanılanlardan $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 'in grafitlanmaya olan etkisini incelemek üzere aynı oranda sentezlenen polimerlerin üç farklı oranda $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ kullanılmasıyla polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir.

Deney yöntemi olarak; Nişasta/LLA polimerizasyonlarında öncelikle Nişasta, NaOH sulu çözeltisi (0,4M) içerisinde 1 saat boyunca 80°C 'de nişastanın jelanitizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sonrasında belirlenen oranlarda çözücü olarak DMSO, LLA, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ eklenmiş plastikleştirici etkisini görmek üzere bazı polimerizasyonlarda da gliserin katkısı yapılmıştır. MN/LLA graft kopolimerizasyonunda, üç boyunlu reaktörde MN'lerin sulu ortamda 1 saat boyunca 80°C 'de dağılması sağlanmıştır. Sonrasında benzer işlemler uygulanıp DMSO, LLA, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ilaveleri yapılmıştır. Reaksiyon koşulları ön deneyler ve

literatür bilgileri göz önüne alınarak seçilmiştir (Hu, Wang et al. 2011). Polimerizasyon süresi 9 saat, sıcaklık 90°C'dir. Katalizör olarak kalay oktoat ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) kullanılmış ve bağıl miktarı LLA miktarına göre değiştirilmiştir. Reaksiyonlar iki parametre değiştirilerek yapılmıştır. Bunlar farklı oranlarda monomer oranları ve katalizör miktarıdır. Her iki parametrenin değiştirilmesiyle oluşan graftlanmış polimer analiz edilmiştir. Reaksiyonlar vakum altında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda reaktör oda sıcaklığına kadar soğutulup elde edilen polimer karışımı, LLA takılı nişasta fazının (graft kopolimerin) aseton ile çöktürülmüş, filtre edilmiş ve yıkanmıştır. Çöken graft kopolimer vakum etüvünde (Nüve, Almanya) iki gün boyunca kurutulmuştur. Daha sonra Sokslet cihazı kullanılarak çöken kopolimer önce kurutulmuş daha sonra içinde olası PLLA ve LLA kalıntıları aseton ile ekstrakte edilerek uzaklaştırılmıştır. Saflaştırılan kopolimer 2 gün boyunca 70°C'de vakum etüvünde kurutulmuş karakterizasyon testlerine alınmıştır.



Şekil 3.2. Polimerizasyon Düzenegi

3.3.2. Polimerlerin Karakterizasyonu

3.3.2.1. Polimerlerin FTIR Çalışmaları

Polimerlerin kimyasal yapılarını tayin etmek üzere FTIR (Perkin Elmer, ABD) çalışması yapılmıştır. Farklı monomer oranlarında karbonil (C=O) pikinin farklı çıkması beklenen polimerler, aynı miktarda alınıp oda sıcaklığında örnek koyma yerine yerleştirilmiştir ve spektrumlar elde edilmiştir.

3.3.2.2. Polimerlerin DSC/TGA Çalışmaları

Her bir örnek, 2 gr seçilip, DSC (Perkin Elmer, ABD) numune alma kabına; TGA'da (Perkin Elmer, ABD) ise eser miktarda numune alınarak örnek koyma haznesine dikkatlice yerleştirilmiştir. Her iki çalışma da, 10°C/dak ısıtma hızında azot (N₂) atmosferinde 30°C'den 400°C'ye kadar ısıtılmış (2 kere ısıtılmıştır) ve polimerlerin DSC ve TGA termogramları elde edilmiştir.

3.3.2.3. Polimerlerin NMR Çalışmaları

Polimerler, yaklaşık 0,25 gr alınarak NMR cihazının numune alma kabına yerleştirilerek ¹³C-NMR çalışması yapılmıştır. Numune miktarı yaklaşık 0,5 gr numune alma kabına konmuştur.

3.3.2.4. Polimerlerin Titrasyon Çalışmaları

MN₂'ler aynı Nişasta/LLA(1/5) oranında, aynı sıcaklık ve basınç koşullarında, LLA'ya göre 3 farklı oranda Sn(Oct)₂ kullanılmıştır. Bu üretilen polimerlerin her birinden 0,2'şer gram alınarak 0,25M Hidroksilamin çözeltisi içerisinde 50°C'de 2 saat süren reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Her bir reaksiyon sonrasında ortamın pH'sı 0,1M NaOH ile 5'e ayarlanana kadar sürmüş, eklenen NaOH miktarına karşılık artan pH'ın değerleri grafiğe geçirilmiş ve polimer blendindeki graflanma oranı hakkında bilgi edinilmiştir (OH uç grupları tayini yapılarak).

3.4. Polimerlerin Film Haline Getirilmesi ve Karakterizasyonu

3.4.1. Polimerlerin Film Haline Getirilmesi

Sentezlenen polimerlerden "döküm" yöntemiyle film hazırlanmıştır. Döküm için yaklaşık 1.2 g polimer (yaklaşık 0,5 mm kalınlıkta film verecek miktarda) iki paslanmaz çelik levha arasına konmuş, baskılı kalıplama sistemine (Collin,

Almanya) yerleştirilmiş farklı basınç (15-80 bar), sıcaklık (110-130°C) ve sürelerde (1-5 sn.) film oluşumu araştırılmıştır.

3.4.2. Filmlerin Karakterizasyonu ve Test Edilmesi

3.4.2.1. Filmlerin Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi

Elde edilen filmler, vakum etüvünde 60°C'de solvent olarak kullanılan DMSO'dan ve asetondan iyice arındırılmak üzere kurutulmuştur. Farklı sürelerde etüvden alınan filmlerin ağırlığı sabitlendiğinde filmler, testler için hazır hale getirilmiş olur.

Filmler, mekanik teste tabi tutulup çekme-uzama testi yapılmıştır. Kullanılan polimer türü ve film kalınlığına bağlı olarak mekanik özelliklerin değişimi belirlenmiş ve ISO 1184–1983 standardına göre filmlerin çekme-uzama testi uygulanmıştır. Burada yapılan dört farklı orandaki ve 200 µm kalınlığındaki filmlerin her birinden 2'şer örnek alınmıştır. Çekme-uzama test cihazında (Instron, İngiltere) bazı polimerler için 10N'luk cell kullanılmış, bazı polimerler içinse 100N'luk cell'ler kullanılmıştır. Bu testler, mekanik özellikler yönünden en uygun polimer ve film özelliklerin belirlenmesini sağlamıştır.

3.4.2.2. Filmlerin Su Buharı Geçirgenliği Testi

Filmlerin su buharı geçirgenliklerini belirlemek, özellikle filmlerin gıda ambalajı olarak kullanılmasında oldukça önem teşkil etmektedir. Bu testte ASTM E96-80 standardı kullanılmıştır. Deney kabı olarak su buharı geçirmeyen ve korozif olmayan bir materyal olan pleksiglas kaplar kullanılmıştır. Pleksiglas kapların içerisine CaCl₂ konmuş (susuz) ve üzeri film ile kaplanmıştır. Burada suyun buhar basıncı %0.0 mmHg değerindedir. İç çapı 5 cm olan deney kabı, doymuş Mg(NO₃)₂ çözeltisi içeren desikatöre yerleştirilmiştir (burada ortamın nemi %52 bağıl nemdedir). Deney kabının ağırlığı analitik terazi (Gec Avery VAWA, GEC Avery Ltd.) (duyarlık= ±0,0001g) kullanılarak zamanın fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Ağırlık-zaman eğrilerinin doğrusal olduğu bölge değerlendirilerek doğrunun eğimi bulunur. Eğimden ise aşağıdaki parametreler kullanılarak geçirgenlik hesaplanır.

$$\text{Eğim} = \frac{P.A.\Delta P}{X}$$

P : Su buharı geçirgenliği (g/m.s.Pa),

X : Filmin kalınlığı (m),

A : Su buharı ile temas eden filmin alanı (m²),

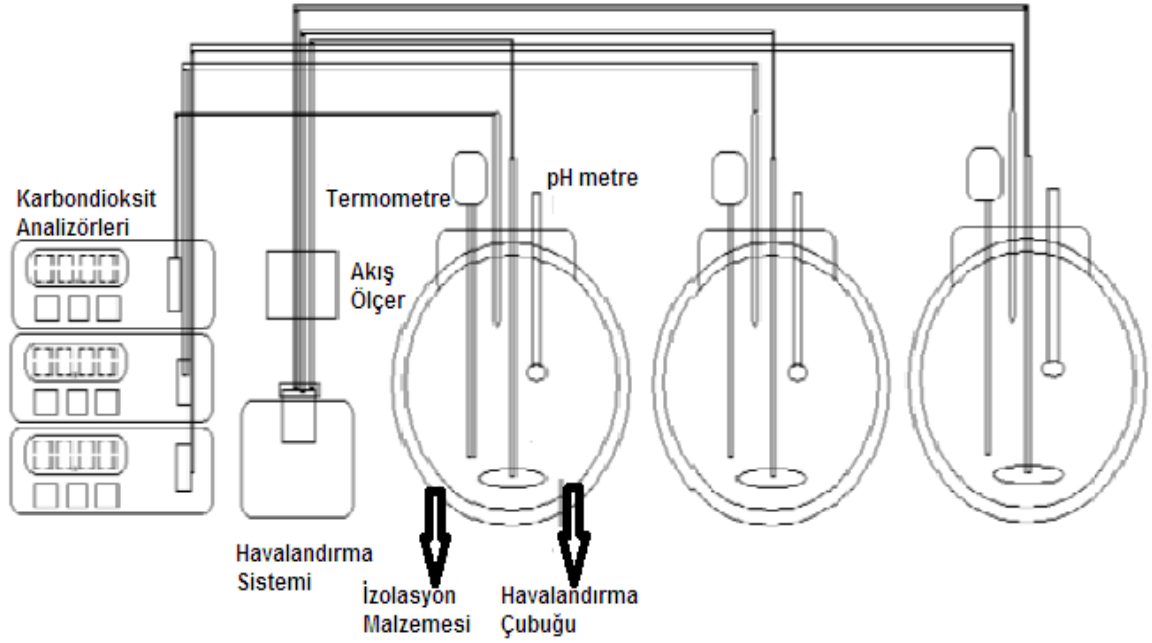
Δp : Uygulanan basınç farkı (Pa).

3.4.2.3. Filmlerin Oksijen Geçirgenliği

ASTM D3985 standardına göre oksijen geçirgenliği testi uygulanmıştır. Yapılan bu test için 20-16 cm'lik film örnekleri istendiğinden, MN2/LLA/gliserin: 1/5/0,2 oranındaki kopolimer (KP16) örneği seçilmiştir. Ölçüm, MOCON OX-TRAN @ 2/21 marka (Almanya) O₂ geçirgenlik test cihazında yapılmıştır. Bu test sonucunda üretilen en başarılı/iyi filmin O₂ geçirme özelliği belirlenmiş olur (uygulamaya göre değişebilir).

3.4.2.4. Filmlerin Biyodegradasyonu

Filmlerin kompost ortamdaki biyobozunma süreçlerini incelemek üzere kompost ortam hazırlanmıştır. Toplam kompost miktarı 400 gram olarak belirlenmiş bunun yarısı olgunlaşmış kompost; diğer yarısı ise çimen, domates , biber ve patlıcandan oluşan bahçe atıklarıdır. Oluşturulan atık kompozisyonu teorik olarak C/N oranı %20'dir. Bu test için birbirinin aynısı 3 adet 5L'lik reaktörler büyük hacimli bir küvezin içerisine yerleştirilmiş, 1.reaktöre Nişasta/LLA:1/5 oranındaki polimer (KP3), 2.reaktöre Nişasta/LLA:1/3 oranındaki polimer (KP2) ve 3.reaktöre herhangi bir film örneği konmadan, sadece içerisine kompost konmuştur (kontrol grubu). Dış ortamın sıcaklığı (ASTM standardına göre) 58°C'ye göre ayarlanmıştır. Reaktörlerin hava çıkış hattı karbondioksit ve oksijen analizörüne bağlanmış; CO₂ ve O₂ miktarları belirli aralıklarla izlenmiştir. Reaktörler içerisine devamlı olarak 0,4L/dk. hava akışı sağlanmış pH ve sıcaklık kontrolü sürekli ve düzenli olarak sağlanmıştır. Kompost reaktör şekil 3.3.'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Kompostlaştırma Düzenegi

Toplam Organik Madde Tayini

Reaktörlerden alınan numuneler 105°C'de etüve konur ve her bir numune 3'er gün etüvde bekletildikten sonra kuru ağırlıkları tartımı yapılır. Kuruyan numuneler kül fırınında 550°C'de yakılarak organik madde tayini yapılır (ASTM standartları, D 5338 – 98, 2003).

Karbondioksit Analizi

Reaktörlerdeki CO₂ çıkışı için 14 gün boyunca ölçümler alınmış ve zamana karşı grafiğe geçirilmiştir.

pH Analizi

Reaktörlerin pH analizi 5 günde bir olmak üzere 4 kere yapılmış ve pH'ın zamanla olan değişimi incelenmiş ve grafiğe geçirilmiştir.

Sıcaklık Analizi

ASTM standardı gereği reaktörlerin içerisindeki sıcaklık 58°C'de sabit tutulmuş, bu sıcaklığın da zamanla olan değişimi incelenmiştir.

3.5. Polimerik Filmlerin Antimikrobiyal Performansı

Filmlerin antimikrobiyal aktivitesini test etmek amacıyla gram pozitif bir mikroorganizma olan *Staphylococcus aureus* kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan bu mikroorganizma denemeler öncesinde iki defa subkültüre edilmiş ve %20 gliserin içeren besiyerinde -80°C'de saklanmıştır. Suşların saflık testleri gram boyama ve morfolojik ve büyüme karakteristikleri ile belirlenmiştir. Katı besi ortamı olarak Baird parker agar (Merck, Almanya) ve sıvı besi ortamı için brain heart infusion broth kullanılmıştır. Mikroorganizmaların seyreltilmesi için peptonlanmış tamponlu su kullanılmıştır. Selektif izolasyonda ve dolayısı ile selektif sayımda Baird-Parker agar besiyeri olarak kullanılmıştır. Besi ortamında bulunan potasyum telluritin kullanılma nedeni Stafilokokların telluriti telluriuma indirgemesi ve potasyum telluritin gram negatif mikroorganizmalar üzerinde inhibisyon etkisine sahip olmasıdır.

S.aureus kullanılmadan önce sıvı besi ortamında 16-24 saat inkübe edilmiş ve daha sonrasında katı besi ortamına aktarılarak yeniden 16-24 saat 30°C'de inkübe edilmiştir. Katı besi ortamından elde edilen tek kolonilerden bir tanesi alınarak sıvı ve katı besi ortamlarına ekilmiş ve geliştirilen bu mikroorganizma deneylerde kullanılmıştır.

Filmler, 5x5 cm olarak küçük kareler şeklinde kesilmiş ve denemelerde kullanılmadan önce hazırlama aşamasında olmuş olabilecek muhtemel kontaminasyonları önlemek açısından steril edilmiştir. Filmler için kullanılan sterilizasyon yöntemi membranın ısıya dayanıklılığı vs. gibi özellikleri göz önünde bulundurularak yapılmıştır. Hazırlanmış olan filmlerin otoklav dayanıklılığı incelenmiş ve yüksek sıcaklık ve basınca dayanıksız olmasından dolayı bu yöntemin uygun olmadığına karar verilmiştir. Antimikrobiyal aktivite testinden önce hazırlanıp kesilmiş olan membranlar steril petri kapları içerisinde 12 saat süreyle UV ışığına maruz bırakılarak vejetatif formların yok edilmesi sağlanmıştır. Bu sürenin sonunda mikroorganizmaların vejetatif formlarının yok edilip edilmediğini kontrol etmek amacıyla genel amaçlı besi ortamları olan LB (Luria Broth) ve TSA (tryptic soy agar) kullanılmıştır. UV sterilizasyonu yapılmış filmlerin üzerinde bakteri oluşup oluşmadığı besi ortamlarında 24 saatlik inkübasyon sonucunda

belirlenmiş ve membranların antimikrobiyal testinden önce sterilizasyon için uygun olan yöntemin UV sterilizasyonu olmasına karar verilmiştir.

Filmlerin antimikrobiyal aktivitesini belirlemek amacıyla 4×10^{-4} cfu/ml olacak şekilde peptonlanmış tamponlu suda gerekli seyreltmeler yapılmıştır. Katı besi ortamlarına yayma yöntemiyle mikroorganizma inokülasyonu yapıldıktan sonra aseptik koşullarda filmler besi ortamı yüzeyine yerleştirilmiştir. 37°C 'de 24 saatlik inkübasyon sonucunda filmlerin yüzeyinde ve çevresinde mikroorganizma gelişip gelişmediği belirlenmiştir.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tez çalışmasının amacı, biyoesaslı/biyobozunur polimerler kullanılarak bunların film haline getirilmesi, film özelliklerinin araştırılması ve sonuç olarak film özelliği en iyi olan polimer blendinin/lerinin belirlenmesidir. Yürütülen çalışmalara öncelikle doğal mısır nişastasının sodyum periyodat ile oksitlenmesi (MN) ile başlanmış, sonra polimerlerin üretilmesi, karakterizasyonu, bunların film haline getirilmesi ve elde edilen filmlerin mekanik, su buharı geçirgenliği, O₂ geçirgenliği ve kompost ortamdaki biyobozunma testlerinin analizi yapılmış ve son olarak da antimikrobiyel testler sonucunda uygun filmlerin belirlenmesi ile yapılan çalışmalar sonuçlandırılmıştır.

4.1. Modifiye Nişasta Üretimi ve Karakterizasyonu

4.1.2. Modifiye Nişasta Üretimi

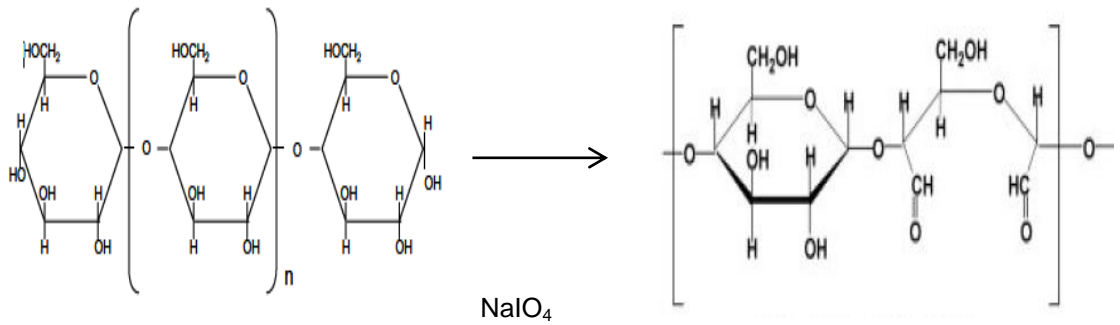
Deneylerde kullanılan Cargill firmasından temin edilen doğal mısır nişastasının amiloz oranı 26, jelatinizasyon sıcaklığı 62-72°C değerleri arasında ve granül boyutu 5-25µm'dir.

Doğal nişastanın yapısal olarak kararsız olması, faz ayırımına uğraması, reaksiyona girecek olan OH (hidroksil)'ların kendi aralarında güçlü hidrojen bağları kurmaları, fonksiyonel gruplarının yeterli reaktiflikte olmaması, viskozite değerinin yüksek olması gibi nedenlerden dolayı doğal nişastanın, bir çok yöntemle modifiye edilmesine ihtiyaç duyulmuştur.

Literatürde bununla ilgili pek çok çalışma yapılmıştır. Zhang ve arkadaşları mısır nişastasını serik amonyum nitrat, sodyum hipoklorit ve sodyum periyodatla oksitlemişler, oksitleme verimi olarak en başarılı ajanın periyodat olduğu sonucuna varmışlardır (Zhang, Zhang et al. 2007). John ve arkadaşları ararot kamışı nişastasını hidroklorik asit (HCl) ile modifiye etmişler ve modifiye nişastanın çözünürlüğünde artış, viskozite değerinde düşüş ve şişme gücünde bir azalma gözlemlemişlerdir (John, Raja et al. 2002). Yu ve arkadaşları patates nişastasını sodyum periyodat ile farklı oranlarda oksitlemişler ve sonrasında gliserin ile reaksiyonu sonucu son derece uyumlu, esnek termoplastik nişasta elde etmişlerdir (Yu, Chang et al. 2010).

Yapılan tez çalışmasında modifiye ajanı olarak sodyum periyodat seçilmiştir. Oldukça reaktif olan, nişastayı yüksek oranda oksitleyebilen (verimli) kısa reaksiyon sürelerinde sonuç verebilen, nişastanın istenilen özelliklere (termal, mekanik kararlılık, termoplast özellik vb..) sahip olmasını sağlayan en iyi modifiye ajanlarından biri olarak belirlenmiştir. Dikkat edileceği gibi oksidasyon sonucu OH'lar yerini aldehit gruplarına bırakmaktadır. Reaksiyon Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

Birim nişasta miktarına ve kullanılacak periyodat miktarına göre farklı miktarlarda oksidasyon derecesine ulaşılması başka bir ifadeyle OH'ların CHO'lara dönüştürülmesi mümkün olmaktadır. Yapılan çalışmada doğal mısır nişastası, %30 ve %75 oranlarında oksitlenmiştir. %30 oranı (MN1) için, periyodat/nişasta mol oranı: 0,15/1 olarak, %75 oranı (MN2) için ise 0,4 olarak ayarlanmıştır. Öncelikle periyodat suda çözülmüş sonra nişasta ilavesi yapıldıktan sonra 0,4M NaOH eklenerek karışımın pH'sı 7'ye ayarlanmıştır. Reaksiyon 4 saat sürmüştür. Elde edilen ürün 4 kere suyla yıkanıp filtre edildikten sonra vakum etüvünde 50°C'de kurumaya bırakılmıştır. Etüvden alınan ürünler kimyasal yapılarının belirlenmesi için titrasyon, FTIR çalışmaları; termal özellikleri belirlenmesi üzere de DSC/TGA çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, yapılan diğer çalışmalarla karşılaştırılmış ve açıklanmıştır.



Şekil 4.1. Doğal Mısır Nişastasının NaIO_4 ile reaksiyonu

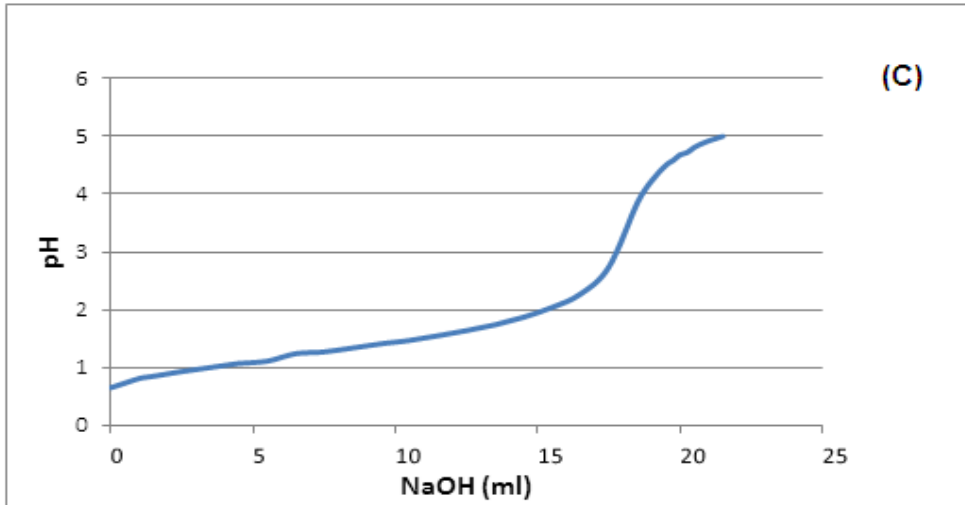
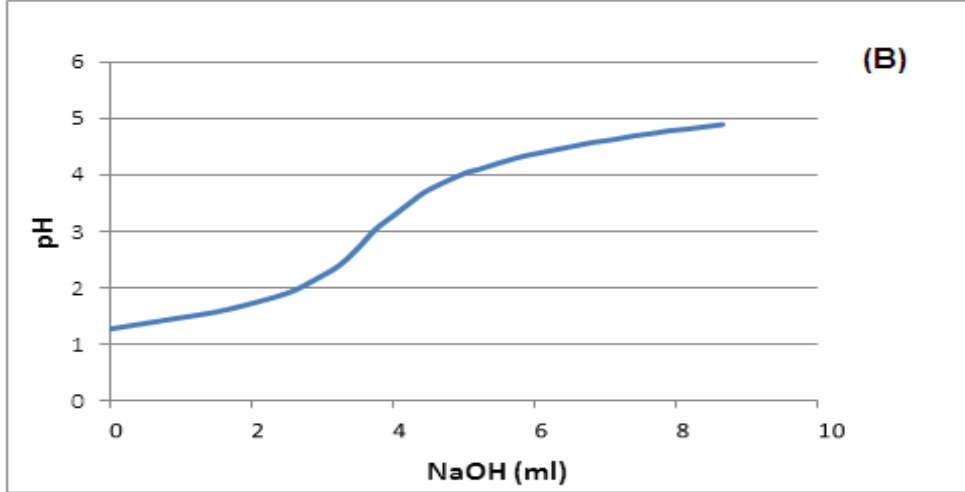
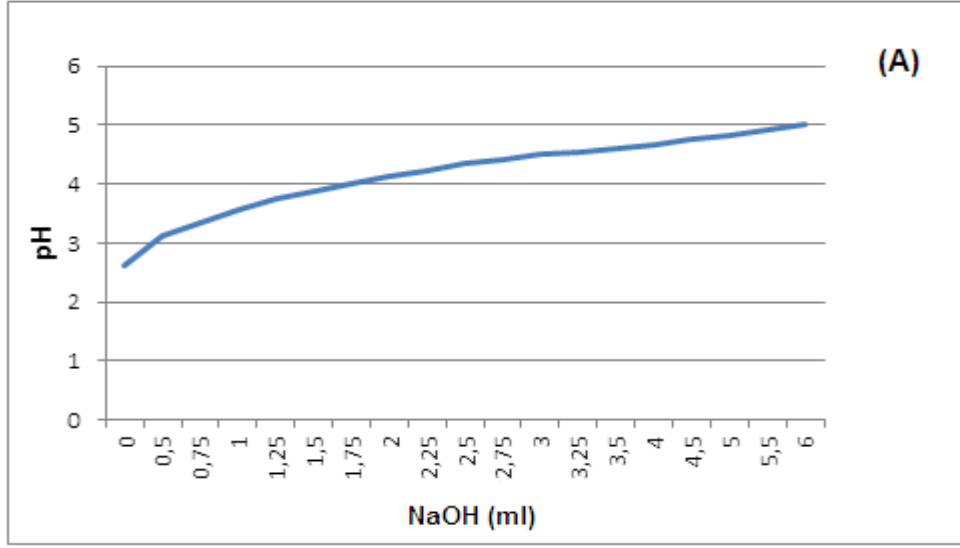
4.1.3. Modifiye Nişasta Karakterizasyonu

4.1.3.1. Titrasyon Çalışmaları

İki farklı oranda okside olduğu düşünölen modifiye nişastaların (MN'lerin), yapılan titrasyon çalışması ile %30 ve %75 oranında oksitlendiği kanıtlanmıştır. Her iki oranda sentezlenen MN'lerden 0.2'şer gram alınıp hidroksilamin HCl'de (0.25 M) 2 saat boyunca 50°C'de devam eden reaksiyon sonucu 0.1M NaOH ile ortamın pH'sı 5'e ayarlanmıştır. Yapılan bu çalışmalara paralel olarak kontrol hacmi bulunabilmesi için aynı işlemler 0.2 gram doğal mısır nişastasası kullanılarak çalışılmıştır. Aşağıdaki formülle MN'lerin oksitlenme yüzdeleri hesaplanmış, sonuç olarak %28 ve %77.5 değerleri bulunmuş ve bu değerler, teorik değerlere oldukça yakın olduğu belirlenmiştir.

$$\text{CHO (\%)} = \frac{0.1 (V_{\text{sample}} - V_{\text{control}})}{0.2 \times 1000} \times 100$$

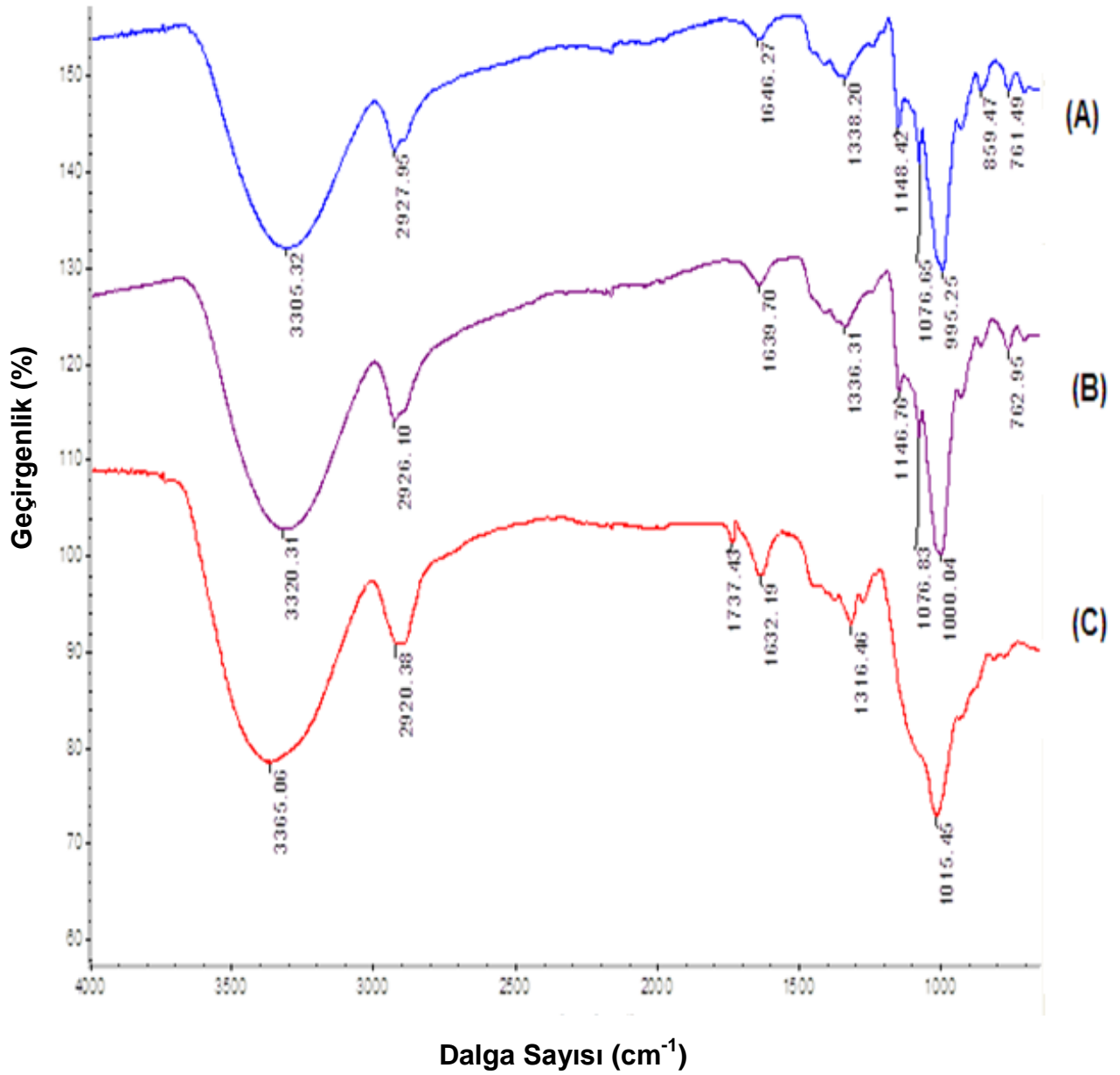
Reaksiyon sonucunda, ortam NaOH ile titre edilmiş, eklenen NaOH miktarına karşılık değişen pH değerleri grafiğe geçirilmiş ve aşağıdaki grafikler elde edilmiştir (Şekil 4.2. (A), (B) ve (C)). pH'ın, eklenen NaOH değerlerinde birden artmadığı yavaşça arttığı, ancak pH değerinin 2'lere yaklaştığında artışın daha hızlı ve keskin olduğu görölmektedir. Buna benzer çalışmalar literatürde de oldukça fazla sayıda yapılmıştır ve oksitlenme oranları titrasyon yöntemleri yapılarak belirlenmiştir (Yu, Xiao et al. 2007); (Zhang, Wang et al. 2010); (Chiang, Li et al. 2009); (Wongsagon, Shobsngob et al. 2005) .



Şekil 4.2. Titrasyon Eğrileri; (A) Kontrol grubu, (B) MN1, (C) MN2

4.1.3.2. FTIR Çalışmaları

Bu çalışma, MN'lerin oksitlenip oksitlenmediği ya da oksitlendiyse ne derece oksitlendiği hakkında bilgi vermektedir. Özellikle 1730'lerde görülen karbonil (C=O) pikinin ortaya çıktığı ve nişastanın 1146 ve 1076 dalga sayısı (cm^{-1})'de görülen C-2 ve C-3 (nişastanın yapısındaki 2. ve 3. karbon)'lara bağlı OH (hidroksil) piklerinin azaldığı anlaşılmıştır. Elde edilen spektrumlar Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.3. FTIR spektrumları. (A) Doğal Mısır Nişastası, (B) MN1, (C) MN2

1316 ve 1015 dalga sayılarında (cm^{-1}) görülen pikler nişastaya ait C-O bağı gerilme titreşim pikleridir. Yaklaşık 1640 cm^{-1} 'de görülen pik ise nişasta içerisindeki absorplanan sudan ileri gelmektedir. 1730 cm^{-1} 'de görülen pik, dialdehit nişastaya ait C=O karakteristik pikidir. Okside nişastalara ait spektrumlarında 1150 cm^{-1} 'lerde ise OH grubunun azaldığını gösteren piklerdir. Spekturumdan çıkarılacak en önemli sonuç, 1146 ve 1076 cm^{-1} arasında görülen keskin piklerin oksitleme oranı arttıkça azaldığı/kaybolduğudur. Bu da nişastadaki 2. ve 3. karbonlarına bağlı OH pikinin azaldığını göstermektedir. Literatürde periyodatla oksitlenen nişastaların FTIR analizlerinde de benzer sonuçlar elde edilmiştir (Yu, Chang et al. 2010).

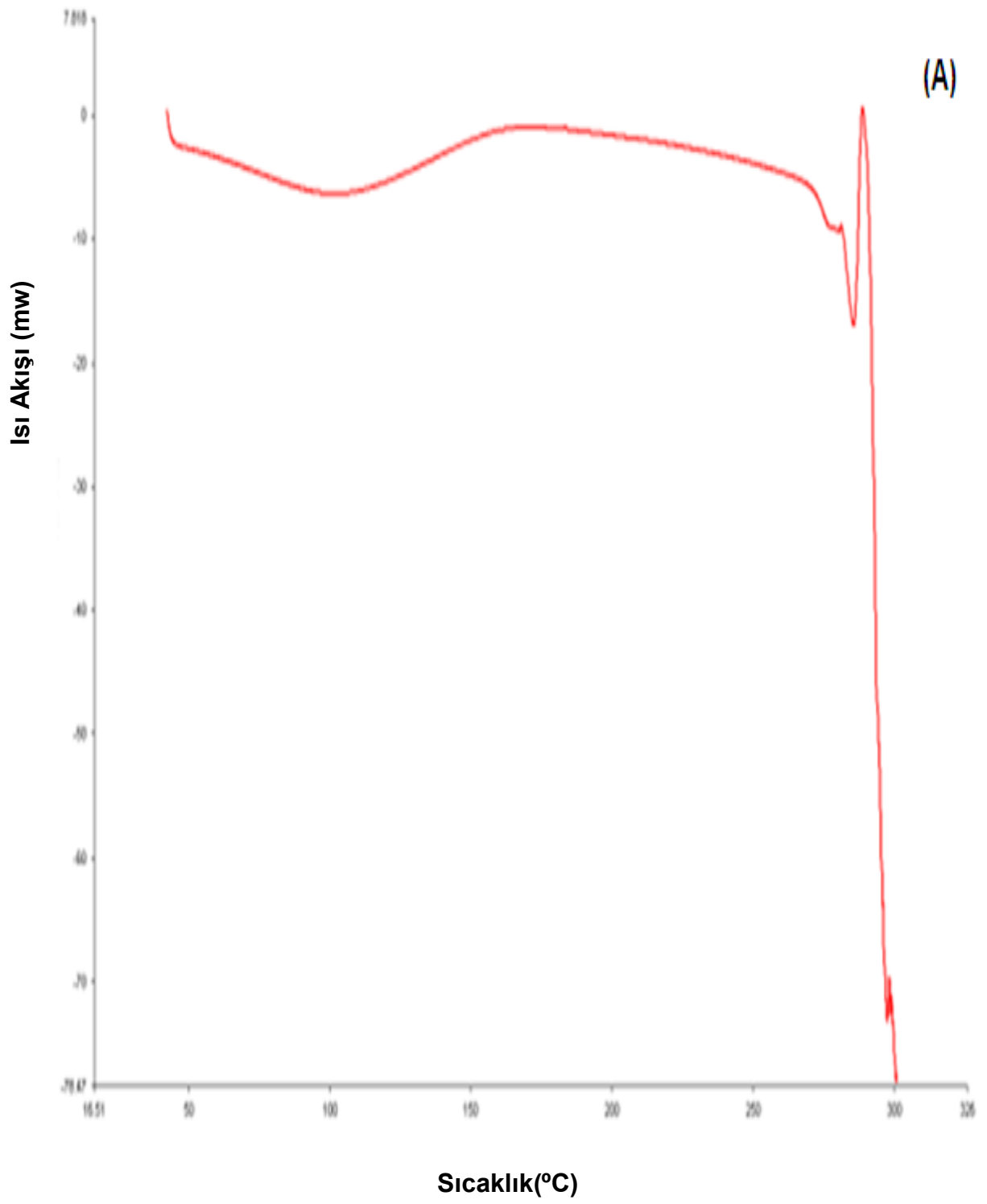
Çizelge 4.1. Nişasta, MN1 ve MN2'lerin FTIR Spektrumunda Görülen Pikleri

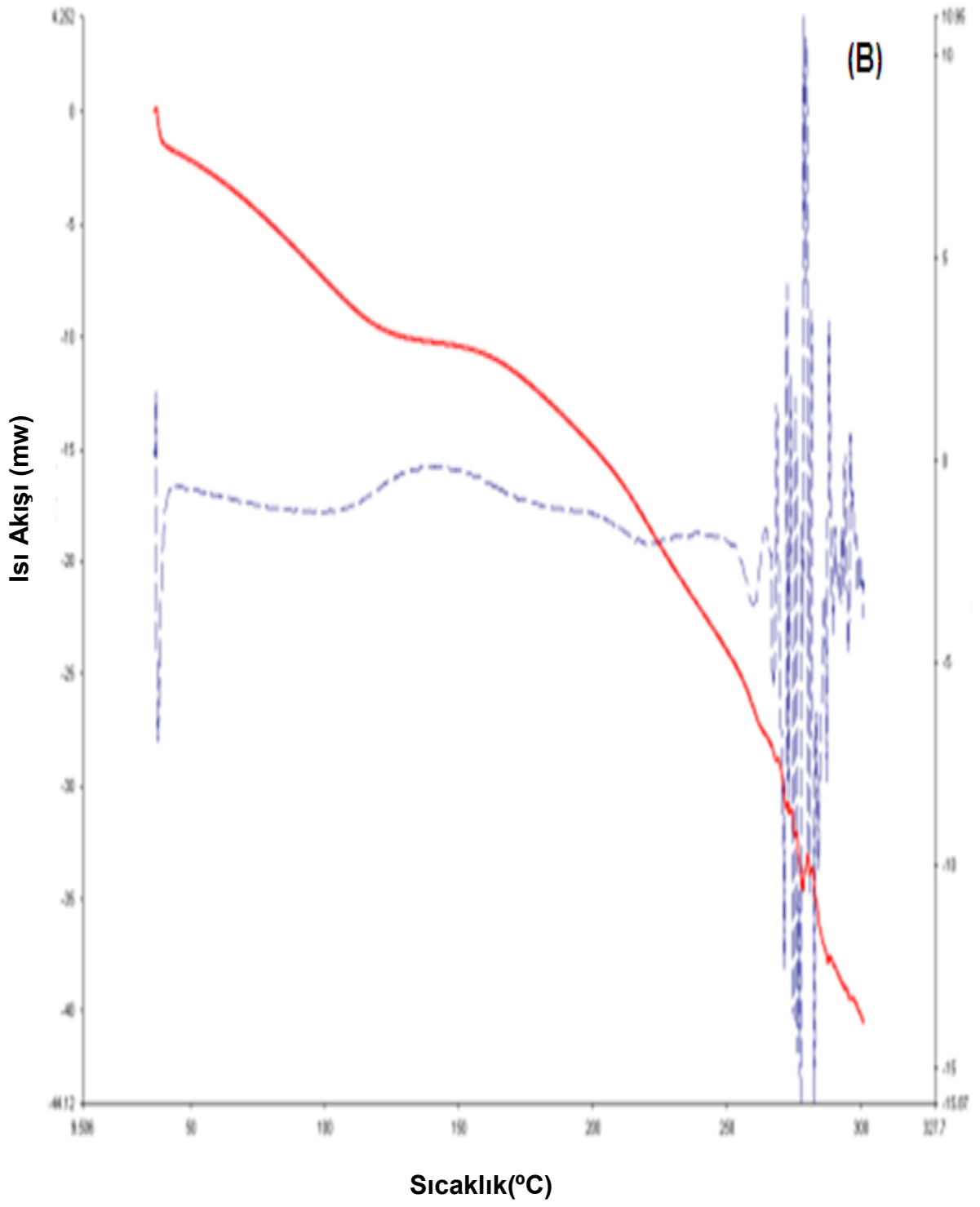
Karakteristik Pik	Dalga Sayısı (cm^{-1})
OH gerilme titreşim modu	3366
C-H gerilme titreşim modu	2920
C=O bükülme titreşim modu	1737
OH bükülme titreşim modu	1632
C-OH gerilme titreşim modu	1146, 1076
C-O bağı gerilmesi titreşim modu	1316, 1015

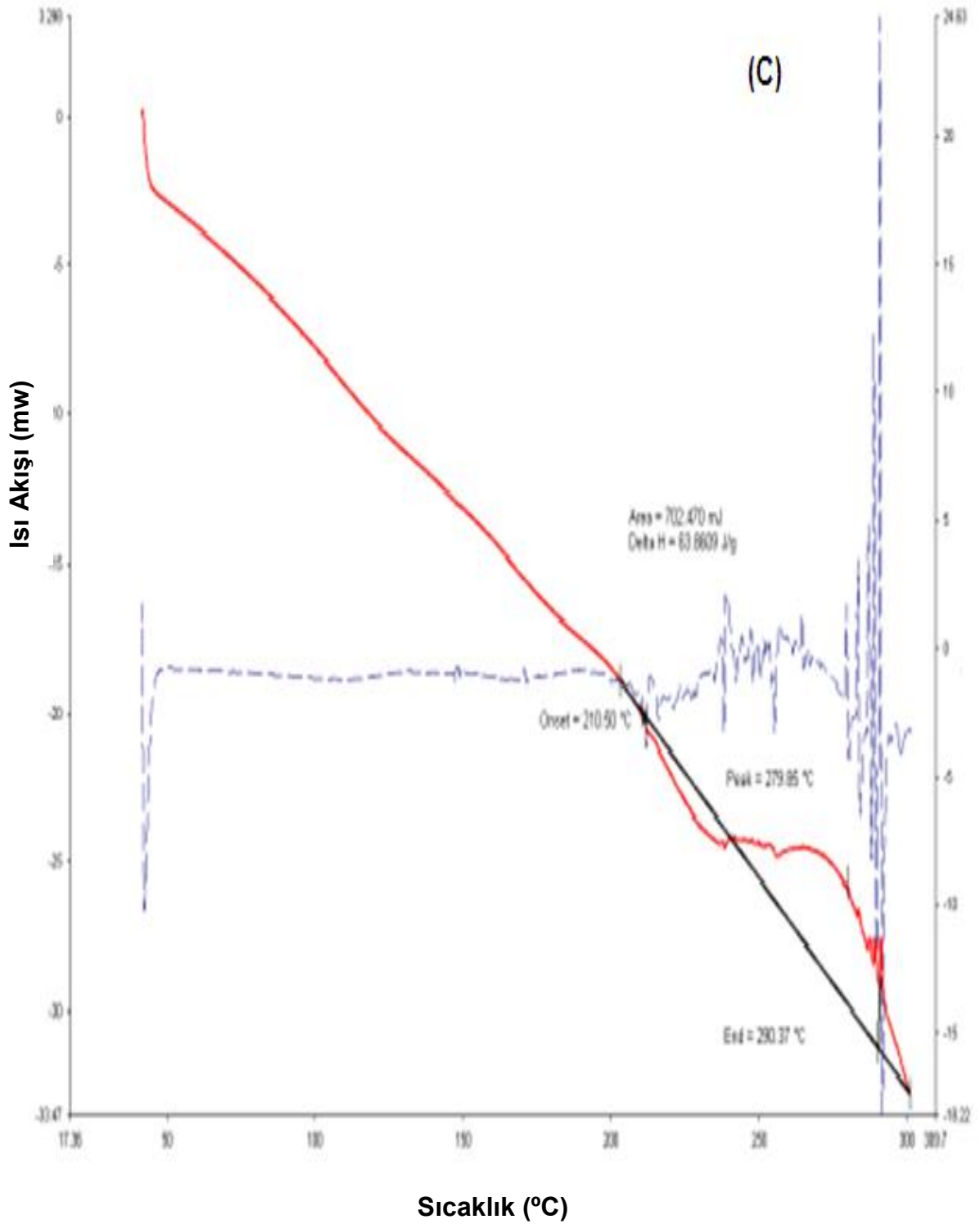
4.1.3.3. DSC/TGA Çalışmaları

Dikkat edileceği gibi doğal nişasta yarı kristalin bir maddedir, kararsızdır, yapısı gereği amiloz ve amilopektin gibi iki dev büyük karışımdan oluşur. Nişastanın termal kararsızlığı, yüksek sıcaklıklarda faz ayırımına uğrayıp dağılması işlenmesini güçleştirmektedir. Nişastanın sıcaklıkla olan yapısal değişimi oldukça önemlidir. Nişastanın türüne bağlı olarak yaklaşık 60-80°C arasında yapısının bozulduğu/dağıldığı arasındaki güçsüz glikozidik bağlanmaların koptuğu bilinmektedir. Bu çalışmada doğal mısır nişastası 80°C'de jelatinizasyona (suda yapısının dağılması/bozulması) uğramıştır.

MN'ler, bu çalışmada, belli oranlarda oksitlendiğinden erime ve kristallenme sıcaklıklarının düştüğü görülmüştür. DSC termogramlarından elde edilen değerlere göre nişastanın 270°C'lerde bozunmaya başladığı gözlenmiştir.





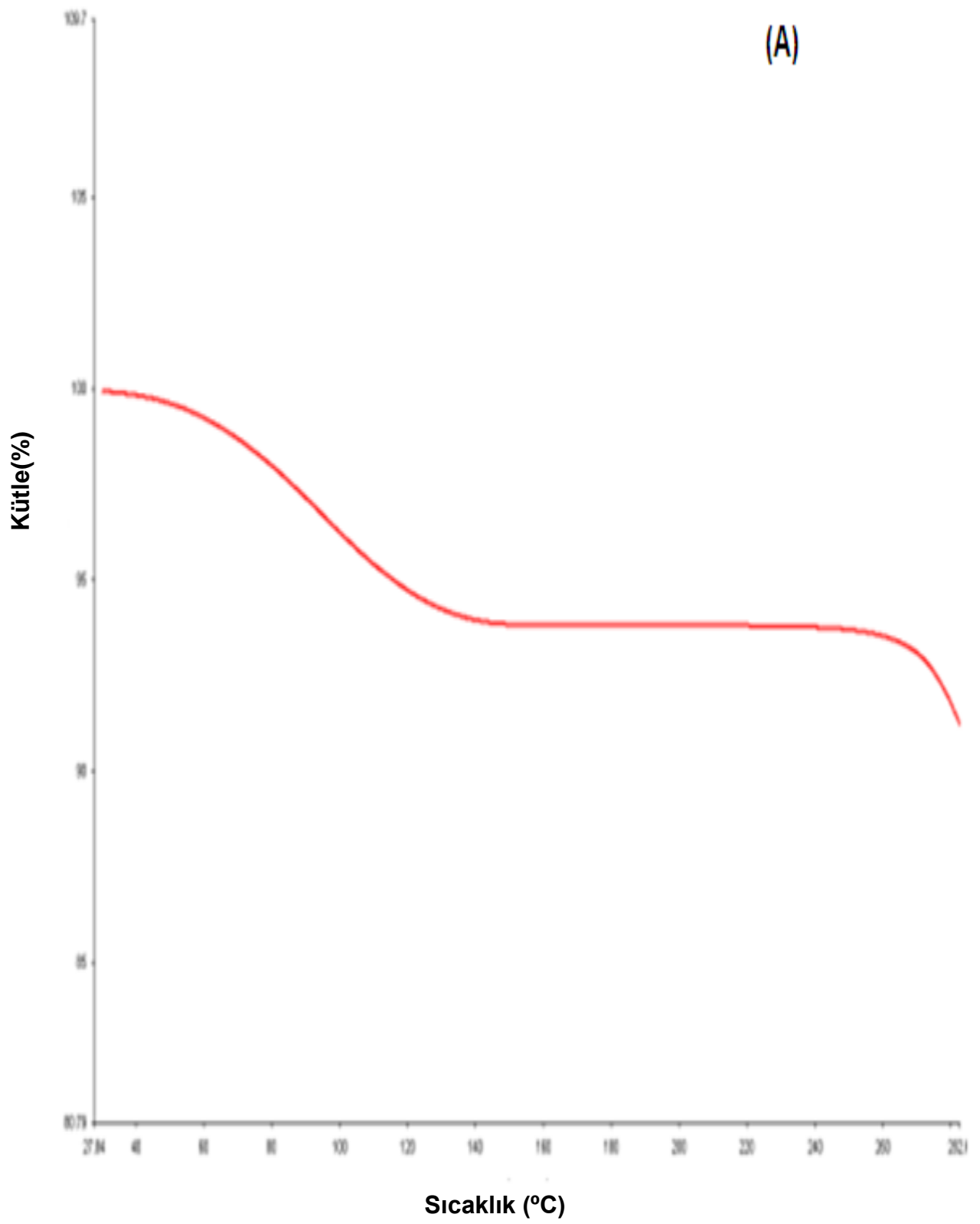


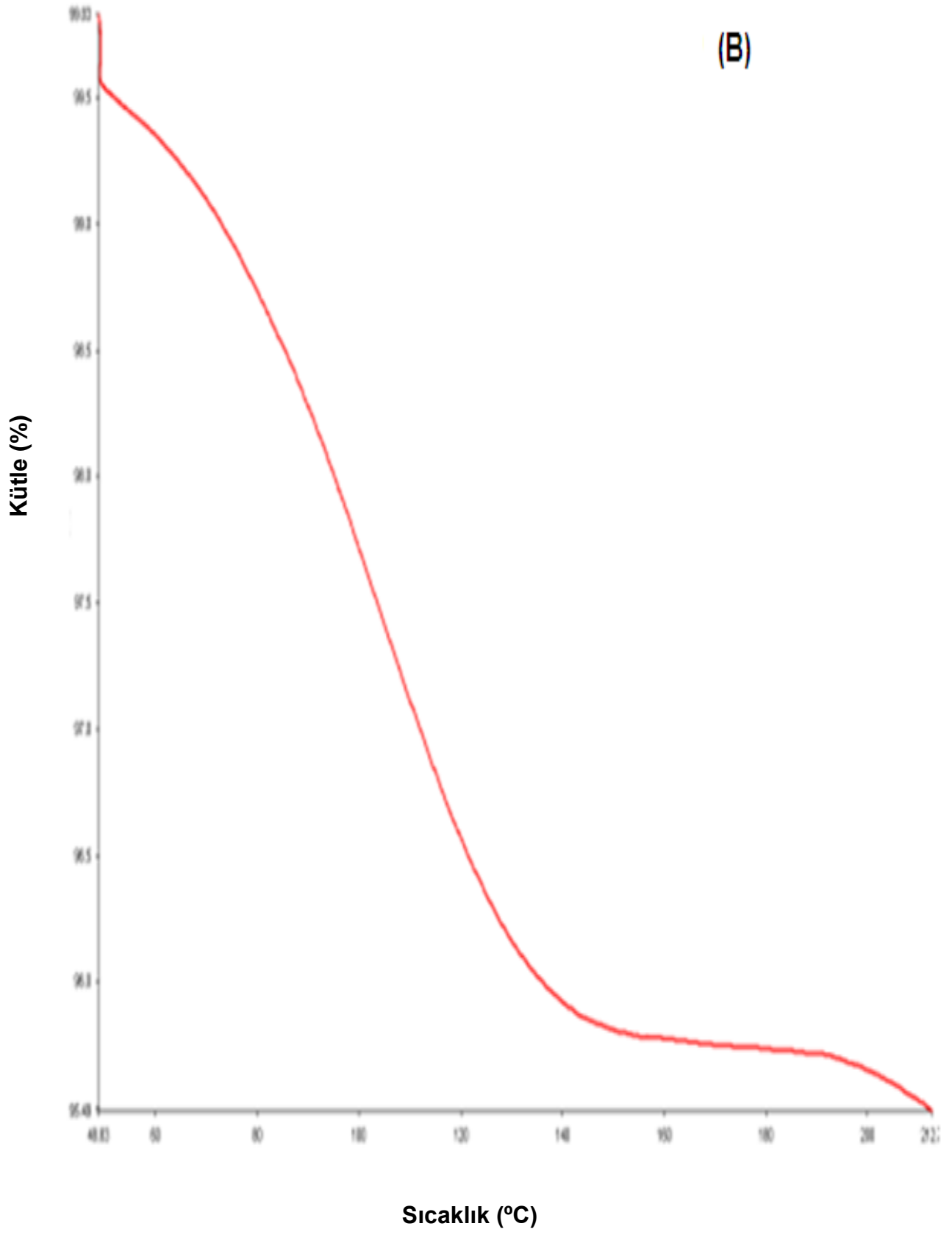
Şekil 4.4. DSC Termogramları; (A) Doğal Mısır Nişastası, (B) MN1, (C) MN2.

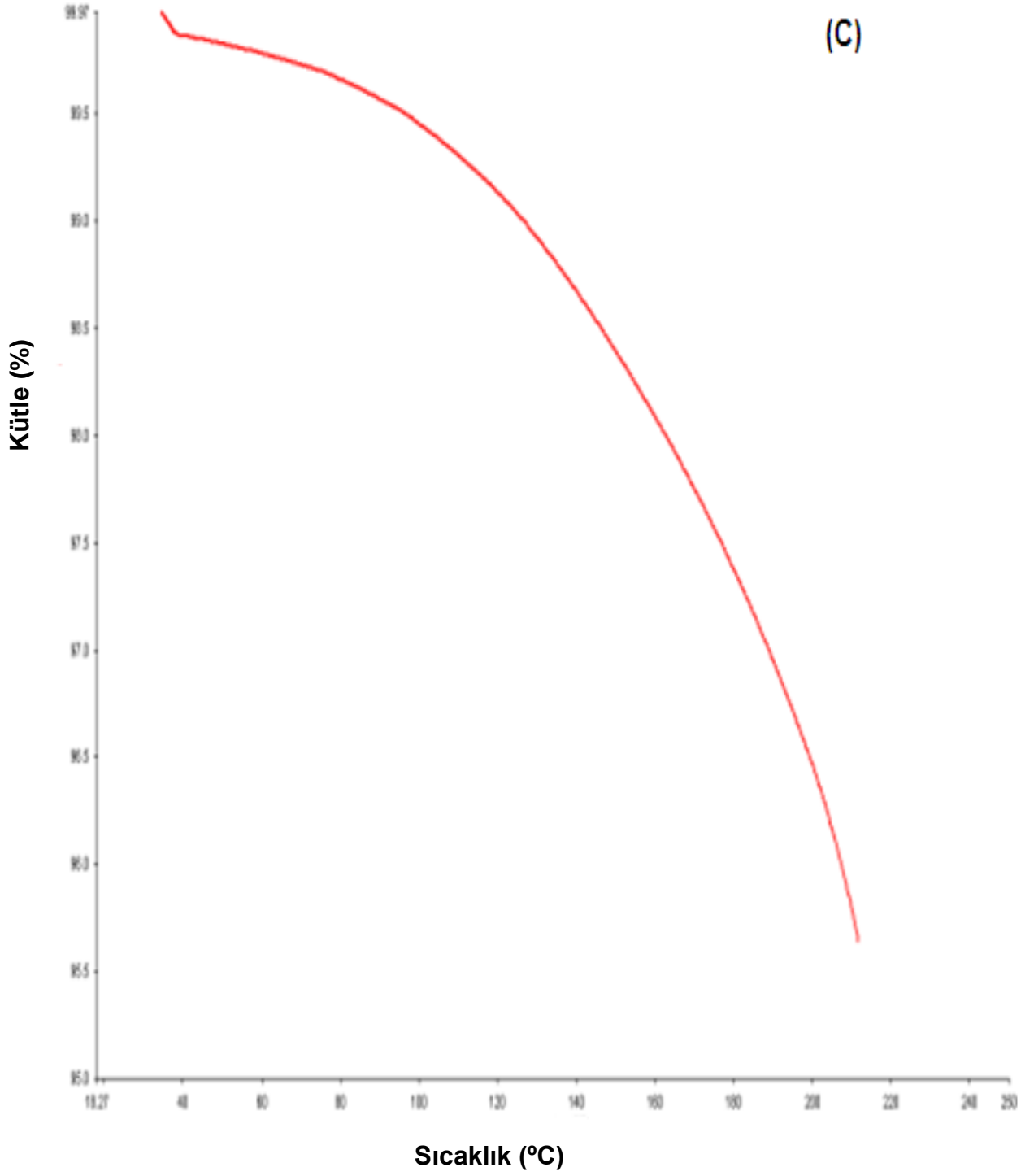
Doğal mısır nişastasının DSC termogramında, nişastanın 270°C'lere kadar erimediği, ancak 275°C'de yapısının bozulduğu ve ısının biraz daha artırılması ile yapısının tamamen bozulduğu/dağıldığı anlaşılmaktadır. MN'lerde ise çok daha düşük sıcaklıklarda erimenin başladığı ve artan ısı ile yapının tamamen

bozunduğu anlaşılmaktadır. Burda MN1 için erime sıcaklığı 128°C ve MN2 için bu değer 110°C olarak belirlenmiştir. Burda MN'lerde oksitleme yüzdesi arttıa erimenin kolaylaştığı bu da yapının daha amorf olduğunu göstermektedir.

Doğal mısır nişastası, MN1 ve MN2'lerin yüksek sıcaklıklarda kütle kayıplarının nasıl olduğunu anlayabilmek için TGA alışması yapılmıştır. Elde edilen termogramlar, Şekil 4.5'te sunulmuştur. Yapılan alışmalar, nişastanın erimeden önce yapısının bozulduğunu/dağıldığını göstermektedir. Nişastanın türüne bağlı olarak nişastanın 240-270°C'lerde bozulduğu ve hemen sonrasında yapının eridiği ve büyük oranda kaybolduğu belirlenmiştir (Jenkins and Donald 1998); (KIM, WIESENBORN et al. 1995).







Şekil 4.5. TGA termogramları: (A) Doğal Mısır Nişastası, (B) MN1, (C) MN2.

DSC ve TGA analizlerinde 40°C'den 400°C'ye kadar 10°C/dak ısıtma hızında ve azot atmosferinde ısıtılmıştır. MN1 ve MN2'lerin, artan sıcaklıkla yani 40°C'den 150°C'lere kadar azot atmosferinde 10°C/dak ısıtma hızında ısıtıldığında sırasıyla kütesinin yüzde %5'i ve %6'sı kaybolmaktadır. Burdan çıkarılacak sonuç ise DSC ile belirlenen erime sıcaklıklarıyla ilgili bilgilerin TGA ile desteklenmesidir.

4.2. Polimer Üretimi ve Karakterizasyonu

4.2.1. Polimerlerin Üretimi

Nişasta-g-PLA kopolimerinin sentezlenmesinde yapılan pek çok çalışma vardır. Literatürde hidrofilik nişastanın, hidrofobik PLA ile uyumunu arttırabilmek kararlı yapabilmek için maleik anhidrit kullanılmıştır. İki fazın birbirine çok iyi uyum gösterdiği görülmüştür (Jang, Shin et al. 2007). Genelde yapılan çalışmaların (giriş kısmında belirtilmiştir). Nişasta ile PLA ayrı iki fazın birbirine uyum sağlayabilmesi için değişik katkıları kullanılmıştır. Yapılan bazı çalışmalarda nanokompozitler kullanılmıştır. Örneğin Thellen ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada montmorillonite silika tabakalarının (yapıya termal ve mekanik kararlılık sağlamak, viskozite değerini arttırmak için kullanılmıştır.) iki fazı çok iyi bütünleştirdiği ve ekstrüderde filmler yaptığı gözlemlenmiştir (Thellen, Orroth et al. 2005). Yine ekstrüderlerde yapılan bir çalışmada kompetibilizer olarak metilendifenil diisosiyanat kullanılmış elde edilen filmlerin esnek ve istenilen özelliklere yakın olduğu saptanmıştır (Wang, Sun et al. 2001).

Bu polimerizasyonda Nişasta ve LLA'nın graft kopolimerleşmesi farklı monomer oranlarında vakum altında NaOH ortamında çözücü (ayrıca katalizör görevi de görmektedir.) olarak DMSO, katalizörlerden Sn(Oct)₂ kullanılmış ve özgün bir yöntemle polimerler üretilmiştir. Graft kopolimerizasyon reaksiyonları sonuçlarının değerlendirilmesi için aşağıdaki formülle "graftlaşma yüzdesi" hesaplanmıştır.

$$\text{Graftlaşma Yüzdesi} = (m_1 - m_0 / m_0) \times 100$$

Burada m₁ ve m₀ sırasıyla graftlanmış kopolimerin ve doğal nişastanın kütesini (g) göstermektedir.

Polimerizasyonların; nişasta türlerine, monomer oranlarına kullanılan katalizörün oranı göre ve elde edilen graftlaşma yüzdeleri Çizelge 4.2'de topluca sunulmuştur.

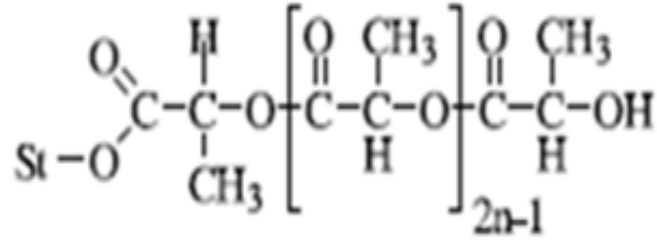
Çizelge 4.2. LLA'nın, Nişasta ve M.N'ler Varlığında Polimerizasyonu.

Kopolimer İsmi	Nişasta Türü	Nişasta/LLA Oranı**	Sn(Oct) ₂ /LLA Oranı*	Graftlanma Yüzdesi
KP1	Nişasta	1/1	3/1000	11.7
KP2	Nişasta	1/3	3/1000	16.8
KP3	Nişasta	1/5	3/1000	31.9
KP4	Nişasta	1/5	9/1000	31.7
KP5	Nişasta	1/5	15/1000	32.3
KP6	Nişasta/(gliserin)	1/1/0,2**	3/1000	12.2
KP7	Nişasta/(gliserin)	1/3/0,2**	3/1000	14.5
KP8	Nişasta/(gliserin)	1/5/0,2**	3/1000	29.7
KP9	MN1	1/5	3/1000	30
KP10	MN1/(gliserin)	1/5/0,2**	3/1000	29.8
KP11	MN2	1/1	3/1000	9.6
KP12	MN2	1/3	3/1000	15.4
KP13	MN2	1/5	3/1000	27.5
KP14	MN2	1/5	9/1000	26.8
KP15	MN2	1/5	15/1000	27.2
KP16	MN2/(gliserin)	1/5/0,2**	3/1000	26.4

** En sağdaki değerler gliserinin nişastalara göre oranını göstermektedir.

* Polimerizasyondaki Sn(Oct)₂'nin LLA'ya olan molar oranı.

Çizelgeden görüleceği üzere Nişasta/LLA veya MN/LLA oranının 1/5 olduğu oranlarda graflanma derecesinin maksimuma ulaştığı görülmektedir. Daha düşük oranlarda bu değer %11'lere gerilemektedir. Çizelgede görüldüğü gibi sentezlenen polimerlerin kimyasal yapılarının belirlenmesi için FTIR, NMR ve titrasyon çalışmaları; termal özelliklerinin belirlenmesi için ise DSC ve TGA çalışmaları gerçekleştirilmiştir.



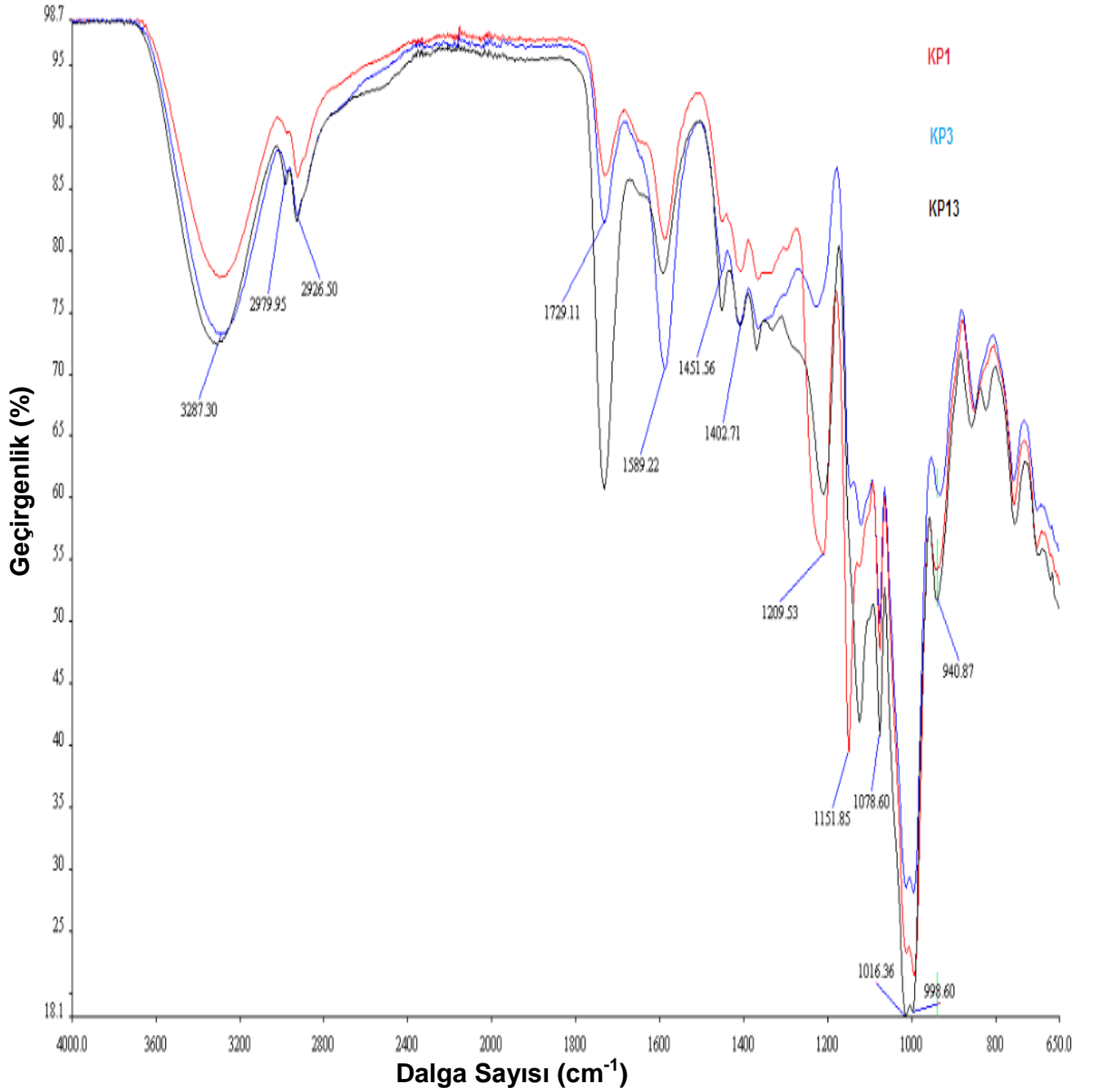
Nişasta-g-PLA

Şekil 4.6. Nişasta-g-PLA kopolimerinin öngörülen yapısı.

4.2.2. Polimerlerin Karakterizasyonu

4.2.2.1. FTIR Çalışmaları

FTIR çalışmaları, üretilen polimerlerin kimyasal yapılarını daha iyi anlayabilmek, ve polimerizasyondaki bağlanmaları inceleyebilmek için yapılmıştır. Şekil 4.7'de spektrumlar bazı polimerlerin spektrumları gösterilmiştir.



Şekil 4.7. FTIR spektrumları; KP1, KP3, KP13

Burada görülen 3300 cm^{-1} 'lerdeki pik OH pikidir. Bu pikin alanı graflanmadan dolayı küçülmüştür. 2990 cm^{-1} 'deki pik C-H band titreşiminden (nişastanın moleküler yapısından olan) kaynaklanan piktir. 1730 cm^{-1} 'te görülen pik ise homolaktik asitteki ve LLA karışımındaki C=O pikidir. 1600 cm^{-1} 'de görülen pik nişastadaki CH_2 bandını göstermektedir. 1402 ve 1451'de görülen pik ise CH_3 'e aittir. 1208 cm^{-1} 'de görülen pik C-C(=O)-O bağının graflanmanın olduğunu gösterir karakteristik piktir. 1100 cm^{-1} 'lerde görülen pik ise nişastanın yapısındaki C-O-C bağlanmasını ifade etmektedir. Literatür çalışmalarını incelendiğinde pek fazla sonuç elde edilememekle birlikte yapılan çalışmalarda üretilen polimerlerin bu dalga sayılarına yakın değerler çıktığı görülmektedir (Gong, Wang et al. 2006).

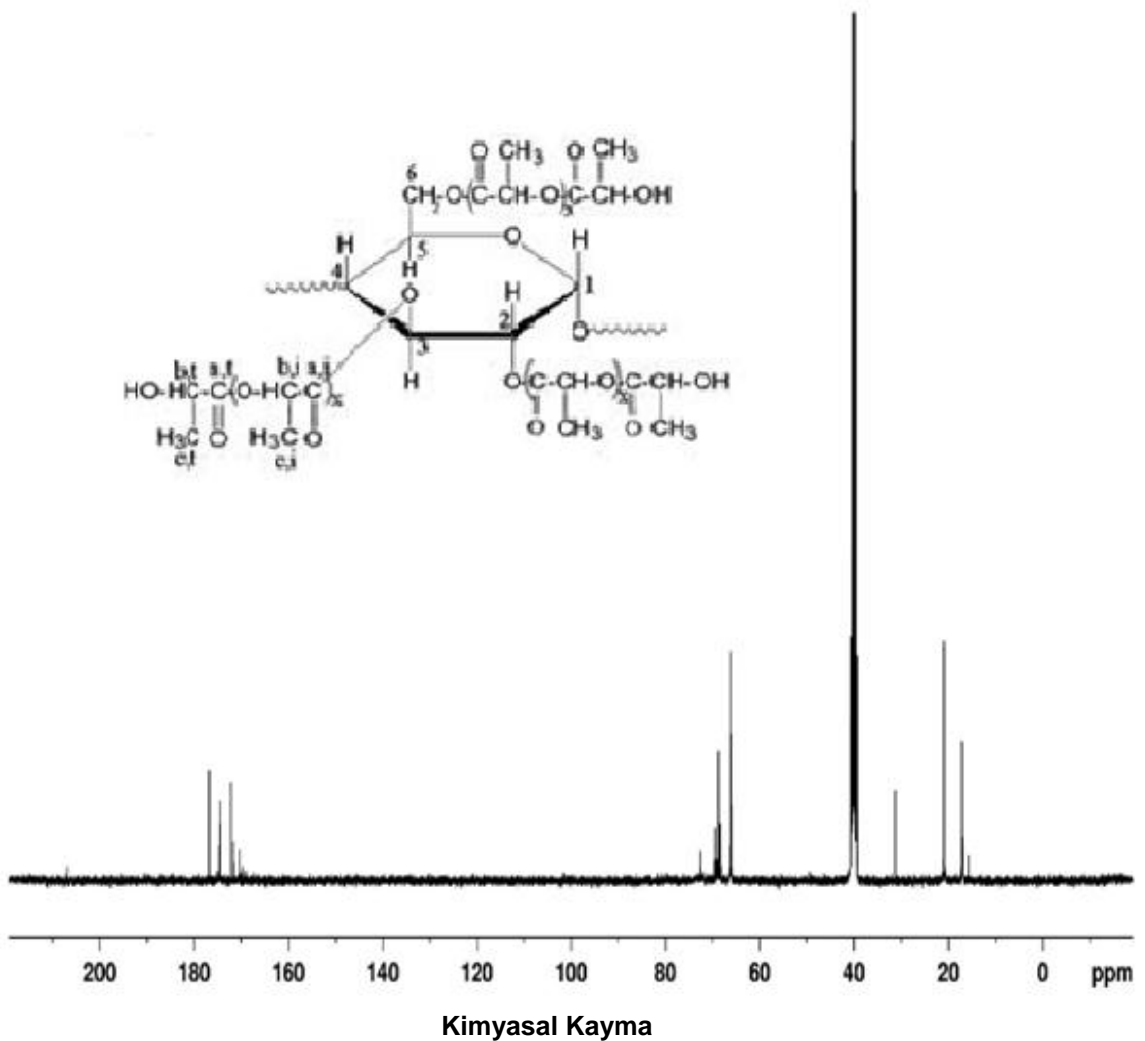
Çizelge 4.3. Polimerlerin FTIR Spektrumunda Görülen Karakteristik Pikleri.

Karakteristik Pik	Dalga Sayısı (cm^{-1})
OH gerilme titreşim modu	3287
CH gerilme titreşim modu	2979, 2926
C=O (karbonil) bükülme modu	1729
CH_3 gerilme titreşim modu	1402, 1451
C-C(=)-O gerilme titreşim modu	1209
C-O gerilme titreşim modu	1151, 1078, 1006
C-C bağ gerilme titreşim modu	998, 940

4.2.2.2. NMR Çalışmaları

NMR, Nuclear Magnetic Rezonans, FTIR spektrumuna göre polimerlerin analizinde daha detaylı bilgiler verir. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR analizleri yapılabilir. ^{13}C -NMR proton NMR 'a göre daha dar pik verir ve kimyasal kayma değerleri ^1H -NMR'a göre 20 kat daha büyüktür. Bu çalışmada ^{13}C -NMR'ı kullanılmıştır.

Burada amaç polimerin kimyasal yapısını daha iyi görebilmek (polimerde bulunan C'nun kimyasal çevresi farkından yararlanılıyor.) ve oluşan bağlanmaları daha iyi analiz edebilmektir. Şekil 4.8'de görülen ^{13}C -NMR spektrumunun analizi yapılmış ve yorumlanmıştır.



Şekil 4.8. KP3'ün örnek ^{13}C -NMR spektrumu.

20 ppm'de görülen yarıлма LLA'deki sonlandırıcı metil karbonu; 16,6'da görülen ise LLA'deki başlatıcı karbonil (C=O) pikidir. 30 ppm ve 40 ppm'de ise sırasıyla

aseton ve DMSO (dimetilsulfoksit) pikidir. 60-100 arasında görülen ise nişastadaki karakteristik piklerdir. 160 ve 180'lerde görülen pikler graflanmanın olduğu karakteristik piklerdir. Homolaktik asit/LLA pikleri 16.6, 20 ppm; 66,255 ppm 169.7, 174.2 ppm'lerde görülmektedir. 174.2, 173.9 ve 173.7 ppm'de LLA'deki (C=O)'ların sırasıyla nişastadaki 6.C, 2.C ve 3.C'deki (Şekil 4.8) bağlanmaları göstermektedir.

Çizelge 4.4. KP3'ün ¹³C-NMR Spektrumunda Görülen Kimyasal Kayma Değerleri

¹³ C assignment	Kimyasal Kayma (ppm)
C1,n ^a	100.4
C1 ^b	99.9
C2	71.9
C2s ^c	70.6
C2-s3	69.5
C3	73.1
C3s	71.6
C3-s2	70.5
C4	78.8
C4,n	70.3
C4-s3	72.6
C5	71.5
C5,n	72.6
C5-s6	68.6
C6	60.4
C6,n	60.6
C6s	62.8
Ca,t ^d	174.2,173.9,173.7
Ca,i ^e	169.8,169.4,169.0

Cb,t	65.8–65.6
Cb,i	67.9–67.7
Cc,t	20.1
Cc,i	16.5

a : Sonlanmamış nişastanın 1. karbonunu gösterir.

b : Ortamda kalan nişastanın 1.karbonunu gösterir.

c : Esterleşmiş nişastanın 3.karbonunun yanındaki komşu yerdeğiştirmiş 2.karbonu gösterir..

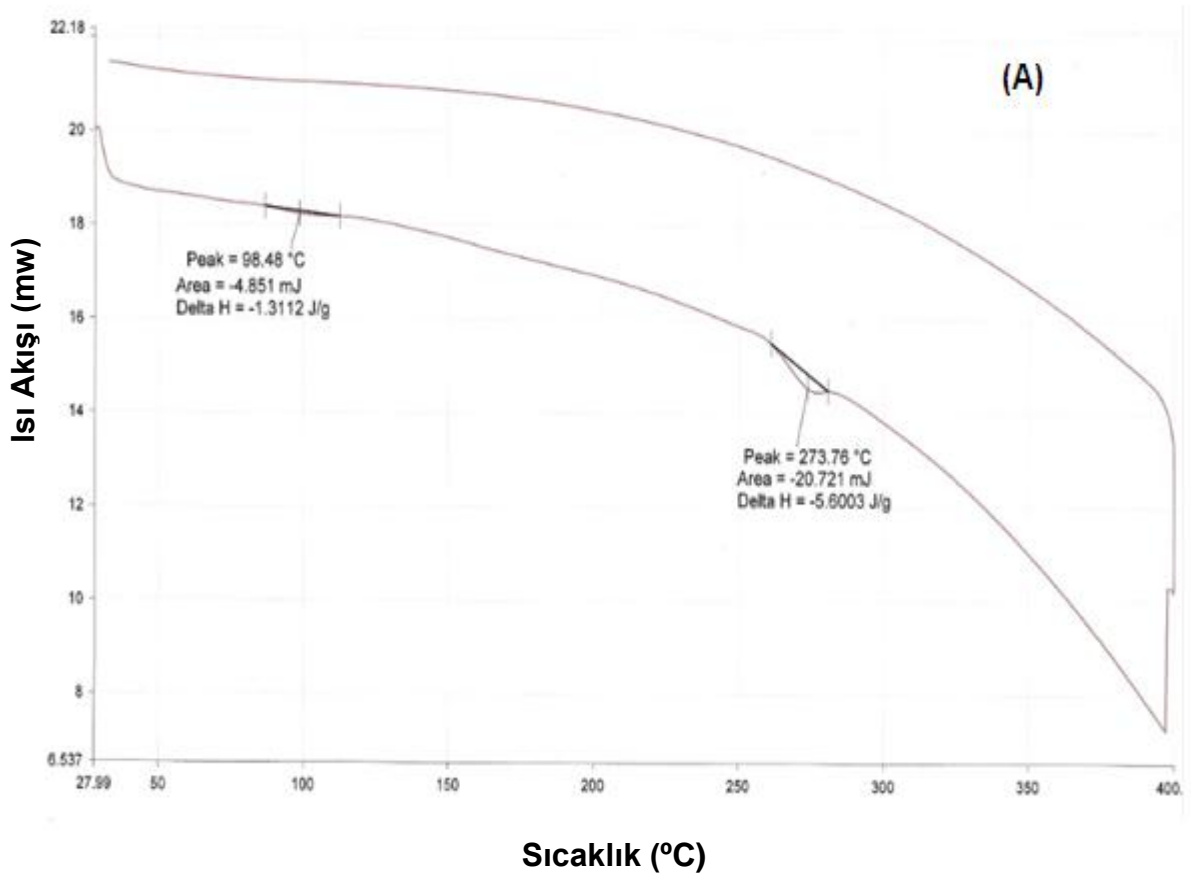
d : Hidroksil (OH) uç grubunun yanındaki LLA'nın karbonil karbonunu gösterir.

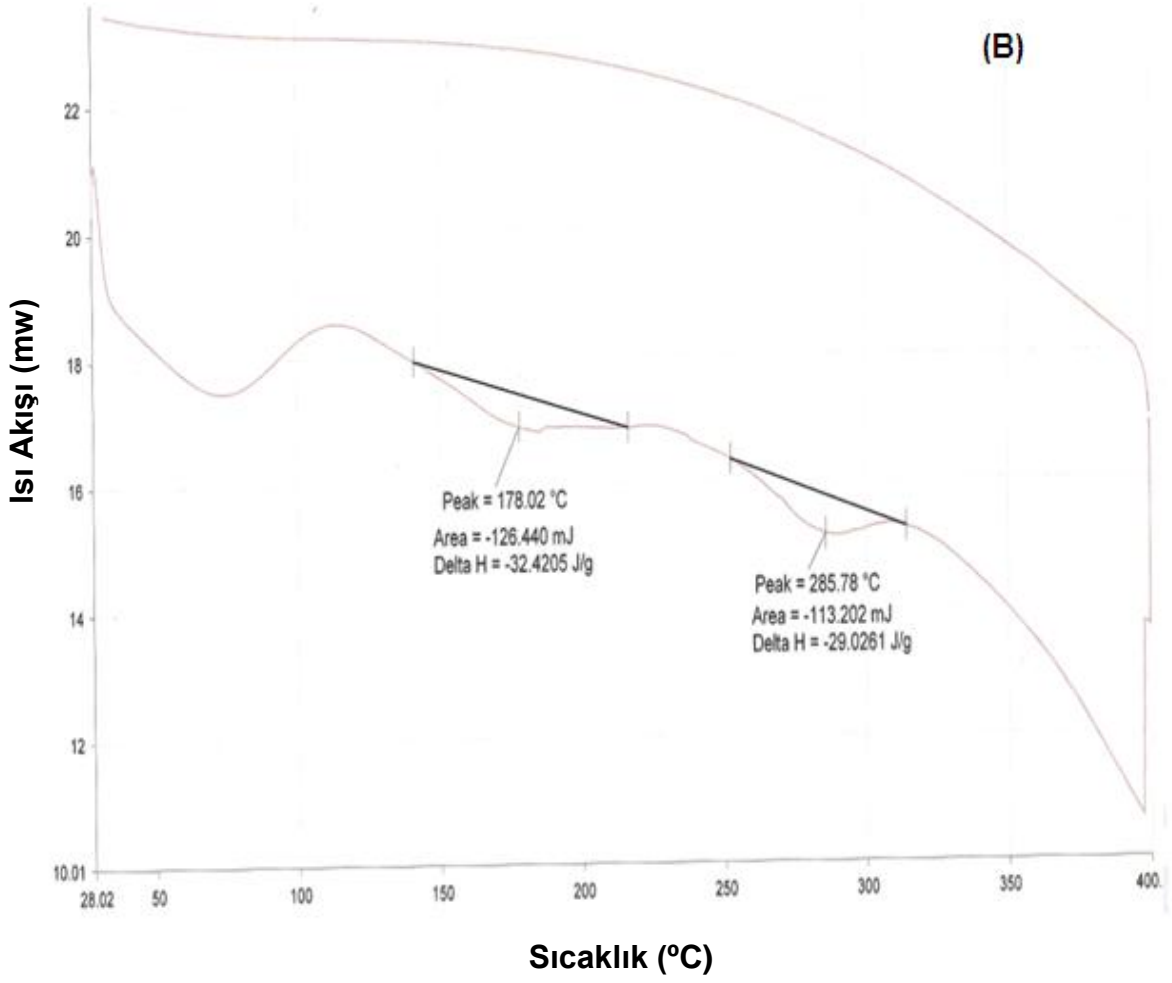
e : LLA'daki ana karbonil karbonunu gösterir.

Literatürde yapılan çalışmalar arasında buna benzer bir çalışmaya rastlanmış ve bu analize yakın değerler çıktığı görülmüştür (Gong, Wang et al. 2006).

4.2.2.3. DSC ve TGA Çalışmaları

DSC Çalışması





Şekil 4.9. DSC termogramları; (A) KP10, (B) KP16.

Bazı polimerlerin, DSC termogramlarından elde edilen erime sıcaklıkları Çizelge 4.5'de sunulmuştur.

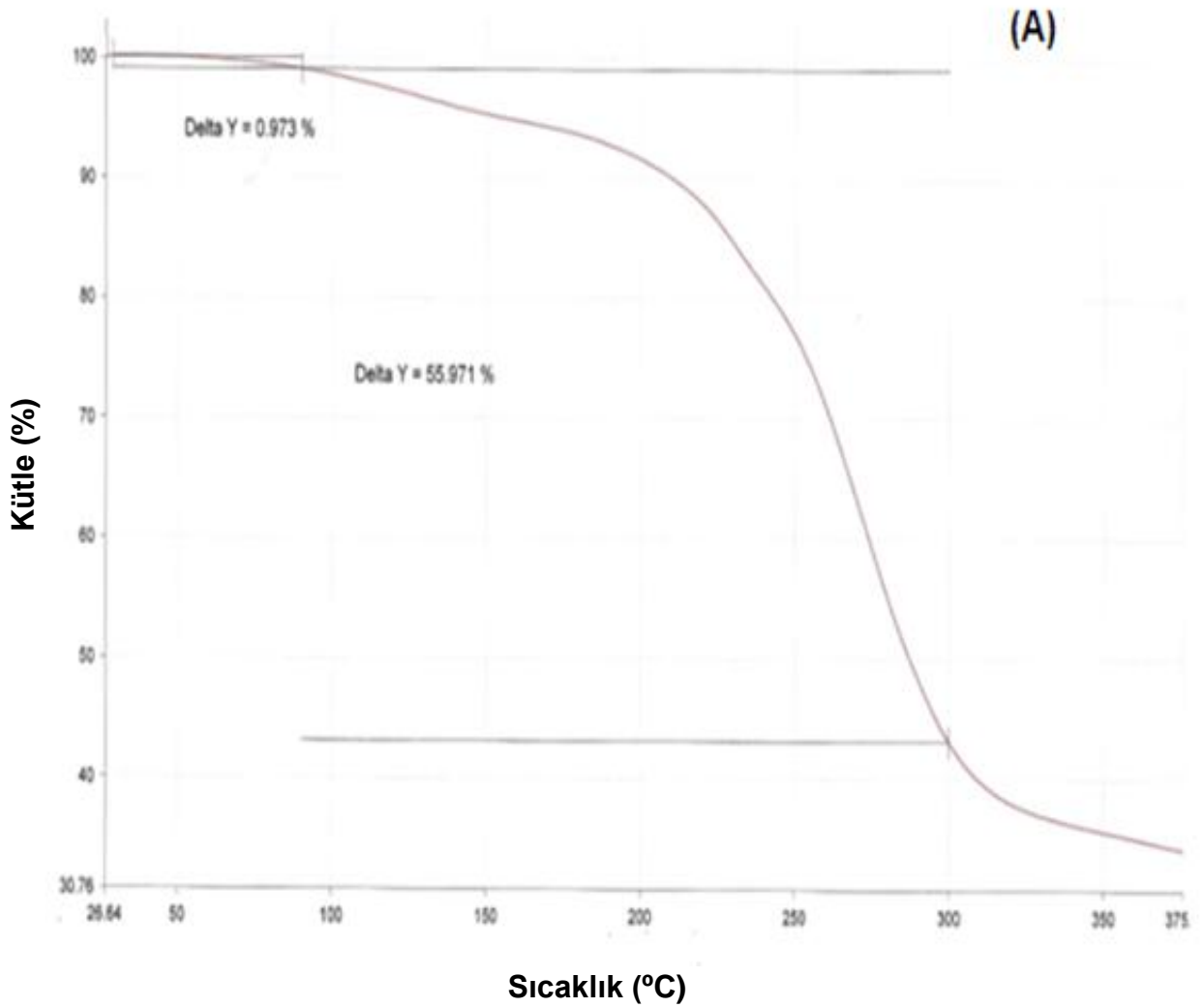
Çizelge 4.5. Bazı Polimerlerin DSC Termogramlarından Elde Edilen Erime Sıcaklıkları

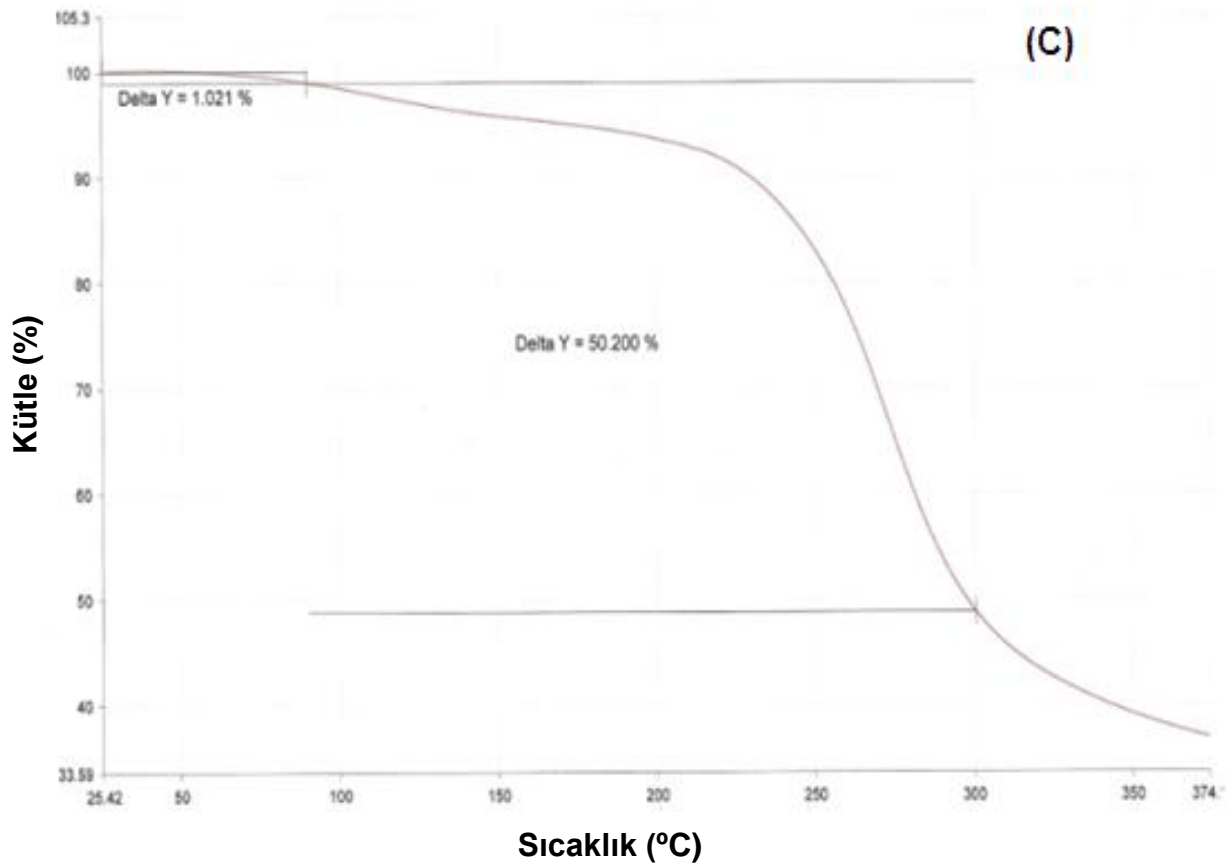
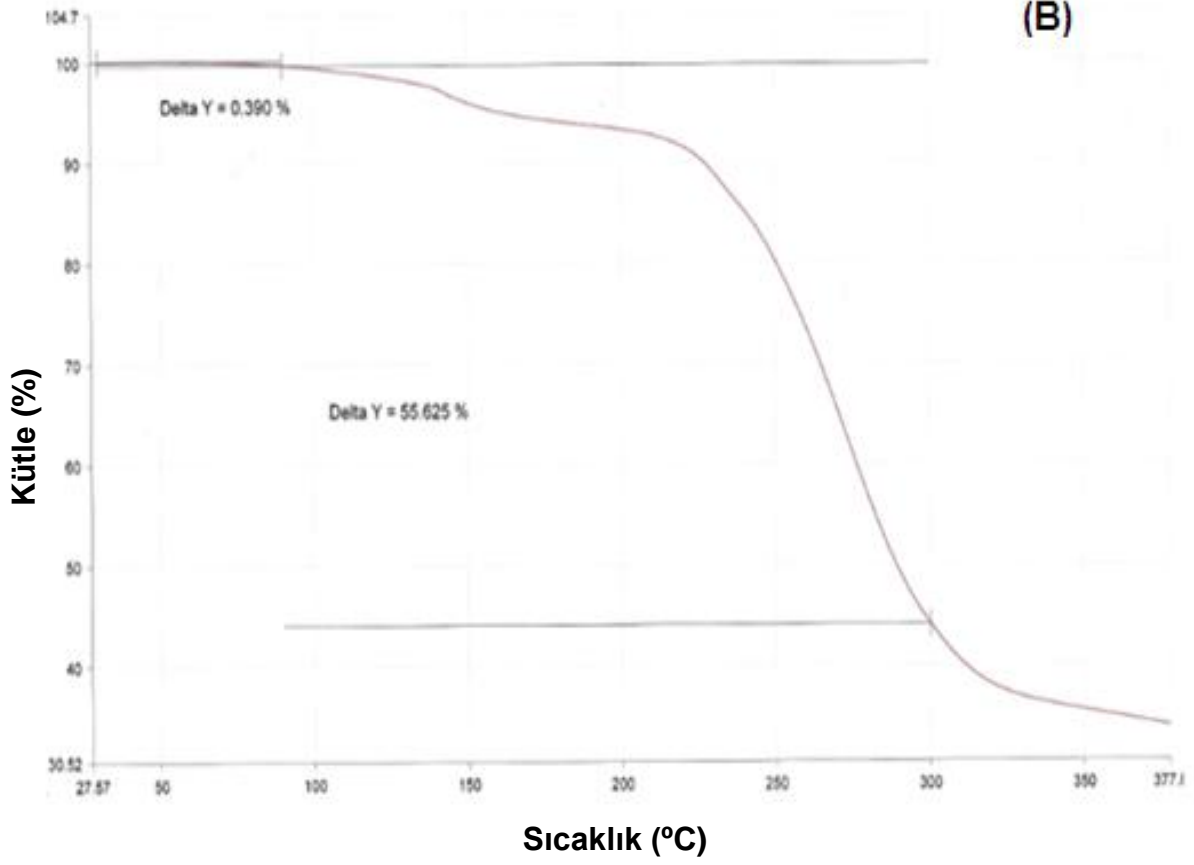
Polimer Türü	Erime Sıcaklığı (°C)
KP10	231,5
KP16	205,5

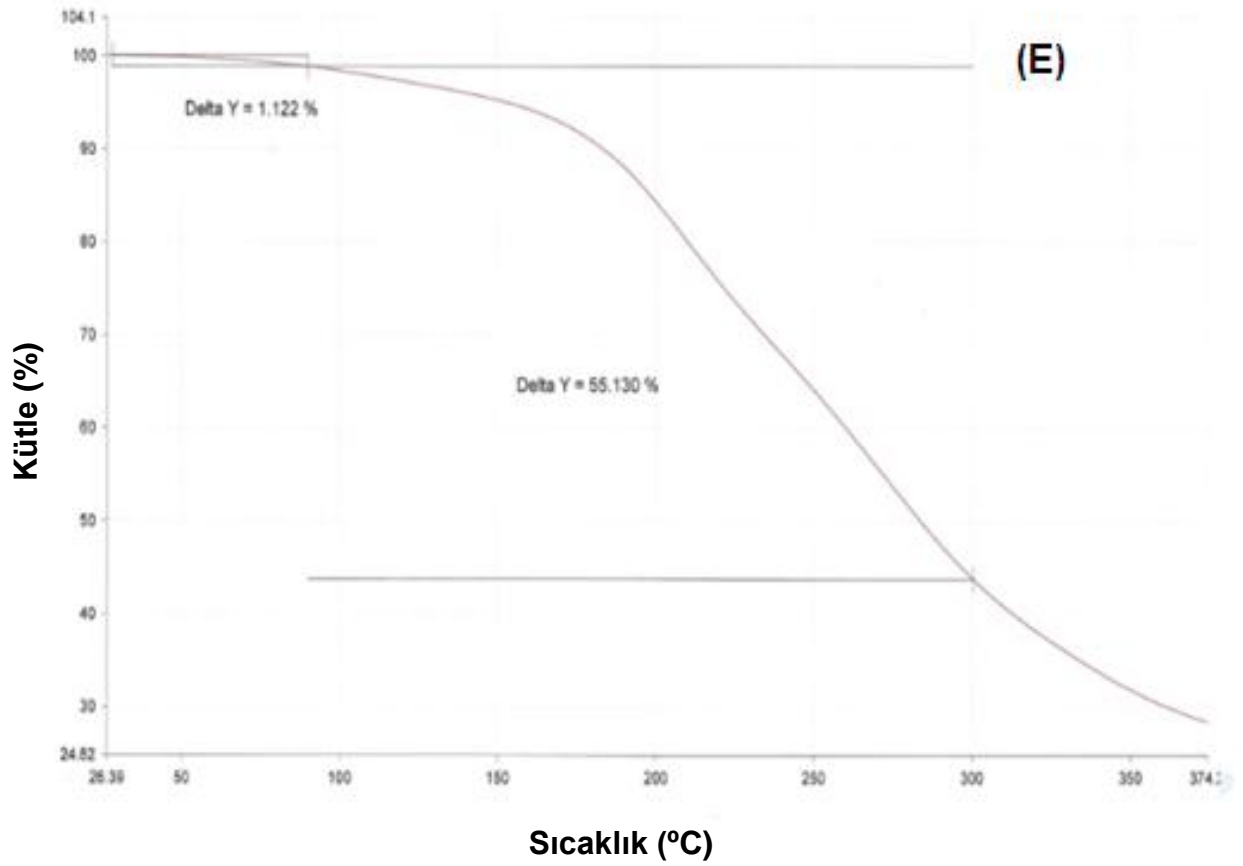
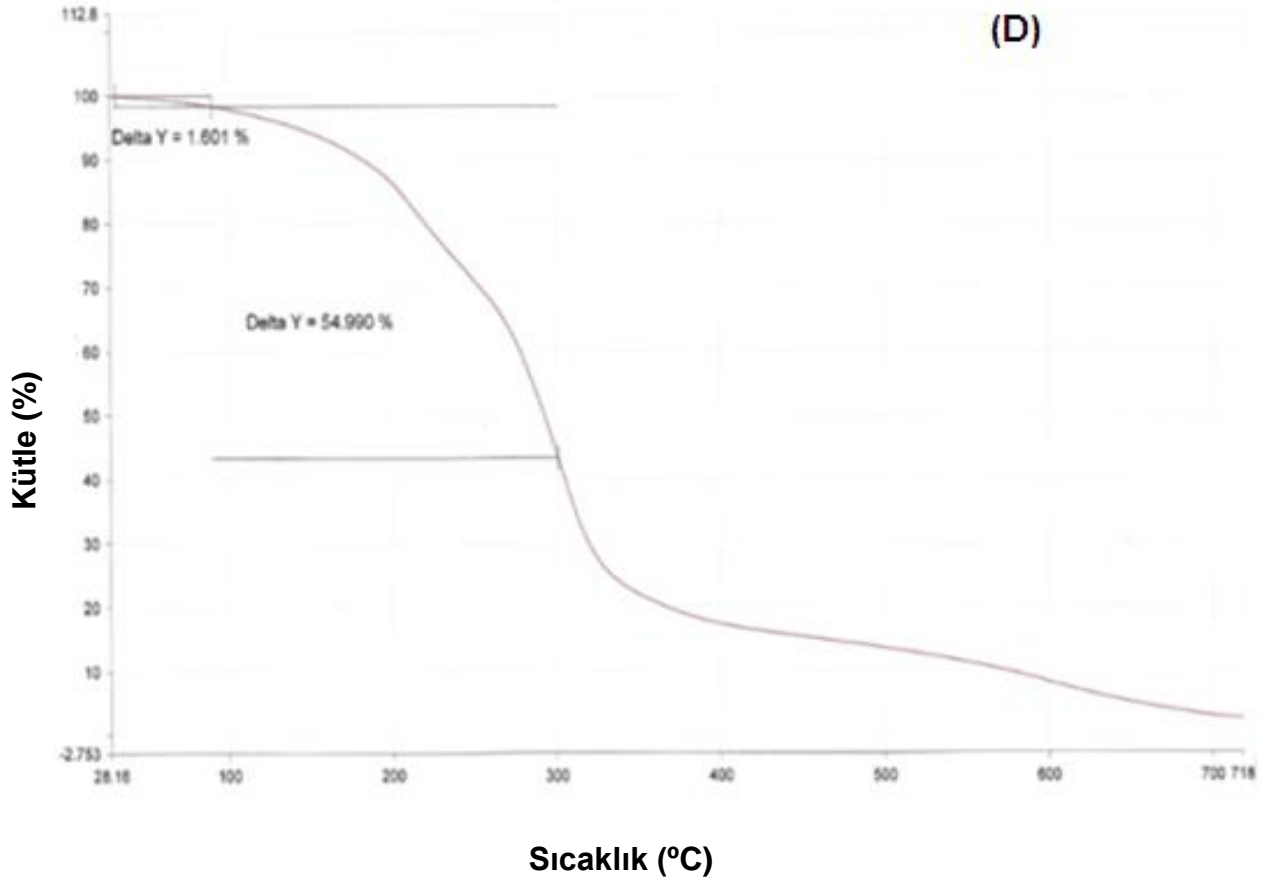
Çizelge 4.5'de görüldüğü üzere MN2/LLA ile MN1/LLA gliserin katkılı ve aynı monomer oranlarında üretilen polimerlerin okside oranı yüksek olan polimerdekinde daha yüksek erime noktası görülmüştür.

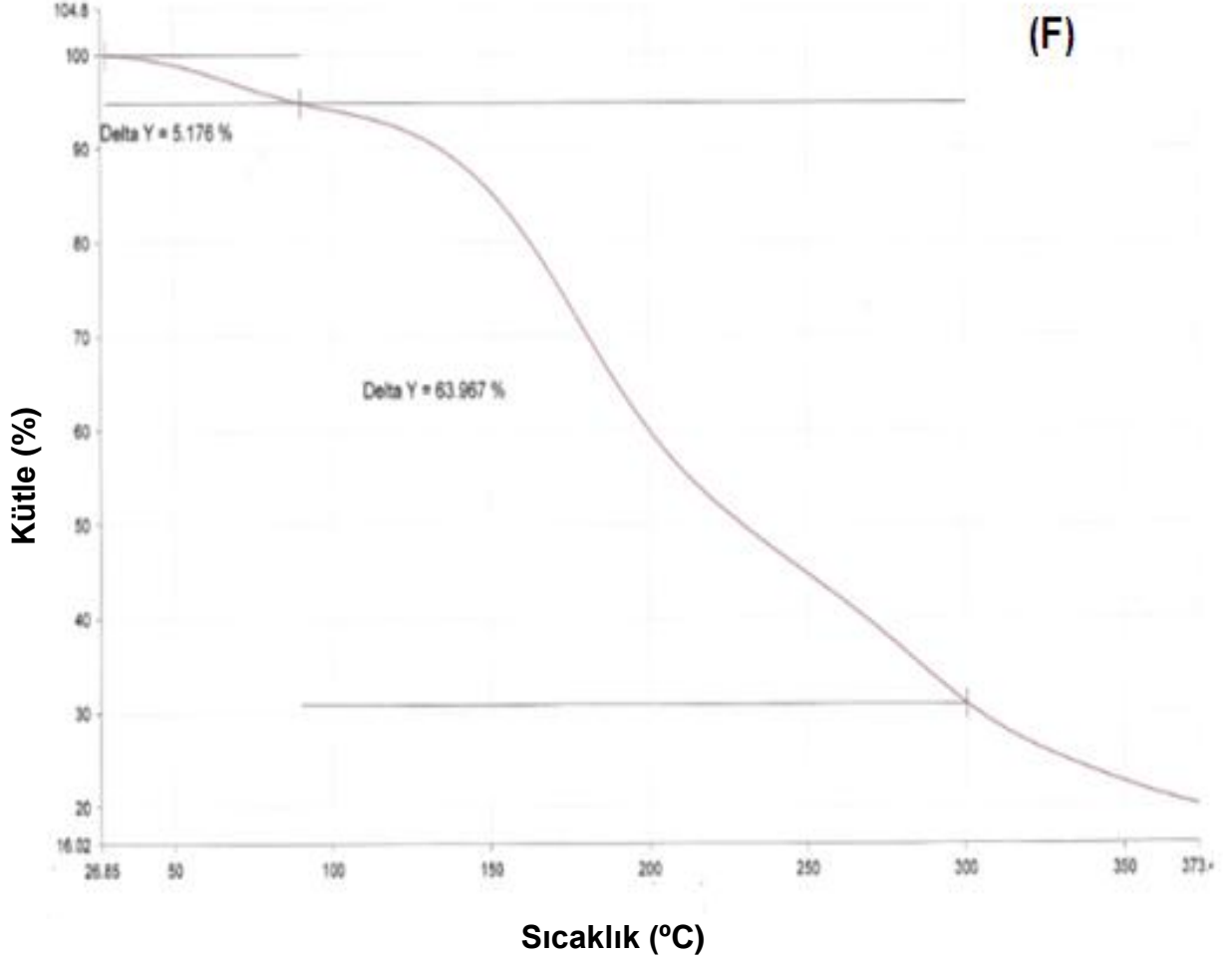
TGA Çalışması

Farklı monomer oranlarında üretilen polimerlerin yüksek sıcaklıklardaki kütle kayıpları incelendiğinde, Şekil 4.10'de görülen grafikler elde edilir. Grafiklerden çıkarılan sonuçlar genelde 90°C'deki kütle kayıplarının %1'lerde ve sıcaklık 400°C'lere kadar çıkarıldığında bu kaybın daha da fazla olduğu 300°C'lerde %50'lere çıktığı belirlenmiştir.









Şekil 4.10. Polimerlerin TGA termogramları; (A) KP6, (B) KP7, (C) KP8, (D) KP10, (E) KP12, (F) KP16.

Aşağıdaki çizelgede bazı polimerlerin Şekil 4.10'deki grafiklerden çıkılarak elde edilen 90 ve 300°C'lerdeki yüzde kütle kayıp değerleri çizelge haline sunulmuştur. Literatürde yapılan çalışmalarda TGA analizlerinde polimerlerin yüzde kayıplarınma yakın değerler bulunmuş modifiye olan nişastaların LLA ile polimerizasyonu çalışmalarına rastlanmamış ancak PLA ve Modifiye nişastaların blendinin termal özellikleri bu çalışmada elde edilen değerlere yakın çıkmıştır (Plackett 2004).

Çizelge 4.6. Bazı Polimerlerin TGA Termogramlarından Elde Edilen Yüksek Sıcaklıklarda Kütle Kayıpları

Polimer Türü	KY1@90°C*	KY2@300°C**
KP6	0.973	55.971
KP7	0.39	55.625
KP8	1.021	50.2
KP10	1.601	54.990
KP12	1.122	55.130
KP16	5.176	63.967

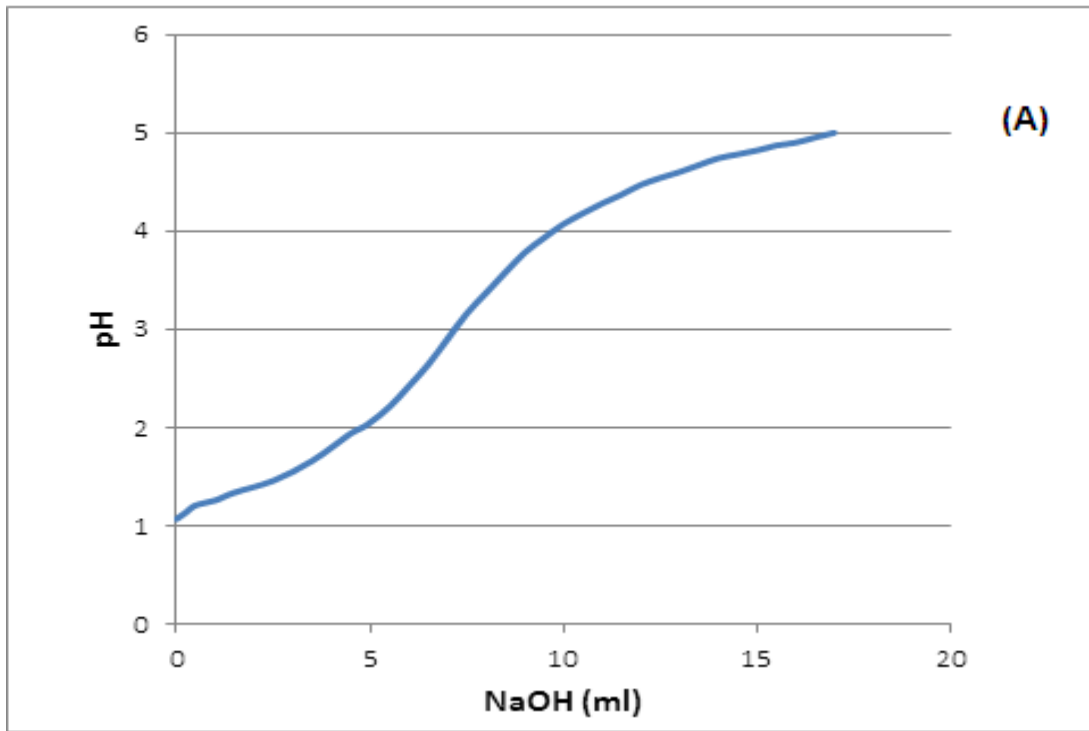
* En sağdaki değerler polimerlerin 90°C'deki yüzde kütle kayıplarını göstermektedir.

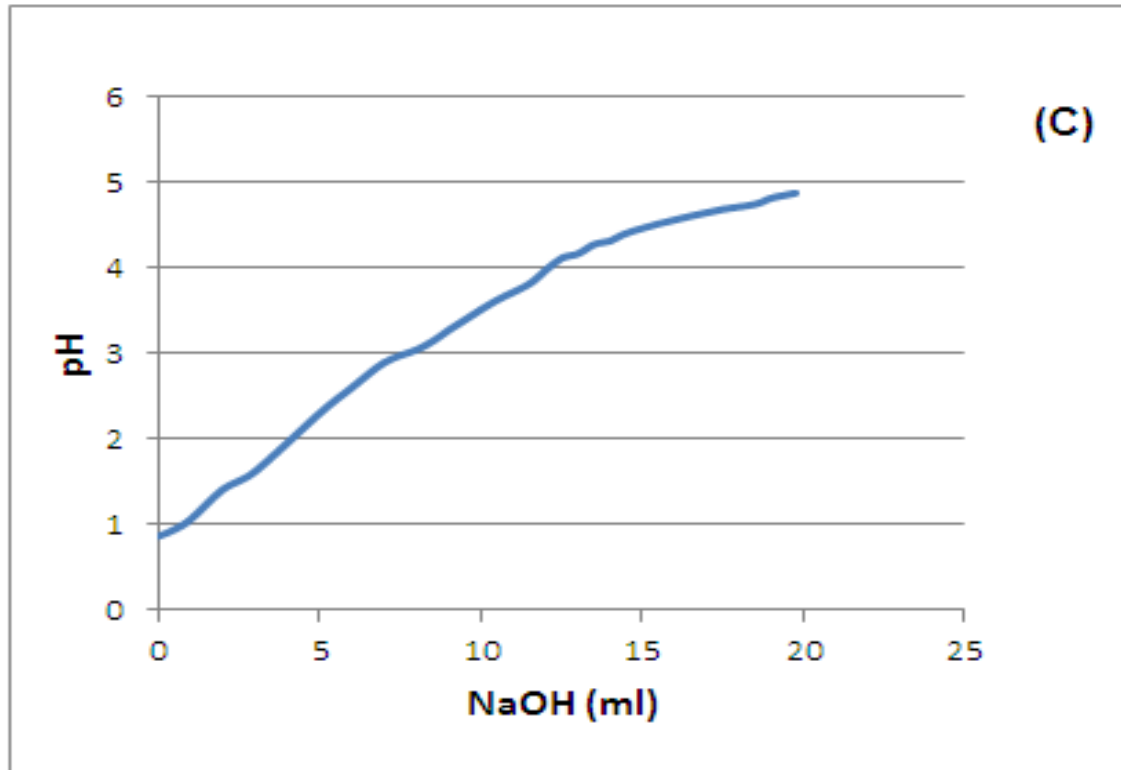
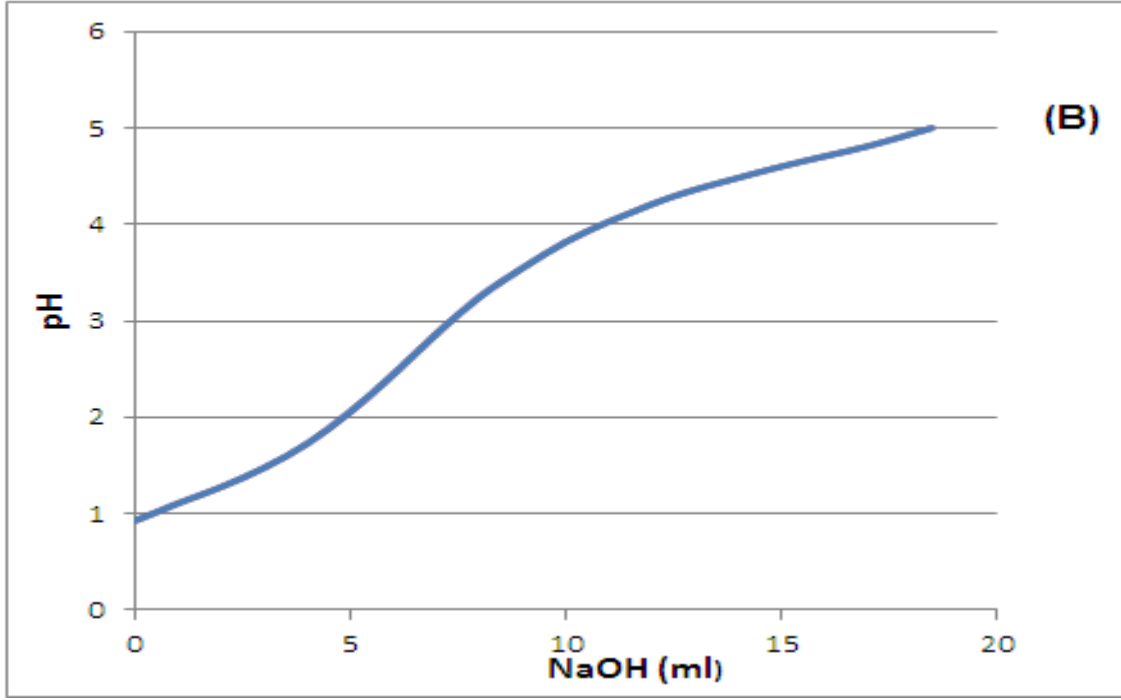
** En sağdaki değerler polimerlerin 300°C'deki yüzde kütle kayıplarını göstermektedir.

4.2.2.4. Titrasyon Çalışmaları

Katalizör ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) Etkisi

MN2'nin ve LLA ile 1/5 oranında graft kopolimerinde katalizör etkisini görmek üzere aynı şartlarda farklı oranlarda $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ kullanılarak laktik asidin modifiye nişasta üzerinde saçaklanmanın nasıl ve ne kadar olduğu hakkında titrasyon yöntemiyle uç grup tayini yapılarak fikir edinilmiştir. Şekil 4.11'de 3 farklı orandaki $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 'in 0,1M NaOH ile titrasyonunda harcanan NaOH'a karşılık karışımın pH'sını gösteren grafikler yer almaktadır. Grafiklerden çıkarılacak sonuç, aralarında en fazla harcanan hacmin katalizör oranı en fazla olanda bir başka deyişle diğerlerine göre en az graft kopolimerleşmede en az verime sahip olmaktadır.





Şekil 4.11. Katalizör Etkisi; (A) KP13, (B) KP14, (C) KP15

Çizelge 4.7.'de uç grup belirleme metoduyla elde edilen sonuçlar verilmiştir.

Çizelge 4.7. Farklı Oranlarda Sn(Oct)₂ Kullanılarak MN2/LLA:1/5 Oranında Yapılan Polimerler

Kopolimer Türü	LLA/Sn(Oct) ₂ oranı	Uç Grup Tayininden Elde Edilen %'ce Miktar*
KP13	1/0.003	29.03
KP14	1/0.009	19.36
KP15	1/0.015	11.29

*LLA'nın MN2 üzerinde yüzde ne kadar saçaklandığını gösterir

Çizelgede görüldüğü üzere yapılan polimerizasyonda katalizör olarak kullanılanlardan Sn(Oct)₂'in miktarı artırıldığında nişasta üzerinde saçaklanan laktik asidin verimi azalmakta ve düşmektedir.

4.3. Polimerlerden Film Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu

4.3.1. Polimerlerden Film Elde Edilmesi

Bir önceki iş paketinde Çizelge 4.1'de belirtilen reçeteler ile sentezlenen polimerlerden “döküm” yöntemiyle film hazırlanmıştır. Döküm için yaklaşık 1.2 g polimer (yaklaşık 0,2 mm kalınlıkta film verecek miktarda) iki paslanmaz çelik levha arasına konmuş, baskılı kalıplama sistemine (Collin, Almanya) yerleştirilmiş farklı basınç (10-140 bar), sıcaklık (90-150°C) ve sürelerde (10-150sn.) film oluşumu araştırılmıştır. Filmlerin döküm yöntemiyle üretilmeleri nedeniyle yeterli mekanik özelliklere ulaşamayacağı beklenen/öngörülen bir durumdur. Dolayısıyla öncelikle görünümleri ve ön mekanik özellikleri yönünden değerlendirme yapılmış ve özellikler Çizelge 4.2'de son kolonda tanımlanmıştır. Filmlerin döküm

yöntemiyle üretilmeleri nedeniyle yeterli mekanik özelliklere ulaşamayacağı beklenen/öngörülen bir durumdur. Dolayısıyla öncelikle görünümleri ve ön mekanik özellikleri yönünden değerlendirme yapılmış ve özellikler Çizelge 4.8’de son kolonda tanımlanmıştır.

Çizelge 4.8. Polimerik Filmlerin Genel Özellikleri. Hazırlama Koşulları. Basınç:10-140 bar; Sıcaklık: 90-150°C ve Süre: 10-150sn.

Nişasta Türü	Nişasta/LLA Oranı(g/ml)*	Sn(Oct) ₂ yüzdesi(%)**	Özellikler
Nişasta	1/1	0,3	Sert, kırılğan
Nişasta	1/3	0,3	yumuşak, sağlam değil
Nişasta	1/5	0,3	esnek, sağlam değil
Nişasta/(gliserin)	1/1/0,2*	0,3	biraz esnek, sağlam değil
Nişasta/(gliserin)	1/3/0,2*	0,3	yumuşak
Nişasta/(gliserin)	1/5/0,2*	0,3	esnek ve sağlam
MN1	1/5	0,3	esnek ve sağlam
MN1/(gliserin)	1/5/0,2*	0,3	esnek ve sağlam
MN2	1/5	0,3	esnek ve sağlam
MN2/(gliserin)	1/5/0,2*	0,3	Esnek ve sağlam

* En sağdaki değerler polimerizasyonda kullanılan gliserinin nişastaya olan oranını göstermektedir.

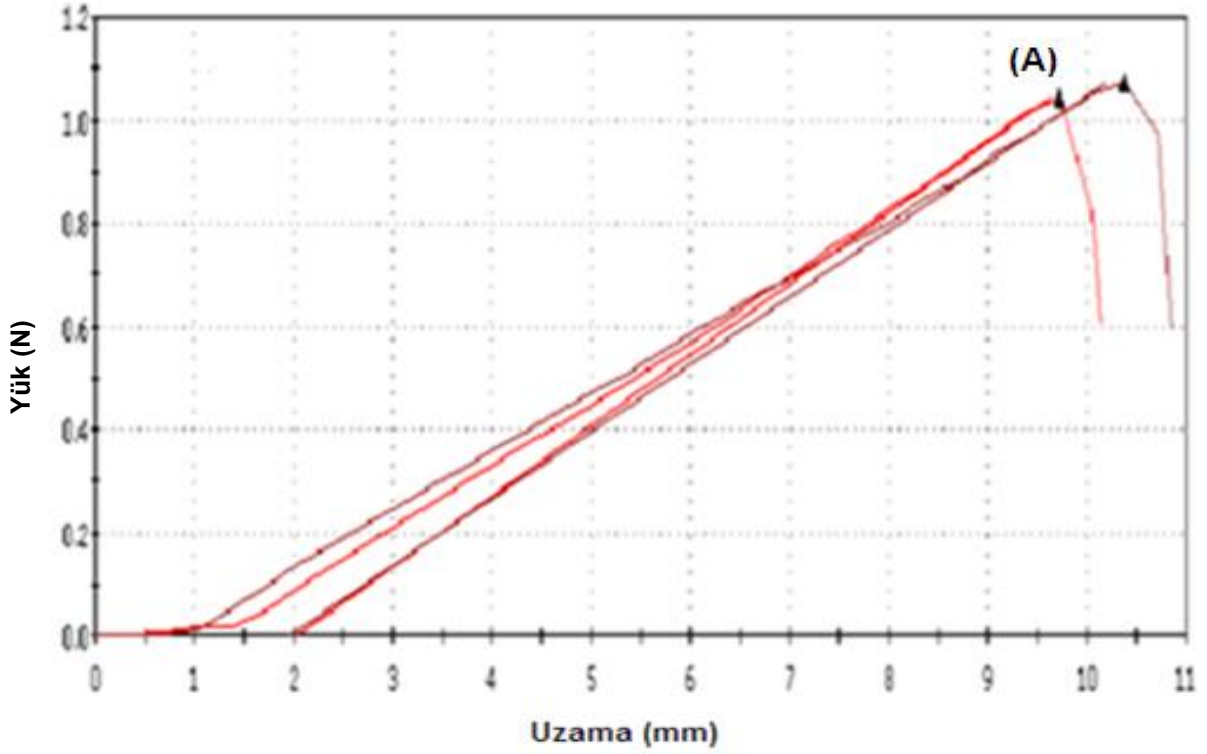
**Polimerizasyondaki Sn(Oct)₂'nin LLA'ya göre yüzdesini belirtmektedir.

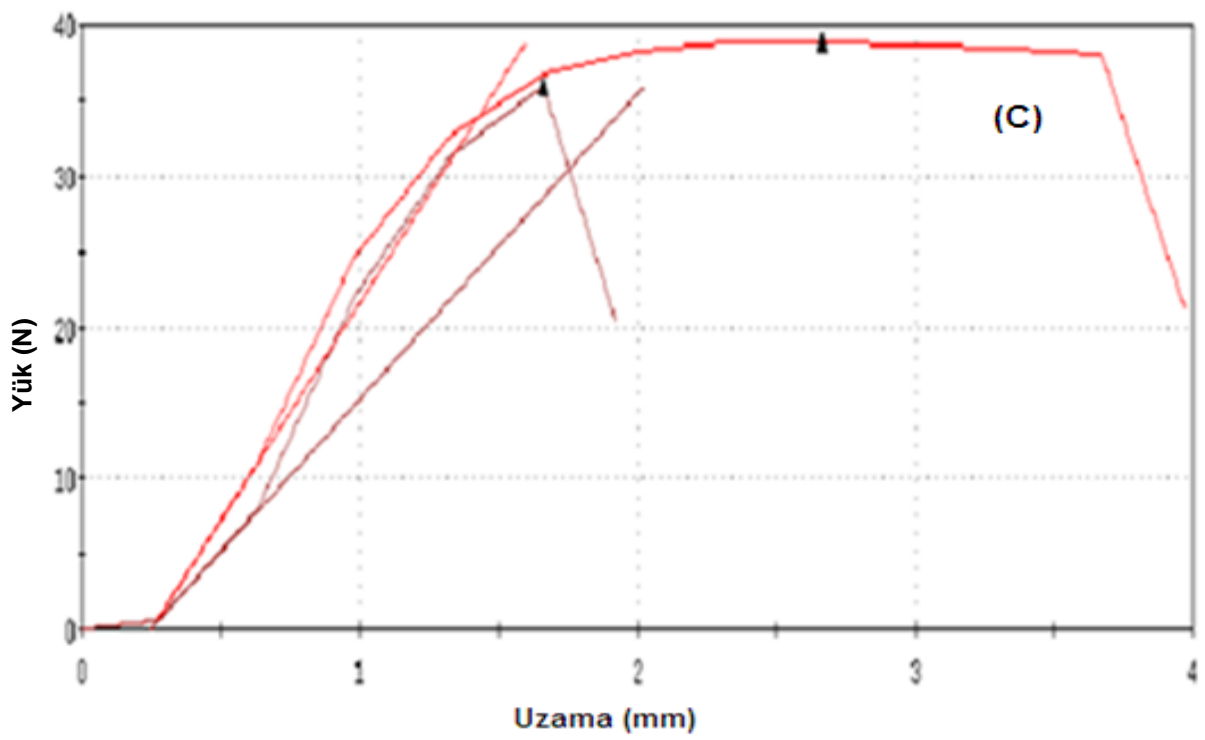
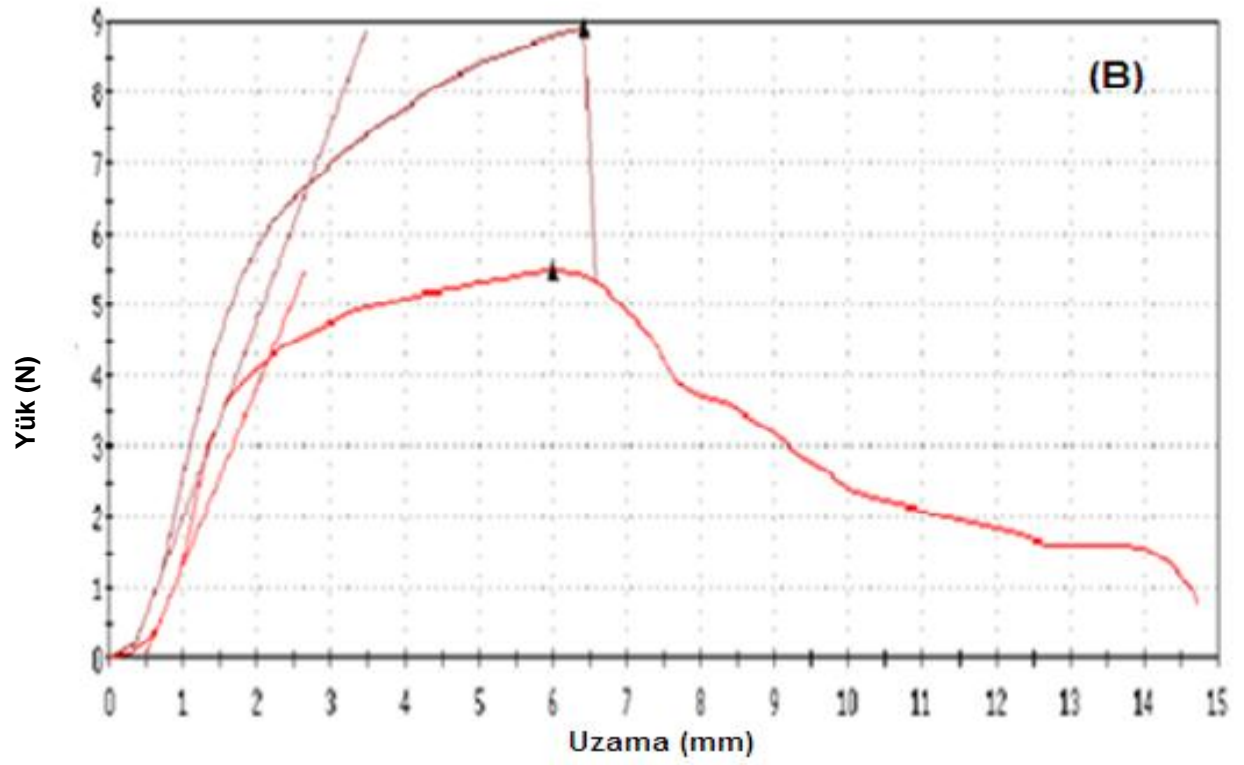
4.3.2. Filmlerin Özelliklerin Belirlenmesi

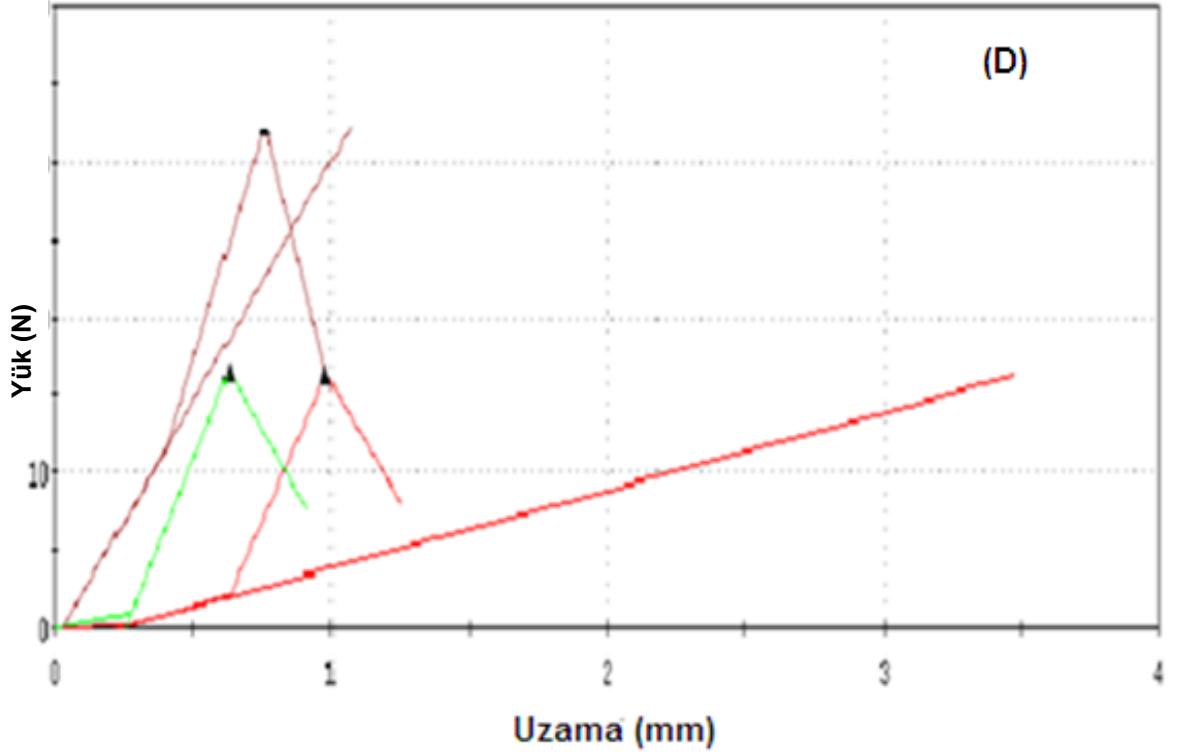
Bu filmlerin mekanik (çekme-uzama/ISO 1184–1983 standardına göre); O₂ geçirme özelliği (ASTM D3985 standardına göre); su buharı geçirgenlikleri (ASTM E96-80 standardına göre) ve kompost ortamındaki biyobozunma testleri yapılmıştır.

4.3.2.1. Filmlerin Mekanik Özellikleri

ISO 1184–1983 standardına göre filmlerin çekme-gerilme testi uygulanmıştır. 1,5-5 cm olarak hazırlanan 2'şer adet örnekler çekme-uzama testi için hazır hale getirilmiştir. Her bir örnek özel kesim cihazlarında kesilmiştir. Bu test için Instron, (İngiltere) cihazı kullanılmıştır. Elastik modülü en düşük çıkan polimer karşımının MN2'nin LLA ile graft kopolimerleşmesinin gliserin katkılı olanda olduğu tespit edilmiştir. Bu beklenen ve istenen bir sonuçtur. Uygulanan yüke karşılık filmlerin uzamasından elde edilen grafikler Şekil 4.12'de verilmiştir. Diğer sonuçlara bakıldığında LLA/nişastanın graft kopolimerleşmesinde 1/5 oranında yapıldığında elastik modülü değerin en yüksek çıktığı ve daha kırılğan olduğu yapılan testler sonucu anlaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.9'da verilmiştir.







Şekil 4.12. Filmlerin Çekme-Uzama Grafikleri: (A) KP16, (B) KP10, (C) KP7, (D) KP3.

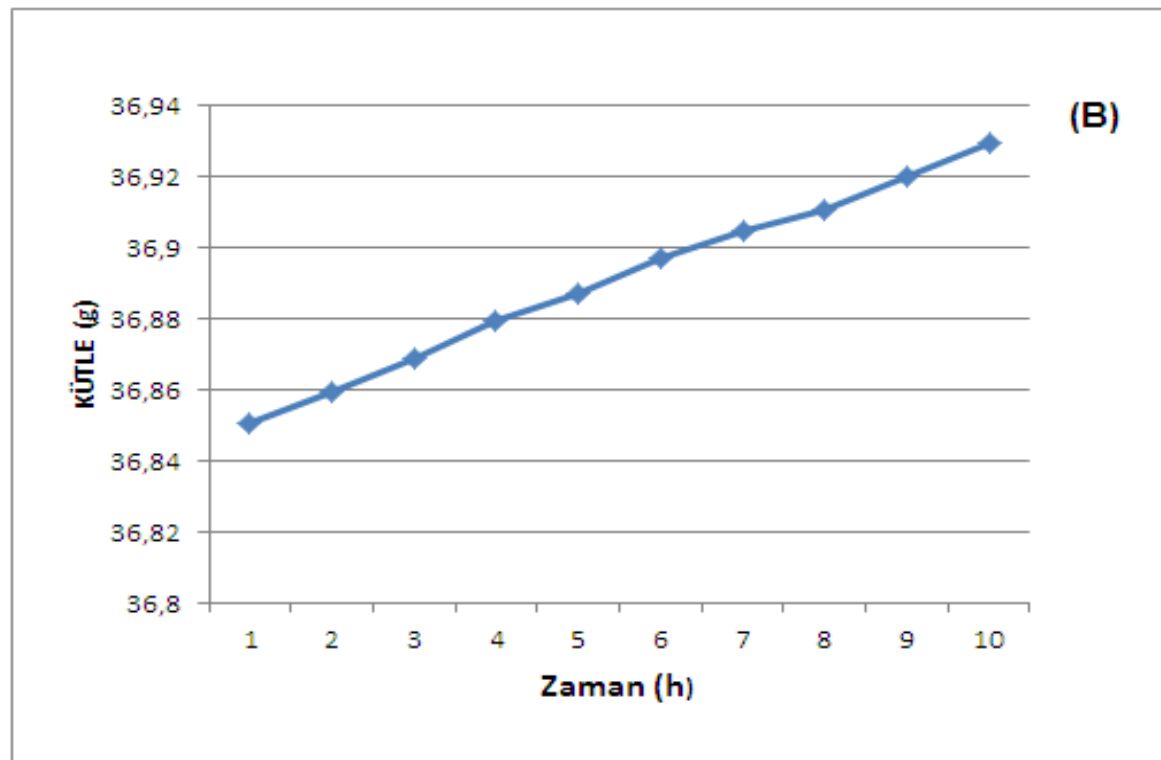
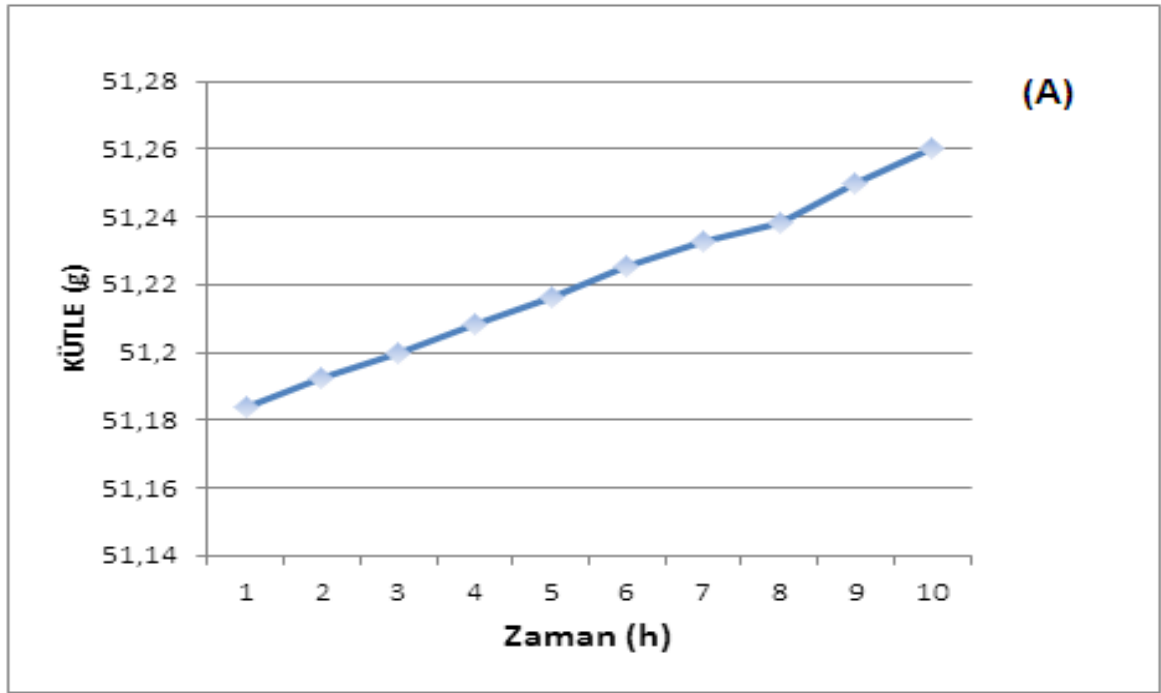
Bütün çekme-uzama deneyleri çene aralığı 20mm; çekme hızı 200mm/dakika hızda ve 200µ'luk film kalınlığında yapılmıştır. Literatürde yapılan çalışmalarda PLA-nişasta blendlerinde nişasta oranı arttıkça yapının daha elastikiyet kazandığı görülmüş ve gliserin katkılı polimerlerin modülüs değerleri bu çalışmaya benzer olarak daha düşük çıkmıştır (Zhang and Sun 2004); (Park, Im et al. 2000); (Wang, Sun et al. 2002).

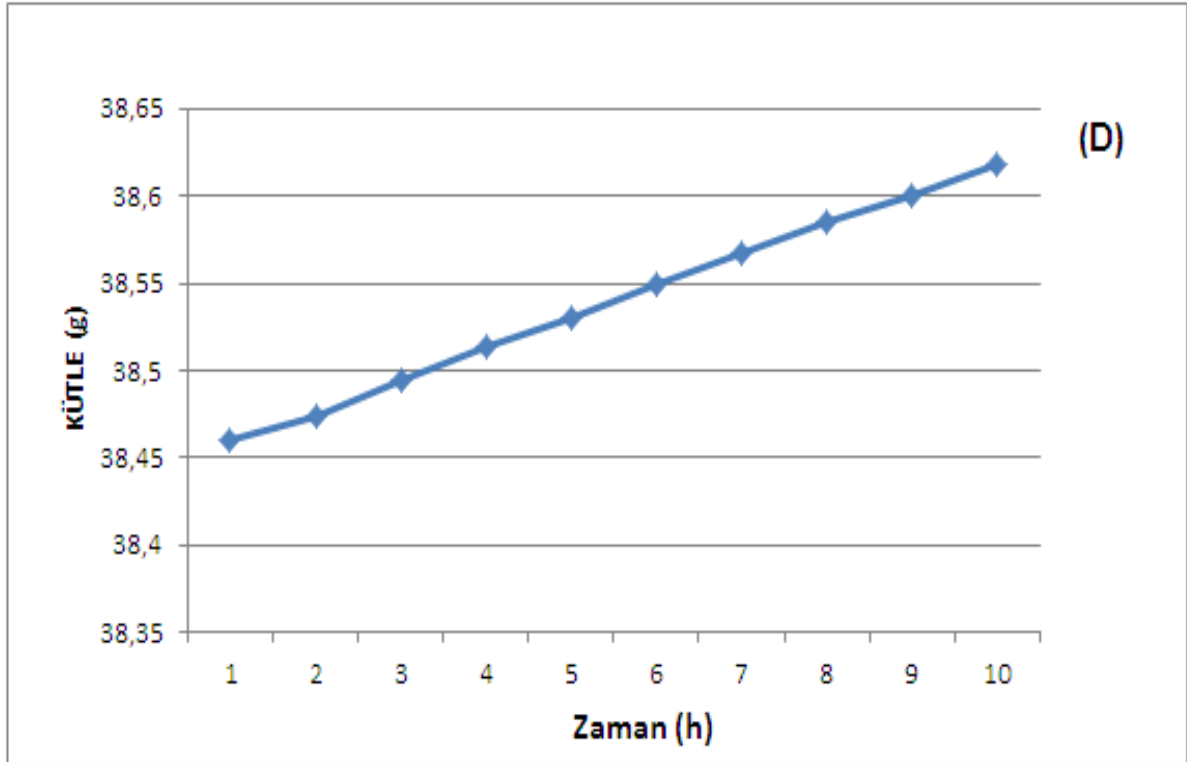
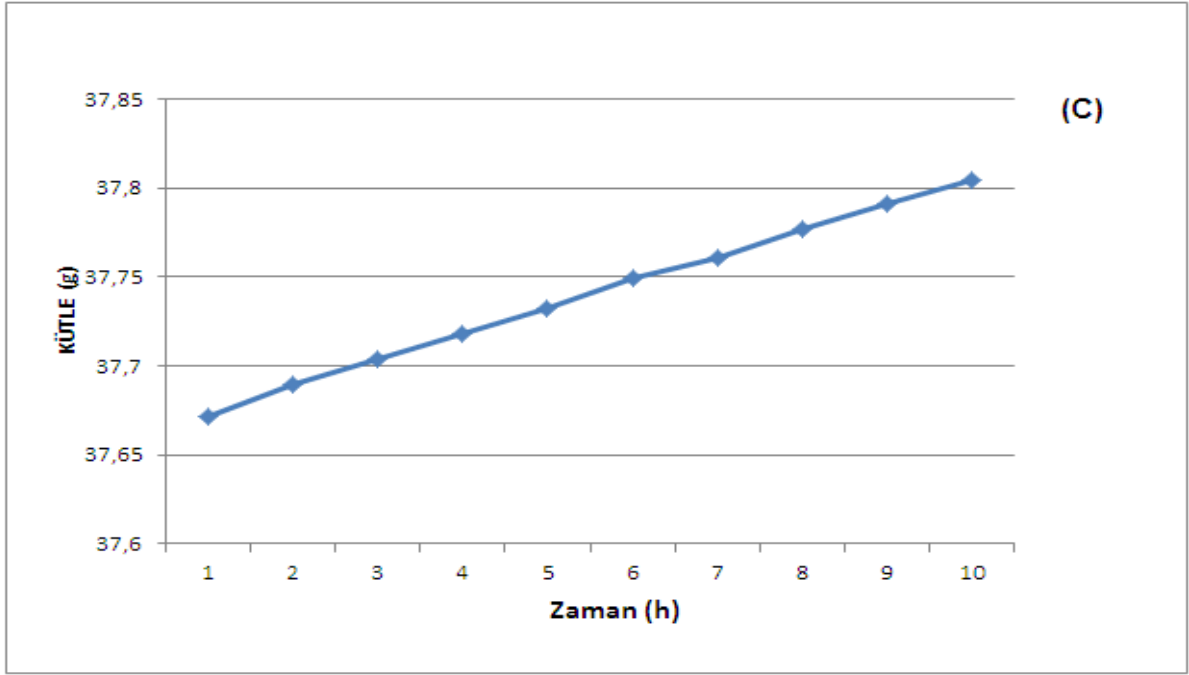
Çizelge 4.9. Filmlerin Mekanik Test Sonuçları

Polimer Kalınlığı Türü	Yükte Maksimum Çekme Uzaması (N)	Uzamada Mak. Yük (mm)	Çekme Geriniminde Max.Çekme Uzaması (%)	Modulus (E) (N/mm ²)	Yük Hücresi (N)	Film Kalınlığı (μ)
A	1,06	10,05	50,25	0,3	10	200
B	7,19	6,21	31,04	1,915	100	200
C	37,405	2,165	10,83	163,75	100	200
D	21,58	0,79	7,19	174,65	100	200

4.3.2.2. Filmlerin Su Buharı Geçirgenliği Testi

Seçilen 4 tane filmin, KP7 ve KP8; KP10 ve KP16 filmlerinin, su buharı geçirgenliği testi yapılmıştır. Burada ortamın nemi %52 olarak ayarlanmış ve pleksiglas kapların içerisine CaCl₂ konarak 1 gün içerisinde 9 ölçüm yapılmış ve her bir örnek için kütle artışlarına göre zamanla grafiğe geçirilmiştir. Her bir numuneden 3'er örnek alınmış ve bunların ortalama değerleri hesaplanarak elde edilen grafiklerin eğiminden su buharı geçirgenlikleri hesaplanmıştır. Aşağıdaki şekilde elde edilen grafikler verilmiştir.





Şekil 4.13. Filmlerin Su Buharı Geçirgenliği Grafikleri: (A) KP7, (B) KP8, (C) KP10, (D) KP16.

$$\text{Eğim} = \frac{P.A.\Delta P}{X}$$

P: Su buharı geçirgenliği (g/m.s.Pa),

x: Filmin kalınlığı (m),

A: Su buharı ile temas eden filmin alanı (m²),

Δp : Uygulanan basınç farkı (Pa).

Her bir numunenin Şekil 4.13'dan elde edilen eğimlerle ve yukarıdaki formüle göre filmlerin su buharı geçirgenlikleri hesaplanmıştır ve bu değerler aşağıdaki çizelgede topluca sunulmuştur.

Çizelge 4.10. Polimerik Filmlerin Su Buharı Geçirgenlik Değerleri

Polimerik Film Türü	Su Buharı Geçirgenlik Değeri (P) (g/m.s.Pa)
KP7	0,00068
KP8	0,00071
KP10	0,00141
KP16	0,00118

Çizelge 4.10'da görüleceği gibi polimerik filmlerin arasında su buharı geçirgenliği en fazla olan filmin KP10 polimeridir. En düşük ise KP7 polimeridir. Burdan çıkarılacak sonuç Nişasta/LLA kopolimerlerinde nişasta oranının artması su buharı geçirgenliğini düşürmekte ve MN/LLA polimerlerinde ise Nişasta/LLA polimerlerine göre su buharı geçirgenlik değerleri artmaktadır. Bunun nedeni yapının daha amorf ve viskozitesinin daha düşük olmasından dolayı açıklanabilir. Curie ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada PLA farklı poliolefinlerle polimerleştirilmiş

sadece PLA ile yaptıkları su buharı geçirgenlik değerinin 5-12gms/24hrs 100in²'da; OPET/PLA bu değer 0.5-4 gms/24hrs 100in²'da; OPP/PLA polimerinde ise 3gms/24hrs 100in²'de olarak bulmuşlardır (Curie, Blemberg et al. 2007). Tez çalışmasında bulunan değerlerden daha düşük sonuçlardır bu da polimerlerin OPET ile blendinde oldukça düşük su buharı geçirgenliği değeri olduğunu gösterir.

Biyoesaslı polimer blendleri kullanılarak yapılan diğer çalışmalarda su buharı geçirgenlik değerleri bu tez çalışmasında elde edilenlerle benzer sonuçlar göstermiştir (Auras, Harte et al. 2003); (Rhim, Hong et al. 2009).

4.3.2.3. Filmlerin Oksijen Geçirgenlikleri

Filmlerin O₂ geçirgenlik değerleri özellikle gıda ambalajı olarak kullanılacak özellikteki filmler için oldukça önem taşır. Gıdanın içerisinde oluşacak O₂ miktarı tehlikeli bakterilerin oluşumunda önemlidir. Genellikle geçirgenlik değerinin düşük olması beklenir. ASTM D3985 standardına göre oksijen geçirgenliği testi uygulanmıştır. Büyük ölçeklerde film örnekleri istendiğinden ve filmlerin arasından en uygun/başarılı filmin KP16 polimeri olduğundan O₂ geçirgenlik testine bu örnekten bakılmıştır. Bu test yapılırken hücrenin O₂'siz bölümüne numune yerleştirilir ve oksijenli ve oksijensiz kısımlardaki oksijen miktarı eşit olana kuru hava verilir.

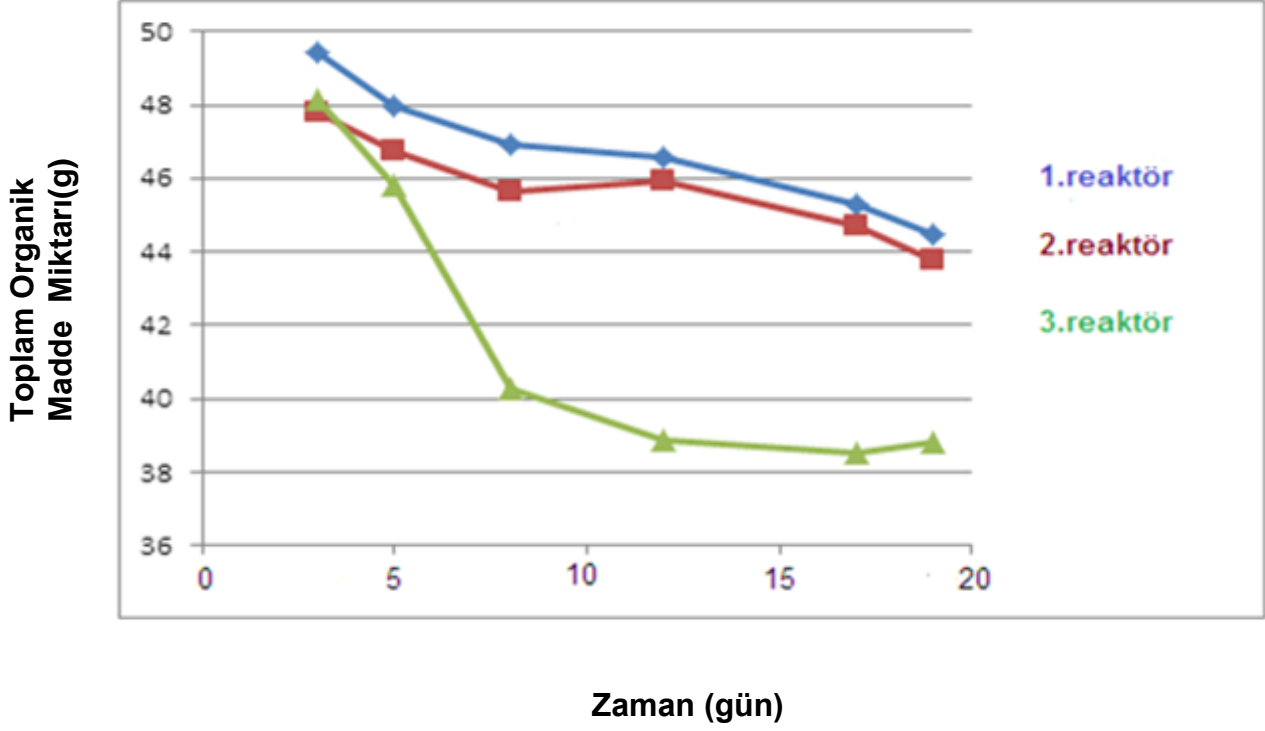
KP16 (MN2/gliserin:1/5/0,2 oranındaki polimer)'nin 450 µm film kalınlığındaki, °m²'lik alana sahip filmin %100 O₂'deki geçirgenlik değeri 470,6631 cc/m²-gün, %21 O₂'deki geçirgenlik değeri 98,83926 cc/m²-gün ve Kalınlığa göre geçirgenlik değeri 8338,520 cc-mil/m²-gün olarak bulunmuştur. Auras ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada PLA ve PET polimerlerinin O₂ geçirgenlik analizi yapılmış ve PET'in daha iyi sonuç verdiği PLA 'nın ise 1,6x10⁻¹⁹(kg.m/m².sPa) olarak bulunmuştur (Auras, Harte et al. 2004). Bir diğer çalışmada Harte ve arkadaşları, PLA polimerik filmlerinin farklı sıcaklıklarda O₂ geçirgenliklerine bakılmış sıcaklığın artmasıyla bu değer arttığı görülmüştür (Auras, Harte et al. 2003).

4.3.2.4. Filmlerin Biyodegradasyonu

Kompostlaştırma ortamında filmlerin biyobozunmaları özellikle tarım örtü malzemesi (mulching) olarak kullanılacak alanda oldukça önemlidir. Günümüzde büyük ölçekte kullanılan PE, PP gibi komodite polimerlerin bozunmaması ve doğada yıllarca kalması çok büyük atık sorunu beraberinde getirmektedir. Bir çok çalışma yapılmıştır. Doğal esaslı filmler kullanılmış ve kompost ortamdaki bozunma süreci izlenmiştir. Turgut, yaptığı çalışmada, kitosan elde edilip film getirilmiş ve kompost ortamda 17 gün boyunca biyobozunmasına bakılmış, filmlerin zamanla bozunduğu kütle kayplarının olduğu görülmüştür.

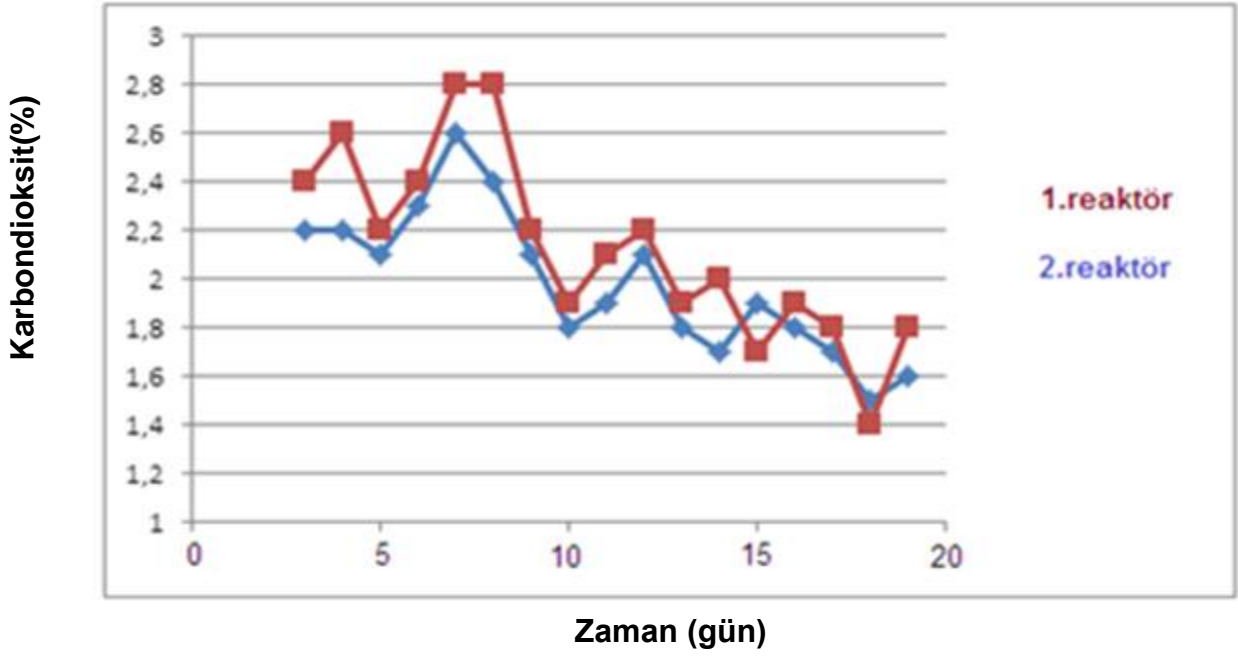
Du ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada termoplastik dialdehid nişastanın yine bu çalışmaya benzer olarak yürütülerek yapılmış ve termoplastik nişastanın 90 günlük biyobozunma sürecine bakılmış ve filmlerin büyük oranda 20 gün içerisinde bozunduğu anlaşılmıştır (Du, Cao et al. 2008).

Gattin ve arkadaşları Nişasta ve PLA esaslı filmlerin kompost ortamdaki biyobozunmalarını araştırmışlar, 9 günlük sürede artan CO₂ oranı ve buna karşın azalan C oranını incelemişler ve zamanla karbondioksitin %30'lara kadar arttığı görülmüştür (Gattin, Copinet et al. 2001). Kompostlaştırma işlemi 14 gün boyunca her 3 reaktörden alınan numunelerden toplam organik kütle kaybına bakılarak yapılmıştır. Toplam organik madde miktarları her 3 reaktörde de azalan bir eğilim göstermiştir. 1. reaktörde 1/5 oranında Nişasta/LLA graft polimerinde gerçekleşen organik madde kaybı daha az olup, 2.reaktördeki 1/3 oranında Nişasta/LLA graft polimerinde bu miktar daha azdır. 3.reaktörde ise içermektedir. Bu reaktörde sadece kompost ortamı oluşturacak atıklar mevcuttur ve toplam organik madde kaybı aynı zaman içerisinde diğer iki reaktöre göre en fazladır. Buradan çıkarılacak sonuç polimerde nişasta oranı arttıkça polimerin daha hızlı bozunduğu azalan nişasta yüzdelerinde ise bozunmanın daha yavaş gerçekleştiğidir.



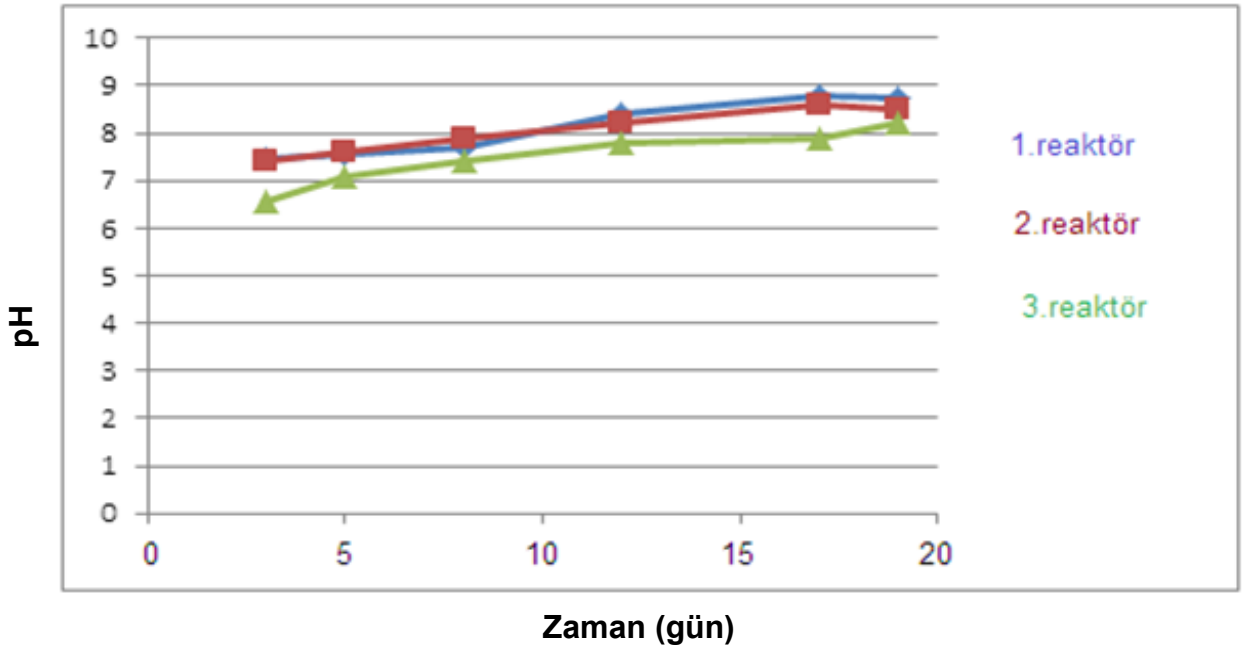
Şekil 4.14. Reaktörden Alınan Numuneler Sonucunda İçerdikleri Organik Madde Kayıpları

Şekil 4.14'den anlaşılacağı üzere 3.reaktördeki organik madde kaybı en fazladır. İçerisinde film olan reaktörlerden alınan numuneler zamanla daha yavaş bozunduğu filmlerde bulunan laktik asidin salınımının mikroorganizmalar üzerinde olumsuz etki yaptığı ve filmler içerisinde de nişasta oranı fazla olan 2.reaktörde bozunmanın daha hızlı olduğu görülmektedir.



Şekil 4.15. 1. ve 2. reaktörlerdeki çıkan CO₂'in-zamanla değişimi

Şekil 4.15'den anlaşılacağı üzere 2.reaktördeki CO₂ yayılımı daha fazladır. Bu da 2.reaktördeki kompostun aynı zamanda daha hızlı tükendiği anlaşılmaktadır.

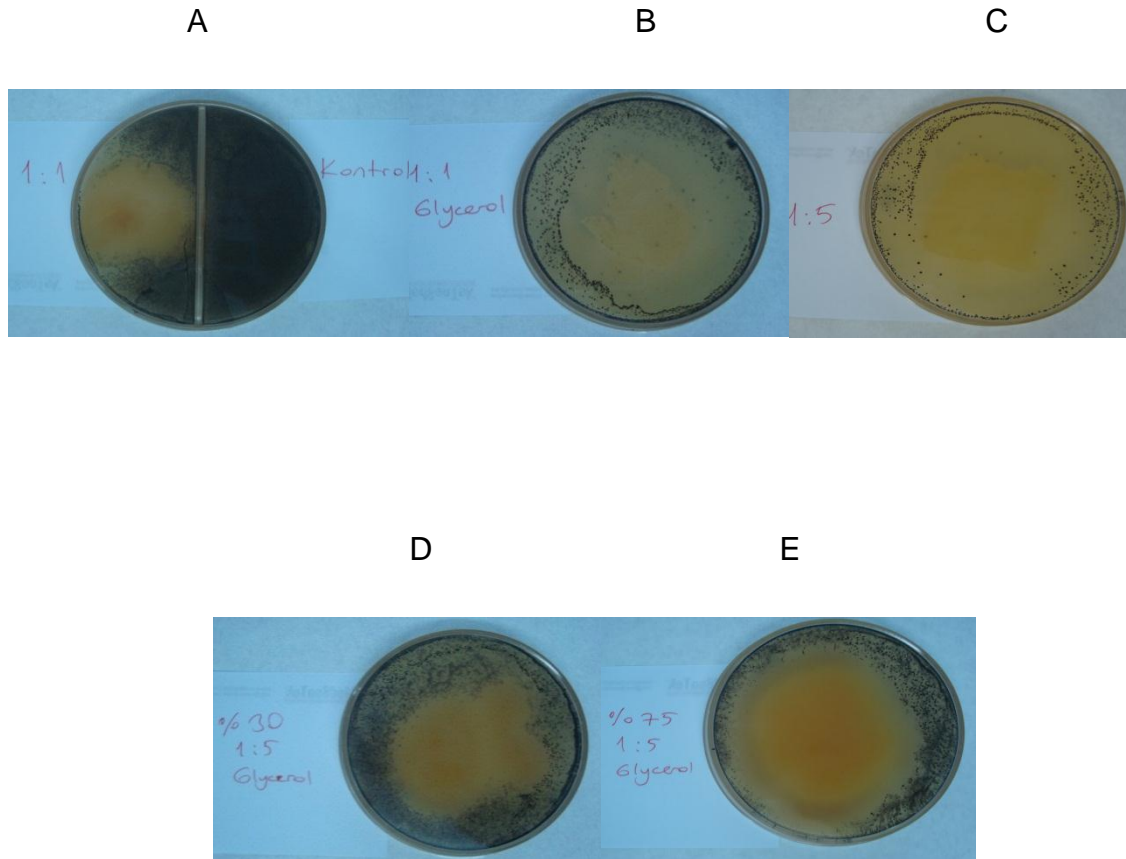


Şekil 4.16. Kompost reaktörlerdeki zamanla pH'ın değişim grafiği

Her 3 reaktörde de 14 gün boyunca pH ölçümleri alınmıştır. Şekil 4.16'de zamanla değişimi verilmiştir. Yaklaşık olarak 6-8,5 arasındaki değerlerde olduğu sonucu çıkarılmıştır. Reaktörlerde pH'ın ölçülmesi gibi sıcaklığın da ölçülmesi kompost ortamdaki biyobozunma sürecini izlemede oldukça önemlidir. 14 gün boyunca süren çalışmada reaktörlerin içerisine konan termometreler ile sıcaklıklar ölçülmüştür. ASTM standardına göre reaktörlerin konduğu büyük küvezin sıcaklığı 58°C'ye ayarlanmıştır.

4.4. Polimerik Filmlerin Antimikrobiyal Performansı

Polimerik filmlerin antimikrobiyel performansı özellikle gıda ambalajında oldukça önemlidir. Bu tez çalışmasında bakteri olarak denenen *S.aureusun* gıdalarda özellikle et ve süt ürünlerinde rastlandığı görülmüştür.



Şekil 4.17. Filmlerin Antimikrobiyel Testleri: (A) İkili ayrı petrilere sol tarafta KP1 sağ tarafında ise kontrol grubu, (B) KP6, (C) KP3, (D)KP10, (E)KP16

Doğal mısır nişastası/LLA graft polimerleri arasında nişasta oranı en fazla olan KP1 polimerik filmin üzerinde *S.aureus*'un az da olsa geliştiği ve çoğaldığı görölmüştür. Bu durum polimerik filmin yapısındaki LLA oranının artmasıyla, *S.aureusun* filmin yüzeyinde gelişmediği belirlenmiş ve artan LLA oranlarında ise sayının daha da düştüğü gözlemlenmiştir. Bu da LLA'nın *S.aureus* üzerinde inhibitör etkisi yarattığını göstermektedir.

MN1 ve MN2'lerin, LLA ile olan polimerlerinde daha iyi sonuçlar alınmış, bakterinin filmlerin yüzeyinde oluşmadığı/üremediği görölmüş; oksitleme oranının artmasıyla yapılan MN/LLA polimerik filmlerin bakterinin sayısında azalma ve çok daha iyi sonuç verdiği anlaşılmıştır. Sonuç olarak üretilen filmler içerisinde antimikrobiyel performansı en iyi olan polimerik filmin KP16 kopolimeri olduğu sonucuna varılmıştır.

Literatürde rastlanan ęalıřmalara bakıldığında Tang ve arkadaşları, kitosanın dialdehit nişasta ile ęađraz bağlanarak oluşturulan filmlerin, *s.aureus* bakterilerinin filmin yüzeyinde gelişip/gelişmediklerini incelemişler ve bu polimerik filmlerin de *s.aureus*'a karşı antibakteriyel özellikte olduğu belirlemişlerdir (Tang, Du et al. 2003). Dutta ve arkadaşlarının yaptıkları ęalıřmada ise nişasta ve kitosan filmlerinin antibakteriyel etkileri araştırılmış kullanılan mikroorganizmalardan olan gram pozitif *s.aureus* bakterisine karşı elde edilen filmlerin inhibitör etkisinin olduğu anlaşılmıştır (Dutta, Tripathi et al. 2009).

5. SONUÇLAR

Tez çalışması, biyoesaslı/biyobozunur polimerik malzemelerin kullanımı ve bunların uygun şartlar altında baskılı kalıplama ünitesinde film haline getirilmiş, elde edilen filmlerin mekanik özellikleri belirlenmesi için çekme-uzama testi gerçekleştirilmiş, O₂ ve su buharı geçirgenliği testleri yapılmış ve kompost ortam oluşturularak biyodegradasyon çalışmaları yapılmıştır. Son olarak da başarılı olduğu düşünülen filmlerin antimikrobiyel testi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda anlatılmıştır.

- Doğal mısır nişastası sodyum periyodat kullanılarak %30 ve %75 oranlarında okside edilmiştir. Modifiye olan mısır nişastaları (MN'ler), titrasyon çalışmaları ve FTIR, DSC, TGA çalışmaları ile karakterize edilmiştir.
- Titrasyon yöntemi ile nişastanın %30 ve %75 oranlarında oksitlendiği kanıtlanmıştır. FTIR spektrumunda, 1146-1076 cm⁻¹ piklerinin nişastanın 2. ve 3. karbonundaki OH (hidroksil)'lara ait olan karakteristik pikin nişastanın modifiye edilmesi ile pikin kaybolmaya başladığı görülmüştür. DSC ve TGA çalışmaları doğal mısır nişastasının 275°C'de yapısının bozunmaya uğradığı ve artan sıcaklıkla yapısının tamamen kaybolduğu belirlenmiştir. MN'lerde ise yapının 140°C'lerde belirgin erimeye başladığı ve artan hızda eridiği görülmüştür.
- Nişasta ve MN'ler, LLA ile polimerizasyonları farklı monomer ve katalizör (Sn(Oct)₂) oranlarında vakum altında 90°C'de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen polimerlerin graflaşma yüzdelerine bakılmış ve polimerizasyonda LLA yüzdesi arttıkça graflaşma yüzdesi arttığı görülmüş, bununla birlikte en uygun polimerizasyonun Nişasta/LLA arasında sırasıyla 1/5 oranında olduğu belirlenmiştir.
- Üretilen polimerlerin kimyasal yapılarının karakterizasyonu için FTIR, NMR çalışmaları yapılmış, titrasyon yöntemi ile katalizör olarak kullanılanlardan Sn(Oct)₂'in graflaşmada etkisinin ters orantılı olarak değişmekte olduğu yapılan çalışmalar sonucu belirlenmiştir. ¹³C-NMR analizinde graflaşmanın olduğu LLA'nın karbonil (C=O) ve nişastanın OH uçlarındaki kondenze olan

bağı daha iyi anlaşılmaktadır. Termal yapılarının analizi için DSC/TGA çalışmasına bakılmış, MN'lerin, LLA ile olan polimerlerinde erime sıcaklıklarının düştüğü ve TGA analizinde ise meydana gelen kütle kayıplarının MN/LLA polimerinde azaldığı yani yapıların daha kararlı termal olarak istenilen özelliklerde olduğu sonucuna varılmıştır.

- Vakum altında 70°C'de iyice kurutulan polimer numuneleri film elde etmek üzere hazır hale getirilip baskılı kalıplama ünitesinde 95-140°C, 15-90bar, değerleri arasında tutulup, bekleme süreleri 20sn. ile 120sn. arasında değişmektedir. Üretilen polimerik filmlerin monomer oranlarında LLA oranı arttıkça filmlerin esnekliklerinin arttığı, daha yumuşak, fleksibl filmlerin elde edildiği görülmüştür.
- Filmlerin özelliklerini test etmek amacıyla sırasıyla, mekanik testler, su buharı, O₂ geçirgenliği ve kompost ortamdaki biyobozunma testleri gerçekleştirilmiştir. Mekanik testlerde, polimerlerdeki LLA oranının arttığında modulüs değerinin düştüğü, çekme gerinimindeki maksimum uzama değerlerinin arttığı, modifiye edilmiş nişastanın LLA ile üretilmiş olan polimerlerinde, doğal mısır nişastası/LLA polimerlerine göre polimerlerin modulüs değerlerinin daha düşük olduğu ve maksimum çekme geriniminde uzama miktarının arttığı görülmüştür. KP16'nın maksimum yük altında uzama değerinin en fazla, modulüs değerinin en düşük ve en esnek olan polimer olarak sonuçlanmıştır.
- Filmlerin su buharı geçirgenliğinin doğal mısır nişastası/LLA polimerlerinde daha düşük olduğu; modifiye nişastaların LLA ile yapılmış oldukları polimerlerde daha fazla olduğu bunlardan da düşük oranda oksitlenen nişastanın kinde bu değer en fazla olduğu belirlenmiştir.
- Filmlerin O₂ geçirgenliklerine bakıldığında, KP16 polimerinin film özelliklerinin en iyi/başarılı olduğundan bu filmin O₂ geçirgenliğine bakılmış ve sonuç %100 O₂'de 470,88 cc/m²-gün olarak bulunmuştur. Bu değer filmin kullanılacak olan alanına göre değerlendirilmelidir.
- Çalışmanın son aşaması olan antimikrobiyel testlerde ise modifiye olan mısır nişastalarının (MN), LLA ile olan polimerlerinde s.aerusun filmin

yüzeyinde hiç gelişmediği, ancak doğal mısır nişastası/LLA polimerlerinde nişasta oranı arttıkça filmlerin yüzeyinde S.aureusun daha fazla geliştiği anlaşılmıştır. Burda da çıkarılacak sonuç, KP16 polimerinin, antimikrobiyel performansının en iyi/başarılı olduğudur.

6. KAYNAKLAR

Auras, R., B. Harte, et al. (2004). "Effect of water on the oxygen barrier properties of poly (ethylene terephthalate) and polylactide films." Journal of applied polymer science 92(3): 1790-1803.

Auras, R., B. Harte, et al. (2004). "An overview of polylactides as packaging materials." Macromolecular Bioscience 4(9): 835-864.

Auras, R. A., B. Harte, et al. (2003). "Mechanical, physical, and barrier properties of poly (lactide) films." Journal of plastic film and sheeting 19(2): 123.

Auras, R. A., S. P. Singh, et al. (2005). "Evaluation of oriented poly (lactide) polymers vs. existing PET and oriented PS for fresh food service containers." Packaging technology and science 18(4): 207-216.

Banu, I., J. P. Puaux, et al. (2010). Modeling of L lactide Polymerization by Reactive Extrusion, Wiley Online Library.

Bastioli, C. (1998). "Properties and applications of Mater-Bi starch-based materials." Polymer degradation and stability 59(1-3): 263-272.

Bastioli, C., V. Bellotti, et al. (2003). Thermoplastic compositions comprising starch and other components from natural origin, Google Patents.

Bogaert, J. C. and P. Coszach (2000). Poly (lactic acids): a potential solution to plastic waste dilemma, Wiley Online Library.

Bordes, P., E. Pollet, et al. (2009). "Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems." Progress in polymer science 34(2): 125-155.

Chandra, R. and R. Rustgi (1998). "Biodegradable polymers." Progress in polymer science 23(7): 1273-1335.

Chang, Y. H., J. H. Lin, et al. (2004). "Effect of ethanol concentration on the physicochemical properties of waxy corn starch treated by hydrochloric acid." Carbohydrate polymers 57(1): 89-96.

Chen, C. C., J. Y. Chueh, et al. (2003). "Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends." Biomaterials 24(7): 1167-1173.

Chen, S., J. Hu, et al. (2007). "Effect of SSL and HSC on morphology and properties of PHA based SMPU synthesized by bulk polymerization method." Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 45(4): 444-454.

Chiang, P., J. Li, et al. (2009). "Rheological Characteristics and Morphology of Dialdehyde Starch/Meat Composites during Heating." Journal of food science 74(2): E112-E119.

Chiellini, E., P. Cinelli, et al. (2001). "Composite films based on biorelated agro-industrial waste and poly (vinyl alcohol). Preparation and mechanical properties characterization." Biomacromolecules 2(3): 1029-1037.

Conn, R., J. Kolstad, et al. (1995). "Safety assessment of polylactide (PLA) for use as a food-contact polymer." Food and chemical toxicology 33(4): 273-283.

Curie, K. J., R. J. Blemberg, et al. (2007). Package Applications Using Polylactic Acid Film, Google Patents.

Czechowska-Biskup, R., B. Rokita, et al. (2005). "Degradation of chitosan and starch by 360-kHz ultrasound." Carbohydrate polymers 60(2): 175-184.

Datta, R. and M. Henry (2006). "Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies a review." Journal of Chemical Technology & Biotechnology 81(7): 1119-1129.

Dorgan, J. R., J. Janzen, et al. (2005). "Fundamental solution and single chain properties of polylactides." Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 43(21): 3100-3111.

Drumright, R. E., P. R. Gruber, et al. (2000). "Polylactic acid technology." Advanced Materials 12(23): 1841-1846.

Du, Y. L., Y. Cao, et al. (2008). "Biodegradation behaviors of thermoplastic starch (TPS) and thermoplastic dialdehyde starch (TPDAS) under controlled composting conditions." Polymer testing 27(8): 924-930.

Durango, A., N. Soares, et al. (2006). "Development and evaluation of an edible antimicrobial film based on yam starch and chitosan." Packaging technology and science 19(1): 55-59.

Dutta, P., S. Tripathi, et al. (2009). "Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications." Food Chemistry 114(4): 1173-1182.

Fairley, P., F. J. Monahan, et al. (1996). "Mechanical properties and water vapor permeability of edible films from whey protein isolate and sodium dodecyl sulfate." Journal of agricultural and food chemistry 44(2): 438-443.

Fang, J. and P. Fowler (2003). "The use of starch and its derivatives as biopolymer sources of packaging materials." Journal of Food Agriculture and Environment 1: 82-84.

Finkenstadt, V. L. and B. Tisserat (2010). "Poly (lactic acid) and Osage Orange wood fiber composites for agricultural mulch films." Industrial Crops and Products 31(2): 316-320.

Fujimoto, Y., S. S. Ray, et al. (2003). "Well Controlled Biodegradable Nanocomposite Foams: From Microcellular to Nanocellular." Macromolecular rapid communications 24(7): 457-461.

Fukushima, K. and Y. Kimura (2006). "Stereocomplexed polylactides (Neo PLA) as high performance bio based polymers: their formation, properties, and application." Polymer international 55(6): 626-642.

Garlotta, D. (2001). "A literature review of poly (lactic acid)." Journal of Polymers and the Environment 9(2): 63-84.

Gaspar, M., Z. Benko, et al. (2005). "Reducing water absorption in compostable starch-based plastics." Polymer degradation and stability 90(3): 563-569.

Gattin, R., A. Copinet, et al. (2001). "Comparative biodegradation study of starch- and polylactic acid-based materials." Journal of Polymers and the Environment 9(1): 11-17.

Ghosh, G. and N. Jerath (2011). "MAHAPEDICON-2011, NASHIK 22nd Annual Conference of IAP, Maharashtra State Branch. Contact."

Gong, Q., L. Q. Wang, et al. (2006). "In situ polymerization of starch with lactic acid in aqueous solution and the microstructure characterization." Carbohydrate polymers 64(4): 501-509.

Gontard, N. and S. Guilbert (1994). "Bio-packaging: technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin." Food packaging and preservation: 159-181.

Gullick, G., S. R. Isonhood, et al. (2007). Coextruded film with polylactic acid (PLA) and Ethylene Vinyl Acetate (EVA), US Patent App. 20,080/026,171.

Halley, P., R. Rutgers, et al. (2001). "Developing Biodegradable Mulch Films from Starch Based Polymers." Starch Stärke 53(8): 362-367.

Henton, D. E., P. Gruber, et al. (2005). "Polylactic acid technology." Natural fibers, biopolymers and biocomposites. CRC Press, Boca Raton, FL: 527-577.

Hiltunen, E., J. F. Selin, et al. (2000). Polylactide films, Google Patents.

Hofvendahl, K. and B. Hahn-Hägerdal (2000). "Factors affecting the fermentative lactic acid production from renewable resources1." Enzyme and Microbial Technology 26(2-4): 87-107.

Hu, Y. M., Q. L. Wang, et al. (2011). "Studies on Grafting Copolymerization of Lactic Acid onto Cornstarch Catalyzed with Sodium Hydroxide." Advanced Materials Research 233: 1906-1910.

Ikada, Y. and H. Tsuji (2000). "Biodegradable polyesters for medical and ecological applications." Macromolecular rapid communications 21(3): 117-132.

Jang, W. Y., B. Y. Shin, et al. (2007). "Thermal properties and morphology of biodegradable PLA/starch compatibilized blends." J. Ind. Eng. Chem 13(3): 457-464.

Jenkins, P. J. and A. M. Donald (1998). "Gelatinisation of starch: a combined SAXS/WAXS/DSC and SANS study." Carbohydrate Research 308(1-2): 133-147.

John, J., K. Raja, et al. (2002). "Properties of arrowroot starch treated with aqueous HCl at ambient temperature." Journal of food science 67(1): 10-14.

John, R. P., K. M. Nampoothiri, et al. (2007). "Fermentative production of lactic acid from biomass: an overview on process developments and future perspectives." Applied microbiology and biotechnology 74(3): 524-534.

Kapanen, A., E. Schettini, et al. (2008). "Performance and environmental impact of biodegradable films in agriculture: a field study on protected cultivation." Journal of Polymers and the Environment 16(2): 109-122.

Ke, T., S. X. Sun, et al. (2003). "Blending of poly (lactic acid) and starches containing varying amylose content." Journal of applied polymer science 89(13): 3639-3646.

Kijchavengkul, T. and R. Auras (2008). "Compostability of polymers." Polymer international 57(6): 793-804.

KIM, Y. S., D. P. WIESENBORN, et al. (1995). "Screening potato starch for novel properties using differential scanning calorimetry." Journal of food science 60(5): 1060-1065.

Kinnersley, A. M., T. C. Scott, et al. (1990). "Promotion of plant growth by polymers of lactic acid." Plant Growth Regulation 9(2): 137-146.

Krikorian, V. and D. J. Pochan (2004). "Unusual crystallization behavior of organoclay reinforced poly (l-lactic acid) nanocomposites." Macromolecules 37(17): 6480-6491.

Lim, L. T., R. Auras, et al. (2008). "Processing technologies for poly (lactic acid)." Progress in polymer science 33(8): 820-852.

LIM, L. T. A. K., K. Cink, et al. (2010). "Processing of Poly (Lactic Acid)." Poly (lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications 6: 191.

Lim, S. and P. Seib (1993). "Preparation and pasting properties of wheat and corn starch phosphates." Cereal chemistry 70: 137-137.

Liu, X., N. Zhao, et al. (2008). "Preparation of Poly(lactic acid)/Etherified Starch Composites." Iranian Polymer Journal 17(12): 947-952.

Ljungberg, N., T. Andersson, et al. (2003). "Film extrusion and film weldability of poly (lactic acid) plasticized with triacetine and tributyl citrate." Journal of applied polymer science 88(14): 3239-3247.

Lorcks, J. (1998). "Properties and applications of compostable starch-based plastic material." Polymer degradation and stability 59(1-3): 245-249.

Lu, D., C. Xiao, et al. (2009). "Starch-based completely biodegradable polymer materials." Polym. Lett 3: 366-375.

Ma, X., R. Jian, et al. (2008). "Fabrication and characterization of citric acid-modified starch nanoparticles/plasticized-starch composites." Biomacromolecules 9(11): 3314-3320.

Macauley, M. K. (2011). "ECONOMIC AND LEGAL CHALLENGES OF REGULATION-INDUCED CHANGES IN WASTE TECHNOLOGY AND MANAGEMENT IN THE USA." The Journal of Solid Waste Technology and Management 37(2): 113-127.

Madhavan Nampoothiri, K., N. R. Nair, et al. (2010). "An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research." Bioresource technology 101(22): 8493-8501.

Maharana, T., B. Mohanty, et al. (2009). "Melt-solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability." Progress in polymer science 34(1): 99-124.

Mark, H. F. (2007). Encyclopedia of polymer science and technology, Wrox.

Martucci, J. and R. Ruseckaite (2009). "Tensile properties, barrier properties, and biodegradation in soil of compression--Molded gelatin dialdehyde starch films." Journal of applied polymer science 112(4): 2166-2178.

Mathew, A. P. and A. Dufresne (2002). "Morphological investigation of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers." Biomacromolecules 3(3): 609-617.

Miller, B., R. Derby, et al. (1973). "A pictorial explanation for the increase in viscosity of a heated wheat starch-water suspension." Cereal Chem 50(3): 271-280.

Mitrus, M. (2006). "Microstructure of thermoplastic starch polymers." International agrophysics 20(1): 31.

Miyoshi, R., T. Sakai, et al. (1996). Process for producing lactic acid polymers and a process for the direct production of shaped articles from lactic acid polymers, Google Patents.

Ning, W., Z. Xingxiang, et al. (2010). "Effects of water on the properties of thermoplastic starch Poly (lactic acid) blend containing citric acid." Journal of Thermoplastic Composite Materials 23(1): 19.

Otey, F. H., A. M. Mark, et al. (1974). "Starch-based film for degradable agricultural mulch." Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development 13(1): 90-92.

Park, J. W., S. S. Im, et al. (2000). "Biodegradable polymer blends of poly (L lactic acid) and gelatinized starch." Polymer Engineering & Science 40(12): 2539-2550.

Petersen, K., P. Væggemose Nielsen, et al. (1999). "Potential of biobased materials for food packaging." Trends in Food Science & Technology 10(2): 52-68.

Plackett, D. (2004). "Maleated polylactide as an interfacial compatibilizer in biocomposites." Journal of Polymers and the Environment 12(3): 131-138.

Raquez, J. M., R. Narayan, et al. (2008). "Recent Advances in Reactive Extrusion Processing of Biodegradable Polymer Based Compositions." Macromolecular Materials and Engineering 293(6): 447-470.

- Ray, S. S. and M. Okamoto (2003). "Biodegradable polylactide and its nanocomposites: opening a new dimension for plastics and composites." Macromolecular rapid communications 24(14): 815-840.
- Rhim, J. W., S. I. Hong, et al. (2009). "Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films." LWT-Food Science and Technology 42(2): 612-617.
- Rudnik, E. and D. Briassoulis (2011). "Degradation behaviour of poly (lactic acid) films and fibres in soil under Mediterranean field conditions and laboratory simulations testing." Industrial Crops and Products.
- Sarasa, J., J. M. Gracia, et al. (2009). "Study of the biodisintegration of a bioplastic material waste." Bioresource technology 100(15): 3764-3768.
- Sarazin, P., G. Li, et al. (2008). "Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch." Polymer 49(2): 599-609.
- Shen, L., J. Haufe, et al. (2009). "Product overview and market projection of emerging bio-based plastics PRO-BIP 2009." Final Report <http://www.chem.uu.nl/nws/www/research/e&e/PROBIP2009%20Final%20June%202009>.
- Singh, S., R. K. Gupta, et al. (2010). "Poly (L-lactic acid)/layered Silicate Nanocomposite Blown Film for Packaging Application: Thermal, Mechanical and Barrier Properties." Journal of Polymer Engineering 30(5-7): 361-376.
- Smith, A. M., S. C. Zeeman, et al. (2005). "Starch degradation." Annu. Rev. Plant Biol. 56: 73-98.
- Sothornvit, R. and J. M. Krochta (2001). "Plasticizer effect on mechanical properties of [beta]-lactoglobulin films." Journal of food engineering 50(3): 149-155.
- Stiles, M. and J. Hastings (1991). "Bacteriocin production by lactic acid bacteria: potential for use in meat preservation." Trends in Food Science & Technology 2: 247-251.

Suyatma, N. E., A. Copinet, et al. (2004). "Mechanical and barrier properties of biodegradable films made from chitosan and poly (lactic acid) blends." Journal of Polymers and the Environment 12(1): 1-6.

Tang, R., Y. Du, et al. (2003). "Dialdehyde starch crosslinked chitosan films and their antimicrobial effects." Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 41(9): 993-997.

Tanoue, S., A. Hasook, et al. (2006). "Preparation of poly (lactic acid)/poly (ethylene glycol)/organoclay nanocomposites by melt compounding." Polymer composites 27(3): 256-263.

Tharanathan, R. (2003). "Biodegradable films and composite coatings: past, present and future." Trends in Food Science & Technology 14(3): 71-78.

Thellen, C., C. Orroth, et al. (2005). "Influence of montmorillonite layered silicate on plasticized poly (l-lactide) blown films." Polymer 46(25): 11716-11727.

Tokiwa, Y. and B. P. Calabia (2006). "Biodegradability and biodegradation of poly (lactide)." Applied microbiology and biotechnology 72(2): 244-251.

Tuominen, J., J. Kylvä, et al. (2002). "Biodegradation of lactic acid based polymers under controlled composting conditions and evaluation of the ecotoxicological impact." Biomacromolecules 3(3): 445-455.

Van Soest, J. and N. Knooren (1997). "Influence of glycerol and water content on the structure and properties of extruded starch plastic sheets during aging." Journal of applied polymer science 64(7): 1411-1422.

Vliegthart, J., A. Smits, et al. (1998). "Ageing of starch based systems as observed with FT-IR and solid state NMR spectroscopy." Starch-Stärke 50(11-12): 478-483.

Vox, G. and E. Schettini (2007). "Evaluation of the radiometric properties of starch-based biodegradable films for crop protection." Polymer testing 26(5): 639-651.

Waigh, T. A., M. J. Gidley, et al. (2000). "The phase transformations in starch during gelatinisation: a liquid crystalline approach." Carbohydrate Research 328(2): 165-176.

Wang, H., X. Sun, et al. (2001). "Strengthening blends of poly (lactic acid) and starch with methylenediphenyl diisocyanate." Journal of applied polymer science 82(7): 1761-1767.

Wang, H., X. Sun, et al. (2002). "Mechanical properties of poly (lactic acid) and wheat starch blends with methylenediphenyl diisocyanate." Journal of applied polymer science 84(6): 1257-1262.

Wang, N., J. Yu, et al. (2007). "Preparation and characterization of thermoplastic starch/PLA blends by one step reactive extrusion." Polymer international 56(11): 1440-1447.

Wolf, O., M. Crank, et al. (2005). "Techno-economic feasibility of large-scale production of bio-based polymers in Europe." European Communities.

Wongsagon, R., S. Shobsngob, et al. (2005). "Preparation and physicochemical properties of dialdehyde tapioca starch." Starch Stärke 57(3 4): 166-172.

Yu, D. M., S. Y. Xiao, et al. (2007). "Dialdehyde starch nanoparticles: Preparation and application in drug carrier." Chinese Science Bulletin 52(21): 2913-2918.

Yu, J., P. R. Chang, et al. (2010). "The preparation and properties of dialdehyde starch and thermoplastic dialdehyde starch." Carbohydrate polymers 79(2): 296-300.

ZeleznaK, K. and R. HoseneY (1986). "The role of water in the retrogradation of wheat starch gels and bread crumb." Cereal Chem 63(5): 407-411.

Zhang, J. F. and X. Sun (2004). "Mechanical and thermal properties of poly (lactic acid)/starch blends with dioctyl maleate." Journal of applied polymer science 94(4): 1697-1704.

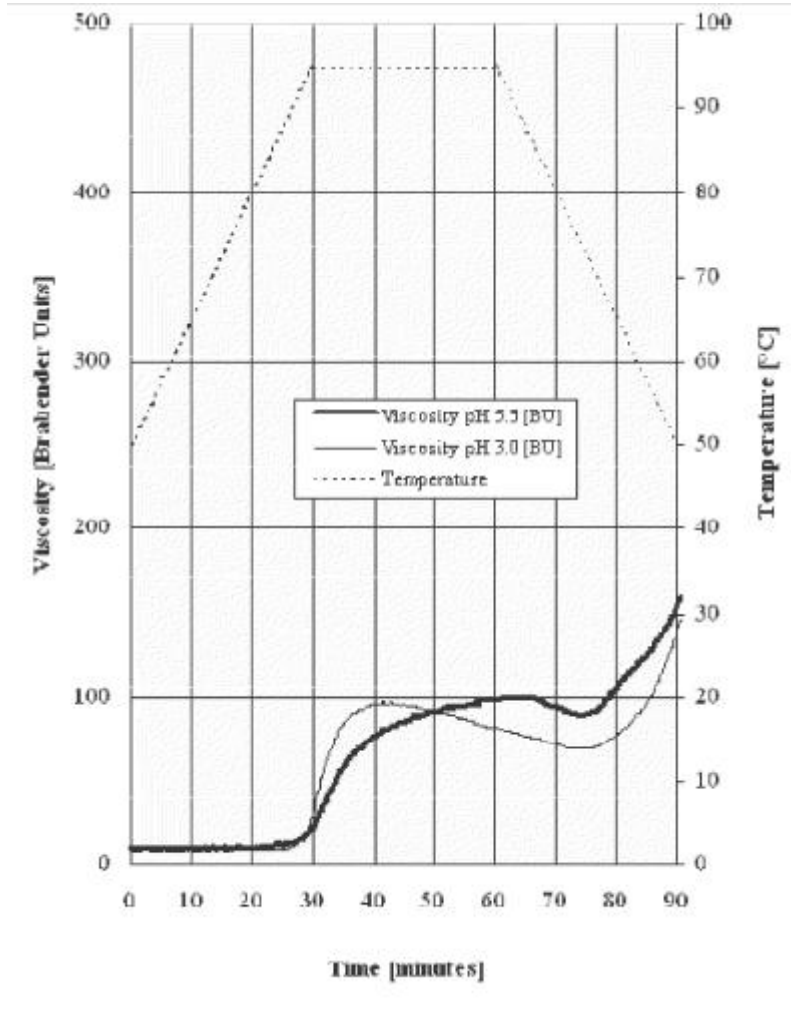
Zhang, S. D., X. L. Wang, et al. (2010). "Preparation of a new dialdehyde starch derivative and investigation of its thermoplastic properties." Journal of Polymer Research 17(3): 439-446.

Zhang, S. D., Y. R. Zhang, et al. (2007). "Modified corn starches with improved comprehensive properties for preparing thermoplastics." Starch Stärke 59(6): 258-268.

EKLER

EK-1 Nişasta ve Laktik Asit Özellikleri

Doğal mısır nişastasının sıcaklıkla viskozitesinin nasıl değiştiği hakkında bilgi veren aşağıdaki çizelgede polimerizasyon sıcaklığı olarak belirlenen 90°C'nin seçilmesinde bu sıcaklıktaki nişastanın en düşük viskoziteye sahip olduğu görülmektedir.

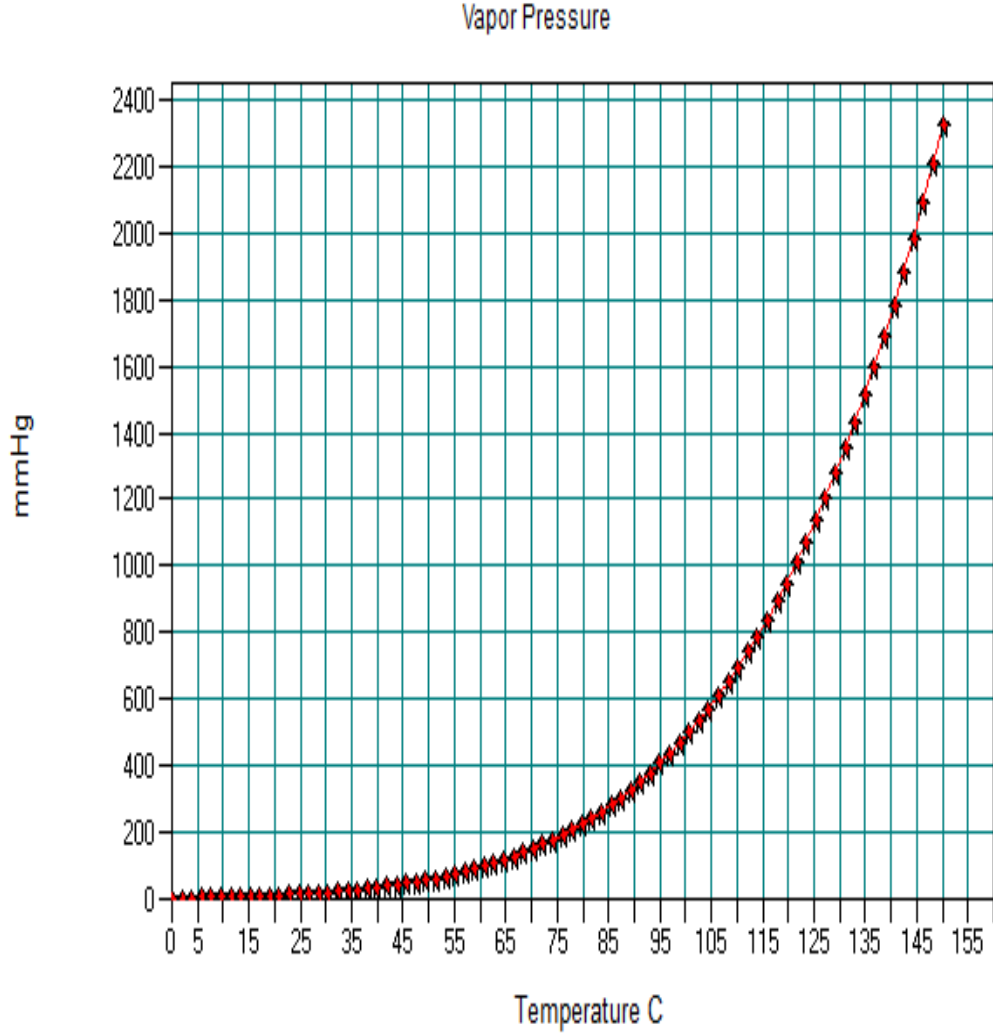


Çizelgede nişastanın 90°C'den sonra zamanla ısıtılarak viskozitesinin arttığı ve yaklaşık 95°C'de sabit kaldığı sonra sıcaklığın düşürülmesi ile viskozitesinin arttığı görülmektedir.

Laktik Asit Özellikleri

LLA'nın polimerizasyon aşamasından önce özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu amaçla LLA'nın yoğunluğu 1,2 g/cm³ sarımsı bir sıvıdır. 120C''lerde kaynama

noktasına sahiptir. LLA, DMSO, aseton gibi solventlerde çözülür ve polimerizasyonun -500 mmHg'lık bir vakum atmosferinde ve 90°C'lik bir sıcaklıkta gerçekleştiği düşünülürse bu koşullarda LLA aşağıdaki çizelgedeki gibi davranış gösterir.



Job: LA
H2O
Date:
06/10/2011

★ lactic acid s

Deneylerde kullanılan LLA (%80) oranında olduğundan %20'si sudur ve yukarıdaki grafik CHEMCAD programına bu bilgiler dahilinde verilip LLA'in buhar basıncı sıcaklıkla nasıl değiştiği belirlenmiştir.

EK-2 Polimerizasyon Grafting Yüzdelerinin Belirlenmesi

Polimerlerin graft edilmesinde kullanılan formül ;

$$\text{Graftlaşma Yüzdesi} = (m_1 - m_0 / m_0) \times 100$$

m_1 ile gösterilen asetonla yıkanıp çöktürülen polimerin filtreden geçirilip kurutulduktan sonraki kuru ağırlığıdır. m_0 ise nişastanın ilk tartılan ağırlığıdır.

Polimerizasyondaki tüm graftlaşma yüzdeleri bu hesaplamaların sonucu bulunmuştur.

EK-3 Polimerlerin Üretimi- Sn(Oct)₂ Etkisi

Burada KP13, 14 ve 15 polimerleri üç farklı katalizör oranlarında polimerizasyonu yapılmış, uç grup tayinleri titrasyon yöntemi ile belirlenmiştir.

Uygulanan bu yöntem nişastanın oksitlenme yüzdesi hesabında kullanılan yöntemle aynıdır. Böylelikle nişastanın 2. ve 3. karbonlarındaki aldehitlerin azalmasından uç grupların yüzdesi hesaplanmıştır.

Örneğin, %77.5 oranında hesaplanan MN titrasyon çalışması ile %55 olarak bulunmuş yani

$$\frac{77.5}{100} = \frac{55}{x}$$

x = 29.03 olarak hesaplanır.

Kopolimer Türü	LLA/Sn(Oct) ₂ oranı	Uç Grup Tayininden Elde Edilen %'ce Miktar*
KP13	1/0.003	29.03

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gökhan TEZCAN

Doğum Yeri : ANKARA

Doğum Yılı : 1987

Medeni Hali : Bekar

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise : 2001-2005, Ayrancı Süper Lisesi, ANKARA

Lisans : 2005-2009, Gazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi,
Kimya Mühendisliği Bölümü, ANKARA

Yabancı Dil: İngilizce

İş Tecrübesi :

Ocak-Mart 2010- Incinerator

ŞANTES Klima, İvedik Organize Sanayi Bölgesi, OSTİM, ANKARA