

**T.C.
BARTIN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**BİYOPARTİKÜL KATKILI PHB BİYOKOMPOZİTLERİNİN BAZI
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HAZIRLAYAN
GÜLŞEN UZUN**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. DENİZ AYDEMİR**

BARTIN-2016

T.C.
BARTIN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI



**BİYOPARTİKÜL KATKILI PHB BİYOKOMPOZİTLERİNİN BAZI
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN
Gülşen UZUN

DANIŞMAN
Doç. Dr. Deniz AYDEMİR

BARTIN-2016

KABUL VE ONAY

Gülşen UZUN tarafından hazırlanan “BİYOPARTİKÜL KATKILI PHB BİYOKOMPOZİTLERİNİN BAZI ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ” başlıklı bu çalışma, 29.01.2016 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak jürimiz tarafından Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Deniz AYDEMİR (Danışman)

Üye : Doç. Dr. Gökhan GÜNDÜZ

Üye : Doç. Dr. Fatih YAPICI

Bu tezin kabulü Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .../.../... tarih vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Selma ÇELİKAY
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

BEYANNAME

Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre Doç. Dr. Deniz AYDEMİR danışmanlığında hazırlamış olduğum “BİYOPARTİKÜL KATKILI PHB BİYOKOMPOZİTLERİNİN BAZI ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ” başlıklı yüksek lisans tezimin bilimsel etik değerlere ve kurallara uygun özgün bir çalışma olduğunu, aksinin tespit edilmesi halinde her türlü yasal yaptırımını kabul edeceğimi beyan ederim.

29.01.2016

Gülşen UZUN

ÖNSÖZ

“Biyopartikül katkılı PHB Biyo kompozitlerinin Bazı Özelliklerinin Belirlenmesi” isimli bu çalışma, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisansa başladığım günden beri desteğini benden esirgemeyen, tezimin planlanmasında, Bartın Üniversitesi laboratuvarında çalışmalarımın yürütülmesinde her türlü teknik bilgi ve birikimlerini benimle paylaşan değerli danışmanım Doç. Dr. Deniz AYDEMİR’e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca hep yanımda olan ve yardımlarından ötürü. Yüksek lisans arkadaşım Havva GÜMÜŞ ‘e teşekkür ederim. Çeker ocak (kurutma işlemi) için laboratuvar imkânlarından ve bilgilerinden yararlandığım Sayın Doç. Dr. Hüseyin SİVRİKAYA ve Araş. Gör. Ahmet CAN’a teşekkürlerimi sunarım. FTIR testlerinin yapılmasında cihazlarını kullanmama izin veren Sayın Doç. Dr. Ayben KILIÇ PEKGÖZLÜ ve yardımlarından dolayı Araş. Gör. Esra GÜNER’e ve Araş. Gör. Ahmet CAN’a teşekkür ederim.

Bartın Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında SEM ve XRD analizlerinin yapılmasına imkân sağlayan teşekkürlerimi sunarım. Her zaman maddi ve manevi desteklerini gördüğüm aile fertlerim, babam Rifat UZUN, annem Fadime UZUN, ablam Sevgi KURTOĞLU, eniştem Muhammet KURTOĞLU’na ve abim Şuayip UZUN sonsuz şükranlarımı sunarım. Manevi kardeşim, Lisans eğitiminden iyi ve kötü her anlamda yanımda olduğu için Ayla YILDIZ ‘a teşekkür ederim.

02.07.2014 tarihinden beri hayatımda Mutluluk ve Huzur Kaynağı olan, Yüksek lisans eğitimi ve tez çalışmam boyunca en büyük destekçim, beni sabırla dinleyen ve yardımlarını esirgemeyen hayatımı birleştireceğim, hayat arkadaşım, Sevgili Nişanlım Cengiz CEBESOY ‘a ve desteklerini hep hissettiğim ailesine sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Gülşen UZUN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BIYO PARTİKÜL KATKILI PHB BIYO KOMPOZİTLERİNİN BAZI ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Gülşen UZUN

Bartın Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç.Dr. Deniz AYDEMİR

Bartın-2016, sayfa: XV + 66

Polihidroksibütirat (PHB) termoplastik bir polimerdir. Yapısının kırılabilirliği polipropilen (PP), polietilen (PE) gibi diğer polimerlerle karşılaştırıldığında zaman en önemli dezavantajlarından biridir. Bu çalışmada Polihidroksibütirat (PHB) ve lignin (L), alfa selüloz (AC), ve nano fibril selüloz (CNF) gibi bazı biyo partiküllerden biyokompozitler PHB' nin özellikleri üzerinde bu partiküllerin etkilerini araştırmak için solvent yöntemi ile hazırlanmıştır. Biyokompozitlerin termal (TGA-DTG, DTA-DSC), morfolojik (SEM) ve yapısal (XRD ve FTIR) özellikleri araştırılmıştır. TGA eğrileri biyokompozitlerin %T₁₀ ve %T₅₀ için en yüksek değerler, PHB +% 2 AC için 278,2 °C ve PHB + % 2 CNF için 291,7 °C dir. Buna karşın %T₇₅ için en iyi değeri PHB +% 2 L için 381,5 °C bulunmuştur. DTG eğrilerine göre, en iyi sonuçlar, PHB +% 0,5 L ve PHB + % 0,5 CNF belirlenmiştir. DTA eğrileri lignin (L) ve selüloz nanofibril (CNF) ilavesiyle maksimum degradasyon sıcaklığında bir artış göstermiştir. Biyo partiküllerin ilavesi hem ilk ve hemde ikinci ısıtma/soğutma için kristalleşme sıcaklığı (T_C) ve erime sıcaklığı (T_m) artırmıştır. İlk ısıtma/soğutma için T_C ve T_m değerleri ikinci ısıtma/soğutma ile karşılaştırıldığında daha düşük olduğu bulunmuştur. Ayrıca biyopartiküllerin ilavesi PHB içerisinde çekirdeklenme etkisini göstermiştir. SEM fotoğrafları tüm biyokompozitlerde poroz bir yapının olduğunu göstermektedir. SEM açık bir şekilde düşük oranlarda (%0,5), destek partiküllerinin polimer içerisinde homojen dağılımını göstermiştir. Buna karşın L ve CNF' nin yüksek

oranlarda ilavesinde (%2), matriksde kolayca gruplaşma olduğunu göstermiştir. XRD analizinde, L için 21,6°, AC için 19,15° ve 21,87° ve CNFs için ise 14,93°, 22,59° ve 34,50° açılarında pekler elde edilmiştir. 5°–55° arasında incelenen PHB'nin XRD deseni 6 ana pik (020, 110, 021, 111, 121, 040 ve 002 düzlemlerine karşılık gelen, $2\theta = 13,57^\circ$, $16,87^\circ$, $22,1^\circ$, $25,6^\circ$, $27,2^\circ$, ve $36,7^\circ$) gösterdi. PHB biyokompozitlerinin XRD desenleri $13,57^\circ$, $16,87^\circ$ ve $22,1^\circ$ olarak 3 ana pik şeklinde olduğu belirlenmdi ve diğer pikler ise gözden kaybolduğu saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler

Biyo partikül, Biyo plastik, Biyo kompozit, Polihidroksibütirat (PHB), Selüloz nanofibril (CNF), Alfa selüloz, Lignin, Solvent Yöntemi.

Bilim Kodu

502.15.01

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

DETERMINATION OF THE SOME PROPERTIES BIOPARTICLE FILLED PHB BIOCOMPOSITES

Gülşen UZUN

Bartın University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Forest Industrial Engineering

Thesis Advisor: Doç. Dr. Deniz AYDEMİR

Bartın-2016, pp: XV + 66

Polyhydroxybutyrate (PHB) is a thermoplastic biopolymer and brittleness of the structure has one of the worst disadvantages as compare with other polymer such as polypropylene, polyethylene, etc. In this study, biocomposites from PHB and some bio-fillers such lignin, alpha cellulose and cellulose nanofibril were prepared to investigate the effect of the bio-fillers on the properties of PHB with solvent casting. The thermal (TGA-DTG, DTA and DSC), morphological (SEM), and structural (XRD and FTIR) properties of the biocomposites were investigated. TGA curves showed that the highest values for $T_{%10}$, $T_{%50}$ of the biocomposites were at 278.2°C for PHB+2% AC and at 291.7°C for PHB+2%CNF, however the best value for $T_{%75}$ were found as 381.5°C for PHB+2%L. According to DTG curves, the best results were determined to PHB+ 0.5%L and PHB+0.5%CNF. DTA curves showed an increase in temperature of maximum degradation (T_d) with loading of Lignin and CNF. DSC results showed that the addition of bio-fillers increased crystallization temperature (T_c) and melting temperature (T_m) for both first cooling/heating and second cooling/heating. T_c and T_m values for first cooling/heating were found to be lower as compare with second cooling / heating. Furthermore, the addition of bio-fillers acts as a nucleating agent in PHB and SEM pictures showed to be the porous structure in all biocomposites. SEM clearly reveal uniform distribution of the reinforcing particles at low loading levels (0.5 wt %) in the polymer, while higher loadings

(2 wt%) of L and CNF contributed to easy aggregation within the matrix. In XRD analysis, the patterns were found at 21.6° for L, 19.15° and 21.87° for AC, and 14.93° , 22.59° , and 34.50° for CNFs. The XRD patterns of PHB in the range 5° – 55° show 6 main peaks (centered at $2\theta = 13.57^\circ$, 16.87° , 22.1° , 25.6° , 27.2° , and 36.7° attributed to the 020, 110, 021, 111, 121, 040, and 002 planes). XRD patterns of the PHB biocomposites were determined as 3 main peaks in 13.57° , 16.87° , and 22.1° , and the other patterns were disappeared.

Key Words

Bioparticles, Bioplastics, Biocomposites, polyhydroxybutyrate (PHB), cellulose nano fibers (CNF), alpha cellulose, lignin, Solvent Method.

Science Code

502.15.01

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL VE ONAY.....	ii
BEYANNAME.....	iii
ÖNSÖZ.....	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
TABLolar DİZİNİ.....	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xix
BÖLÜM 1 GENEL BİLGİLER.....	1
1.1 Giriş.....	1
1.2 Biyoplastikler.....	4
1.3 Biyo-partiküller.....	9
1.4 Polimer Matriks Kompozitler ve Çalışmada Kullanılan Materyallere ait Genel Bilgiler.....	10
1.5 Polimer Matriks.....	11
1. 5.1 Polihidroksi bütirat (PHB).....	11
1.6 Biyo Partiküller.....	18
1.6.1 Lignin.....	18
1.6.2 Alfa Selüloz.....	19
1.6.3 Selüloz Nano Fibril (CNF).....	21
1.7 Çalışmanın Yapısı ve Amacı.....	25
BÖLÜM 2 LİTERATÜR ÖZETİ.....	26
2.1 Biyokompozitler.....	26
2.2 Biyokompozitlerin Üretim yöntemleri.....	27
2.2.1 Karıştırma İşlemi Yapan Makineler.....	27
2.2.2 Ekstruder.....	27
2.2.3 Enjeksiyon Kalıplama.....	28
2.3 Yapılan çalışmalar.....	29

	<u>Sayfa</u>
BÖLÜM 3 MATERYAL VE METOT	30
3.1 Materyal	30
3.2 Kompozitlerin Hazırlanması.....	31
3.3 Kullanılan Metotlar	34
3.3.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	34
3.3.2 Termogravimetrik Analiz (TGA-DTA)	35
3.3.3 Diferensiyel Tarama Spektroskobu (DSC)	35
3.3.4 FTIR Analizi	36
3.3.5 X-ışını kırınım analizi (XRD) ve Partikül Kristallik İndeksinin Belirlenmesi	37
BÖLÜM 4 BULGULAR VE TARTIŞMA	38
4.1 Termogravimetrik Analiz (TGA).....	38
4.2 Diferensiyel Tarama Spektroskobu (DSC)	46
4.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	48
4.4 X-ışını kırınım analizi (XRD).....	50
4.5 FTIR Analizi	51
BÖLÜM 5 SONUÇLAR VE ÖNERİLER	52
KAYNAKLAR.....	55
ÖZGEÇMİŞ.....	66

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Sayfa No
1. Biyokompozitlerin sınıflandırılması	2
2. Biyoplastik grupları.....	4
3. Biyoplastik yıllık büyüme oranları.....	6
4. Polihidroksibutirat (PHB) partikülleri.....	12
5. Poli yapısı (R) 3 Hidroksibütirat (P3HB)Polihidroksi Alkonat (PHA)yapısı.....	14
6. PHB polimerinin termal degradasyonu süresince zincir kırılma şeması	16
7. PHB sentezi.....	16
8. PHB'ın parçalanması ve sentezi.....	16
9. PHB' ın karbon döngüsü.....	17
10. Lignin partikülleri	17
11. Alfa selüloz partikülleri.....	18
12. Selülozun molekül yapısı	20
13. Selüloz nano fibril (CNF)partikülleri.....	21
14. Selülozun moleküllerinin oluşturduğu elementer fibriller	22
15. Selüloz mikrofibrillerinin kristal bölge içindeki selüloz molekül zincirleri arasındaki etkileşimi.....	23
16. Enjeksiyon kalıplama döngüsü	28
17. Biyokompozitlerin üretilmesi.....	23
18. Çalışmada kullanılan CNF(a),Lignin (b),ve Alfa selüloza ait (c) ait SEM görüntüleri.....	28
19. AC partiküllerini içeren kloroformun ultrasonik karıştırma işlemi	31
20. PHB polimer ilavesi ve manyetik karıştırıcıda karıştırma işlemi	32
21. Karışımın petri kabına dökülmesi çeker ocağına bırakılma ve kuruması işlemi	33
22. Lignin partiküllerine ait PHB polimer ilavesiyle biyoplastik kompozitlerin üretimi	34
23. SEM cihazı görüntüsü.....	35
24. FT-IR cihazına örnek yerleştirme (a,b) FT-IR grafik oluşumu (c)	37
25. XRD cihazına örnek yerleştirme.....	37
26. Biyo partiküllere ait TGA grafiği.....	38
27. Biyo partiküllere ait DTG sıcaklıkları grafiği.....	39
28. Biyo partiküllere ait DTA eğrilerinin gösterimi.....	40

Şekil	Sayfa
No	No
29. PHB biyo kompozitlerinin TGA eğrileri.....	41
30. PHB biyo kompozitlerinin DTG eğrileri.....	41
31. PHB biyo kompozitlerinin DTA eğrileri.....	42
32. Isıtma ve soğutmayla elde edilen izoterm eğrileri (1).....	44
33. Isıtma ve soğutmayla elde edilen izoterm eğrileri(2).....	45
34. Saf PHB ve PHB kompozitlerinin SEM görüntüleri	48
35. Biyo partiküllere ait XRD grafiği	49
36. Biyo kompozitlere ait XRD grafiği.....	50
37. Biyo kompozitlere ait FT-IR eğrilerinin gösterimi	51

TABLULAR DİZİNİ

Tablo	Sayfa
No	No
1. PHB'nin fiziksel ve mekanik özellikleri	15
2. Nanoselüloz türleri	24
3. PLA,PHB, PHBV ile ilgili yapılan çalışmalar	29
4. PHB' nin özellikleri.....	30
5. Çalışmada kullanılan karışım oranları.....	32
6. Biyo partiküllere ait olan TGA, DTG ve DTA eğrilerinin özet verileri.....	40
7. PHB biyo kompozitlerine ait TGA, DTG ve DTA eğrilerinin özet verileri.....	43
8. PHB biyo kompozitlerine ait DSC sonuçlarının özet verileri	46
9. Biyo partikül ve PHB katkıli biyo kompozitlerine ait XRD analiz indeks değerleri ..	50

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

GPa	: Gigapascal
MPa	: Megapascal
Rpm	: Dakikadaki devir sayısı
T_c	: Kristalizasyon noktası
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
T_m	: Erime sıcaklığı
X_c	: Kristalinite
ΔE	: Toplam renk değişimi
ΔH_c	: Soğuma entalpisi
ΔH_m	: Erime entalpisi

KISALTMALAR

ASTM	: Americansociety for testing and materials
CNW	: Selüloz nanowhisker
CSF	: Standart selüloz lifi
CNF	: Selüloz nano fibril
MCC	: Mikro kristalin selüloz
ICN	: Oktedesil izosiyanat
NCC	: Selüloz nano kristalleri
NC	: Nano kil
CO ₂	: Karbondioksit
MFC	: Mikrofibrillenmiş selüloz lifi
BNC	: Bakteriyel selüloz
DSC	: Diferensiyal Tarama Spektroskobu
MCCF	: Mikro kristalin selüloz lifi
PE	: Polietilen
PEG	: Poliethilen glikol
PET	: Polietilen Tereftalat
PHAs	: Polihidroksialkonatlar
PHB	: Polihidroksibütirat
PLA	: Polilaktik Asit

PLLA	: Poli(L-laktik)
PP	: Polipropilen
PVC	: Polivinilklorür
PA	: Poliamid
PAA	: Poliakrilik asit
PLGA	: Poli(D-L-Laktid-ko-glikolid)
PCL	: Polikaprolakton
PBAT	: Polibütilen Tereftalat
PTT	: Politrimetilen Tereftalat
HV	: Hidroksivalerian asit
PGA	: Poliglikolik asit
PEG	: Polietilen glikol
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik analiz
XRD	: X-ışını kırınım analizi

BÖLÜM I

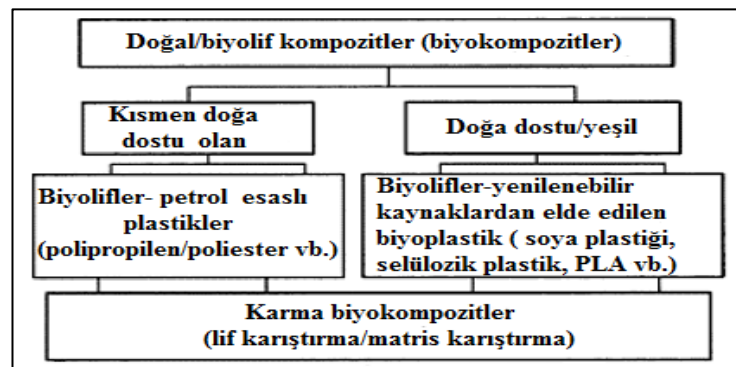
GENEL BİLGİLER

1.1 Giriş

Son yıllarda petrol kökenli ürünlerin tükenmesi ve petrol rezervlerinin sınırlı olması plastik üretiminde etkili olmuştur. Petrol esaslı ve fosil yakıtlara bağımlı olarak üretilen plastiklerin doğada bozunma sürelerinin uzun olması, çevrede birikmesi ve çevreye verdiği zararlardan dolayı çevre kirliliğinin en önemli nedenlerinden biridir. Bu dezavantajların etkisiyle son yıllarda doğal kaynaklı, yenilenebilir polimerler, diğer deyişle biyo kökenli biyoplastiklerin üretimini ve kullanımını gündeme getirmekle birlikte araştırmacıların yoğun ilgi odağı haline gelmiştir. Petrol bazlı ürünlerden sonra, sentetik polimerlerden hazırlanan plastik ürünler ucuzluk, işlenebilirlik kolaylığı ve çeşitliliği gibi çok sayıda avantaja sahip olması sebebiyle biyo esaslı kaynaklar üzerinde önem artmaktadır (Huda, 2007). Günlük yaşamımızda vazgeçilmez olan (yenilenebilir kaynaklardan üretilen) biyo plastik malzeme çeşitli ürünlerde karşımıza çıkmaktadır (Twidell, 2015). Doğada çok sayıda polimer bulunur. Ağaçlar, yapraklar, meyveler, tohumlar, hayvan derisi ve kemikleri gibi çok miktarda doğal maddenin yapısında polimer bulunmaktadır. Bu maddeler insanlar tarafından asırlardır çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Doğal polimerlerin en önemli avantajları çevreyle dost malzemeler olmakla birlikte çoğunun suda çözünmesi ve bu nedenle de doğada çok hızlı bozulmaları, uzun süreli kullanım gerektiren uygulamalar açısından önemli dezavantajlarındandır. İyi bir biyopolimer olan Polihidroksi alkonatlar (PHA), def-Initiation parametreleri içerisinde mikrobik polyester bir enerji rezervi olarak üretilen bir bakteri türüdür. Poli hidroksibütirat-ko-valerat (PHBV) ve PHA yaygın olarak tıbbi alanlarda kullanılmaktadır. Fiziksel ve mekanik özelliklerinin polipropilene benzemesi sebebiyle yapısal olarak, ambalaj ve otomotiv sektörleri için yeni uygulamaları keşfetmek araştırmacılara cazip gelmiştir (Huda, 2007).

Birleşik Devletler Enerji Departmanı (US DOE) tarafından yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyoplastikler, petrol ve doğalgaz kaynaklı yaygın olarak kullanılan ticari polimerlerin var olduğu plastik endüstrisinde az da olsa kendilerine yer edinmiş olduğunu

öngörmektedir (Kazi, 2011). Sentetik polimerler (Plastikler olarakta bilinir) 1940'lı yıllardan beri önemli hale gelmiş,biyoplastikler şişirme film, çok katlı film, düz film ve ısıyla şekillendirilmiş (termoform) ürün cam ahşap ve inşaat ürünleri olarak kullanılmaktadır (Ojumu vd., 2004). Plastikler dünya çapında kullanımı gittikçe artan polimerlerdir. Özellikle son yıllarda, biyo plastiklerin hammadde yelpazesi hızlı bir biçimde artış göstermiştir. Organik atıkların bulunduğu çöp poşetleri gibi ürünlerde tüketiciler tarafından tercih edilmeye başlanmıştır (Reddy vd., 2003). Şu anda, sentetik malzeme üretim maliyetlerini düşürme girişiminde, petrol kökenli plastiklerin ağır tüketiminden kaynaklanan çevresel sebepleri azaltma çalışmaları devam etmekle birlikte, üretim maliyetleri yüksek olan biyo plastik üretiminde yenilenebilir kaynakların kullanılması gerektiği öne sürülmüştür. Çeşitli sektörlerde kullanılan kompozit malzemeler alternatif bir çözüm olmuştur (Carlos, 2008). Günümüzde biyopolimer kullanılarak farklı yerlerde kullanım için biyo esaslı kompozit üretimleri yaygınlaşmıştır. Biyokompozitler kısmen veya tamamen biyolojik bazlı ya da biyolojik malzemelerden türetilmiş olan malzemeler olarak tanımlanmaktadır (Agarwal vd., 1986). Biyokompozitler, enjeksiyon kalıplama ve sıcak presleme yöntemleriyle üretilmektedir (Rodriquez, 2014). Biyokompozit malzemeler alanında yapılan çalışmalar gıda ambalajlamada, çevreye dost, gıdaların raf ömrünü ve rafta kaldığı süre boyunca gıdanın kalitesi ve güvenliğini en yüksek düzeye çıkartan ambalaj malzemesi arayışının giderek artması, geliştirilmesine öncülük etmiştir. Bitkisel veya hayvansal kaynaklı polisakaritler, proteinler, lipitler, vb. biyopolimer matrislerin içerisine, nanopartiküllerin, dolgu malzemesi olarak ilavesiyle elde edilen nano hibrit biyo kompozitlerdir (URL-1, 2015). Günümüzde kullanılan polimerler termoplastik ve termoset olarak 2 farklı sınıfta toplanmaktadır ve genelde termoplastik polimerler daha kullanışlıdır (Fowler vd., 2006). Şekil 1'de biyokompozitlerin sınıflandırılmasını göstermektedir.



Şekil1:Biyo kompozitlerin sınıflandırılması (Mohanty vd., 2005).

PHB gibi biyoparçalanabilir, yenilenebilir, biyo uyumlu, doğayla dost plastiklerin bakterilerde sentezi ve polimer kimyasındaki uygulamaları ile biyoplastiklere olan ilgi her geçen gün artmaktadır (Braunegg vd., 1998; Poiner 2002). Biyoplastik malzemelerin üretimlerinin düşük olmasının sebebi ise maliyetlerinin yüksek olmasıdır (Lee, 1996; Fritz vd., 1998). Polihidroksi alkonat (PHA) olarak isimlendirilen polimerler ise doğada biyolojik olarak ayrışabilen maddelerdir. Dolayısıyla plastik üretimlerinin gerçekleştirilebilmesi çevre açısından çok önemlidir, Halen dünyada ve literatürde bu konu ile ilgili çalışmalar devam etmektedir. Polihidroksialkonatlar (PHA) mikroorganizmalar ile yenilenebilir kaynaklardan doğrudan üretilmektedir. Bakterilere yüksek düzeylerde ilave edilebilir. PHA; yapılarının fiziksel özellikleri ve biyolojik çözünebilirlikleri, sentetik veya doğal polimerlerle karıştırılması ile kontrol edilebilir. Polihidroksibütirat (PHB), en fazla çalışılan biyo poliesterlerdir. Oldukça sert ve son derece kristalize yapıya sahip oldukları bilinmektedir (Owen vd., 2004; Suttiwijitpukdeevd., 2011). PHB polimerine doğal veya ahşap lif ilavesi tamamen biyoçözünür bir malzeme olarak performansını artırmaya yönelik ileriye doğru atılmış bir adımdır. Plastiklere yapılan takviye ilavesi; İşleme teknikleri, bolluk, ekonomik, yenilenebilir, çevre dostu ve kolay asimilasyon, edilebilme gibi özelliklerini etkilemektedir (Whaling vd., 2006).

Çevreyi koruma düşüncesi ile daha uyumlu, geleneksel polimerlerin yerini alabilecek alternatifler aranmaktadır. Çözümlerden biri plastik piyasasına biyolojik olarak bozunabilir polimerlerin yerleştirilmesidir. PHB ve kopolimer (Polihidroksibütirat-ko-hidroksivalerat) PHBV çalışılan ana biyo-bozunabilir polimerler arasında, polihidroksibütirat'ta bulunmaktadır. PHB ve PHBV karbonhidrat biyoreaktörlerde bakteriler tarafından üretilebilir (Lenz vd., 2005). Polihidroksialkanoatların (PHA) sınıfından yüksek biyo-bozunabilir ve biyo uyumlu termoplastik polimerlerdir (Carlos, 2003; Heinnemann, 1999).

Günümüzde biyo-plastik yeni bir uygulama olarak görülsede 19. yüzyılın başlarında sadece şekerlemelerin kaplanmasında kullanılmış fakat biyolojik orijinli olmaları kültüraşamasında ek bir maliyet getirdiğinden o yıllarda çok da önemsenmemiştir. Bir yıllık sentetik plastik üretimi için en az 150 milyon ton civarında petrol kullanılmakta ve 500 milyon tonun üzerinde toksik kimyasal barındıran ve doğada çözünemeyen atık oluşmaktadır. Bunların yanması, küresel ısınmada payı olan dioksin gibi kimyasalların ortaya çıkmasına sebep olmaktadır (Prieto vd., 2007; Song vd., 2009; Rajendran vd.,

2012). Biyoplastik endüstrisinin 2020 yılına kadar 20 milyar dolar değerinde olabileceği tahminler arasında yer almaktadır (Miksic, 2012).

1.2. Biyoplastikler

Yenilenebilir ya da biyolojik esaslı polimer kaynaklarından üretilen biyo plastikler, çeşitli bitkisel malzemelerden üretilmektedir. Bununla beraber doğada çok miktarda bulunan selüloz partikülleri biyoplastik üretiminde kullanılan önemli hammaddeler arasındadır.

Canlı organizmalardan sentezlenen biyo plastikler, farklı besin ve çevrede yetiştirilen geniş bir mikroorganizma aralığında üretilen biyo malzemelerin formu olarak bilinmektedir. Orman kökenli bitkilerden tarım kökenli bitkilere kadar çok sayıda bitki türünün kullanılmasıyla çeşitli materyal ve ürünlerin üretilmesine olanak sağlamaktadır (Luengovd., 2003; Rajendran vd., 2012; Reddyvd., 2012). Şekil 2’de Farklı biyoplastik grupları verilmiştir.



Şekil 2: Biyo plastik grupları (Kumru, 1972).

Biyo plastikler, CO₂ ve H₂O’ya kadar doğada %100 ayrışabilen, biyoçözünür organik polimerlerden üretilmektedir. Gelecek zamanda ise geniş kapsamlı uygulama alanına sahip

yeni biyo plastiklerden üretilmiş gıda ambalajları ile karşılaşacağımız araştırmacılar tarafından tahmin edilmektedir.

Biyo plastikleri geleneksel plastiklerden üstün kılan özellikler şu şekilde sıralanmaktadır. Bunlar;

- Kolay bir şekilde bozunmaları,
- Fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltmaları,
- Toksik etki bırakmamaları,
- Geri dönüşümlerinin daha kolay olması,
- Üretimlerinde daha az enerjiye ihtiyaç duymaları,
- Yenilenebilir ve çevreyle ilgili olmaları şeklinde özetlenebilmektedir (Luengo vd., 2003).

Dünyanın çeşitli bölgelerinde büyüyen birbirinden farklı özelliklere sahip bitkiler, buldukları bölgeye ve çevreye ekonomik açıdan yarar sağlamaktadırlar. Son yıllarda ise petrol türevli plastik kaynaklarının azalmasının sebep olduğu petro kimyasal kaynaklı malzemelerde fiyat dalgalanmaları görülmektedir. Bu tür materyalden dolayı kullanımında CO₂ gazı emülsiyonuna neden olduğu bilinmektedir. Biyo-teknolojik gelişmelerle bilindiklerin dışına çıkmış, fosil plastiklerin (petrol kaynaklı) ve diğer plastik malzemelerin yerini biyolojik esaslı (biyoplastikler) ve biyo-fiberler alabilmektedir (Prieto 2007; Song vd., 2009; Rajendranvd., 2012).

Petrol esaslı materyalden üretilen plastiğin geri dönüşümü oldukça zordur. Bununla birlikte plastik üretilirken yapısına farklı kimyasallar ve ağır malzemeler ilave edildiğinden geri dönüşümlerinde de yüksek maliyetli yöntemler uygulanmak zorundadır (Hopewell vd., 2009). Plastik üretimi yakma proses aşamalarında insan sağlığını direkt veya dolaylı olarak etkileyen endokrin bozuklukları, kanser, bağışıklık sisteminin bozulması ve çeşitli yan etkiler gibi hastalıklara sebep olan toksik ve kanserojen maddeler açığa çıkmaktadırlar (Thompson vd., 2009). Biyoplastik üretimi, yıllık büyümesi % 5 oranında, geleneksel plastiklerden daha hızlı bir oranına sahiptirler (%30). Pazar araştırmaları sonucunda üretim miktarını 2013'de 2,33 milyon ton(mt), 2020'de ise 3,45 mt'a erişebileceği tahmin edilmektedir. Biyo plastiklerin dünya genelinde üretim miktarı 2011 yılı itibariyle 1,168 mt

ve tüketim miktarı 12,3 mt kadar ulaşabileceği öngörülmektedir (Shen vd., 2009; Reddy vd., 2012). Şekil 3’de Biyo plastik yıllık büyüme oranları verilmiştir.



Şekil 3:Biyo plastik yıllık büyüme oranları.

Üretim ve tüketim değerlerine bakıldığında üretimin talebi karşılayamadığı ve emekleme aşamasında olduğu söylenebilmektedir. Biyoplastikler yaygın olarak, ambalaj sanayi ve kozmetik, oyuncak vb. gibi sanayi sektörlerinde kullanılmakta olduğu bilinmektedir (Miksic, 2012).

Amerika Birleşik Devletleri 2002 yılı “Çiftlik Güvenliği ve Kırsal Yatırım Yasası’na göre biyolojik esaslı malzemelerin bitkisel, hayvansal ve bakteriyel olması gerekmektedir (USDA, 2008). Plastik malzemeler doğadan doğal olarak üretilen biyopolimer veya doğaya geri dönebilen bir polimer iken, biyo plastik biyolojik esaslı ve / veya biyo çözüner malzeme olabilir. Biyoplastikler, tamamen yenilenebilir biyolojik esaslı kaynaklardan, biyo-çözüner fosil kaynaklardan veya her iki polimerin karışımından elde edilebilmektedir (Reddy vd., 2012). Biyoçözüner yenilebilir kaynaklardan üretilen biyo plastik çeşitleri;

- Nişasta esaslı üretilen biyo plastikler çoğunluğunu oluşturmaktadır.(mısır, patates, arpa, buğday, pirinç, manyok ve sorgumdan üretilmektedir). (Lörcks, 1998; Momani, 2009; Cheng,2011).
- Selüloz esaslı biyo plastikler, doğal polimerler olarak adlandırılan biyo plastiklere örnektir (çoğunlukla odundan elde edilir) (Nawrath vd., 1995).

- Lignin (Kumar vd., 2009), protein (buğday gluteni, albümin) (Jerez vd., 2007) ve yağ vb. gibi bitkisel malzemelerden elde edilmektedir (Yenwo vd., 1977).

Biyo plastik üretiminde kullanılan en önemli doğal kökenli polimerler nişasta ve selüloz olduğu bilinmekle birlikte, çoğunluklarda nişasta % 80 pazar payı ile biyoplastik üretiminde en geniş kapsamlı kullanım alanına sahiptir (Arıkan, 2009). Şekerin fermantasyonuyla üretilen biyo-kaynaklı laktik (yani laktikasit) monomer birimlerinin polimerizasyonu ile üretilen polilaktikasit (PLA) polimeri ise doğal monomer birimlerinden sentezlenen polimerlerin en belirgin örneğidir. Polilaktik asit (PLA) ve Polihidroksialkonatlar(PHAs) polimerleri en yaygın kullanılan doğal polimerler arasında yer almaktadır. Gelişen teknolojiyle birlikte Poliamid (PA, Nylon) naylon, polietilen (PE) ve polipropilen (PP) çeşitli polimerlerle biyolojik olarak biyo plastik üretimine başlanmıştır (Reddy vd., 2012). Yenilikçi biyo plastiklerin biyo-bozunur özellikleri yenilenebilir polimerlerin kimyasal yapılarına bağlı olarak değişim gösterebilmektedir (Reddy vd., 2012). Örneğin; PLA ve PHA biyo-bozunur özellikteyken, PP ve PE biyo-bozunur bir özellik göstermemektedir. Biyoplastik esaslı materyaller sadece doğal polimerlerle, biyo-teknolojik yenilikler olmaksızın elde edilebilirken, diğer biyo plastik çeşitlerinde veya plastiklerin monomer birimlerin bileşenlerinin üretiminde fermantasyon teknikleri, mikrobiyolojik özelliklerine etkilerinin geliştirilmesi ve teknolojik gelişmelere uyumu sağlanması gerekmektedir (Reddy vd., 2012). Petrol türevli olan Polikaprolakton (PCL) ve Polibütülen Adipat Tereftalat (PBAT) biyo plastiklerin eldesinde petrol kaynaklı monomer bileşenlerin kullanılması biyo-çözünür özellikte bir polimer malzeme üretilmektedir. Bu polimerlerle elde edilen plastik malzemeler kullanıldıktan sonra doğada çözülmeye uğrarlar ki buda uzun zaman almaktadır.

Biyolojik esaslı-petrol kökenli karışımli üretilen biyo plastikler, Politrimetilentereftalat (PTT), biyotermoset, biyonaylon vb. gibi biyolojik ve fosil kaynakların kombinasyonu ile elde edilmektedir. Örneğin; PTT, biyolojik kökenli 1,3-propanediol ve petrol kaynaklı tereftalik asitin sentezlenmesiyle elde edilmektedir (Reddyvd., 2012).

PLA ve PHA polimerleriyle üretilen biyo plastikler, üretim ve kullanım açısından kolaylık sağlaması sebebiyle biyoplastik türleri arasında en çok tercih edilen polimerlerdir. Bu polimerler bitkisel nişasta, elastiki film, enjeksiyon kalıplı objeler gibi kısa ömürlü malzemelerin üretiminde, yağlı bitkilerden elde edilen poli hidrik alkoller ise poliüretan

sentezinde kullanılmaktadır. Biyoplastik veya biyo polimerlerde üretiminde yaygın olarak kullanılan bakteriler biyolojik türevli kaynaklar arasında yer almaktadır (Page, 1992). Çeşitli besin ve çevre koşulları altında çoğalan mikroorganizmalar, uygun olmayan üreme şartları altında canlılığını devam ettirebilmek için intrasellüler depo materyali olarak granüller şeklinde PHA polimer bileşenlerini sentezlemektedirler. Glikojenin PHA' yadönüşmesi sonucu meydana geldiği ve bakterilerde hücre içi depo materyali olarak, insanlarda / hayvanlarda yağ, bitkilerde nişasta gibi karbon (C) ve enerji kaynağı olarak kullanılmakta olduğu bilinmektedir (Page, 1992).

Araştırmacıların yaptığı çalışmalar ile gram pozitif ve gram negatif toprak bakterilerinden izole edilen PHA'nın, polipropilenle (PP) benzer özellikler gösterdiği söylenebilmektedir (Braunegg vd., 1998; Luengo vd., 2003; Verlinden vd., 2007). Çeşitli PHA türlerini üretilmesine rağmen sanayi endüstrisinde ve akademik çalışmaların hemen hemen hepsinde en yaygın olarak PHA'nın türü poli-(R)-3-hidroksil bütirat (PHB) ve yapısında hidroksivalerian asit (HV) barındıran PHB kopolimerleri kullanılmaktadır. PHB'nin termoplastik özellikli biyo-çözünür alifatik bir polyester bir malzeme olduğu bilinmektedir (Suriyamongko vd., 2007; Madison vd., 1999). PHB polimer bakterilerinin metabolizmalarında ürettikleri asetil-ko-enzim A'nın, 3-ketotiyolaz, asetoasetil-CoA redüktaz, sentez gibi biyo sentetik enzimlerin yardımıyla üretilmektedir (Steinbüchel vd., 1991). Optimal şartlar altında *Ralstonia eutropha* H16 bakteri türünün hücre sel kuru ağırlığının % 80' inden PHB polimeri elde edilebilmektedir. Günümüzde ise Metabolix ve Micromidas gibi uluslararası şirketler tarafından çeşitli bakteritürleri kullanılarak nişasta, mısır ve şekerin fermantasyonuyla üretilmeleri doğal kaynaklı polimerlerin ticari üretimi yapılabilmektedir (Hempel vd., 2011). Bakteriyel fermantasyon yöntemleriyle yüksek konsantrasyonlarda polimer üretimi, PHA polimeri oldukça pahalı proses olduğundan biyo sentez genlerin transferi ile rekombinant organizmalar ile gerçekleştirilmektedir (Ediz vd., 2005). Biyoplastik hem doğada tamamen parçalanabilme özeliği nedeniyle hem de petrole olan ihtiyacı ortadan kaldırarak yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanımı ile üretilmesive sentetik plastiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine sahip olması nedeniyle plastik sektöründe çok değerli bir hale gelmiştir. Ayrıca plastik endüstrisinin önemli iki hammaddesi olan nişasta ve petrol kökenli malzemelerin (etilen, propilen ve stiren gibi kimyasal hammaddelerin kaynağı) küresel ekonomiden, kaynaklanan fiyat değişikliklerine maruz kalması en önemli dezavantajları arasında yer almaktadır (Alves vd., 2010).

Doğada yenilenebilir özellik göstermeyen geleneksel petrol / kimyasal esaslı malzemelerin üretimini kısıtlamak için yenilenebilir, ekolojik, biyo-çözünebilir ve doğada ayrışabilen polimerlerden elde edilen biyo plastiklerin üretimin ve kullanımını artırmak amacıyla son yıllarda doğal bir polisakkarit kaynağı olan alglerin kullanımı alternatif bir uygulama haline gelmektedir (Alves vd., 2010). Biyoplastiklerin pek çok avantajı vardır (Mostafa, 2010). Bunlar;

- Yenilebilir hammaddelerden üretilebilir,
- Yapılarına bağlı olarak nispeten daha uzun bir stabiliteye sahip olma,
- Biyolojik olarak parçalanabilme özelliği,
- Toksik kaynaklı olmayan malzemeler halinde bileşenlerine ayrışabilme özelliği,
- Bu plastikler önemli bir Karbondioksit (CO₂) salınımına sahip değildir,
- Tarımsal kapasite artırılarak daha ekonomik kullanımları sağlanabilir,
- Ormancılık ve tarım teknikleriyle yeni alternatif üretim yöntemleri geliştirilebilir ve daha fazla yenilenebilir materyal üretilebilir(Siracusa vd., 2008).

1.3Biyo-partiküller

Biyo-partikül ürünleri kimyasal ve biyolojik özellikleri bakımından incelenmemiş olmasından dolayı insanlarda ve klinik tanısı amaçlı kullanılması öngörülmemektedir. Bununla birlikte biyo partikül ürünleri satın alındıktan sonra -20 C derece sıcaklıkta kuru halde bekletilmeli, araştırma amaçlı satılmakla birlikte biyo partiküller en az 1 yıl boyunca stabil haldedir (Copyright, 2001). Geçmişten günümüze kadar geçen süre boyunca çeşitli partiküller ve polimerler kullanılarak birçok kullanım alanında yararlanılabilmek amacıyla çeşitli kompozitler elde edilmiştir. Özellikleri bakımından ise, partikül oranı ve karıştırılması yanında partikül morfolojisi, boyutu, dağılımı, yüzey alanı ve enerjisi gibi destek materyallerinin genel karakteristikleri; reolojik özellikleri etkilediği için farklı partiküllerle desteklenmiş polimer kompozitlerin birçok özelliğini etkilemektedir. Az oranlarda partikül kullanıldığında, partiküller arasındaki mesafe büyüktür. Bu nedenle partiküllerin homojen dağılması ya da yönlendirilmesi polimer matrikste sınırlı seviyede gerçekleştirilmektedir. Tanecikli mineral partiküller genellikle sertliği artırır fakat çatlama direncini ve kabalığını düşürürler (Ray vd.,2007; Tchoudakovvd,1996). Partiküllerin

şekillerini gösteren, partikül morfolojisi reolijiyi ve karışıma ekleme oranlarını etkilemektedir. Kompozit sistemin; serbest yüzey enerjisi, destek materyali ve matriks polimer arasındaki faz sınırları, partiküllerin her birine tutunan polimer matriksin enerji sınırlarını ya da matriksteki dağılımlarının nasıl olduğunu göstermektedir. Nisbi fazların bir arada kalmaları için ayrı ayrı her fazın moleküllerinin çekim kuvvetleri partiküllerin homojen ya da heterojen yayılmalarından sorumludurlar. Yüzey enerjileri; hem yüzey alanı hem de kompozisyonlarının bir fonksiyonudur. Bazı kompozit materyallerde moleküllerin çekim kuvvetleri zayıf olduğu için kompozitlerin özellikleri olumsuz etkilenmektedir. Bu yüzden karışımdaki materyallerin yüzeyleri modifiye edilerek, yüzey enerjileri değiştirilir. Böylece daha iyi kompozit materyaller elde edilebilmektedir. Reolojik ve fiziksel özellikleri önemli oranlarda etkileyen, partiküllerin eklenme oranları ve karışım şekilleri de önemli değişkenlerdir (Ray vd., 2007). Özellikle nano partiküllerin çok küçük boyutlarda olması, partiküller arasındaki Wan der Waals kuvvetleri, polimer / nano partikül arasındaki yüzey enerjisinden kaynaklanan farklılıklar ve diğer polimer matriks kompozitlerle karşılaştırma yapıldığında partiküllerin bir birine karşı güçlü çekimleri ciddi dispersiyon sorununa yol açmaktadır (Thostenson vd., 2005). Nano partiküllerin polimer matriks içerisinde dağılımının kontrol edilebilmesi partiküller çok küçük olduğundan zor olmakla birlikte çoğu zaman partiküllerin dağılımları kontrol edilememektedir (Thostenson vd., 2005; Vaia vd., 2007; Wang vd., 2008). Çeşitli kullanım alanı için nano/makro partiküllerle ya da liflerle desteklenmiş kompozitler üretilmiş olup farklı kullanım alanları için farklı özellikte kompozitlerin üretimi ve kullanımı artmaktadır (Smith vd., 2006). Sanayide birçok partikül kullanılmakla birlikte, karbon, kalsiyum karbonat, kil, talk, cam lifi, mika, odun ve silikalar en çok kullanılanlar arasında yer almaktadır (Harnby vd., 1992).

1.4 Çalışmada Kullanılan Biyo-Polimerler ve Biyo-Katkı Maddeleri

Petrol kökenli polimerlerin yerine biyo-polimerlerin biyo-teknolojik yöntemler ile üretimi farklı araştırmacılar, firmalar tarafından üzerinde çalışılan bir konudur. Biyopolimerler, bitkilerdeki karbohidratın fermantasyon prosesinde kullanılmasıyla oluşur. Polihidroksialkonat (PHA) bu şekilde üretilen polimerlerdendir. Bazı biyo-poliesterler, yenilenebilir kaynaklardan elde edilmiş monomerlerin polimerizasyonu sonucu elde edilir. Örneğin; poli laktik asit (PLA), politrimetilen tereftalat ve Polibütillen süksinat bu yöntem ile üretilmiş polimerlerdir. Gelecekte PHA üretiminin önemli ölçüde artacağı

beklenmektedir. İçerik yapısıyla PHA'lar homopolimer veya kopolimer olarak kullanılabilirler. Bu polimerlerin elastikitesini geliştirmek için polimer karışımı ve belli katkı maddelerinin eklenmesi ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır. İyi tanımlanmış yapılara sahip ve farklı uygulamalarda kullanılacak bakteriyel polimerlerin eldesi transgenik bitkilerin kullanımı ile sağlanabilmektedir. Amilaz ve amilo pektin komponentlerinden oluşmuş, bitkilerde nişasta, glikozun farklı bir formu olarak depolanmaktadır. Nişastadan, geleneksel plastiklere alternatif olabilecek biyo bozunur plastik üretimi mümkündür. Tek kullanımlık konteynır, mikroselüler köpük, malç filmleri ve ahşap yapıştırıcı yapımında kullanılmaktadır (Page, 1992 b; Beyatlı, 1996). Petrolden elde edilen sentetik polimerler, plastik atık olarak doğaya terk edildiklerinde, toprakta uzun süre parçalanamadığından çevre kirliliğine ve toksik madde birikimine neden olmaktadır. Bu nedenle, biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerin üretimi önem kazanmış ve petrol kökenli polimerlerin yerini almalarına yönelik çalışmalar artmıştır (Page, 1992b; Beyatlı,1996). 1970'li yıllardaki petrol krizinden sonra petrol fiyatlarının artmasına da bağlı olarak, petrol kökenli polimerlere alternatifler aranmış ve 1976 yılında, İngiltere'deki Imperial Kimya Endüstrisi (ICI), bakteriyel fermantasyonla üretilen poli- β -hidroksibütirat'la (PHB) ilgili araştırmalara başlamıştır (Braunegg vd., 1998).

1.5 Biyopolimer Matriks

1.5.1 Poli- β -Hidroksibütirat (PHB)

PHB biyolojik parçalanabilir, yenilenebilir, biyoçözünür, bakterilerde sentezlenmesi, doğayla dost polimer plastiklerin yapısındaki uygulamalarından alınan sonuçlarla, tek kullanımlık olması avantajı biyo plastiklere olan ilgiyi her geçen gün artırmaktadır (Braunegg vd., 1998; Poirier, 2002). Biyoteknolojide de bakteriyel kaynaklı biyoplastiklerin üretimi, gelecek yıllardaki uygulamalarda kullanılabileceği yapılan çalışmaların sonucunda araştırmacılar tarafından söylenmektedir (Dave vd., 1996; Labuzek vd., 2001). Biyo plastiklerin avantajlı özelliklerinden yararlanmak, endüstriyel PHB polimer biyo plastik üretimi için uygun şartların sağlanması araştırmalarda, *Alcaligenes*, *Pseudomonas*, *Rhizobium* ve *Bacillus* cinsi gibi bakteri grupları da yer almaktadır. Yapılan araştırmalarda, bu tür bakterilere ait vejetatif bakteri hücresinin, diğer metabolik ürünlerin yanı sıra Poli- β -Hidroksibütirat gibi metabolik malzemelerde de depolandıkları bilgiler arasında yer almaktadır (Huang vd., 2001; Rosovitz vd., 1998; Anderson vd., 1990).

Bakteriyel plastik veya biyo plastik denilen ve petro kimyasal plastiklerin neden olduğu çevresel kirliliğe alternatif olarak ortaya çıkan poli- β -hidroksi alkanatlar (PHA), geleneksel plastik özelliğine sahip, mikrobiyal olarak elde edilen bir polimerdir niteliğindedir (Anderson vd., 1990; Loosdrecht vd., 1997). PHA' ların bakteri mikroorganizmalarında, insandaki yağ, bitkilerde ise nişasta gibi özellik gösterdiği bilinmektedir (URL 2, 2015; Pool, 1989). Birçok çeşidi bulunan PHA' lar, biyo plastiklerin polyester yapısına sahip PHA' lar doğada % 100 çözünebilen katı ve kırılğan plastiklerdendir. PHA' lar lineer, uzun, R-(-)-3-hidroksi alkanonik yağ asitlerinin monomerlerinden oluşan, aktif mikrobiyal polyesterlerdendir (Rosovitz vd., 1998; Modison vd., 1999). PHA' lar yapısında yaklaşık olarak 150 farklı hidroksi alkanonik asidin bulunduğu bilgiler arasında yer almaktadır (Anderson, 1990). Bu türler arasında elastomerik ve plastik özellikte olan poli-Beta-hidroksibütirat (PHB) polimeri, PHA' ların en geniş kapsamlı çalışma alanına sahip türü olmaktadır. Polimer plastiklerin (PHA türleri), kolay şekil almaları, elastikiyeti, nakliyede kolaylık sağlaması rahatlık ve ucuzluk gibi sebeplerden dolayı biyo plastik üretiminde PHA' lara olan ticari ilgi artmaktadır (Modisonvd., 1999). Şekil 4'de PHB partikülleri gösterilmektedir.



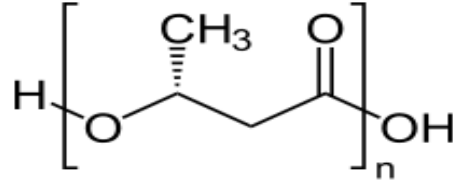
Şekil 4:PHB partikülleri.

İlk defa, Lemoigne tarafından, 1920' li yılların başında, topraktan izole edilen Bacillus megaterium bakteri türünde bilinmeyen malzemenin bölünmesi sonucu üretilen 3-hidroksi bütirik asit, poli-3-hidroksibütirat homopolyesteri (PHB) olarak adlandırılmıştır. Sonraki otuz yılda ise PHB polimerine olan ilgi ticari anlamda giderek artmış ve araştırmacılar

1958 yılında Macrae ve Wilkinson Bacillus bakteri hücresi içerisine PHB üretimi ve bölünmesini yönlendiren hücre içinde davranışlarını ve mekanizmasını çalışmalarında araştırmışlardır (Braunegg vd., 1998; Anderson vd., 1990; Holmes,1985). PHB ile yapılan çalışmalarda biyo parçalanabilir, termoplastik ve elastomerik bir materyal olduğu anlaşılan polimer plastiklerin petrol esaslı plastiklerin yerini alması beklenmekle birlikte, patentli ürünlere dönüşmüşlerdir (Poirier, 2002).

Biyo çözünebilir, biyoplastiklerin ticari olarak üretim çalışmaları, 1960' lı yıllarda başlarında ilk çalışmalar başlamış, fakat endüstriyel alanda ilk malzeme 1970' li yıllarda üretilmiştir (Rosovitz vd., 1998; Modison vd., 1999). 1992 yılında üretilen ilk ticari ürün olan biyobozunur şampuan şişesi, Almanya' da Wella tarafından BIOPOL ticari markası altında kullanılmaya başlanmış ve patentli ürün haline gelmiştir (Griffin, 1994). 1992 yılında PHB biyo plastik üretiminde kullanılacak bakterileri örneklerinden alınan iki gen tere bitkilerine enjekte edilmiş ve melezleşmesi beklenmiştir. Melezlenmiş olan bu bitkilerin filizleri kendi yapraklarında PHB polimerini üretmiştir. Bu gelişmeyle birlikte araştırmacılar temelinde plastik elde edebilen bitkileri araştırmışlardır.

Genetik modifikasyonlardan sonra, üretilen bitkilerin kuru ağırlığının sadece % 14' ü PHB polimerini içerisinde barındırdığı bilgiler arasında yer almaktadır (Kirahan, 2013). 1999 yılına kadar gerçekleştirilen modifikasyon yöntemlerinde son yıllarda İngiltere'de Imperial Kimya Endüstrisi (ICI) bakteri türünü, potansiyel PHB polimer üretimi açısından incelemiş ve endüstriyel üretimde, hücre kuru ağırlığının % 90' ı üzerinde PHB biriktiren Alcaligenes eutrophus bakteri türünü kullanıma uygun bulmuşlardır (Modisonvd.,1999). Biyoplastik üretiminde, PHB ile yapılan çalışmalarda Pseudomonas, Azotobacter, Hydrogenomonas, Chromatium Bacillus vb. bakterileri türleri kullanılmaya devam edilmiştir. Bununla birlikte PHB partiküllerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri, moleküler ağırlığı, ekstraksiyon işlemleri, metabolizması, hücre içi ve parçalanmaları gibi çeşitli özelliklere karşı etkileri araştırılmıştır (Braunegg vd., 1998; Anderson vd.,1990). Hücre içi depo granülü şeklinde üretilen ve biriktirilen PHB, polimeri kısa zincirinde β -hidroksi yağ asitleri içeren, prokaryotların membranla çevrili hücre içi depo malzemesi olarak, tekrarlanan hidrofobik yapı birimlerden oluşan uzun zincir halinde polimerdir (Poirier, 2002; Lafferty vd., 1998; Findlay vd., 1983; Slater vd., 1992). Poli yapısı (R)-3-Hidroksibütirat (P3HB) Polihidroksi alkonat (PHA) yapıları Şekil 5'de verilmiştir.



Şekil 5:Poli yapısı (R)-3-Hidroksibütirat (P3HB) Polihidroksi alkonat (PHA).

Yan zincirinde bir metil grubu (CH₃) bulunan, optikçe aktif D (-)-3-hidroksi bütirik asidin makro moleküler hücre redoks düzenleyici olduğu bilinen PHB polimerinin genel formülü (C₄H₆O₂)_n şeklinde verilmiştir. (n) sayısı 35 000 gibi bir sayıya ulaşabilmektedir (Dave vd., 1996; Modison vd., 1999; Lafferty vd., 1998; Nickerson vd., 1981; Mccool vd., 1996).

PHB; PHA polyester ailesinin en yaygın olarak kullanılan polimeridir. 91 çeşitte sıralanabilen tekrarlanan monomer birimlerine sahip farklı türleri bulunmaktadır. Kısa zincir uzunluğu özelliğine sahip Üç Karbon monomeri içeren PHA polimeri; Poli (3-Hidroksibütirat) ya da kısaca poli hidroksibütirat (PHB) olarak kısa adıyla ticari alanda kullanılmaktadır (Kirahan, 2013). PHB, polimeri kontrollü mayalanmasıyla ve çeşitli enzimlerin etkisiyle karbondioksit (CO₂) ve suyun(H₂O) tamamen çözünmesiyle elde edilmektedir (Zhang, 2010).

Termoplastik PHB, polipropilen(PP) polimeri ile sertlik bakımından karşılaştırıldığında dört kat daha fazla olduğu ortaya çıkmaktadır. Hücre organizması içinde sıvı halde, atmosfer şartları altında katı halde bulunan PHB polimeri, organik çözücüler (kloroform vb.) ile hücreden ayrıştırıldığında kristalize bir yapıya sahip olmaktadır (Dave vd.,1996; Modison vd., 1999; Lafferty vd., 1998). PHB polimer partikülleri; oda sıcaklığına yakıncak daha yüksek cam geçiş sıcaklığı özelliğine sahip olduğu bilinmektedir. Bu nedenle denormal sıcaklıklarda sert ve kırılmandır. Oda sıcaklığında uzun süreli bekletilirse, ikincil kristalleşmeden dolayı kırılğan özellik kazanmaktadır. Doğada % 100 biyo bozunur olmasından dolayı suda çözünmez. PHB polimerinin bariyer özellikleri PVC ve PET kadar iyi olmadığından dolayı biyolojik olarak çözünebilir ambalaj paketleri üretiminde kullanılabilir (Zhang, 2010). PHB' ın erime sıcaklığı, 157-188 °C' de, katı ve kırılğan malzeme olup, termal olarak çözüdüğü sıcaklığa yakın olduğu bilinmektedir. PHB termoplastik bir polimer olduğu için kolaylıkla preslenip şekil verilebilmektedir (Dave vd., 1996; Modison vd., 1999; Lafferty vd., 1998). Biyoplastik

PHB, polimeri su ve hava geçirmez olduğundan hidrolitik parçalanmaya karşı direnç sağladığından kullanım alanlarındaki olanaklarını genişlemektedir. Bununla birlikte UV ışınımına karşı dayanıklı olduğu ancak, asit ve baz esaslı kimyasallarına karşı zayıf dirence sahip olduğu bilgiler arasında yer almaktadır (Poirier, 2002). PHB polimeri kloroform ve diğer klorlanmış hidrokarbonlar vb. gibi kimyasal çözücüler ile çözünür. Dolayısıyla biyo-uyumlu ve tıbbi uygulamalar için uygundur. Suda Lavabolar (polipropilen yüzer iken), sedimanlar içindeki anaerobik biyolojik parçalanmayı kolaylaştırmaktadır. Tablo 1’de PHB’ nin fiziksel ve mekaniksel özellikleri verilmiştir.

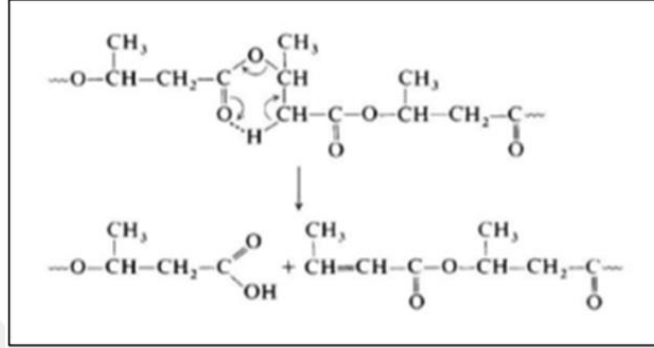
Tablo 1: PHB’ nin fiziksel ve mekaniksel özellikleri (Doi,1990;Kirahan, 2013).

ÖZELLİKLER	DEĞER
Erime sıcaklığı (T _m , °C)	180
Çekme direnci (MPa)	40
Çekmede Elastikiyet Modülü (MPa)	2500
Camsı geçiş sıcaklığı (T _g , °C)	4-5
Yoğunluk (g/cc)	1.2-1,4
Termal ayrışma sıcaklığı (°C)	2
Kristallik (%)	60-80
Kırılma uzama(%)	6
Elastikiyet katsayısı(GPa)	3,5

PHB mükemmel bir izotaktik polimerdir ve zincir dallanması göstermediğinden dolayı işlem boyunca kolayca sıvılaşır (Zhang,2010). Bununla birlikte PHB ‘nin üç dezavantajı vardır;

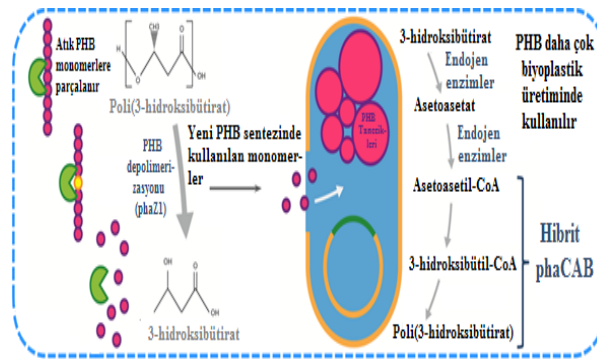
- Fermantasyon ve ekstraksiyon işleminin verimsiz ve pahalı olması,
- Mekanik özellikleri ve şekillendirme kabiliyetleri bakımından zayıftır. Ticari polimerlere göre daha saf ve düşük çekirdek yoğunluğuna sahiptirler. Bu yüzden mekanik özellikleri olumsuz etkileyen çatlaklar ve bölünmelerle birlikte büyük küresel parçacıklara dönüşebilmektedir.
- Molekül ağırlığının kademeli olarak azalmasının sebep olduğu rastgele zincir kırılması nedeniyle termal ayrışma sıcaklığı 210 °C, erime sıcaklığı 175 °C’ dir ve proses sırasında dar bir sıcaklık aralığı bırakılmalıdır. PHB ,’deki sorun erime sıcaklığı esnasında zincir kırılma hızının çok hızlı meydana gelmesidir.

Polimerin biyo sentezi, monomer birim yapılarının oluşumu ve birleştirilmesi gibi, enzimatik iki aşama gerektirmektedir. Üretim aşaması, zincir uzunluğu oluşan kopolimerlerin kompozisyonu, enzimlerin performansına bağlı olduğu bilinmektedir (Taguchi vd., 2001). PHB'nin termal degradasyonu süresince zincir kırılması Şekil 6'daki gibidir.



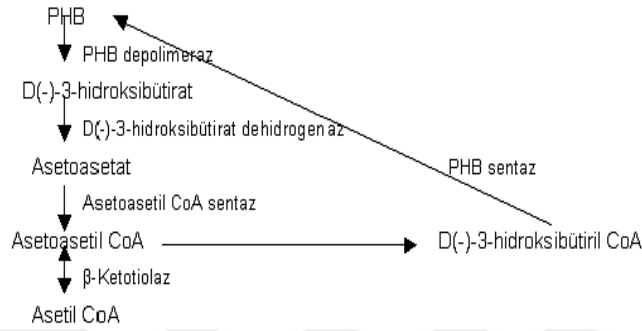
Şekil 6:PHB polimerinin termal degradasyonu süresince zincir kırılma şeması (Grassie vd., 1984).

En geniş alanda karakterize edilebilen polimer olan PHB'nin biyo sentezi, enzimler tarafından katalize edilen, üç değişik enzim reaksiyonundan oluşmaktadır. İlk reaksiyon, iki Asetil-CoA molekülünün, β -ketoasilCoAtiolaz tarafından, Asetoasetil CoA'ya dönüştürülmesini içermektedir. İkinci reaksiyon, Asetoasetil CoA'nın NADPH bağlı bir Asetoasetil CoA dehidrogenaz tarafından, R-3 Hidroksibütiril CoA'ya indirgenmesidir. Son olarak, R-3 Hidroksibütiril CoA monomerleri PHB sentezi ile PHB' a polimerize olmaktadır. Asetil CoA ve 3-Hidroksibütiril CoA, PHB sentezindeki ara araçlardır. Asetat ve PHB, Asetil CoA' nın konsantrasyonunu arttırabilmek ve hücrede 3-Hidroksibütiril CoA ve 3H'nin sentezini bundan dolayı kolaylaştırılmaktadır (Madison vd., 1999). Şekil 7'de PHB sentezi verilmiştir (URL- 3, 2015).



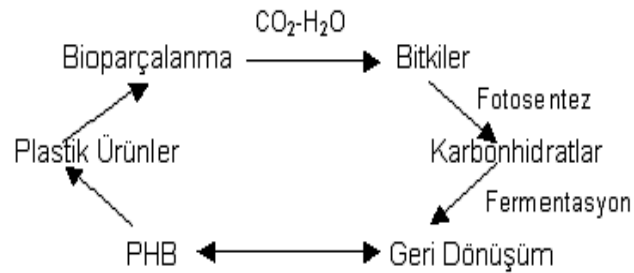
Şekil 7: PHB sentezi (URL- 3, 2015).

PHB' nin ilk basamağını katalizleyen, β -ketoasil-Co Atiloz (PHBA geni ile kodlanan), asil-CoA+asetil-CoA' daki substratların tiolitik ayrılmasını içeren enzimlerin arasında yer almaktadır. Yüksek ökaryot hücrelerinden, mayalara ve prokaryot hücre yapılarında doğal olarak buldukları bilinmektedir. PHB biyo sentezinde, tiolaz ve dehidrogenaz enzimlerinden katalizlenen yöntemler, polimerizasyonu için monomer bir yapı sağlamaktadır. Oluşturulan bu yapı R-3 Hidroksibütiril CoA monomerleri, PHB sentezi tarafından (PHBC ile kodlanan) PHB' a polimerize edilebilmektedir (Modison vd.,1999). PHB' ın parçalanması ve sentezi Şekil 8' de görüldüğü gibi olmaktadır.



Şekil 8:PHB'in parçalanması ve sentezi (Lee, 1996).

PHB, hücre içi veya hücre dışı enzimler depolimerizasyonu için kullanılabilir. PHB' ın parçalanmasında hücre içinde *Bacillus megaterium* ve *Alcaligenes eutrophus* enzim türleri etkili olduğu bilinmektedir (Lafferty vd., 1988). Hücre içi parçalanma PHB' de PHA depolimeraz enzim türünün PHB' ı hidrolize etmesi ile başlamaktadır. Bununla birlikte R-3-hidroksibütirat dehidrogenaz ve Asetoasetil-CoA sentez, R-3-hidroksibütiratmonomer birimlerini ve di-monomer yapı birimlerinin sentezinde etkili olmuştur (Braunegg vd., 1998). Biyoplastiklerin yeniden oluşumu, parçalanması sentezi verilmiştir. Bu esnada tabiatta kendiliğinden gerçekleşebileceğinden çevre korunması açısından da önemlidir. Şekil 9' da PHB' ın karbon döngüsü verilmiştir (Lee, 1996).



Şekil 9:PHB'in karbon döngüsü (Lee, 1996).

1.6 Biyo-partiküller

Petrol türevli plastiklerin yerine geçebilecek, biyolojik esaslı biyo plastiklerin üretimi için çalışmamızda PHB polimerine, ligni (L), alfa selüloz (AC) ve selüloz nano fibril (CNF) biyo-partikülleri ilavesiyle laboratuvar şartlarında gerçekleştirilmiş olup, partiküller hakkındaki genel bilgiler aşağıda verilmiştir.

1.6.1 Lignin

Lignin; odunsu ve herbaceous bitkilerinde bulunur. Temel fonksiyonu bitkinin hücre duvarınastrüktürel destek sağlamaktır. Lignin fenil propan monomerinden oluşur ve polimerlerin poli fenol ailesine aittir. Selüloz ve hemiselüloz ile beraber lignin bitki dokusunu oluşturan kimyasal olarak farklı üç komponentten biridir (Kokol vd., 2002). Çalışmada kullanılan lignin partikülleri Şekil 10' da gösterilmiştir.



Şekil 10:Lignin partikülleri.

Tipik olarak odunsu ve herbaceous biyo kütle % 50 selüloz, % 25 hemiselüloz ve % 25 lignin içerir. Odun kompleks bir lignoselülozik kompozittir. Lignin polimerleri yüksek oranda amorf ve hemiselüloz ile birleşen üç boyutlu strüktürdedir ve lignoselülozik materyalin çürümesini önlemede bir anahtar rolü oynar (Kokol vd., 2002). Lignin odun hamurlaştırma prosesi ile büyük miktarlarda oluşturuldu ve sonuç olarak nispeten pahalı değildir. Ligninin en yaygın ticari formu sülfite hamurlaştırmasından türetilen bir bileşik olan liginosulfonattır. Daha yüksek saflıkta lignin; odun hamurlaştırmasında (kraft pulping) sağlanabilen liginindir, fakat bu proses daha pahalıdır. Yakıt kaynağı ve enerji uygulamaları yanında, selüloz liflerini, bitkinin hücre duvarında birlikte tutan doğal bir yapıştırıcıdır. Bunun yanında yollarda toz kontrolü için, kalıp dökme uygulamalarında ve hayvansal besinlerde bağlayıcı madde olarak, endüstriyel ambalaj ve bant gibi

aplikasyonlarda formaldehit esaslı bileşiklerle yer değiştirerek fenolik yapıştırıcılar olarak kullanılır (Lunt, 2001). Lignosulfonatların ve kraft ligninlerin iyonik özellikleri dispersant olarak davranmalarına izin verir. Aynı zamanda lignin precursorlarından bazı önemli kimyasallar üretilebilir (Lennox vd., 2001).

Elektriksel iletkenliğe sahip polimerler ve mühendislik plastikleri gibi özel lignin bileşenlerinin gelişimi önemli bir araştırma alanıdır. Selülozdan sonra bitki dünyasında en fazla bulunan doğal polimer lignindir. Hücre çeperindeki esas görevi, yapıştırıcı özelliğinden dolayı, selüloz liflerini bir arada tutmak olarak özetlenebilir. Ligninin polimerik yapısının büyük kısmını üç alkol; sinapil, p-kumaril ve koniferil alkoller oluşturur. Bu yapıtaşlarındaki reaktif gruplar, alifatik veya aromatik hidroksil gruplarının reaksiyonu ile oldukça karmaşık üç boyutlu kompleks bir fenil propan polimeri şeklinde lignin makro molekülünü oluşturmaktadır (Fengel vd., 1984).

Hidroksil ve fenolik yapılar içeren lignin birçok reaksiyonda yüksek bir reaktiviteye sahiptir (Hafızoğlu, 1986). Kimyasal ve fiziksel özellikleri yanında diğer özellikleri de polimer uygulamalarında büyük bir öneme sahiptir. Ligninin mevcut doğal boyutları büyük miktarda yeterli olabilir. Ligninin kendisine has olan özelliklerinin kullanılacağı yerlerde veya özel elastomerlerde kullanılması mümkündür. Modifiye edilmiş ligninler elastomerler stabilizörler (antioksidantlar) olarak etkili bir şekilde kullanılmaktadır. Lignin, sadece polimer ve materyallerde bir katkı maddesi olarak değil, aynı zamanda bir makromolekül formunda kullanılmaktadır (Falkehog, 1975; Alma, 1996).

1.6.2 Alfa Selüloz

Odun kaynağının çeşitli alkaliler ile muamelesinden sonra, ilk olarak çözünen maddeler hemiselülozlardır. Seyreltik alkalilerin ekstraksiyon çözeltisi ile hemiselülozlar uzaklaştırılabilmektedir. % 18' lik sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisinde odun selülozlarının çözünmeyen kısmı alfa selülozlardır (Favier vd., 1995 (a) ;1995 (b); Samirvd., 2004; 2005). Şekil 11' de selüloz partikülleri gösterilmiştir.

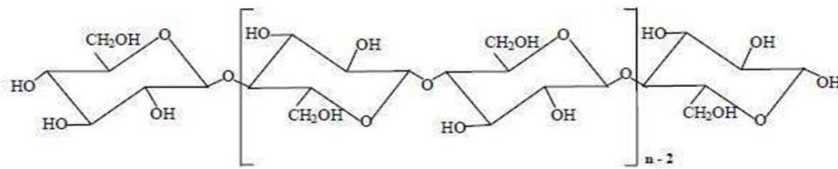


Şekil 11:Alfa selüloz partikülleri.

Alfa selüloz polimeri, odun hamurunun delignifikasyonu ile elde edilen kalıntı lifsel maddedir. Son zamanlarda α -selüloz öğütülmüş meyve kabukları, pirinç sapları ve mısır koçanından da elde edilebilmektedir (Okhamafe vd., 1991; 1992). Alfa selüloz, % 17,5' luk sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisinde, çözünmeyen β ve γ -selüloz' dan farklıdır. Alfa selüloz, partikül yoğunluğu $1,59 \text{ g/cm}^3$, yığın yoğunluğu $0,36 \text{ g/cm}^3$ ve porozitesi 0,77 olan yumuşak yapılı bir materyaldir. Mikro kristalin selüloz diye bilinen bu materyal yüksek kristalli selüloz gibi davranış göstermektedir. Su alma kapasitesi, kendi ağırlığının % 4,5 katıdır (Uhumwangho, 2005). Alfa selüloz partikülleri, 15-20 μm çap, 50-100 μm uzunluk ve 200 civarında polimerizasyon derecesine sahip partiküllerdir (Bayer, 1998; Haupt vd., 2006). Selüloz liflerinin genellikle lifsel ürünler, tekstil, kâğıtçılık ve çeşitli ürünlerde yaygın kullanımı bulunmaktadır. Bunların yanında, plastik sanayinde, çeşitli filmlerin yapımında kalınlık sağlayıcı olarak yararlanılmaktadır. Kompozit materyallerde güçlendirme maddesi olarak kullanım fikri daha yeni olduğu için kullanımı çok yaygın değildir. 1970 ve 1980' li yıllar boyunca, selüloz liflerinin yerini daha üstün özelliklerinden dolayı sentetik lifler almıştır. O zamandan beri, selüloz liflerinin kullanımı halat üretimi, kıyafet, halı ve diğer dekoratif ürünlerin yapılmasıyla sınırlanmıştır. Son birkaç yılda, selüloz liflerinin plastik sanayide destek materyali olarak kullanılabilirliğinin artması ve plastik veya polimer fiyatlarındaki yükselmeye paralel olarak bu liflerin kullanımı tekrar artmıştır (Roberts ve Etherington, 2011).

1.6.3 Selüloz Nanofibril (CNF)

1838' in başlarında Anselme Payen lifli bir bileşen olan, bitki hücrelerinin sahip olduğu selüloz adını verdiği molekülü saptamıştır (Nevel vd.,1985; Wertz vd., 2010). Bitki hücre duvarlarının temel komponentidir. Selüloz bazı alg, bakteri mantar, protozoalar ve Tunicatalardan elde edilmektedir (Wertz vd., 2010). Bununla birlikte biyosferde diğer maddelere oranla daha fazla miktarda selüloz bulunmaktadır. Selüloz makro moleküllerin yapısı 1930' lu yıllarda keşfedilmiştir. Selüloz molekülleri $(C_6H_{10}O_5)_n$ formülüne sahip anhidroglukoz birimlerinin uç uca eklenmesiyle oluşmuştur. Bu birimlerin sayısına polimerizasyon derecesi (DP) denir. Birbirlerine 1,4- β -glukozidik bağlarla bağlanmış olup, her iki birimden birisi diğerine göre 180°'lik bir dönüşle bağlanmıştır. Bunun sonucu olarak da gerilimsiz lineer bir yapı ortaya çıkmaktadır (Eroğlu, 2000). Hidrojenlerin birbirine tutunmasıyla oluşan selüloz zincirlerinin konformasyonu ve kimyasal yapısı kristalin formun meydana gelmesiyle oluşur (Wertz vd., 2010). Bir selüloz molekülünde ortalama 10.000 glukoz birimi bulunur (Rånby, 1949; Revol vd., 1994; Dong vd., 1996). Selüloz zinciri; indirgen olmayan uç kısmı, orta kısım ve indirgen uç kısım olmak üzere üç bölümde incelenir. Selüloz moleküllerinin polimerizasyon derecesi (DP) çok yüksek olduğundan makro moleküllere esas özelliklerini orta kısım kazandırır. Bununla birlikte uç kısımlar da göz ardı edilmemelidir. Çünkü uçlar kısımlar da reaksiyon koşullarına bağlı olarak çeşitli kimyasal tepkimelerde rol oynayabilirler. Selüloz zincirinde tekrarlanan anhidrobeta-glukoz halkaları düzgün olmayıp, sandalye konformasyonu şeklini oluşturmaktadır (Karapınar, 2002). Şekil 12' de Selülozun moleküller yapısının sandalye konformasyonu verilmiştir.



Şekil 12: Selülozun moleküller yapısı (Wertz vd., 2010).

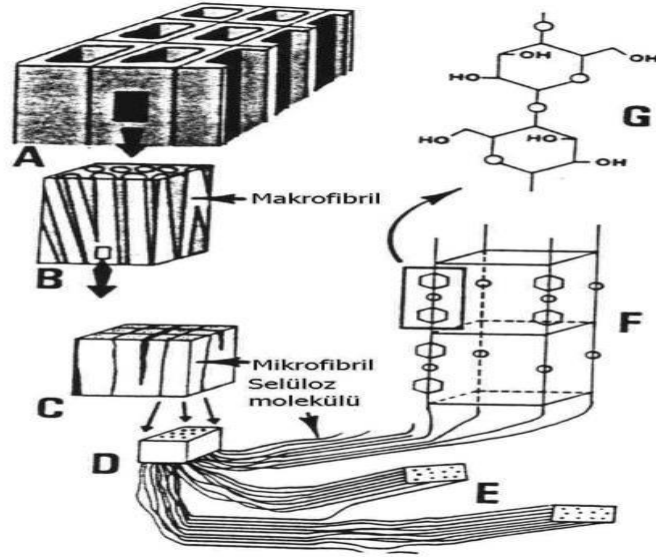
Selüloz molekülleri demetler biçiminde bir araya gelerek daha büyük yapılar meydana getirir ve bu yapılar genel olarak fibril olarak isimlendirilmektedir. Bitkisel selüloz arasında pamuk lifi yaklaşık % 90 selüloz içeriği ile en saftır. Diğer taraftan odun, yaklaşık % 50 selüloz içermektedir (URL-2,2015). Selüloz pek çok endüstri için önemli bir hammadde olarak hizmet eder. Kimyasal olarak modifiye edilen bitkisel selüloz oldukça

farklı aplikasyon alanlarında kullanılır (URL-2,2015). Asit hidrolizini takiben materyal sonikasyon olarak isimlendirilen ses dalgalarının etkisine maruz kaldığında yapı parçalanmakta, lifler birbirinden ayrılmakta ve elde edilen ürün selüloz kristalitleri, selüloz nanokristalitleri veya nanokristalin selüloz (NCC) olarak isimlendirilmektedir (Turbak vd., 1983; Herrick vd., 1983). Nano selüloz partikülleri Şekil 13’de verilmiştir.



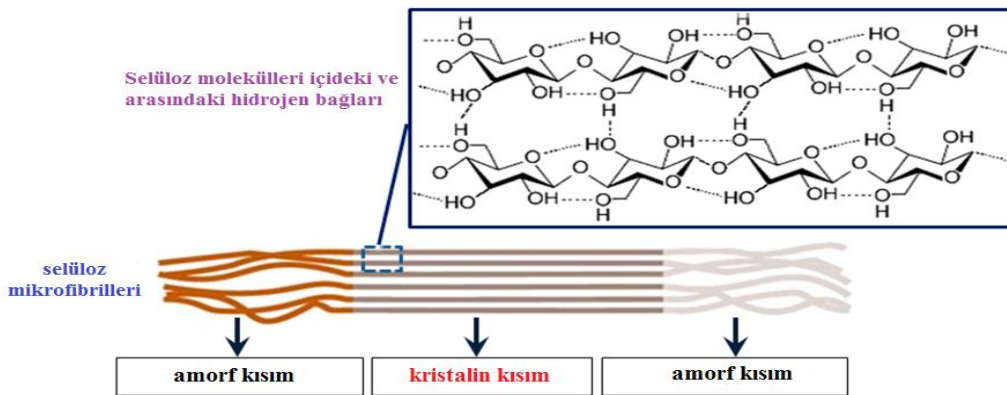
Şekil 13: Selüloz nano fibril (CNF).

Nano selüloz yapay bir plastiktir. Nano selüloz yüksek boy oranına sahip nano boyuttaki selüloz fibrillerinden oluşmuş olup 5-20 nm genişliğinde ve 2000 nm uzunluğundadır. Odun kaynaklı lifler selüloz içeren herhangi yüksek basınç, yüksek sıcaklık ve yüksek çarpma hızı yardımıyla ayrılabilir (Surhonevd., 2011). Hidrofilik lineer polimer olan selüloz diğerleri gibi elementer fibriller oluşturma eğilimindedirler (Deniz, 2012). En küçük yapısal birim, elementer fibril olarak adlandırılmakta ve çapı 3,5 nm olup, aynı yönde uzanan 40 selüloz molekülünden meydana gelmektedir. Elementer fibriller de bir araya gelerek daha büyük demetleri, mikro fibrilleri oluştururlar. Onlarda bir araya gelerek lamelleri meydana getirmekte olup, lameller ışık mikroskopuyla görülebilirler. Şekil 14’ de selüloz molekülünden makro fibrillerin meydana gelmesi görülmektedir (Rånby 1949; Revol vd.,1994; Dong vd.,1996).



Şekil 14: Selüloz moleküllerinin oluşturduğu elementer fibriller (Deniz ve Hafizoğlu, 2012).

Selülozun kimyasal yapısı, mekanik özelliklerini, fiziksel özelliklerini ve lifsel yapısını etkilemektedir. Birbirlerine hidrojen (H) bağlarıyla bağlıdırlar. Elementel fibrillerde selüloz molekülleri tamamen düzenli, kısmen düzenli ve düzensiz yani amorf olmak üzere üç farklı yapı oluşturmaktadır. Düzenli kısımlara kristalin, düzensiz kısımlara ise amorf denilmekte ve bu ikisi arasında kesin bir sınır yoktur (Deniz, 2012). Selüloz mikrofibrillerinin kristal bölge içindeki selüloz molekül zincirleri arasındaki etkileşimi Şekil 15’ de gösterilmiştir.



Şekil 15: Selüloz mikrofibrillerinin kristal bölge içindeki selüloz molekül zincirleri arasındaki etkileşimi (Zhou ve Wu, 2012).

Lifler yüksek basınçlı homojenizatörler yardımıyla birbirinden ayrılmakta olup, elde edilen ürün MFC, NFC veya basitçe nano selüloz olarak isimlendirilmektedir. Elde edilen ürün

kristalin olmayan amorf bölgelerin önemli bir kısmının bozunmadan kalması sebebiyle NCC' a nazaran daha düşük DP derecesine sahiptir (Turbak ve Snyder, 1983; Herrick vd., 1983). Nano selüloz kuvvetli asidik koşullar altında gerçekleşmekte olup, asit özellikle liflerin kristal olmayan bölgelerine etki etmekte ve böylece selüloz zincirinin polimerizasyon derecesi (DP) düşürülmektedir. Asit hidrolizinde daha çok hidroklorik asit (HCl) kullanılmakta ve üretilen ürün mikro kristalin selüloz (MCC) olarak isimlendirilmektedir. Hidroliz işleminde ayrıca sülfürik asitte (H₂SO₄) kullanılabilmekte olup, kullanılan bu asit selüloz üzerinde sülfat ester gruplarının oluşmasına neden olmakta bu ise liflerin ayrımını ve stabilizasyonu kolaylaştırıcı bir rol oynamaktadır (Rånby, 1949; Revol vd., 1994; Dong vd., 1996). Nano selüloz odun kaynaklı liflerin homojensasyonuyla elde edilir. Burada, amaç hücre duvarındaki lifleri tabakalarına ayırmak ve nano boyutlu lifleri açığa çıkarmaktır (Wagberg vd., 2008). Nano selüloz mikro fibrillenmiş selüloz (MFC), nano kristalin selüloz (NCC) ve bakteriyel nano selüloz (BNC) olmak üzere üç farklı tipte üretilmekte ve bu ürünler farklı boyutlarda olup, farklı özellikleri ve farklı üretim metotlarını kapsamaktadırlar. Nano selüloz türleri Tablo 2' de verilmiştir.

Tablo 2:Nanoselüloz türleri (Klemm vd.,2011).

Nanoselüloz tipi	Literatürde karşılaşılan diğer isimler	Elde edilen kaynak	Formasyon ve ortalama boyutları
MFC	Mikro fibrillenmiş selüloz, selüloz nanofibrilleri, nanofibrillenmiş selüloz, nanofibriler selüloz ve mikrofibriller	Odun şeker pancarı, patates kenevir ve keten	Kimyasal veya enzimatik muamele öncesi veya parçalanması Çap;5-60nm uzunluk
NCC	Selüloz nanokristalleri, kristalitleri, çubuk benzeri selüloz mikrokristalleri	Odun, pamuk, kenevir, keten, buğdaysapı, dutkabağı, bakteri veya yosun bazlı selüloz	Selülozum asit hidrolizi Çap;5-70nm Uzunluk;100-250nm (bitkisel selüloz) 100 nm
BNC	Bakteriyel selüloz, mikrobiyal selüloz ve biyoselüloz	Düşük moleküler şeker ve alkoller	Bakteriyel selüloz Çap;20-100nm

1.7 Çalışmanın Yapısı ve Amacı

Geçmişten günümüze kadar geçen süre boyunca petro kimya türevli plastiklerin kullanımı oldukça fazladır. Ancak; Petrol kökenli plastiklerin doğada çok uzun süre ayrışmasından dolayı birçok hastalıklara sebep olmakla birlikte çevre kirliliğinin nedenlerinden biridir. İşte bu problemlerin üstesinden gelebilmek için plastik üretiminde petro kimya türevli plastiklerin kullanımı azalmış, yeni kaynak arayışlarına gidilmiştir. Son 20 yıldır yenilenebilir yani doğal kaynaklı polimerler, diğer bir deyişle biyo-kökenli polimerler plastik malzemelerin üretiminde ilgi odağı haline gelmiştir. Birçok uygulamada, daha önce kullanılan fosil plastiklerin (petrol kaynaklı) ve diğer plastik malzemelerin yerini alabilmektedir. Bilim adamları ve mühendisler ise, bunları geleneksel makinelere uyarlamaya çalışmakta; hem de biyoplastik (biyoçözünür) malzemelerin yeni kullanımını biçimlendirmeye çalışmaktadırlar. Bu çalışmanın amacı; Biyo kökenli doğal polimer olan Poli- β -Hidroksibütirat (PHB)' nin alfa-selüloz, lignin ve selüloz nano fibril (CNF) doğal kaynaklı polimerlerle % 0,5 ve % 2 oranlarında ilave edilerek biyo plastik kompozit malzemeleri üretmek ve karakterize etmektir. Farklı oranlarda kullanılan destek maddelerinin, kompozitlerin termal (DSC / TGA) analizleri, morfolojik (SEM, XRD, FT-IR) özellikleri ve yapısal özelliklerine etkisini incelemektir.

BÖLÜM 2

LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Biyokompozitler

Çevredeki gelişen teknoloji ve toplumdaki kaygılar, tükenmekte olan petrol türevleri, çevresel sürdürülebilirlik açısından küreselleşmenin ve endüstrinin neden olduğu sentetik ve biyo bazlı-ürünler ilgi odağı haline gelmiş ve üretimi artmıştır (Alkaya vd., 2010). Günümüzde ticari amaçlı kullanılan bazı lignoselülozik (bitki kaynaklı) şeker kamışı, bambu, kenaf, pamuk, pirinç sapı, pirinç kabuğu, buğday, tütün, , ay çiçeği sapı, mısır sapı, kenevir, yulaf sapı, pamuk sapı, saman, çavdar, arpa, keten vb gibi bitki türevli kaynaklar üzerinde yapılan bilimsel çalışmalar ile kompozit malzemeler elde edilebilmektedir. Odundan elde edilen lifler kullanılmakla birlikte odun dışı elde edilen liflerde kompozit malzemelerde hammadde olarak kullanılmaktadır (Arslan ve Karakuş, 2007). Biyokompozit malzemelerin üretiminde lif özellikli ve / veya lif özelliği bulundurmeyen bitkiler de düşük mukavemeti dikkate alınarak dolgu malzemesi olarak ilave edilebilmektedir. Polimer biyokompozit malzemelerin avantajları ve dezavantajlarını şu şekildedir;

- ❖ Rutubete karşı daha dayanıklıdır,
- ❖ Boyutsal sabitabilitesi iyidir,
- ❖ Mantar ve böceklere karşı oldukça dayanıklıdır

Dezavantajları ise; Biyokompozit malzemenin üretiminde hammadde olarak kullanılan, dolgu maddelerinin içerisine ilave edilen unlar ya da lifler malzemenin daha kırılğan hale gelmesi ve darbelere karşı direncini azaltmasıdır (Sain vd., 2003; Panthapulakkal vd., 2004; Mengeloğlu ve Karakuş, 2008; Matuana, 2008; Mengeloğlu ve Karakuş, 2012). Birçok kullanım alanında masif ağaç malzemenin üretilmiş yapılar ile biyokompozitler arasında kıyaslama yapıldığında yüksek yoğunluk ve düşük şok direnç göstermesinden dolayı kullanım alanlarını sınırlamaktadır. Biyokompozitlerin kullanım alanını genişletmek amacıyla termoplastiklere dolgu maddesi ilave edilerek köpüksü yapılar oluşturulup, yoğunluğu düşürülmüş ve mekanik özellikleri iyileştirilmiş malzemeler bu gibi alternatifler

kullanılarak üretilmektedir (Di vd., 2005; Matuana, 2008; Matuana ve Diaz, 2010; Patel vd., 2010; Aydemir, 2012). Gelişen teknoloji ile birlikte biyokompozitlerin kullanım alanı genişledikçe malzemenin ucuz, hafif ve daha kullanılabilir bir malzeme olabilmesi için çeşitli araştırmalar ve çalışma hızla yürülmektedir. Günümüzde ise otomotiv sanayisinde araç ağırlığı azaldıkça yakıt tasarruflarının arttığı düşünüldüğünde daha hafif kompozitlerin kullanımı daha çok ilgi odağı haline gelmektedir (Aydemir, 2012).

2.2 Üretim Yöntemleri

2.2.1 Karıştırma İşlemi Yapan Makineler

Polimer ve dolgu maddelerini karıştırma işlemi, Malzemelerin hazırlanması (kurutma, boyutlandırma, ısıtma vb.), Ön karıştırma (kuru karıştırma, homojenleştirme, topakların kırılması, püskürtme vb.), Isıyla eriştirme (genellikle gaz arıtımı ile birlikte) ve Biçimlendirme örneğin; öğütme, peletleme veya küp şeklinde kesme gibi 4 aşamada yapılmaktadır. Uygulamalarda en sık kullanılan işlemler şu şekildedir; (Silviya vd., 2009).

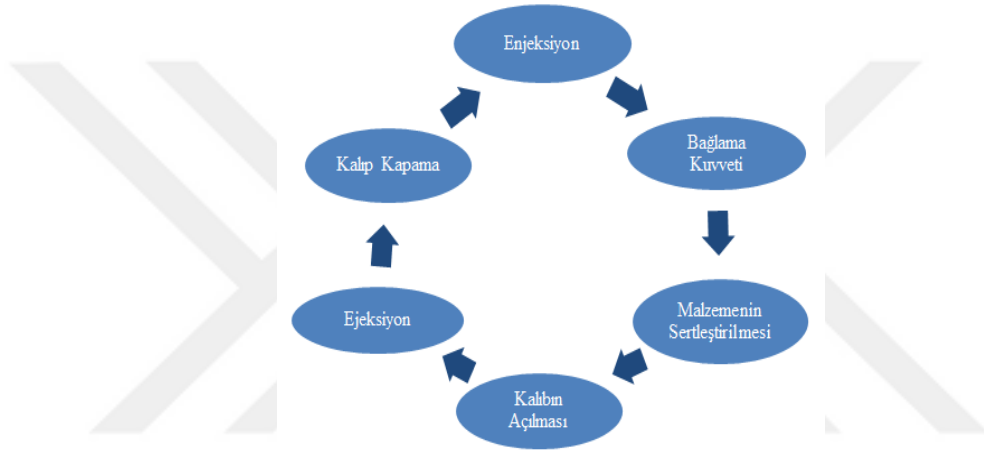
- Çift Merdaneli Öğütücü
- İç Karıştırıcılar
- Eriyik Karıştırıcılar

2.2.2 Ekstruder

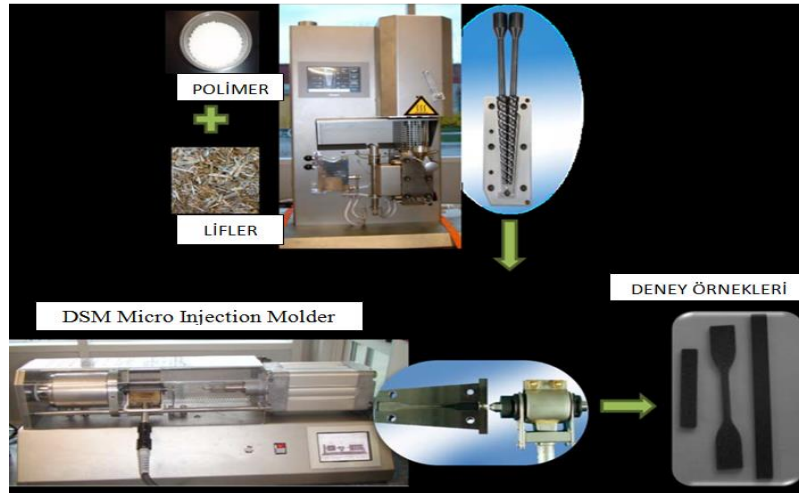
Biyokompozit malzemelerin üretiminde ilk ekstrüzyon makinesi 1935 yılı sonrası Almanya'da boy uzamasıyla birlikte elektrikle ısıtılan vidalı ekstruderlar Paul Troester tarafından imal edilmiştir (Rauwendaal, 2009; Njobet, 2012). Öncesinde ekstruderlar esasen lastiğin ekstrüzyonunda kullanılmaktaydılar. Polimer prosesinde çeşitli ekstruderler kullanılmakla birlikte sürekli ya da süreksiz olarak tanımlanan ekstruderler kullanılmaktadır. Ekstruderlar fonksiyon şekline göre sürekli ya da süreksiz olarak tanımlanabilir. Sürekli ekstruderlar dönen parçalar ile donatılmışken süreksiz ekstruderlar tekrarlı olarak kalıptan çekilen plastikler ve enjeksiyon kalıplama gibi grup tipi prosesler için uygundur (Njobet, 2012). Ancak vidalı ekstruderler polimer endüstrisinde çok önemli yere sahiptir. Bunlar ise kendi aralarında tek vidalı ve çift vidalı olarak ikiye ayrılmaktadırlar(Chung, 2000; White vd., 2003).

2.2.3 Enjeksiyon Kalıplama

Enjeksiyon kalıplama makinası yüksek sıcaklıkta ergimiş plastik ürünlerin şeklinin tersi biçiminde kalıba enjekte edilmesiyle elde edilmektedir. Bu makine enjeksiyon bölümü ve sıkıştırma olarak iki bölümden oluşmaktadır. Enjeksiyon bölümü besleme hunisi, dönüşlü vida, ısıtıcı çarklar, hidrolik ya da elektrikli tahrik vidası ve başlıktan oluşur. Sıkıştırma birimi ise; genellikle iki yarıdan oluşan bir kalıp içermektedir (Östergen, 2013). Şekil 16’ da Enjeksiyon kalıplama döngüsü verilmiştir.



Şekil 16: Enjeksiyon kalıplama döngüsü (Murti, 2010; Teklehaimanot, 2011).



Şekil 17: Biyokompozitlerin üretilmesi.

2.3 Yapılan Çalışmalar

Biyoplastik teknolojisini geliştirmek amacıyla, solventyöntem tekniğiyle PLA, PHB, PHBV ve PE polimerleri ile yapılan bazı çalışmalar Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3: Solvent yöntemi kullanılarak PHB ve PHBV partiküllerine çeşitli katkı malzemelerin ilavesiyle biyo kompozitlerin üretimi ile ilgili, yapılan benzer çalışmalar.

	Katkı Malzemeleri	Üretim Yöntemi	Yapılan Analizler	Kaynaklar
PHB	NC	Solvent Yöntemi	DSC, POM, TEM, FTIR, WAXD	El-Hadi (2014)
	CNC	Solvent Yöntemi	Morfolojik, Termal özellikler FT-IR	Lin (2014)
	Selüloz,	Solvent Yöntemi	SEM, XRD WVTR	Conamet (2013)
	PLA, PEG	Solvent Yöntemi	Termal Özellikler, Mekanik Özellikler	Zhang (2010)
	CNF, PGA, PLA	Solvent Yöntemi	Mekanik Özellikler, Termal Özellikler(DSC, T _g , T _c , T _m), MWVTR, WVP	Abdulkhani vd. (2014)
	PLGA, MCC, NCC	Solvent Yöntemi	SEM, Su Geçirgenliği	Vooren(2011-2012)
PHBV	PBAT, PHA, PLA	Enjeksiyon kalıplama	SEM, FTIR, HDPE, HDT, LDPE, DTG, DMA, T _g , TGA	Nagarajan (2012)
	PLA, Kitin	Enjeksiyon Kalıplama	AFM, TEM, DSC, TGA, Mekanik özellikler, Yoğunluk ve Geçirgenlik	Guan, (2013)
	PHB, PHA	Solvent Yöntemi	XRD, FT-IR, Mekanik Özellikler, Termal Özellikler	Akın(2012)

NC (Nano kil),PCL(polikaprolaktonlar),PHBV(Polihidroksibütirat ko-veralat),CNW(Selüloz nanowhisler),CNF(Selüloz nano fibril),CSF(Standart selüloz lifi),MCC(Mikro kristalin selüloz),AC-MCC(Asetilenmiş mikro kristalin selüloz), ICN (Oksedesil izosiyanat), PLA (Polilaktik asit), PEG (Polietilen glikol), PGA(poliglikolik asit), PLGA (Poli (D, L-laktid-ko-glikolid), NCC(Nanokristalin selüloz), PAA(Poliakrilik asit), PHA (Polihidroksi alkonatlar).

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

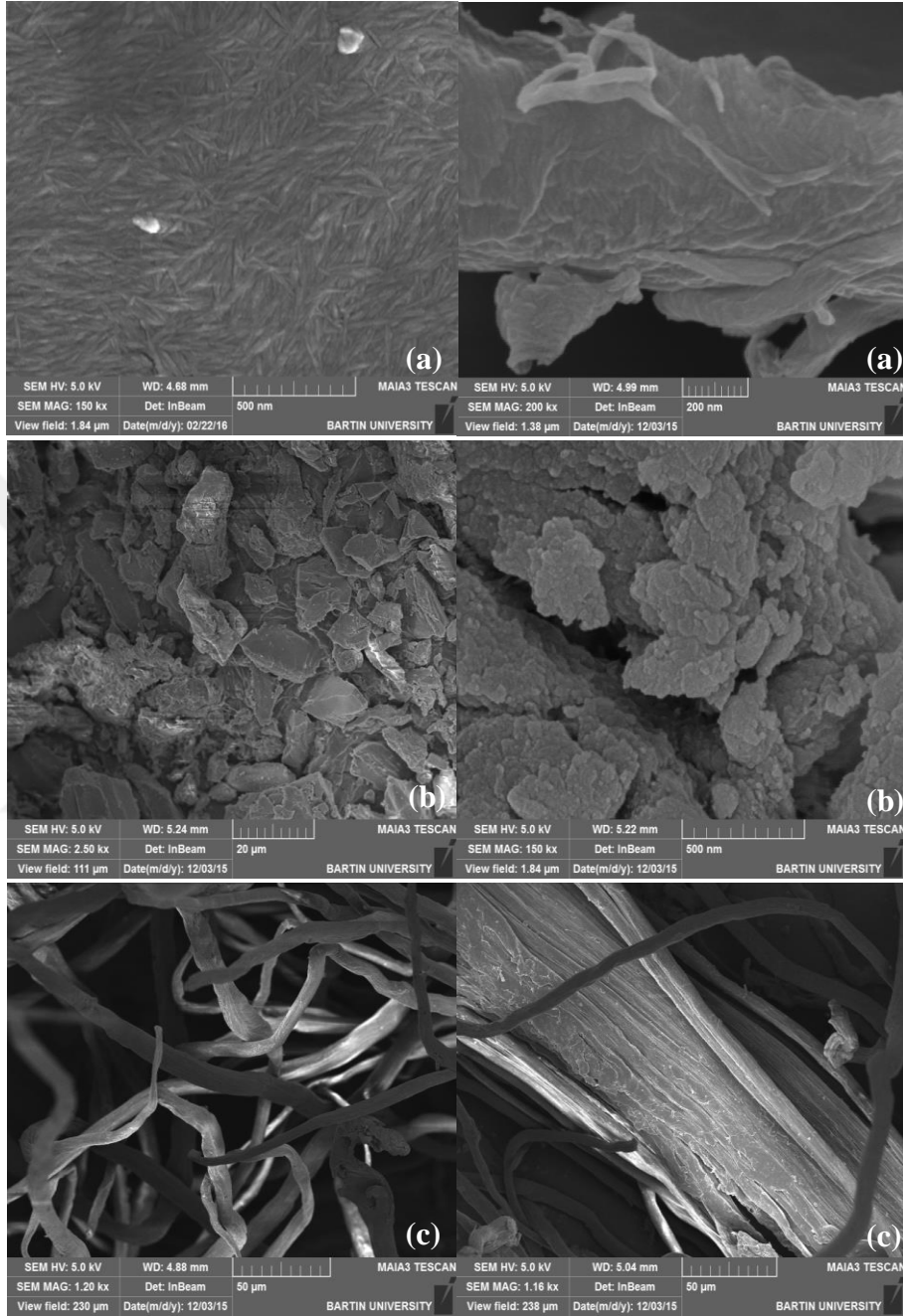
Çalışmada kullanılan Poli-Hidroksibütirat (PHB) Goodfellow (İngiltere) firmasından temin edilmiştir. Bu polimerlere ait özellikler Tablo4’de verilmiştir. Destek materyalleri olarak alfa selüloz (AC), lignin (L) ve selüloz nanofibril (CNF) kullanılmıştır. CNF, Graphene Kimya (Türkiye) firmasından satın alınmıştır. Lignin ve AC, laboratuvarımızda elde edilmiştir.

Tablo 4:PHB’nin özellikleri (URL-3, 2015).

PHB Özellikleri	
Sulandırılmış asitler	Orta
Gresler ve yağlar	İyi
Dilektik sabitesi @ 1 MHz	3
Hacim direnci (Ohm, cm)	10^{16}
Kopma uzaması (%)	6
İzod darbe dayanımı ($J m^{-1}$)	35-60
Çekme katsayısı (GPa)	3,5
Çekme direnci (MPa)	40
Yoğunluk (g /cm^{-3})	1,25
Ultraviyole ışınlarına karşı dayanımı	Orta
Maksimum çalışma sıcaklığı ($^{\circ}C$)	95

Çalışmamızda kullanılan CNF’ye ait SEM görüntüleri Şekil 14 (a)’ te verilmiştir. CNF’nin lif uzunluğu 150-200 nm ve lif çapı 20 nm’dir. Uzun lif sınıflarında çarpık lifler keçe etkisine sahiptirler. Bu lifler asbest yerine de kullanılabilmekte olup, suda ve organik solventte çözülmezler. Seyreltik asit ve bazlara karşı dirençlidirler ve $160^{\circ}C$ ’ de birkaç gün, $180^{\circ}C$ ’ de bir gün stabil halde kalabilmektedir. Termal olarak $200^{\circ}C$ ’ de bozunmaktadırlar (URL-4, 2015). Çalışmada kullanılan diğer partiküller olan Lignin, Orman Fakültesi, Odun Mekaniği ve teknolojisi laboratuvarında, klason lignini yöntemiyle ve Alfa selüloz ise holoselüloz sonrası Alfa-selüloz tayini ile elde edilmiştir. Elde edilen örneklerden lignin partikülleri parçacık halinde olup genelde 50-250 nm çapında oldukları ve Alfa selülozların ise çapları 5-10 μm arasında uzunlukları ise 2 mm kadar oldukları

SEM ile saptanmıştır. Lignin ve Alfa selüloz parça ve liflerine ait SEM görüntüleri Şekil 18(a) ve (b)'de verilmiştir.



Şekil 18:Çalışmada kullanılan CNF (a), Lignin (b) ve Alfa selüloza (c)ait SEM görüntüleri.

3.2 Kompozitlerin Hazırlanması

Kompozitlerin üretimi Bartın Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği, Odun Mekaniği ve Teknolojisi laboratuvarında Solvent Casting metodu

kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan karışım oranları Tablo 5’ de gösterilmiştir.

Tablo 5: Çalışmada kullanılan karışım oranları.

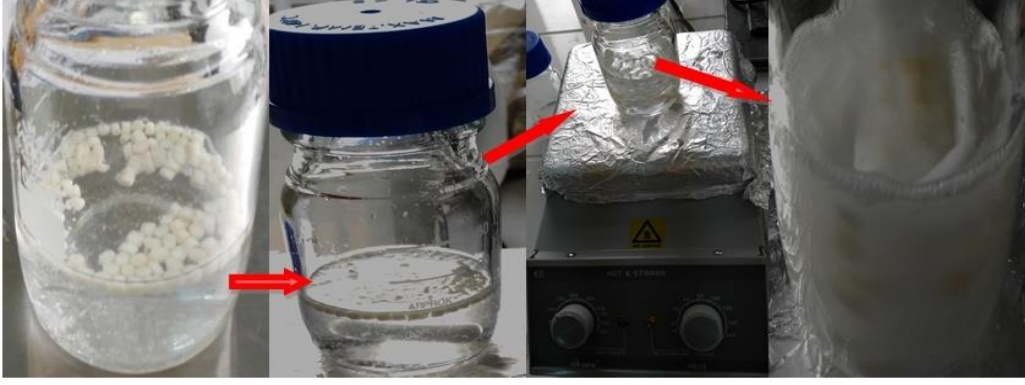
Kompozitler	PHB (%)	CNF (%)	AC (%)	L (%)
Saf PHB	100	-	-	-
PHB+AC % 0,5	99,5	-	0,5	-
PHB+AC % 2	98	-	2	-
PHB+CNF % 0,5	99,5	0,5	-	-
PHB+CNF % 2	98	2	-	-
PHB+L% 0,5	99,5	-	-	0,5
PHB+L % 2	98	-	-	2

Çalışmamız, yüksek sıcaklıklara dayanıklı ve vakumlu kapağı sayesinde sızdırmaz bir şişe kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hassas terazide ağırlığı sıfırlanan şişelerin içine öncelikle % 0,5’ lik karışım için AC partikülleri ve 47,50 gr kloroform ilave edilerek ultrasonik karıştırıcıda 0,5 cycle, 60 amplitude modu ile 7 dakika kadar karıştırılmıştır. Ultrasonik karıştırıcı yardımıyla AC partikülleri kloroform içerisinde keçeleşerek homojen bir dağılıma gelmesi sağlanmıştır. Homojen bir karışıma gelen solventin hazırlanması Şekil 19’ da verilmiştir.



Şekil 19: AC partikülü içeren kloroformun ultrasonik karıştırma işlemi.

Homojen bir karışım haline gelmiş olan solvent içerisinde % 99,5 oranında PHB polimerleri eklenerek şişenin içine karıştırıcı (balık) atılıp, 30 dakika kadar manyetik karıştırıcıda (100 °C, 150–160 rpm) polimer ve partiküllerin birbiri içerisinde dağılması sağlanmıştır. Kompozitlerin hazırlanma işlemi Şekil 20’ de gösterilmiştir.



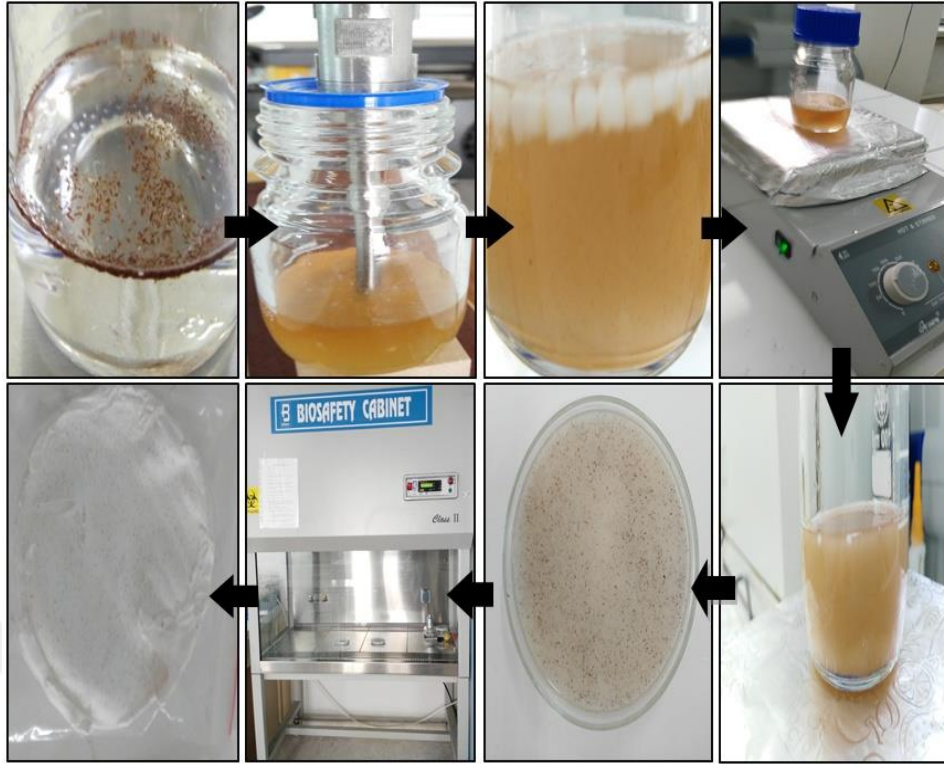
Şekil 20: PHB polimer ilavesi ve manyetik karıştırıcıda karıştırma işlemi.

PHB ve AC partiküllerinin homojen bir karışımı sağlandıktan sonra kompozitlerin sertleşmesi için elde edilen karışım petri kabına boşaltılarak kurumak üzere çeker ocağa bırakılmıştır. Kuruması için çeker ocağa bırakılan karışımlar Şekil 21 de gösterilmiştir.



Şekil 21: Karışımın petri kabına dökülmesi, çeker ocağa bırakılması ve kuruması.

Kompozitlerin hazırlanması süresinde AC ve CNF partikülleri üretim bakımından aynı şekilde yapılmıştır ve aynı renklerde olup benzer görünüme sahip oldukları görülmüştür. Fakat L ile hazırlanan kompozitlerde lignin nano boyutta olması sayesinde kloroformda mükemmel karışması ya da dağılmasıyla elde edilen solüsyon kahverengi bir hal almıştır. Bu şekilde üretilen kompozitlerinde kahverengi olduğu gözlenmiştir. Buna rağmen PHB ilavesi ve polimerin erimesiyle kahverenginin açıldığı ve koyu krem rengi bir şekle döndüğü saptanmıştır. Lignin ile hazırlanan karışım Şekil 22' de verilmiştir.



Şekil 22: Lignin partiküllerine PHB polimer ilavesiyle biyoplastik kompozitlerin üretim aşamaları.

3.3 Kullanılan Metotlar

Bu çalışmada solvent yöntemiyle hazırlanan kompozitlerin içerdiği, PHB miktarını alfa selüloz, (CNF) ve lignin partikülleri kloroform ilavesiyle biyo plastikleşme özellikleri incelenmiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Termogravimetrik Analiz (TGA-DTA), Diferansiyel Tarama Spektroskobu (DSC), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Analizi, X-Işını Kırınım Analizi (XRD) ve Partikül Kristallik İndeksinin Belirlenmesi gibi teknikler ile değerlerinin değişimlerine bakılmıştır.

3.3.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Kompozitlerin taramalı elektron mikroskobu analizleri Şekil 23 'de verilen Tescan marka (MAIA3 XMU) cihaz kullanılmıştır. Örnekler analiz öncesinde düzgün kısımlardan küçük bir parça kesilerek düzgün yüzey elde edilmiştir. Kesilen bu yüzeylerde parlamann önlenmesi için bu yüzeyler altın tozuyla kaplanmıştır. Bu örneklerden elde edilen görüntüler CD'ye kopyalanmıştır.



Şekil 23: SEM cihazı görüntüleri.

3.3.2 Termogravimetrik Analiz (TGA-DTA)

TGA örnek ağırlığının; deney sırasındaki sıcaklık veya zamana göre kütle kaybına göre yanmasındaki değişiminin ölçülmesidir. DTG de TGA eğrilerinin sıcaklık veya zamana bağlı olarak alınan birinci türevleridir (Aydemir, 2012). Bu değerler ağırlık değişimini göstermektedir. Yaklaşık 10 mg' lık örnekler üzerinden gerçekleştirilen TGA deneyinde Perkin Elmer marka TGA-DTA cihazı kullanılmıştır. Bu deneyde oksidasyonu engellemek için 20 ml / dk akış hızında azot gazı kullanılmıştır. Test esnasında 10 °C / dk ısıtma hızıyla sıcaklık oda sıcaklığından 600 °C' ye kadar arttırılmıştır. İlk etapta oluşan kütle kayıpları örnekteki rutubet miktarından kaynaklanır. Grafikteki eğilmeler başladığında bozunmalar başlamaktadır. Partikül miktarı dağılımı fazla olan daha çabuk bozunur.

3.3.3 Diferansiyel Tarama Spektroskopu (DSC)

Bir maddenin artan sıcaklıklarda camsı geçiş noktası ve erime noktasının belirlendiği, bununla birlikte aynı sıcaklıkta 0 a inerken kristalizasyon sıcaklıklarının belirlendiği yöntemdir. 10 mg' lık örnekler üzerinden gerçekleştirilen bu deneyde Perkin Elmer marka

DSC cihazı kullanılmıştır. Test esnasında kullanılan sıcaklık hızı 10 °C / dk olup sıcaklık 25 – 300 °C arasındadır. Testte kullanılan azot gazı akışı ise 20 ml / dk'dır. Deney izoterm noktalarına göre hem soğutma hem de ısıtma şeklinde yapılmıştır. 25 °C sıcaklıktan 300 °C' a 10 °C hızla ısıtılmış burada 5 dakika bekletilmiş, 300 °C' den 0 °C' a 10 °C hızla soğutulmuş burada 5 dakika bekletilmiş, 0 °C' dan 300 °C' ta 10 °C hızla çıkılarak 5 dakika burada bekletilmiş ve son olarak 300 °C' tan 25 °C 'ta 10 °C hızla soğutulup deney sonlandırılmıştır. Kristalinite değeri Eşitlik 1' deki formül kullanılarak bulunmuştur;

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m0}} \times 100 \quad (1)$$

$X_c(\%)$ = Kristalinite değeri,

ΔH_m = Erime entalpisi,

w= Ağırlık fraksiyonu,

ΔH_{m0} = %100 kristalin haldeki erime entalpisi (146 J/g).

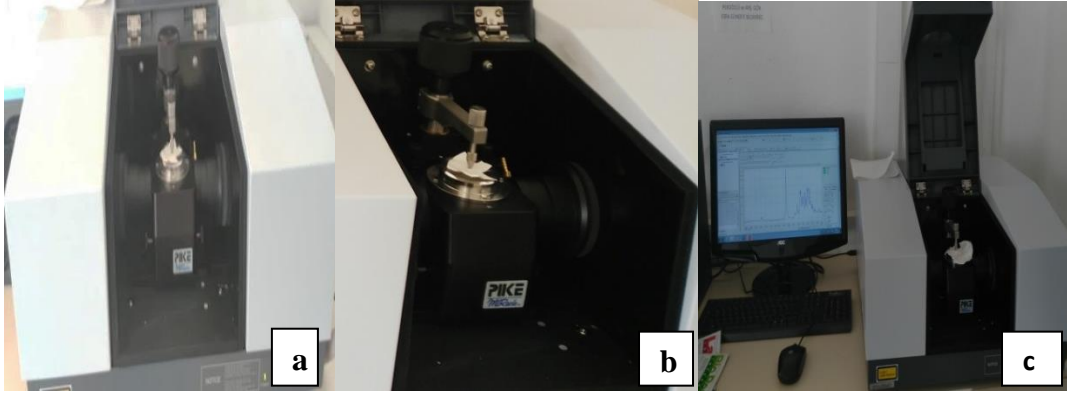
3.3.4 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Analizi

FT-IR Spektrum Cihazı organik bileşiklerin tanımlanmasında kullanılır. Optik izomerler dışında bütün bileşiklerin FT-IR spektrumu birbirinden farklıdır. FT-IR bölgesi elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikro dalga bölgesi arasında yer alır.

FT-IR Spektrometresi başlıca üç kısımdan oluşmuştur:

- Işın Kaynağı
- Monokromatör
- Alıcı

Kaynaktan çıkan ışının yarısı örnekten, diğer yarısı referanstan geçer. Monokromatörden geçen ışın, dalga boylarına ayrılıp detektör üzerine düşer. Böylece elektrik sinyaline çevrilir. Çözelti hazırlamanın zor olduğu bileşikler için ATR (attenuated total reflectance) tekniği uygulanır. Bu spektrum, örneğin kalınlığından bağımsızdır. Dolayısıyla uygulanması kolay ve soğurganlığı çok fazla maddeler durumunda çok yararlıdır. ATR tekniği, polimer, köpük, dokuma maddesi, boya ve yasır gibi kaplama maddesi ve baskı mürekkebi, vb. gibi maddelerin analizinde çok yararlıdır.



Şekil 24: FT-IR cihazına örnek yerleştirme (a,b), FT-IR grafik oluşumu (c).

3.3.5 X-Işını Kırınım Analizi (XRD) ve Partikül Kristallik İndeksinin Belirlenmesi

Kristallik derecesinin araştırılmasında X-ışını kırınım analizinden yararlanılmıştır. XRD analizinde; 40 kV voltaj ve 30 mA elektirik akımına sahip Şekil 25’ de verilen Rigaku Smartlab marka cihaz kullanılmıştır.



Şekil 25: XRD cihazına örnek yerleştirilmesi.

Kristallik indeksi Eşitlik 2’deki formül kullanılarak hesaplanmıştır (Rabiej, 1991,2003; Dencheva vd., 2005; Aydemir, 2012) ;

$$X_c(\%) = \frac{\sum A_c}{\sum (A_c + A_a)} \quad (2)$$

Burada;

A_c = Kristalin tepeler altındaki toplam alan

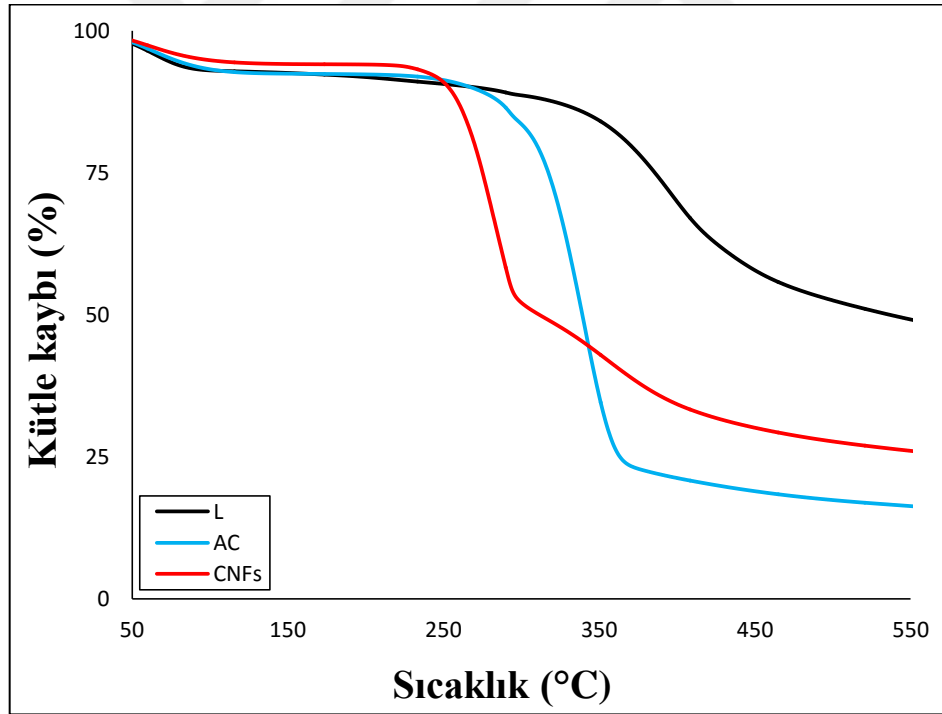
A_a = Amorf üst noktalar altındaki toplam alan

X_c = % cinsinden Kristalinite indeks değerini göstermektedir.

BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

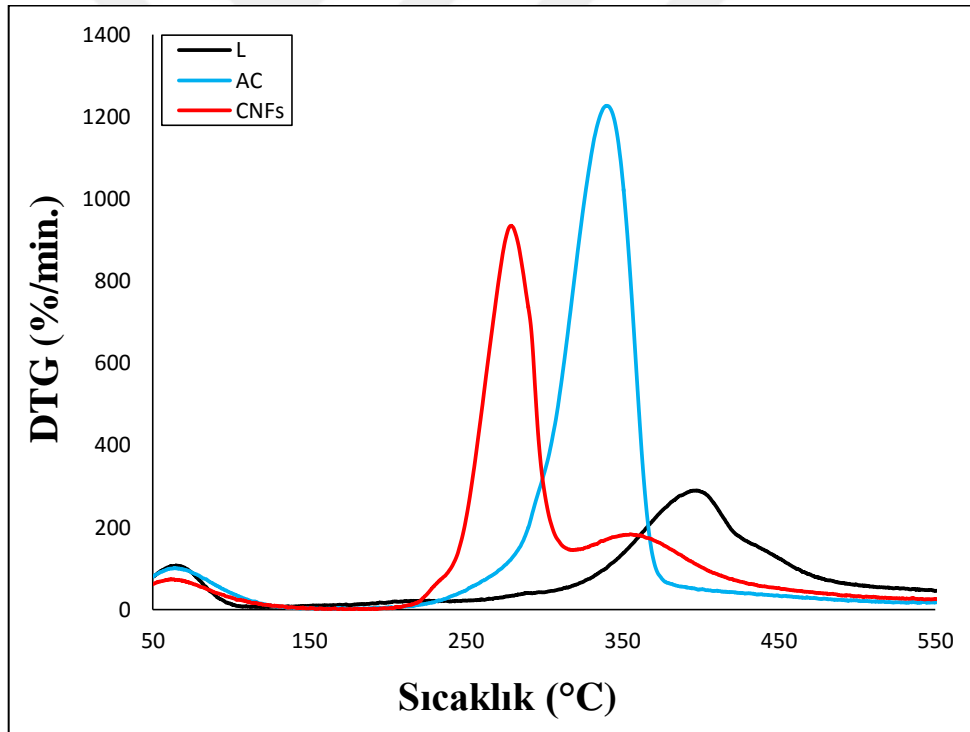
Bu çalışmada günümüzde yoğun çalışılan biyopolimerlerden olan Polihidroksibütirat (PHB)' nin yapısı üzerinde biyo katkı maddesi olarak % 0,5 ve % 2 oranında ilave Lignin, Alfa selüloz ve Selüloz nanofibril'in etkileri araştırılmıştır. Elde edilen biyokompozitlerin termal özelliklerinden, termogravimetrik analizi (TGA-DTG ve DTA), diferansiyel tarama kalorimetre analizi (T_c , T_m , ΔH_c-m ve X_c), morfolojik özellikleri (SEM), yapısal özellikleri (XRD ve FTIR) araştırılmıştır. Bu analizler sonucunda PHB biyopolimerinin yapısı üzerinde L, AC ve CNF'lerin etkileri belirlenmiştir. Şekil 26, 27 ve 28' de çalışmada kullanılan L, AC ve CNF' lere ait TGA-DTG ve DTA analizlerini gösteren eğriler ve Tablo 6' da ise bu eğrilerin özetleri yer almaktadır.



Şekil 26: Biyo-partiküllere ait TGA eğrileri.

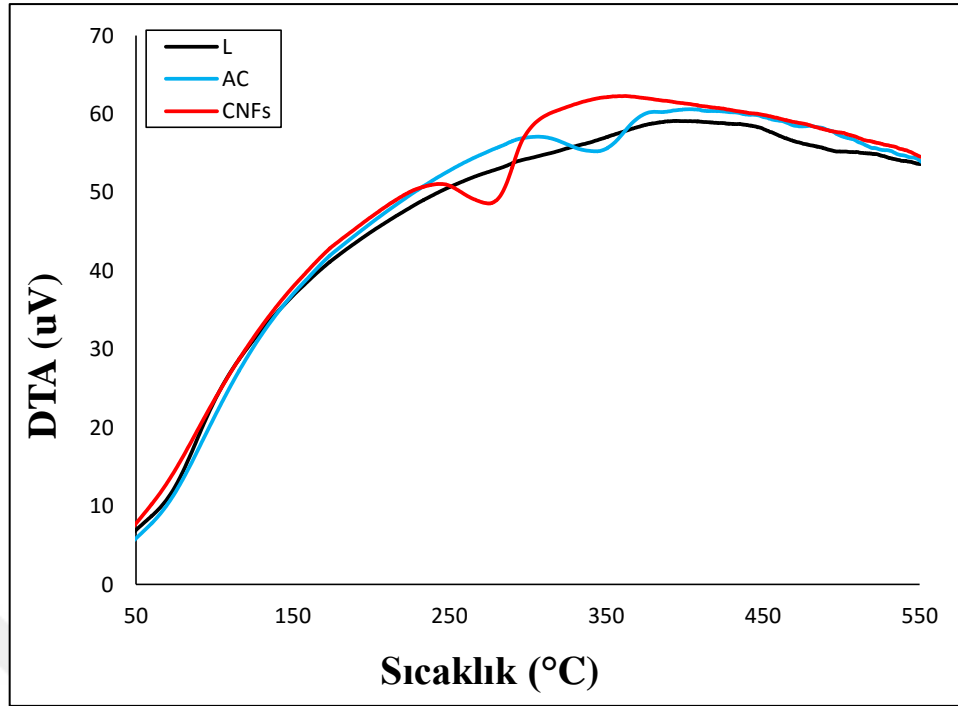
Şekil 26' ya bakıldığında eğrinin başlangıcında rutubetten dolayı belli bir kütle kaybının olduğu görülmektedir. Bu kısımda kütle kaybı genelde doğal yapıdaki maddelerde normal bir değişim olduğu söylenebilir. Sıcaklığın artmasıyla beraber her üç materyalde sıcaklık artışına paralel sabit bir kütle kaybı eğrisi göstermiştir. Bu materyallerden en erken

parçalanma meydana geleni grafikten de görüldüğü gibi CNF olmuştur. CNF' nin bozunma gösterdiği onset sıcaklığı (T_{onset}) 220 °C olarak saptanmıştır. Sıcaklık artmaya devam ederken CNF' den sonar parçalanma sıcaklığına ulaşan ikinci materyal ise AC olmuştur. AC'nin parçalanma sıcaklığı T_{onset} değeri 240 °C olarak saptanmıştır. Lignin ise bu iki materyale göre daha stabil olup T_{onset} , 315 °C olarak saptanmıştır. Üç materyal arasında en stabil olan biyo partikülün Lignin olduğu görülmüştür. Birim zamandaki maksimum kütle kaybını gösteren DTG sıcaklıkları Şekil 27' de verilmiştir. Her üç materyalinde kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık aralıkları 65–75 °C olarak saptanmıştır. Sıcaklık artarken her üç madde içinde kütle kaybı çok düşük değerlerde meydana gelmiştir. CNF' de kütle kaybının arttığı sıcaklık T_{onset} sıcaklığı olan 220 °C civarında, AC için yine T_{onset} sıcaklığı olan 240 °C ve Lignin için ise yine T_{onset} sıcaklığı yakınlarında 315 °C başladığı ve maksimum kütle kaybını L, AC ve CNF için sırasıyla 278,9 °C, 340,1 °C ve 397,6 °C sıcaklıklarda verdiği görülmektedir.



Şekil 27: Biyo-partiküllere ait DTG sıcaklıkları.

Hem TGA hemde DTG grafikleri dikkate alındığında Lignin partiküllerinin CNF ve AC' den daha stabil olduğu ve daha yüksek sıcaklıklarda bozundukları belirlenmiştir. Şekil 28' de biyopartiküllere ait DTA eğrileri verilmiştir.



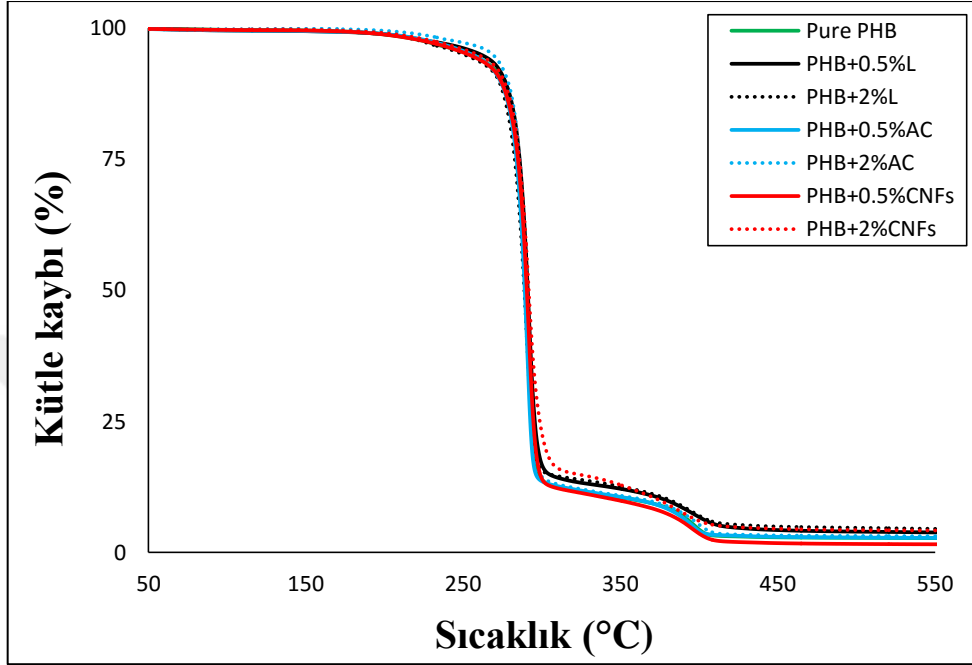
Şekil 28: Biyo-partiküllere ait DTA eğrileri.

Tablo 6'ya göre biyo partiküllerin % 10 kütle kaybı verdikleri sıcaklık noktasının L, AC ve CNF için sırasıyla 272,3 °C, 268,3 °C ve 253,4 °C olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın artması sonucunda % 50 kütle kaybının meydana geldiği sıcaklıklar ise L, AC ve CNF için 536,7 °C, 339,1 °C ve 311,6 °C olarak belirlenmiştir. % 75 kütle kaybına bakıldığında ise L için kütle kaybı % 53,3' de kalmış ve % 75 düşmemiştir. L'nin termal bozunma sonucunda kütlelerinin % 46,7' sinin sabit kaldığı görülmüştür. Buna karşın sıcaklıklar 550 °C sıcaklığın üzerine çıkıldıkça kütle kaybının daha fazla artacağı söylenebilir. Fakat 550 °C kadar kütlelerinin yarıya yakının ancak kaybetmiştir. Buna karşın AC ve CNF kütlelerinin % 75'ini kaybettikleri nokta AC için 363,3 °C ve CNF için ise 588,1 °C olarak belirlenmiştir. Tablo 6' dan da anlaşıldığı gibi düşük sıcaklıklarda AC, CNF göre daha stabil iken yüksek sıcaklıklarda bu davranış tam tersine dönmektedir.

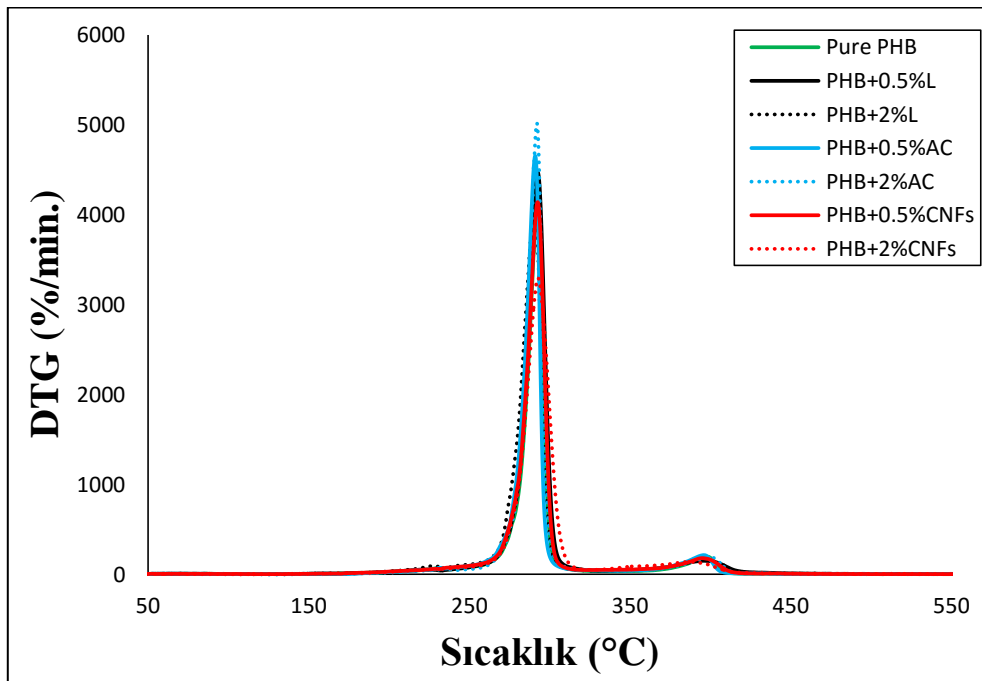
Tablo 6: Biyo-partiküllere ait olan TGA, DTG ve DTA eğrilerinin özetleri.

	TGA (°C)			Residue (%)	DTG (°C)	DTA (°C)
	T _{10%}	T _{50%}	T _{75%}		DTG _{max}	T _d
L	272,3	536,7	-	46,7	397,6	473,4
AC	268,3	339,1	363,3	15,4	340,1	344,7
CNFs	253,4	311,6	588,1	24,8	278,9	278,1

Biyo-partiküllerin, PHB polimerine ilavesi sonrasında oluşacak kompozit her iki bileşenin ortak bir özelliğini yansıtmakta fakat buna karşın % olarak en fazla olan materyalin özelliğine daha yakındır. L, AC ve CNF ilavesi sonrası hazırlanan PHB biyokompozitlerinin TGA-DTG eğrileri Şekil 29 ve 30’ da verilmiştir.

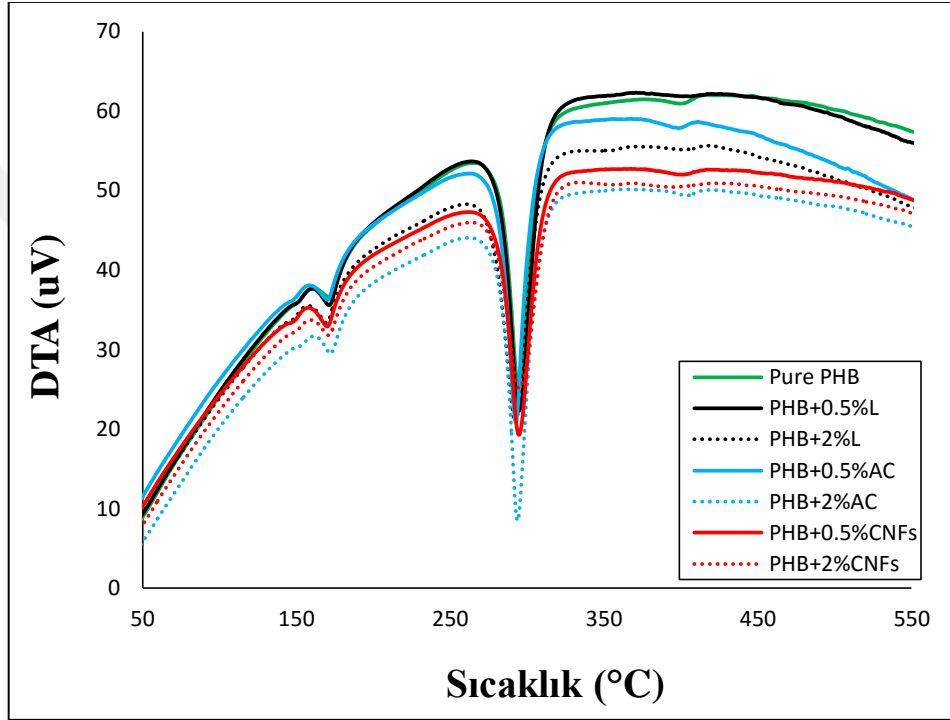


Şekil 29: PHB Biyokompozitlerin TGA eğrileri.



Şekil 30: PHB Biyokompozitlerinin DTG eğrileri.

PHB biyokompozitlerinin TGA eğrileri incelendiğinde saf PHB ile elde edilen kompozitlerin eğrilerinin çok benzer olduğu görülmektedir. Bu benzerlik ne kadar bir birine yakın ise de küçük sıcaklık farklılıkları T_{onset} sıcaklıklarında meydana gelmektedir. Şekil 30' daki DTG sıcaklıklarına bakıldığında iki tane tepe noktası görülmektedir. Bu tepe noktalarında kompozitler en yüksek kütle kayıplarını verdikleri söylenebilir. Küçük farklılıklar olmasına karşın bu sıcaklık değerlerindeki birbirine benzer olduğu belirlenmiştir. Şekil 31' de ise PHB biyokompozitlerine ait DTA eğrileri yer almaktadır.



Şekil 31: PHB biyokompozitlerinin DTA eğrileri.

Şekil 31' e bakıldığında, PHB kompozitlerine ait 2 tepe noktası görülmektedir. Bu tepe noktalarından ilki erime noktası (T_m) ve ikincisi ise bozunma sıcaklıkları (T_d) olarak adlandırılmaktadır. Bu pik değerlerine bakıldığında saf PHB ve PHB kompozitlerinin genellikle benzer sıcaklık değerleri verdiği görülmektedir. PHB biyokompozitlerin TGA-DTG ve DTA verilerinin özet değerleri Tablo 7' de verilmiştir. Tablo 7' ye bakıldığında kompozitlerin % 10 kütle kayıplarını genellikle 272 ile 278 °C arasında verdikleri görülmektedir. Kompozitler % 50 kütle kayıplarını ise genellikle 290 °C'ye yakın değerlerde vermiştir. % 90 kütle kaybı sıcaklıklarına bakıldığında ise kompozitlerin daha farklı sıcaklıklarda kütle kayıplarını verdikleri belirlenmiştir. En yüksek kütle kaybı sıcaklığı % 2 L içeren PHB Kompozitlerde 381,5 °C olduğu belirlenmiştir. En düşük sıcaklıklar ise

% 0,5 CNF için 348,4 °C olarak saptanmıştır. Termal analiz sonucunda ise kompozitlerden kalıntı miktarı ise en yüksek (4,4) % 2 L için, en düşük ise (1,6) % 0,5 CNF için belirlenmiştir. DTG sıcaklıklarına bakıldığında en yüksek sıcaklık 292,5 °C ile % 0,5 L içeren Kompozitlerde en düşük sıcaklık ise 290,9 ile % 0,5 AC içeren Kompozitlerde belirlenmiştir. DTA değerlerine bakıldığında T_m için en yüksek ve en düşük değerler 172,4 °C (% 2 AC) ve 170,7 °C (% 0,5 AC) olarak saptanmış. T_d için ise 295,9 °C (% 2 L) ve 292,6 °C (% 0,5 AC) olarak saptanmıştır.

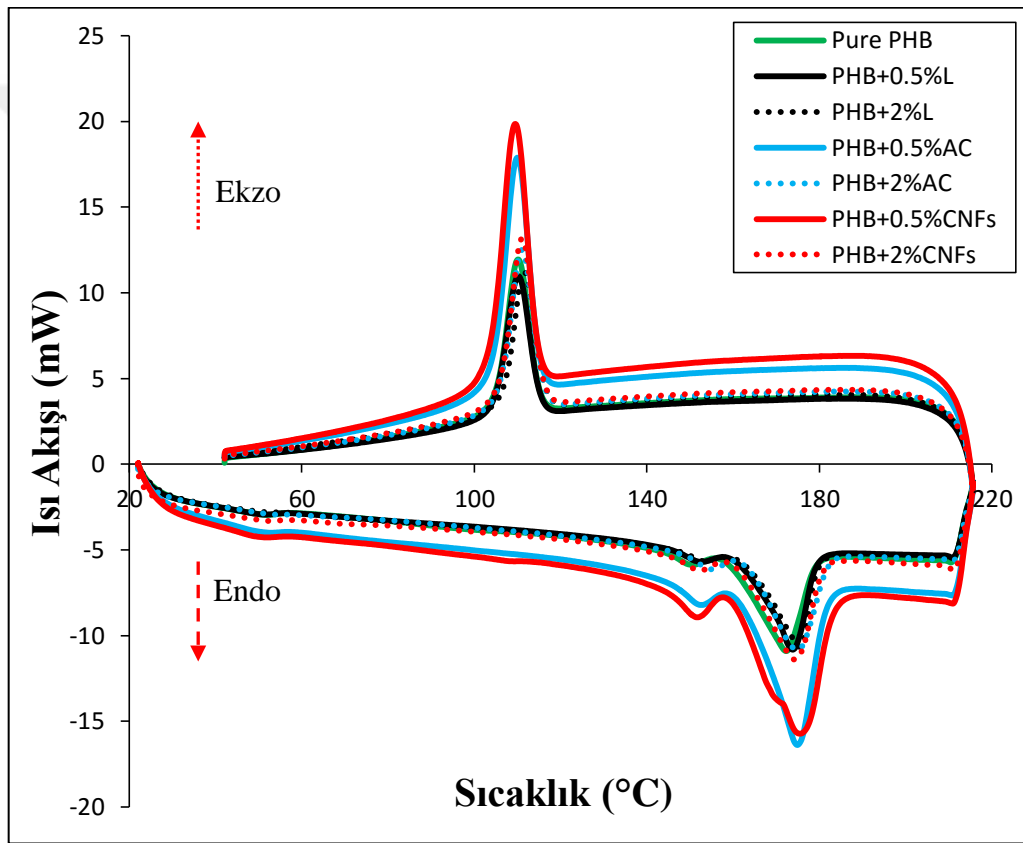
Tablo 7: PHB biyokompozitlerine ait TGA-DTG ve DTA eğrilerine ait özet veriler.

	TGA (°C)				DTG (°C)	DTA (°C)	
	T _{10%}	T _{50%}	T _{90%}	Residue (%)	DTG _{max}	T _m	T _d
Pure PHB	274,6	290,4	360,2	2,7	292,3	172,1	294,8
PHB+0,5%L	276,5	291,1	378,9	3,5	292,5	171,8	295,2
PHB+2%L	272,6	288,9	381,5	4,4	291,6	171,2	295,9
PHB+0,5%AC	273,4	289,2	361,4	2,8	290,9	170,7	292,6
PHB+2%AC	278,2	290,5	366,2	3,1	291,9	172,4	293,9
PHB+0,5% CNF	273,9	290,4	348,4	1,6	292,5	170,6	294,8
PHB+2% CNF	275,8	291,7	374,6	4,2	292,3	171,4	295,6

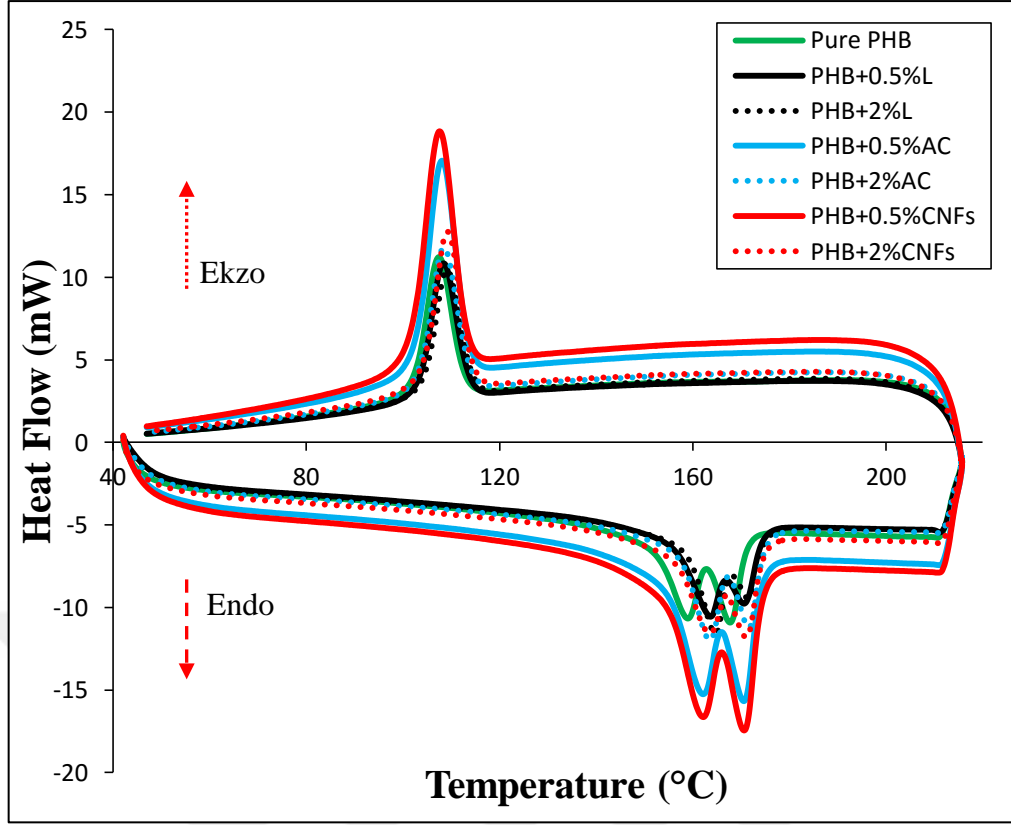
Sonuç olarak PHB'nin termal özelliklerinden TGA-DTG ve DTA özellikleri üzerinde polimer matrikse ilave edilen biyo katkı maddeleri olan Lignin, Alfa selüloz ve Selüloz nanofibrilin etkisinin olduğu söylenebilir. Genellikle bu özelliklerin katkıyla beraber iyileştiği gözlenmiştir. Ren vd., (2015) yaptıkları çalışmada PHB polimerinin termal özellikleri üzerinde selüloz liflerinin etkisini araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre PHB'nin termal bozunma sıcaklıklarının lif içeriği artarken düştüğünü saptanmış ve kompozitler ısıtılırken liflerin bir plastileştirici gibi hareket ettikleri ve böylece kırılğan bir yapıdaki PHB polimerinin daha elastik olmasını sağladığını belirlemiştir.

Ren vd., (2015) yaptığı başka bir çalışmada PHB polimeri ile selüloz lifleri karıştırılmış ve lignofenol yardımıyla elde edilen kompozitlerin termal özelliklerindeki değişim TGA ile incelenmiştir. Belirlenen sonuçlara göre ligno fenolün termal özelliklere önemli bir etkisinin olmadığını ve yine lif oranı artarken termal özelliklerin bozulduğu ya da kötüleştiği saptanmıştır. Soda lignin ve PHB karışımları ile yapılan karışımlarda termal

özellikler araştırılmıştır. Yapılan çalışmada Tonset sıcaklığının soda lignin ilavesiyle düştüğü de saptanmıştır. Buna karşın % 50 kütle kaybı ve % 90 kütle kaybı sıcaklıklarının lignin ilavesiyle arttığı da saptanmıştır (Mousavioun, 2011). PHB kompozitlerin diğer bir termal özelliği olan erime, kristalleşme sıcaklığı, entalpi değerleri ve kristalinite dereceleri DSC yardımıyla hesaplanmıştır. L, AC ve CNF ilavesi ile PHB kompozitinin izotermdeğerleri değiştiği gözlenmiştir. PHB kompozitlerinin DSC analizi 1.ısıtma / soğutma ve 2. Isıtma / soğutma ile araştırılmıştır. Isıtma ve soğutma sonrasında PHB kompozitleriyle elde edilen izoterm eğrileri Şekil 32' de 1. Isıtma / soğutma ve Şekil 33' de 2 Isıtma / soğutma izoterm eğrileri verilmiştir.



Şekil 33: (1) Isıtma ve soğutmayla elde edilen izoterm eğrileri.



Şekil 33:(2) ısıtma ve soğutmayla elde edilen izoterm eğrileri.

DSC sonuçlarına göre 1. Isıtma ile elde edilen sıcaklık derecelerinin 2. Isıtma ile elde edilen sıcaklık derecelerinden daha fazla olduğu saptanmıştır. İzoterm eğrileri incelendiğinde T_m ve T_c olmak üzere iki adet tepe noktası saptanmıştır. Erime tepe noktaları endotermik bir reaksiyon olduğu için (-) değerlerde, kristalleşme sıcaklığı ise ekzotermik bir reaksiyon olduğu için (+) değerlerde tepe noktaları vermiştir. PHB polimeri yarı kristalin bir polimer olduğu için hem T_c ve T_m elde edilebilmiştir. PHB kompozitlerine L, AC ve CNF ilaveleri ile PHB kompozitlerinin T_m ve T_c değerlerinin % ilave oranlarına göre değiştiği saptanmıştır. Tablo 8' de DSC izotermelerinin özet verileri verilmiştir.

Tablo 8: PHB biyokompozitlerine ait DSC sonuçlarının özet verileri.

Örnekler	Soğutma				Isıtma				Xc (%)	
	Tc (°C)		ΔHc (J/g)		Tm (°C)		ΔHm (J/g)		1 st	2 nd
	1 st	2 nd	1 st	2 nd	1 st	2 nd	1 st	2 nd	1 st	2 nd
Pure PHB	109,8	107,4	49,6	49,6	172,4	167,8	64,8	60,8	44,5	41,6
PHB+0,5%L	110,6	108,6	46,1	45,6	174,1	170,9	57,4	51,6	39,3	35,4
PHB+2%L	111,5	109,5	51,9	51,4	176,2	171,7	66,1	59,7	45,3	40,1
PHB+0,5%AC	110,4	107,3	49,9	48,7	174,5	170,6	64,8	60,9	44,5	41,7
PHB+2%AC	111,5	108,1	49,5	49,3	175,4	171,9	65,4	56,2	44,8	38,5
PHB+0,5%CNFs	109,7	107,6	49,3	48,7	176,1	170,9	61,6	55,6	42,3	38,1
PHB+2%CNFs	111,3	109,5	50,7	50,6	174,5	171,3	65,8	57,4	45,1	39,5

Tablo 8' e bakıldığında kompozitlerin erime noktalarının hem 1. hemde 2. Isıtma sonrasında saf PHB' ye göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Aynı zamanda bu erime sıcaklıklarında erime entalpilerinin ise % 0,5 L ve % 0,5 CNF dışındaki numunelerde ise saf PHB' nin erime entalpisinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Kristalleşme sıcaklıkları incelendiğinde ise (Tm) benzer bir durumun olduğu sadece (Tc)' nin 0,5 CNF içeren kompozitlerde saf PHB'nin (Tc)' sinden küçük olduğu saptanmıştır. Kristalleşme entalpileri ise erime entalpilerine göre daha farklı bir davranış sergilemiş ve genellikle 1. ve 2. soğutma sonrasında neredeyse benzer değerler verdiği saptanmıştır. Erime entalpisine göre belirlenen kompozitlerin kristallik oranları 1. ve 2. ısıtma sonrasında hesaplanmıştır.

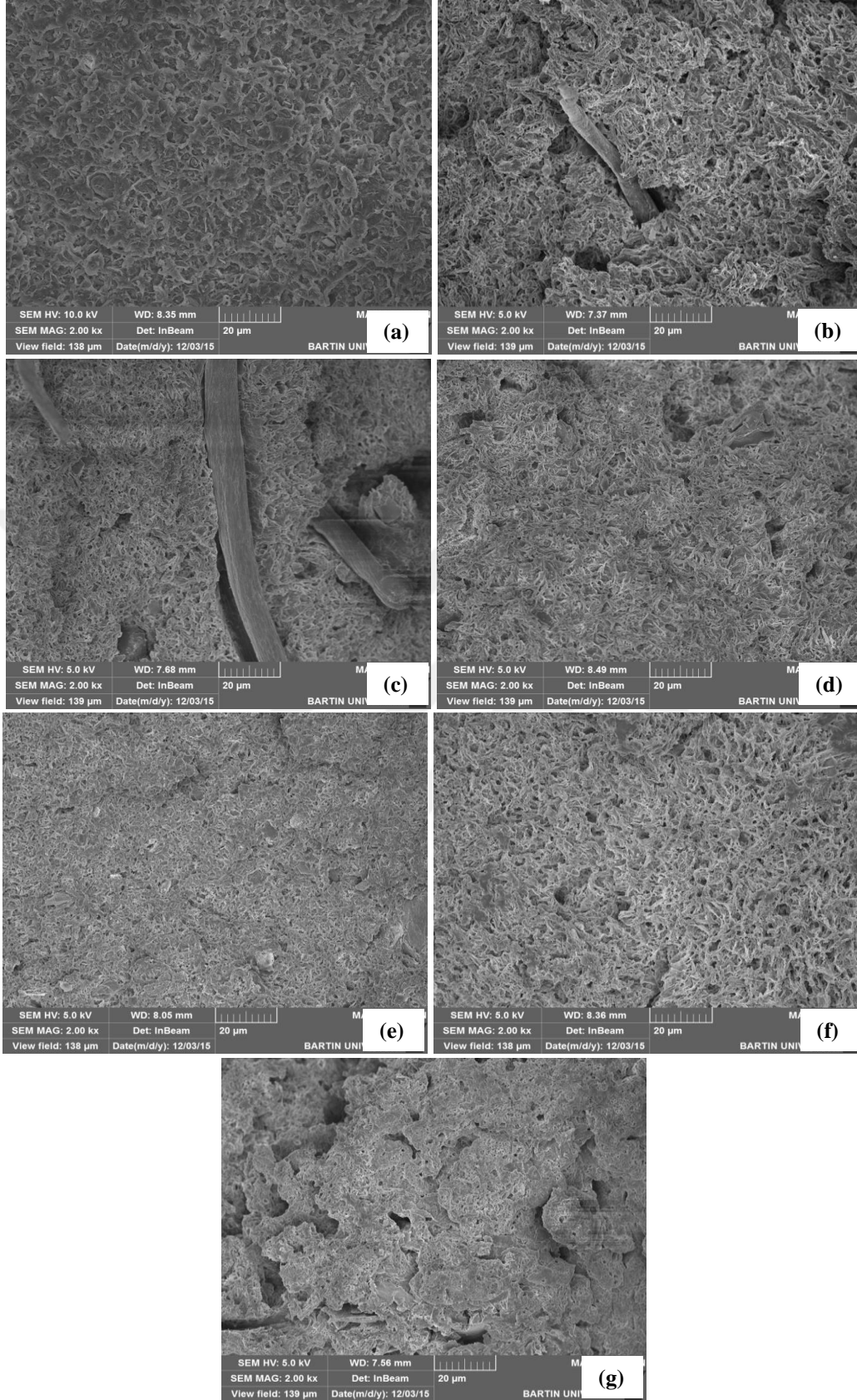
Sonuçlara göre kristallik oranı % 0,5 L ve % 0,5 CNF içeren kompozitlerde % 39,3 ve % 38,1 ile saf PHB'nin gerisinde kalırken diğer formülasyonlar saf PHB'nin kristallikliğinden daha yüksek bir değer vermiştir. 2. ısıtma sonrası hesaplanan kristalinite oranı 1. ısıtmaya oranla daha düşük olduğu saptanmıştır. Sonuç olarak saf PHB'ye ilave edilen biyopartiküllerin PHB'nin izotermal özellikleri üzerinde olumlu değişimler sağladığı söylenebilir. Bu durumda hem malzemenin daha yüksek sıcaklıklara kadar dayanmasını ya da kullanılabilmesini hemde yeni kullanım alanlarında bu malzemelerin alternatif olarak düşünülmesini sağlayabilecektir.

PHB ile lignofenol karışımlarının polimer matriksin termal özellikleri üzerine etkisinin araştırıldığı bir çalışmada PHB matrikse % 3, 6, 9 ve 12 oranlarında lignofenol ilave edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre PHB tonset sıcaklığının lignofenol ilavesi sonrasında değiştiği ve daha yüksek sıcaklıklara yükseldiği belirlenmiştir. Ayrıca çalışma sonuçlarına göre lignofenolün PHB matriksin parçalanma hızını düşürdüğünü göstermiştir. En iyi

tonset sıcaklığı ve en iyi termal kararlılık % 9 lignofenol ilavesi ile elde edilen Kompozitlerde elde edildiği saptanmıştır. Kalıntı kütle miktarlarına bakıldığında ise lignofenol ilavesinin PHB'nin kalıntı miktarını da artırdığı belirlenmiştir. En yüksek kalıntı miktarı ise % 9 lignofenol ilaveli PHB kompozitlerinde belirlenmiştir (Qian vd., 2015). Benzer çalışmalarda da T_{onset} sıcaklığının saf matrikse göre yükseldiği ve kalıntı miktarının lignin ilavesi ile arttığı saptanmıştır (An, 2012; Nemoto vd., 2010).

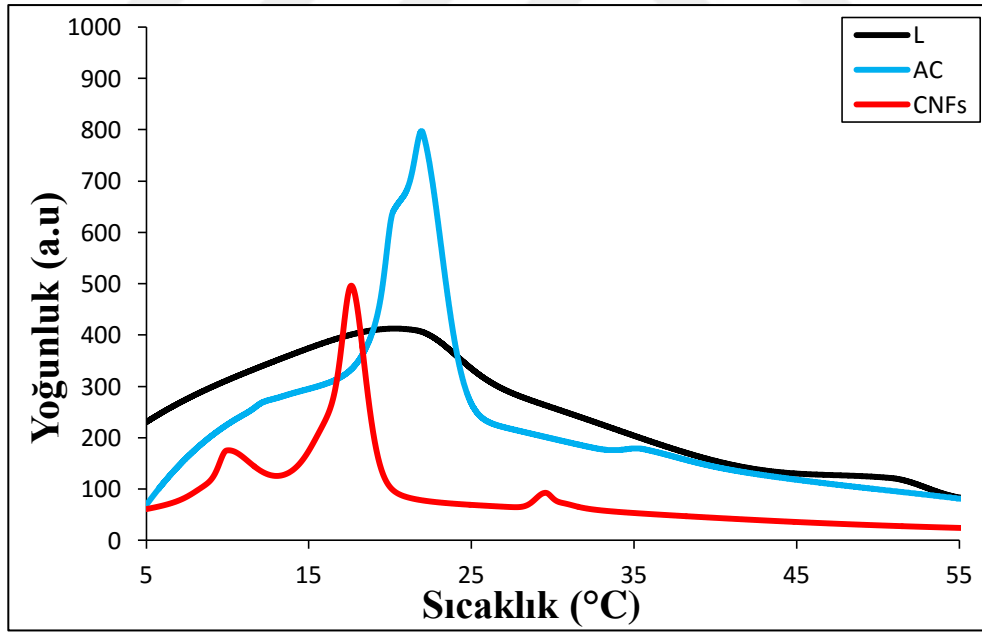
Yapılan başka bir çalışmada, Tanase vd. (2015) selüloz lifleri ile 2,5 ve % 10 olacak şekilde PHB matrikse ilave etmiştir. Elde edilen karışımın DSC analizi ile izotermal özellikleri araştırılmıştır. Çalışmada saf PHB'nin (T_m) değeri, ilk ısıtmada 174,21 °C, buna karşın ikinci ısıtma sonucunda (T_m) değeri düşmüş ve 158,1 °C olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 2.tarama ile PHB / CNF kompozitleri maksimum tepe noktasından önce küçük bir tepe noktası oluşturduğu saptanmıştır. Bu oluşan küçük tepe noktasının Erceg vd., 2005 ve Dong vd., 2013 yapılan çalışmalarında molekül ağırlığındaki azalmadan dolayı uzun PHB zincirlerinin rastgele parçalanmasıyla molekül ağırlığındaki değişimin bir sonucu olarak oluşan kristalin boyutlarının rastgele düzenlenmesiyle oluştuğu saptanmıştır. Ayrıca kristallik oranları incelendiğinde X_c değerlerini tüm ilave oranlarında düştüğü de belirlenmiştir. Wu (2014) yaptığı çalışmasında ilk ısıtma sonrasında saf PHB matriksin kristallik değerine göre selüloz ilavesi sonrasında X_c değerinin düştüğü ve en yüksek düşüşün ise % 10 selüloz ilavesinde meydana geldiği belirlenmiştir. Çalışmada belirlenen bu düşüşün, polimer matrikste lif varlığından dolayı polimer zincirlerinin hareketinin sınırlanmasından düştüğü saptanmıştır.

Termal özelliklerden sonra materyalin morfolojik yapısındaki değişimler SEM ile incelenmiş ve sonuçlar Şekil 34' de verilmiştir.



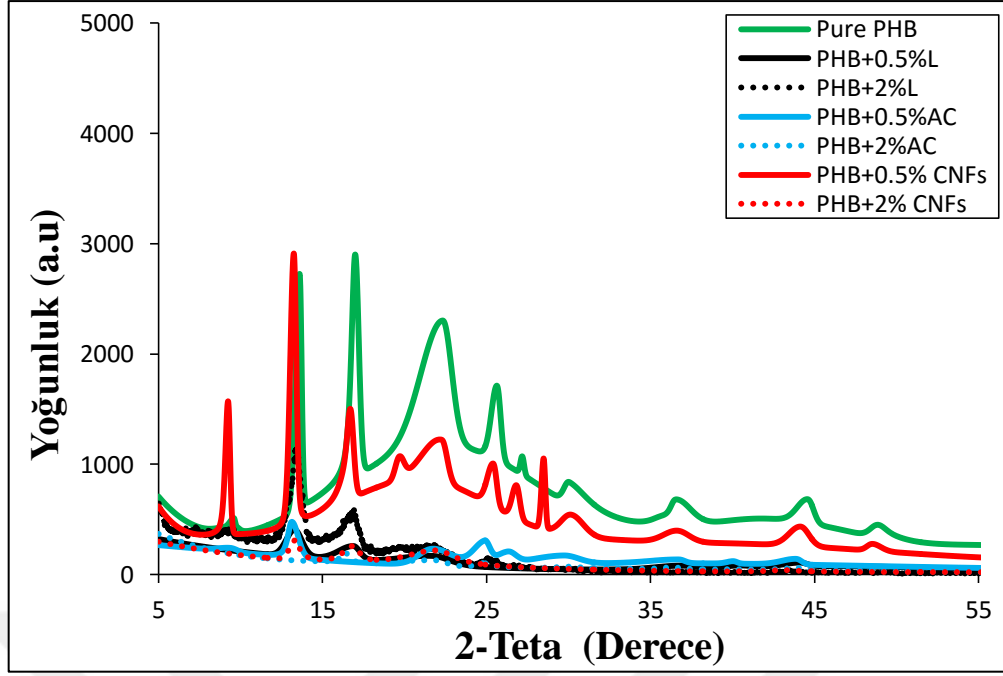
Şekil 34: Saf PHB ve PHB kompozitlerinin SEM Görüntüleri. (a): Saf PHB, (b) PHB+0,5 % L, (c): PHB+2 % L, (d) PHB+0,5 % AC, (e): PHB+2 % AC, (f): PHB+0,5 % CNF, (g): PHB+2 % CNF.

Şekil 34' e bakıldığında (a) saf PHB polimerinin iç morfolojik yapısını göstermektedir. SEM sonuçlarına göre solvent yöntemiyle hazırlanan saf PHB kompozitlerinin yapısının porozite oranının yüksek olduğu görülmektedir. AC ve L ilavesi sonrasında PHB matriks içerisinde Lignin parçacıkları ve Alfa selüloz lifleri görülmektedir. Oranın artmasıyla matriks içerisindeki bulunma miktarları da artmıştır. Bu durumda (c) ve (d)' deki SEM resimlerinde de net bir şekilde gözlenmektedir. CNF ilavesi sonrası ise saf PHB' ye göre porozite daha da artmış ve çapı 1 µm altında olan poroz bir yapı oluşmuştur. Bu durum malzemenin özelliklerini etkileyeceği şüphesizdir. Kompozitlerin yapısal değişimlerini belirlemek için XRD ile biyo katkı maddeleri ve PHB kompozitleri üzerinde çalışılmıştır (Şekil 35 ve 36). Şekil 35' e göre, partiküller için yapılan çalışmada AC için 20,17° bir omuz ve bu omuzu takiben 22° civarında kristalin tepe noktası ve küçük bir tepe noktası da 35,5° elde edilmiştir. CNF için yapılan çalışmada ise 10,6° ve 29,7° de küçük birer tepe noktası belirlenirken kristalin tepe noktası ise 17,81° civarında saptanmıştır. L için ise XRD ile elde edilen spektra genelde amorf bir yapı göstermesine karşın 22,01° ve 51,29° açılarında küçük tepe noktaları belirlenmiştir.



Şekil 35: Partiküllere ait XRD grafiği.

Şekil 36' de AC, L ve CNFs ile karıştırılan PHB polimerinden elde edilen kompozitlerin XRD desenleri verilmiştir. Saf PHB ve 0,5 CNF içeren PHB kompozitleri birbirine benzer desenler verirken diğer kompozitler kendi aralarında benzer bir desen gösterdikleri saptanmıştır.

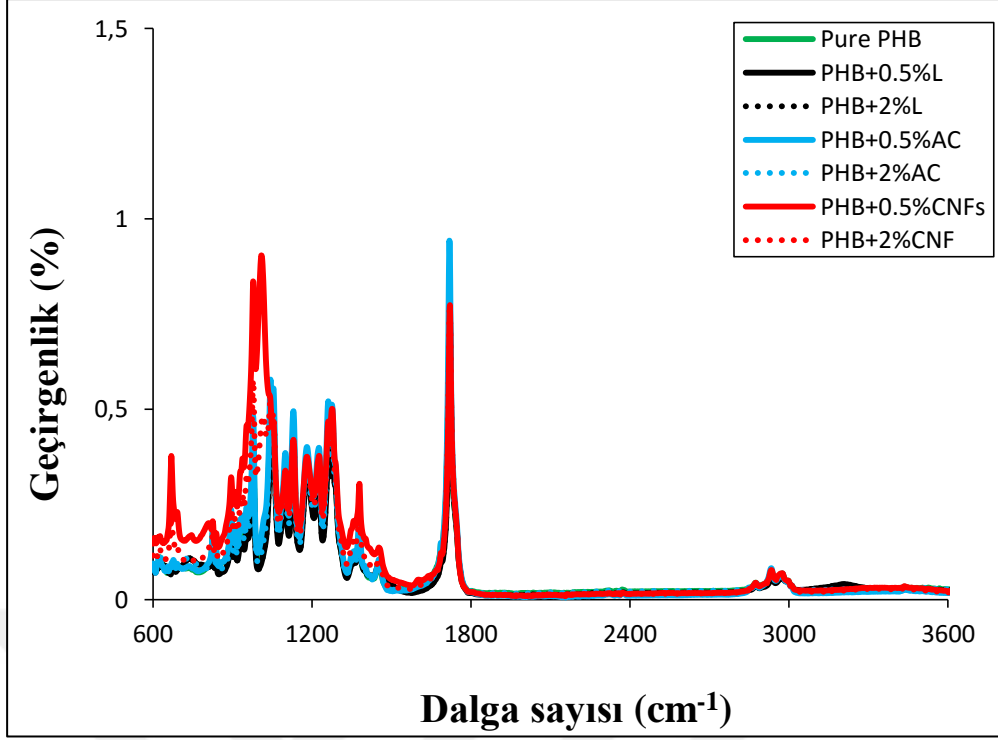


Şekil 36: Kompozitlere ait XRD grafiği.

5°–55° arasında incelenen PHB'nin XRD deseni 6 ana pik (020, 110, 021, 111, 121, 040 ve 002 düzlemlerine karşılık gelen, $2\theta = 13,57^\circ, 16,87^\circ, 22,1^\circ, 25,6^\circ, 27,2^\circ, \text{ ve } 36,7^\circ$) gösterdi. PHB biyokompozitlerinin XRD desenleri $13,57^\circ, 16,87^\circ$ ve $22,1^\circ$ olarak 3 ana pik şeklinde olduğu belirlenmiş ve diğer pikler ise gözden kaybolduğu saptanmıştır. Bu durumda ise biyo partikül ve PHB katkılı üretilen kompozitlerde % 0,5 AC, % 2 AC, % 0,5 L, % 2 L ve % 2 CNF' nin yapısal özelliklerinin saf PHB ve % 0,5 CNF' nin XRD deseninden farklı oldukları söylenebilmektedir. Tablo 9' da XRD analiziyle hesaplanmış olan X_c değerleri verilmiş olup, saf PHB' de 48,57, % 0,5 CNF' de 48,43 maksimum değer olarak belirlenmiştir.

Tablo 9: Biyo partikül ve PHB katkılı biyokompozitlerinin XRD analiz indeks değerleri.

Formülasyonlar	$X_c(\%)$
Saf PHB	48,57
%0,5AC/PHB	47,31
%2 AC/PHB	43,70
%0,5 L/PHB	43,56
%2 L/PHB	24,38
%0,5 CNF/PHB	48,43
%2 CNF/PHB	20,84



Şekil 37: Kompozitlere ait FT-IR grafiği.

Şekil 37’ de Biyokompozitlerin yapısal özelliklerinin araştırmak için FT-IR analiz sonuçları verilmiş olup, hazırlanan kompozitlerin arasında yeni bir bağ oluşumu ve farklı fonksiyonel grup pik tepesi olarak genel olarak biyokompozitlerin kimyasal yapı özelliklerinin benzer olduğu söylenebilmektedir.

BÖLÜM 5

ÖNERİLER

Son yıllarda petro kimya türevli polimerlere alternatif, sürekliliği olan ve yenilenebilir kaynaklar kullanılarak farklı polimerlerin üretilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmaların en fazla yoğunlaştığı polimerlere bakıldığında genellikle Polihidroksialkonat (PHA), Polihidroksibütirat (PHB) ve Polihidroksibütirat-valerakton (PHBV), Polilaktik asit (PLA) gibi biyolojik kaynaklardan üretilen biyopolimerler üzerine yoğunlaşmaktadır. Konvensiyonel polimerlere alternatif olarak dünya pazarına giren bio-esaslı ya da bio-bozunur polimerler kullanılmaya başlandığı için ileride bu polimerlerin büyük bir pazar payına sahip olacağı tahmin edilmektedir. Günümüzde yeni çalışılmaya başlanan biyopolimerlerden olan PHB, bu çalışmada farklı biyo katkı materyalleri olan Alfa selüloz (AC), Lignin (L) ve selüloz nano fibril (CNF) ile karıştırılması sonrası biyopolimerdeki termal, morfolojik ve yapısal özelliklerindeki değişimler araştırılmıştır. Genellikle PHB ile yapılan çalışmalarda üretim yöntemi ekstruder yada enjeksiyon kullanılmaktadır. Bu çalışmada ise PHB'nin özellikleri üzerinde solvent yönteminin etkisi düşük ve yüksek yükleme oranlarına sahip biyo katkı maddeleriyle araştırılmıştır.

Çalışma sonuçlarına göre AC, CNF ve L ilavesi sonrası PHB' nin termal özellikleri farklı oranlarda değişmiştir. Bu değişimler genellikle PHB'nin özelliklerinin iyileşmesi yönünde gerçekleşmiştir. Bu iyileşme oranları Lignin ilavesi sonrası daha yüksek iken AC ve CNF için değişiklik gösterdiği görülmüştür. Biyopartikül oranlarının PHB'ye ilave oranlarına göre iyileşme oranları daha fazla arttığı belirlenmiştir. Kompozitlerin termal özelliklerinden biri olan DSC analizi sonrasında T_m , T_c , X_c ve entalpi enerjileri hazırlanan kompozitlerin 1. ve 2. ısıtma sonrası değişimlerini de içerisine almıştır. Elde edilen sonuçlara göre hem 1. hemde 2. Isıtma sonrasında gerek T_m gerekse T_c saf PHB'nin değerlerine göre daha yüksek olduğu saptanmıştır. Genellikle 1. Isıtma sonrasında elde edilen değerler de 2. Isıtma sonrasında elde edilen değrlere göre daha yüksek olduğu saptanmıştır. Bu durumda PHB'nin rast gele bağ kırılması yaptığından ileri geldiği düşünülmektedir. Ayrıca Her iki ısıtmada da erime noktası çatalı ya da 2 ayrı T_m noktası verdiği görülmüştür. Bu durumda yukarıda bahsedilen rast gele bağ kırılmaları sonucu oluştuğu söylenebilir. Erime sıcaklıklarında erime entalpilerinin ise % 0,5 L ve % 0,5 CNF

dışındaki numunelerde ise saf PHB'nin erime entalpisinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Kristalleşme sıcaklıkları incelendiğinde ise (T_m) benzer bir durum olduğu sadece (T_c)'nin 0,5 CNF içeren kompozitlerde saf PHB'nin (T_c)'sinden küçük olduğu saptanmıştır. Kristalleşme entalpileri ise erime entalpilerine göre daha farklı bir davranış sergilediği göze çarpmıştır. DSC ile yapılan kristallik analizine göre % 0,5 L ve % 0,5 CNF içeren kompozitlerde % 39,3 ve % 38,1 ile saf PHB'nin kristallik değerlerinden düşük iken, diğer kompozitlerin değerlerinin daha yüksek olduğu bulunmuştur. 2. ısıtma sonrası hesaplanan kristalinite oranı 1. ısıtmaya oranla daha düşük olduğu saptanmıştır. Sonuç olarak saf PHB'ye ilave edilen biyopartiküllerin PHB'nin izotermal özellikleri üzerinde olumlu değişimler sağladığı söylenebilir. Bu durumda hem malzemenin daha yüksek sıcaklıklara kadar dayanmasını ya da kullanılabilmesini hemde yeni kullanım alanlarında bu malzemelerin alternatif olarak düşünülmesini sağlayabilecektir.

Hazırlanan biyokompozitlerin morfolojik yapıları SEM ile incelenmiş ve kompozitlerinin yapısının porozite oranının yüksek olduğu görülmüştür. AC ve L ilavesi sonrasında PHB matriks içerisinde Lignin parçacıkları ve Alfa selüloz lifleri görülmektedir. Oranın artmasıyla matriks içerisindeki bulunma miktarları da artmıştır. CNF ilavesi sonrası ise saf PHB'ye göre porozite daha da artmış ve çapı 1 μm altında olan poroz bir yapı oluşmuştur. Bu durum malzemenin özelliklerini etkileyeceği şüphesizdir.

XRD ile biyo katkı maddelerinin desenleri öncelikle araştırılmıştır. Yapılan XRD çalışmasına göre L için $21,6^\circ$, AC için $19,15^\circ$ ve $21,87^\circ$ ve CNF için $14,93^\circ$, $22,59^\circ$ ve $34,50^\circ$ lerde pikler belirlenmiştir. Bunun sonucu olarakta Lignin, AC ve CNF'ye göre daha amorf olduğu söylenebilir. Bu durum Lignin, farklı gruplarla daha kolay etkileşebileceğini de göstermektedir. Bu pik değerleri yanında AC için $35,2^\circ$ de çok küçük bir pik değeri de elde edilmiştir. Bu elde edilen sonuçlar genellikle literatürle de uygun olduğu belirlenmiştir. PHB biyokompozitlerine bakıldığında, saf PHB için 5° – 55° arasında 6 ana pik değeri bulunmuştur. Bu değerler, $2\theta = 13,57^\circ$, $16,87^\circ$, $22,1^\circ$, $25,6^\circ$, $27,2^\circ$ ve $36,7^\circ$ ve bunlara tekabül eden kristalin düzlemler 020, 110, 021, 111, 121, 040 ve 002 düzlem olarak saptanmıştır. Biyokompozitlere bakıldığında ise bu pik değerlerinden bazılarının kaybolduğu saptanmıştır. Biyokompozitler için belirlenen pik tepeleri ise genellikle 3 şekilde olmuştur. Bunlar; $13,57^\circ$, $16,87^\circ$ ve $22,1^\circ$ olarak söylenebilir. Kompozitlerin ve biyo katkı maddelerinin kristallik indeksleri incelendiğinde, L için % 27,9, CNFs için % 59,7 ve AC için % 60,2 olarak saptanmıştır. Biyokompozitlerin

kristallik indeksleri araştırıldığında genellikle % 31,5 ile % 44,8 arasında değıştirikleri saptanmıştır. En yüksek ve en düşük pik değeri ise PHB+% 2 AC ve PHB+ % 2 CNF. FT-IR analiz sonuçları verilmiş olup, hazırlanan kompozitlerin arasında yeni bir bağ oluşumu ve farklı fonksiyonel grup pik tepesi olarak genel olarak biyokompozitlerin kimyasal yapı özelliklerinin benzer olduğu söylenebilmektedir.



KAYNAKLAR

- Alkaya, E. Altay, Akarsoy, T., Ata, Başak, A.,Çakar,Ölmez, S. ve Durtaş, P.(2010). İleri teknoloji projeleri (İTEP) destek programı raporu. *Türkiye Teknoloji Gelişim Vakfı*, 18-26.
- Alves, A., Caridade, S.G., Mano, J.F., Sousa, R.A.ve Reis, R.L.(2010). Extraction and physico-chemical characterization of a versatile bio degradable polysaccharide obtained from green algae. *CarbohydrateResearch*, 345: 2194–2200.
- Anderson, A.J. ve Dawes, E.A.(1990). Occurrence, metabolism, metabolic role, and industrialuses of Bacterial polyhydrxy alkanoates. *Micro Biological Reviews*, 54 (4): 450-472.
- Agrawal, R.K. ve L.T. Drzal. 1989. Effects of Microwave Processing on Fiber- Matrix Adhesion in Composites. *Department of Chemical Engineering and Composite Materials and Structures Center*, 29: 63-79, USA.
- Arıkan, A.(2009). Biyoplastikler. *Ambalaj Bülteni*, 15: 26-32.
- Aslım, B., Sağlam, N., Beyatlı, Y.(1998). Toprakdan izole edilen bazı Bacillus türlerinin Poly-β- hydroxybutyrate (PHB) üretim miktarlarının belirlenmesi, *Biyoteknolojide Üniversite-Sanayi İşbirliği Sempozyumu' 98, Anadolu Üni. Ve Biyo teknoloji Derneği*, 23-24
- Aydemir, D. (2012). Selülozik Nano/Makro Partiküllerle Desteklenmiş Stiren Maleik Anhidrit (SMA) Kompozitlerinin Köpüklendirilmesi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Bartın Üniversitesi (BÜ), Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Bartın, 175 s.
- Azizi, Samir., M. A. S.,Alloin, F., Sanchez, J.Y., El-Kissi, N., Dufresne, A.(2004). Preparation of cellulose whiskers reinforced nano composites from an organic medium suspension. *Macro Molecules*, 37: 1386-1393.
- Azizi, Samir., M. A. S.,Alloin, F., Dufresne, A.(2005). Review of recentre searc hinto cellulosic whiskers, their properties and their application in nano composite field. *Bio-macro Molecules*, 6: 612-626
- Bayer, E.A., Chanzy, H., Lamed, R., Shoham, Y.(1998). Cellulose, cellulose and cellulosomes. *Current Opinion in Structural Biology*, 8: 548–557.
- Beyatlı, Y.(1996). Mikrobiyal termoplastik üretimi. *KÜKEM Dergisi*, 19 (2): 23-32.
- Braunegg, G.,Lefebvre, G., Genser, K.L.(1998). Polyhydroxyalkanoates, biopolyesters from renewableres ources: Physiological and engineeringaspects. *Journal of Biotechnology*, 65: 127-161.

- Brunell, G.D.(2008). *Influência Da Incorporação De Aditivos Nas Propriedades do Poli(hidroxidobutirato-co-hidroxivalerato)– PHBV*. Mestrado (Dissertação). São Carlos, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). SP.
- Carlos. (2003). *Projeto de qualificação: Desenvolvimento e caracterização de blendas PHB/PLA de suas modificações com amido e com pó de madeira*, São: PPG-CEM / UFSCar,33:25-26.
- Cheng-Cheng, F.(2011). Bio plastics development planning in Thailand. Invest inTaiwan,http://investtaiwan.nat.gov.tw/news/ind_news_eng_display.jsp?newsid=72 (01.07. 2012).
- Chung, C.I. (2000).*Extrusion of Polymers: Theory and Practice*. Hanser Publications, Munich, pp.365.
- Choi., S. Song., C. Choi. (2009). J.-K. Park, Hydrophoretic sorting of micrometer and submicrometer particles using anisotropic microfluidic obstacles. *Analysis. Chemical*, 81 (1): 50–55.
- Dave, H., Ramakrishna, C. ve Desai, J. D.(1996). Production of polyhydroxy butyrate by petro chemical activated sludge and *Bacillus* sp. IPCB-403. *Journal of Biotechnology*, 34: 216-219.
- Deniz, İ. (2012). *Odun Kimyası. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Trabzon*, 200s.
- Di, Y., Iannace, S., Di, Maio, E., Nicolas, L. (2005). Reactively modified poly(lactic acid): Properties and foam processing. *Macromolecular Materials and Engineering*, 290 (11): 1083-1090.
- Doi, Y. (1990). *Microbial Polyesters*. VHC Publishing, New York, pp. 101.
- Dong, Y., Ghataura, A., Takagi, H., Harrosh, H.J., Nakagaito, A.N. ve Lau, K. (2014). Polylactic acid (PLA) biocomposites reinforced with coir fibres :Evaluation of mechanical performance and multifunctional properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 63: 76-84.
- Ediz, N., Beyatlı, Y.(2005). *Bacillus* cinsi bakteriler tarafından biyoplastik üretimi. *Orlab On-Lin Mikrobiyoloji Dergisi*, 3 (5): 1-22.
- Erceg, M., Kovacic, T., Klaric, I.(2005). Thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate) plasticized, with acetyl tributyl citrate. *Polymer Degradation Stabler*, 90: 313-318.
- Eroğlu, H., Usta, M.(2000). *Lif levha Üretim Teknolojisi*, K.T.Ü. Orman Fakültesi Yayın No: 200/30, K.T.Ü. Matbaası, Trabzon.
- Favier, V., Chanzy, H., Cavaille, J.Y.(1995a). Polymer nano composites reinforced by cellulose whiskers. *Macro Molecules*, 28: 6365-6367.

- Favier, V., Canova, G., Cavallé, J.Y., Chanzy, H., Dufresne, A., Gauthier, C.(1995b). Nano composite materials from latex and cellulose whiskers. *Polymers for Advanced Technologies*, 6: 351-355.
- Falkehog, S. (1975).Lignin in materials. *Applied Polymer Science Symposium*, 28: 247-257.
- Fengel, D. ve Wegener, G. (1984). *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter De Gruyter Verlag, Berlin
- Findlay, R.H. ve White, D.C.(1983). Polymeric beta-hydroxyalkanoates from environmental samples and *Bacillus megaterium*. *Biotechnology*, 25: 158-200.
- Fritz, H.G., Seidenstucker, T., Bolz, U., Juza, M., Schroeter, J. ve Enders, H.J. (1998). Production of thermoplastics and fibres based on mainly biological material in Meester, K.H.P.,eds, Production of poly(3-hydroxyalkanoates) from waste streams.*Delft Todelft Press*, 128s.
- Fourier, M.J., Mason, T.L. ve Tirrel, D.A. (1995). Genetic Engineering of Polymers, In molecular biology and Biotechnology a comprehensive desk reference, Eds. R.A. Meyers. *VHC Publications Inc*, New York, pp 120-135
- Grassie, N., Murray, E.J.ve Holmes, P.A. (1984). The thermal degradation of poly(-(d)- β -hydroxybutyric acid): Part 2-Changes in molecular weight. *Polymer Degradation and Stability*, 6: 95-103.
- Griffin, G.J. (Ed.). (1994). *Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers*. Chapman & Hall, New York. pp.
- Hafizoğlu, H. (1986). Kağıt fabrikası atık sularından yararlanma olanakları. *K.Ü. Orman Fakültesi Dergisi*, 73-90 s.
- Harnby, N., Edwards, M.F., Nienow, A.W. (1992). *Mixing in the Process Industries*. 2nd. Ed, M.Dekker Oxford, 414 s.
- Haupt, M. ve Boettger, T. (2006). Microwave supported preparation of α -cellulose for analysis of $\delta^{13}C$ in tree rings. *Analytical Chemistry*, 78 (20): 7248-7252.
- Hempel, F., Bozarth, A.S., Lindenkamp, N., Klingl, A., Zauner, S., Linne, U., Steinbüchel, A. ve Maier, U.G. (2011). Microalgae as bioreactors for bioplastic production. *MicrobialCellFactories*, 10: 81.<http://www.microbialcellfactories.com/content/10.1.81>
- Herrick, F.W., Casebier, R.L., Hamilton, J.K., Sandberg, K.R. (1983). Microfibrillated Cellulose: Morphology and accessibility. *Journal Applied Polymer Science*, 37: 797-813.
- Heinemann. (1999). *Plastics Materials*. 7. ed. Oxford. Press.

- Hopewell, J., Dvorak, R. ve Kosior, E., (2009). Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philosophical Transactions of The Royal Society B-Biological Sciences*,364:2115-2126.
- Holmes, P.A. (1985). Applications of PHB–A Microbially produced bio-degradable thermoplastic, *PlasticTechnology*,16: 32-36.
- Huda, M.S., Drzal, L.T., Mohanty, A.K., Misra, M. (2007). The effect of silane treated- and untreated-talc on the mechanical and physico-mechanical properties of poly(lactic acid)/newspaper fibers/talc hybrid composites. *Composites Science and Technolgy: Part B*;38: 367–79.
- Huang, Z.M., Zhang, Y.Z., ve Kotaki, M. (2003). A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63 (15): 2223–2253.
- Jerez, A., Partal, P., Martínez, I., Gallegos, C. ve Guerrero, A.(2007). Protein-based bioplastics: effect of thermo-mechanical processing. *Rheologica Acta*, 46(5):711-720.
- Kazi, F.K., Patel, A.D., Serrano-Ruiz, J.C., Dumesic, J.A., Anex. R.P. (2011). Techno-economic analysis of di methyl furan (DMF) and hydroxy methyl furfural (HMF) production from purefructose in catalytic processes. *Chemical Engineering Journal*, 169 (1): 329-338,
- Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D. and Dorris, A. (2011). Nanocellulose: a new family of nature-based materials, *Angewandte Chemie International Edition*, 50 (24): 5438–66.
- Kokol, V., Turk, S.S., Schneider, R. (2002). Influence of Different Guar Thickeners on Interactions with. *Monoreactive Dyes and Cellulose Fibers*, TRJ
- Kumar, S.M., N., Mohanty, A.K., Erickson, L., Misra, M.(2009). Lignin and its applications with polymers. *Journal of Bio-based Materials and Bio energy*, 3(1):1-24.
- Labuzek, S., ve Radecka, I. (2001). Bio-synthesis of PHB terco polymer by *Bacillus cereus* UW85. *Journal of Applied Microbiology*, 90: 353-357.
- Lafferty, R.M., Korsatko, B., Korsatko, W.(1988).*Microbial produvntion of poly-β-hydroxy butyricacid*, *Biotechnology*. edited by H. J. Rehm and G. Reed, Volume 6b, Special Microbial Processes, VCH Verlaggesell schaft, Weinheim.
- Lee, S.Y. (1996). Bacterial polyhydroxyalkanoates. *Biotechnology and Bio engineering*, 49: 1-14.
- Lenz, R.W. (2005). March essault R.H. Bacterial Polyesters: biosynthesis, biodegradable plastics and biotechnology. *Biomacromolecules*, 6(1):1–8.

- Lennox, Kerr, P., (2001). New polymers for Bio-degradable fiber. *Journal Science and Technology*, 70: 280-310
- Loosdrecht, M.C., M., Pot, M.A., Heijnen, J.J. (1997). Importance of Bacterial storage polymers in bio processes. *Journal Science Technology*, 35(1): 41-47.
- Lörcks, J. (1998). Properties and applications of compostable starch-based plastic material. *Polymer Degradation and Stability*, 59(1-3): 245-249.
- Lunt J. (2001). Properties and dyeability of fibers and fabrics produced from polylactide (PLA) Polymers, pp.128-158 AATCC Review.
- Luengo, J.M., Garcíá. B., Sandoval, A., Naharro, G. ve Olivera, E.R. (2003). Bioplastics from microorganisms. *Current Opinion in Microbiology*, 6: 251-260.
- M. Burak, Arslan ve B. Karakuş. (2007). Tarımsal atıklardan lif ve yonga levha üretimi. *ZKÜ Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 9 (12): 54-62.
- Matuana L.M. (2008). Solid state microcellular foamed poly(lactic acid): Morphology and property characterization. *Bioresource Technology*, 99 (9): 3643-3650.
- Matuana, L.M., Diaz, C.A. (2010). Study of cell nucleation in microcellular poly(lactic acid) foamed with supercritical CO₂ through a continuous-extrusion process. *Engineering Chemical Resource*, 49 (5): 2186-2193.
- Mengelöglü, F., Karakuş, K. (2012). Mechanical properties of injection-molded foamed wheat straw filled HDPE biocomposites: The effects of filler loading and coupling agent contents. *Bioresources*, 7 (3): 3293-3305.
- Mengelöglü, F., Karakuş, K. (2008). Thermal degradation, mechanical properties and morphology of wheat straw flour filled recycled thermoplastic composites. *Sensors*, 8 (1): 500-519.
- Misra, M.Ö., Seydibeyoğlu, D., Ray, K., Das, A., Mohanty. (2011). Biodegradable nano composites from cellulosic plastics and cellulosic fiber in the book "*Nano composites with Biodegradable Polymers: Synthesis, Properties and Future Perspectives*", Edited by: Dr. Vikas Mittal, pp. 123- 165, Oxford Press.
- Mohanty, A.K., Misra, M., ve Drzal, L.T. (2005). *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*. *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*, Eds.; Mohanty A.K., Misra M., Drzal L.T., Selke S.E., Harte B.R. and Hinrichsen G, Taylor&Francis, Florida, pp.1-36.
- Momani, B. (2009). *Assessment of the Impacts of Bioplastics: Energy Usage, Fossil Fuel Usage, Pollution, Health Effects, Effects on the Food Supply, and Economic Effects Compared to Petroleum Based Plastics*. An Interactive Qualifying Project Report, Submitted to the Faculty of the Worcester Polytechnic Institute. 58s

- Madison, L.L., Huisman, G.W. (1999). Metabolic Engineering of Poly(3-Hydroxyalkanoates): From DNA to Plastic. *Micro Molecular Biology, Reviews*, 63: 21-53.
- Mc. Cool., G.J., Fernandez, T., Li, N., Cannon, M.C. (1996). Poly hydroxy alkanates Inclusion Body growth and proliferation in *Bacillus megaterium*. *Applied Environ Microbial*, 45 (1): 71-78.
- Mc.Kirahan., J.N., Jr. (2013). Processing Research and Development of 'Green' Polymer Nanoclay Composites Containing A Polyhydroxybutyrate, Vinyl Acetates, and Modified Montmorillonite Clay. Doktora Tezi, Indiana State University, Terre Haute, 151 s.
- Murti, B. (2010). Simulation and Analysis of Injection Moulding product and rapid prototyping. Lisans Tezi, Arcada University of Applied Science Industrial Management, Helsinki, 74s.
- Momani, B. (2009). *Assessment of the Impacts of Bioplastics*: Energy usage, fossil fuel usage, pollution, health effects, effects on the food supply, and economic effects compared to petroleum based plastics. An Interactive Qualifying Project Report, Submitted to the Faculty of the Worcester Polytechnic Institute, <http://www.wpi.edu/Pubs/E-project/Available/E-project-031609205515/unrestricted/bioplastics.pdf>
- Mc. Cool., G.J., Fernandez, T., Li, N., Cannon, M.C. (1996). *Polyhydroxyalkanoates*. inclusion body growth and proliferation in *Bacillus megaterium*. 138: 41- 48.
- Mousavioun, P., George, G.A., Doherty, WOS. (2012). Environmental degradation of lignin/ poly (hydroxybutyrate). *Blends Polymer Degradation Stabies*, 97: 1114–1122.
- Nawrath, C., Poirier, Y. ve Somerville, C. (1995). Plant polymers for Biodegradable plastics: Cellulose, starch and Polyhydroxyalkanoates. *Molecular Breeding*, 1(2):105-122.
- Nevell, T.P. ve Zeronian, S.H. (1985). *Cellulose Chemistry and Its Applications*: Ellis Horwood Ltd, Chichester.
- Njobet, N.L. (2012). Energy Analysis in The Extrusion of Plastics. Lisans Tezi, Arcada University of Applied Science Plastics Technology Engineering, Helsinki, 54s.
- Nickerson, K.W., Zarnick, W.J. ve Kramer, V.C. (1981). Poly-B-Hydroxy butyrate eparasporal bodies in *Bacillus thuringiensis*. *FEMS Microbiology Letters*, 12: 327-331.
- Ojumu, T.V. (2004). Production of bipolyhydroxyalkanoates a bacterial biodegradable polymer. African. *Journal of Biotechnology*, 3: 18-24.

- Okhamafe, A.O., Igboechi, A.C. ve Obaseki, T.O. (1991). Cellulose extracted from groundnut shell and rice husk: I. Preliminary physico chemical characterization. *Pharmaceutical World Journal*, 8: 120-123.
- Okhamafe, A.O., Igboechi, A.C., Ubrufih, C.E., Akinyemi, B.O. ve Ighalo, M.O. (1992). Cellulose extracted from groundnut shell and rice husk: 2. disintegrant properties. *Pharmaceutical World Journal*, 1: 11-16.
- Owen, A., Bergmann, A. (2004). *On the fractal character of polymer spherulites: an ultra-small-angle X-ray scattering study of poly[(R)-3-hydroxybutyrate]*. *Polymer International*, 53: 12-14.
- Östergen, A. (2013). Prediction of Residual Stresses in Injection Moulded Parts. Yüksek Lisans Tezi, Chalmers University Department of Applied Mechanics, Göteborg, 54s.
- Page, W.J. (1992b). Production of polyhydroxyalkanoates by *Azotobacter vinelandii* UWD in beet molasses culture. *FEMS Microbiology Reviews*, 103: 149-158.
- Panthapulakkal, S., Law, S., Sain, M. (2004). *Injection molded hybrid natural fiber composite materials for automotive applications*. SAE Paper No, DOI: 2004-01-0014.
- Panthapulakkal, S., Zereshkian, A., Sain, M., (2006). Preparation and characterization of wheat straw fibers for reinforcing application in injection molded thermoplastic composites. *Bioresour Technology*, 97 (2): 265-272.
- Patel S.V., Venditti R.A., Pawlak J.J. (2010). Dimensional changes of starch microcellular foam during the exchange of water with ethanol and subsequent drying. *Bioresearches*, 5 (1): 121-134.
- Poirier, Y. (2002). Poly hydroxyalkanoates synthesis in plants as a tool for bio technology and basic studies of lipid metabolism. *Progress in Lipid Research*, 41 (2): 131-155.
- Pool, R. (1989). In search of the plastic potato. *Science*, 245: 1187-1189.
- Prieto, M.A. (2007). From oil to bioplastics, a dream come true. *Journal of Bacteriology*, 189: 289-290.
- Rabiej, S. (1991). A comparison of two X-Ray diffraction procedures for crystallinity determination. *European Polymer Journal*, 27(9): 947-954.
- Rauwendaal, C. (2001). *Polymer extrusion*: Fourth edition, Hanser Publications p.1154.
- Rauwendaal, C. (2009). *Polymer Extrusion*: Fourth edition. Antec, p.1157.
- Ray, I., Philip, S., Keshavarz, T. (2007). Polyhydroxyalkanoates: Biodegradable Polymers with a range of applications. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 3(82): 233-247.

- Rajendran, N., Puppala, S., Sneha, Raj., M. Ruth., Angeeleena, B. ve Rajam, C. (2012). Seaweeds can be a new source for bioplastics. *Journal of Pharmacy Research*, 5 (3): 1476-1479.
- Rånby, B.G. (1949). Aqueous colloidal solutions of cellulose micelles:*Acta Chemical Scandinavica*, 3: 649-50.
- Revol, J.F., Godbout, L., Dong, X.M., Gray, D.G., Chanzy, H., Maret, G. (1994). Chiral nematic suspensions of cellulose crystallites; phase separation and magnetic field orientation.*Liquid Crystals*, 16(1): 127-34.
- Ren, H., Liu, Z., Zhai, H., Cao, Y., Omori, S. (2015). Effects of Lignophenols on Mechanical Performance of Biocomposites Based on Polyhydroxybutyrate (PHB) and Polypropylene (PP) Reinforced with Pulp Fibers. *Bioresources*, 10(1): 432-447.
- Rioux, L. E., Turgeon, S. L., Beaulieu, M.(2007). Characterization of polysaccharides extracted from Brown seaweeds. *Carbohydrate Polymers*, 69:530–537.
- Reddy, M.M., Misra, M., Mohanty, A. K.(2012). *Bio-based materials in the new bio-economy*. American Institute of Chemical Engineering (AIChE), Chemical Engineering Proses (CEP), www.aiche.org/cep (online erişim Haziran 2012).
- R.W. Lenz ve R.H March essault. (2005).*Bio macro melecules*: Vol. 6 (1), p. 1.
- Rosovitz, M., J., Voskuil, M., I., Chambliss, G., H.(1998).*Bacillus, Topley and Wilson's Microbiology and Microbial Infections, Systematic Bacteriology, by edited L. Collier, A. Balows and M. Sussman*, Oxford University Press, Ninth Edition, Volume 2, New York.
- Roberts, M.T. ve Etherington D.(2011). *Bookbinding and the Conservation of books A Dictionary of Descriptive Terminology*. Ed. Frederick R. Goff, Online Book: <http://cool.conservation-us.org/don//>, SGML Documents (15.11.2011).
- Sain, M., Li, H. (2003). High stiffness natural fiber-reinforced hybrid polypropylene composites. *Polymer. Plastics Technology Engineer*, 42 (5): 853-862.
- Samir, M.A., S.A., Alloin, F. ve Dufresne. (2005). A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules*, 6:612–26.
- Slater, S., Gallaher, T., Dennis, D.(1992). Production of polyhydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in a recombinant Escherichia coli strain.*Applied and Environmental Microbiology*, 58 (4): 1089-1094.
- Silviya, E.K., Varma, S. ve Unnikrishnan, G. (2009). *Advances in Polymer Processing, Chapter 4. Compounding and Mixing of Polymers*, Eds., S, Thomas ve Y, Weimin, Cambridge, pp. 71-104.

- Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S. ve Rosa, M.D. (2008). Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science and Technology*, 19: 634-643.
- Steinbüchel, A. (1991). Recent advances in the Knowledge of the Metabolism of bacterial polyhydroxyalkanoic acids and potential impacts on the production of biodegradable thermoplastics. *Acta Biotechnology*, 11 (5): 419-427.
- Surhone, L.M., Tennoe, M.T. ve Henssonow, S.F. (2011). *Nanocellulose: nanometer, cellulose*. Betascript Publishing, USA, pp. 59.
- Suttiwijitpukdee, N., Sato, H., Zhang, J., Hashimoto, T. ve Ozaki. (2011). *Y. Intermolecular interactions and crystallization behaviors of biodegradable polymer: blends between poly (3-hydroxybutyrate) and cellulose acetate butyrate studied by DSC, FT-IR, and WAXD. Polymer*, 461–471.
- Shen, L., Haufe, J., Patel, M.K.. (2009). *Product overview and market projection of emerging bio-based plastics*. Pro-Bib 2009 Final Report.
- Suriyamongko, I. P., Weselake, R., Narine, S., Moloney, M., Shah, S.(2007). Biotechnological approaches for the production of polyhydroxyalkanoates in microorganisms and plants - a review. *Biotechnology Advances*, 25(2):148-175
- Tanase, E.E., Popaa, M.E., Râpă, M.B., Popaa, O. (2015). PHB-Cellulose fibers based materials: physical, mechanical and barrier properties. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, 6: 608–615.
- Teklehaimanot, S. (2011). Simulation and Design of a Plastic Injection Mold. Lisans Tezi, Arcada University of Applied Science Plastic Technology, Helsinki, 53s.
- Taguchi, S., Maehara, A., Takase, K., Nakahara, M., Nakamura, H., Doi, Y.(2001). Analysis of mutational effects of a polyhydroxy butyrate (PHB) polymerase on bacterial PHB accumulation using an in vivo assay system. *FEMS Microbiology Letters*, 198: 65-71.
- Turbak, A.F., Snyder, F.W., Sandberg, K.R. (1983). Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses and commercial potential. *Journal of Applied Polymer Science*, 37:815-27.
- Thostenson, E.T., Li, C. ve Chou, T.W. (2005). Nanocomposites in context. *Composites Science and Technology*, 65: 491-516.
- Thostenson, E., Li, C. & Chou, T., (2005) Nanocomposites in context. *Composites Science and Technology*. 65: 491–516.
- Thompson, R.C., Moore, C.J., Saal, F.S., ve Swan, S.H.(2009). Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends. *Philosophical Transactions of The Royal Society*, B 27 364(1526): 2153-2166.

- Twidell, J., Weir, T. (2015). *Renewable energy resources*. New York: Routledge; USA.
- Tchoudakov, R., Breuer, O., Narkis, M. ve Siegmann, A. (1996). Conductive polymer blends with low carbon black loading: Polypropylene/polyamide. *Polymer Engineering and Science*, 36 (10): 1336-1346.
- USDA,(U.S. Dept. of Agriculture).(2008). U.S. Bio-based products market potential and projections through 2025. Office of Energy Policy and New Uses, (OCE-2008-1), (online erişim Haziran 2012).
- URL-1 (2016) http://www.dilekboyacioglu.com/Gida_Ambalajlamada_Nanoteknoloji.pdf
- URL-2 (2015).[http:// www. bact. wisc. edu/Science Ed./Bacterial Plastics. Html](http://www.bact.wisc.edu/ScienceEd/BacterialPlastics.Html)
- URL-3 (2015) .[http://2013.igem.org/Team:Imperial_College/BioPlastic_Recycling:_PHB, Plasticity, Module 2: Plastic Fantastic, \(09 Şubat 2015\).](http://2013.igem.org/Team:Imperial_College/BioPlastic_Recycling:_PHB,Plasticity,Module2:PlasticFantastic,(09Şubat2015))
- URL-4 (2014). http://www.greenerindustry.org.uk/pages/protecting/protecting_2_green_products.htm., Some Degradable Polymers, Polyhydroxybutyrate(PHB), 10 Şubat 2015.
- Uhumwangho, M.U. ve Okor, R.S. (2005). Effect of humidity on the disintegrant property of α -cellulose: A technical note. *AAPS Pharm Science and Technology*, 6 (1): 31-34.
- Vaia, R., Koerner, H., Lu, W. ve Manias, E. (2007). Polymer nanocomposites with prescribed morphology: going beyond nanoparticle-filled polymers. *Chemistry of Materials*, 19(11): 2736-2751.
- Wang, L., Zhu, W., Wang, X., Chen, X., Chen, G.Q., Xu, K. (2008) Processability modifications of poly(3-hydroxybutyrate) by plasticizing, blending, and stabilizing. *Journay Applied Polymer Science*, 107:166–173.
- Wu, J., Sun, J., Liu, J. (2014) Evaluation of PHBV/calcium silicate composite scaffolds for cartilage tissue engineering. *Applied Surface Science*, 317: 278–283.
- Whaling, A., Bhardwaj, R., Mohanty, AK. (2006). Novel talc-filled bio degradable bacterial polyester composites. *Ind Engineering Chemistry Reseourcs*, 45: 7497–7503.
- Wu, Q.,Huang, H., Hu, G., Chen, J., ho, K., Chen, G., (2001).Production of poly-3-hydroxybutyrate by *Bacillus* sp. Jma5 cultivated in molasses media. *Antonievan Leeuwenhoek*, 80: 111-118.
- White, J.L., Potente, H. ve Berghaus, U. (2003). *Screw Extrusion: Science and Technology*. Hanser Gardner Publications, p.444.
- Wertz, J.L., Bédoué, O. ve Mercier, J.P. (2010). *Cellulose Science and Technology*. CRC Press, Italy, 350s.

- Wong, K.H., Cheung, P.C.K.(2000). Nutritional evaluation of some subtropical red and green seaweeds. Part I—proximate composition, amino acid profiles and some physico-chemical properties. *Food Chemistry*, 71: 475–482.
- Verlinden, R.A.J., Hill, D.J., Kenward, M.A., Williams, C.D. and Radecka, I.(2007). Bacterial synthesis of bio degradable polyhydroxy alkanooates. *Journal of Applied Microbiology*, 102: 1437–1449.
- Yenwo, G.M., Manson, J.A., Pulido, J., Sperling, L.H., Conde, A., Devia, N.(1977). Castor-oil-based interpenetrating polymer networks: Synthesis and characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 21(6): 1531–1541.
- Zhang, M. (2010). Development of Polyhydroxybutyrate Based Blends for Compostable Packaging. Doktora Tezi, Loughborough University Department of Materials, Leicestershire, 169 s.
- Zhou, C. ve Wu, Q. (2012). *Nanocrystals-Synthesis, Characterization and Applications*. Recent Development in Applications of Cellulose Nanocrystals for Advanced Polymer-Based Nanocomposites by Novel Fabrication Strategies, Eds. Neralla, S; InTech, 103-120.
- Qi, Q., Rehm, B.H.(2001). Polyhydroxybutyrate bio synthesis in *Caulobacter crescentus*: molecular characterization of the polyhydroxybutyrate syntase. *Microbiology*, 147: 12, 3353-3358.
- Qian, J., Xu, W., Yong, X., Jin, X., Zhang, W.(2015). Fabrication and in vitro biocompatibility of biomorphic PLGA/nHA composite scaffolds for bone tissue engineering. *Materiel. Science. Engineer*, C 36: 95–101.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Gülşen UZUN
Doğum Yeri ve Tarihi : Yenice/Karabük-09.11.1992

Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : Bartın Üniversitesi, Orman Endüstri Mühendisliği
Yüksek Lisans Öğrenimi : Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı
Bildiği Yabancı Diller :
Bilimsel Faaliyet/Yayımlar :
Aldığı Ödüller :

İş Deneyimi

Stajlar : Hendek/Sakarya, Çamsan Entegre Ağaç Sanayi ve Ticaret A.Ş.
Devrek, Doxa ofis mobilyaları
Projeler ve Kurs Belgeleri :
Çalıştığı Kurumlar :

İletişim

E-Posta Adresi : gulsenuzun92@hotmail.com

Tarih : 29/ 01/ 2016(Tez sınav tarihi)