

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GLUTEN ESASLI BİYOBOZUNUR BLENDLERİN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Dila AÇIKGÖZ

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

TEMMUZ 2014

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GLUTEN ESASLI BİYOBOZUNUR BLENDLERİN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Dila AÇIKGÖZ
115101003**

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı


Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM

TEMMUZ 2014

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 115101003 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Dila AÇIKGÖZ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**GLUTEN ESASLI BİYOBOZUNUR BLENDLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.



Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM
Yalova Üniversitesi



Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM Yalova Üniversitesi



Prof. Dr. Mustafa ÖKSÜZ Marmara Üniversitesi



Yard. Doç. Dr. E. Hilal MERT Yalova Üniversitesi

Teslim Tarihi : 20 Haziran 2014
Savunma Tarihi : 09 Temmuz 2014

Aileme,

ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans tez çalışması, Yalova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Mühendisliği programında gerçekleştirilmiştir.

Yüksek Lisans çalışmamın yönetimini kabul eden ve bu zaman içerisinde aktarmış olduğu birikimler için Prof. Dr. Hüseyin Yıldırım'a, gerek tez gerek tez dışı göstermiş olduğu yakın ilgi ve destekten dolayı Yrd.Doç.Dr.E.Hilal MERT ve Öğr. Gör. Burcu Kekevi' ye,

Yüksek Lisans eğitimim boyunca bana her konuda yardımcı olan başta Sadife Aydın ve Dehan Çömez olmak üzere tüm arkadaşlarıma,

Tüm eğitim, mesleki ve özel yaşantım boyunca bana maddi ve manevi büyük desteklerinden dolayı annem, babam ve bütün aileme,

İçtenlikle teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Temmuz 2014

Dila AÇIKGÖZ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1.GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	3
1.2 Genel Bilgi	3
2.1 Polimerlerin Ortalama Molekül Ağırlığı	5
2.2 Polimerizasyon Reaksiyonları	8
2.3 Polimerlerin Sınıflandırılması	9
2.3.1 Molekül ağırlığına göre polimerler	10
2.3.2 Doğal veya sentetik olmalarına göre polimerler	10
2.3.3 Polimerizasyon mekanizmalarına göre polimerler	10
2.3.4 Monomer bileşimine göre polimerler	11
2.3.5 Isıl davranışlarına göre polimerler	12
2.3.6 Kuvvet altındaki davranışına göre polimerlerin sınıflandırılması	13
2.4 Endüstride Kullanıma Göre Plastikler.....	16
2.4.1 Polietilen (PE).....	16
2.4.2 Polipropilen (PP).....	17
2.4.3 Polistiren (PS)	18
2.4.4 Poli (vinil klorür) (PVC).....	18
3. BİYOBOZUNUR POLİMERLER.....	21
3.1 Doğal Biyobozunur Polimerler	21
3.1.1 Polisakkaritler	22
3.1.1.1 Nişasta	22
3.1.1.2 Selüloz.....	23
3.1.1.3 Kitin ve çitosan	24
3.1.1.4. Alginik asit	25
3.1.2 Doğal polipeptidler	26
3.1.2.1 Kolajen ve jelatin	26
3.1.2.2 Gluten.....	27
3.2 Doğal Monomerdan Elde Edilen Sentetik Biyopolimerler	27
3.2.1 Poli (hidroksi bütirat) (PHB).....	28
3.2.2 Poli (hidroksibütirat-ko-hidroksi valerat) (PHBV):.....	29
3.2.3 Poli (laktik asit) (PLA):.....	29
3.2.4 Poli (kaprolakton) (PCL)	30
3.3 Sentetik Biyobozunur Polimerler	31
3.3.1 Hidroliz olabilen grup içeren sentetik biyobozunur polimerler	31
3.3.1.1 Poliesterler.....	31
3.3.1.2 Poliamidler	31
3.3.1.3 Poliüretan ve poliüre	32
3.3.1.4 Polianhidritler.....	32
3.4 Karbon İskeletine Sahip Sentetik Biyobozunur Polimerler	32

4. BİYOBOZUNMA	35
4.1. Polimerlerin Bozunma Mekanizması	36
4.1.1. Polimerlerin biyolojik olmayan bozunması	36
4.1.2. Polimerlerin biyolojik bozunması	36
4.2 Polimerlerin Biyobozunurluğunun Ölçülmesi.....	38
4.2.1 Enzim ölçümleri	39
4.2.2 Plaka testleri	40
4.2.3 Solunum testleri.....	40
4.2.4 Gaz (CO ₂ or CH ₄) çıkış testleri	41
4.2.5 Radyoaktif etiketli polimerler	42
4.2.6 Laboratuvar ölçekli simüle edilmiş hızlandırıcı ortamlar	43
4.2.7 Doğal ortamlarda biyobozunma testleri	43
4.3 Biyobozunmayı Etkileyen Faktörler.....	43
4.3.1 Polimer yapısının etkisi	43
4.3.2 Polimer morfolojisinin etkisi.....	44
4.3.3 Radyasyon ve kimyasal işlemlerin etkisi	44
4.3.4. Molekül ağırlığının etkisi	45
5. EKSTRÜZYON	47
6. DENEYSEL YÖNTEMLER	53
6.1 Kullanılan Kimyasallar.....	53
6.2 Kullanılan Cihazlar.....	53
6.3 Yöntemler.....	54
6.3.1. AYPE/Gluten blendlerinin hazırlanması.....	55
6.3.2 AYPE/Plastifiye gluten blendlerinin hazırlanması	55
6.3.3 AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye gluten blendlerinden film çekilmesi..	56
6.3.4.1 AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye gluten filmlerinin mekanik özelliklerinin belirlenmesi.....	57
6.3.4.2 AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye gluten filmlerinin ısıl özelliklerinin belirlenmesi	57
6.3.4.3 AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye gluten filmlerinin morfolojik özelliklerinin ve faz uyumluluğunun belirlenmesi.....	58
6.3.4.4 AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye gluten filmlerinin biyobozunurluk özelliğinin belirlenmesi	59
6.3.4.5 Mantar dayanım testleri.....	59
7. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	61
7.1. AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye Gluten Filmlerinin Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi.....	61
7.2 AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye Gluten Filmlerinin Isıl Özelliklerinin Belirlenmesi.....	62
7.3 AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye Gluten Filmlerinin Morfolojik Özelliklerinin ve Faz Uyumluluğunun Belirlenmesi.....	64
7.4 AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye gluten filmlerinin biyobozunurluğunun belirlenmesi	67
8. SONUÇ	73
KAYNAKLAR	75
EKLER	85

KISALTMALAR

ASTM	: Amerikan Malzeme ve Test Derneği
AYPE	: Alçak Yoğunluklu Polietilen
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
CEN	: Avrupa Standartlar Teşkilatı
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
ICI	: Imperial Kimya Şirketi
ISO	: Uluslararası Standartlar Teşkilatı
LAYPE	: Lineer Alçak Yoğunluklu Polietilen
\overline{M}_n	: Sayı Ortalamalı Molekül Ağırlığı
\overline{M}_w	: Ağırlık Ortalamalı Molekül Ağırlığı
\overline{M}_v	: Vikozite Ortalamalı Molekül Ağırlığı
\overline{M}_z	: z Ortalamalı Molekül Ağırlığı
PE	: Polietilen
PVC	: Poli (vinil klorür)
PS	: Polistiren
PP	: Polipropilen
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
T_e	: Erime Sıcaklığı
T_g	: Camsı Geçiş Sıcaklığı
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TOİ	: Teorik Oksijen İhtiyacı
UV	: Mor ötesi
YYPE	: Yüksek Yoğunluklu Polietilen

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 6.1 : AYPE/Gluten ve AYPE/Gluten/Plastifiyan karışım oranları.....	56
Çizelge 7.1 : Çekme test sonuçları	61
Çizelge 7.2 : Filmlerin termal karakterizasyon sonuçları.....	63
Çizelge 7.3 : 25 °C sıcaklıkta bekletilen filmlerin su absorpsiyon sonuçları	68
Çizelge 7.4 : 40 °C sıcaklıkta bekletilen filmlerin su absorpsiyon sonuçları	69
Çizelge 7.5 : Agar besiyerinde bekletilen filmlerin % kütle değişimleri	71

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 : Monomer bileşimine göre polimerler.....	11
Şekil 2. 2: Amorf, kristal ve yarı kristal maddelerde ısıl geçişler sırasında gözlenen davranış özellikleri.	13
Şekil 2. 3 : Polimerlerin kopma-uzama eğrisi.	14
Şekil 3. 1 : Nişastayı oluşturan amiloz ve amilopektinin kimyasal yapısı.	23
Şekil 3. 2 : Selülozun kimyasal yapısı.	24
Şekil 3. 3 : Kitin (a) ve Çitosan'ın (b) kimyasal yapısı.	25
Şekil 3. 4 : Alginik asitin kimyasal yapısı.	25
Şekil 3. 5 : Gluten'in ve glutenin içerdiği proteinlerden Gliadin'in kimyasal yapısı.	27
Şekil 3. 6 : Termoplastik biyopolimer yapıları.	28
Şekil 5. 1 : Ekstrüzyon hattı.	48
Şekil 5. 2 : Vida mekanizması.	50
Şekil 6. 1 : Gliserin'in kimyasal yapısı.	53
Şekil 6. 2 : 16mm çift vidalı ekstrüder.	54
Şekil 6. 3 : Ekstrüder pano görüntüsü.	55
Şekil 6. 4 : AYPE/Gluten blendlerinden çekilen filmin görüntüsü.	57
Şekil 7. 1 : AYPE/Gluten filmlerinin TG çakışma grafiği.	63
Şekil 7. 2 : AYPE/Gluten filmlerinin DTG çakışma grafiği.	64
Şekil 7. 3 : AYPE/ Plastifiye gluten filmlerinin TG çakışma grafiği.	64
Şekil 7. 4 : AYPE/ Plastifiye gluten filmlerinin DTG çakışma grafiği.	64
Şekil 7. 5 : (a) 95 AYPE/5 Gluten (1-a) 100 ve 500 büyütme oranları, (b) 90 AYPE/10 Gluten (1-b) 40 ve 500 büyütme oranları, (c) 85 AYPE/15 Gluten (1-c) 200 ve 5000 büyütme oranları, (d) 80 AYPE/20 Gluten (1-d) 200 ve 5000 büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.	66
Şekil 7. 6 : (a) 93,5 AYPE/5 Gluten/1,5 Gliserin (2-a) 200 ve 10000 büyütme oranları, (b) 87 AYPE/10 Gluten/3 Gliserin (2-b) 200 ve 5000 büyütme oranları, (c) 80,5 AYPE/15 Gluten/4,5 Gliserin (2-c) 200 ve 5000 büyütme oranları, (d) 74 AYPE/20 Gluten/6 Gliserin (2-d) 200 ve 5000 büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.	67
Şekil 7. 7: 25 °C Sıcaklıkta bekletilen filmlerin su absorpsiyon sonuçları grafiği. ...	68
Şekil 7. 8: 40 °C Sıcaklıkta bekletilen filmlerin su absorpsiyon sonuçları grafiği. ...	69
Şekil 7. 9: AYPE Gluten ve AYPE/ Plastifiye gluten filmlerinin agar besiyerinde bekletildikten sonraki görüntüleri.	70

GLUTEN ESASLI BİYOBOZUNUR BLENDLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Sentetik ve petrol esaslı malzemeler yerine yenilenebilir ve doğal kaynaklardan elde edilen, çevre dostu ürünlerin kullanımına yönelik çalışmalar son yılların en önemli araştırma konuları arasında yer almaktadır. Ülkemizde yüksek miktarlarda üretilen tarım ürünlerinin meydana getirdiği tarımsal atıklar, yüksek katma değerli, çeşitli ürünlerin üretilmesi için yenilenebilir ham madde olarak kullanılabilir. Bu şekilde, hem ekonomik değeri olmayan bu atıklardan biyobozunur ürünler elde edilmesi, hem de bu atıkların yok edilmesinin yarattığı sıkıntının giderilmesi mümkün olacaktır.

Gluten, buğday nişastası üretiminde ortaya çıkan protein esaslı bir yan üründür. Yüksek molekül ağırlığı, yaygın apolar karakteri ve fraksiyonlarının çeşitliliği en önemli özellikleri arasındadır. Gluten esaslı filmler homojenlikleri, saydamlıkları, mekanik ve yüksek su dayanımları nedeniyle birçok uygulamada kullanılabilirler.

Bu tez çalışmasında, petrol esaslı bir polimer olan alçak yoğunluklu polietilenin (AYPE) doğal bir polimer olan glutenle blendleri 1/d oranı 24 olan, aynı yöne dönen vidaya sahip çift vidalı ekstrüderde sentezlendi. AYPE/Gluten filmlerinin mekanik özellikleri gerilme-gevşeme testleriyle, termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termal gravimetrik analiz (TGA) ile, morfolojik özellikleri ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelendi. Doğal bir polimer olan glutenin AYPE matrisine sağladığı biyobozunma davranışı, su absorpsiyon ve mikroorganizma dayanım testleri ile belirlendi. AYPE/Gluten filmlerinin mikroorganizma dayanımları ekmek küfü olan *Aspergillus Niger* varlığında tespit edildi. Yapılan çalışmalar sonucunda, doğal bir polimer olan gluten ilavesi ile AYPE matrisin biyobozunurluğu geliştirildi. Blend filmlerinin doğaya bırakıldığında biyobozunmasının hidroliz mekanizmasına dayalı olarak ilerlediği görüldü.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF GLUTEN BASED BIODEGRADABLE BLENDS

SUMMARY

In recent years, the research topics about using renewable and natural resources, instead of synthetic and petroleum-based materials, have gained a considerable popularity. As a country with a large scale of agricultural production, each year Turkey produces big quantities of agricultural waste, which can be used as renewable raw materials for manufacturing variety of products. Use of agricultural waste to produce biodegradable products creates an economic value otherwise worthless agricultural waste, as well as generating an alternative, more cost effective disposal process.

Gluten is a protein based side product of wheat starch production process. The prominent features of gluten are its high molecular weight, common apolar character, and the variety of its fractions. Gluten based films can be used in many applications due to their high water resistance, homogeneity, transparency, and mechanical strength properties.

In this thesis, a blend of low density polyethylene, a petroleum-based polymer, and gluten, a natural polymer, has been prepared by extrusion method. LDPE/Gluten blends were prepared with a co-rotating twin screw extruder having 24 as a l/d ratio. The mechanical, thermal and morphological properties of these films have been determined by tensile tests, differential scanning calorimetry (DSC), thermal gravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscope (SEM), respectively. Besides, biodegradability of LDPE/Gluten blends has been specified by water absorption and fungi resistance tests. Fungi resistance test of blend films were performed in the absence of *Aspergillus Niger*. As a result, biodegradation of LDPE matrix has been developed by the addition of gluten as a natural polymer. Biodegradation of LDPE/Gluten films was determined to be proceed depending on hydrolysis in enviromental conditions.

1.GİRİŞ

Plastikler uzun zincirli sentetik polimerlerdir. Kolay üretimi, hafifliği, ekonomikliği bu malzemeleri birçok malzeme yerine alternatif haline getirmiş ve dünya çapında en çok tercih edilen malzeme yapmıştır. Plastiklerin günlük yaşantımızda kullanımının gün geçtikçe artması plastik malzemelerin doğa üzerinde etkisinin de göz önünde bulundurulması gerekliliğini doğurmuştur. Doğaya bırakıldıklarında yok olmaları yüzyıllar alan plastikler içerisinde atık olarak en fazla hacmi polietilen esaslı ambalaj malzemeleri oluşturmaktadır. Kullanımda oldukça pratik ancak doğa için oldukça tehlikeli olan plastiklerin bu olumsuz özelliğini gidermek üzere biyobozunur plastik ve plastiklerin biyobozunması üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Doğada en çok atık oluturan poliolefinlerin bozunamayan malzeme olarak kabul edilmesinin üç temel sebebi vardır.

- Polimerin hidrofobik yapısı nemli ortamlarda oluşan bakterilerin saldırısına karşı malzemeyi kararlı kılar.
- Üretim esnasında kullanılan anti-oksidanlar ve stabilizatörler (UV, ısı) poliolefinlerin doğada oksidasyona uğrayarak bozunmasını engeller.
- Poliolefinlerin molekül ağırlığı genellikle 4000-28000 arasında değişir ve bir malzemenin yok olabilmesi için molekül ağırlığının 500 civarında olması gerektiği göz önüne alındığında bu değerler oldukça yüksektir.

Poliolefinlerin doğaya bırakıldığında kısa sürede bozunmasını sağlamak için iki yöntem uygulanır. Bu yöntemlerden biri, poliolefinlere katkı maddeleri katarak bunları kimyasal ve foto bozunmaya açık hale getirmektir. Bu yöntemde esas olan yüksek molekül ağırlıklı poliolefini kimyasal veya ışık etkisiyle daha küçük molekül ağırlıklı polimerlere dönüştürmek ve mikroorganizmalar tarafından parçalanmasını sağlamaktır. İkinci yöntem ise, aynı şekilde sentetik polimeri daha küçük molekül ağırlıklı polimere dönüştürüp parçalamayı farklı bir yolla gerçekleştirir. Bu yöntemde sentetik polimer ve yenilenebilir polimerin blend (mikrokompozit) veya kompozitleri oluşturularak biyobozunurluk sağlanır.

Kompozitler, çeşitli bileşenlerde ve şekillerde iki veya daha fazla malzemenin makroskopik ölçekte bir araya gelmesiyle oluşan çok fazlı malzemelerdir. Kompozit malzemede her bir bileşen kendine has özelliklerini korur. Mikrokompozit malzemeler olarak adlandırılan blendlerde ise, iki veya daha fazla bileşen ayrı morfolojik faz oluşturmayacak şekilde bir araya gelirler. Polimer blendleri, fazların birbiri içerisinde çözünmesine bağlı olarak uyumlu (compatible) ve uyumsuz (incompatible) blendler olarak ikiye ayrılırlar. Uyumlu blendlerde tek bir faz vardır ve bunun mekanik özellikleri bileşenlerin özelliklerine kıyasla üstünlük gösterir. Uyumsuz blendlerde ise, gözle görülür şekilde ayrılan iki ayrı faz vardır ve malzeme yüzdece fazla bulunan bileşenin özelliklerini gösterir. Uyumlu olmayan blendlerin uyumlu kılınmasında birçok farklı yöntem uygulanır.

Domenek S. ve arkadaşları [1] gluten bazlı biyoplastiklerin biyobozunurluğunu incelemiştir. Redl A, Morel M-H, Bonicel J, Vergnes B, Guilbert S [2] gliserin ile plastifiye edilen glutenin ekstrüzyonunun proses koşulları ile ilgili çalışmışlardır ve gliserinin malzemenin üzerinde tarif edilebilir bir plastikleştirme etkisi olduğu görülmüştür, çift vidalı bir ekstrüzyon prosesinde akış davranışını modellemek için sistemin yeterli olduğunu tespit etmişlerdir.

Bu çalışmada, sentetik bir polimer olan Alçak Yoğunluklu Polietilen (AYPE)'nin yenilenebilir doğal bir protein olan gluten ile farklı oranlarda blendleri hazırlanarak, hazırlanan blendlerin fiziksel, mekanik, morfolojik ve biyobozunurluk özellikleri incelendi. AYPE/Gluten blendleri hazırlanırken ilk seride gluten AYPE matris içerisine karıştırılırken, ikinci seride faz uyumluluğunu sağlamak amacıyla plastifiyan olarak gliserin kullanılmıştır.

1.1 Tezin Amacı

Dünyada var olan petrol kaynaklarının azalması ve buna bağlı olarak petrol fiyatlarındaki artış, doğadaki fosil kaynaklarının tükenmesi, CO₂ emisyonuna bağlı ekolojik problemler insanoğlunu yeni arayışlara yönlendirmektedir. Özellikle doğada ve iklimlerde meydana gelen değişiklikler çevreye olan duyarlılığın artmasına sebep olmuştur. Bu amaçla yapılan çalışmalarda plastifiye edilmiş glutenin yenilenebilir olması, doğada kolaylıkla bozunması ve düşük maliyeti sebebiyle biyobozunur malzemelerin hazırlanmasında en çok tercih edilen malzemelerden biri olmuştur.

Ancak glutenin mekanik özelliklerinin çok iyi olmaması, bu biyopolimerin mikrokompozitlerini çalışmayı zorunlu kılmaktadır. Bu projede de ambalaj atığı olarak doğada yer alan polietilenin plastifiye gluten ile biyobozunur hale getirilmesi ve piyasada yer alan ürünlere alternatif oluşturacak biyobozunur ambalaj malzemesi sentezlenmesi amaçlanmaktadır.

1.2 Genel Bilgi

Bu çalışmada sentetik esaslı ambalaj malzemelerine alternatif olarak biyobozunur malzeme sentezlenmesi amaçlanmaktadır.

Gluten, buğday nişastası üretiminde ortaya çıkan bir yan üründür. Yüksek molekül ağırlığı, yaygın apolar karakteri ve fraksiyonlarının çeşitliliği en önemli özellikleri arasındadır.

Glutenden seçici gaz bariyer özelliği gibi orjinal özelliklere ve kauçuk benzeri mekanik özelliklere sahip filmler yapılabilmektedir. Gluten esaslı filmler homojen, saydam, mekanik olarak güçlü ve nispeten su dayanımına sahiptirler. Gluten esaslı filmlerin nem bariyer özellikleri (su buharı geçirgenliği) AYPE gibi sentetik filmlerle karşılaştırıldığı zaman nispeten düşüktür. Gluten filmlerinin bariyer özellikleri, film yapısına yağlı bileşenlerin ilave edilmesiyle polietilen filmin özelliklerine benzetilebilmektedir. Bu sebeple yan ürün olarak elde edilen doğal bir polimer olan gluten ile petrol esaslı bir polimer olan AYPE'nin çift vidalı ekstrüderde blendleri hazırlanmış ve biyobozunurluğu belirlenmiştir.

2. POLİMER NEDİR?

Polimer kelimesi latince de çok anlamına gelen ‘‘poly’’ ve birim anlamına gelen ‘‘meres’’ köklerinden gelmektedir. Tanım olarak ifade edildiğinde ise, iki ya da daha çok monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı moleküllere polimer denir. Herhangi bir organik bileşiğin polimerin temel birimini oluşturan monomer olabilmesi ise yapıda iki fonksiyonel gruba sahip olmasını gerektirir. Monomer birimleri yapılarında bulunan gruplara bağlı olarak farklı polimerizasyon tepkimeleri üzerinden birbirlerine bağlanırlar ve polimer molekülüne dönüşürler.

Monomerlerden oluşan uzun polimer molekülü bir zincire, monomer molekülleri ise zinciri oluşturan halkalara benzetilebilir. Bu nedenle, polimer molekülü yerine çoğu kez polimer zinciri kavramı kullanılır. Polimer molekülleri için büyüklüklerinden dolayı makromolekül adlandırması da sıkça yapılmaktadır.

Bir polimer molekülünde onlarca, yüzlerce, binlerce monomerden gelen birim bulunabilir.

Polimer zincir uzunluğu, zincirdeki tekrar edilen birimin sayısı olarak ifade edilen polimerizasyon derecesi ile karakterize edilir. Polimerlerin polimerizasyon derecesi Eşitlik 1.1 kullanılarak hesaplanır [3].

$$\overline{DP}_n = \frac{\sum W_i}{\sum M_i} \quad (1.1)$$

2.1 Polimerlerin Ortalama Molekül Ağırlığı

Bir polimerin molekül ağırlığı, o polimerin endüstride kullanım alanı ve uygulanmasında büyük önem gösterir. Polimerlerin mekanik ve fiziksel özellikleri polimerin molekül ağırlığına göre değişir. Molekül ağırlığı 5000-10000’in altında olan polimerlerin mekanik dayanımları azdır. Bu değer in üstünde mekanik özellikler

hızla artar ancak çok büyük değerlere ulaşıldıktan sonra değer ne kadar artarsa artsın mekanik özellikler değişmez.

Bir polimerin ortalama molekül ağırlığını belirlemek için farklı yöntemler uygulanır. Ancak her bir yöntem ile aynı ortalama molekül ağırlığı dağılımı elde edilemez. Polimerler için dört tip ortalama molekül ağırlığı vardır: \overline{M}_n , \overline{M}_w , \overline{M}_v ve \overline{M}_z [4].

Sayı ortalaması molekül ağırlığı (\overline{M}_n), Donma noktası alçalması, kaynama noktası yükselmesi, osmotik basınç, buhar basıncı düşmesi gibi kolligatif özelliklerin ölçülmesine dayanan yöntemlerle elde edilir. Bir polimer örneğindeki moleküllerin toplam ağırlıkları w kadarsa; molekül başına düşen moleküler ağırlık, n_i ; M_i molekül ağırlığındakilerin kesri ve X_i ; M_i ağırlığındaki moleküllerin mol kesri olmak üzere Eşitlik 1.2'deki gibidir [4]:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum w}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \sum_i X_i M_i \quad (1.2)$$

Ağırlık ortalaması molekül ağırlığı (\overline{M}_w), ışık saçılması ultrasantrifüj ile sedimentasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle elde edilen molekül ağırlığıdır. Ağırlık ortalaması molekül ağırlığı hesaplama yöntemi eşitlik 1.3'te verilmiştir. Eşitlikte verilen c_i ve w_i sırası ile M_i ağırlıklı moleküllerin ağırlık konsantrasyonu ve ağırlık kesridir, c ise bütün polimer moleküllerinin birim hacimde gram olarak ağırlık konsantrasyonudur [4].

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i c_i M_i}{\sum_i c_i} = \frac{\sum_i c_i M_i}{c} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \sum_i w_i M_i \quad (1.3)$$

Vizkozite ortalaması molekül ağırlığı (\overline{M}_v), polimer çözeltisinin viskozitesinden yararlanılarak elde edilir. Bu amaçla polimerin çeşitli konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanır. Herbir konsantrasyonda çözünen moleküllerin vizkoziteye etkileri eşitlik 1.4'ten ya da $\left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}\right)$ ya da $\left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1\right)$ eşitliği ile belirlenir.

Bu eşitlikte η_0 ve η sırasıyla çözücü ve çözeltinin viskoziteleridir. Polimer çözeltisinin özellikleri büyük çözünmüş polimer moleküllerinin etkileşmeleri nedeni ile değişir.

Fakat sonsuz seyreltik çözeltiler için elde edilen sonuçlar çözücü-polimer etkileşmelerinden ziyade polimer moleküllerinin kendi özelliklerini yansıtır. Sonsuz seyreltik çözelti durumunda moleküllerin viskoziteye etkisi eşitlik 1.4'ten yararlanılarak hesaplanır [4]:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta - \eta_0}{c} \right) \quad (1.4)$$

Eşitlikteki $[\eta]$ gerçek (intrinsic) vizkozite değeridir. Bu arada $[\eta]$ gerçekte bir vizkozite değildir. η / η_0 bağımlı olduğundan vizkozite birimi içermez. Herhangi bir molekülün çözeltisinin gerçek vizkozitesi molekülün şekli ve moleküler kütesini belirlemede kullanılır. Herhangi bir çözücüde sentetik bir polimerin gerçek vizkozitesinin mol tartısına bağımlılığı ise 1.5 eşitliği ile verilir.

$$[\eta] = KM^a \quad (1.5)$$

Burada M, polimerin moleküler kütesi; K ve a deneysel sabitlerdir. Bu parametreler bilinen moleküler ağırlıktaki polimer fraksiyonlarının ölçülmesi ile elde edilir [4]. Vizkozite ortalaması molekül ağırlığı için, 1.6 eşitliği yazılır.

$$\overline{M}_v = \left[w_i M_i^a \right]^{1/a} \quad (1.6)$$

Ağırlık ortalaması molekül ağırlığı ile vizkozite ortalaması molekül ağırlığı a=1 için birbirine eşittir [4].

Molekül ağırlığı z-ortalaması (\overline{M}_z), ultrasantrifüj yöntemi ile elde edilir. Ultrasantrifüj, havası boşaltılmış bir kap içerisinde yüksek hızla dönme yapmaktadır. Santrifüj edilecek polimer çözeltisi küçük bir tüp içerisine konur ve sıvı düzeyini görmek için yararlanılan pencerelerden ışık göndererek ölçüm alınır. Işık ile molekül ağırlığı belirlenirken, çözeltinin ışık absorpsiyonu veya kırılma indisinden yararlanılır. İdeal polimer çözeltisi için ultrasantrifüj yöntemiyle z-ortalaması molekül ağırlığının belirlenmesi eşitlik 1.7 ile yapılır [4]:

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} W_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} W_i M_i} \quad (1.7)$$

Molekül ağırlığı dağılımını gösteren bir polimer örneğinde $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ oranı heterojenlik indisi olarak ifade edilir ve bu değer molekül ağırlığı dağılım eğrisinin genişliği hakkında bilgi sağlar. Monodispers bir polimer örneği sentezlemek için polimerin heterojenlik indisinin 1 olması gerekir. Heterojenlik indisi 2-5 arasında değer aldığında polimer dar dağılım gösterirken; 5- 20 arasında değer aldığında geniş dağılım gösteriyor demektir [4].

2.2 Polimerizasyon Reaksiyonları

Polimerler sentez yöntemlerine göre katılma polimerleri ve kondenzasyon polimerleri olarak ikiye ayrılırlar. Katılma polimerleri, doymamış bağ içeren monomerin doğrudan doğruya polimer zincirlerine girmesiyle oluşur. Polimerizasyonun başlaması için bir iyon ya da ortaklanmamış elektron çifti içeren bir serbest radikal olabilen zincir taşıyıcının ortamda bulunması gerekir. Serbest radikaller genellikle katalizör ya da başlatıcı denilen bazı maddelerin ısı, ışık gibi farklı koşullar altında parçalanması ile oluşan maddelerdir. Bu serbest radikaller, monomerin çifte bağının π elektronları ile reaksiyon vererek yeniden radikal oluşturur. Ortamda bulunan iki polimer zincir radikali karşılaşıp kadar polimerizasyon devam eder [5].

Kondenzasyon polimerleri ise, iki ya da daha çok fonksiyonel grup içeren monomerlerin kondenzasyon reaksiyonları ile birbirlerine bağlanması ile oluşan makromoleküllerdir. Kondenzasyon veya basamaklı polimerizasyonda polimer molekülünün yanı sıra su, amonyak gibi küçük molekül ağırlıklı yan ürünler de açığa çıkabilir. Basamaklı polimerizasyon bir denge polimerizasyonudur ve sıcaklık,

derişim gibi faktörlerin denetlenmesi ile polimerlerin moleköl ağırlıkları kontrol edilebilir. Poliesterlerin oluşumu bu reaksiyonlara örnektir [5].

Basamaklı polimerizasyonlarla katılma polimerizasyonlarının mekanizmaları arasında önemli farklılıklar vardır.

Basamaklı polimerizasyonda;

- a. Tepkime ortamında bulunana herhangi iki tür tepkime verebilir
- b. Monomer daha tepkimenin başlangıcında tükenir
- c. Tepkime süresi arttıkça polimerin moleköl ağırlığı artar.
- d. Tepkimenin herhangi bir anında sistemde her türlü moleküllerin karışımı bulunur.
- e. Tepkime süresince polimerin moleköl ağırlığı sürekli olarak artar.

Katılma polimerizasyonlarında ise,

- a. Monomer doğrudan polimer zincirine katılır.
- b. Tepkime süresi arttıkça moleköl ağırlığı artmaz; verim artar.
- c. Tepkimenin herhangi bir anında monomer, polimer ve radikal zincirleri bir arada bulunur.
- d. Monomer derişimi tepkime süresince giderek azalır.
- e. Polimerler bir anda oluşurlar, tepkime süresince moleköl ağırlığı çok fazla değişmez.

2.3 Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler, uygun şartlarda farklı birimlerle birleşerek büyük moleküller oluşturmaya yatkın fonksiyonlu grupları bulunan basit bileşiklerdir [6]. Polimerlerin sınıflandırılması aşağıdaki şekilde yapılabilir:

- Moleköl ağırlığına göre (oligomer, polimer)
- Doğada bulunup bulunmamasına göre (doğal, sentetik)
- Polimerizasyon Mekanizmasına göre (kondenzasyon, katılma)
- Monomer yapısına göre (homopolimer, kopolimer)

- Isıl durumlarına göre (amorf, kristalin, yarı kristalin)
- Kuvvet altındaki davranışına göre (kauçuklar, plastikler, fiberler)

2.3.1 Molekül ağırlığına göre polimerler

Polimerler oligomerler ve makromoleküller olarak sınıflandırılır. Kovalent bağlar ile birbirine bağlanmış birkaç tekrarlanan birim içeren küçük molekül kütleli dimer, trimer, tetramer, vb. 10^2 ye kadar tekrarlanan birim içeren moleküllere denir. Düşük molekül ağırlıklı polimerler olan oligomerlerin molekül ağırlıkları 500–600 dolayındadır. Bu noktada kesin bir görüş olmasa da; molekül ağırlığı 10.000 ile 20.000 arasında olanlar düşük molekül ağırlıklı polimerler, 20.000 ve üzerinde olanlar yüksek molekül ağırlıklı polimerler olarak kabul edilirler.

2.3.2 Doğal veya sentetik olmalarına göre polimerler

Polimerler ya doğal olarak oluşurlar ya da tamamıyla sentetiklerdir. Vücudumuzda meydana gelen tüm dönüşüm prosesleri (yemeklerin enerjiye dönüşümü vs.) enzimlerin varlığı sayesinde. Enzimler, nükleik asitler ve proteinler biyolojik orjinli polimerlerdir. Oldukça karmaşık olan yapıları, yakın zamana kadar tam olarak anlaşılammıştır. Birçok kültürde ana besin maddesi olan nişasta, selüloz ve doğal kauçuk dikim esaslı polimerlere örnek verilebilir ve enzimler, proteinler gibi polimerlere göre yapıları oldukça basittir. Fiberler, elastomerler, plastikler, katkılar vb. varyasyonlarda birçok sentetik polimer çeşidi vardır. Her bir ailenin kendi içinde alt grupları mevcuttur.

2.3.3 Polimerizasyon mekanizmalarına göre polimerler

Polimerler, elde edildikleri reaksiyon mekanizmalarına göre iki ana gruba ayrılır; basamaklı reaksiyon polimerleri, zincir reaksiyon polimerleri.

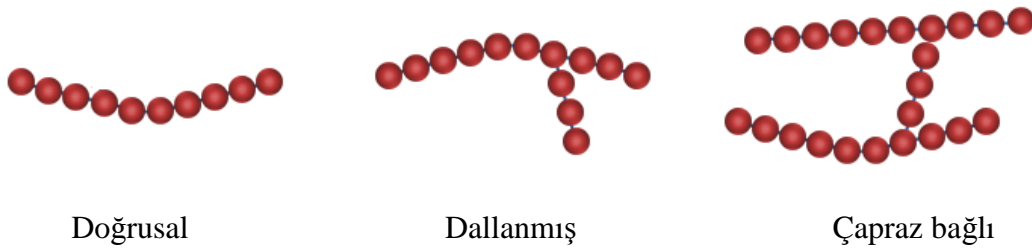
Naylonlar, asetaller ve poliesterler gibi bazı polimerler basamaklı polimerizasyon ile üretilir; aynı veya farklı tipteki monomerler (genellikle bifonksiyonel gruplu) birleşerek polimer zincirleri oluşurken reaksiyonun her aşamasında küçük bir molekül (su, HCl gibi) ayrılır. Bu reaksiyonlar genellikle kondenzasyon reaksiyonu üzerinden yürür. Oluşan moleküllerin uzunluğu, aktif zincir uçlarının sayısına bağlıdır; bu uçlar ortamdaki monomer, dimer, oligomer vs. gibi diğer moleküllerdeki aktif uçlarla reaksiyona girerek zincirin büyümesini sağlar.

Polietilen, polistiren, akrilik ve polivinilklorür gibi bazı polimerler zincir reaksiyonu polimerizasyonu ile elde edilir; reaksiyon aktif bir başlatıcının monomerdeki çift bağa etki ederek monomeri aktif hale geçirmesiyle başlar. Oluşan aktif grup diğer bir monomer ile birleşerek yeni ve daha aktif bir merkeze dönüşür ve peşpeşe devam eden monomer katılmalarıyla uzun zincirler oluşur. Reaksiyonlar aktif merkezlerin sonlanmasıyla sona erer.

Genellikle, basamaklı reaksiyon polimerizasyonu kondenzasyon reaksiyonu üzerinden, zincir reaksiyon polimerizasyonu ise katılma reaksiyonu üzerinden yürür. Ancak basamaklı reaksiyon olup katılma yoluyla, zincir reaksiyon olup kondenzasyon yoluyla ilerleyen reaksiyonlar da vardır [7].

2.3.4 Monomer bileşimine göre polimerler

Polimerlerin yapısı, monomer biriminin çeşitliliğine göre de farklılık gösterir. En basit polimer türü, aynı monomerden oluşan “homopolimer”lerdir. Homopolimer doğrusal, dallanmış ya da çapraz bağlı üç boyutlu yapıda olabilirler (Şekil 2.1) [8]. Doğrusal polimerler monomer birimlerinin birbirine doğrudan bağlanması sonucu oluşan düz zincir gösterirler. Dallanmış polimerlerde, ana zincir üzerinde gruplar dallanmış halde bulunur ve dallanma ağaç dalı şeklinde tarif edilebilir. Çapraz bağlı polimerlerde ise, polimer zincirleri arasında yer yer bağlanmalar olup merdiven gibi bir yapı oluşur.



Şekil 2. 1 : Monomer bileşimine göre polimerler.

İki ya da daha fazla monomerden meydana gelen polimerler ise “kopolimer” olarak adlandırılırlar. Kopolimerler, kendisini oluşturan monomer birimlerinin dizilişine göre; seçenekli (alternatif), blok, rastgele (random) veya graft (aşı) kopolimer biçiminde olabilirler.

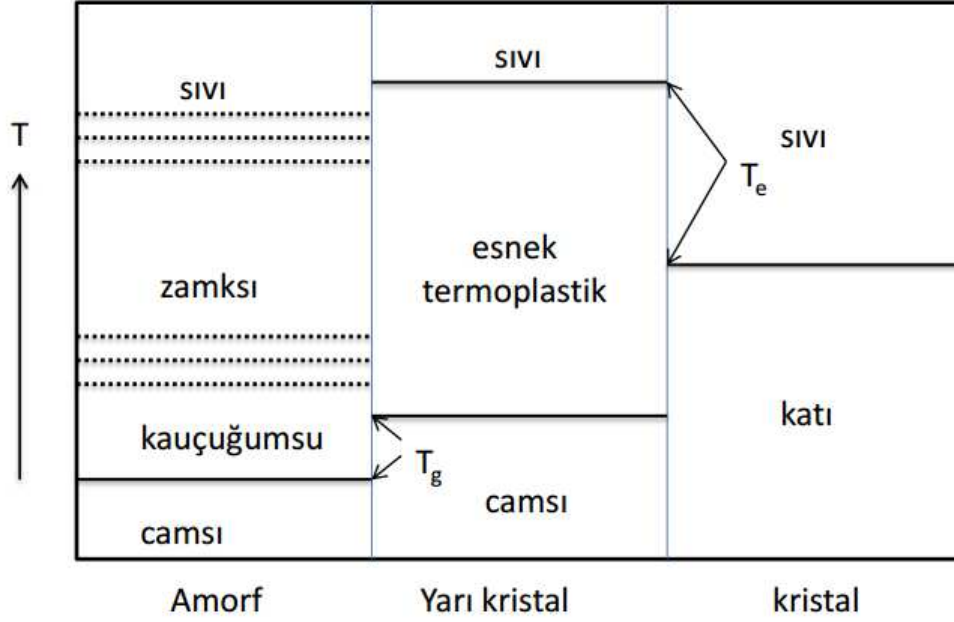
Kopolimerler genellikle farklı monomerlerin düzensiz birleşmesinden oluşarak rastgele (random) kopolimerleri oluştururlar. Alternatif kopolimer, monomer birimlerinin düzenli bir şekilde birbirlerinin ardı sıra dizilmeleri ile meydana gelir. Blok kopolimer ise, farklı homopolimerlerin uzun segmentlerini içerir. Mevcut bir polimer zinciri üzerinde ikinci bir monomerin dallanması ile oluşan kopolimerler ise, graft kopolimer ya da diğer bir deyimle aşı kopolimerdir [9].

2.3.5 Isıl davranışlarına göre polimerler

Düşük sıcaklıklarda polimerik maddeler sert ve katı bir yapıya sahiptir. Sıcaklık yavaş yavaş arttırılırsa polimer zincirleri moleküler harekete başlarlar. Bu moleküler hareket, polimer zincirinde bir konformasyondan bir başka konformasyona dönme ve bükülme şeklinde ortaya çıkar. Sıcaklık daha da arttırılırsa, moleküler hareket daha da hızlanır ve sıcaklık T_e erime sıcaklığına ulaştığında polimer molekülü erimeye başlar. Erimiş halde bulunan sıcak polimer soğutulursa T_e sıcaklığının biraz altındaki sıcaklıklarda kristallenme başlar ve genellikle bir miktar amorf bölge içeren polikristalin bir kütle elde edilir. Erimiş haldeki polimer hızla soğutulursa polimerin çoğu kristallenmeksizin T_e sıcaklığının altına inilebilir. Bu durumda yarı kararlı aşırı soğumuş amorf bir madde elde edilir. Moleküllerin dönme ve bükülme hareketleri devam ettiği için polimer sert değildir. Sıcaklık daha da düşürülürse moleküler hareketler gitgide yavaşlar ve belli bir sıcaklığın altında durur. Bu sıcaklığa camsı geçiş sıcaklığı (T_g) denir. Camsı geçiş sıcaklığı altında polimerler sert, kırılğan ve camsı bir katı durumdadır. Polimerik maddelerin hacim-sıcaklık davranışını gösteren bir sıcaklık çizildiğinde polimerik maddenin her iki termal geçişi ya da sadece birini göstermesi polimerin yapısına bağlıdır. Kristalin polimerler sadece T_e , amorf polimerler sadece T_g , yarı-kristalin polimerler ise hem T_g hem de T_e gösterirler.

Şekil 2.2' de amorf polimerlerin sıcaklığı arttırıldığında önce T_g sıcaklığından geçerek camsı yapılarından kurtulduğu, daha sonra ise sırası ile kauçuğumsu ve zamksı hale geçtiği görülür. Daha yüksek sıcaklıklara ısıtıldıklarında ise sıvı hale geçerler ancak amorf polimerlerin sıvılaşması kristal yapının erimesi gibi olmaz. Bu polimerlerde erime moleküllerin hareketinin artışıyla kaynaklanan bir akışkanlık şeklindedir.

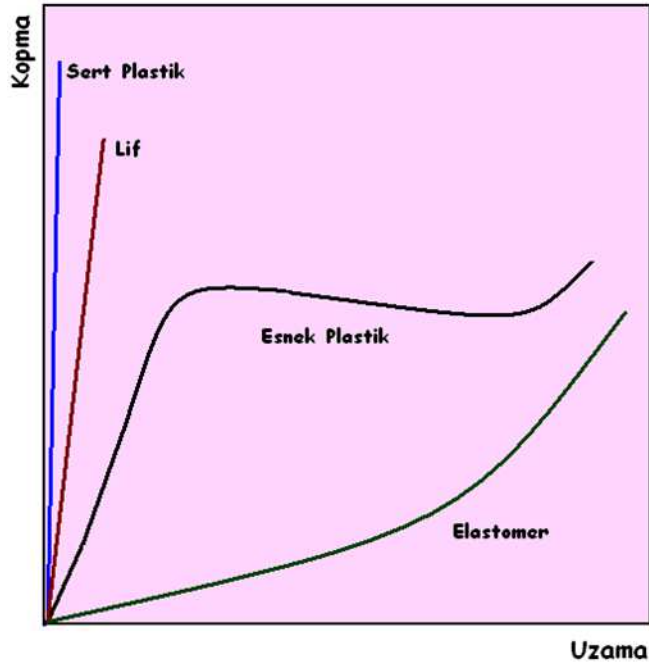
Yarı-kristal polimerler ise önce camısı geçiş sıcaklığından geçerek camısı yapıdan kauçuğumsu yapıya ulaşırlar. Daha yüksek sıcaklıklarda ise amorf yapılarının içinde oluşan kristal yapıları erimeye başlar ve eriyik halde bir polimer oluştururlar [10].



Şekil 2. 2: Amorf, kristal ve yarı kristal maddelerde ısıl geçişler sırasında gözlenen davranış özellikleri.

2.3.6 Kuvvet altındaki davranışına göre polimerlerin sınıflandırılması

Günlük hayatımızda ve endüstride düşük maliyeti, hafifliği ve işleme kolaylığı nedeniyle metal, seramik gibi temel malzemelerin yerini alan polimerler, çok çeşitli özelliklere sahiptirler. Polimerlerin molekül ağırlığı ile değişim gösteren mekanik özellikleri, polimerin kullanım alanını belirleyen en önemli fiziksel özelliktir. Polimerlerin mekanik özellikleri ise özellikle kopma-uzama testi ile belirlenmektedir. Kopma-uzama testinde, belirli bir şekle sahip olan polimer numunesine belirli bir yönde kuvvet uygulanır ve bu kuvvet altındaki davranışı incelenir. Şekil 2.3'de polimerlerin kopma-uzama eğrileri verilmiştir [11].



Şekil 2. 3: Polimerlerin kopma-uzama eğrisi.

Kuvvet altındaki davranışlarına göre polimerler plastikler, elastomerler ve elyaflar olarak üç sınıfa ayrılırlar ve endüstride de bu davranışlarına göre uygulama alanı bulurlar.

Elastomerler

Elastomerler bütadien ve türevleri olup, tersinir uzama gösteren polimerlerdir. Elastomer olarak sınıflandırılan polimerler oldukça küçük gerilmelerle esnek bir uzama gösterirler. Bu uzama elastomer örneğinin başlangıçtaki boyunun 5-10 katına kadar tersinir olarak sağlanabilir. Bir polimerin elastomer özellikleri gösterebilmesi için camsı geçiş sıcaklığının düşük olması ve tümü ile amorf olması gerekir. Bunun yanı sıra moleküler yapıda yer alan moleküllerarası çekim kuvvetlerinin düşük olması elastomerik yapıyı sağlar [12].

Elastomer polimerlerin temeli kauçuk ağacından elde edilen doğal kauçuk lateksine dayanmaktadır. Oldukça esnek bir yapı gösteren doğal kauçuğun molekül ağırlığının düşük olması mekanik özelliklerini etkiler ve doğal kauçuğun kullanım alanını kısıtlamaktadır. Bu amaçla sentetik doğal kauçuk olan poliizopiren sentezlenmiştir ve yüksek molekül ağırlığına çıkılarak daha iyi mekanik özellikler elde edilmiştir [12].

Bütadien' in farklı fonksiyonlu gruplarla fonksiyonlandırılması ve bu şekilde polimerizasyona uğratılması ile farklı özelliklere ve dolayısıyla farklı uygulama

alanlarına sahip elastomerlerin elde edilmesine yol açmıştır. Örneğin; Bütadien' e Cl gruplarının takılması ile yanmaya karşı dayanıklı, yağlı ortamda da kullanılabilen bir elastomer elde edilirken; stiren gruplarının takılması ile bütadien'in esnek yapısına sertlik kazandırılmıştır. Elastik özellik gösteren kauçukların plastik özellik göstermesi ise, vulkanizasyon işlemi ile gerçekleştirilir. Vulkanizasyon işlemi, genellikle kükürt atomları ile bütadien yapısında yer alan çifte bağların doyurulması olarak tanımlanabilir. Yapıda yer alan çifte bağlar polimere esneklik kazandıracığından tüm çifte bağlar kükürt ile doyurulmaz. Vulkanizasyona uğramış kauçuklar elastik özellik kazanırlar ve sert, yapışkan olmayan, yüksek mukavemet gösteren malzemeler olurlar [12].

Elyaf

Elyaf çok sayıda iplikçiklerden oluşan ve boyu çapının en az 100 katı olan malzemelerdir. Elyaf, ergitilmiş polimerin ekstrüderde çok sayıda delikli kafadan basılması ile iplikçikler şeklinde elde edilir. Polimer elyafı oluşturan iplikçiklerden belirli sayıda yan yana geldiğinde sürekli elyaf, daha büyük birimlerin bir araya gelmesi ile ise polimer elyaf elde edilir. Polimer elyaf, başta tekstil olmak üzere endüstrinin çeşitli alanlarında kullanılır [10].

Bir polimerin elyaf olarak kullanılabilmesi için kristallik derecesinin çok yüksek olması, zincirler arasında büyük çekim kuvvetleri bulunan polar gruplu moleküllerden oluşması gerekir. Elyaf genellikle doğrusal veya az dallanmış polimerlerden elde edilir. Polimerin türü, molekül ağırlığı, molekül ağırlığı dağılımı, işlenmesi gibi özellikler elyafın özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Elyaflarda önemli olan camsı geçiş sıcaklığının 50-70°C arasında olmasıdır. T_g değerlerinin yüksek ya da düşük olması elyafların işlenmesinde çeşitli sıkıntılara neden olur. Polimer elyafardan en çok kullanılan poliakrilonitril (PAN) ve poliamid NAYLON'dur [10].

Plastik

Polimerlerin malzeme olarak kullanılabilmesi için öncelikle işlenmesi gerekmektedir. Ancak polimerler tek başlarına işlenemezler. İşleme işleminde ve işleme sonrasında oluşabilecek olumsuzlukları gidermek amacıyla polimere bazı katkı maddeleri ilave edilir. Polimer ve katkı maddelerinden oluşan bu karışıma plastik işleme karışımı

(compound) denir. Bu karışımlardan, uygun yöntemlerle elde edilen ürüne ise plastik denir. Plastik işleme karışımları şekillendirilirken, öncelikle plastik karışıma ısı işlem uygulanır. Karışıma ısı verildiğinde, polimer zincirlerinin hareketliliğinde artışlar meydana gelir ve polimer zincirleri belli bir ergime sıcaklığında sıvı hale geçer. Sıvı hale geçen bu karışım daha sonra soğutulup kalıptan çıkarılacak ve nihai şeklini almış olacaktır. Ancak bazı plastiklerde bu katı plastik ürüne tekrar ısı işlem uygulandığında plastik tekrar ergiyebilir ve yeniden şekillendirilebilir. Böyle plastiklere termoplastikler denir ve bu tür plastik malzemeler geri dönüşümle yeniden kullanılabilir. En yaygın termoplastikler PE, PVC, PS'dir [10].

Plastikler, elyaflar ve elastomerler içerisinde çok sayıda polimer yer almaktadır ancak en çok kullanılan polimerler plastiklerdir.

Termoplastiklerin yanı sıra ısı ile farklı davranış gösteren diğer bir plastik sınıfı ise termosetlerdir. Termoset malzemeler bir kez şekillendirildikten sonra ısıya maruz kaldıklarında yeniden ergimezler ve yeniden şekillendirilemezler. Termoset plastikler termoplastikler gibi klasik ısıtıp-soğutma yöntemiyle şekillendirilemezler. Bu malzemeler özel olarak kalıp içerisine konurlar ve kalıpta tepkimeye sokularak çapraz bağlı termoset yapı oluşturulur. En çok kullanılan termoset malzemeler ise, fenolik reçinelerdir [10].

2.4 Endüstride Kullanıma Göre Plastikler

Sanayide en çok kullanılan plastiklere PE (YYPE, AYPE), PP, PS, PVC örnek verilebilir. Ayrıca bu polimerler kısaca 5 kardeş olarak da tabir edilir. Aşağıda bu polimerler kısaca tanıtılacaktır.

2.4.1 Polietilen (PE)

Etilen gazının polimerizasyonu ile sentezlenen PE, toplam termoplastikler içerisinde %34 lük oranla en fazla tüketilen ticari polimerdir. PE'in endüstriyel üretiminin başlama tarihi 1939'dur. PE'in ilk üretimi zincirlerdeki yoğun dallanmalar nedeniyle düşük yoğunlukludur ve aynı polimer günümüzde de alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) adı altında üretilmektedir. PE ana zincirindeki dallanmalar, zincir içi transfer tepkimelerinden kaynaklanır. Yan dal zincirleri kısadır ve genelde etil, propil, bütül vb. alkil gruplarıdır. Molekül ağırlığı 5000- 40000 arasında değişen

AYPE, üretimi 3000 atm gibi yüksek basınçlarda yapıldığından yüksek basınç polietileni de denir.

1957 yılında Ziegler-Natta katalizörleri kullanılarak koordinasyon polimerizasyonu üzerinden 1-10 atm gibi düşük basınçlarda yüksek yoğunluklu polietilen (düşük basınç polietileni, YYPE) sentezlenmiş ve bu gelişme PE için önemli bir sıçrama noktası olmuştur. PE üretimindeki bir diğer önemli gelişme ise doğrusal alçak yoğunluklu PE üretimidir (LAYPE). LAYPE düşük basınçta sentezlenir, kristalitesi düşüktür ve zincirlerindeki dalların boyu AYPE'den daha kısadır. Bu üç farklı PE türü nedeniyle günümüzde kristaliteleri (yoğunlukları), mol kütleleri ve özellikleri farklı PE çeşitleri üretilir ve kullanılır. Toplam polietilen üretimi içerisinde LAYPE payı % 36, AYPE payı % 36 ve YYPE payı % 28 kadardır [13].

Genel olarak PE; düşük fiyatlı, kimyasallara dayanıklı, farklı yöntemlerle işlenebilen ve farklı yoğunluklarda üretilebilen bir polimerdir. Bu özelliklerinden dolayı değişik yerlerde kullanılır. PE'in uygulamaları arasında ev eşyaları, oyuncak, boru, hortum, tüp, şişe vb malzemelerin yapımı, kablo kılıflama, kumaş ve metallerin kaplaması sayılabilir. En önemli kullanım yeri ise polimerik film üretimidir. Sera örtüsü, ambalaj filmi, alış-veriş poşetleri gibi ürünler PE filmlerden yapılır. YYPE daha çok kap, kutu, plastik şişe, gaz tankı, film vb. ürünlerin yapımında tüketilir [13].

2.4.2 Polipropilen (PP)

PP, propilenin polimerizasyonu ile üretilen yarı sert, şeffaf, kolay şekillendirilen, pahalı olmayan bir polimerdir. Monomer olan propilen, petrolden sağlanır.

PP'in önemi, üretiminde Ziegler-Natta katalizörlerinin kullanılmasından sonra hızla artmıştır ve günümüzde katalizör tipine bağlı olarak kristalitesi yüksek, farklı özelliklerde izotaktik ve sindiyotaktik PP hazırlanabilmektedir.

PP'in kimyasal direnci iyidir. Bazların, asitlerin ve tuzların sulu çözeltilerinden etkilenmez, alkollere ve deterjan çözeltilerine karşı dayanıklıdır. Deniz suyundan etkilenmediği için denizcilikte kullanıma uygun bir polimerdir. Aromatik ve halojenli hidrokarbolarda, yüksek sıcaklıkta yağlarda şişer. Görünür bölge ışınlarına dayanıklı olmakla birlikte, UV-ışınları PP'den yapılan malzemelerin yüzeylerini bozar. Polimerin oksidasyonu sıcaklıkla yükselir, oksidasyonu önlemek amacıyla içlerine katılan karbon siyahı ise polimerin ısıl yaşlanmasını hızlandırır.

PP daha çok; valiz, bavul, çanta, tıraş kremi, diş macunu vb. tüpleri, steril sağlık gereçleri, akü kutuları, plastik raf, hava filtresi, plastik kaplar, şişeler, gösterge tabloları, güneşlik, test tüpleri, taşıma kapları, depolama kapları, kasa, bant, şeffaf ambalaj, bahçe mobilyası, termos yapımında kullanılır [13].

2.4.3 Polistiren (PS)

PS kırılğan, sert, şeffaf, pahalı olmayan, kokusuz ve işlenmesi kolay bir polimerdir. Stirenin polimerizasyonu ile elde edillir.

PS'in zayıf noktalarından birisi vurma dayanımının düşüklüğüdür. PS üretimi sırasında polimerizasyon ortamına küçük parçalar halinde elastomerler karıştırılarak vurma dayanımı arttırılır. Bu şekilde hazırlanan polimere, yüksek vurma dayanımlı polistiren veya antişok polistiren denir.

PS, bazlara ve su çözeltilerine dayanıklı bir polimerdir; eterler, ketonlar, aromatik ve klorlu hidrokarbonlar, esterler ise polimeri çözerler veya etkilerler. UV-ışınları PS'in bozunmasına neden olur ve bu özelliğinden dolayı uzun süreli dış ortamda kullanıma uygun değildir. Dış ortamda, UV-ışınları ve nem etkisiyle belli bir süre sonra parlaklığını kaybeder, rengi sararır, mekanik özellikleri de zayıflar.

PS'den yoğurt kapları, mücevher kutuları, yemek tabakları, bölmeli plastik kaplar, taşıma kasaları, oyuncak, teyp bantları, mutfak aletleri, röle parçaları, hoparlör parçaları, yiyecek saklama kapları, emniyetli jiletler, buzdolabı kapları, elbise askıları yapılır. PS köpükler, PS'in bir başka uygulama alanıdır. PS köpükler yaygın olarak ambalajlama, ses ve ısı yalıtımı vb yerlerde tüketilirler [13].

2.4.4 Poli (vinil klorür) (PVC)

PVC, vinil klorür monomerinden elde edilen önemli bir ticari polimerdir. Monomer olan vinil klorür, tuzun elektrolizinden elde edilen klor ile petrokimya tesislerinden sağlanan etilen arasındaki tepkimeyle üretilir.

PVC üretildiği haliyle işlenmeye yatkın bir polimer değildir; içerisine ısıl stabilizörler, dolgu maddesi, alevlenmeyi önleyici, renklendirici, plastikleştirici vb. katkı malzemeleri katıldıktan sonra şekillendirilirler.

PVC, kimyasal direnci iyi sayılabilecek bir polimerdir ve orta derişimdeki asit ve bazlardan, yağlardan, tuz çözeltilerinden etkilenmez. Ancak; alkollere, eterlere, esterlere, aromatik, hidrokarbonlara, kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklı değildir.

Plastikleştirici katılmış polimerin kimyasal direnci daha da azalır. UV-stabilizatörleri PVC de kullanılan diğer önemli bir katkı malzemesidir.

Uygulamada sert PVC ve yumuşak PVC (plastikleştirici katılmış) şeklinde iki gruba ayrılırlar. PVC daha çok sert haliyle tüketilmektedir.

Sert PVC' nin kullanım sıcaklığı -5 °C ile 60 °C arasındadır. Bu polimerlerden; atık su boruları, ızgara, oluk, su tesisatı parçaları, pencere çerçeveleri ve kasaları, basınç boruları, havalandırma boruları, vantilatör, yağ ve içecek kapları gibi malzemeler yapılır.

Yumuşak PVC' nin kullanım sıcaklığı, içerisine katılan plastikleştiricimiktarına bağlı olarak -50 °C ile 60 °C arasında değişir. Yumuşak PVC; priz, oyuncak, fiş, boru, el çantası, conta, yapışkan film, top, büro gereçleri, kırtasiye malzemesi, hortum yapımında ayrıca ısı ve ses izolasyonu, kablo kılıflaması ve kaplama amacıyla kullanılır [13].

3. BİYOBOZUNUR POLİMERLER

Biyobozunma doğaya bırakılan organik bileşiklerin daha düşük molekül ağırlıklı bileşiklere dönüştürüldüğü ve sonunda karbon, azot ve kükürt çevrimlerine katıldığı bir doğal süreçtir. Belirli çevresel koşullar altında bırakıldığında fiziksel özelliklerinde standart test metodları ile gözlenebilen değişimler gösteren polimerler ise biyobozunur polimerlerdir. Biyobozunur polimerlerde kimyasal yapıda gerçekleşen değişim ortamda doğal olarak bulunan mikroorganizmalardan kaynaklanır. ASTM D20.96 taslak standardına göre ise bozunur polimerler doğada bulunan kimyasal, biyolojik ve fiziksel kuvvetlerin etkisi altında polimer zincirinin bölündüğü parçalandığı plastiklerdir. Biyobozunur polimerler için tüm bu standartları kapsayan genel bir tanım yapılmak istenirse doğaya bırakıldıklarında çeşitli mikroorganizmalar varlığında düşük molekül ağırlıklı bileşenlere dönüşen ve parçalandıklarında toksik olmayan yan ürünler açığa çıkaran polimerler denilebilir. Biyobozunur polimerler doğal polimerler, doğal monomerden elde edilen sentetik polimerler ve sentetik polimerlerdir [14].

3.1 Doğal Biyobozunur Polimerler

Biyopolimerler doğada bulunan organizmaların büyüme çevrimi ile oluşan polimerler oldukları için doğal polimerler olarak kabul edilirler. Doğal polimerler genellikle hücrelerde gerçekleşen kompleks metabolik prosesler sonucu oluşan aktive edilmiş monomerlerin enzim katalizli katılma polimerizasyonu ile sentezlenirler. Polisakkaritler ve proteinler temel doğal biyopolimerlerdir [14].

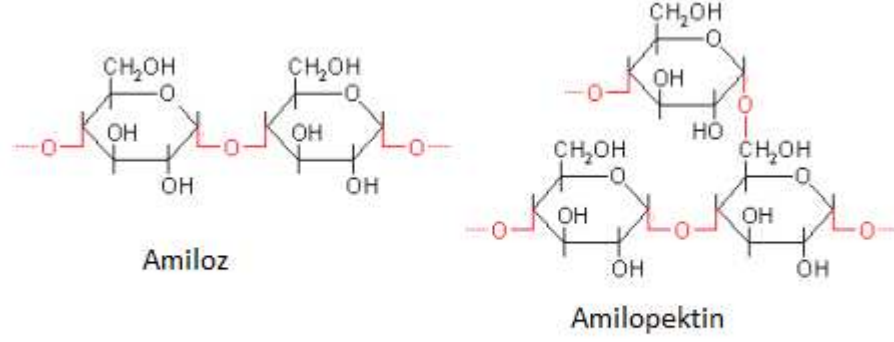
3.1.1 Polisakkaritler

Doğal polimerlerin en önemli sınıfı olan polisakkaritlerin malzeme uygulamalarında sıklıkla nişasta ve selüloz kullanılır ancak bakteri ve mantar varlığında üretilen pullulan, ksantan ve hyaluronik asit gibi daha kompleks yapıları polisakkaritlerde özellikle medikal alanda kullanım bulur. Bu polimerler birden fazla karbonhidrat birimine sahiptir ve birçok durumda düzenli dallanmış yapılar gösterir. Örneğin; nişasta dallanmış amilopektin ve doğrusal amiloz birimlerinin fiziksel birleşimidir fakat tek tip karbonhidrat glukoz içerir. Hem selüloz hem de nişasta yüzlerce veya binlerce kez tekrarlayan d-glukopiranozid birimlerinden oluşur. Bu birimler belirli C atomlarının asetal bağları ile bağlanması ile oluşurlar [15].

3.1.1.1 Nişasta

Nişasta çoğunlukla bitkilerde bulunan ve patates, mısır, pirinç gibi bitkilerden elde edilen bir polimerdir. Granül şeklinde bitkilerden elde edilen nişasta bileşimi bitki kaynağına göre değişiklik gösterir. Genel olarak, nişastanın % 20'si doğrusal polimer olan amilozdan; % 80'i ise dallanmış yapıya sahip amilopektinden oluşur. Amiloz kristalin bir polimerdir ve ortalama molekül ağırlığı 500.000 gibi yüksek bir değerde olduğu için ancak kaynayan suda çözünür. Amilopektin ise kaynayan suda çözünmez ancak gıdada enzimler varlığında asetal bağlarından hidrolize uğrar. Nişastanın her iki bileşeninde de bulunan α -1,4 bağı amilaz enzimi varlığında, amilopektinin yapısındaki α -1,6 bağları ise glukozidaz enzimi varlığında parçalanır. Nişastanın ilk olarak kullanımı yapıstırıcı olarak kağıt ve türevlerine uygulanması şeklinde olmuştur. Ancak zaman ilerledikçe, artan maliyetler ve film oluşturan reçinelerin temin edilebilirliğinin düşmesi nedeniyle nişasta film üretiminde hammadde olarak sıklıkla tercih edilir. Nişasta filmleri ayrıca düşük gaz geçirgenliğine sahip oldukları için gıda ambalajlamasında da kullanılırlar. Ayrıca toprağa karıştığında bozunabilmesi ve ayrışma sonucu oluşan ürünlerin zararsız olması nedeniyle tarımsal filmlerde de tercih edilir.

Nişastayı oluşturan amiloz ve amilopektinin kimyasal yapısı Şekil 3.1'de verilmiştir [15].



Şekil 3. 1: Nişastayı oluşturan amiloz ve amilopektinin kimyasal yapısı.

3.1.1.2 Selüloz

Selüloz uzun zincirli molekül yapısı ve tek tekrarlayan birimi (sellobioz) ile bitkilerden elde edilen polisakkaritlerden ayrılır. Doğal formunda kristalin bir polimer olan selüloz, hücre duvarlarındaki mikrofibrillerden kimyasal ekstraksiyon işlemi ile ayrılır. Yüksek kristalinite gösteren ve yüksek molekül ağırlıklı bir polimer olan selüloz herhangi bir çözücüde çözünmez. Düşük çözünürlüğü nedeniyle selüloz genellikle türevlerine dönüştürülerek işlenebilir hale getirilir. Bazı mantarlar selülozun veya selülozun enzimatik hidroliz sonucu oluşan düşük molekül ağırlıklı oligomerlerin yükseltgenme reaksiyonlarını katalizleyen enzimler salgırlar. Bu enzimler içerisinde oldukça reaktif olan ve düşük molekül ağırlıklı kısımlar oluşturmak için hidroliz olan peroksidazlar aldehit selüloz oluşturmak üzere selülozun C2-C3 konumlarına saldırarak hidrojen peroksit radikallerini sağlarlar. Diğer oksidatif enzimler ise glukoz ve benzer oligomerleri glukuronik aside yükseltgerler [16-17].

Aerobik toprak ortamı genellikle bir araya geldiklerinde bozunmaya neden olan birçok çeşit bakteri ve mantarı içerirler. Birincil mikroorganizmalar, selülozu kendi kullanacakları glukoz ve sellodektrine parçalarlar. İkincil mikroorganizmalar ise sellodektrinleri glukozu parçalayacak olan enzimleri salgırlar. İkincil mikroorganizmalar glukozu tüketerek birincil mikroorganizmaların büyümesine yardımcı olurlar. Bu şekilde gerçekleşen aerobik biyobozunmanın son ürünleri ise karbondioksit ve sudur.

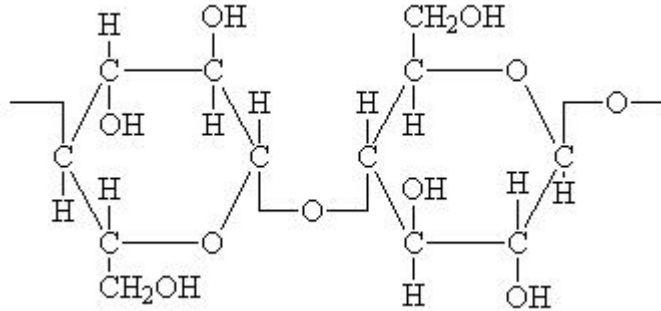
Anaerobik ortamlarda ise, karbondioksit, hidrojen, metan, hidrojen sülfid ve amonyak gibi çok çeşitli son ürünler oluşur. Ortamda bulunan sülfatlar ve nitrat iyonları gibi

inorganik bileşikleri oksidatif ajan olarak kullanarak yükseltgenme reaksiyonları ile CO₂ oluştururlar.

Selülozun diğer polimerden fazla tercih edilmesinin sebebi, bu polimerin birçok mikroorganizma ile etkin biçimde parçalanması ve özellikle tekstil endüstrisinde herhangi bir katkı ilavesi olmadan kullanılabilmesidir. Selüloz atıklarda bulunan maddeler içerisinde en çok paya sahip olandır çünkü kolaylıkla bozunabilir. Selülozun fermentasyonu ise etanol ve asetik asit gibi kimyasalların oluşmasında önemli bir kaynaktır.

Piyasada yer alan diğer biyobozunur polimerlere kıyasla daha düşük maliyetlerle istenen fiziksel özellikleri sağlayan selüloz esterlerden biri olan selüloz asetat ise fiberler, filmler ve enjeksiyonla kalıplanan plastikler gibi yüksek hacimli uygulamalarda tercih edilirler.

Selülozun kimyasal yapısı Şekil 3.2’de verilmiştir [15].

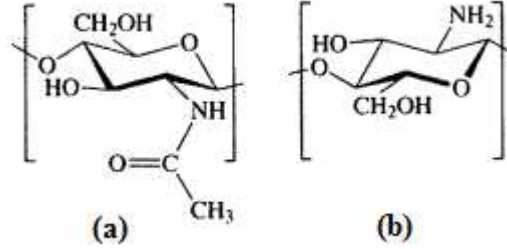


Şekil 3. 2: Selülozun kimyasal yapısı.

3.1.1.3 Kitin ve çitosan

Kitin böcek, karides, yengeç gibi kabukluların kabuk yapısını oluşturan bir makromoleküldür. 2-asetamid-2-deoksi-b-d-glukoz birimlerinin b-1,4- glukozid ile bağlanması sonucu oluşan ve kitinaz enzimi ile bozulan bir yapıya sahiptir (Şekil 3.3). Kitin lifleri kendi kendine düşen deri dikiş ipliği ve yapay derilerin yapımında kullanılır [18]. Kitinin doğal formunda çözünürlüğü oldukça düşüktür ancak kısmen deasetillenmiş formu olan çitosan suda çözünebilir bir polimerdir. Çitosanın yapısı Şekil 3.3’te verilmiştir. Her iki polimerde biyoyumludur ve ağır metal iyonlarının giderimi gibi antimikrobiyal uygulamalarda kullanılırlar. Ayrıca su absorplama ve

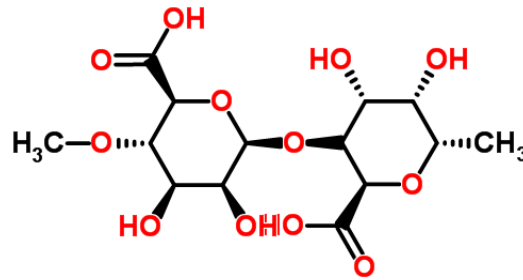
nemlendirici özellikleri nedeniyle kozmetik endüstrisinde de uygulama alanı bulurlar.



Şekil 3. 3: Kitin (a) ve Çitosan'ın (b) kimyasal yapısı.

3.1.1.4. Alginik asit

Alginik asit veya alginat kahverengi yosun içerisinde bulunan, herbir birimde karboksil grupları içeren diğer bir polisakkarittir. Alginatlar bazik çözelti ile yosundan ekstrakte edilirler ve bu ekstraktın asit ile reaksiyonu sonucu alginik asit elde edilir. Dallanmamış iki monomerden oluşan bir kopolimer olan alginik asit α -L-guluronik asit monomerine 1,4- glikozit bağı ile bağlı β -D-mannuronik asit monomerinden oluşur. Alginik asitin kimyasal yapısı Şekil 3.4'te verilmiştir. Bu iki monomer arasındaki oran yosun kaynağına bağlı olarak değişiklik gösterir ve alginik asidin çapraz bağlanma derecesi pH, kation çeşidi ve polimerlerin kısmi yükü gibi birçok parametreden etkilenir [19]. Çapraz bağlanma özelliği bu polimerin enkapsülasyonda biyomalzeme olarak kullanılmasına olanak sağlar [20].



Şekil 3. 4: : Alginik asitin kimyasal yapısı.

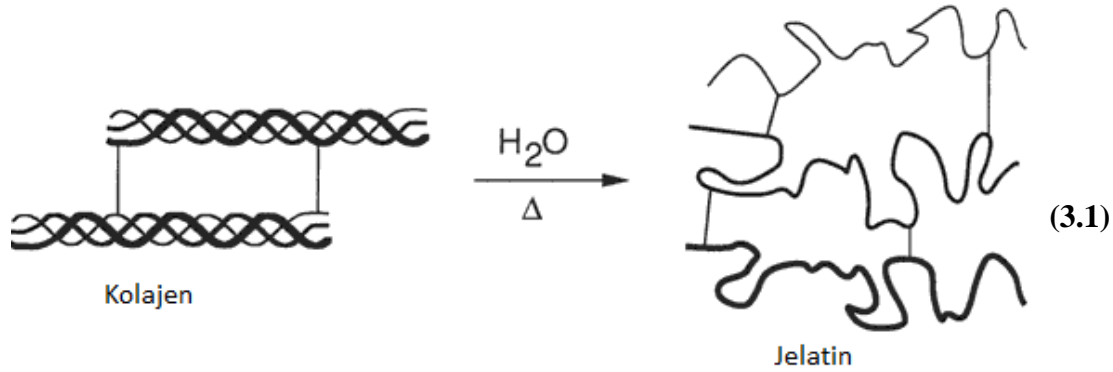
3.1.2 Doğal polipeptidler

Proteinler, farklı polar ve apolar α -aminoasitlerin bir arada bulunması ile oluşan termoplastik heteropolimerlerdir. Proteinler hayvansal ve bitkisel kaynaklardan elde edilen polimerler olarak ikiye ayrılır. Hayvansal kaynaklardan elde edilen en önemli protein kolajen ve bunu türevi jelatin; bitkisel kaynaklardan elde edilen en önemli protein ise buğday glutenidir.

3.1.2.1 Kolajen ve jelatin

Hayvansal kaynaklardan elde edilen proteinin temel bileşeni kolajendir. 22 çeşidi bulunan kolajen en çok glisin, pirolin, hidrokspirolin ve lisin gibi farklı polipeptitlerden oluşur. Kolajen zincirinde glisin içeriği arttıkça kolajenin esnekliği artar [21]. Enzimler varlığında bozunmaya uğrayan kolajen eşsiz biyolojik özelliklere sahiptir ve özellikle biyomedikal uygulamalarda kullanılır [20].

Kolajenin fiziksel veya kimyasal degradasyonu ile oluşan yüksek molekül ağırlıklı polipeptide ise jelatin denir (Eşitlik 3.1) [22].

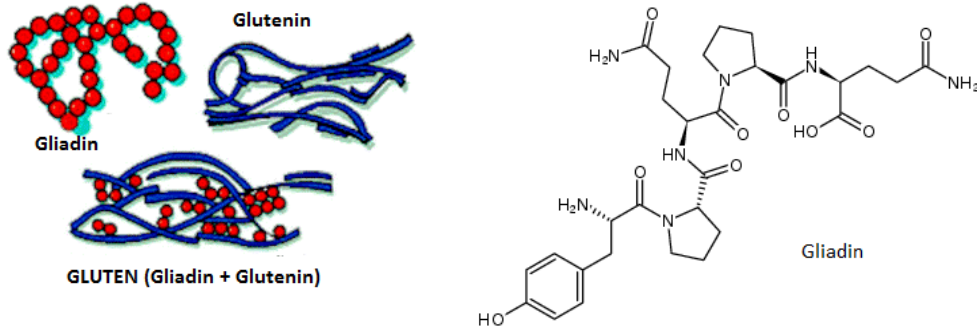


Jelatin de bir proteindir ve yapısında 19 aminoasit içerir. Suda çözünebilen jelatin oldukça iyi film oluşturur [23]. Bu filmlerin mekanik ve bariyer özellikleri ise jelatinin aminoasit bileşeni ve molekül ağırlığı dağılımı gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Jelatinin bozunması ise amid fonksiyonel gruplarının proteaz enzimi varlığında hidrolizi ile olur [24].

Elastin, albumin ve fibrin de hayvansal kaynaklardan elde edilen diğer proteinlerdir. Bu proteinler en çok biyomedikal uygulamalarda kullanılırlar [20].

3.1.2.2 Gluten

Gluten; nişastanın işlenmesi sırasında yan ürün olarak oluşan bir proteindir. Kolaylıkla ve düşük maliyetler ile üretilen bu protein gliadin ve glutenin olmak üzere iki temel protein grubu içerir. Gliadinler intra-moleküler bisülfid bağlarına sahip protein molekülleridir ve glutenin yapısındaki proteinlerin %40-50' sini oluştururlar (Şekil 3.5) [25] . Bu protein molekülleri düşük molekül ağırlıklıdır ve yüklü yan zincirli aminoasitlerden çok az içerirler. Gluteninler ise hem intra hem de inter-moleküler disülfid bağlarına sahip olduklarından üç boyutlu yapı ile oldukça kompleks proteinlerdir. Gluteninlerin molekül ağırlığı gliadinlerin molekül ağırlığından en az on kat daha fazladır.



Şekil 3. 5: Gluten'in ve glutenin içerdiği proteinlerden Gliadin'in kimyasal yapısı.

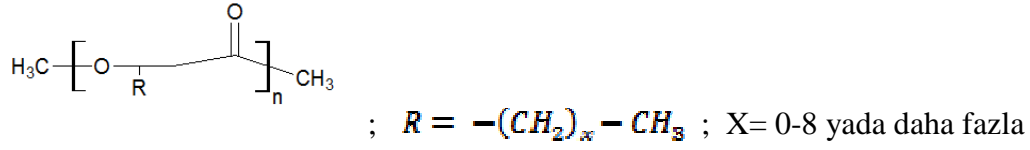
Gluten bazlı malzemeler oldukça hızlı bozunmaya uğrarlar. Gluten tamamen biyobozunurdur ve bozunması sonucu oluşan ürünler toksik değildir. Gluten mükemmel film oluşturma ajanıdır. Herhangi bir plastifiyan olmadan, gluten filmleri kırılğandır [14].

Protein esaslı birçok maddenin çözünürlüğü olmadığı gibi çözücü içerisinde dağılımı da kısıtlıdır [24]. Bu nedenle protein esaslı biyoplastiklerin işlenmesinde klasik yol termoplastik işleme prosesidir ki bu işlem proteinlerin farklı plastifiyanlarla karıştırılması ile gerçekleştirilir. Plastifiyanların varlığı proteinlerin film kalitesinin, esneklik ve uzama miktarının artırılmasını sağlar [26].

3.2 Doğal Monomerden Elde Edilen Sentetik Biyopolimerler

Doğal monomerden elde edilen yenilenebilir sentetik biyopolimerler genellikle çeşitli bakteriler tarafından hücre içi depo malzemesi olarak üretilen doğal poliesterleri kapsar ve bu polimerler yenilenebilir kaynaklardan elde edilen

biyobozunur, eriyik işlenebilir polimerler olarak birçok uygulama alanı bulurlar. Şekil 3.6'da yapıları verilen termoplastik biyopolimerler yapılarının bileşimine ve sahip oldukları yan zincir R grubuna bağlı olarak kırılğan sert plastikten, iyi darbe direncine sahip esnek plastiklere ve sert, dayanıklı elastomerler gibi farklı özelliklere sahip farklı malzemeler özelliği gösterirler [27-28].



Şekil 3. 6 : Termoplastik biyopolimer yapıları.

Doğal monomerden elde edilen sentetik biyopolimerler doğal poliesterler olan poli(β -hidroksi alkonoat) (PHA), poli(hidroksi bütirat) (PHB), poli(hidroksi valerat) (PHBV), poli(laktik asit) (PLA) ve poli(kaprolakton) (PCL) ları içerir [29,30].

3.2.1 Poli (hidroksi bütirat) (PHB)

İlk olarak 1925 yılında sentezlenen ve uygulama alanı bulan PHB, en çok çalışılan biyobozunur poliesterlerden biridir [31]. Polihidroksi bütirat (PHB)ın yapısında yer alan R alkil substitüenti metildir. PHB'nin sentezi bakteriyel proses veya β -bütirolaktonun halka açılması polimerizasyonu ile gerçekleşir [32-33] ve sentez yöntemine bağlı olarak farklı yapılara sahip ürünler elde edilir. Örneğin; bakteri varlığında sentezlenen PHB rastgele dizilişe sahip olurken, halka açılması polimerizasyonu ile elde edilen PHB stereospesifik yapıya sahiptir.

Bakteriyel yolla üretilen PHB, % 50'nin üzerinde gösterdiği kristallik oranı ile kırılğan bir malzemedir. PHB'nin erime sıcaklığı 180 °C ve camsı geçiş sıcaklığı 55°C civarındadır. Diğer ticari plastikler ile kıyaslandığında daha dar sıcaklık aralığında işlenebilir [34] ve kristallığı yüksek olan malzemenin işlenmesini kolaylaştırmak için plastifiyan olarak sitrat esterleri kullanılır. PHB zinciri üzerine farklı monomerlerin aşılması ile farklı uygulamalarda kullanılan farklı biyobozunur polimerler sentezlenebilir. Aşılğan monomerler akrilik asit veya sodyum-p-stiren sülfonat gibi hidrofilik; ya da stiren metil akrilat gibi hidrofobik olabilirler [35].

PHB içeren çok bileşenli polimerik sistemler ise iki yöntem ile elde edilirler. Birinci yöntem, PHB varlığında akrilik polimerin radikal polimerizasyonudur. İkinci yöntem ise eriyik haldeki PCL ve PHB' nin ekstrüzyon yöntemi ile karıştırılmasıdır. Bu iki polimerin uyumlulaştırılması için gerekli ara yüzeyin oluşturulmasında peroksit kullanılır [36]. PHB' nin bozunması ise farklı ortam koşullarında birçok mikroorganizma varlığında kolaylıkla gerçekleşir [37].

3.2.2 Poli (hidroksibütirat-ko-hidroksi valerat) (PHBV):

PHA lar içerisinde çalışılan en temel biyobozunur mikrobiyal polimer hidroksibütirat ve hidroksivaleratın kopolimeridir. Kopolimer ilk kez 1983 yılında ICI tarafından sentezlenmiştir. PHBV'nin üretimi bakteri varlığında on birden fazla karbon kaynağı içeren besiyerine propiyonik asit ilavesi ile gerçekleştirilmiştir [38]. PHBV, 108 °C erime sıcaklığı ve -5 °C'den 20 °C'ye değişen camsı geçiş sıcaklığı ile kristalliliği yüksek bir polimerdir [36]. Saf PHBV kırılmandır ancak PHB ile kıyaslandığında daha düşük kırılma gösterir. Elastiklik modülü 1.2 GPa ve kopma anında uzaması % 15 olan PHBV'nin erime sıcaklığı ve mekanik özelliği hidroksivalerat birim içeriğine bağlı olarak değişiklik gösterir. Hidroksivalerat birimi artınca erime sıcaklığı, camsı geçiş sıcaklığı ve kristallik azalır iken darbe dayanımı artar [39-41]. PHBV nin biyobozunma hızı ise PHB ile karşılaştırıldığında oldukça hızlıdır. PHBV'nin degradasyon kinetiği kopolimer veya homopolimerin yapısı, kristallilik ve işleme koşullarına bağlı olarak değişir [42].

PHB veya PHBV'nin zayıf mekanik özelliklerinin geliştirilmesi ve bu polimerlerin degradasyon hızının artırılması diğer polimerler veya katkı maddeleri ile karıştırılmak suretiyle sağlanabilir [43,44]. Ancak bu polimerlerin diğer polimerlerle blendlerinin hazırlanması polimerlerin kimyasal uyumsuzluğu nedeniyle neredeyse imkansızdır. Mekanik özelliklerin geliştirilmesinde diğer bir yöntem ise bakterilerin farklı karbon kaynakları ile beslenmesidir [45,46]. Ancak kısıtlı miktarda üretilen PHA'lar bu polimerin ticari olarak satılmasına olanak vermemektedir bu nedenle bu polimerin diğer ticari polimerlerle blendlerinin hazırlanması daha çok tercih edilir.

3.2.3 Poli (laktik asit) (PLA):

PLA genellikle D- veya L- laktik asidin polikondenzasyonu veya laktik asidin halkalı dimeri olan laktidin halka açılması polimerizasyonu ile elde edilen bir polimerdir. Bu

polimerin D-Laktid veya L-Laktid olarak iki izomeri bulunur. Doğal izomer L-laktid, sentetik karışım ise DL-laktiddir. PLA'nın biyobozunurluğu veya fiziksel özellikleri üzerinde değişiklik yapmak için monomerin hidroksi asit miktarını veya D ve L izomerlerinin rasemik karışımlarının oranlarını değiştirmek gerekir [47]. Kristallliği %37 olan yarı kristal PLLA L-laktiden elde edilirken; poli(DL-laktid) (PDLLA) amorf bir polimerdir [48]. Örneğin; PLLA kopma uzama % 85- 105 ve kopma mukavemeti 45-70 MPa olan sert ve transparan bir polimerdir. 170-180 °C' de erir ve 53°C' de camsı geçiş sıcaklığı gösterir [49]. PDLLA ise amorf olduğu için erime sıcaklığı yoktur, camsı geçiş sıcaklığı ise 55°C civarındadır. PDLLA, PLLAya göre çok daha düşük kopma mukavemetine sahiptir [50]. Daha iyi mekanik özelliklere sahip yüksek molekül ağırlıklı PLA halka açılması polimerizasyonu ile elde edilir ve bu yolla PLA' nın enantiyomerlerinin oranı kontrol edilerek PLA' nın özelliklerinde değişikliğe gidilebilir. Diğer yöntemler ise, katı faz polimerizasyonu, çözelti polimerizasyonu veya zincir uzatma reaksiyonlarıdır [51]. PLA'nın biyobozunurluk oranı ise kristallik derecesine bağlı olarak değişir. PGA ile kıyaslandığında PLLA' nın bozunma oranı oldukça düşüktür, bu nedenle laktid ve glikolidin kopolimerlerinin biyobozunur implant malzemeleri olarak kullanımı üzerine çalışılmaktadır [52].

3.2.4 Poli (kaprolakton) (PCL)

Poli(ϵ -kaprolakton), PCL, ϵ -kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu ile sentezlenir [53]. Alkandioller ve alkan dikarboksilik asitlerden elde edilen PCL ve poliesterlerin ağaç kabuğu gibi doğal malzemeler ile karıştırılması ile hazırlanan blendler kap şeklinde kalıplanarak bahçivanlıkta tohum ekiminde kullanılırlar. Ayrıca PCL, biyobozunma prosesinde substrat ve kontrollü salım sistemlerinde matris olarak görev yapar .

PCL' nın bozunması poli(hidroksi asitler)e göre in vivo ortamda daha yavaştır bu nedenle, PCL daha uzun ömürlü (1-2 yıl) ilaç salım sistemlerinde kullanım için daha uygundur. Tokiwa ve Suzuki [53] PCL'nın hidrolizi ve biyobozunmasını incelemiş ve PCL'in enzimatik hidroliz ile bozunduğunu göstermiştir. İlk aşamada polimer zincirinin toprakta bulunan hücre dışı enzimler tarafından hidrolize uğrayarak parçalanır ve uzun süreçte daha düşük molekül ağırlığına dönüşerek toprağa karışır.

3.3 Sentetik Biyobozunur Polimerler

Sentetik biyobozunur polimerler hidroliz olabilen grupları iskeletlerinde barındıran polimerler ve vinil polimerleri olarak sınıflandırılırlar. Hidroliz olabilen grup içeren sentetik biyobozunur polimerler ortamda bulunan mikroorganizma ve enzim varlığında parçalanarak daha düşük molekül ağırlıklı oligomerlere dönüşerek biyobozunma davranışı gösterirler. Vinil polimerlerinin biyobozunması ise oksidasyon işlemini gerektirir ki biyobozunur vinil polimerlerinin çoğu kolaylıkla okside olabilen fonksiyonel grup içerirler. Vinil polimerlerine katılan oksidasyon veya fotooksidasyonu başlatan katalizörlerin ilavesi veya aşılması ile yapının biyobozunurluğu geliştirilir.

3.3.1 Hidroliz olabilen grup içeren sentetik biyobozunur polimerler

3.3.1.1 Poliesterler

Yüksek molekül ağırlıklı poliesterler içerisinde alifatik poliesterler biyobozunur olarak kabul edilirler. Bunun sebebi, alifatik poliesterlerin ortamda bulunan enzimler ile uyumlu olan ve kolaylıkla hidroliz olan zincir yapısıdır. Poli(glikolik asit) (PGA) en basit yapıya sahip doğrusal bir alifatik poliesterdir. PGA [54-55] ve poli(glikolik asit-ko-laktik asit) (PGA/PL) kopolimerleri hücre sıvısı gibi sulu ortamda ester iskeleti basit hidrolize uğrayarak bozunur. Ayrıca, bozunma ürünleri karbon dioksit ve sudur ve böbrekten atılırlar. Bu sebeple, her iki polimerde özellikle ilaç salım sistemleri ve yara örtülerinde kullanılırlar.

3.3.1.2 Poliamidler

Polipeptitler ile aynı amid bağına sahip olan poliamidlerin biyobozunma hızı o kadar düşüktür ki bu polimerler bozunmayan polimerler olarak kabul edilirler. Ancak, enzimler ve mikroroganizmalar varlığında düşük molekül ağırlığında oligomerler oluşturdukları görülmüştür [56-58]. Benzil, metil ve hidroksi gibi fonksiyonel grupların yapıya katılması poliamidlerin biyobozunmasını artırır. Amid ve ester grubu olan kopolimerler ise kolaylıkla bozunmaya uğrarlar ve ester içeriğinin artmasıyla bozunma hızı artar.

Doğal proteinlerin tekrarlayan birimleri değişiklik gösterebilir ki yapıdaki bu değişim birimlerin düzenli istiflenmesini önleyerek kristalin yapıyı bozar ve enzim atağına karşı duyarlı hale getirir. Doğal proteinler daha az tekrarlayan birim içerdiklerinden

düzenli yapıya geçmeye daha az eğilim gösterirler. Bu sebepten ötürü de enzim saldırısına açıktırlar. Diğer yandan, sentetik poliamidler kısa ve düzenli tekrarlayan birimlerden oluştukları için, simetrik yapı ve kuvvetli zincirler arası hidrojen bağlarına sahiptirler ki bu etkileşimler yapının kristalliğini artırır ve enzim saldırısına karşı zincirleri dirençli kılar. Uzun zincirli tekrarlayan birimlere sahip poli(amid ester) ve poli(amid-üretan)lar ise proteinler ve sentetik poliamidler arasında bozunma gösterirler [59-61].

3.3.1.3 Poliüretan ve poliüre

Poliüretanlar poliester ve poliamidlerin yapısal özelliklerine sahip polimerler iken poliüreler poli(diamid)lere benzer yapı gösterir. Bu polimerlerin biyobozunması da farklı hızlarda ancak poliesterler ve poliamidler ile benzer mekanizma üzerinden ilerler. Genelde poliüretanların biyobozunması prepolimerin poliester veya polieter olmasına bağlı olarak değişim gösterir [62]. Polieter bazlı poliüretanlar biyobozunmaya direnç gösterir iken poliester poliüretanlar mikroorganizma saldırısına açıktır. *Aspergillus niger*, *Aspergillus funeigatus*, *Fusarium solanii*, *Cryplococcus lacirentii*, vs. gibi birçok mikroorganizma ve papin, subtilisin, vs. gibi birçok enzim poliüretanların bozunmasında aktif rol oynar. Ayrıca, alifatik diizosiyanatlardan sentezlenen poliüretanların aromatik diizosiyanatlardan sentezlenenlere göre daha hızlı bozunduğu gözlemlenmiştir [63].

3.3.1.4 Polianhidritler

Polianhidritler tekrarlayan birimde hidrolize uğrayabilen iki kısma sahip polimer grubudur. Oldukça iyi olan biyoyumlulukları nedeniyle ilgi çekici malzeme olan polianhidritler hidrolize uğrayabilen lifler oluşturur [64,65]. Polimerlerin bozunma oranı polimer iskelet yapısındaki değişimler ile değişir. Alifatik polianhidritler birkaç gün içinde bozunurken; aromatik polianhidritler birkaç yıl gibi bir sürede yavaş yavaş bozunurlar [66].

3.4 Karbon İskeletine Sahip Sentetik Biyobozunur Polimerler

Karbon iskeletine sahip biyobozunur polimerler içerisinde en çok uygulama alanı bulan ve kolaylıkla bozunabilen polimer poli(vinil alkol)dür. Poli(vinil alkol) (PVA) vinil polimerleri içinde en kolay biyobozunmaya uğrayan polimerdir ve atık sularda kolaylıkla bozunabilir [67]. Literatürde yapılan çalışmalar PVA' nın

biyobozunmasında ilk adımın PVA' nın yapısında bulunan sekonder alkol gruplarının enzimatik oksidasyonu ile ketona yükseltgenmesi ve bu keton gruplarının hidrolizi sonucu zincir parçalanması ile gerçekleşir [68-70]. PVA' nın kontrollü kimyasal yükseltgenmesi sonucu, PVA' nın bozunmasında oluşan ara ürün ile benzer yapı gösteren poli(enol-keton) PEK oluşur. PEK, PVA ile kıyaslandığında hidrolize ve biyobozunmaya daha fazla eğilimlidir [71,72] ki bu polimerin suda çözünürlüğü, reaktifliği ve biyobozunurluğu bu polimeri biyomedikal ve tarım uygulamalarında pıhtılaştırıcı (flocculant), metal iyon giderici ve salım sistemleri için kullanılabilir hale getirmiştir [73].

4. BİYOBOZUNMA

Doğaya bırakılan polimerlerin yok olması veya tarımsal uygulamalarda kullanımı için biyobozunur polimerlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar her geçen gün artmaktadır. Medikal alanda kullanılan polimerlerin biyobozunurluğu polimerin hidrolize uğrama eğilimi olarak değerlendirilirken [74], doğada bozunan plastiklerde biyobozunma polimer zincirinin parçalanması, mekanik özelliklerde kayıp veya mikroorganizmalar varlığında gerçekleşen bozunma olarak kabul edilir [75]. Parçalanma veya fiziksel özelliklerde kayıp bazen yanlış bir şekilde biyobozunma olarak düşünülebilir [76]. Ancak, herhangi bir yanlış anlaşılmaya meydana vermemek için birçok grup veya organizasyon kurumu biyobozunma, bozunma ve biyobozunurluk terimlerini ortak bir şekilde tanımlamaya çalışmışlardır. Bu amaçla, 1992 yılında biyobozunurluk ile ilgili tanımlar, standartlar ve test metodlarının belirlenmesi için dünyanın dört bir yanından uzmanların katıldığı bir çalıştay düzenlendi ve biyobozunma konusunda aşağıda belirtilen noktalarda genel olarak uzlaşmaya varıldı [77]:

- Tüm pratik uygulama amaçları için biyobozunur malzeme tanımı; biyobozunur olarak üretilen malzemeler çürüme, atık su arıtma, denitrifikasyon veya anaerobik çamur arıtma gibi spesifik bir imha yolu ile ilişkili olmalıdır.
- Biyobozunur olarak üretilen malzemenin degradasyon oranı bounmada kullanılan yöntem ve içerdiği diğer bileşenlerin özellikleri ile uyumlu olmalıdır.
- Aerobik biyobozunma da süreç sonunda oluşan ürünler karbondioksit, su ve minerallerdir. Ara ürünler ise biyokütle ve humik maddeleri içerir (Anaerobik bozunurluk katılımcılar tarafından diğer konulara göre daha az tartışıldı).
- Biyobozunur malzemeler güvenli biçimde ve bozunma sürecine olumsuz etkisi olmayacak şekilde biyolojik olarak bozunmalıdır. Ya da bozunma sürecinin son ürünü olarak kullanılmalıdır.

Bu tanımların yanı sıra biyobozunma için gerekli zaman periyotları, spesifik bertaraf yöntemleri ve standart test yöntemleri de tanıma dahil edildi. CEN, ISO, ASTM gibi standardizasyon kuruluşları; bu çalıştay sonucunda biyobozunurluk ile ilgili standart testleri hızlıca geliştirmeye teşvik ettiler. Ortak bir tanım yapmak gerekirse, biyobozunma doğaya bırakılan organik bileşiklerin daha düşük molekül ağırlıklı bileşiklere dönüştürüldüğü ve sonunda karbon, azot ve kükürt çevrimlerine katıldığı bir doğal prosestir.

4.1. Polimerlerin Bozunma Mekanizması

Biyobozunur malzemelerin biyobozunma sürecinin açıklanması için biyobozunma mekanizmasının aşamalarını incelemek gerekir. Biyobozunurluk genellikle biyolojik etken ile başlatılan bozunma olarak kabul edilse de aslında çoğunlukla basit bir hidroliz ve fotobozunma gibi abiotik bozunma ile başlatılır. Hidroliz veya fotobozunma ile oluşan zincir parçalanması ile oluşan ara ürünler üzerinden mineralizasyon işlemi gerçekleşir. Biyobozunma olayı polimerler için biyolojik ve biyolojik olmayan bozunma olarak iki şekilde incelenir.

4.1.1. Polimerlerin biyolojik olmayan bozunması

Poliesterler, polianhidritler, poliüretanlar, poliüreler, poliasetaller, polikarbonat, poliamidler gibi birçok polimer hidrolize yatkınlık gösterir. Polimerlerin hidroliz mekanizması incelendiğinde iskelet hidrolizinin yanı sıra bağlı grupların hidrolizinden de bahsedilir [78, 79]. Hidrolizin oluşması için önemli olan katalizi ise ortamda bulunan asitler, bazlar, katyonlar, nükleofiller, miseller ve faz transfer ajanları gerçekleştirir. Malzemenin yüzeyde kademeli olarak bozunduğu enzimatik bozunmanın tersine, katı malzemenin kimyasal hidrolizi kendi kesit alanında gerçekleşir. Polimerlerin kimyasal bozunmasını ve erozyonunu etkileyen faktörler kimyasal bağın cinsi, pH, sıcaklık, kopolimer bileşimi ve su absorpsiyonudur.

4.1.2. Polimerlerin biyolojik bozunması

Metabolizma (protein enzimleri, depolama bileşikleri), genetik bilgi (nükleik asitler) ve hücre yapısı (hücre duvarındaki bileşenler) gibi canlı hücreler için önemli bileşenlerde yer alan polimerler vardır [80]. Bu polimerler çevresel değişiklikler ve hücre parçalanması durumunda diğer organizmalar ile uyumlu olmak amacıyla hücre

içinde bozunurlar. Polimerlerin bozunmasını açıklayan birçok bozunma mekanizması bulunmaktadır. Bunlardan biri olan, mikrobiyolojik bozunma; enzimler ya da mikroorganizmalar (mantar, maya, bakteri vs.) tarafından salgılanan ürünler (asitler ve peroksitler gibi) yardımıyla gerçekleşir. Ayrıca mikroorganizmalar da polimerlerin yapısını zayıflatarak parçalanmalarına, kimyasal ya da enzimatik olarak yaşlanmalarına sebep olur [81,82].

Polimerlerin mikrobiyal bozunma süreci depolimerizasyon ya da zincir bölünmesi ve mineralizasyon olarak iki aşamada gerçekleşir. İlk aşama olan depolimerizasyon, polimer zincirinin uzunluğundan ve birçok polimerin çözünürlük göstermeyen yapısı nedeniyle organizmanın dışında gerçekleşir. Bu adımdan hücre dışı enzimler sorumludur. Depolimerizasyon sonunda daha düşük zincir uzunluğuna sahip oligomerler ya da monomerler oluşur ki bu ürünler yeterli zincir uzunluğuna sahip olduklarından mineralize olmak üzere hücre içine transfer olabilirler. Bu aşamada hücre genellikle mineralizasyon sürecinde metabolik enerji elde eder. Bu sürecin ürünleri; adenosin tri fosfat (ATP), çeşitli gazlar (örneğin karbondioksit, metan, azot, hidrojen), su, tuzlar, mineraller ve biyokütledir. Polimerin tipine, ortama ve organizmalara bağlı olarak biyobozunma süreci için birçok değişken mevcuttur. Bu aşamada biyobozunma sürecine enzimlerin katılımı söz konusudur. Enzimler molekül ağırlığı birkaç binden birkaç milyon g/mol 'e değişen karmaşık üç boyutlu yapıya sahip proteinlerdir. Enzim aktivitesi; yüzeyin belirli bölgelerinde etkin yüzü oluşturan konformasyonel yapı ile yakından ilişkilidir. Aktif kısımda enzim ile substrat arasında yer alan etkileşim sonunda, kimyasal reaksiyona öncülük eden bir ara ürün elde edilir. En iyi aktivite için enzimlerin büyük çoğunluğu inorganik (metal iyonları gibi) ya da organik (koenzim-A, ATP veya ribaflovin tarzı vitaminler gibi) esaslı kofaktörler ile ortak çalışırlar [80]. Farklı enzimlerin farklı kataliz mekanizmaları mevcuttur. Çoğu enzim alternatif kimyasal yolları izlerken, bazı enzimler serbest radikal mekanizmalarıyla substratlarını değiştirirler. Enzimlerin seçiciliği sebebiyle biyobozunma sürecinde kullanılan enzim biyobozunmanın gerçekleşeceği polimere göre değişiklik gösterir.

4.2 Polimerlerin Biyobozunurluğunun Ölçülmesi

Polimerlerin biyobozunma mekanizmaları incelendiğinde, biyobozunma sadece polimer kimyasına bağlı değildir, bu süreç biyolojik sistemlerin varlığını da içerir. Bir maddenin biyobozunması incelenirken çevrenin etkisinin ihmal edilmesi mümkün değildir. Mikrobiyal aktivite ve dolayısıyla biyobozunmayı etkileyen faktörler:

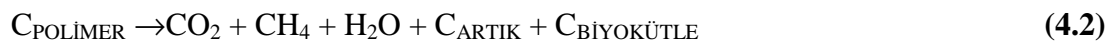
- Mikroorganizmaların varlığı
- Oksijen varlığı
- Mevcut su miktarı
- Sıcaklık
- Ortamın kimyasal etkileridir. (pH, elektrolitler vb.)

Polimerlerin bozunma süreci kimyasal olarak incelendiğinde, oksijen varlığında aerobik, oksijen yokluğunda ise anaerobik olmak üzere iki farklı yol izler. Herhangi bir polimer için kimyasal biyobozunma süreci 4.1 ve 4.2’de gösterilen eşitlikler ile ifade edilmiştir. Bu denklemlerde $C_{\text{POLİMER}}$ simgesi bir polimeri veya daha önce tanımlanan bozunma işlemlerinin herhangi bir parçasını temsil etmektedir ve bunların basitçe sadece karbon, hidrojen ve oksijenden oluştuğu kabul edilir. Diğer elementler de polimer içeriğine katılabilir ve bunlar sırasıyla, oksit içinde yer almış veya aerobik ya da anaerobik olma koşuluna bağlı olarak biyobozunma sonrası indirgenmiş formda bulunabilir [83,84] .

Polimerlerin aerobik biyobozunması:



Polimerlerin anaerobik biyobozunma:



Biyobozunma hiçbir kalıntı kalmadığında ve orijinal substrat yüzeyinde tamamen mineralizasyon olduğunda (bu örnekte $C_{\text{POLİMER}}$) tamamlanır ve tamamen gaz ürünler ve tuzlar oluşur. Ancak normal koşullar altında mineralizasyon oldukça

yavaş gelişen bir süreçtir çünkü biyobozunmaya uğrayan polimerlerin bir kısmı başlangıçta biyokütleye dönüşmektedir [85].

Biyobozunma sürecini incelemek için kullanılan dört temel yaklaşım Andrady tarafından detaylı bir biçimde incelenmiştir. Bu yaklaşımlar,

- Mikrobiyal büyümenin gözlenmesi
- Substratın tükenmesinin gözlenmesi
- Reaksiyon sonucu çıkan ürünlerin gözlenmesi
- Substrat özelliklerindeki değişimin gözlenmesidir.

Polimerlerin biyobozunurluğunun belirlenmesi amacı ile yapılan analizler değerlendirilirken bu dört temel yaklaşımın bir veya birkaçı bir arada incelenir. Ayrıca, biyobozunma test düzenekleri hazırlanırken, substrat ve mikroorganizmalar veya enzimler arasındaki uyumun göz önünde bulundurulması gerekir [86].

4.2.1 Enzim ölçümleri

Polimerlerin biyobozunma oranlarının belirlenmesinde enzimik hidrolizin incelenmesi amacıyla polimer substratı bir ya da daha fazla saflaştırılmış enzim içeren pH kontrollü sistemlere maruz bırakılır. Enzim ölçümleri, farklı test koşulları altında bir polimer zincirinin depolimerizasyon kinetiği, ya da oligomer ya da monomerlerin incelenmesi açısından oldukça yararlıdır. Bu test yönteminde bozunma hızı saat/dakika cinsinden ifade edilirken, testte kullanılacak olan enzimin tipi ve bozunma oranı kullanılan polimere bağlıdır.

Polimerlerin biyobozunurluğunun belirlenmesinde kullanılan enzim testleri pratik olması açısından oldukça avantajlıdır ancak kullanılan enzim tek bir polimer için spesifik olduğunda, testlerden verim elde edilemeyebilir. Özellikle modifiye edilmiş polimerlerde, enzimin modifiye polimere karşı azalan aktivite göstermesi testin doğru değerlendirilmesine engel olur. Ayrıca, enzim aktivitesinde düşüş gözlemlendiğinde, enzimlerin saflığı, stabilize edilmesi veya depolama koşulları gibi parametrelerde incelenmelidir [86].

4.2.2 Plaka testleri

Polimerlerin biyobozunurluğunun belirlenmesinde en yaygın kullanılan testlerden biri olan plaka testleri başlangıçta plastiklerin mikrobiyal bozunmaya karşı direncini ölçmek amacıyla geliştirilmiştir [87-89]. Plaka testlerinde ilk aşamada petri kapları içerisine ek bir karbon kaynağı içermeyen mineral agar besiyeri hazırlanır. Agar besiyeri içerisine belli ebatlarda kesilen test malzemesi yerleştirilir ve petri kabında bulunan agar-test malzemesi yüzeyine inokülüm püskürtülür veya ekim yapılır. Burada önemli olan mikroorganizmanın üremesi için gerekli ortam koşullarını nem ve sıcaklık açısından belirlemektir. Uygun koşullar belirlendikten sonra, numuneler belirli sürelerde inkübe edilir. İnkübe edilen test numunesi belirli süre sonra çıkarılır ve numuneler gravimetrik, makroskopik ve mekanik olarak incelenirler.

Agar plaka testlerinde elde edilen pozitif sonuç substrat yüzeyinde organizmanın üreyebildiğinin bir göstergesidir ancak bu polimerin biyobozunur olduğunu göstermez. Bunun nedeni, bakterilerin sadece polimer üzerinde değil, ortamda bulunan plastifiyanlar, kirleticiler veya oligomerik kısımları bularak bu bölgelerde de üreyebilmiş olabileceğini gösterir. Bu sebeple, bakteri kolonilerin üremeleri gözlenirken özellikle bölgelerin durumu ve bu bölgede yer alabilecek kısımlar göz ardı edilmemelidir.

4.2.3 Solunum testleri

Aerobik mikrobiyal aktivite; tipik olarak Oksijen kullanımı ile karakterize edilir. Aerobik biyobozunmada bileşiklerin CO_2 , H_2O , SO_2 , P_2O_5 gibi minerallere dönüşümü için oksijene ihtiyaç duyulmaktadır. İnkübasyon sırasında kullanılan oksijen miktarı olarak adlandırılan Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (Biological Oxygen Demand, BOİ) aynı zamanda biyobozunma derecesinin bir ölçütüdür. Birçok test yöntemi BOİ ölçümüne dayanır ve genellikle bileşiğin teorik oksijen ihtiyacı (Theoretical Oxygen Demand, TOİ) yüzdesi olarak ifade edilir. Substratın tamamen mineral bileşenlerine yükseltgenmesi için gerekli olan oksijenin teorik miktarı olan TOİ, elementel bileşim ve yükseltgenme stökiyometrisi [85, 90-93] göz önünde bulundurularak veya kimyasal oksijen ihtiyacı (Chemical Oxygen Demand, KOİ) deneysel olarak belirlenerek hesaplanabilir [85,94].

Kapalı şişe BOİ testi; deterjanların biyobozunmasını belirlemek üzere tasarlanmış daha sonra diğer maddeler için de uygulanmıştır [92,95]. Bu test, 10^5 mikroorganizma/L gibi düşük seviyede inokulum içeriği ve kısıtlı miktarda (normalde 2-4 mg/L) test maddesi ilavesi nedeniyle oldukça belirgin koşullara sahiptir. Bu kısıtlamalar; inkübasyon sırasında anaerobik koşulların oluşumundan sakınmak amacıyla oksijen ihtiyacının test sıcaklığında su içindeki maksimum çözülmüş oksijen miktarının yarısından fazla olmaması gerekliliğinden ileri gelir.

Polimerler gibi çözünür olmayan malzemelerin BOİ ölçümü için farklı yöntemler geliştirilmiştir. İki fazlı kapalı şişe testleri şişelerde daha yüksek oksijen içeriği sağlar ve daha yüksek inokulum seviyesine olanak verir. Ayrıca daha yüksek test derişimleri de mümkündür ve numunenin ağırlığının doğrudan ölçülmesi ile daha yüksek hassasiyet sağlanır. Alternatif olarak; şişelerin açılması yoluyla su fazındaki oksijen konsantrasyonunun periyodik olarak ölçülmesi, inkübasyon şişelerindeki CO₂ emici ajanların değişiminin hacim veya basınç cinsinden ölçülmesi [90] veya üretilen (elektrolitik) oksijen miktarının sürekli olarak hacim/basınç oranının özel bir respirometre ile ölçülmesinden faydalanarak BOİ hesaplanır [90,93,96].

BOİ testlerinin uygulanması diğer testlere oranla nispeten daha basittir ve hassastır. Bu nedenle tarama testi olarak sıklıkla uygulanır. Ancak oksijen tüketiminin ölçümü; biyobozunmanın ölçülmesinde spesifik olmayan indirekt bir yöntemdir ve anaerobik bozunmayı belirlemek için uygun bir yöntem değildir. Test materyalleri için; inkübasyon ortamındaki mikroorganizmalar için tek karbon/enerji kaynağı olması, kompleks doğal ortamlarda oksijen ölçümlerinin kullanımını ortadan kaldırması gibi gereksinimler bulunmaktadır.

4.2.4 Gaz (CO₂ or CH₄) çıkış testleri

Substrattan karbondioksit ya da metanın çıkışının değerlendirilmesi mineralizasyonun göstergesi olan etkin bir parametredir. Bu nedenle; gaz çıkışı testleri polimerik malzemelerin biyobozunma oranının belirlenmesinde önemli bir araç olabilir. Sturm testi (modifiye) [97-101] ve laboratuvar kontrollü kompost testi gibi oldukça iyi bilinen birkaç test metodu aerobik biyobozunma için; anaerobik çamur testi ve anaerobik çürüme testi [102] gibi testler ise anaerobik biyobozunma için standartlaştırılmıştır. Bu test yöntemlerinin prensipleri aynı olmakla birlikte

ortam bileşimi, inokülüm, substratların eklenme şekli ve gaz çıkışının ölçülmesinde kullanılan teknik yönünden farklılık gösterir.

Anaerobik testlerde genellikle gaz fazının kromatografik gaz analizi yardımıyla gaz fazındaki hacim veya basınç artışının ölçülmesi ile biyobozunma takip edilir [103, 104]. Birçok aerobik standart testler sürekli hava uygularlar; hava akışının çıkışı karbondioksit monitörü ile doğrudan analiz edilir veya çıkan gaz seyreltik alkali çözeltisine gönderilerek titrimetrik yöntemle gaz çıkışı kontrol edilir. Oluşan CO₂' in kümülatif miktarı teorik olarak beklenen değerin toplam CO₂' e dönüşümü cinsinden yüzde olarak ifade edilir ve sağlanan mineralizasyon miktarının bir ölçütü belirlenmiş olur.

28 gün içinde toplam karbondan karbondioksit dönüşen gaz miktarının % 60' ı bulması malzemenin bozunmaya hazır olduğunu gösterir. Bu kriter suda çözünür olan substratlar için geçerlidir ve orta derecede bozunur polimer malzemelere de uygulanabilir [85]. Buna rağmen, plastiklerin bozunmasını belirlemek için kullanılan standartların çoğu 3 aylık bir süreyi uygun görmektedir.

4.2.5 Radyoaktif etiketli polimerler

Bazı malzemelerin belirli test koşullarında bile ek bir karbon kaynağı olmadan bozunma eğilimi oldukça yavaştır. Ancak, herhangi bir karbon kaynağı ortama eklendiğinde, salınan CO₂ miktarının ne kadarının plastiğin ayrışmasında yer aldığını söylemek imkânsız hale gelir. Sentetik polimerlerin yapısına radyoaktif ¹⁴C katılımı; polimer metabolizması tarafından üretilen CO₂ veya CH₄'ün test ortamındaki diğer bileşenler tarafından üretilenler ile ayrılmasını sağlar. Radyoaktif ¹⁴CO₂ veya ¹⁴CH₄ 'ün miktarının işaretli polimerin orijinal radyoaktifliği ile karşılaştırılması, etkenlere maruz kalma süresi sırasında mineralize olan polimerin ağırlıkça karbon yüzdesinin belirlenmesini mümkün kılar [105]. Radyoaktif olarak etiketlenmiş gazlar ya da düşük molekül ağırlıklı ürünlerin toplanması, aynı zamanda, polietilen ve selüloz asetat gibi enzimlere karşı düşük hassasiyetli polimerlerin bozunmasını değerlendirebilmek için son derece hassas ve tekrarlanabilir yöntemler sağlar. Ancak, radyoaktif etiketli malzemelerin temini, taşınması ve bertarafındaki zorluk bu yöntemin dezavantajlarından biridir.

4.2.6 Laboratuvar ölçekli simüle edilmiş hızlandırıcı ortamlar

Polimerik bir malzemenin biyobozunması; genellikle malzemenin fiziksel, kimyasal, mekanik özelliklerindeki değişim ile ilişkilidir. Aslında uygulama anlamında farklı bir bakış açısı getiren ve biyobozunma sürecini ilginç kılan olaylar da bu özelliklerde meydana gelen değişimlerdir. Malzemeyi kullanılır kılan fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerdeki değişim biyotik ortama maruz kalma süresine göre bu özelliklerde meydana gelen değişimlerin ölçülmesi ve takip edilmesi ile gözlemlenir. Bu biyotik ortam; doğal sistemin koşullarına en çok benzerlik gösterecek şekilde sıcaklık, pH, mikrobiyal koloni ve oksijen kaynağı gibi pek çok değişkenin kontrolünü sağlayacak şekilde laboratuvar ölçekli olarak tasarlanır [106].

4.2.7 Doğal ortamlarda biyobozunma testleri

Bir polimerin çevresel ortamda nasıl bir davranış göstereceğini belirlemek için en iyi yöntem doğal ortamlarda bekletilerek biyobozunmasının belirlenmesidir. Doğal ortamda gerçekleştirilen testlerde organizmalarda çeşitlilik, substrat, mikrobiyal ajan ve çevre arasında uygun bir doğal etkileşim sağlanmaktadır. Ancak bu testlerde en önemli dezavantaj zaman sürecidir. Ortama bağlı olarak bozunma prosesi çok uzun sürebildiği gibi çok kısa zamanda da gerçekleşebilir [86]. Bununla birlikte; doğal ortamlardaki alan denemeleri; gerçekçi dış koşullar altında biyobozunma davranışını değerlendirmek için yapılan laboratuvar testlerinde hala kullanılmaktadır [107].

4.3 Biyobozunmayı Etkileyen Faktörler

4.3.1 Polimer yapısının etkisi

Protein, selüloz ve nişasta gibi doğal polimerler genellikle hidroliz ve bunu takip eden oksidasyon işlemi ile biyolojik sistemlerde bozunurlar. Doğal polimerlerin yanı sıra amid enamin, ester, üre ve üretan gibi hidrolize duyarlı grup içeren sentetik polimerlerde mikroorganizmalar ve hidrolitik enzimler varlığında biyobozunma davranışı gösterebilirler. Birçok proteolitik enzimin proteinlerde özellikle fonksiyonel gruplara komşu peptid bağlarında hidrolizi katalizlemesi nedeniyle benzil, hidroksi, karboksi, metil ve fenil grupları gibi fonksiyonel grupların polimerin yapısına katılmasıyla yapıya biyobozunma özelliği kazandırılır [108].

Enzimin yapıya etkisi ile hidrolizin oluşması enzimin aktif kısmı ve bağlanacağı substratın uyumlu yapı göstermesi yani enzimin seçiciliğine dayanır. Ayrıca, birçok enzim katalizli reaksiyon su ortamında gerçekleştiği için sentetik polimerlerin hidrofilik-hidrofobik karakteri biyobozunurluk karakterini doğrudan etkiler. Yapısında hidrofobik ve hidrofilik grupları bir arada bulunduran polimerler tek başına hidrofilik veya tek başına hidrofobik özellik gösteren polimerler ile kıyaslandığında daha fazla biyobozunurluk gösterir.

Herhangi bir sentetik polimerin enzim katalizi ile bozunabilmesi için, polimer zincirinin enzimin aktif kısımlarının bağlanabilmesi için gerekli esnekliğe sahip olması gerekir. Esnek alifatik poliesterlerin biyolojik sistemlerde kolaylıkla bozunması, öte yandan sert aromatik poli(etilen tereftalat)ın biyoinert kabul edilmesi bu düşünceyi destekler [109].

4.3.2 Polimer morfolojisinin etkisi

Sentetik polimerler ve proteinler arasındaki temel fark proteinlerin polipeptit zincirleri boyunca aynı tekrarlayan birime sahip olmamasıdır. Bu düzensizlik protein zincirlerinin kristalizasyona daha az yatkın olmasına neden olur ve bu da doğrudan proteinlerin biyobozunurluğunu etkiler. Öte yandan, sentetik polimerler genellikle kısa tekrarlayan birimlere sahip olduklarından yapının düzenliliği artar ve kristalizasyonu iyileştirir. Yapıda kristalizasyonun artması da hidrolize olabilen gruplara enzimlerin saldırmasını engeller. Uzun tekrarlayan birimlere sahip sentetik polimerler ise kristalizasyona daha az yatkındır ki bunlar daha fazla biyobozunurluk özelliği gösterir [108].

4.3.3 Radyasyon ve kimyasal işlemlerin etkisi

UV ışığı veya gamma ışınları ile fotoliz parçalanma ve çapraz bağlanmaya yol açan radikal ve/veya iyonların oluşumu ile gerçekleşir. UV ışığı ve kimyasal oksidantlar gibi polimer yapısında oksidasyona neden olan etkilerin varlığı polimerleri biyobozunmaya eğilimli hale getirir. Herhangi bir anti-oksüdant ilavesi polimer yapısında oksidasyonu sağlar ve polimer zincirinin parçalanmasına yol açar ancak özellikle toprağa gömülen parçalarda UV ışığı etkisinin düşük olması biyobozunma sürecini geciktirir ayrıca toprakta bu kimyasalların karışması da olumsuz etki oluşturur [110].

4.3.4. Molekül ağırlığının etkisi

Biyobozunma sürecine molekül ağırlığının etkisini incelemek üzere yapılmış birçok çalışma vardır. Bozunma esnasında değişimin görülmesi için polimerlerin molekül ağırlığı üzerine hidrofilitliği, hidrofobikliği, morfolojisinin etkisinin incelenmesi gerekir. Mikroroganizmalar polimerleri uç gruplarından parçalayan ekzoenzimler ve zincir boyunca rastgele parçalayan endoenzimler üretirler.

Ekzoenzimler bozunma hızı üzerinde oldukça etkili olurken, endoenzimler düşük etki gösterirler.

Plastiklerin molekül ağırlığı arttıkça mikrobiyal saldırıya karşı daha dayanıklı hale gelirler. PE, PP ve PS gibi birçok plastik matris içerisinde mikrobiyal büyüme gerçekleşmez. Ancak, düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonlar mikroorganizma varlığında bozunabilirler. Bu polimerler, koenzim-A'ya tutunarak mikrobiyal hücre içine alınırlar ve mikrobiyal hücre içinde hücrel ara ürünlere dönüşürler. Bu proses yüksek molekül ağırlıklı plastiklerde hücre içine giriş zor olduğundan görülmez iken nişasta, selüloz gibi doğal makromoleküllerde herhangi bir sıkıntı oluşturmaz. Doğal polimerlerde süreçte herhangi bir problemle karşılaşılmasının nedeni ise, bu polimerlerin hücre dışında enzimlerle daha düşük molekül ağırlıklı ürünlere dönüşmesidir. Fotobozunma veya kimyasal bozunma mikrobiyal saldırının gerçekleşebileceği ölçüde molekül ağırlığını azaltabilir.

Parafinler, PE glikoller ve doğrusal alkil benzen sülfonatlar için polimer zincirinin uzunluğu 24-30 karbonu aştığında oldukça yavaş bozunma görülür [111–113]. Molekül ağırlığı 400-500 daltonu aşan hidrokarbon zincirine sahip plastiklerin biyobozunmaya uğraması için öncelikle fotobozunma, kimyasal veya diğer biyolojik etmenlerle daha düşük molekül ağırlıklı ürünlere dönüşmesi gerekir.

5. EKSTRÜZYON

Ekstrüder, sürekli bir şekilde çalışarak plastik hammaddesini basınç ve sıcaklık altında vida baskısı ile bir sonraki işlem için kafadan yan mamul olarak çıkaran bir makinedir.

Ekstrüzyon işleminde metod, sabit çaplı bir silindir içinde vida dönüşü ile malı vida dişleri arasında vida sonundaki çıkış açıklığına getirmektir.

Sürekli nakil, diğer bir deyişle dönen sonsuz vida sistemi çok uzun zamandan beri; yaklaşık 3000 yıldır bilinmektedir. Bu metod halihazırda Mısırlılar tarafından toprağı nemlendirmek için kullanılmaktadır.

Yüksek moleküler ağırlıklı malzemelerin preslenmesi için kullanılan ilk vida, Sumatra zankı ile deniz altı kablolarını kaplamak amacıyla 19. asrın ortasında geliştirilmiştir. Modern ekstrüderlerle karşılaştırıldığında; bu makinaların çok basit bir konstrüksiyonda ve çok kısa vidaya sahip oldukları görülür. Bununla beraber modern ekstrüder uygulamaları gün geçtikçe çeşitlilik kazanmaktadır.

Ekstrüder, kompaundun nakliyesi, ve eritme işleminden başka, erimiş kompaundu sıkıştırmakta ve homojenleştirmektedir. Kompaund işleminin anlamı plastik ham maddesinin stabilizörler, boyar maddeler gibi yardımcı işleme malzemeleri ile karıştırılması ve granül halinde veya başka bir formda kesilip ara mamul olarak elde edilmesidir.

Ekstrüdere ait değişik parçalar (örneğin; motor, dişli, silindir ve vida), bir dizi halinde hazırlanmakta ve amaca uygun olarak istenildiğinde büyük ya da küçük parça kısmi olarak kolayca değiştirilebilmektedir.

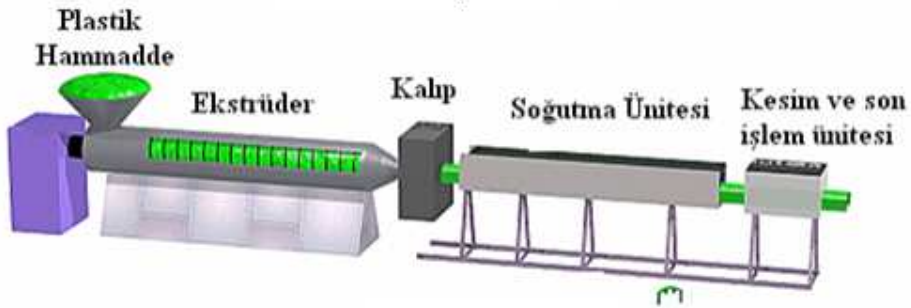
Ekstrüderler tek vidalı ve çok vidalı olmak üzere alt gruplara ayrılırlar. Çift vidalı ekstrüderler özellikle toz halindeki plastik maddelerin işlenmesi için geliştirilmişlerdir.

Ekstrüzyon üretim yöntemi kullanılarak boru, profil, levha, film ve kapalı tel örgü (covered wire fence) yapıdaki ürünlerin eldesi mümkündür. Plastik ekstrüzyon

üretim yöntemiyle üretilen ürünlerde genellikle termoplastikler kullanılmaktadır. Kullanılan termoplastiklere örnek olarak;

- Polietilen (PE)
- Polipropilen (PP)
- Polivinilklorür (PVC)
- Polistiren (PS)
- Polimetilmetakrilat (PMMA)

Plastik ekstrüzyon üretim yönteminde hammadde olarak hazır plastik granüller kullanılmaktadır. Bununla birlikte içerisinde takviye malzemesi içeren “in-stu” granüllerde kullanılmaktadır. Bu da göstermektedir ki; plastik ekstrüzyon üretim yöntemi saf hammadde şeklindeki plastiklerin işlenmesine olanak sağlarken, aynı zamanda in-stu granüllerin kullanılmasıyla da takviyeli plastik üretimine yani kompozit malzeme üretimine imkân vermektedir [114].



Şekil 5. 1 : Ekstrüzyon hattı.

Plastik ekstrüzyon üretim yönteminde kullanılan sistem çoğunlukla bir üretim hattı olmasına rağmen (Şekil 5.1), ekstrüzyon işlemini gerçekleştiren ekstrüder, sistem içerisinde önemli bir yer tutar. Bir ekstrüder genel olarak şu elemanlardan oluşur;

- Besleme Hunisi
- Kovan
- Vida mekanizması
- Isıtıcılar

- Tahrik sistemi

Besleme hunisi; katı granüller halinde ekstrüdere yapılacak olan besleme işlemi için gereklidir. Plastik ekstrüzyon üretim yöntemi dahilinde iki türlü besleme işlemi gerçekleştirilmektedir [114].

- Doğrudan besleme
- Dolaylı besleme

Doğrudan besleme işlemi, ekstrüzyon işleminde kullanılacak olan matris ve takviye elemanlarının ayrı ayrı besleme hunisinden ilave edilmesiyle gerçekleşir. Dolaylı besleme işlemi ise ekstrüzyon işleminde kullanılacak olan matris ve takviye malzemesi “in-stu” yöntemiyle üretilmiş granüllerden ibarettir. Bunların besleme hunisinden boşaltılmasıyla işlem gerçekleştirilmiş olur. Besleme işlemi elde edilmesi istenen malzemenin mukavemeti içinde büyük rol oynar. Bundan dolayı besleme yöntemi iyi belirlenmelidir. Doğrudan besleme yönteminde katı haldeki matris ve takviye malzemesi besleme hunisinden içeriye girdiği anda, sıcaklık matris malzemesinin ergime sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda olsa da ergime olayı belirli bir zaman alır. Ergime için geçen süre zarfında takviye malzemesi, kovan, matris malzemesi ve vida arasında çeşitli zorlanmalara maruz kalır. (eğilme vb.) [114].

Bu zorlanmalar içerisinde takviye malzemesinin karşılaştığı zorlanmalardan eğilme zorlanması yüksek değerlere ulaşır. Sonrasında takviye malzemesi eğilme zorlanmasına karşılık, ulaşabileceği maksimum eğrilik yarıçapına ulaşır ve devamında hasara uğrayarak kırılabilir. Takviye malzemesinin boyunun kısalması, elde edilmesi istenen ürünün dayanımını azaltıcı yönde etki eder. Dolaylı yoldan besleme işleminde ise; in-stu granüller besleme bölgesinde takviye malzemesinin maruz kalacağı mekanik zorlanmalar karşısında takviye malzemesinin boyundaki deformasyon miktarını en aza indirger. Takviye malzemesinin etrafındaki matris malzemesi ergiyene kadar takviye malzemesini maruz kalacağı etkilerden korur.

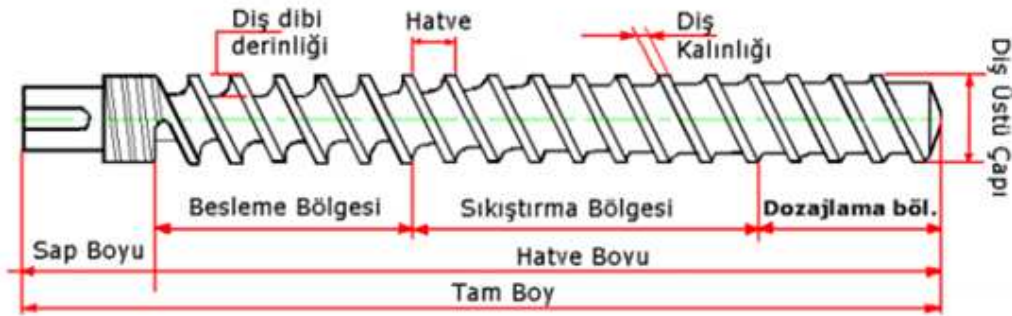
Kovan; içerisinde vida mekanizmasını barındırır. Boş bir silindir geometrisine sahiptir. Ergime olayı kovanın içerisinde meydana gelir. Vidanın kovan içerisindeki malzemeyi, dönerek ileri doğrultuda yönlendirmesi, artan sıcaklıkla beraber

basıncında artmasına neden olur. Bundan dolayı kovan malzemesi yüksek sıcaklığa ve yüksek basınca dayanıklı bir yapıya sahip olmalıdır. Aynı zamanda ergiyen matris malzemesi bir plastik olduğundan dolayı, kovan malzemesiyle ergiyen matris malzemesi arasındaki sürtünme koşulları dikkate alınmalıdır.

Kovanın iç yüzeyi sürtünmenin en aza indirgenmesi dolayısıyla özel malzemelerle kaplanabilir. Aynı zamanda kovan dış yüzeyinde besleme hunisi, ısıtıcılar, soğutma kanalları gibi elemanları da barındırır. Vida mekanizması, kovan içerisinde yer alır. Bir tahrik sistemi dâhilinde yataklanmış olduğu düzlem dâhilinde kovanla eşmerkezli olarak dönme hareketi yapmaktadır. Vida yüzeyi oldukça pürüzsüz olmalıdır. Dolayısıyla vida üzerine üretilmesi istenen malzemenin karakteristiklerini karşılayan kaplama işlemleri yapılabilir. Dönme hareketi yapan vida aynı zamanda mesnetli bir yapıya sahiptir. Kovan içerisinde artan sıcaklık ve basıncın da etkisiyle vida mekanizması çeşitli zorlamalara maruz kalır. Bunlardan en önemlileri eğilme ve burulma etkisidir. Böylelikle anlaşılmaktadır ki; vida mekanizması dayanımı yüksek çelik malzemeden imal edilmelidir.

Vida mekanizması üç bölümden oluşur (Şekil 5.2) [115].

- Besleme bölgesi
- Sıkıştırma bölgesi
- İşlem ve Dozajlama bölgesi



Şekil 5. 2 : Vida mekanizması.

Besleme Bölgesi:

Besleme bölgesi vidanın huniden malzemeyi aldığı kısımdır. Vida boyunun %25-30 unu oluşturur. Bu bölgede dış dibi derinliği sabittir. Bu dişler sayesinde plastik

malzeme belirli bir basınç artışı sağlanarak besleme hunisinden alınarak ileriye doğru itilir [115].

Sıkıştırma Bölgesi:

Bu bölgede dış dibi derinliği gittikçe azalır. Böylece plastiğin sıkışması ve basıncın artmasıyla eriyerek homojen bir hal alması sağlanır. Sıkıştırma sırasında ortaya çıkan hava ve nem gaz alma ünitesi bulunan makinelerde gaz alma ünitesinden dışarı çıkar, gaz alma ünitesi bulunmayan makinelerde oluşan gaz hareketin ters yönüne giderek huniden dışarı çıkar. Bu bölgenin bir diğer özelliği de sıkıştırma oranıdır. Bu oran besleme bölgesindeki hacimsel büyüklüğün ölçme bölgesindeki hacimsel büyüklüğe oranıdır [115].

İşlem ve dozajlama bölgesi:

Bu bölgede homojenleşmiş plastik ileriye doğru pompalanır. Bu bölgede dış dibi derinliği sabittir. Bu bölgede plastik sabit hızda mümkün olduğu kadar yüksek basınçla kalıba pompalanır. Ölçme pompalama bölümü yalnız bir bölümden oluşacağı gibi iki bölümden de oluşabilir. İki bölümden oluşanlarda ölçme kısmında erimemiş plastiğin içindeki gazların atılması veya vakumla alınması için bir boşaltma hattı vardır. Vidadaki bölge uzunlukları işlenecek malzemeye bağlıdır. Plastik hammadde türüne göre vida geometrileri değişiklikler göstermektedir. Ürün kalitesini artırmak için ekstrüder vidalarına standart bölgeler dışında başka bölgelerde ilave edilir. Örneğin ölçme bölgesi veya başlık önüne mikser ilaveleri yerleştirilerek ergiyiğin homojenliği artırılabilir [115].

Breaker plate, adı verilen parça bir ekstrüzyon üretim hattı içerisinde ki küçük bir parçadır ve ana elemanlar arasında yer almaz. Ancak, ekstrüder içerisinde bulunan dairesel kesitli ve üzerinde birden çok deliğin yer aldığı ve daha çok bir eleği andıran bu parça ekstrüzyon işlemi içerisinde büyük önem taşımaktadır. İşlem bölgesiyle kalıp arasında bulunarak çıkış bölgesindeki basıncın yani arka basıncın artırılmasını sağlar. Bu fonksiyonu karmaşık kesitli ve doldurulması için yüksek debide malzeme akışı gerektiren profil kalıplarda yararlıdır ve kalıp profilinin boş kalmasını engeller. Breaker plate, vida dişlisi yönündeki rotasyonel akışı vida eksenine doğrultusunda yönlendirir. Plastik içindeki yapancı maddeleri süzer. Erimemiş granülleri ayırır.

Plastik ekstrüzyon üretim yöntemi, proses itibariyle ısıyla plastik granülleri şekillendirerek kalıba iletir ve bitmiş ürünler elde etmemizi sağlar. Bundan dolayı bir ekstrüderde ısıtma ve dolayısıyla ısıtıcı elemanlar önemli yer tutar. Çoğu ekstrüderde ısıtma işlemi için ısıtıcı bantlar kullanılır. Isıtma için gerekli enerji çoğunlukla elektrik ile sağlanır. Isıtıcı bantlar kovanın üzerinde konumlandırılmışlardır. Kovan boyunca ısıtıcı bantların sağladığı ısı miktarı değişebilmektedir. Ergime işlemi için gereken ısının büyük bir kısmı ısıtıcı bantlar tarafından sağlanır. Fakat aynı zamanda plastik granülleri kovan içerisine girdikleri andan itibaren vida ve kovan iç yüzeyiyle sürekli temas halindedir. Buda ister istemez bir ısı açığa çıkmasına neden olur. Açığa çıkan ısı miktarı plastik granüllerin ergimesi için gereken ısı miktarından düşüktür [115].

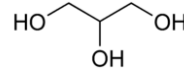
Plastik ekstrüzyon üretim sisteminde kullanılan ekstrüder bir vida mekanizmasına sahiptir. Bu vidanın proses itibariyle belirli bir devirde dönmesi gerekmektedir. Buda genellikle bir elektrik motoru tarafından sağlanmaktadır. Vidanın devir sayısı malzemenin malzemeye değişeceği gibi, üretilen mamülün geometrisine ve hacmine göre değişmektedir. Bundan dolayı vidanın döndürülmesinde kullanılan elektrik motorunun devri ayarlanabilir niteliktedir [115].

6. DENEYSEL YÖNTEMLER

6.1 Kullanılan Kimyasallar

Gliserin

AYPE ve gluten karışımlarının hazırlanmasında glutenin plastifiye edilmesinde kullanılan gliserin Sigma Aldrich firmasından temin edildi. Temin edilen gliserin % 99.5 saflık ve 92.09 g mol^{-1} molekül ağırlığına sahip olup herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.



Şekil 6. 1 : Gliserin'in kimyasal yapısı.

Alçak Yoğunluklu Polietilen

AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye Gluten blendlerinin hazırlanmasında matris olarak kullanılan AYPE (190°C 'de ve 5.0 kg yük altında $\text{MFI}=0.5 \text{ g/10dk}$) Hakan Plastik tarafından temin edildi.

Gluten

AYPE/Gluten blendlerinde AYPE matrise biyobozunurluk katmak amacıyla kullanılan ve toz formunda Gluten (sarı, $\geq 80\%$ protein içeriği, 5,5-8% nem içeriği) Sigma Aldrich firmasından temin edildi.

6.2 Kullanılan Cihazlar

Terazi : Tüm tartımlar, 0.1 mg hassasiyetli Denver Instrument marka terazide alındı.

Ekstrüder : Gluten ile AYPE blendlerini hazırlamak ve bu blendlerden filmleri çekmek için Gülnar Plastik markalı 16 mm çift vidalı ekstrüder kullanılmıştır. Ekstrüderin L/D oranı 24'tür. Vida tipi ise aynı yöne dönen vida (co-rotate) tipidir (Şekil 6.2).

Mekanik Karıştırıcı : Gluten ile gliserinin plastifiye edilmesinde IKA marka RW 28 model dijital mekanik karıştırıcı kullanıldı.



Şekil 6. 2 : 16mm çift vidalı ekstrüder.

Çekme Test Cihazı : AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye Gluten filmlerinin çekme dayanımı ve kopma uzaması mekanik özellikleri Zwick/Roell Z020 Model cihaz ile belirlendi.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre : AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye Gluten filmlerinin ısı geçişlerinin belirlenmesinde EXSTAR marka SII DSC7020 model DSC cihazı kullanıldı.

Termal Gravimetrik Analiz Cihazı: EXSTAR marka SII TG/DTA 6300 model TGA cihazı kullanıldı.

Taramalı Elektron Mikroskopu: Faz uyumluluğunun ve yüzey özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan cihazın markası The Philips XL30 ESEM-FEG/EDAX'dır.

6.3 Yöntemler

Sentetik AYPE matrisine glutenin etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan çalışmalar iki seri altında incelendi. Birinci seride, AYPE matrisine toz glutenin farklı oranlarda çift vidalı ekstrüderde karıştırılması sağlanarak AYPE matrisin termal, mekanik, morfolojik ve biyobozunurluk özellikleri etkisi incelendi. İkinci seride ise, glutenin mekanik özelliklerini iyileştirmek ve AYPE matris ile gluten ara yüzeyindeki yapışmayı arttırmak amacıyla plastifiye gluten kullanıldı.

6.3.1. AYPE/Gluten blendlerinin hazırlanması

AYPE matrisi ve Gluten dolgusundan oluşan blendler Çizelge 6.1' de verilen oranlarda hazırlanmıştır. Çizelge 6.1' de verilen oranlara göre hazırlanan AYPE ve Gluten karışımları önce ekstrüderin besleme hunisine aktarıldı. Bu karışım besleme hunisi yardımıyla vida hızı 150 rpm ve 4 bölgesinin sıcaklıkları sırasıyla 45°C, 140°C, 145°C, 150°C olan ekstrüdere beslendi. Ekstrüder sıcaklık ve hız ayarları Şekil 6.3'te verilen pano üzerinden yapıldı. Kalıptan sıcak olarak çubuk şeklinde çıkan karışım soğutma suyundan geçirildi ve granülatöre beslendi. Granülatörde 20 rpm hızla çalışıldı ve granül haldeki karışım alınıp paketleni.

6.3.2 AYPE/Plastifiye gluten blendlerinin hazırlanması

Bu seride dolgu olarak kullanılan Gluten, AYPE ile olan faz uyumunu arttırmak amacıyla gliserin ile plastifiye edildi. Çizelge 6.1'de verilen oranlarda tartılan gluten ve gliserin 500 rpm devirde çalışan mekanik karıştırıcıda 5 dakika karıştırıldı. Gluten-gliserin karışımına Çizelge 6.1'de verilen oranda AYPE ilave edildi ve karışım 800 rpm'de 5 dakika daha karıştırıldıktan sonra besleme hunisine aktarıldı.

AYPE/Plastifiye gluten karışımı besleme hunisi yardımıyla vida hızı 150 rpm ve 4 bölgesinin sıcaklıkları sırasıyla 33°C, 130°C, 130°C, 125°C olan ekstrüdere beslendi.



Şekil 6. 3 : Ekstrüder pano görüntüsü.

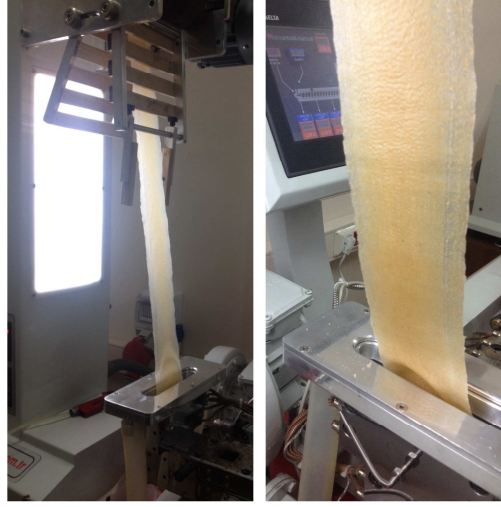
Ekstrüderin dozajlama bölgesinde uygun basınca ulaşıldığında kalıptan sıcak olarak çubuk şeklinde çıkan karışım soğutma suyundan geçirilerek soğutuldu ve 20 rpm kesme hızında çalışan granülatörde granül haline getirildi ve paketlenildi.

Çizelge 6.1: AYPE/Gluten ve AYPE/Gluten/Plastifiyan karışım oranları.

KOD	AYPE (%)	GLUTEN (%)	GLİSERİN (%)
1-a	95	5	-
1-b	90	10	-
1-c	85	15	-
1-d	80	20	-
2-a	93,5	5	1,5
2-b	87	10	3
2-c	81,5	15	4,5
2-d	71	20	6

6.3.3 AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye gluten blendlerinden film çekilmesi

İlk aşamada Çizelge 6.1' de belirtilen oranlarda hazırlanan AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye gluten blendlerinin granülleri ikinci aşamada film haline getirildi. Bu aşamada, ekstrüderin film başlığına geçildi. AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye gluten granülleri 4 rpm besleme hızında vida hızı 150 rpm ve sıcaklık bölgeleri 130°C /125°C /120°C /35°C olan ekstrüdere beslendi. Sıkıştırma bölgesinde tamamen eriyerek dozajlama bölgesinde homojen hale gelen malzeme karışımı, soğutma hızı 30 rpm ve kalender sarım hızı 15 rpm olan film kulesinde sarılarak filmler elde edildi. AYPE/Gluten filmine ait bir görüntü Şekil 6.4' te verilmiştir.



Şekil 6. 4 : AYPE/Gluten blendlerinden çekilen filmin görüntüsü.

6.3.4 AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye gluten filmlerin karakterizasyonu

Ekstrüzyon yöntemiyle elde edilen AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye gluten filmlerinin mekanik özellikleri çekme-uzama testleri, termal özellikleri ve faz uyumlulukları DSC ve TGA analiz yöntemleri kullanılarak belirlendi.

6.3.4.1 AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye gluten filmlerinin mekanik özelliklerinin belirlenmesi

Malzemelerin çekme, sıkıştırma gibi dış etkenlere karşı gösterdikleri tepkileri incelemek ve bu sayede malzemelerin mekanik özelliklerini daha iyi anlamak için yapılan testlerin en önemlisi çekme testidir. Bu test malzemelerin statik yük altında elastik ve plastik davranışlarını belirlemeye yarar. Genel olarak çekme cihazı deney numunesinin bağlandığı iki çeneden oluşur. Çenelerden birisi sabit hızda hareket ettirilerek çekme kuvveti uygulanır ve kopmada uzama değerleri kaydedilir [116]. AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye gluten filmleri için çekme testleri; Zwick/Roell Z020 Model cihaz ile 1 cm eninde ve 10 cm boyundaki numuneler ile 25 mm/dk çekme hızında gerçekleştirilmiştir.

6.3.4.2 AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye gluten filmlerinin ısıl özelliklerinin belirlenmesi

Farklı oranlardaki blendlerden hazırlanan AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye gluten filmlerinin termal özellikleri DSC ve TGA ile belirlendi.

DSC analizinde numune ve referans arasındaki sıcaklık değişiminden yola çıkılarak ölçüm alınır. Numune ve referans önceden ayarlanmış ısıtma ya da soğutma değerleriyle ısıtılmaktadır. Numunede hal değişimi gözlemlendiğinde referans ile numune arasında sıcaklık farkı oluşur ve bu sıcaklık farkı sonlanana kadar numune ısıtmaya devam edilir. Sıcaklık farkı sinyali ısı akışı denkliğine dönüştürülür ve sıcaklığın zamana karşı grafiği oluşturulur [117].

AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye gluten filmlerinin termal geçişleri 10 °C ile 300 °C arasında 10 °C / dk ısıtma-soğutma hızında DSC ile tespit edildi.

TGA ağırlığın yani numunenin kütlesinin, numunenin sıcaklığına ya da zamana göre ölçümüdür. TGA analizinde, numune ısıtılarak kütlenin zamana göre veya sıcaklığa göre değişimi elde edilir. TGA eğrilerinin sıcaklığa bağlı birinci türevi de DTG eğrilerini verir [118].

6.3.4.3 AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye gluten filmlerinin morfolojik özelliklerinin ve faz uyumluluğunun belirlenmesi

SEM; numunelerin yapısının üç boyutlu olarak görüntülenmesini sağlayan bir cihazdır. Numunelerin yüzeyinin detaylı bir şekilde incelenmesine olanak verir. Genel olarak SEM analizinde görüntü, numunelerin üzerine yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların odaklanması, numune yüzeyinde bu elektron demetinin taratılması esnasında numune ve elektron atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiriciden geçirildikten sonra bir ekrana aktarılmasıyla elde edilir [119].

SEM yüksek çözünürlüklü resim oluşturmak için vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromanyetik lenslerle inceltelen elektron demeti ile incelenecek malzemeyi analiz etme imkanı sunar [119].

AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye Gluten filmlerinin morfolojik özellikleri ve faz uyumluluğu FEI-Philips XL30 ESEM-FEG marka SEM cihazı ile belirlenmiştir. Bu amaçla AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye gluten blend filmlerinden 1 mm x 1 mm boyutunda numuneler kesildi ve bu numunelerin altın ile kaplandıktan sonra 40, 100, 200, 500, 1500, 5000, 10000 büyütme oranlarında görüntüleri alınarak SEM ile morfolojik yapıları ve faz uyumlulukları incelendi.

6.3.4.4 AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye gluten filmlerinin biyobozunurluk özelliğinin belirlenmesi

Sentetik termoplastikler içerisinde ambalaj malzemesi olarak en sık kullanılan AYPE' nin doğaya bırakıldığında yok olması uzun yıllar almaktadır. Ancak, bu polimerin uygun koşullarda bozunabilmesi için çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemlerden ilki, AYPE matrisine uygun koşullarda oksidasyonu sağlayan anti-oksidan veya foto-oksidan katkıların ilavesidir. Doğaya bırakılan AYPE filmler, doğaya bırakıldıklarında UV ışık ve O₂ varlığında zincir parçalanmasına uğrar ve daha düşük molekül ağırlıklı oligomerler oluşturur. Bu oligomerler de kısa sürede daha düşük molekül ağırlıklı bileşenlere dönüşerek doğal döngüye katılırlar. Ancak, bu yöntemde kullanılan anti-oksidan ve foto-oksidan bileşikler organik oldukları için bunların doğada nasıl davrandıkları tam olarak bilinmemektedir. Diğer bir yöntemde ise, AYPE' nin doğal polimerler ile blend veya kompozitleri hazırlanarak daha kısa sürede bozunması sağlanır. Doğal polimerler doğal ortamda su, oksijen ve mikroroganizma varlığında kısa sürede parçalanırlar. AYPE kompozitlerinde kısa sürede parçalanan bu doğal polimer fazı AYPE zincirlerinin bölünmesini hızlandırarak malzemeyi bozunur kılar. Biyobozunur polimerlerin bozunması genellikle ilk adımda hidroliz ile bozunma şeklindedir. Doğal polimerler ile hazırlanan kompozit veya blendlerin biyobozunurluğunun belirlenmesindeki ilk adım, polimer blendlerinin hidrolize eğilimlerini belirlemede kullanılan su absorpsiyon testidir.

Su absorpsiyon testinde, 2 cm x 2 cm ebatlarında kesilen AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye gluten filmleri 100 mL su içerisine yerleştirilerek 25°C ve 40°C'de 7, 14, 21 ve 28 gün bekletildi. 7, 14, 21 ve 28 gün sonunda su içerisinden alınarak kurutulan filmlerin tartımları alındı ve su absorpsiyon yüzdeleri eşitlik 6.1'den yararlanılarak hesaplandı.

$$\% \text{ Absorpsiyon} = \frac{W_i - W_0}{W_0} \quad (6.1)$$

6.3.4.5 Mantar dayanım testleri

AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye gluten filmlerinin doğada en çok bulunan küf mantarlarından biri olan *Aspergillus Niger* varlığında biyobozunmaları incelenirken öncelikle agar besiyeri hazırlandı ve besiyerine *Aspergillus Niger* küflerinin ekimi

gerçekleştirildi. Besiyeri için, 3.75 g Agar 250 mL saf su içerisinde çözüldü ve çözelti sterilizasyon için 121°C'de 15 dk otoklavda bekletildi. Sterilizasyon işleminden sonra petri kaplarına uygun miktarda agar çözeltisi aktararak donması için bir gün beklendi. Bir gün sonra, mikroorganizma ekimi yapılarak belirli ölçülerde kesilen AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye gluten filmleri petri kaplarına yerleştirildi. İkinci aşamada ise, bu besiyerine belirli ebatlarda kesilerek yerleştirilen filmler 25°C inkübatörde 28 gün boyunca bekletildi. Agar besiyerlerinde polimerlerden başka herhangi bir karbon kaynağı kullanılmadı. 28 gün sonra filmlerde üreyen mikroorganizmalar gözlemlendi. Filmlerde meydana gelen biyobozunma filmlerin ilk tartımları ve 28 gün sonundaki tartımları alınarak belirlendi.

7. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1. AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye Gluten Filmlerinin Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi

10 cm uzunluğundaki ve 1 cm genişliğindeki AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye gluten filmlerine 25 mm/dk hızla yapılan çekme testi sonuçları Çizege 7.1' de sunulmuştur. Gluten filmleri plastifiyan olmadan kırılgandır [10]. Plastifiyan varlığı proteinlerin film kalitesinin, esneklik ve uzama miktarının artmasını sağlar [21]. Çekme test sonuçlarına göre, birinci seride (plastifiye edilmemiş gluten ile hazırlanan blendlerden çekilen filmler) gluten miktarı arttıkça mekanik özelliklerin gerilediği görülmüştür. Bunun nedeni, glutenin AYPE matriste dolgu olarak davranması ve filmlere çekme testi uygulanırken kopmaya neden olmasıdır. Plastifiye edilen glutenin belirli oranlarda AYPE matrise karıştırıldığı ikinci seride de plastifiye gluten miktarı arttıkça mekanik özelliklerin gerilediği görülmüştür. Ayrıca plastifiye edilen gluten miktarı arttıkça malzemenin uzama değerlerinin artması beklenirken, örneklerde düzgün bir artma ya da azalma görülmemiştir. Bunun nedeni gluten gliserin ile plastifiye edilirken oluşan Hidrojen bağlarının yapıda homojen olarak oluşmaması ve fazlararası yapışmanın sağlanmamasıdır [114]. Aynı oranda gluten içeren birinci seri ve ikinci serideki örnekler karşılaştırıldığında ise plastifiye edilen örneklerin uzama oranlarının daha yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca çekme test sonuçlarına ait grafikler EK A.1'de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Çekme test sonuçları.

Kodlar	Çekme Gerilimi (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Elastik Modülüs (Mpa)
AYPE	12	250	300
1-a	7,79	120	21,2
1-b	7,56	68	31,7
1-c	7,29	93	33,4
1-d	7,02	55	13,3
2-a	8,2	240	18,4
2-b	8,12	130	38,1
2-c	7,39	160	23,8
2-d	7,1	140	20,7

7.2 AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye Gluten Filmlerinin Isıl Özelliklerinin Belirlenmesi

Farklı oranlarda hazırlanan AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye Gluten filmlerinin DSC ve TGA termogramları incelendiğinde elde edilen bulgular Çizelge 7.2’de sunuldu. AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye Gluten filmlerine ait DSC termogramları EK A.2’de verilmiştir.

Filmlerin iki polimer içermesine karşın termogramın tek geçiş gösterdiği görüldü. Blend termogramlarında tek geçiş varlığı her iki fazın birbiriyle uyumluluk gösterdiği anlamına gelse de AYPE/Gluten blendlerinde her iki polimerin de erime sıcaklığının aynı bölgede olması 115.6 °C civarında geniş bir bandın oluşmasına neden olmuştur. AYPE/Gluten filmlerinde gluten varlığında AYPE’nin erime sıcaklığında artış görüldü. Ancak her iki seride de gluten miktarı arttıkça düzenli bir artış gözlenmedi. Ayrıca gluten varlığında bozunma sıcaklıklarının düştüğü gözlenirse de bu düşüş de düzenli değildir. 85 AYPE/15 Gluten (1-c) ve 80,5 AYPE/15 Gluten/ 4,5 Gliserin (2-c) oranlarındaki blendlerden hazırlanan filmlerin bozunma sıcaklıkları diğer filmlere göre beklenenden daha düşüktür.

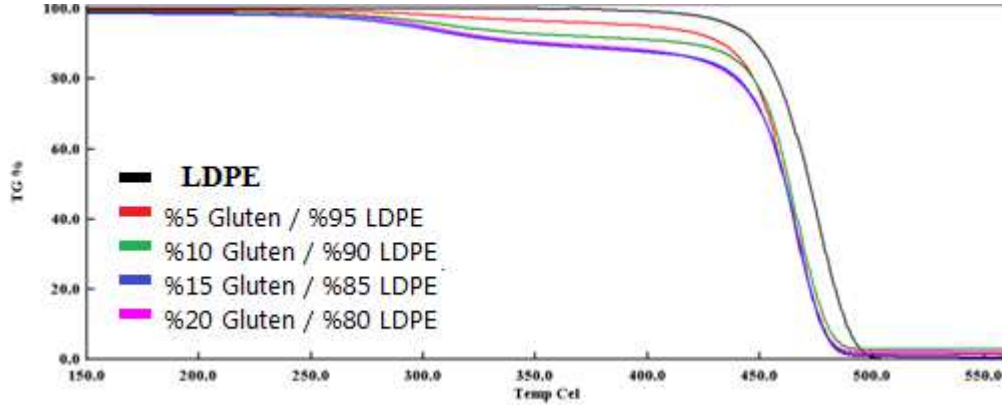
Filmlerin TG termogramlarından elde edilen değerlerden Td_5 ; % 5 kütle kaybının olduğu sıcaklık, Td_{10} ; % 10 kütle kaybının olduğu sıcaklık, Td_{50} ise; %50 kütle kaybının olduğu sıcaklığı ifade etmektedir. Ayrıca T_{max} ’ da V_{max} olarak belirtilen değerler; maksimum sıcaklıktaki maksimum bozunma hızını belirtmektedir. AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye Gluten filmlerinin TG termogramları incelendiğinde her iki serinin de iki adımlı bozunma gösterdiği belirlendi. TG eğrilerinde görülen birinci bozunma adımı glutene, ikinci bozunma adımı ise AYPE’ye aittir. Her iki seride gluten miktarı arttıkça birinci adımın belirginleştiği gözlemlendi. .

TG eğrilerinin birinci türevleri alınarak DTG eğrileri elde edildi. DTG eğrilerine bakarak kütle değişim hızları belirlendi. Gluten varlığında kütle değişim hızında düşüş görülse de 85 AYPE/15 Gluten (1-c) ve 80,5 AYPE/15 Gluten/ 4,5 Gliserin (2-c) oranlarındaki blendlerden hazırlanan filmlerin kütlelerindeki düşüş hızı beklenenden daha azdır.

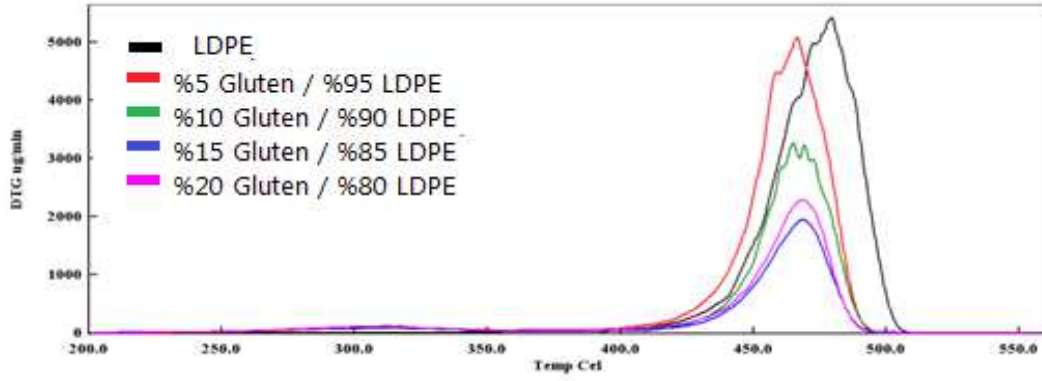
1-c ve 2-c kodlu filmlerin bozunma sıcaklıklarındaki yüzde kütle kayıplarının beklenenden düşük çıktığı Td_5 ve Td_{10} değerlerinden görülmektedir. Yüzde kütle kayıplarının beklenenden düşük çıkması %15 oranında gluten kullanıldığında yapının kazandığı termal kararlılıktan ileri gelmektedir [120].

Çizelge 7.2 : Filmlerin termal karakterizasyon sonuçları.

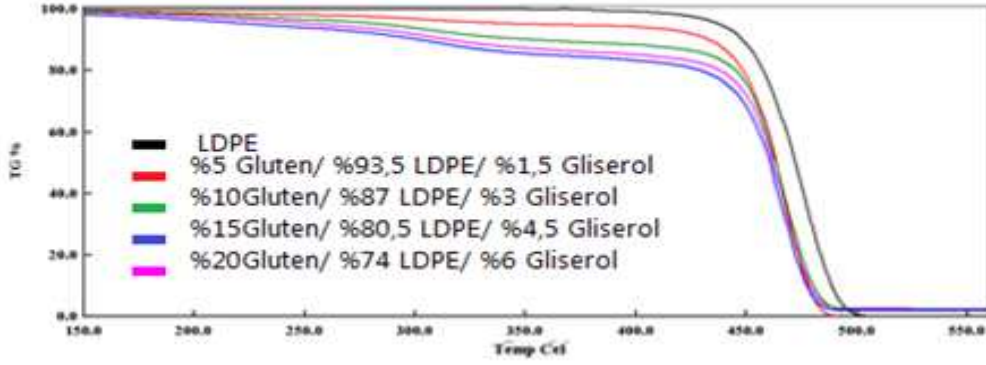
Örnekler	Td_5 (°C)	Td_{10} (°C)	Td_{50} (°C)	Tmax' da Vmax (°C)' de $\mu\text{g dak}^{-1}$	Kül (%ağr.)	Tm (°C)
AYPE	438	448,1	472,2	478,7 ; 5583	0,1	120
1-a	400,57	433,26	461,53	467,7 ; 5117	1,2	111,7
1-b	313,49	418,05	463,24	465,3 ; 3371	2,7	112,2
1-c	294	347,48	460,43	468,2 ; 1953	0,43	112,6
1-d	300,3	358,6	461,6	468,9 ; 2294	1,93	113,1
2-a	357,85	433,22	463,64	467,8 ; 3724	0,46	113,1
2-b	286,128	354,41	463,35	466,7 ; 3782	2,035	112,7
2-c	228,49	302,52	460,78	462,2 ; 2511	1,75	113,1
2-d	257,07	315,92	462,18	468,1 ; 3318	2,34	112,2



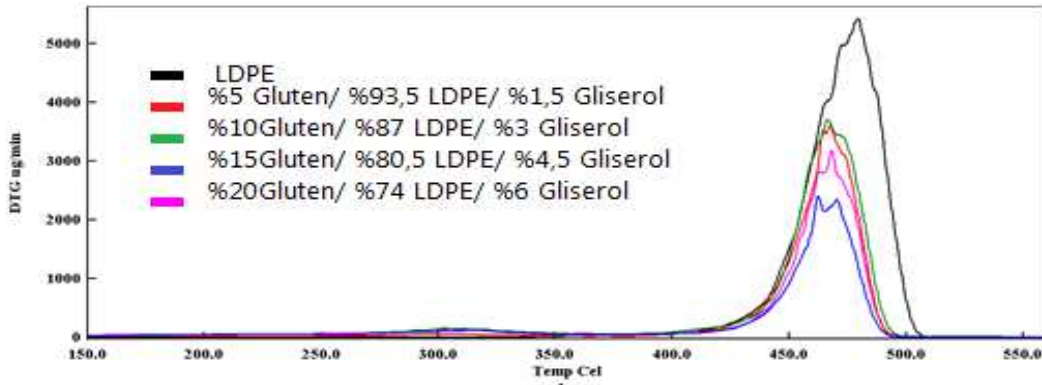
Şekil 7. 1 : AYPE/Gluten filmlerinin TG çakışma grafiği.



Şekil 7.2 : AYPE/Gluten filmlerinin DTG çakışma grafiği.



Şekil 7.3 : AYPE/ Plastifiye gluten filmlerinin TG çakışma grafiği.

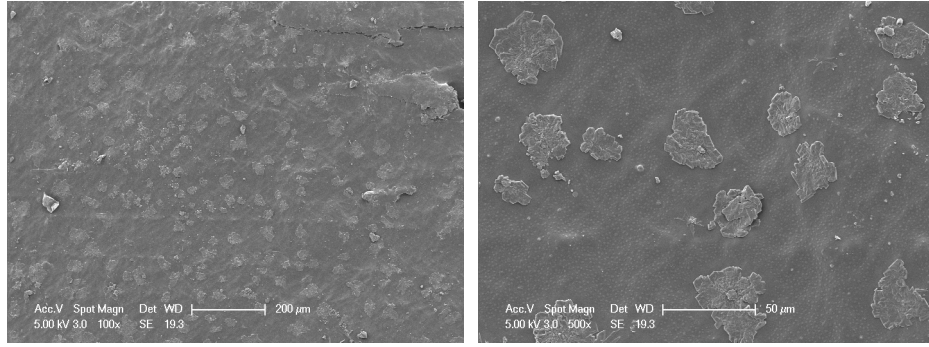


Şekil 7.4 : AYPE/ Plastifiye gluten filmlerinin DTG çakışma grafiği.

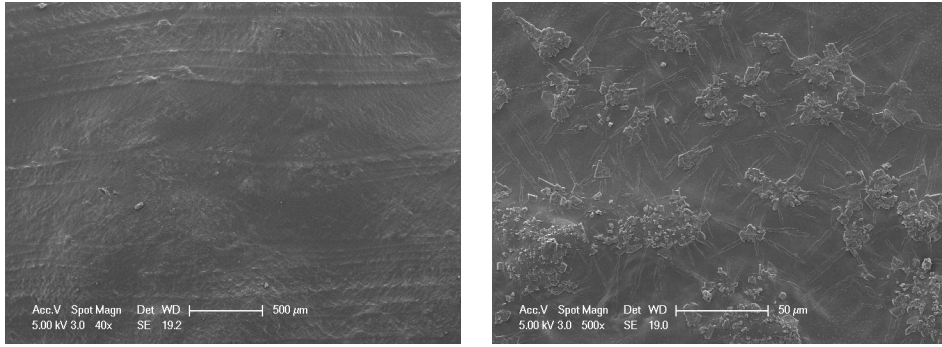
7.3 AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye Gluten Filmlerinin Morfolojik Özelliklerinin ve Faz Uyumluluğunun Belirlenmesi

AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye gluten filmlerinin morfolojik özellikleri ve faz uyumluluğu yüzeyi altın ile kaplanan filmlerin FEG-SEM analizlerinin yapılması ile belirlendi. 40, 100, 200, 500, 1500, 5000, 10000 büyütme oranlarında incelenen

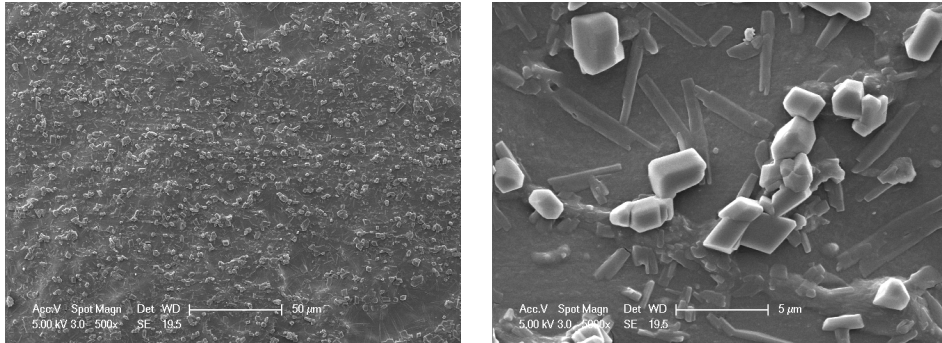
yüzeylerde matris ve takviyelendirici faz arasındaki ara yüzey oluşumu, takviyelendiricinin matriste dağılımı ve plastifiye glutenin yapıya etkisi incelendi. Dolgu olarak glutenin kullanıldığı filmlerin SEM analizlerinde 40, 100, 200 büyütme oranlarında verilen SEM mikografları incelendiğinde AYPE matris içinde gluten moleküllerinin homojen olarak dağılım gösterdiği görüldü. Ancak 500, 1500, 5000, 10000 büyütme oranlarındaki mikrograflarda ara yüzey oluşumu değerlendirildiğinde iki yüzey arasındaki yapışmanın iyi olmadığı belirlendi (Şekil 7.5).



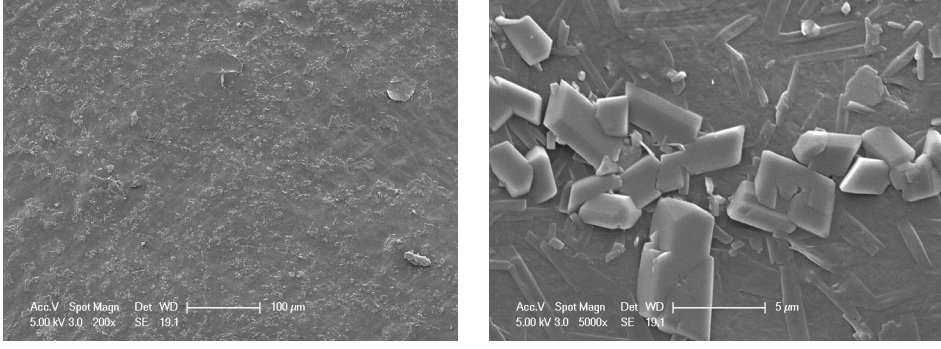
(a)



(b)



(c)

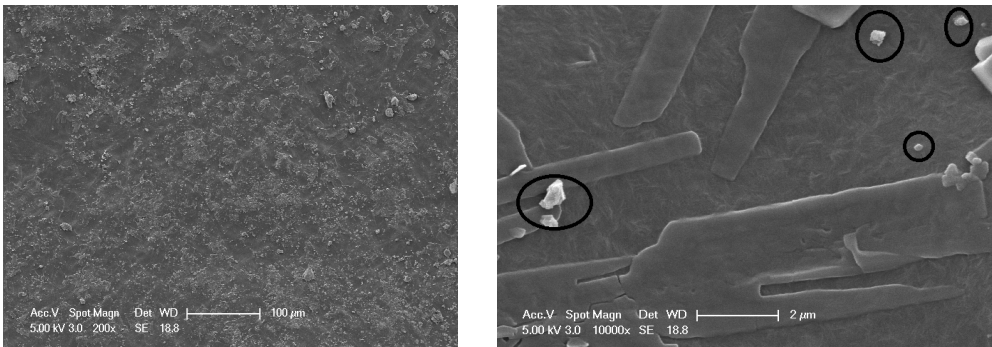


(d)

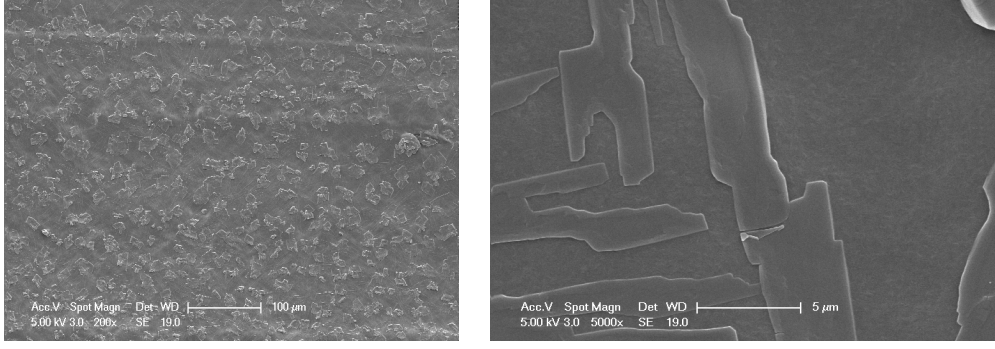
Şekil 7. 5 : (a) 95 AYPE/5 Gluten (1-a) 100 ve 500 büyütme oranları, (b) 90 AYPE/10 Gluten (1-b) 40 ve 500 büyütme oranları, (c) 85 AYPE/15 Gluten (1-c) 200 ve 5000 büyütme oranları, (d) 80 AYPE/20 Gluten (1-d) 200 ve 5000 büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.

AYPE ile plastifiye glutene ait mikrograflar incelendiğinde, blendlerde gluten dağılımının homojen olduğu ancak plastifiye olan glutenin yapı içerisinde topaklar oluşturduğu gözlemlendi. Bunun sebebi, plastifiye edildiğinde gluten ile gliserinin OH grupları arasında oluşan Hidrojen bağlarıdır. Toz gluten kullanıldığından Hidrojen bağları oluşumu öncelikle glutenin dış yüzeyinde bulunan zincirlerde gerçekleşmiştir [114].

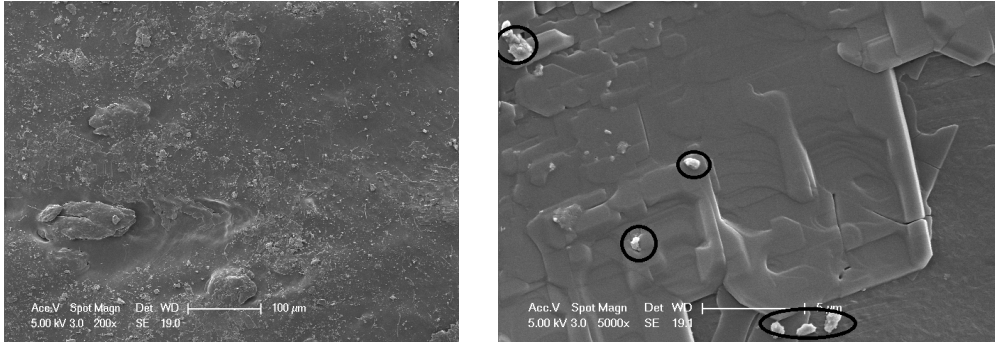
AYPE matris ve plastifiye gluten arasındaki ara yüzey oluşumu değerlendirildiğinde ise, özellikle 93,5 AYPE/5 Gluten/1,5 Gliserin (2-a), 80,5 AYPE/15 Gluten/4,5 Gliserin (2-c) ve 74 AYPE/20 Gluten/6 Gliserin (2-d) oranlarındaki blendlerde gluten topaklanması gözlemlendi, 2-c ve 2-d' de ara yüzey etkileşmesinin etkin biçimde sağlanamadığı belirlendi. Bu da plastifiye Gluten ile hazırlanan AYPE/Plastifiye gluten filmlerinde plastifiye edilen glutenin dağılımının artırılması için film çekilirken kaydırıcı kullanılmasının gerektiğini göstermektedir [121].



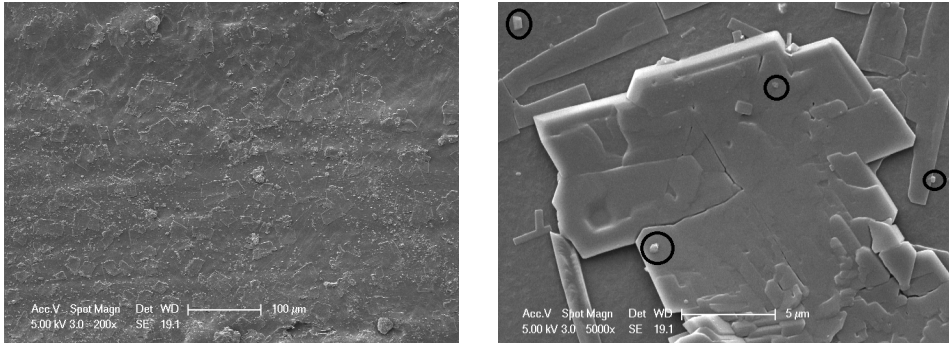
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 7. 6 : (a) 93,5 AYPE/5 Gluten/1,5 Gliserin (2-a) 200 ve 10000 büyütme oranları, (b) 87 AYPE/10 Gluten/3 Gliserin (2-b) 200 ve 5000 büyütme oranları, (c) 80,5 AYPE/15 Gluten/4,5 Gliserin (2-c) 200 ve 5000 büyütme oranları, (d) 74 AYPE/20 Gluten/6 Gliserin (2-d) 200 ve 5000 büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.

7.4 AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye gluten filmlerinin biyobozunurluğunun belirlenmesi

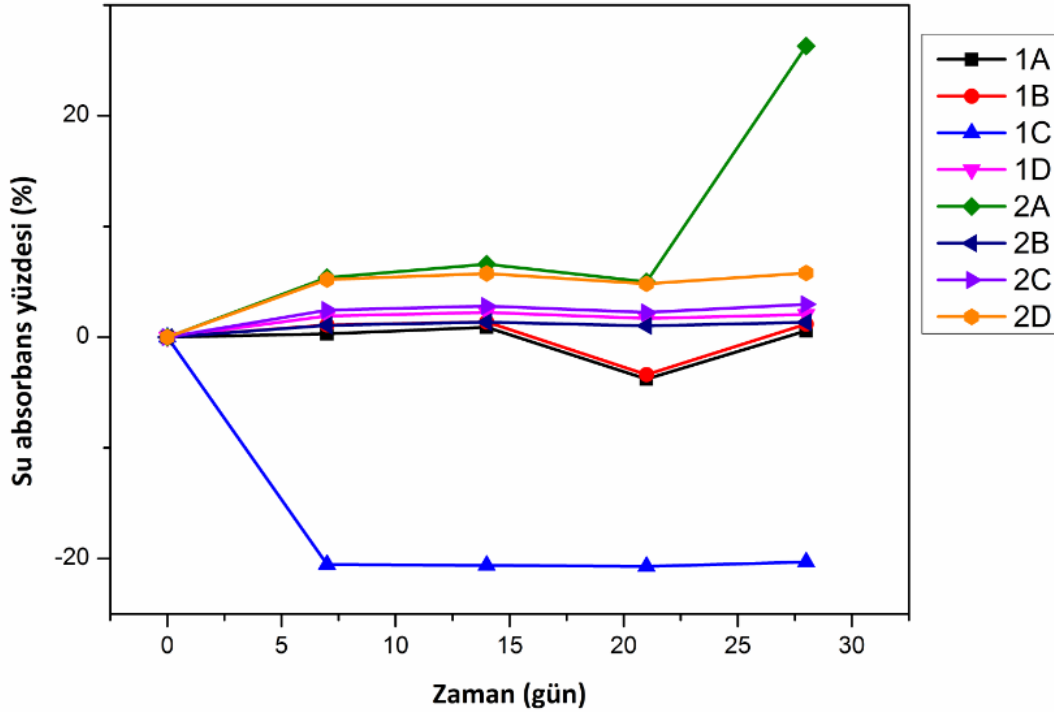
Su absorpsiyon testi

AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye gluten filmlerinin biyobozunurluğunun belirlemek amacı ile yapılan su absorpsiyon testinde, 2 cm x 2 cm ebatlarında kesilen AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye gluten filmleri 100 mL su içerisinde yerleştirilerek

25°C ve 40°C’de 7, 14, 21 ve 28 gün bekletildi. 7, 14, 21 ve 28 gün sonunda su içerisinde alınarak kurutuldu ve filmlerin tartımları alındı. Deney süresince filmlerde meydana gelen şişme miktarları Çizelge 7.3 ve Çizelge 7.4’te, bu değerlerden oluşturulan grafikler ise Şekil 7.7 ve 7.8’de sunuldu.

Çizelge 7.3: 25 °C Sıcaklıkta bekletilen filmlerin su absorpsiyon sonuçları

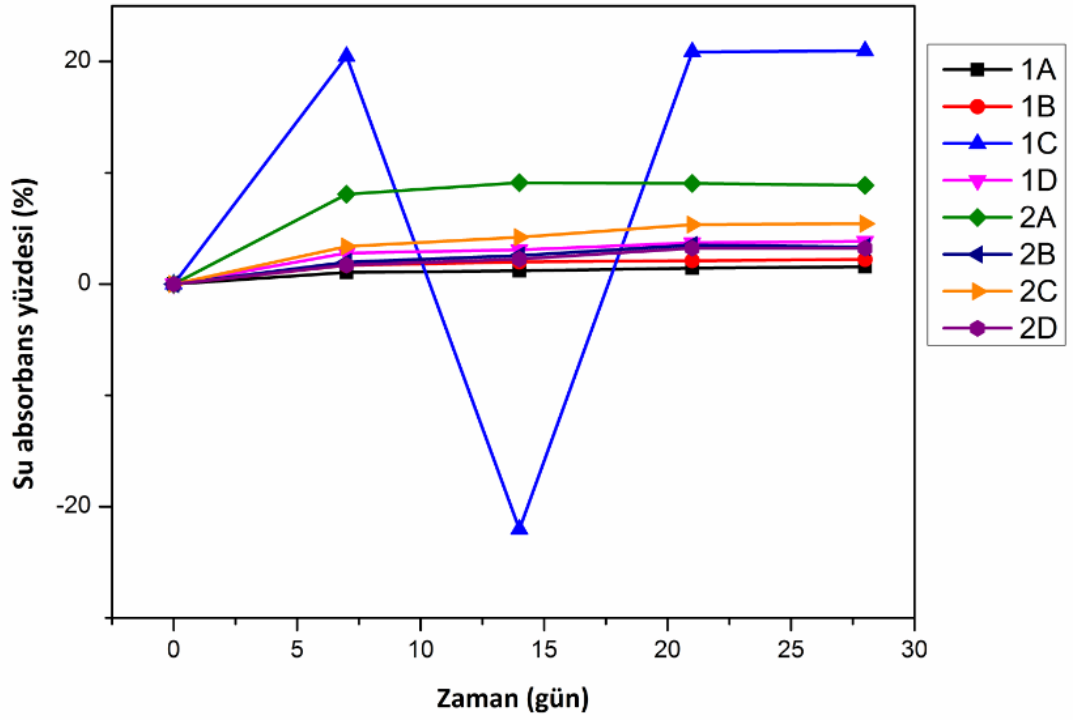
25 °C Sıcaklıkta Su Absorpsiyon Testi Sonuçları	t=0 (gün)	t=7 (gün)	t=14 (gün)	t=21 (gün)	t=28 (gün)
1-a	0	0,31	0,89	-3,79	0,58
1-b	0	1,1	1,37	-3,38	1,18
1-c	0	-20,53	-20,61	-20,7	-20,31
1-d	0	1,92	2,24	1,7	2,04
2-a	0	5,38	6,59	5	26,3
2-b	0	1,07	1,36	1,02	1,34
2-c	0	2,44	2,81	2,23	2,97
2-d	0	5,2	5,75	4,83	5,79



Şekil 7. 7: 25 °C Sıcaklıkta bekletilen filmlerin su absorpsiyon sonuçları grafiği.

Çizelge 7.4: 40 °C Sıcaklıkta bekletilen filmlerin için su absorpsiyon sonuçları

40 °C Sıcaklıkta Su Absorpsiyon Testi Sonuçları	t=0 (gün)	t=7 (gün)	t=14 (gün)	t=21 (gün)	t=28 (gün)
1-a	0	1,05	1,19	1,43	1,57
1-b	0	1,69	1,99	2,11	2,22
1-c	0	20,47	-22,03	20,86	20,96
1-d	0	2,8	3,08	3,72	3,85
2-a	0	8,08	9,12	9,05	8,88
2-b	0	1,98	2,57	3,51	3,34
2-c	0	3,39	4,21	5,34	5,42
2-d	0	1,7	2,25	3,23	3,23



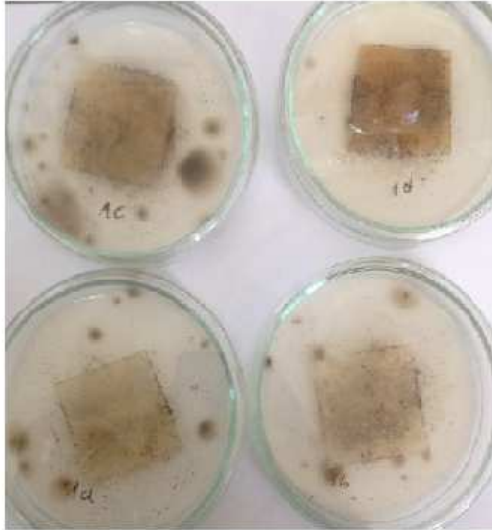
Şekil 7. 8: 40 °C Sıcaklıkta bekletilen filmlerin su absorpsiyon sonuçları grafiği.

Su absorpsiyon testlerinin sonuçlarına göre, süre uzadıkça su absorpsiyon miktarının arttığı gözlemlendi. AYPE/Gluten blendlerinde kütlece yüzdenin azalmasının nedeni

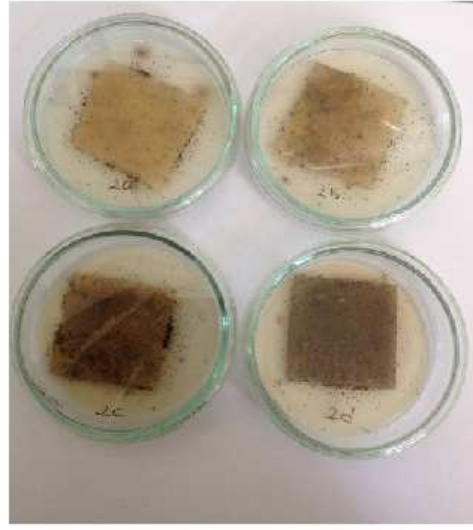
filmlerin suda çözünür hale gelmesidir. Polimerlerde su absorpsiyonu zincirlerarası boşlukların olduğu amorf bölgelerden başlar ve sıcaklık etkisi uygulanmazsa sadece bu bölgelerde kalır. Kristal bölgelerde ise herhangi bir değişim gözlenmez. AYPE/Gluten blendlerinde suyun amorf bölgelere girerek hidrofilik gluten fazını etkilediği ve bu kısımların çözündüğü sonucuna varıldı. AYPE/Plastifiye gluten blendlerinde ise glutenin yapısında bulunan fonksiyonel grupların Hidrojen bağı yapması nedeniyle suda çözünmediği belirlendi [122]. Test sonuçlarına göre, hidrolize en fazla eğilimi olan filmlerin 85 AYPE/15 Gluten (1-c) oranında hazırlanan karışımdan elde edildiği belirlendi.

Mantar dayanım testi

AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye gluten filmlerinin doğada en çok bulunan küf mantarlarından biri olan *Aspergillus Niger* varlığında biyobozunmaları incelenirken öncelikle agar besiyeri hazırlandı ve besiyerine *Aspergillus Niger* küflerinin ekimi gerçekleştirildi. İkinci aşamada ise, bu besiyerine belirli ebatlarda kesilen filmler yerleştirilerek 25°C inkübatörde 28 gün boyunca bekletildi. Agar besiyerlerinde polimerlerden başka herhangi bir karbon kaynağı kullanılmadı. 28 gün sonra filmlerde üreyen mikroorganizmalara ait görüntü şekil 7.9' de verildi.



AYPE/Gluten



AYPE/Plastifiye Gluten

Şekil 7. 9: AYPE Gluten ve AYPE/ Plastifiye gluten filmlerinin agar besiyerinde bekletildikten sonraki görüntüleri.

AYPE Gluten ve AYPE/ Plastifiye gluten filmlerinin agar besiyerinde bekletildikten sonraki makroskopik ve gravimetrik değişimler incelendi. Filmlerin görüntüleri incelendiğinde AYPE/Gluten filmlerinin AYPE/ Plastifiye gluten filmlerine göre biyobozunma eğiliminin daha düşük olduğu görüldü. Elde edilen bu pozitif sonuç biyobozunmanın daha fazla olduğu gibi yorumlansa da bakterilerin sadece polimer yüzeyinde değil plastifiyanda da ürediği anlamına gelebilir [108].

Ayrıca 28 günün sonunda filmlerde meydana gelen gravimetrik değişim belirlendi (Çizelge 7.5). Özellikle gluten miktarı arttıkça filmlerde üreyen mikroorganizma sayısının artış gösterdiği görüldü. Glutende var olan polipeptid zincirlerinin aynı tekrarlayan birime sahip olmaması gluten miktarı arttıkça düzensizliğin artmasını sağlar [108]. Böylece gluten miktarı arttıkça düzensizlik eğilimi artar ve bu da doğrudan biyobozunurluğu etkiler.

Bu iki biyobozunurluk test sonucu değerlendirildiğinde gluten miktarı arttıkça biyobozunma oranınının arttığı ancak AYPE/Gluten filmlerinde hidroliz eğilimiyle azalan kütle oranının mikroorganizma hidrolizi tarafından azalan kütle oranına göre daha fazla olduğu tespit edildi. AYPE matrisin gluten varlığında gerçekleşecek bozunmasının hidroliz üzerinden gerçekleşeceği sonucuna varıldı.

Çizelge 7.5 : Agar besiyerinde bekletilen filmlerin zamana karşı % kütle değişimi

Agar besiyerinde bekletilen filmlerin % kütle değişimleri	1-a	1-b	1-c	1-d	2-a	2-b	2-c	2-d
28. gün	0,0074	0,0139	0,0130	0,0226	0,0113	0,0185	0,0368	0,0252

8. SONUÇ

AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye gluten blendlerinin,

Çekme-uzama test sonuçları incelendiğinde;

AYPE matrise gluten ilave edildiğinde AYPE'nin mekanik özelliklerinin gerilediği görüldü. Gluten miktarı arttıkça çekme gerilimi değerleri düşmüştür. Aynı oranda gluten içeren birinci seri ve ikinci serideki örnekler karşılaştırıldığında ise plastifiye edilen örneklerin uzama oranlarının daha yüksek olduğu belirlendi.

DSC ve TGA sonuçları incelendiğinde,

AYPE/Gluten ve AYPE/Plastifiye Gluten blendlerinde AYPE matrise gluten ilavesi ile AYPE'nin erime sıcaklığının azaldığı gözlemlendi. Ancak dolgu olarak glutenin kullanıldığı blend filmlerinde gluten miktarı arttıkça erime sıcaklığının arttığı, plastifiye gluten varlığında ise erime sıcaklığının gluten miktarına bağlı olarak çok fazla değişmediği tespit edildi. Her iki seride de maksimum bozunma sıcaklığı ve % 50 bozunmanın gözlemlendiği sıcaklık değerlerinin gluten miktarı arttıkça arttığı ancak AYPE'ye göre daha düşük sıcaklıkta bozunma gösterdikleri görüldü. Maksimum bozunmanın gerçekleştiği sıcaklıkta bozunma hızının gluten miktarı arttıkça azaldığı saptandı.

Yüzey özellikleri incelendiğinde,

AYPE matris içerisinde glutenin homojen olarak dağıldığı görüldü. Ancak, dolgu olarak glutenin kullanıldığı blendlerde yüzeylerarası yapışmanın iyi olmadığı, plastifiye gluten varlığında yapışma derecesinin arttığı belirlendi.

Biyobozunurluk sonuçlarına göre,

Gluten varlığında AYPE matrisin bozunmasının özellikle mikroorganizma varlığında etkin olduğu, gluten miktarı arttıkça üreyen mikroorganizma sayısının arttığı gözlemlendi. Ancak, mikroorganizmaların filmlerin kütlelerinde önemli değişime neden

olmadığı görüldü. AYPE/Gluten filmleri için doğaya bırakıldığında bozunmanın hidroliz mekanizması üzerinden ilerleyeceği sonucuna varıldı.

KAYNAKLAR

- [1] **Domenek S, Feuilloy P, Gratraud J, Morel M-H, Guilbert S.** Biodegradability of Wheat Gluten Based Bioplastics. *Chemosphere* 2004;54(4): 551-9.
- [2] **Redl, A; Morel, MH; Bonicel, J; Guilbert, S; Vergnes, B;**Rheological properties of gluten plasticized with glycerol: dependence on temperature, glycerol content and mixing conditions.
- [3] **Introduction to Polymer Science and Chemistry: A problem Solving Approach,** Manas Chanda,1,7-18.
- [4] **Polimer Kimyası, 1981, Bahattin Baysal, Bölüm 1, 9-18**
- [5] **Introduction to Polymer Science and Chemistry- A problem solving approach**
- [6] **Hawley G.G., 1977, The Condensed Chemical Dictionary, Van Nostrand Reinhold USA**
- [7] **M.L. Miller,** The Structure of Polymers, Reinhold Book Comp. New York, 1966.
- [8] **URL:** www.muhendishane.org/kutuphane/temel-malzeme-bilgisi/polimer-molekullerindeki-yapisal-farkliliklar : 15.07.2014
- [9] **Allcock, H.R. and Lampe F.W.** ‘Contemporary Polymer Chemistry’, Practice Hall, Eaglewood Cliffs, N.J. 1990.
- [10] **Rudin A.** ‘The Elements of Polymer Science and Engineering, Chap 1, Academic Press, New York 1982.
- [11] **URL:** www.ami.ac.uk/courses/topics/020_pt/: 15.07.2014

- [12] **Kresge, E.N.** in Polymer Blends. Vol.2 (Paul D.R. and Newman) Academic Press, New York 1978.
- [13] **Saechtling**, Plastic Handbook for the Technologists, Engineering and User, Hanser Publishers, 1987.
- [14] **Biodegradable Polymers, R Chandra, Renu Rustgi** s. 1275,1276
- [15] **Ball, S.G., van de Wal M.H.B.J. and Visser, R.G.F.**, “Progress in understanding the biosynthesis of amylose”, Trends in Plant Science, 3(12): 462-467 (1998).
- [16] **Liungdhal, K.E. Erisksson**, in Advances in Microbial Ecology, Vol.8, ed K.C. Marshall. Plenum, New York, 1985, s. 237.
- [17] **Aubert, J. P., Beguin, P. and Millet, J.**, Biochemistry and Genetics of Cellulose Degradation. Academic, New York, 1988.
- [18] **Chandy, T. and Sharma, C. P.**, **Biomat. Art. Cells Art. Org.**, 1990, 18, 1.
- [19] **Conix, A.**, J. Polymer Sci. 1958, 29, 343.
- [20] **Otey, F.H., Mark, A.M., Mehlretter, C.L. and Russel, C.R.**, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1974, 13, 90.
- [21] **Fields, R.D. and Rodriguez, F.**, Proc. 3rd Int. Biodegradation Symp. Applied Science, New York 1976, s.775
- [22] **URL:** http://holowiki.nss.rpi.edu/wiki/Dichromated_Gelatin 19.07.2014
- [23] **Potts, J. E. , Cleudinng, R. A., Ackart, W.B. and Niegich, W.D.**, Polymer and Ecological Problems. Plenum Press, New York, 1973, s.61
- [24] **Griffin, G.J.L.**, Advances in Chemistry Series, 134, Fillers and Reinforcements for Plastics. American Chemical Society, 1974, s.159.
- [25] **URL:** www.sigmaaldrich.com/catalog : 15.07.2014

- [26] **Marchessault, R.H. , Monasterious, C., Ramsay, B. and Saracovan, I.**, in 33rd IUPAC, Int. Symp. On Macromolecules. IUPAC, Montreal, 1990, s.264.
- [27] **Doi, Y.**, Microbial Polyester. VCH, New York, 1990.
- [28] **Brandl, H., Gross, R.A., Lenz, R.W. and Fuller, R.C.**, Adv. Biochem Eng. Biotech., 1990, 41, 77.
- [29] **Hopfeukerg, H.B.**, in AICNE Sym. Ser. Vol. 77, ed. S.K. Chandrasekaran. 1981, s 37.
- [30] **Huang, S.J., Pavlikso, J.A., Benicewicz, B. and Wringer, E.** Polym. Repr. Am. Chem. Sco. Div. Polym. Chem., 1981, 22, 56.
- [31] **Fukunaga , F. Nesta, K., Tuchibana, K., Akemara, T. T. and Sumina, S.**, Jpn. kokai, 1976, 76,25,786.
- [32] **Harris, F.W. and Post., L.K.**, J. Polm. Sci. Polym. Lett. Ed., 1975, 13, 225.
- [33] **Barim, B. and Dcanin, R.D.**, Polym. Plast. Technol. Eng., 1973, 2, 1.
- [34] **Huang, S.J. and Kitchen, O.**, The University of Connecticut, Storrs, CT, unpublished results; Kitchen, O. PhD. Dissertation, University of Connecticut, Storrs, CT, 1984.
- [35] **Darby, R.T. and Kaplan, A.M.**, Appl. Microbiol., 1968,6,900.
- [36] **Shiev, W.T.**, in Drug Carrier in Biology and Medicine, ed. G. Gregoriadis Academic Press, New York, 1979 s.4.
- [37] **Brown, A.E.**, Mod. Plast., 1946,23,189.
- [38] **Hegyeli, A.F.**, J. Biomed Mater. Res., 1973, 7, 205.
- [39] **Lt Yan, C. X. and Chen, X.**, Biomaterials, 1991, 12, 640.

- [40] **Couveur, P., Roland, M. and Speisen, P.**, US Patent No. 4,329,332, 1982.
- [41] **Vezein, W.R. and Florence, T.**, J. Biomed Matter. Res. , 1980,14,93.
- [42] **Leonard, F., Kulkarni, R.K., Brandes, G., Nelson, J. and Cameron, J.J.**,
Appl. Polym. Sci., 1960, 10,259.
- [43] **Wade, W.R. and Leonard, F.**, J. Biomed. Mater. Res., 1972,6,25.
- [44] **Leonard, F.**, Org. Coat. Plast. Chem., 1971,31,225.
- [45] **Kopecek, J. and Sprinel, L.**, Polym. Medicine, 1974, 4, 109.
- [46] **Timmer, W.**, Chem. Technol., 1979,9,175.
- [47] **Otey, F.H., Westhoff, R.P. and Mehletter, C.L. Staerke**, 1972, 24, 267.
- [48] **Boggs, W.**, US Patent No. 2,908,657. 13 Ekim 1967.
- [49] **Bennet, L., Otey, F.H. and Mehlretter, C.L.**, J. Cell. Past., 1967,3,369.
- [50] **Liungdahl, K.E. Erisksson**, in Advances in Microbial Ecology, Vol.8, ed. K.C. Marshall. Plenum, New York, 1985, s.237.
- [51] **Gardener, R. M., Buchman, C.M., Komark, R., Dorschel, D., Boggs, C. and White, A. W.**, J. Appl. Polym. Sci., 1994, 52(10),1477.
- [52] **Cator, P.A. and Mechalas, B.J.**, J. Polym. Sci. Part C, 1969,28,225.
- [53] **Tokiwa, Y. and Suzuki, T.**, Nature,1977,270,76.
- [54] **Fiazza, E.J. and Schmitt, E.E.**, J. Biomed. Mater. Res. Symp., 1971, 1, 43.
- [55] **Schmitt, E.E. and Polistina, R.A.**, US Patent No.3 297 033.

- [56] **Negoro, S., Taniguchi, T. Kanaoka, M., Kimura, H. and Okada, H., J. Bacteriol., 1983,55,22.**
- [57] **Kinoshita, S., Negora, S., Muramatsu, M., Bisaria, V.S., Sawada, S. and Okada, Eur. J. Biochem., 1977,80,489.**
- [58] **Kinoshita, S., Terada, T., Taniguchi, L.T., Takene, Y., Masuda, S., Matsunaga, N. and Okada,H., Eur. J. Biochem., 1981,116,547.**
- [59] **Huang, S.J., Bitritto, M., Leong, K.W., Paulisko, J., Roby, M. Knox, J.R., Adv. Chem. Ser., 1978,169,205.**
- [60] **Bailey, W.J., Okamoto, Y., Kuo, W.C. and Varita T., Proc. 3rd Int. Biodegradation Symp. Applied Science, Barking, 1976, s.765**
- [61] **Tikiwa, Y., Suzuki, T and Ando, T., J. Appl. Polym. Sci. 1979,24,1701.**
- [62] **Carby, R.T. and Kaplan, A.M., Appl. Microbiol., 1968,16,900.**
- [63] **Haung, S.J., Macri, C., Roby, M., Benedict, C. and Cameron, J.A., ACS Symp. Ser., 1981,172,471.**
- [64] **Leong, K.W., Brott, B.C. and Langer, R., J. Biomed Mater 1984,19,941.**
- [65] **Conix, A., J. Polym. Sci., 1958, 29, 343.**
- [66] **Ron, E., Mathiowitz, E., Mathiowit, G. and Langer, R., Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., 1989,30 (1), 462.**
- [67] **Casey, J.P. and Manly, D.C. (eds), Proc. 3rd Int. Biodegradation Symp. Applied Science Publishers, New York, 1976, s.819.**
- [68] **Suzuki, T., J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp., 1979,35,431.**
- [69] **Watanabe, Y. Morita, M., Hamade, N. and Tsujisake, Y., Agric. Biol. Chem., 1975,39,2447.**

- [70] **Morita, M. and Watanabe, Y.**, *Agric. Biol. Chem.*, 1977,41,1535.
- [71] **Huang, S.J., Wang, I.F. and Quinga,E.**, in *Modification of Polymers*, ed. C.F. Carraher and J.A. Moore. Plenum, New York, 1983, s.75.
- [72] **Huang, S.J.,Quinga, E. and Wang, I.F.**, *Org. Coat. Appl. Polym. Sci. Proc.*, 1982, 46, 345.
- [73] **Huang, S.J. and Kitchen, O.**, The University of Connecticut, Storrs CT, unpublished results; Kitchen, O. PhD dissertation, University of Connecticut, Storrs, CT, 1984.
- [74] **A. Göpferich**, *Biomaterials*, 1996, 17, 103
- [75] **A-C. Albertsson and S. Karlsson** in *Degradable Materials: Perspectives, Issues and Opportunities*, Eds., S.A. Barenberg, J.L. Brash, R. Narayan and A.E. Redpath, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 1990, 263.
- [76] **A.C. Palmisano and C.A. Pettigrew**, *Bioscience*, 1992, 42, 680.
- [77] **Towards Common Ground - Meeting Summary of the International Workshop on Biodegradability**, Annapolis, MD, USA, 1992.
- [78] **T. St. Pierre and E. Chiellini**, *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 1986, 1, 467.
- [79] **T. St. Pierre and E. Chiellini**, *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 1987, 2, 4.
- [80] **L. Stryer**, *Biochemistry*, 2nd Edition, W.H. Freeman and Company, San Francisco, CA, USA, 1981.
- [81] **T.A. Anderson, R. Tsao and J.R. Coats**, *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 1993, 1, 301.
- [82] **P.J. Whitney, C.H. Swaffield and A.J. Graffam**, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 1993, 31, 179.

- [83] **M. Van der Zee, J.H. Stoutjesdijk, P.A.A.W. Van der Heijden and D. De Wit**, Journal of Environmental Polymer Degradation, 1995, 3, 235.
- [84] **G. Eggink, M. Van der Zee and L. Sijtsma**, International edition of the IOP on Environmental Biotechnology, IOP Milieubiotechnologie, The Hague, The Netherlands, 1995, s.7.
- [85] **A.L. Andrady**, Journal of Macromolecular Science C, 1994, 34, 25.
- [86] **J.M. Mayer and D.L. Kaplan in Biodegradable Polymers and Packaging**, Eds., **C. Ching, D.L. Kaplan and E.L. Thomas**, Technomic Publishing Co. Inc., Lancaster, PA, USA, 1993, s.233.
- [87] **ASTM G21-96 (2002)**, Standard Practice for Determining Resistance of Synthetic Polymeric Materials to Fungi, 2002.
- [88] **ASTM G22-76 (1996)**, Standard Practice for Determining Resistance of Plastics to Bacteria, 1996. (Withdrawn 2001)
- [89] **ISO 846**, Plastics - Evaluation of the Action of Microorganisms, 1997.
- [90] **ISO 9408**, Water Quality - Evaluation of Ultimate Aerobic Biodegradability of Organic Compounds in Aqueous Medium by Determination of Oxygen, 1999.
- [91] **ISO 10708**, Water Quality - Evaluation in an Aqueous Medium of the Ultimate Aerobic Biodegradability of Organic Compounds - Determination of Biochemical Oxygen Demand in a Two-phase Closed Bottle Test, 1997.
- [92] **OECD 301D, Ready Biodegradability**: Closed Bottle Test, Guidelines for Testing of Chemicals, Organization for Economic Cooperation and Development (OECD), Paris, France, 1993.
- [93] **OECD 302C**, Inherent biodegradability: Modified MITI Test (II), 1993.
- [94] **ISO 6060**, Water Quality - Determination of the Chemical Oxygen Demand, 1989.

- [95] **ISO 10707**, Water Quality - Evaluation in an Aqueous Medium of the 'Ultimate' Aerobic Biodegradability of Organic Compounds - Method by Analysis of Biochemical Oxygen Demand (Closed Bottle Test), 1997.
- [96] **ISO 14851**, Determination Of The Ultimate Aerobic Biodegradability Of Plastic Materials In An Aqueous Medium - Method By Measuring The Oxygen Demand In A Closed Respirometer, 2004.
- [97] **L. Tilstra and D. Johnsonbaugh**, Journal of Environmental Polymer Degradation, 1993, 1, 247.
- [98] **ISO 9439**, Water Quality - Evaluation Of Ultimate Aerobic Biodegradability Of Organic Compounds In Aqueous Medium - Carbon Dioxide Evolution Test, 2000.
- [99] **ISO 14852**, Determination Of The Ultimate Aerobic Biodegradability Of Plastic Materials In An Aqueous Medium - Method By Analysis Of Evolved Carbon Dioxide, 1999.
- [100] **EN 14047**, Packaging - Determination of the Ultimate Aerobic Biodegradability of Packaging Materials in an Aqueous Medium - Method by Analysis of Evolved Carbon Dioxide, 2003.
- [101] **OECD 301B**, Ready biodegradability: Modified Sturm test, Guidelines for Testing of Chemicals, Organization for Economic Cooperation and Development (OECD), Paris, France, 1993.
- [102] **ASTM D5511-02**, Standard Test Method for Determining Anaerobic Biodegradation of Plastic Materials Under High-Solids Anaerobic-Digestion Conditions, 2002.
- [103] **M. Day, K. Shaw and J.D. Cooney**, Journal of Environmental Polymer Degradation, 1994, 2, 121.
- [104] **P. Puechner, W.-R. Mueller and D. Bardtke**, Journal of Environmental Polymer Degradation, 1995, 3, 133.

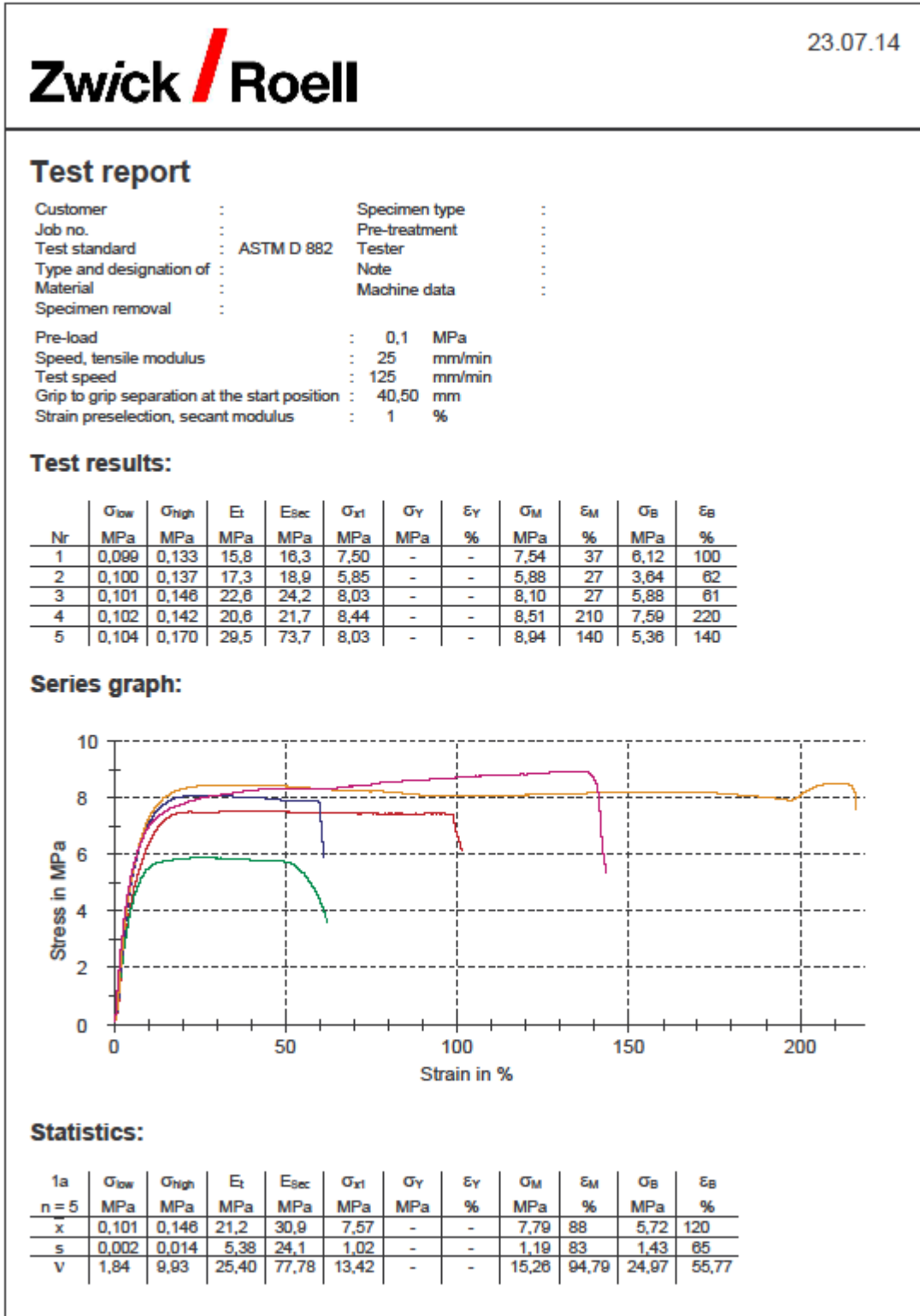
- [105] **J.E. Potts** in **Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers**, Ed., **H.H.G. Jellinek**, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, The Netherlands, 1978, 617.
- [106] **K.J. Seal** in **Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers**, Ed., **G.J.L. Griffin**, Blackie Academic and Professional, London, UK, 1994, 116.
- [107] **H.B. Greizerstein, J.A. Syracuse and P.J. Kostyniak**, *Polymer Degradation and Stability*, 1993, 39, 251.
- [108] **R.A. Gross, J-D. Gu, D. Eberiel and S.P. McCarthy**, *Journal of Macromolecular Science A*, 1995, 32, 613.
- [109] **R. Bartha and A. Yabannavar**, Proceedings of the Fourth International Workshop on Biodegradable Plastics and Polymers and Fourth Annual Meeting of the Bio-Environmentally Degradable Polymer Society, Durham, NH, USA, 1995, s28.
- [110] **J.M. Krochta, J.S. Hudson and R.J. Avena-Bustillos**, Annual Meeting of the Institute of Food Technologists, Anaheim, CA, USA, 1990.
- [111] **L. Allen, A.I. Nelson, M.P. Steinberg and J.N. McGill**, *Food Technology*, 1963, 17, 1437.
- [112] **H.J. Park and M.S. Chinnan**, in Proceedings of the International Winter Meeting, American Society of Agricultural Engineers, Chicago, IL, USA, 1990, Paper No. 90-6510.
- [113] **R.D. Hagenmaier and P.E. Shaw**, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1990, 38, 9, 1799.
- [114] **Case, S.E., Hamann, D.D., and Schwartz, S.J.** 1992. Effect of starch gelatinization on physical properties of extruded wheat-and corn-based products.
- [115] **Turaçlı H.** 2003 'Ekstrüzyon Teknolojisine Giriş' Pagev Yayınları, İstanbul, 2. Baskı.

- [116] **Saçak M.**, 2005: Polimer Teknolojisi, Gazi Kitabevi, 431, Ankara.
- [117] **Nairn, J. A.**, 2003: Polymer Characterization, Materials Science and Engineering, 5473.].
- [118] URL : www.an-ka.com/KMDefault.aspx?cntid=1219 : 15.07.2014
- [119] **Brundle, C. R., Evans, C. A., Wilson, J. S.**, 1992: Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films, Butterworth-Heinemann, 751, U.S.A.].
- [120] **Frater, R., Hird, J. F. R., Moss, H. J., & Yates, J. R.** (1960). A role for thiol and disulphide groups in determining the rheological properties of dough made from wheat flour. Nature, 186, 451–454.
- [121] **A.G. Pedroso, D.S. Rosa.** Mechanical, thermal and morphological characterization of recycled LDPE/corn starch blends.
- [122] **Zeng, J. B., Jiao, L., Li, Y. D., Srinivasan, M., Li, T., & Wang, Y. Z.** (2011). Bio-based blends of starch and poly (butylene succinate) with improved miscibility, mechanical properties, and reduced water absorption. Carbohydrate Polymers, 83,762–768.

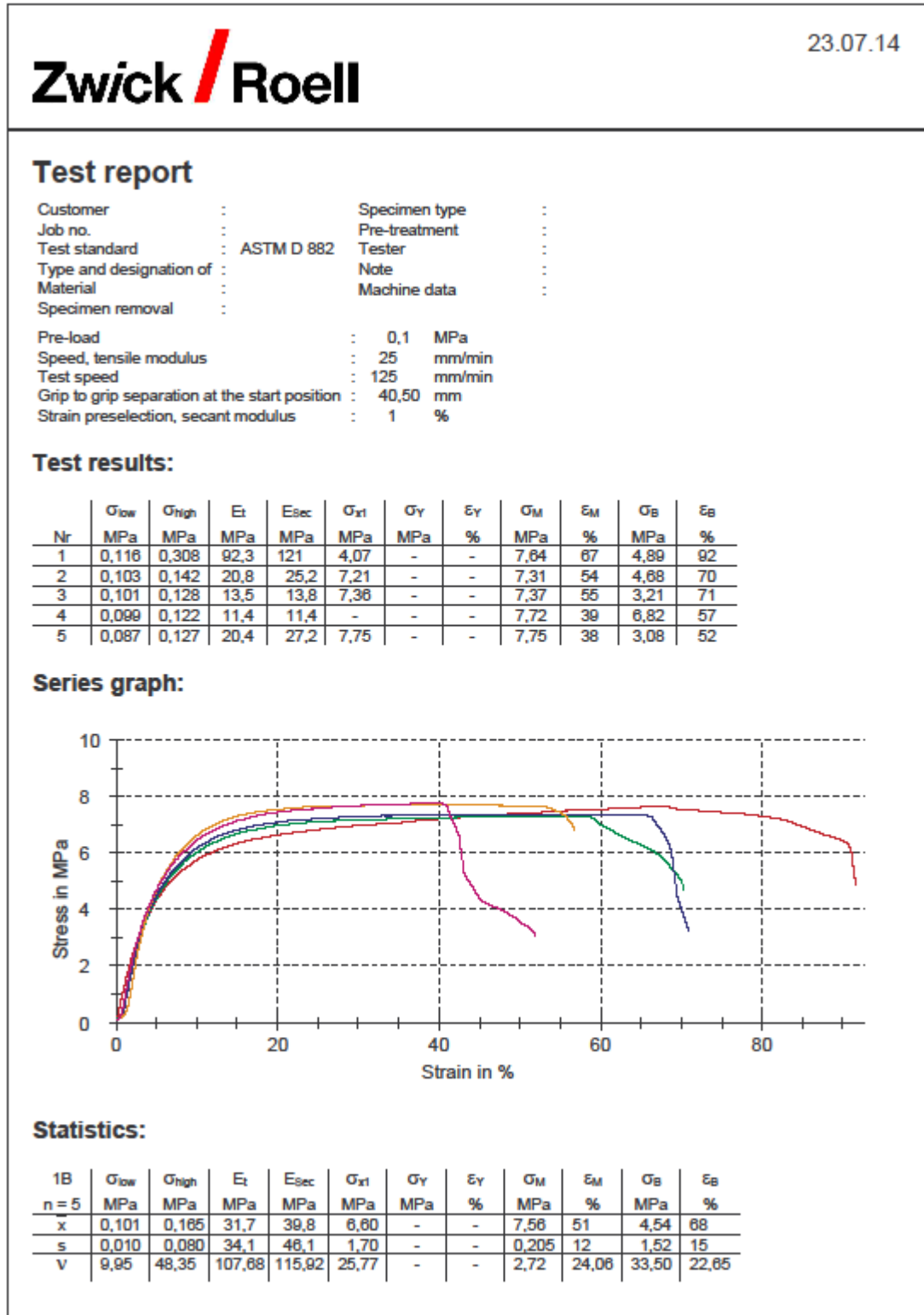
EKLER

EK A.1 : Çekme Test Sonuç Raporları

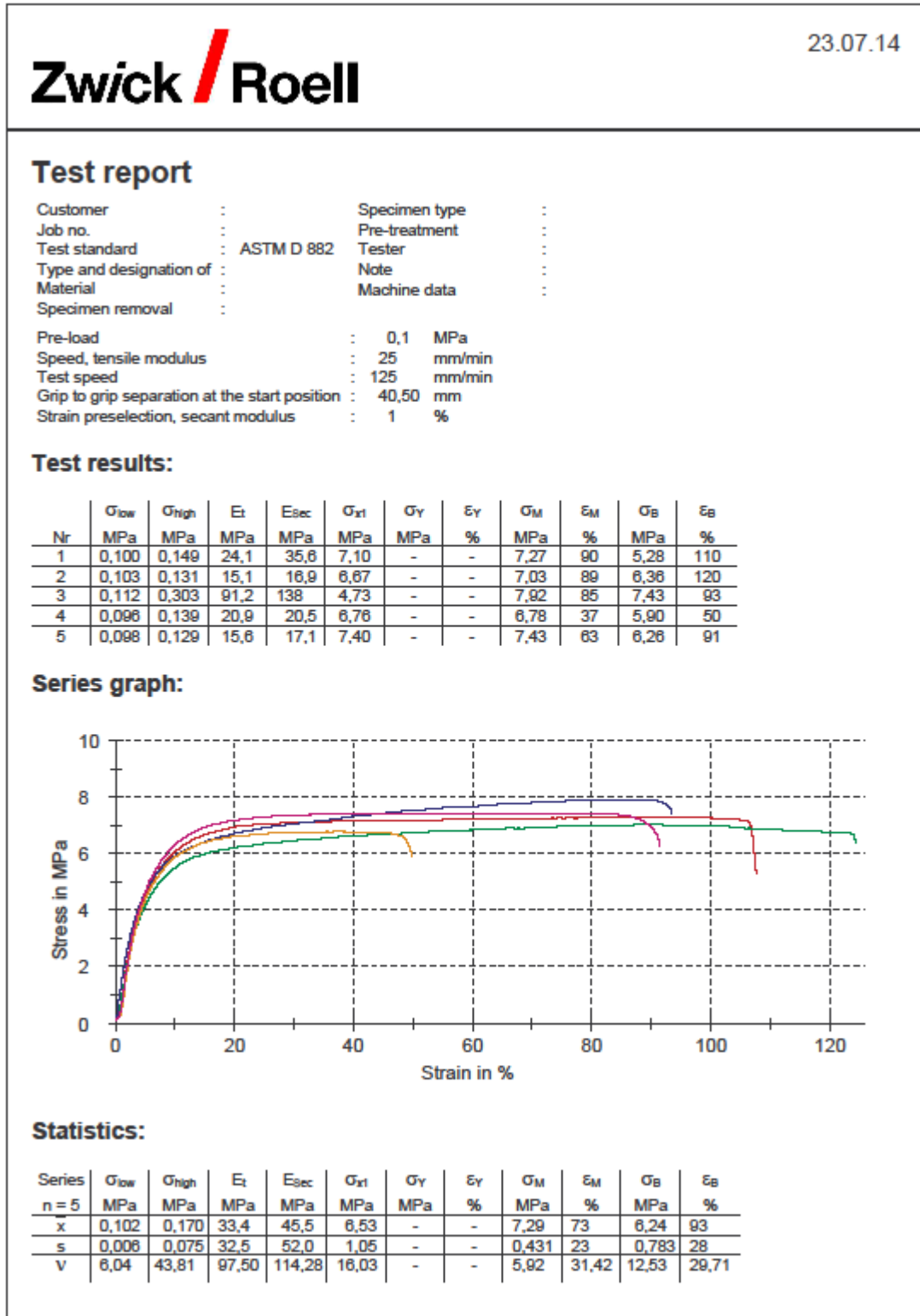
1-a Çekme Test Sonuç Raporu



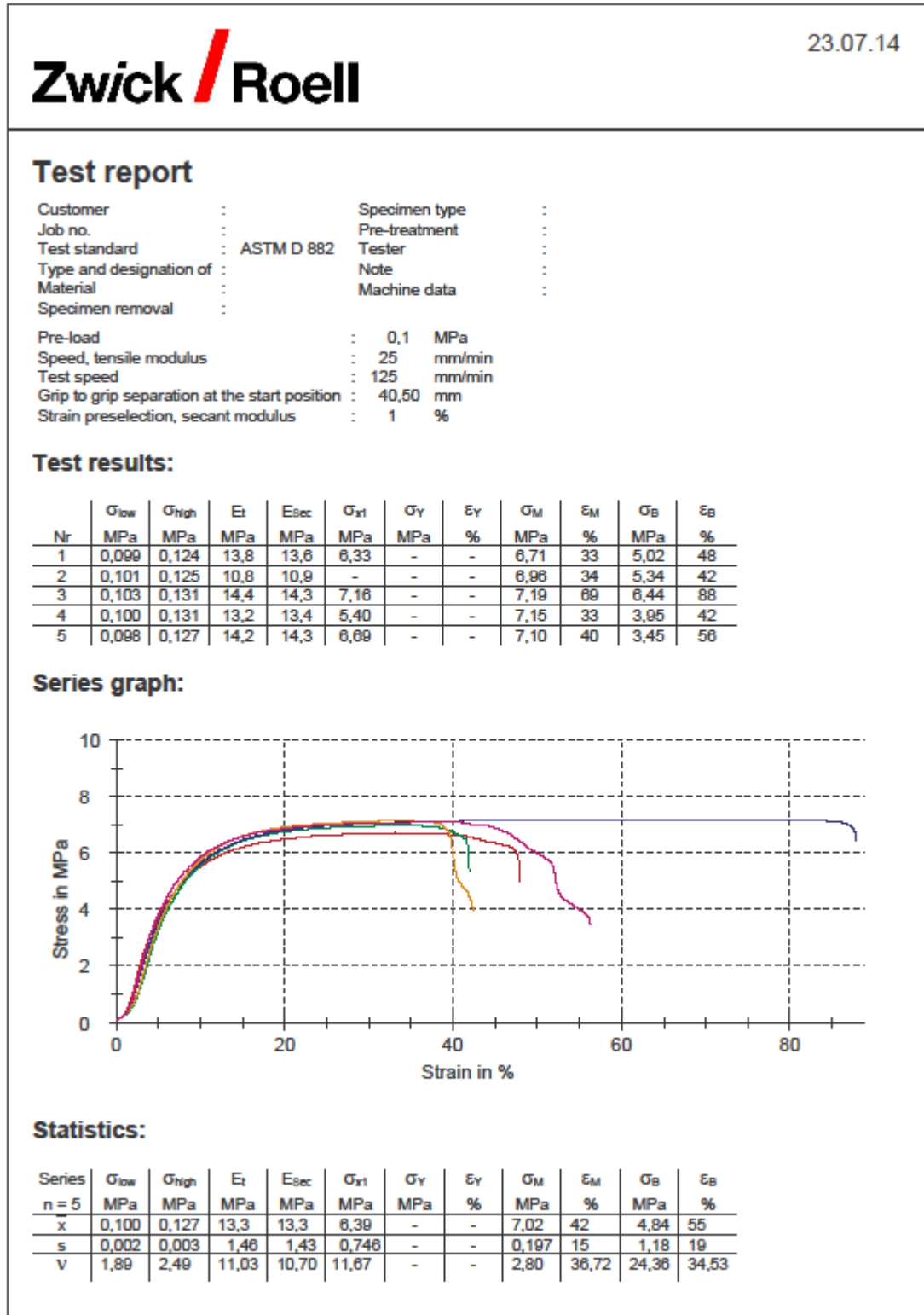
1-b Çekme Test Sonuç Raporu




1-c Çekme Test Sonuç Raporu



1-d Çekme Test Sonuç Raporu



2-a Çekme Test Sonuç Raporu


23.07.14

Test report

Customer : Specimen type :
 Job no. : Pre-treatment :
 Test standard : ASTM D 882 Tester :
 Type and designation of : Note :
 Material : Machine data :
 Specimen removal :

Pre-load : 0,1 MPa
 Speed, tensile modulus : 25 mm/min
 Test speed : 125 mm/min
 Grip to grip separation at the start position : 40,50 mm
 Strain preselection, secant modulus : 1 %

Test results:


Nr	σ_{low} MPa	σ_{high} MPa	E_t MPa	E_{sec} MPa	σ_{xt} MPa	σ_Y MPa	ϵ_Y %	σ_M MPa	ϵ_M %	σ_B MPa	ϵ_B %
1	0,102	0,133	15,3	15,7	8,57	-	-	8,74	250	6,62	260
2	0,099	0,155	28,5	31,2	8,27	-	-	8,28	32	2,37	85
3	0,098	0,131	17,5	16,7	7,95	-	-	8,44	440	6,93	470
4	0,100	0,141	19,8	23,9	8,85	-	-	7,11	210	5,45	220
5	0,096	0,115	11,2	11,1	8,38	0,0955	0,082	8,44	110	6,52	150

Series graph:

Statistics:

Series	σ_{low} MPa	σ_{high} MPa	E_t MPa	E_{sec} MPa	σ_{xt} MPa	σ_Y MPa	ϵ_Y %	σ_M MPa	ϵ_M %	σ_B MPa	ϵ_B %
n = 5											
x	0,099	0,135	18,4	19,7	8,00	0,0955	0,082	8,20	210	5,58	240
s	0,002	0,015	6,42	7,88	0,684	-	-	0,634	160	1,88	150
v	2,39	10,75	34,88	39,95	8,54	-	-	7,73	74,88	33,69	61,53

2-b Çekme Test Sonuç Raporu



23.07.14

Test report

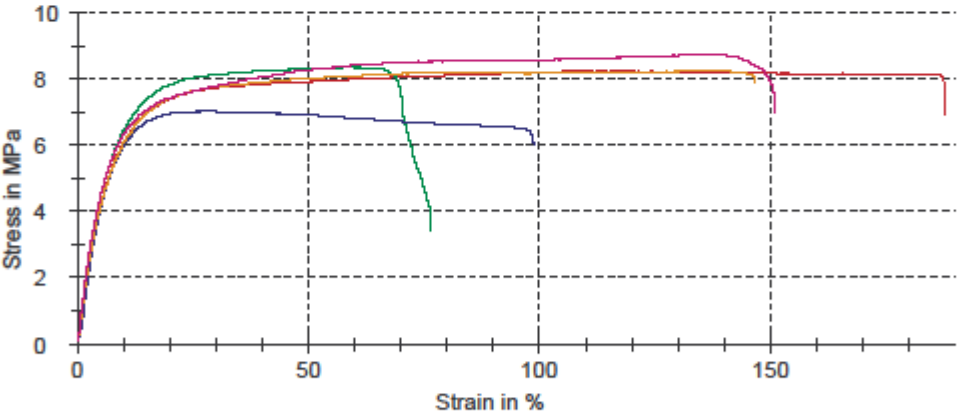
Customer : Specimen type :
 Job no. : Pre-treatment :
 Test standard : ASTM D 882 Tester :
 Type and designation of : Note :
 Material : Machine data :
 Specimen removal :

Pre-load : 0,1 MPa
 Speed, tensile modulus : 25 mm/min
 Test speed : 125 mm/min
 Grip to grip separation at the start position : 40,50 mm
 Strain preselection, secant modulus : 1 %

Test results:

Nr	σ_{low} MPa	σ_{high} MPa	E_t MPa	E_{sec} MPa	σ_{xt} MPa	σ_Y MPa	ϵ_Y %	σ_M MPa	ϵ_M %	σ_B MPa	ϵ_B %
1	0,108	0,167	29,7	46,9	7,64	-	-	8,22	120	6,91	190
2	0,149	0,228	38,0	56,6	7,84	-	-	8,36	58	3,43	78
3	0,104	0,161	28,0	32,9	7,01	-	-	7,02	28	6,01	99
4	0,107	0,186	39,5	68,5	7,31	-	-	8,23	140	7,87	150
5	0,108	0,225	55,4	96,4	6,70	-	-	8,78	140	6,95	150

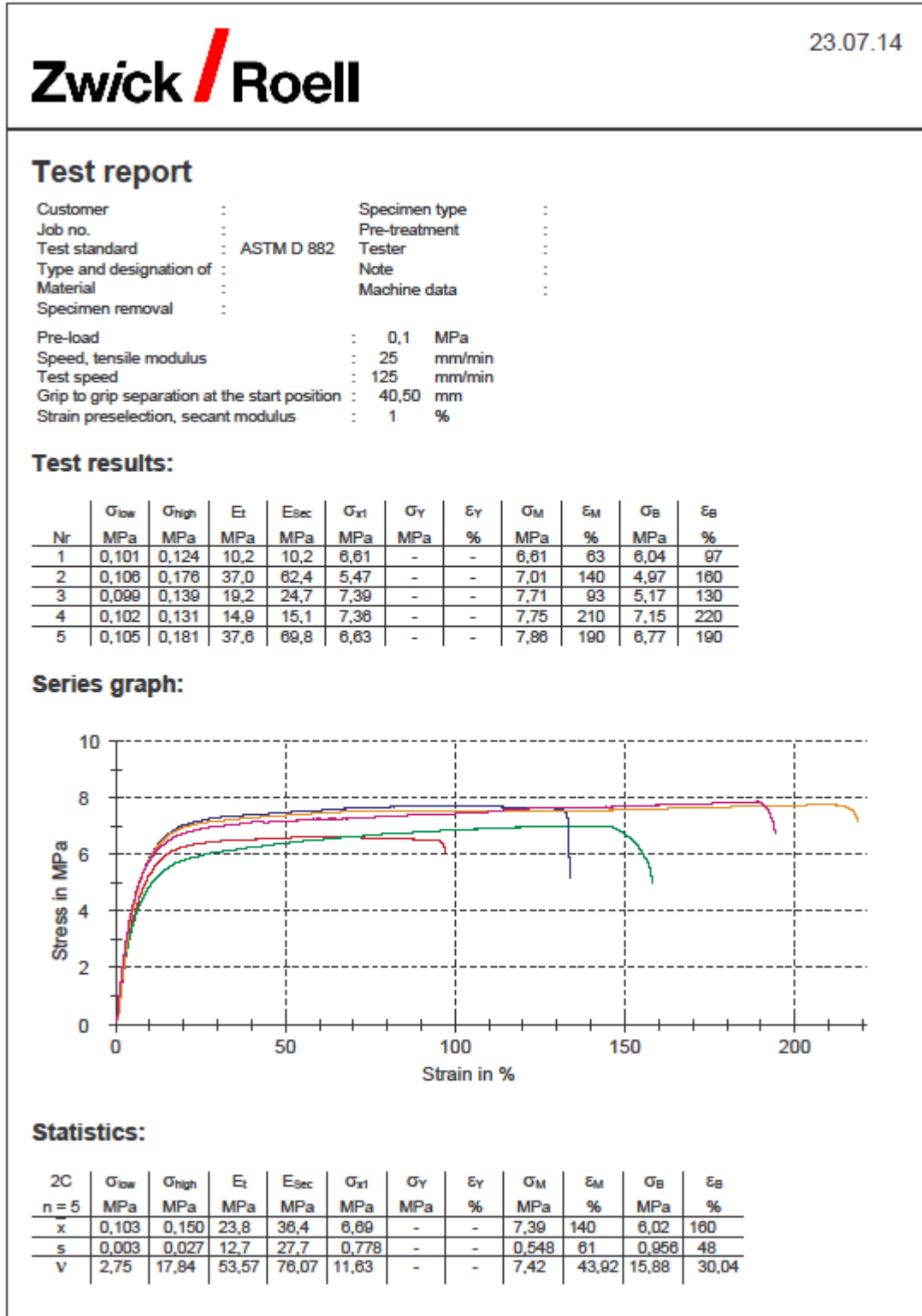
Series graph:



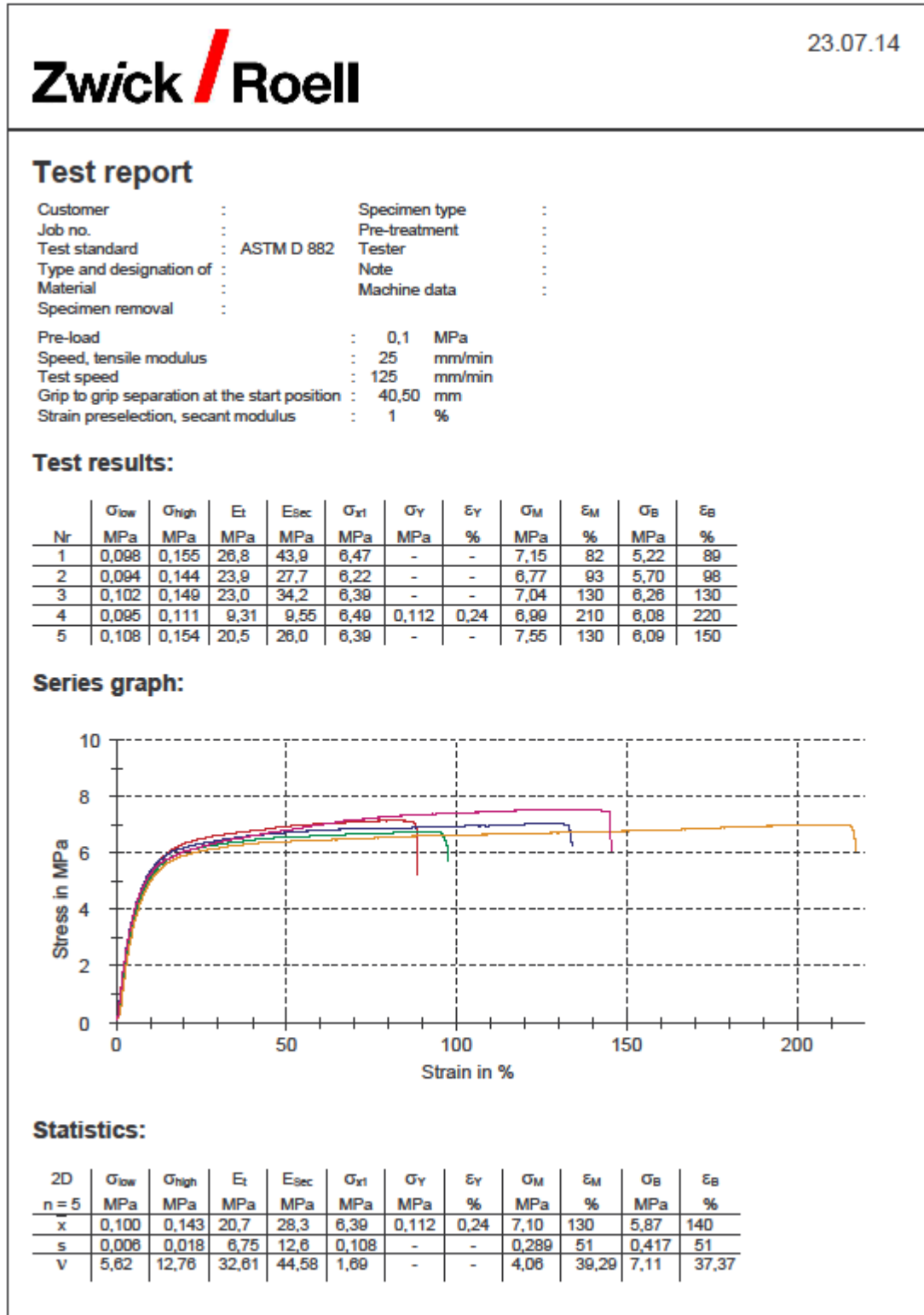
Statistics:

Series	σ_{low} MPa	σ_{high} MPa	E_t MPa	E_{sec} MPa	σ_{xt} MPa	σ_Y MPa	ϵ_Y %	σ_M MPa	ϵ_M %	σ_B MPa	ϵ_B %
n = 5											
x	0,115	0,193	38,1	60,3	7,30	-	-	8,12	95	6,24	130
s	0,019	0,031	10,9	24,0	0,461	-	-	0,850	50	1,70	44
v	16,48	16,27	28,61	39,88	6,32	-	-	8,01	52,51	27,31	33,58

2-c Çekme Test Sonuç Raporu

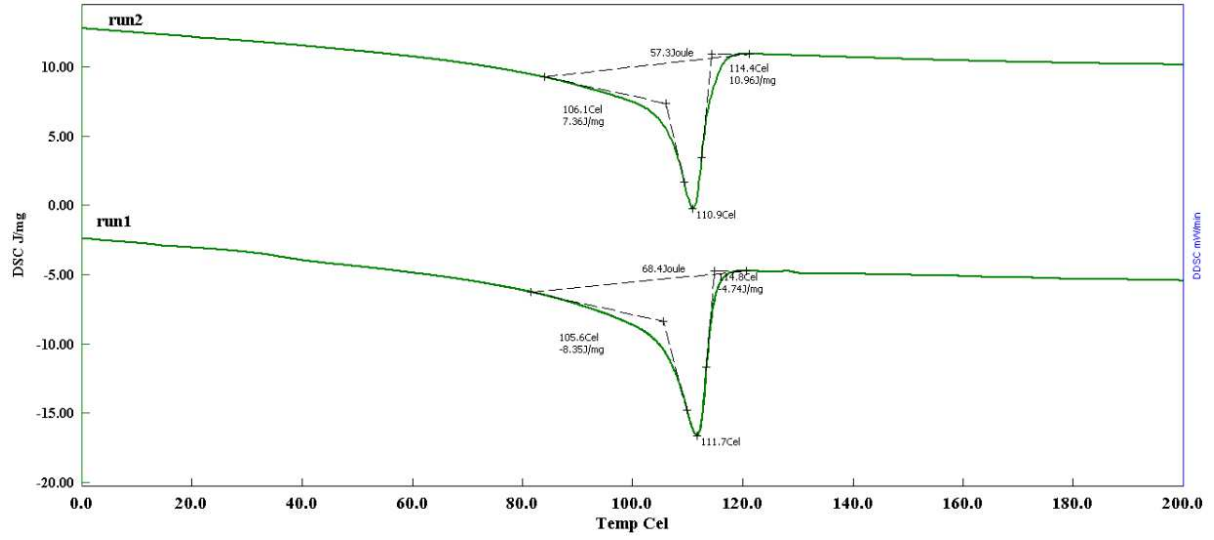


2-d Çekme Test Sonuç Raporu

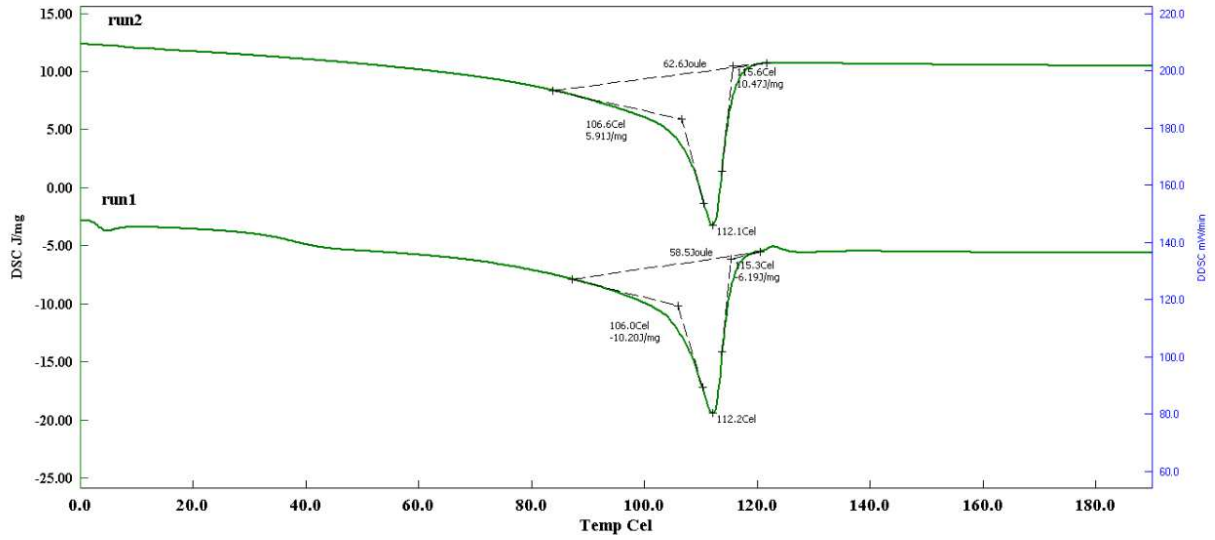


EK A.2 : DSC Sonuç Grafikleri

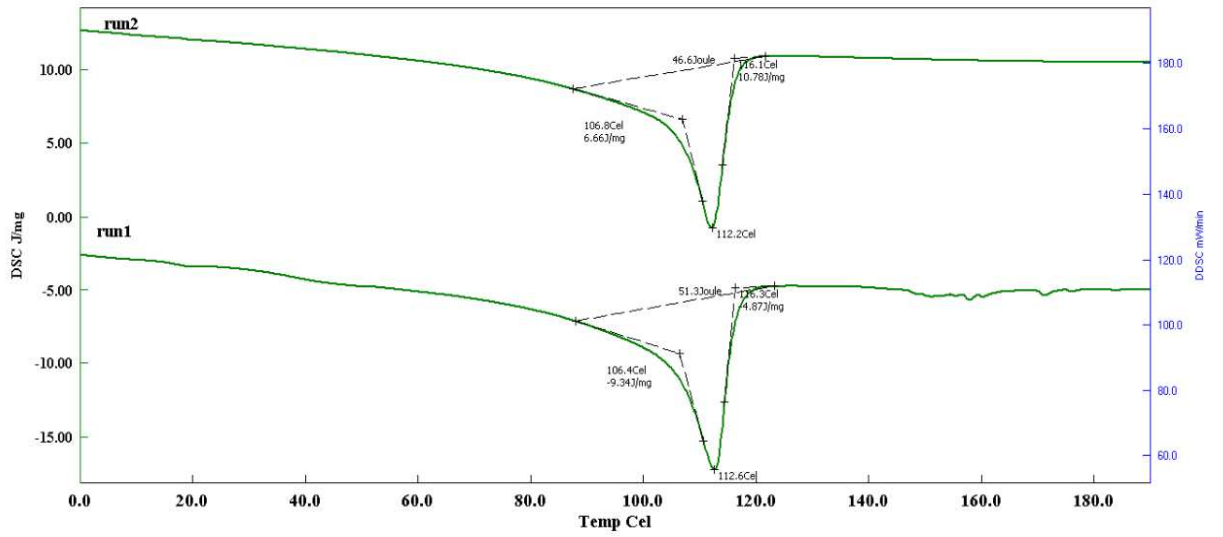
1-a



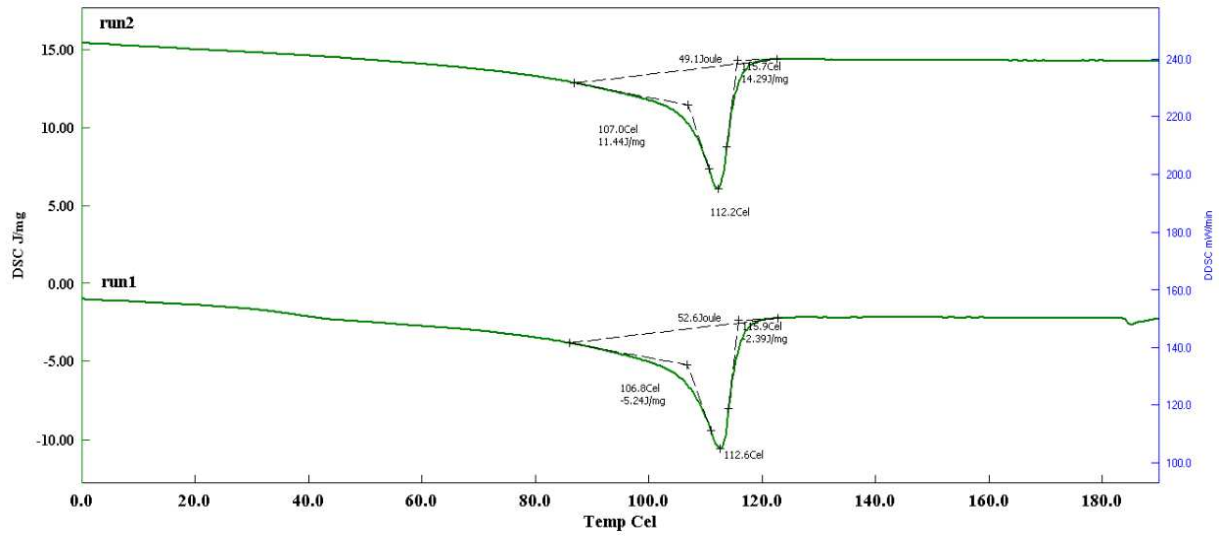
1-b



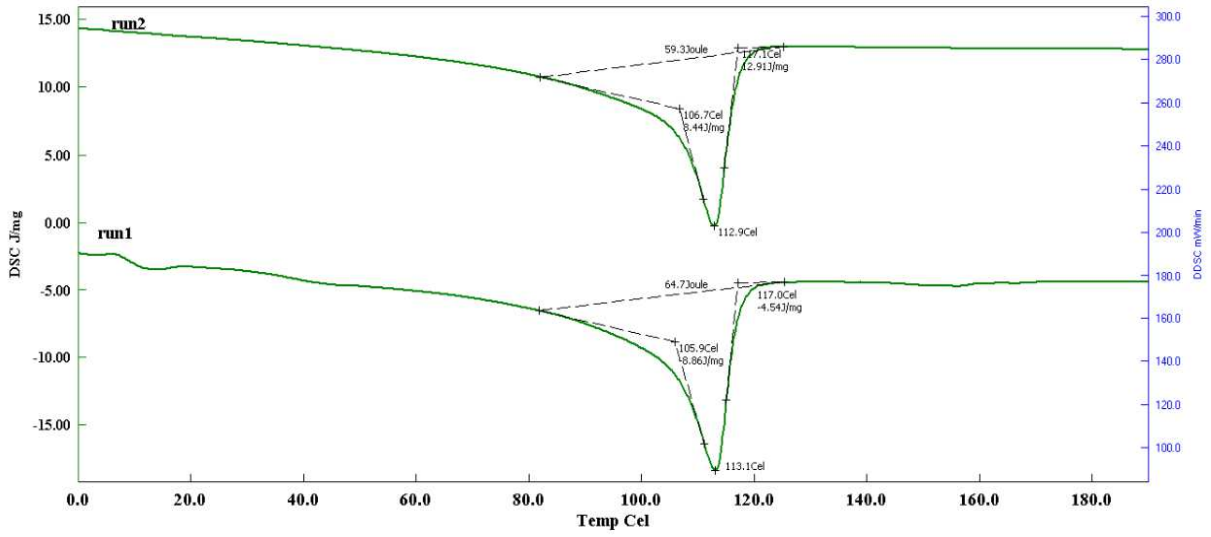
1-c



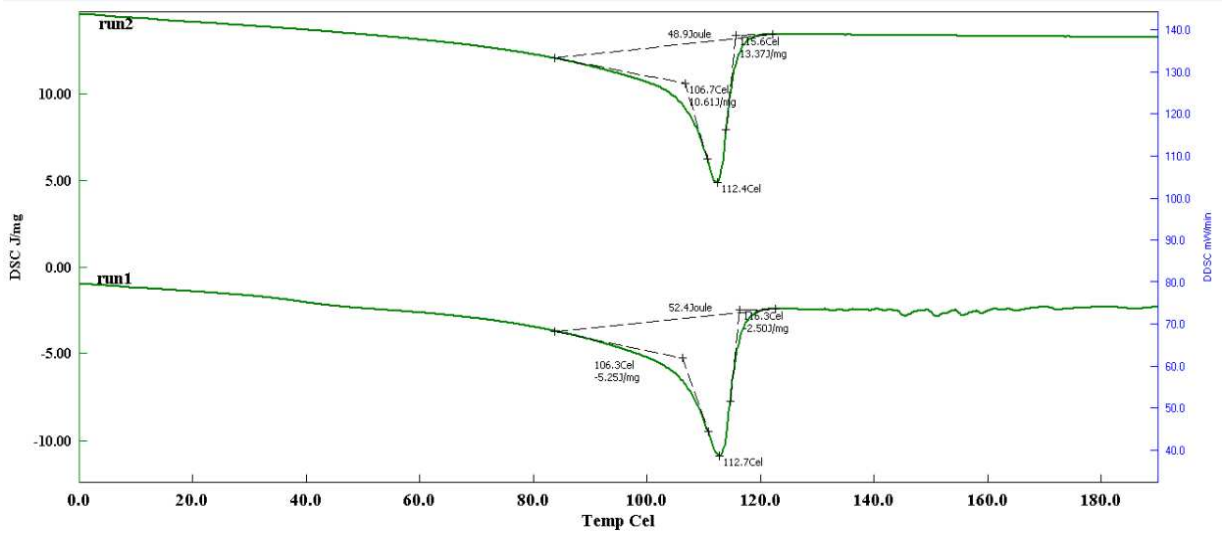
1-d



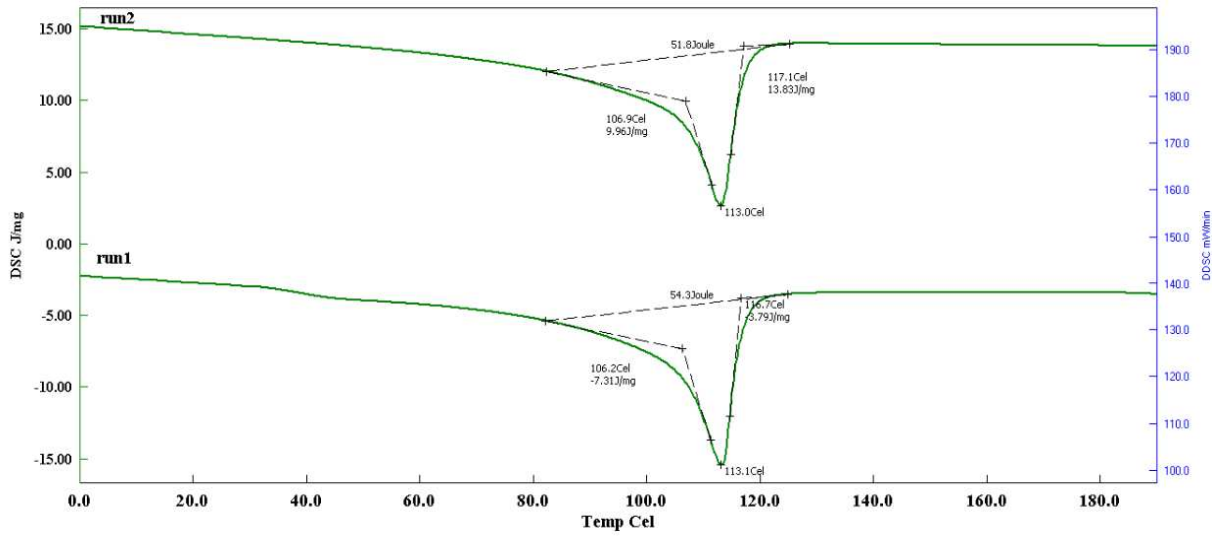
2-a



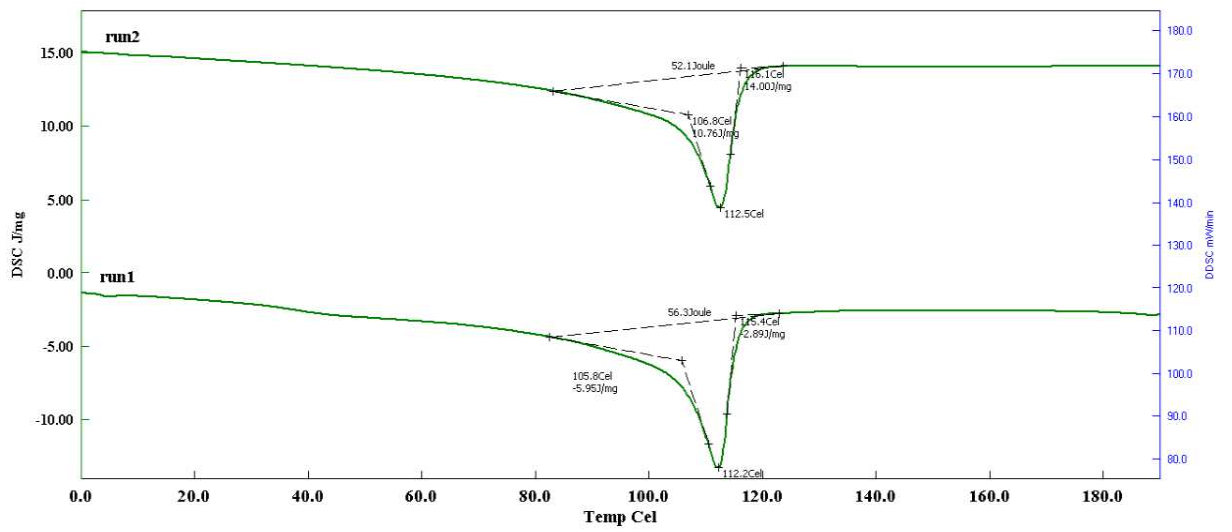
2-b



2-c



2-d



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Dila AÇIKGÖZ

Doğum Yeri ve Tarihi: İzmir, 1988

Adres: 1900 sokak no: 48 d: 1 Bayraklı/ İzmir

E-Posta: dilaacikgoz@gmail.com

Lisans: Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

“ IV. Fiziksel Kimya” kongresi “Gluten Bazlı Biyobozunur Blendlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu” adlı poster bildiri.