



T.C.

**BARTIN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**POLİHİDROKSİBUTİRAT BİYOPOLİMERİNİN TERMAL,  
MORFOLOJİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE  
SELÜLOZİK LİFLERİN ETKİLERİ**

**HAZIRLAYAN**

**Leyla AKTÜRK**

**DANIŞMAN**

**DOÇ. DR. Deniz AYDEMİR**

**BARTIN-2017**



**T.C.**

**BARTIN ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**POLİHİDROKSİBUTİRAT BİYOPOLİMERİNİN TERMAL, MORFOLOJİK VE  
YAPISAL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE SELÜLOZİK LİFLERİN ETKİLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HAZIRLAYAN**

**Leyla AKTÜRK**

**JÜRİ ÜYELERİ**

Danışman	:	Doç. Dr. Deniz AYDEMİR	-	Bartın Üniversitesi
Üye	:	Doç. Dr. Gökhan GÜNDÜZ	-	Bartın Üniversitesi
Üye	:	Yrd. Doç. Dr. Alperen KAYMAKÇI-		Kastamonu Üniversitesi

**BARTIN-2017**

## KABUL VE ONAY

Leyla AKTÜRK tarafından hazırlanan “POLİHİDROKSİBUTİRAT BİYOPOLİMERİNİN TERMAL, MORFOLOJİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE SELÜLOZİK LİFLERİN ETKİLERİ” başlıklı bu çalışma, 02.06.2017 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak jürimiz tarafından Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Deniz AYDEMİR (Danışman)

Üye : Doç. Dr. Gökhan GÜNDÜZ (Üye)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Alperen KAYMAKÇI (Üye)

Bu tezin kabulü Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...../...../20.... tarih ve 20...../.....-..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. H. Selma ÇELİKAY  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## **BEYANNAME**

Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre Doç.Dr. Deniz AYDEMİR danışmanlığında hazırlamış olduğum “POLİHİDROKSİBUTİRAT BİYOPOLİMERİNİN TERMAL, MORFOLOJİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE SELÜLOZİK LİFLERİN ETKİLERİ” başlıklı yüksek lisans tezimin bilimsel etik değerlere ve kurallara uygun, özgün bir çalışma olduğunu, aksinin tespit edilmesi halinde her türlü yasal yaptırımını kabul edeceğimi beyan ederim.

02/06/2017

Leyla AKTÜRK

## ÖNSÖZ

“Polihidroksibutirat Biyopolimerinin Termal, Morfolojik Ve Yapısal Özellikleri Üzerine Selülozik Liflerin Etkileri” isimli bu çalışma, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

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

Tezimin değerlendirilmesi ve incelenmesi süresince değerli görüşlerinden faydalandığım Doç. Dr. Gökhan GÜNDÜZ ve Yrd. Doç. Dr. Alperen KAYMAKÇI’ya teşekkür ederim. Bartın Üniversitesi Merkez Laboratuvarında SEM ve XRD analizlerinin yapılmasında yardımcı olan Uzman Halil EŞGİN ve Uzman V. Murat YILMAZ’a teşekkür ederim.

Her zaman maddi ve manevi desteklerini gördüğüm aile fertlerim, babam Mehmet AKTÜRK, annem Münevver AKTÜRK, abim A. Cemal AKTÜRK, ablam Tuba AKTÜRK, kız kardeşlerim Hatice AKTÜRK ve Sakine Aktürk, erkek kardeşim Ö. Faruk AKTÜRK’e sonsuz şükranlarımı sunarım.

Leyla AKTÜRK

## ÖZET

### Yüksek Lisans Tezi

## POLİHİDROKSİBÜTİRAT BİYOPOLİMERİNİN TERMAL, MORFOLOJİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE SELÜLOZİK LİFLERİN ETKİLERİ

Leyla AKTÜRK

Bartın Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Deniz AYDEMİR

Bartın-2017, sayfa: XIV+45

Bu çalışmanın amacı; Polihidroksibütirat (PHB) biyopolimerinin termal (TGA/DTG ve DTA), morfolojik (SEM) ve yapısal (FTIR ve XRD) özellikleri üzerine bakteriyel selüloz (BC), pamuk (P), ısıl işlem görmüş odundan elde edilen  $\alpha$ -selüloz (HT) ve ısıl işlem görmemiş odundan elde edilen  $\alpha$ -selüloz gibi farklı selülozik liflerin etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmada solvent yöntemi kullanılarak PHB matriksi selülozik liflerle sırasıyla karıştırılmıştır. PHB'nin çözülmesinde kloroform kullanılmış ve karışım ultrasonik ve manyetik karıştırıcılar kullanılarak sağlanmıştır. Elde edilen biyokompozit filmlerin termogravimetrik analiz (TGA/DTG) ve derivatif termal analiz (DTA) ile termal özellikleri, elektron mikroskobu (SEM) ile morfolojik karakterizasyonu, x-ışını kırınım analizi ve FTIR ile yapısal karakterizasyonu belirlenmiştir. Sonuçlara bakıldığında, TGA eğrileri biyokompozitlerin  $T_{%10}$  ve  $T_{%50}$  için en yüksek, UT için 260,5 °C ve HT için 286,4 °C olarak saptanmıştır. Buna karşın  $T_{%85}$  için en yüksek değer P için 383,6 °C bulunmuştur. DTG eğrilerine göre, en yüksek değer HT için 288,7 °C ile belirlenmiştir. DTA analizine göre, saf PHB ve PHB kompozitlerine ait  $T_g$ ,  $T_m$  ve entalpi değerlerinin yükseldiği saptanmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde, biyokompozitlerde poroz bir yapının oluştuğu (boşluklu bir yapı oluşumu) görülmüştür. XRD analizi incelendiğinde, kontrol örneği dışında diğer partiküllerin benzer yapılar gösterdiği gözlenmiştir. XRD analizinde, PHB'nin 6 ana pik oluşumu gösterdiği belirlenmiştir. PHB biyokompozitlerinin de 17,63°, 22,83°, 25,30°, 26,15°, 29,65° ve 42,18°olarak benzer noktalarda pik tepeleri verdiği

saptanmıştır. FTIR analizine göre kompozitler arasında farklı bir oluşumun olmadığı ve genellikle yapının benzer olduğu saptanmıştır.

### **Anahtar Kelimeler**

Biyo-polimer, biyokompozit, polihidroksibütirat (PHB), selülozik lifler, solvent yöntemi.

### **Bilim Kodu**

502.15.01

## **ABSTRACT**

**M.Sc. Thesis**

### **THE EFFECTS OF CELLULOSIC FIBERS ON THE THERMAL, MORPHOLOGICAL, STRUCTURAL PROPERTIES OF PLYHYDROXYBUTYRATE BIYOPOLYMER METHOD**

**Leyla AKTÜRK**

**Bartın University**

**Graduate School of Natural and Applied Sciences**

**Forest Industrial Engineering**

**Thesis Advisor: Assoc. Prof. Dr. Deniz AYDEMİR**

**Bartın-2017, pp: XIV +45**

The purpose of this study is to investigate the effects cellulosic fibers such as cellulose fibers (HT) obtained from heat-treated beechwood, cellulose fibers (UT) obtained from untreated wood, bacterial cellulose (BC), cotton (P), on the thermal (TGA / DTG and DTA), morphological (SEM) and structural (FTIR and XRD) properties of polyhydroxybutyrate (PHB) biopolymers. In this study, PHB matrix was mixed with different cellulosic fibers by solvent method. Chloroform was used to dissolve the PHB and the mixture was supplied using ultrasonic and magnetic stirrers. The thermal properties of the obtained biocomposite films were determined by thermogravimetric analysis (TGA / DTG) and derivative thermal analysis (DTA), morphological characterization by electron microscopy (SEM), x-ray diffraction analysis and structural characterization by FTIR. According to the TGA curves, the highest results for  $T_{10\%}$  and  $T_{50\%}$  of PHB biocomposites was obtained at 260,5 °C for UT and 286,4 °C for HT. In contrast, the highest value for  $T_{85\%}$  was found to be 383,6 °C for P. According to DTG curves, the highest value was determined at 288,7 °C for HT. DTA analysis also showed that  $T_g$ ,  $T_m$  and enthalpy values of pure PHB and PHB composites were increased. When SEM images are examined, a porous structure (formation of a voided structure) is observed in PHB biocomposites. In XRD analysis of



PHB biocomposites, it was observed that other samples showed similar structures except for the biocomposite with P. XRD analysis also showed that PHB biopolymer showed 6 main peak formation. Main peaks of pure PHB and PHB biocomposites were found to be at similar points of 17,63°, 22,83°, 25,30°, 26,15°, 29,65° and 42,18°. According to the FTIR analysis, it was found that there was no different formation between the composites and the structure was generally similar.

**Key Words**

Bio-polymer, biocomposites, polyhydroxybutyrate (PHB), cellulosic fibers, solvent method.

**Science Code**

502.15.01

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL VE ONAY .....	ii
BEYANNAME.....	iii
ÖNSÖZ.....	iv
ÖZET .....	v
ABSTRACT .....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xi
TABLolar DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xiii
BÖLÜM 1 GENEL BİLGİLER .....	1
1.1.Giriş .....	1
1.2.Polimerler .....	5
1.2.1.Biyopolimerler.....	6
1.2.2.Biyo-partiküller .....	9
1.3.Polimer Matriks Kompozitlerde Kullanılan Materyaller.....	10
1.3.1.Polihidroksibutirat (PHB).....	10
1.3.2.Bakteriyel selüloz (BC) .....	13
1.3.3.Pamuk (P) .....	14
1.3.4.Odun selülozu (UT-HT) .....	15
1.4.Çalışmanın Amacı .....	16
1.5.Literatür Özeti.....	16
1.5.1.Biyokompozit .....	16
1.5.2.Polihidroksibutirat ile Yapılan Benzer Çalışmalar .....	18
BÖLÜM 2 MATERYAL VE YÖNTEM .....	19
2.1.Materyal.....	19
2.2.Kompozitlerin Hazırlanması.....	19
2.3.Kullanılan Yöntemler .....	21
2.3.1.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	21

2.3.2. Termogravimetrik Analiz (TGA/DTG-DTA) .....	22
2.3.3. FTIR Analizi.....	22
2.3.4. X-Işını Kırınım Analizi (XRD) .....	23
<b>BÖLÜM 3 BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>25</b>
3.1 Termogravimetrik Analiz (TGA-DTG-DTA). .....	25
3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	29
3.2.1. Selülozik Liflere ait SEM Görüntüleri .....	29
3.2.2. Selülozik Lif Katkılı PHB Biyokompozitlere ait SEM Görüntüleri.....	31
3.3. FTIR Analizi.....	33
3.4. X-ışını Kırınım Analizi (XRD) .....	34
<b>BÖLÜM 4 SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>36</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>38</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>45</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Sayfa No
1.Biyobozunur polimerlerin yaşam döngüsü.....	7
2.Biyopolimerlerin sınıflandırılması .....	7
3.Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması .....	8
4.PHB' nin kimyasal yapısı .....	11
5.PHB'nin genel görüntüsü .....	12
6.PHB'in karbon döngüsü.....	13
7.Bakteriyel ve Bitkisel selülozun yapısı .....	14
8.Selülozun yapısı.....	15
9. Farklı partiküller içeren kloroformun ultrasonik ve manyetik karıştırma işlemi .....	20
10.Karışımın petri kabına dökülmesi, çeker ocağına bırakılması ve kuruması.....	21
11.SEM cihazı .....	22
12. FTIR test cihazına ait görüntüler .....	23
13.Rigaku Smartlab marka XRD cihazı .....	24
14.Kompozitlere ait TGA Eğrileri.....	26
15.Kompozitlere ait DTG Eğrileri.....	27
16.Selülozik liflere ait SEM Görüntüleri. (BC): Bakteriyel selüloz, (P): Pamuk, (UT): Kontrol odun örneği, (HT): Isıl işlem görmüş selüloz .....	30
17.Selülozik Lif Katkılı PHB Biyokompozitlerine ait SEM Görüntüleri. (PHB): Saf PHB, (PHB+BC): PHB ilaveli Bakteriyel selüloz.....	31
18.Selülozik Lif Katkılı PHB Biyokompozitlerine ait SEM Görüntüleri. (PHB+P): PHB ilaveli pamuk, (PHB+UT): PHB İlaveli kontrol odun örneği.....	32
19.Selülozik Lif Katkılı PHB Biyokompozitlerine ait SEM Görüntüleri. (PHB+HT): PHB ilaveli ısıl işlem görmüş selüloz. ....	33
20.Kompozitlere ait FTIR grafiği.....	33
21.Biyo partikül ve PHB katkılı biyokompozitlerinin XRD analiz indeks değerleri .....	34

## TABLolar DİZİNİ

<b>Tablo</b>	<b>Sayfa</b>
<b>No</b>	<b>No</b>
1.Biyoplastik kaynakları.....	4
2.PHB'nin fiziksel ve mekanik özellikleri .....	11
3.PHB ile ilgili yapılan çalışmalar.....	18
4.Çalışmada kullanılan karışım oranları .....	19
5.TGA/DTG Eğrilerine ait özet veriler.....	28
6.PHB biyokompozitlerine ait DSC sonuçlarının özet verileri .....	28
7.Biyo partikül ve PHB katkıli biyokompozitlerinin XRD analiz indeks değerleri .....	35

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

GPa	:	Gigapascal
MPa	:	Megapascal
T <sub>c</sub>	:	Kristalizasyon noktası
T <sub>g</sub>	:	Camsı geçiş sıcaklığı
T <sub>m</sub>	:	Erime sıcaklığı
X <sub>c</sub>	:	Kristalinite
ΔE	:	Toplam renk değişimi
ΔH <sub>c</sub>	:	Soğuma entalpisi
ΔH <sub>m</sub>	:	Erime entalpisi

## KISALTMALAR

PET	:	Polietilen tereftalat
PVC	:	Polivinilklorür
PP	:	Polipropilen
CO <sub>2</sub>	:	Karbondioksit
PHAs	:	Polihidroksi alkonatlar
PHB	:	Polihidroksi bütirat
PLA	:	Polilaktik asit
PTT	:	Politrimetilen tereftalat
PCL	:	Polikaprolakton
PBS	:	Polibütülen süksinat
PBAT	:	Polibütülen adipat tereftalat
PS	:	Polistiren
B(3HB-3HV)):		Poli(3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerate
H <sub>2</sub> O	:	Su
PEA	:	Poliesteramitler
PVAc	:	Polivinil asetat
PHV	:	Polihydroxylvalerate
PGA	:	Poliglikolik asit
MCCF	:	Mikrokristalin selüloz lifi
NC	:	Nano kil
WF	:	Odun
CNF	:	Selüloz nano fibril

CNW	:	Selüloz nanowhisker
PLGA	:	Poli(D,L-laktik- ko-glikolid)
NCC	:	Nano kristalin selüloz
BC	:	Bakteriyel selüloz
P	:	Pamuk
UT	:	Kontrol odun örneğinin selülozu
HT	:	Isıl işlem görmüş selüloz
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	:	Termogravimetrik analiz
XRD	:	X-ışını kırınım analizi
DSC	:	Diferensiyal Tarama Spektroskobu
FTIR	:	Fourier Transform Infrared Spectroscopy Analizi

# BÖLÜM 1

## GENEL BİLGİLER

### 1.1 Giriş

Günümüzde birçok alanda (gemi ve inşaat, uzay teknolojileri, otomotiv, ev aletleri gibi) kullanılmakta olan kompozitlerin tarihi çok eskilere dayanmaktadır. Bugün yaygın olarak kullanılan kompozit malzemeler ilk çağlardan beri kullanılmaktadır (Ersoy, 2001). Bilim ve teknolojiadaki hızlı ilerlemeler ev eşyaları, endüstriyel uygulamalar, elektrikli ev aletleri, elektronik cihazlar, otomotiv, inşaat ve medikal alanda dâhil olmak üzere, hemen hemen her alanda polimerlerden elde edilen sentetik veya yarı sentetik plastiklerin kullanımına yol açmıştır (Güler, 1997; Gümüşderelioğlu, 2012). Plastikler modern yaşamın hemen hemen her alanında kullanılmaktadır. Yaygın bir kullanım alanına sahip olan plastikler paketleme, otomotiv, tekstil, tıp gibi alanlarda kullanılmaktadır (Lu vd., 2014).

Gündelik hayatın her alanında plastik bazlı bileşikler bulunmaktadır. Plastiklerin; hafif olması, aşınma direnci, tasarım esnekliği, imalat kolaylığı, dayanıklılık, optik özellikler, düşük maliyet gibi avantajları plastiklerin günümüzde değerli bir materyal haline dönüşmesini sağlamıştır (Pei vd., 2011).

Ham petrolden üretilen plastiklerin küresel tüketimi günümüzde 400 milyon tondan fazladır ve yıllık olarak yaklaşık %5 oranında büyüme göstermektedir. Ham petrol ve doğal gazla olan bu güçlü bağımlılık bu ürünlerin fiyatlarının yıldan yıla artması yüzünden alternatif malzemeler geliştirmeyi ve kullanmayı gerekli kılmıştır. Polietilen Tereftalat (PET), Polivinilklorür (PVC), polietilen (PE), polipropilen (PP) gibi petrol bazlı plastikler istenilen mekanik özellikleri ve nispeten düşük fiyatları nedeniyle geniş kullanım alanına sahiptirler. Bu malzemeler pek çok endüstriyel alanda ve pek çok bileşimde uygulanmıştır fakat biyobozunur olmamaları ve çevreye verdikleri zararlar nedeniyle kullanımları sınırlıdır (Siracusa vd., 2008).



Son on yıl içinde plastik atıkların çevresel petrol bazlı polimerler, genel olarak biyo bozunabilir değildir. Ömürleri birkaç yüz yıldandaha uzundur. Bunların kullanımı sona erdikten sonra, polimerler çevreye atılarak zararlı hale gelmektedir.

Plastik malzemeler polimer olarak adlandırılan ham maddelerin uygun yöntemlerle, (ısıllı şekillendirme, üfleyerek kalıplama, enjeksiyon kalıplama vb.) istenilen yöntemler kullanılarak ve istenilen şekilde işlenmesiyle üretilmektedir. Polimer kaynağı olarak çoğunlukla petrol ve petrol kaynakları kullanılmaktadır. Petrolün tükenebilecek bir kaynak olması ve petrol rezervlerinin günümüzde sınırlı olması plastik endüstrisinde yeni hammadde araştırmalarına neden olmuştur. Ayrıca petrol türevli plastik hammadde kaynaklarının biyolojik olarak parçalanma süreçlerinin uzun olması ve çevre kirliliğine neden olmasıyla plastik endüstrisi için yeni hammadde kaynaklarına olan ihtiyacı arttırmıştır.

Petrol ya da doğal gazdan elde edilen ticari polimerlerin kullanıldığı plastik endüstrisinde dünyada son yıllarda gittikçe artan çevresel bir sorun haline gelmiştir. Çevre kirliliğinin yanında yenilenemeyen kaynaklardan üretilmeleri başlıca sorunlardandır. Doğada mikroorganizmalar tarafından yok olabilen yenilenebilir kaynaklardan üretilen biyobozunur plastiklere olan ilgi bu sorunlara çözüm oluşturması açısından bu plastiklere olan ilgiyi arttırmıştır. Çevre dostu ve yenilikçi malzemeler üzerinde çalışılan diğer materyaller biyoplastiklerdir (Sarasa vd., 2008).

Biyoplastikler biyobozunur plastikler gibi teknolojik ürünlerinin birçok çeşitli alanlarında kullanılmaya başlanmıştır. Biyoplastiklerin en büyük avantajları sürdürülebilirlikleridir. Günümüzde kullanılan plastikler petrol, kömür, fosil gibi yakıtlardan elde edilmektedir. Yenilenebilir doğal kaynaklı polimerler, plastik malzemelerin üretiminde önemli bir hale gelmiştir. Doğal kaynaklı polimerler doğal monomerlerden sentezlenenler, bakteriyel polimerler ve doğada polimer olarak bulunanlar olarak sınıflandırılmaktadır (Gümüşderelioğlu ve Kesgin, 2004).

Biyoplastikler ise mikroorganizmalar, bitki nişastaları, katı-sıvı yağlar vb. gibi yenilenebilir biyolojik kaynaklardan elde edilebilen plastiklerdir. Petrokimyasal plastiklerin tarihinden daha eski olan biyoplastikler; 1860 yılında üretilmiş olup doğal olarak üretilen ilk termoplastik 'selüloid'dir. Bu malzeme selülozun kimyasal bir işleme

çözünmez hale getirilmesiyle elde edilmiştir. Bu tarihten sonra biyokökenli plastik keşfine yönelik birçok çalışmalar yapılmıştır. Son yirmi yılda biyoplastiklere olan ilginin artmasıyla birlikte biyoplastikler üzerinde yapılan çalışmalarda ilerlemiştir ve birçok yeni polimer geliştirilmiştir. Termoplastik nişasta, polilaktik asit ve polihidroksialkonatlar doğal polimerlerden üretilen ticari öneme sahip biyoplastiklere örnek olarak verilebilir (Shen vd., 2010; Gümüşderelioğlu ve Kesgin, 2012).

Biyoplastikler genellikle bitki, hayvan, mantar, alg veya bakteriler gibi canlı organizmalar tarafından üretilmektedir. Biyoplastik malzemelerin hammadde kaynakları:

1. Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyoplastikler; genellikle selüloz (Nawrath vd., 1995), lignin (Kumar vd., 2009), nişastadan (buğday, mısır, arpa, patates, pirinç) (Lörcks, 1998; Özdemir ve Erkmen, 2013), protein (buğday gluteni) (Jerez vd., 2007) ve yağ (Yenwo vd., 1977) gibi bitkisel hammaddelerden sentezlenmektedir.
2. Petrol türevli biyoplastikler; bu biyoplastikler elde edilirken sentezlenmesinde petrol türevli yapıların kullanıldığı biyoçözünür polimerlerdir. Örnek olarak; (PCL)+(PBAT) (Gümüş, 2016).
3. Biyolojik-petrol karışımı biyoplastikler, politrimetilen tereftalat (PTT), biyotermoset, biyo-naylon gibi biyolojik ve fosil kökenli kaynakların birleşimiyle elde edilen polimerlerdir (Özdemir ve Erkmen, 2013).

Biyoplastiklerin kolay bozunabilmesi, petrol türevli olan yakıtlara olan ihtiyacı azaltması çevreye zarar vermeden geri dönüşümünün olması, işlenmesinde harcanan enerji miktarının az olması ve yenilenebilir özelliklerine sahip olması gibi özellikler biyoplastikleri diğer plastiklerden üstün kılmıştır (Luengo vd., 2003).

Petrolden elde edilen plastik malzemeler ile biyoplastikler karşılaştırıldığında biyoplastikler üstün özellikler göstermektedir. Biyoplastikler; azaltılmış CO<sub>2</sub> emisyonları, normal plastiğe göre biyoplastikler daha az karbondioksit emisyonları göstermektedir (Shen vd., 2009; Özdemir ve Erkmen, 2013). Biyoplastikler ticari ürünler elde etmek için kullanılmaktadır. Biyoplastikler üç şekilde hazırlana bilmektedir.

1. Bitkilerden doğal polimerlerin ekstraksiyon ve modifikasyon yöntemiyle; doğal polimerlerin pek çok farklı tipleri mevcuttur. Ekstraksiyon ve modifikasyon yoluyla bu polimerler elde edilerek ticari malzemelerde biyoplastik olarak kullanılmaktadır. Kauçuk, termoplastik nişasta, selüloz bu ürünlere örnek olarak verilebilmektedir (Gümüş, 2016).
2. Biyo-monomerlerin polimerizasyonu ile elde edilenler; biyo-monomerlerden üretilen biyoplastikler köklü polimerizasyon teknikleri kullanılarak elde edilmektedir. Bu şekilde üretilen biyoplastiklere örnek olarak poliesterler, poliamidler, poliüretanlar ve bitkisel yağlar örnek olarak verilebilmektedir (Xia ve Larock, 2010).
3. Mikroorganizmalar tarafından polimerlerin üretimi; bu gruba giren biyoplastikler bakteri mikroorganizma içinde üretilen biyopolimerlerdir. Bu biyopolimerlere örnek olarak polihidroksialkonatlar (PHAs) ve polihidroksibütirat (PHB), verilebilmektedir (Chen, 2009).

Tablo 1: Biyoplastik kaynakları (Özdemir ve Erkmen, 2013).

Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyoplastikler	Biyo/petrol karışımı kaynaklardan elde edilen biyoplastikler	Biyoçözünür petrol kaynaklı biyoplastikler
Nişasta türevli plastikler (buğday, mısır, patates)	Termosetler (Biyo-Epoksi-Poliüretanlar)	Alifatik polyesterler (polikaprolakton(PCL),Polibütile nSüksinat (PBS)).
Selülozik (selüloz esterleri)	Polyesterler	Alifatik-Aromatik polyesterler (PolibütülenAdipat Tereftalat(PBAT)).
Soya plastikler (soya proteini/yağ Bazlı plastikler)	PolitrimetilenTereftalat (PTT)	Polivinil Alkol
Polilaktik Asit (PLA)	Biyoçözünür karışımlar (Örnek; PLA+PBAT)	
Polihidroksialkonatlar(PHAs)	Biyo-Karışımlar Petrol +yenilenebilir plastik (örnek; petrol kökenli Polipropilen (PP)+PLA)	

Biyoplastik malzemeler plastik sektöründe önemli bir hammadde haline gelmiştir. Biyoplastiklerin kullanıldığı sektör dağılımları incelendiğinde en fazla biyoplastik

kullanılan sektörler ambalaj sanayisi ve tüketici ürünlerinin kullanıldığı yerlerdir. Bu sektörler dışında biyoplastikler tıp, teknik uygulamalar, şişe sanayi ve tüketici ürünleri gibi pek çok alanda kullanılmıştır. Fakat günümüzde biyobozunur özellikte olmayan polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS) gibi petrol türevi sentetik polimerlerin kullanımlarının giderek artması çevre kirliliğine neden olmaya başlaması, biyobozunur polimerlerin önemi artmaktadır. Başlıca, polihidroksialkonatlar (poli(3-hidroksibütirat) (PHB)), poli (3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivaleat (P(3HB-3HV))), polilaktik asit (PLA), polisakkaridler ve polikaprolaktan (PCL) biyobozunur özelliğe sahiptirler. Polilaktik asitin termal ve mekanik özellikleri birçok sentetik polimerlerin özelliklerine benzemesine rağmen pahalı bir malzemesi olduğundan dolayı kullanım alanı sınırlıdır.

## 1.2 Polimerler

Polimer kelimesi, yunanca çok anlamına gelen poli ve parça anlamındaki meros`dan gelmektedir. Polimerler doğal (selüloz, kollagen, keratin vb.) ya da sentetik (polipropilen, polietilen vb.) olabilmektedir. Bir polimere, stabilizator, plastikleştirici yada diğer katkı materyalleri ilave edilirse plastik olarak adlandırılmaktadır (Osswald ve Menges, 1996; Maya vd., 2007).

Polimerler genelde moleküler organizasyonlarına göre değişen, özellik ve davranışlarına göre üç tipte sınıflandırılırlar. Polimerler, kovalent bağlar yardımıyla monomer denilen birimlerin birden çok sayıda bir araya gelerek oluşturdukları yüksek molekül ağırlığına sahip materyallerdir (Carley, 1993).

Termoset polimer; epoksileri, fenoller ve izosiyanatları içermektedir. Termoplastik polimer, tekrar tekrar ısıyla yumuşayıp sertleşebilen polimerlerdir. Soğudukları zaman uzun moleküllerin hareketi sınırlandırıldığı için sertleşme hareketi göstermektedir. Bir termoplastik polimerde, moleküller kimyasal olarak bir arada bulunmaz ve zayıf ikincil bağlarla ya da Van der Waals ve hidrojen bağları gibi moleküller arası kuvvetlerle bir arada tutulur. Polietilen, poli karbonatlar ve naylon termoplastiklerdendir. Eğer termoplastik polimer molekülleri, eriyik halden soğumaya başladığında yapısı düzensiz kalırsa, bu tip polimerler amorf termoplastikler olarak düşünülür ve katılma sıcaklığı da cam geçiş noktası (Tg) olarak bilinir. Bazı termoplastik polimerler soğudukları zaman tekrarlanan moleküler bir düzen alırlar. Bu durumda bu polimerler yarı kristalin polimerler

olarak adlandırılır. Yarı kristalin polimerlerin kristallik seviyeleri %40-80 arasındadır. Camsı geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>) yanında, yarı kristal polimerler kristalin erime sıcaklığına (T<sub>m</sub>) sahiptir (Clemons, 2008).

Günlük hayatta hemen hemen her yerde en az bir polimerik ya da plastik malzeme görebiliriz. Polimer materyaller hayatımızın birçok yönünde farklı malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır. Uygun maliyetli bir malzeme olan polimerler; birçok tasarım engelini aştığından kompozit ürününde, yapı materyallerinde, çeşitli araç gereçlerin yapımında, otomotiv sektörü gibi birçok sektörde tercih edilmektedir.

### **1.2.1 Biyopolimerler**

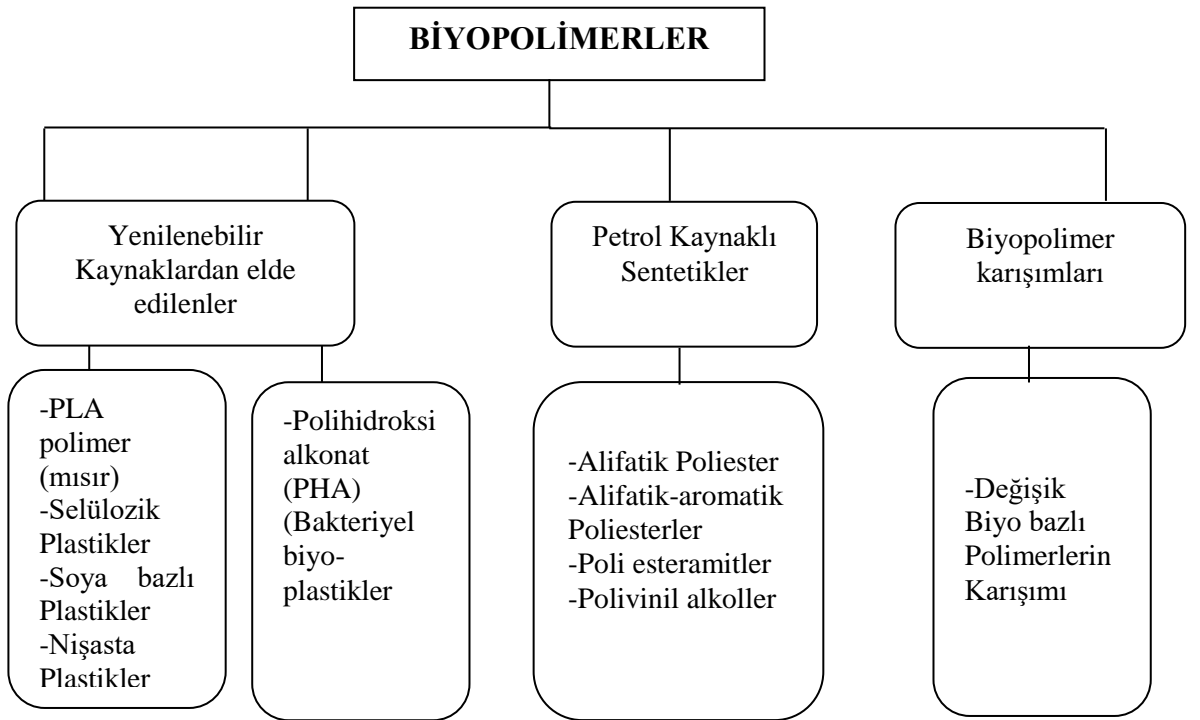
Biyopolimerler, canlı kaynakların doğrudan kendilerinden, canlı yapıların metabolizmalarının ara veya ana ürünlerinin sentetik olarak polimerizasyonundan ya da canlı organizmaların doğrudan polimerize olarak üretimleri sonucunda oluşan bir polimer sınıfıdır (Schiffman ve Schauer, 2008).

Biyopolimerler, biyo plastik ve biyobozunur plastikler gibi terimler ile eş anlamlı olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, her biri farklı bir anlamlara sahiptir. Biyo-plastik mantarlar gibi yaşayan organizmalar tarafından biyolojik olarak parçalanabilen plastiklerdir. Doğal bir kaynaktan ya da yenilenebilir kaynaklardan bir ürün halinde elde edilen polimerle ise biyopolimer olarak bilinmektedir. Biyoplastikler biyo-bozunabilir olabilir, ancak biyolojik olarak parçalanabilir bir plastik malzeme, tamamen ya da biyolojik bir kaynaktan yapılmış anlamına gelmez. Örneğin, Polikaprolakton (PCL) ve polibütülen süksinat (PBS) gibi polimerler, biyobozunabilir ancak petrol bazlıdır (Momani, 2009). Şekil 1'de biyobozunur polimerlere ait yaşam döngüsü gösterilmiştir.



Şekil 1: Biyobozunur polimerlerin yaşam döngüsü (Gross ve Kalra, 2002; Tharanathan, 2003).

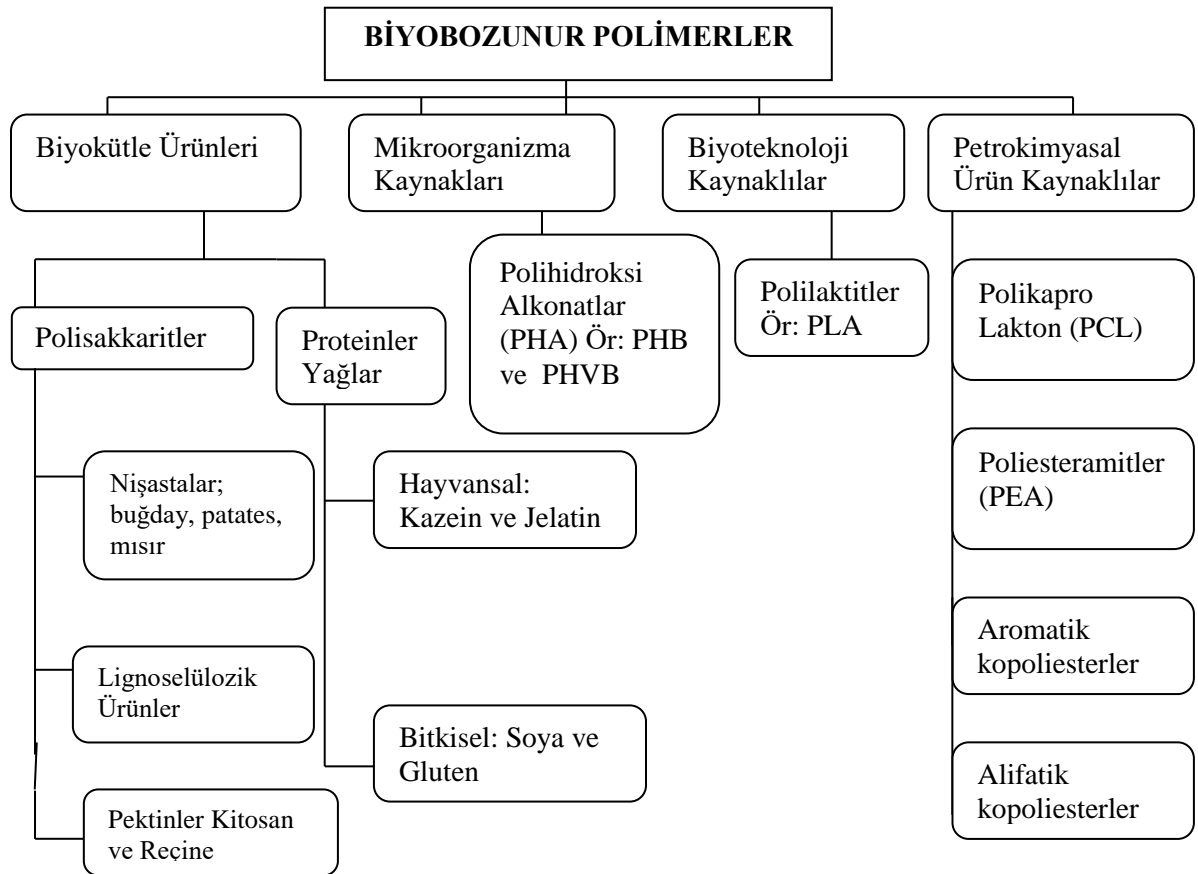
Daha önceden de bahsedildiği gibi petrol kaynaklarının azalması ve çevresel kaygılar bu polimerlere olan ilgiyi artırmıştır. Yenilenebilir ve sürdürülebilir biyobozunur malzemeler petrol rezervlerinin kullanımını azaltmak açısından önemlidir. Biyopolimerler yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen polimerlerdir. Aşağıda verilen Şekil 2’de biyopolimerlerin sınıflandırılması gösterilmiştir.



Şekil 2: Biyopolimerlerin sınıflandırılması (Mohanty vd., 2002).

Doğal kaynaklı ve kimyasal sentez ile üretilmiş polimerler olmak üzere biyopolimerler kabaca iki bölüme ayrılmaktadır. Her iki gruptaki polimerler yaygın olarak kullanılmaktadır (Ekiert ve Mlyniec, 2015).

Biyobozunur polimerler, mikrobiyel olarak zincir kopuşlarına maruz kalan ve bunun sonucunda mineralize olan, foto-bozunuma uğrayan, okside ya da hidrolize olan polimerlerdir. Bir diğer tanıma göre mikroorganizmaların enzimatik faaliyeti sonucu belirli bir süre içerisinde karbondioksit, metan, inorganik bileşikler ya da biyokütleyle dönüşerek bozunabilen polimerlerdir (Mohanty vd., 2002).



Şekil 3: Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması (John ve Thomas, 2008).

Doğal olarak elde edilen biyopolimerlerden, polisakkaritler; membranlarda, hücreler arası iletişimde, hücre duvarı yapısında, emülsiyon oluşturmak için, yapılar arası yapıştırıcı olarak kullanılabilirken, proteinler; yapısal malzemeler olarak, katalizör veya tanımlayıcı elemanlar olarak görev yapabilirler. Yağlar ise enerji birikiminde, emülsiyon oluşturmada

ve de hücre membranlarında bariyer olarak bulunurken, polifenoller yapıştırıcı olarak ve kaplamalarda tercih edilir (Kaplan, 1998).

### 1.2.2 Biyo-partiküller

Geçmişten günümüze kadar geçen süre boyunca çeşitli partiküller ve polimerler kullanılarak birçok kullanım alanında yararlanılabilmek amacıyla çeşitli kompozitler elde edilmiştir. Özellikleri bakımından ise, partikül oranı ve karıştırılması yanında partikül morfolojisi, boyutu, dağılımı, yüzey alanı ve enerjisi gibi destek materyallerinin genel karakteristikleri; reolojik özellikleri etkilediği için farklı partiküllerle desteklenmiş polimer kompozitlerin birçok özelliğini etkilemektedir. Az oranlarda partikül kullanıldığında, partiküller arasındaki mesafe büyümektedir. Bu nedenle partiküllerin homojen dağılması ya da yönlendirilmesi polimer matrikste sınırlı seviyede gerçekleştirilmektedir. Tanecikli mineral partiküller genellikle sertliği artırır fakat çatlama direncini kabalığını düşürürler (Ray vd., 2007; Tchoudakov vd., 1996).

Partiküllerin şekillerini gösteren, partikül morfolojisi reolojiyi ve karışıma ekleme oranlarını etkilemektedir. Kompozit sistemin; serbest yüzey enerjisi, destek materyalleri ve matriks polimer arasındaki faz sınırları, partiküllerin her birine tutunan polimer matriksin enerji sınırlarını ya da matriksteki dağılımlarının nasıl olduğunu göstermektedir. Nisbi fazların bir arada kalmaları için ayrı ayrı her fazın moleküllerinin çekim kuvvetleri partiküllerin homojen ya da heterojen yayılmalarından sorumludurlar. Yüzey enerjileri; hem yüzey alanı hem de kompozisyonlarının bir fonksiyonudur. Bazı kompozit materyallerde moleküllerin çekim kuvvetleri zayıf olduğu için kompozitlerin özelliklerini olumsuz etkilemektedir. Bu yüzden karışımdaki materyallerin yüzeyleri modifiye edilerek, yüzey enerjileri değiştirilebilir. Böylece daha iyikompozit materyaller elde edilmektedir. Reolojik ve fiziksel özellikleri önemli oranlarda etkileyen, partiküllerin eklenme oranları ve karışım şekilleride önemli değişkenlerdir (Ray vd., 2007). Özellikle nano partiküllerin çok küçük boyutlarda olması, partiküller arasındaki Wan der Waals kuvvetleri, polimer/nano partikül arasındaki yüzey enerjisinden kaynaklanan farklılıklar ve diğer polimer matriks kompozitlerle karşılaştırma yapıldığında partiküllerin bir birine karşı güçlü çekimleri ciddi dispersiyon sorununa yol açmaktadır (Thostenson vd., 2005).



Nano partiküllerin polimer matriks içerisinde dağılımının kontrol edilebilmesi partiküller çok küçük olduğundan zor olmakla birlikte çoğu zaman partiküllerin dağılımları kontrol edilememektedir (Thostenso vd., 2005; Vaia vd., 2007; Wang vd., 2008). Çeşitli kullanım alanı için nano/makro partiküllerle ya da liflerle desteklenmiş kompozitler üretilmiş olup farklı kullanım alanları için farklı özellikte kompozitlerin üretimi ve kullanımı artmaktadır (Smith vd., 2006). Sanayide birçok partikül kullanılmakla birlikte karbon, kalsiyum karbonat, kil, talk, cam lifi, mika, odun ve silikalar en çok kullanılanlar arasında yer almaktadır (Harnby vd., 1992).

### **1.3 Polimer Matriks Kompozitler de Kullanılan Materyaller**

#### **1.3.1 Polihidroksibütirat (PHB)**

Bu polimerler; selüloz, hemiselüloz, lignin, nişasta, protein, yağ, polinükleotidler, glikolidlaktit tabanlı lineer alifatik poliesterler, alifatik polyesterler ve aromatik ve alifatik polikarbonatlar grubunda yer almaktadır. Özellikle bu polimerler arasında mikrobik olarak üretilen Polihidroksialkonat (PHA) olarak bilinen polimerler dikkat çekmektedir (Verhoogtvd., 1994). Polihidroksialkonatlar (PHA'lar) doğada tamamen (%100) parçalanabilen bir polimer sınıfıdır. PHA'ların en yaygın ve en geniş kapsamlı olarak çalışılan tipi PHB'tır (Madison ve Huisman, 1999; Dinigüzel, 2007). Sürdürülebilir potansiyeli, PHB polimerinin ambalaj sektöründe kullanılmasına neden olmuştur. PHB polimerinin maliyetinin düşük olmasıyla birlikte bu polimerin sert ve kırılğan doğası işleme sırasında termal dayanımının az olması olumsuz özellikleri arasındadır (Mousavioun vd., 2010).

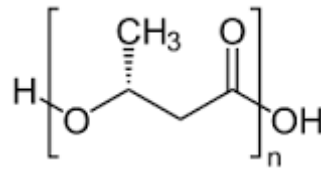
PHB polimeri ilk olarak Lemoigne tarafından, 1920'li yıllarda *Bacillus megaterium* bakterisinden elde edilen poli (3-hidroksibutrat) (PHB) homopolyesteri PHB polimeri olarak tanımlanmıştır (Lemoigne, 1926). Bu gözlemden sonra 1970'li yıllara kadar PHB polimeri ile ilgili herhangi bir çalışma harekete geçirilmemiştir. Petrol rezervlerinin azalması, alternatif enerji kaynağına olan ihtiyacın artmasıyla birlikte PHB polimeri ile ilgili bilimsel çalışmalar hız kazanmıştır. Biyoplastik üzerine çalışmalar yapılmıştır ve en yaygın olarak üretilen mikrobiyal biyoplastikler PHB, PHA ve bunların türevleridir. PHB suda çözünür ve hidrolitik bozulmaya karşı nispeten dirençlidir. PHB UV ışınlarına karşı dirençlidir ama asitler ve bazlara karşı zayıf dirence sahiptir. PHB polimeri kloroform ve

diğer klorlanmış hidrokarbonlarda çözünmektedir (Azehar ve Tanisamdin, 2003). PHB kırılğan sert bir yapıdadır. PHB' nin bu fiziksel özelliğinden dolayı kullanım alanlarını sınırlandırmıştır. Aşağıda verilen Tablo 2'de PHB polimerine ait fiziksel ve mekanik özellikler gösterilmiştir.

Tablo 2: PHB'nin fiziksel ve mekanik özellikleri (Akmala vd., 2003).

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

PHB polimeri preslenerek şekil verilebilen bir polimerdir (Madison ve Huisman, 1999; Lafferty ve Korsatko, 1988). PHB' nin genel formülü  $(C_4H_6O_2)_n$  şeklindedir. PHB'nin kimyasal yapısı Şekil 4' de gösterilmiştir.



Şekil 4: PHB' nin kimyasal yapısı (URL-1, 2016).

Günümüzde çevre sorunlarının artması, petrol türevli kaynakların biyoparçalanabilir özellikte olmaması, toksik etki bırakması gibi nedenlerden dolayı biyo-uyumlu ve çevre dostu bir polimer olan PHB'ye olan ihtiyaç artmıştır. Petrol bazlı plastikler doğada uzun süre parçalanmadan kalırken PHB polimeri birçok bakteri tarafından kısa bir zaman içerisinde parçalanarak su ve karbondioksit dönüşebilmektedir (Madison ve Huisman, 1999). Aşağıda verilen Şekil 5'de PHB polimerinin görüntüsü gösterilmiştir.



Şekil 5: PHB'nin genel görüntüsü

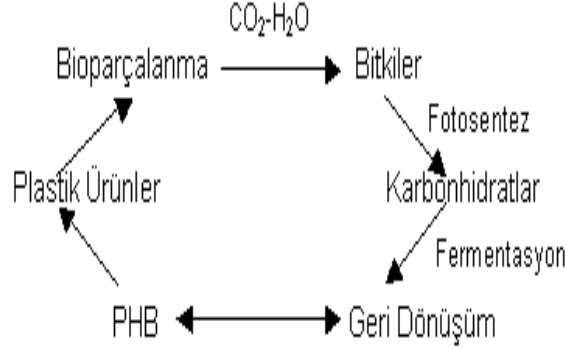
PHB biyopolimeri yarı kristalin, yüksek bir erime sıcaklığına ve kristallik değeri yüksek polimerdir. PHB polimeri yüksek bir camsı geçiş sıcaklığına sahiptir. Bu nedenle oda sıcaklığında çevre sıcaklığında sert ve gevrekler (Volova, 2004; Doi, 1991).

PHB oda sıcaklığında ikinci kristalizasyon sonucu daha fazla kırılabilir hale gelmektedir. PHB herhangi bir zincir dallanma içermez ve bu nedenle de işlem sırasında kolay bir şekilde akıcı hale gelmektedir. Bununla birlikte PHB biyopolimerinin üç ana dezavantajı vardır. Fermantasyonu, işlenmesi verimsiz ve pahalıdır. Mekanik özellikleri ve şekillenebilme özellikleri kötüdür. Daha düşük çekirdeklenme yoğunluğuna sahiptir ve böylece mekanik özellikleri üzerinde olumsuz bir etkiye sahip çatlak ve bölünmeler oluşturabilmektedir (Avella vd., 2000).

Erime sıcaklığı, 175 °C üzerindedir ve termal bozunma sıcaklığı 210 °C, bu nedenle dar bir sıcaklık skalasında işlenmektedir. PHB tamamen yıkılabilir polyester yapıda, optik aktiviteye sahip piezoelektrik, çok iyi bariyer oluşturabilen bir materyaldir. PHB biyoyumludur, iyi oksijen geçirebilir, suda çözünmez, hidrolitik yıkılmaya dirençlidir, tamamen yıkılması 24-30 ay almaktadır (Felix vd., 2009).

PHB' de temel sorun, erime noktasında olan zincir ayrılmalarının ya da zincir kesici hızı çok hızlı bir şekilde gerçekleşmesidir. Mekanik özelliklerini geliştirmek için çeşitli girişimlerde bulunulmuştur. Çekirdekleştirici maddeler, ilave edilerek PHB polimerinin, ısıl ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için çalışmalar yapılmıştır. Bununla birlikte, en ekonomik ve yaygın olarak kullanılan bir yöntem, diğer polimerler ya da katkı maddeleri ile birlikte PHB polimeri kullanılmıştır. Örnek olarak nişasta, selüloz ve selüloz türevleri,

polilaktik asit (PLA), poli (vinil asetat) (PVAc), plastikleştiriciler ve kil dolgu maddesi ile birlikte kullanılmıştır (Godbole vd., 2003; Innocentini vd., 2003; Yamaguchi ve Arakawa, 2007; Blümm ve Owen, 1995; Zhang vd., 2006).



Şekil 6: PHB'nin karbon döngüsü ( Lee, 1996).

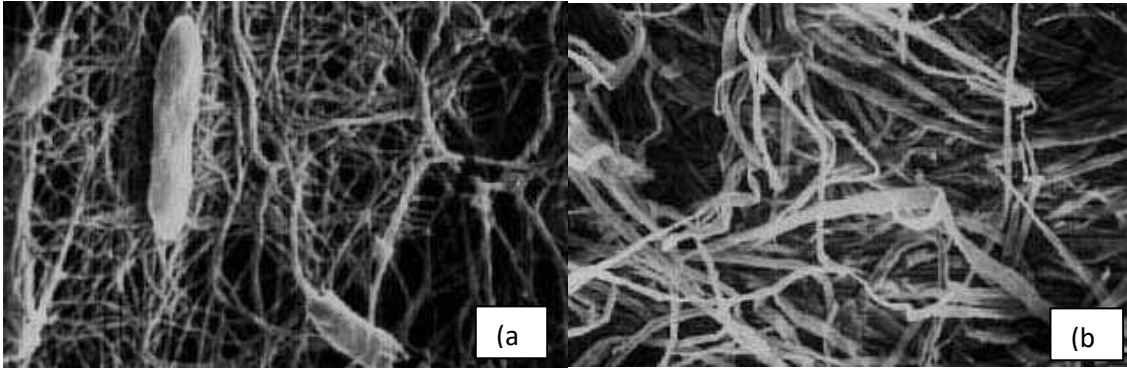
Şekil 6'da biyoplastiklerin yeniden oluşum devresi, sentez –parçalanma –sentez olarak gösterilmiştir. Bu devre tabiatta kendiliğinden gerçekleşebileceğinden, çevre korunması açısından da önemlidir (Dave vd., 1996).

Polihidroksibütirat (PHB), polihidroksilvalerate (PHV), polilaktik asit (PLA), poli (glikolik asit) (PGA), polikaprolakton (PCL), poli (bütilen süksinat) (PBS) vb. gibi alifatik poliesterler dolgu maddeleri ve birbirleriyle karıştırılarak biyolojik olarak parçalanabilen biyopolimerler kullanılarak çevre dostu malzemeler üretilmektedir. Nanoteknolojide ki gelişmelerle birlikte PHB nano katkı maddeleri ile desteklenip paket filmleri, poşetler, gıda ambalajlarında, şampuan ve meşrubat şişelerinde, karton süt kutularının iç yüzey kaplamalarında, tek kullanımlık çocuk bezleri, yıkanabilir kaplar, paketler ve ipler gibi kullanım alanlarına sahiptir (Zhang vd., 2006).

### 1.3.2 Bakteriyel Selüloz (BC)

1865 yılında Fransız kimyacı Paul Schützenberger tarafından selülozun esterifikasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonucunda 1905 yılında Miles tarafından selüloz triasetatın hidrolizi elde edilerek patenti alınmıştır (Cook, 1993; Woodings ve Hearle, 2001; Lewin, 2007).

Selüloz bir biyopolimer olup ve mer yapısı olarak anhidroglikoz birimi ya da  $\beta$ -D-Glikopiranoz kabul edilir. Selüloz bütün olarak tekrar eden bir yapı olup, iki tane anhidroglikoz biriminin yanyana olup bunlardan birinin x-ksenine göre simetrisi olan hali (sellobiyoz) olsa da kimyasal olarak iki halka da aynı olduğundan sadece bir tane  $\beta$ -D-Glikopiranoz tekrarlanan birim olarak kabul edilir (Lewin, 2007; Seventekin, 2001). Bakteriye selülozu bitkisel selülozdan ayıran bir takım fiziksel özellikler vardır. Örneğin kristallenme indeksi bitkisel selüloza göre oldukça yüksektir (%60'ın üzerinde) ve polimerizasyon derecesi bitkisel selülozdan farklıdır. Bakteriye selülozun polimerizasyon derecesi bazı durumlarda 16000 ve 20000 arasında değişirken, bitkisel selülozun ki genellikle 13000 ile 14000 arasında değişmektedir. Şekil 7'de bakteriye ve bitkisel selülozun yapısı gösterilmektedir (Bielecki vd., 2012).



Şekil 7: Bakteriye (a) ve Bitkisel (b) selülozun yapısı (Bielecki vd., 2012)

Bakteriye selülozun belki de en önemli özelliği; selüloz üretimi esnasında fiziksel özelliklerinin kontrol edilebilir ve geliştirilebilir olmasıdır. Örneğin; teknolojik bilgiler sayesinde selülozun hidrofilik özellikleri ayarlanırken aynı zamanda selüloz liflerinin kimyasal bileşimi de değiştirilebilir. Selüloz sentezi esnasında karboksimetil selüloz ilave edilmesinin ürün özelliklerini iyileştirdiği gösterilmiştir. Hücre yoğunluğu, besi yeri bileşimi, fermentör tasarımı, fiziksel koşullar gibi fermentasyon koşullarının kontrol edilmesi sayesinde matlık, kuvvet ve yumuşaklık gibi selüloz özelliklerinin ayarlanması kolaylaştırılabilir (Geyer vd., 1994).

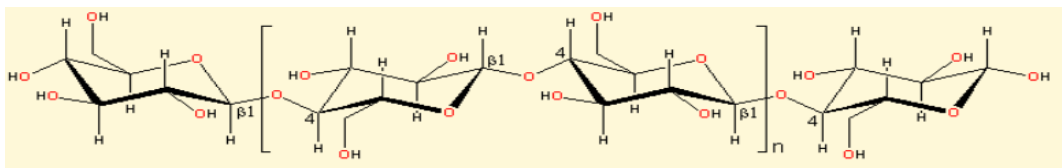
### 1.3.3 Pamuk (P)

Takımı Columnifera, familyası Malvaceae, cinsi *Gossypium*, türü *Gossypium hirsutum* olan pamuk, ülkemiz için önemli bir lif ve yağ bitkisidir (Yalçın, 1999). Pamuk bitkisi, tepe

tomurcuğunun yukarı doğru büyümesi sonunda meydana gelmiş bir ana gövde ve bundan çıkan yan dallar ile dallarda oluşmuş yaprak, çiçek ve kozalardan oluşmaktadır (Aydemir, 1982). Pamuk, epiderm hücrelerinden bazılarının öne dışarı doğru bir çıkıntı yapmaları ve bu çıkıntıların dışarı doğru uzamaları ile oluşur. Pamuk lifi, pamuk ürünün ekonomik değerinin %85'ini teşkil etmektedir (Açıkgöz ve Akay, 2008). Gelişme periyodu içerisinde sıcaklığa oldukça duyarlı bir bitki olan pamuktan yüksek miktarda ürün elde edebilmek için yıllık ortalama sıcaklığın 19 °C, yaz mevsimi sıcaklığının ise 25 °C olması gerekir. Pamuk bitkisi don olayına karşı oldukça duyarlı olup, yıl içerisinde don olayının görülmediği en az 200 güne ihtiyaç duyulmaktadır. Toplam gelişme dönemi uzunluğu 150–180 gün arasındadır (Ul ve Harputlu, 1999). Pamuk bitkisi, fiziksel yönden farklı toprak bünyelerinde yetişebilmekle birlikte, hafif ve orta bünyeli, su tutma kapasitesi yüksek, derin topraklarda yetişen bitkilerden daha yüksek verim elde edilebilmektedir. Asitli, fazla derin olmayan ya da sert tabakaya sahip topraklar bitki kök gelişimini sınırlamakta, bu durum dolaylı olarak toprak üstü organların gelişmesini yavaşlatarak sonuçta verimin düşmesine yol açmaktadır (Destici, 2000).

### 1.3.4 Odun Selülozu (UT-HT)

Selüloz  $\beta$ -1-4 glukosidik bağlarla birbirine bağlı D- anhidroglukopiranoz birimleri içeren lineer bir polimerdir. Her bir glikoz molekülü birbirine 180°'lik açı ile C1 ve C4 glukosidik oksijen bağları ile bağlıdır. Selüloz sellobiyozun doğal polimeridir. Sellobiyoz, selülozdaki glikoz moleküllerini içeren tekrarlayan yapısal birimdir (Maguire vd., 1997). Selüloz yüksek yapılı bitkilerde hücre duvarı yapısını oluşturan ve doğada en bol bulunan organik maddedir. Pamuk saf selülozdur çünkü % 98'i selülozdan oluşmaktadır. Ketenin % 80'i, odunun ise % 40-50'si selülozdan oluşur. Selüloz molekülü genişletildiğinde dışarıda hidroksil grupları bulunan ve bu sayede molekül içi ve hücre içi hidrojen bağları yapabilen düz bir kurdele yapıda olduğu görülür. Bu kurdelenin yüzeyi karbon atomlarına direkt bağlı hidrojen atomları içermektedir ve bu nedenle hidrofobiktir. Şekil 8'de selülozun moleküler yapısı gösterilmektedir (Geyer vd., 1994).



Şekil 8: Selülozun yapısı (Geyer vd., 1994).

Doğada selülozun yapısını ve özelliklerini, moleküllerin kristalin yapıya birleşmesi ve yapısal liflere dönüşmesi belirler. Selüloz lifleri düşük çözünürlüğe sahiptir ve elastik değildirler. Selüloz uzun zincir molekülü anhidrid glikoz moleküllerinin primer bağları ile birbirine bağlanmasından  $(C_6H_{10}O_5)_n$  oluşur.

## 1.4 Çalışmanın Amacı

Günümüzde alerjik hastalıkların artması ve geleneksel plastiklerin çevreye verdikleri zararlar nedeniyle araştırmacılar yeni alternatifler arayışına girmiştir ve petro kimya türevli plastikler yerine yeni nesil biyopolimerler ve biyobozunur plastikler üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Bu biyopolimerler doğada bozunabildikleri için çevreye daha az zarar vermekte, atık sorununu ortadan kaldırmakta, karbondioksit salınımını azaltmakta dolayısıyla iklime minimum seviyelerde etki etmesi gibi özelliklerinden dolayı ön plana çıkmaktadır. Bu nedenle çalışmamızda biyopolimerlerden biri olan polihidroksibütirat matriksleri çalışılmıştır.

Çalışmanın amacı; biyo kökenli doğal polimer olan Poli- $\beta$ -hidroksibütirat (PHB)'a bakteriyel selüloz (BC), pamuk (P), ısıtılmış odundan elde edilen  $\alpha$ -selüloz (HT) ve ısıtılmamış odundan elde edilen  $\alpha$ -selüloz (UT) gibi selülozik lifler ilave edilerek biyo plastik kompozit malzemeleri üretmek ve karakterize etmektir.

## 1.5 Literatür Özeti

### 1.5.1 Biyokompozit

Kompozit malzemeler, sağladıkları avantajlar ile bugün mühendislik uygulamasının bir çok alanında önemli bir yer tutmaktadır. Uygulama alanlarında istenilen bazı fiziksel ve/veya kimyasal özellikleri tek başına karşılayamayan polimerlerin çeşitli tipte ve oranlardan tekstil lifleri ile desteklenmesi sonucunda istenilen özellikleri sağlayabilen kompozit yapıların elde edilmesi, son zamanlarda yaygın olarak uygulanan bir yöntemdir (Bulut ve Erdoğan, 2011). Çevrede gelişen teknoloji ve toplumdaki kaygılar, tükenmekte olan petrol türevleri, çevresel sürdürülebilirlik açısından küreselleşmenin ve endüstrinin neden olduğu sentetik ve biyo bazlı ürünler ilgi odağı haline gelmiş ve üretimi artmıştır (Alkaya vd., 2010). Günümüzde ticari amaçlı kullanılan bazı lignoselülozik (bitki

kaynaklı) şeker kamışı, bambu, kenaf, pamuk, pirinç sapı, pirinç kabuğu, buğday, tütün, ay çiçeği sapı, mısır sapı, kenevir, yulaf sapı, pamuk sapı, çavdar, arpa, keten vb. gibi bitki türevli kaynaklar üzerinde yapılan bilimsel çalışmalar ile kompozit malzemeler elde edilebilmektedir. Odundan elde edilen lifler kullanılmakla birlikte odun dışı elde edilen liflerde kompozit malzemelerde hammadde olarak kullanılmaktadır (Arslan ve Karakuş, 2007). Biyokompozit malzemelerin üretiminde lif özellikli veya lif özelliği bulundurmeyen bitkiler de düşük mukavemeti dikkate alınarak dolgu malzemesi olarak ilave edilebilmektedir. Polimer biyokompozit malzemelerin avantajı;

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

Dezavantajlarına bakıldığında; Biyokompozit malzemenin üretiminde hammadde olarak kullanılan dolgu maddelerinin içerisine ilave edilen unlar ya da lifler malzemenin daha kırılğan olmasına neden olur ve darbelere karşı direncini azaltmaktadır (Sain ve Li, 2003; Panthapulakkal vd., 2004; Mengeloğlu ve Karakuş, 2008; Matuana, 2008; Mengeloğlu ve Karakuş, 2012). Birçok kullanım alanında masif ağaç malzemedен üretilmiş yapılar ile biyokompozitler arasında kıyaslama yapıldığında yüksek yoğunluk ve düşük şok direnç göstermesinden dolayı kullanım alanlarını sınırlamaktadır. Biyokompozitlerin kullanım alanını genişletmek amacıyla termoplastiklere dolgu maddesi ilave edilerek köpüksü yapılar oluşturup, yoğunluğu düşürülmüş ve mekanik özellikleri iyileştirilmiş malzemeler bu gibi alternatifler kullanılarak üretilmektedir (Di vd., 2005; Matuana, 2008; Matuana ve Diaz, 2010; Patel vd., 2010; Aydemir, 2012). Gelişen teknoloji ile birlikte biyokompozitlerin kullanım alanı genişledikçe malzemenin ucuz, hafif ve daha kullanılabilir bir malzeme olabilmesi için çeşitli araştırmalar ve çalışma hızla yürütülmektedir. Günümüzde ise otomotiv sanayisinde araç ağırlığı azaldıkça yakıt tasarruflarının arttığı düşünüldüğünde daha hafif kompozitlerin kullanımı daha çok ilgi odağı haline gelmektedir (Aydemir, 2012).



### 1.5.2 Polihidroksibutirat ile Yapılan Benzer Çalışmalar

Biyoplastik teknolojisini geliştirmek amacıyla, solvent yöntemiyle PHB ve katkı maddeleri kullanılarak yapılan bazı çalışmalar Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3: PHB ile ilgili yapılan çalışmalar.

Materyaller	Yöntem	Testler	Kaynak
PHB, NC	Solvent Yöntemi	DSC, POM, TEM FTIR, WAXD	El-Hadi (2014)
PHB, CNF, PGA, PLA	Solvent yöntemi	Termal özellikler (DSC) Mekanik özellikler	Abdulkhani vd. (2014)
PHB, PLGA, MCC, NCC	Solvent yöntemi	SEM, Su Geçirgenliği	Vooren (2011)
PHB, PLA, PGA	Solvent yöntemi	Termal özellikler Mekanik özellikler	Zhang (2010)
PHB, Selüloz	Solvent yöntemi	SEM, XRD, WVTR	Conamet (2013)
PHB, CNF, AC, L	Solvent yöntemi	Termal, Morfolojik, Yapısal Özellikleri	Uzun (2016)

\*NC (Nano kil), WF (Odun), CNF (Selüloz nano fibril), PGA (Poliglikolik asit), PLA (Polilaktik asit), PLGA (Poli (D, L-laktid-ko-glikolid)), MCC (Mikro kristalin selüloz), NCC (Nanokristalin selüloz), AC (Alfa selüloz), L (Lignin)

## BÖLÜM 2

### MATERYAL VE YÖNTEM

#### 2.1 Materyal

Çalışmada kullanılan Polihidroksibütirat (PHB) Goodfellow (İngiltere) firmasından temin edilmiştir. PHB'nin yoğunluğu  $1.25 \text{ g/cm}^{-3}$ 'dür. PHB bakteriyel fermantasyon ile üretilen doğal bir poliesterdir ve çevrede hiçbir toksit madde bırakmaksızın bozunabilmektedir. PHB %50-70 oranında kristalliğe sahiptir ve ticari kullanım potansiyeli yüksek bir biyopolimerdir. Destek materyalleri olarak bakteriyel selüloz (BC), pamuk (P), ısıtılmış odundan elde edilen  $\alpha$ -selüloz (HT) ve ısıtılmış odunanelde edilen  $\alpha$ -selüloz (UT) lifleri kullanılmıştır. Destek materyalleri Odun Mekaniği ve teknolojisi laboratuvarında hazırlanmıştır. BC üretimi *Acetobacter xylinus* kullanılarak hazırlanmıştır. P, HT ve UT lifleri ise alkali ve asit muamelesi sonrasında hazırlanmıştır.

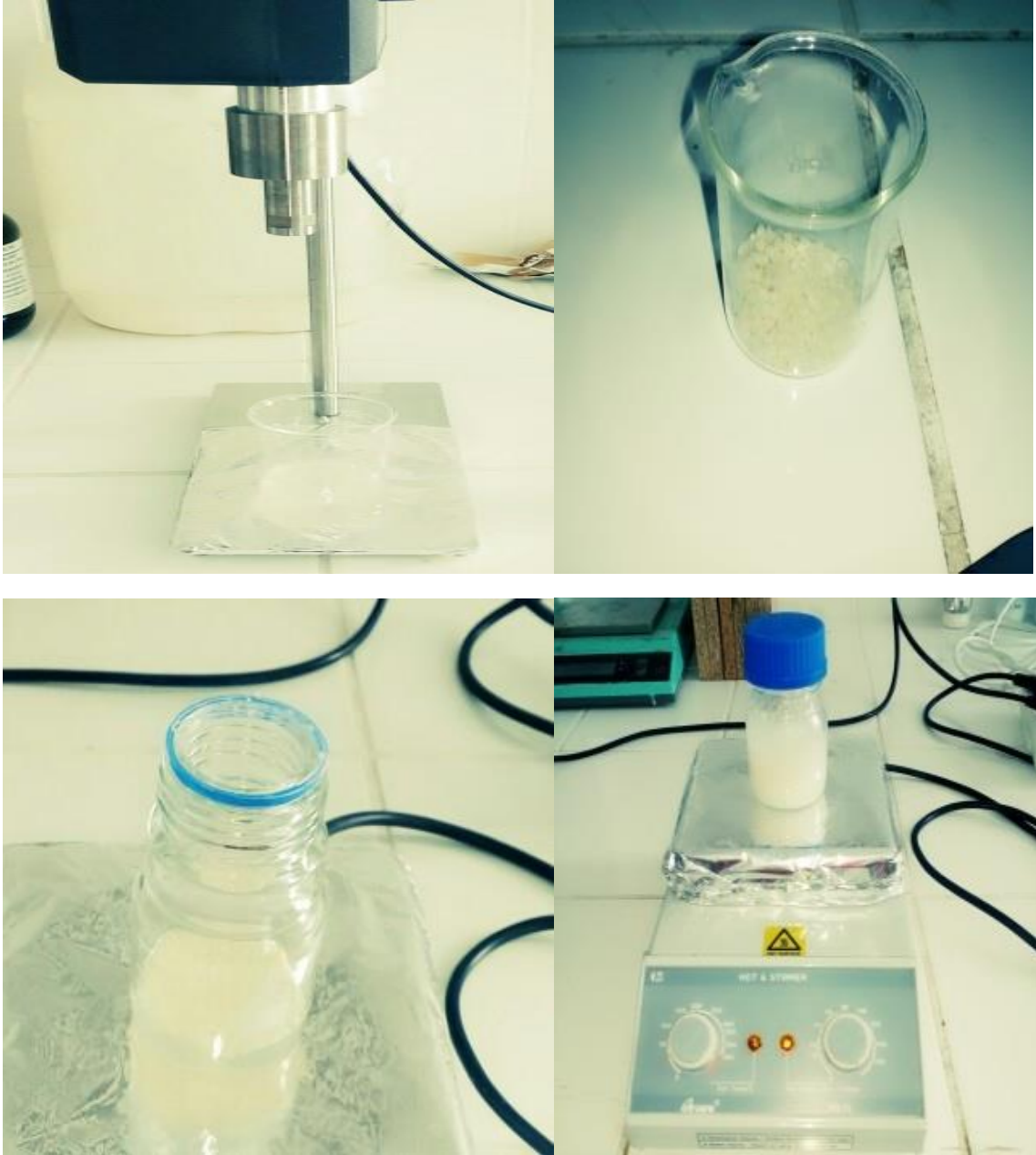
#### 2.2 Kompozit Hazırlanması

Kompozitlerin üretimi Bartın Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği, Odun Mekaniği ve Teknolojisi laboratuvarında Solvent Casting metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan karışım oranları Tablo 4'de gösterilmiştir.

Tablo 4: Çalışmada kullanılan karışım oranları

Kompozitler	PHB (%)	BC (%)	P (%)	UT (%)	HT (%)
Saf PHB	100				
PHB+BC	99	1			
PHB+P	99		1		
PHB+UT	99			1	
PHB+HT	99				1

Çalışmamız yüksek sıcaklıklara dayanıklı ve vakumlu kapağı sayesinde sızdırmaz bir şişe kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hassas terazide ağırlığı sıfırlanan şişelerin içine öncelikle sırasıyla % 1'lik karışım için partiküller ve 47,50 gr kloroform ilave edilerek ultrasonik karıştırıcıda 0,5 cycle, 60 amplitude modu ile 7 dakika kadar karıştırılmıştır. Ultrasonik karıştırıcı yardımıyla partiküller kloroform içerisinde keçeleşerek homojen bir dağılıma gelmesi sağlanmıştır.



Şekil 9: Farklı partiküller içeren kloroformun ultrasonik ve manyetik karıştırma işlemi.

Homojen bir karışım haline gelmiş olan solvent içerisinde %99 oranında PHB polimeri eklenerek şişenin içine karıştırıcı (balık) atılıp 30 dakika kadar manyetik karıştırıcıda

(100 °C, 150-160 rpm) polimer ve partiküllerin birbiri içerisinde dağılması sağlanmıştır. PHB ve partiküllerin homojen bir karışımı sağlandıktan sonra kompozitlerin sertleşmesi için elde edilen karışım petri kabına boşaltılarak kurumak üzere çeker ocağa bırakılmıştır. Kuruması için çeker ocağa bırakılan karışımlar Şekil 10'da gösterilmiştir. Kompozitlerin hazırlanması süresinde tüm partiküller aynı şekilde üretilmiştir. Partiküller homojen bir karışım göstermiştir.



Şekil 10: Karışımın petri kabına dökülmesi, çeker ocağına bırakılması ve kuruması.

## 2.3 Kullanılan Yöntemler

Bu çalışmada solvent yöntemiyle hazırlanan BC, P, UT ve HT içeren PHB kompozitlerinin termal, morfolojik ve yapısal özellikleri araştırılmıştır. Bu amaç için taramalı elektron mikroskobu (SEM), termogravimetrik analiz (TGA/DTG-DTA), FTIR analizi, x-ışını kırınım analizi (XRD) gerçekleştirilmiştir.

### 2.3.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Kompozitlerin taramalı elektron mikroskobu analizleri Şekil 10'da verilen Tescan marka (MAIA3 XMU) cihaz kullanılmıştır. Örnekler analiz öncesinde düzgün kısımlardan küçük bir parça kesilerek düzgün yüzey elde edilmiştir. Kesilen bu yüzeylerde parlamamanın önlenmesi için bu yüzeyler altın tozuyla kaplanmıştır.



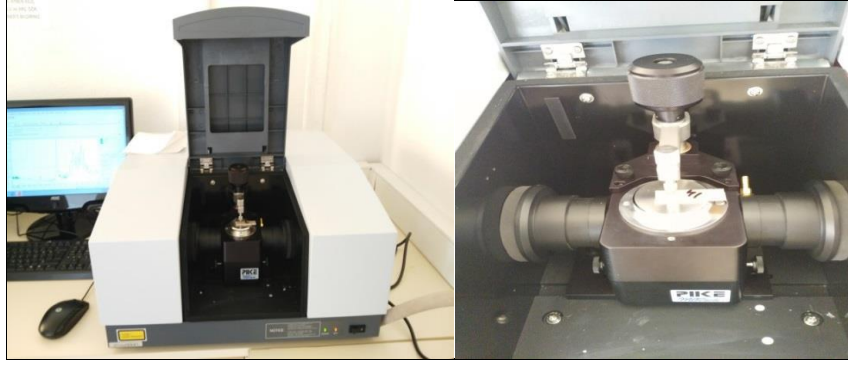
Şekil 11: SEM cihazı (URL-2, 2016).

### 2.3.2 Termogravimetrik Analiz (TGA/DTG-DTA)

TGA örnek ağırlığının; deney sırasındaki sıcaklık ve zamana göre kütle kaybına göre yanmasındaki değişimin ölçülmesidir. DTG’de TGA eğrilerinin sıcaklık veya zamana bağlı olarak alınan birinci türevleridir (Aydemir, 2012). Bu değerler ağırlık değişimini göstermektedir. Yaklaşık 10 mg’lık örnekler üzerinden gerçekleştirilen TGA deneyinde Perkin Elmer marka TGA-DTA cihazı kullanılmıştır. Bu deneyde oksidasyonu engellemek için 20 ml/dk akış hızında azot gazı kullanılmıştır. Test esnasında 10°C /dk ısıtma hızıyla sıcaklık oda sıcaklığından 600 °C’ye kadar arttırılmıştır. İlk etapta oluşan kütle kayıpları örnekteki rutubet miktarından kaynaklanır. Grafiklerdeki eğilmeler başladığında bozunmalar başlamaktadır. Partikül miktarı dağılımı fazla olan daha çabuk bozunur.  $T_{%10}$ ,  $T_{%50}$ ,  $T_{%85}$ biyo partiküllerin % olarak kütle kaybı verdikleri sıcaklık noktalarına bakılmıştır.

### 2.3.3 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Analizi

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



Şekil 12: FTIR test cihazına ait görüntüler (Gümüş, 2016).

FTIR Spektrometresi başlıca üç kısımdan oluşmuştur:

- Işın kaynağı
- Monokromatör
- Alıcı

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

### 2.3.4 X-ışını Kırınım Analizi (XRD)

Kristallik derecesinin araştırılmasında X-ışını kırınım analizinden yararlanılmıştır. XRD analizinde; 40 kV voltaj ve 30 mA elektrik akımına sahip Rigaku Smartlab marka cihaz kullanılmıştır. Şekil 13’de verilen Rigaku Smartlab marka XRD cihazı kullanılmıştır.



Şekil 13: Rigaku Smartlab marka XRD cihazı (URL-3, 2016).

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

$$X_c(\%) = \frac{\Sigma A_c}{\Sigma(A_c + A_a)}$$

Burada;

$A_c$  = Kristalin tepeler altındaki toplam alan

$A_a$  = Amorf üst noktalar altındaki toplam alan

$X_c$  = % cinsinden Kristalinite indeks değerini göstermektedir.

## BÖLÜM 3

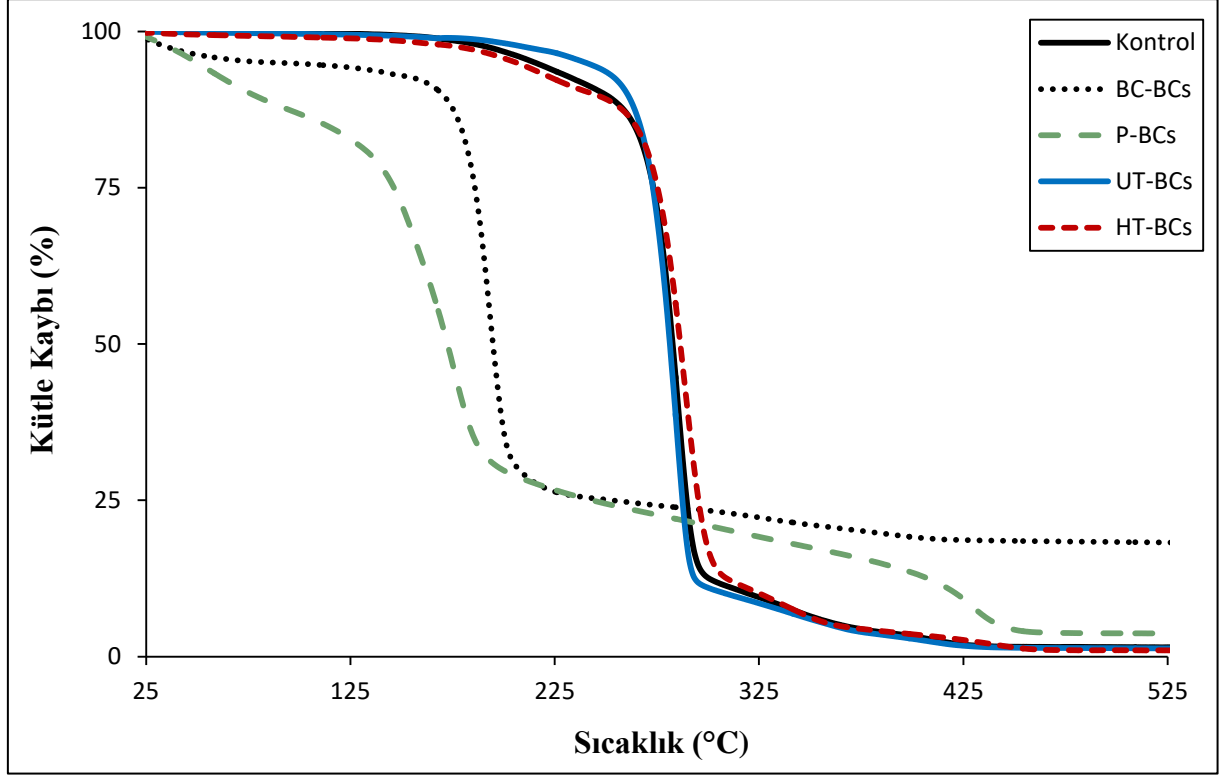
### BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada günümüzde en yaygın çalışılan biyopolimerlerden olan Polihidroksibütirat (PHB)'nin yapısal özellikleri üzerindefarklı dolgu maddelerinin etkileri araştırılmıştır. Farklı selülozik esaslı dolgu maddeleri olan Bakteriyel selüloz (BC), Pamuk (P), ısıl işlem görmüş odundan elde edilen  $\alpha$ -selüloz (HT) ve ısıl işlem görmemiş odundan elde edilen  $\alpha$ -selüloz (UT) PHB'nin termal özellikleri (termogravimetrik analiz (TGA/DTG),diferensiyel tarama analizi (DTA)), morfolojik özellikleri (elektron mikroskobu (SEM)) ve yapısal özellikleri (XRD ve FTIR) üzerine etkileri belirlenmiştir.

#### 3.1 Termogravimetrik Analiz (TGA/DTG-DTA)

Elde edilen biyokompozitlerinin termal özellikleri üzerinde selülozik liflerin etkileri araştırılmıştır. Biyokompozitlerin termogravimetrik analiz ile  $T_{%10}$  ve  $T_{%50}$  kütle kaybı verdiği sıcaklıklar, birim zamandakimaksimum kütle kaybı verdiği sıcaklık ( $DTG_{max}$ ) belirlenmiştir. Şekil 14'de çalışmada kullanılan BC, P, HT ve UT ilaveli biyokompozitlere ait TGA-DTG analizlerini gösteren eğriler ve Tablo 5'de ise bu eğrilerin özet verileri yer almaktadır.



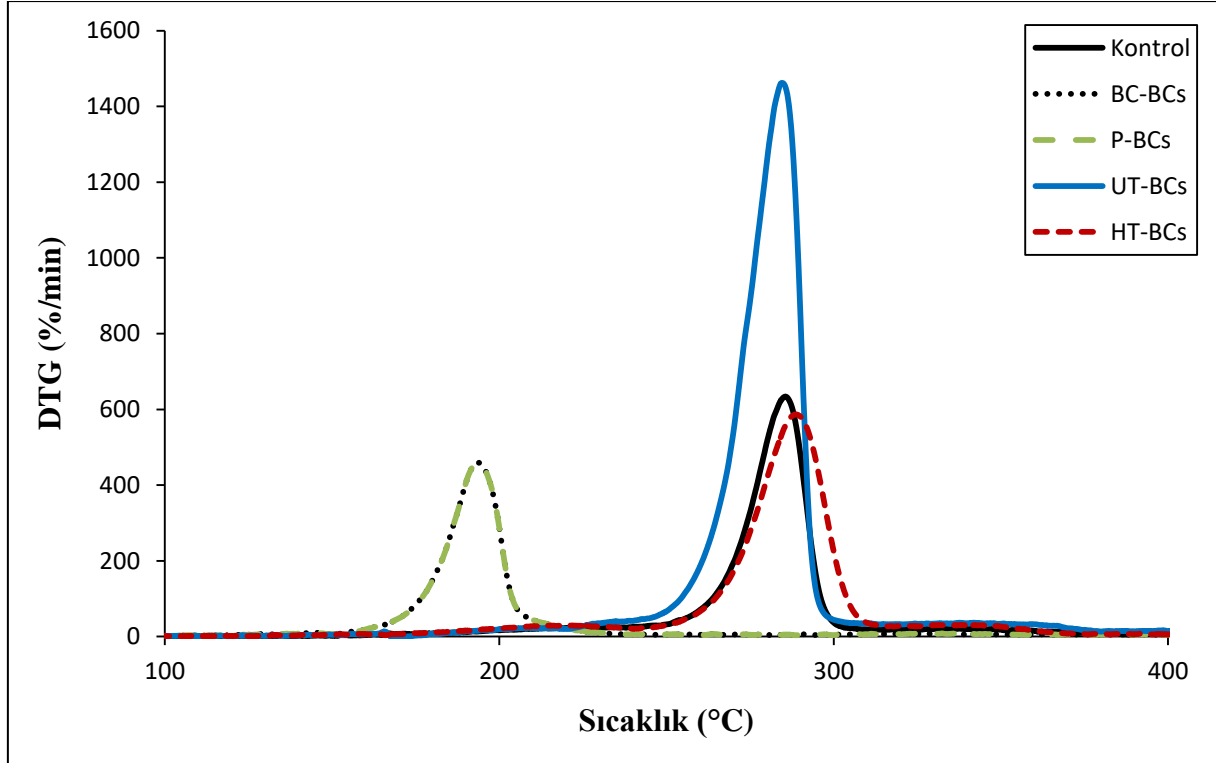


Şekil 14: Biyokompozitlere ait TGA Eğrileri

Şekil 14'e bakıldığında eğrinin başlangıcında rutubetten dolayı belli bir kütle kaybının olduğu görülmektedir. Bu kısımda kütle kaybı genelde biyolojik kökenli malzemeler için normal bir değişim olduğu söylenebilir. Sıcaklığın artmasıyla beraber Kontrol, UT ve HT biyokompozitleri sabit bir kütle kaybı eğrisi göstermişlerdir. Fakat bu materyallerden farklı olarak BC ve P ilaveli Biyokompozitlerde daha erken kütle kaybı meydana geldiği Şekil 14'de görülmektedir. İlk bozunma gösteren P materyalinin onset sıcaklığı ( $T_{onset}$ ) 133,2 °C olarak saptanmıştır. Sıcaklık artmaya devam ederken P'den sonra kütle kaybında artış olan ikinci materyal BC ilaveli biyokompozitler olmuştur. BC ilaveli biyokompozitler için  $T_{onset}$  sıcaklık değeri 171,8 °C olarak saptanmıştır. Üçüncü materyal olan kontrol örneğinin  $T_{onset}$  sıcaklık değeri 183,8 °C olarak saptanmıştır. Dördüncü materyal olan UT örneğinin  $T_{onset}$  sıcaklık değeri 184,9 °C olarak belirlenmiştir. HT materyali için ise diğer dört materyalden daha farklı olarak daha stabil olup  $T_{onset}$  185,2 °C değeri saptanmıştır.

Birim zamandaki maksimum kütle kaybını gösteren DTG sıcaklıkları Şekil 15'de verilmiştir. Her beş materyalinde kütle kaybı oluşumu 150-310 °C sıcaklıklar meydana geldiği saptanmıştır. Sıcaklık artarken tüm materyallerin kütle kaybı çok düşük değerde meydana geldiği bulunmuştur. P'de derivatif tepe nokta sıcaklığı 193,3 °C civarında, BC'nin ise 193,5 °C civarında, HT'nin tepe sıcaklığı 285,6 °C civarında, kontrol örneğinin

sıcaklık tepe noktası 284,9 °C civarında ve UT için ise yine  $T_{onset}$  sıcaklığı yakınlarında 283,7 °C ile başladığı belirlenmiştir. Maksimum kütle kaybının sırasıyla P, BC, UT, saf polimer ve HT biyokompozitleri için meydana geldiği görülmektedir.



Şekil 15: Kompozitlere ait DTG Eğrileri

Hem TGA hemde DTG grafikleri dikkate alındığında UT partikülünün kontrol, BC, P, HT partiküllerinden daha stabil olduğu ve daha yüksek sıcaklıklarda bozdukları belirlenmiştir. BC ve P partikülleri ise neredeyse aynı sıcaklıkta ve daha erken bozdukları gözlenmiştir.

Tablo 5'e göre biyo partiküllerin %10 kütle kaybı verdikleri sıcaklık noktasının kontrol, BC, P, UT ve HT için sırasıyla 249,3 °C, 169,9 °C, 76,5 °C, 260,5 °C ve 243,9 °C olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın artması sonucunda %50 kütle kaybının meydana geldiği sıcaklıklar ise kontrol, BC, P, UT ve HT için 282,7 °C, 194,7 °C, 172,4 °C, 281,4 °C ve 286,4 °C olarak belirlenmiştir. %85 kütle kaybına bakıldığında ise kontrol için kütle kaybı 294,8 °C ve termal bozunma sonucunda kütlelerinin %98,4'ünün sabit kaldığı görülmüştür. %85 kütle kaybında BC için kütle kaybına bakıldığında 194,7 °C olarak kalmış ve %85 düşmemiştir. BC'nin termal bozunma sonucunda kütlelerinin %81,4'ünün sabit kaldığı görülmüştür. Buna karşın P, UT ve HT kütlelerinin %85'ini kaybettikleri nokta P için

383,6 °C, UT için 291 °C ve HT için ise 302,5 °C olarak belirlenmiştir. Tablo 5’den anlaşıldığı gibi düşük sıcaklıklarda P materyali diğer materyallere nazaran daha stabil iken yüksek sıcaklıklarda bu bu davranış tam tersine dönmektedir. Yüksek sıcaklıklarda P materyali yüksek bir değer vermektedir.

Tablo 5: TGA/DTG Eğrilerine ait özet veriler.

Formülasyonlar	T <sub>10%</sub> (°C)	T <sub>50%</sub> (°C)	T <sub>85%</sub> (°C)	Kütle Kaybı (%)	DTG <sub>max</sub> (°C)
Saf PHB	249,3	282,7	294,8	98,4	284,2
PHB+BC	169,9	194,7	-	<b>81,4</b>	193,4
PHB+P	<b>76,5</b>	<b>172,4</b>	<b>383,6</b>	96,4	<b>192,7</b>
PHB+UT	<b>260,5</b>	281,4	<b>291</b>	98,7	284,2
PHB+HT	243,9	<b>286,4</b>	302,5	<b>98,8</b>	<b>288,7</b>

Tablo 6 PHB biyokompozitlerinin derivatif termal analizi sonucunda saf PHB ve PHB biyokompozitlerine ait Tg, Tm ve entalpi değerleri verilmiştir.

Tablo 6: PHB biyokompozitlerine ait DSC sonuçlarının özet verileri

Kompozitler	Tg	ΔHg	Tm	ΔHm
Saf PHB	55,6	0,16	157,2	11,5
PHB+Pamuk	54,5	0,13	148,5	10,8
PHB+HT	<b>53,3</b>	0,10	158,7	14,4
PHB+UT	<b>57,5</b>	0,06	<b>160,1</b>	8,6
PHB+BC	54,6	0,10	<b>145,2</b>	9,2

Tablo 6’ya göre, elde edilen PHB biyokompozitlerinin Tg ve Tm noktaları genellikle benzer noktalarda olduğu belirlenmiştir. PHB biyokompozitlerinde en düşük Tg değeri %1 HT içeren kompozitlerde 53,3 °C iken en yüksek değer ise 57,5 °C ile UT ve 55,6 °C saf PHB içeren kompozitlerde belirlenmiştir. Tm değerleri incelendiği zaman PHB kompozitlerinde en düşük ve en yüksek Tm değerleri 145,2 °C ile BC içeren biyokompozitlerde ve 160,1 °C ile UT içeren biyokompozitlerde belirlenmiştir. Çalışmamıza benzer bazı çalışmaların sonuçlarına göre benzer veriler elde edildiği

belirlenmiştir. Yapılan bir çalışmada, PHB'ye göre %5, %10, %15, %20 oranlarında mikrokristalinselüloz (MCC) takviye edilerek yapılan bir çalışmada; MCC'nin çekirdeklendirici gibi davrandığını ve PHB kompozitlerinin kristalleşme hızını arttırdığı gözlemlenmiştir. Kompozitlerin farklı erime proseslerin de  $T_m$  ve  $\Delta H_m$ 'sine bakmış ve bu değerlerde sıcaklıkla doğru orantılı bir düşüş gözlemlenmiştir. Elde edilen erime sıcaklıkları ise  $T_{m1}$  (ilk erime noktası) 143 °C ile 160 °C arasında,  $T_{m2}$  (ikinci erime noktası) ise 162 °C ile 167 °C arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir (El Hadi, 2013).

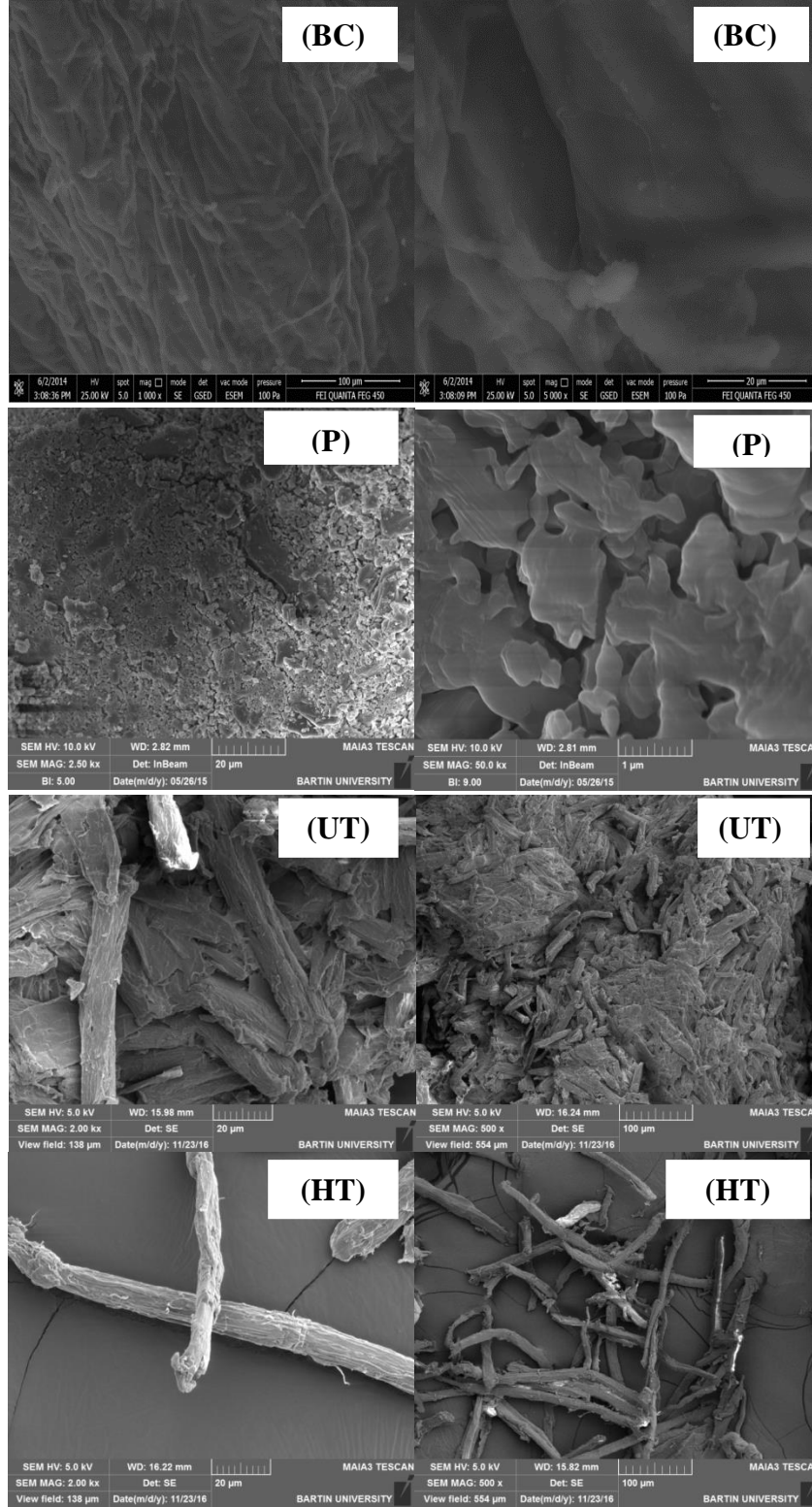
Yapılan başka bir çalışmada, Tanese vd., (2015), selüloz lifleri ile 2,5 ve %10 olacak şekilde PHB matrikse ilave edilmiştir. Elde edilen karışımın DSC analizi ve izotermal özellikleri araştırılmıştır. Çalışmada saf PHB'nin ( $T_m$ ) değeri, ilk ısıtmada 174,21 °C, buna karşın ikinci ısıtma sonucunda ( $T_m$ ) değeri düşmüş ve 158,1 °C olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 2. tarama ile PHB/CNF kompozitleri maksimum tepe noktası oluşturduğu saptanmıştır. Bu oluşan küçük tepe noktasının Erceg vd. (2005) ve Dong vd. (2013) yapılan çalışmalarında molekül ağırlığındaki azalmadan dolayı uzun PHB zincirlerinin rastgele parçalanmasıyla molekül ağırlığındaki değişimin bir sonucu olarak oluşan kristalin boyutlarının rastgele düzenlenmesiyle oluştuğu saptanmıştır.

Krishnaprasad vd. (2009) yaptıkları çalışmada ise; %5, %10, %15, %20 oranlarında bambu lifi kullanılmış ve sonuç olarak lif katkısının  $T_m$  değerlerinde önemli bir değişime neden olmadığını bulmuşlardır. Yapılan başka bir çalışma ise, Macedo vd. (2010) %1, %5, %10, %20, %30 oranlarında Hindistan cevizi ununu ilaveli PHB kompozitlerinin ve saf PHB'nin termal özellikleriyle kıyaslamışlardır. %1 oranında Hindistan cevizi unu katılan kompozitlerin  $\Delta H_m$ 'lerinde saf PHB'ye göre iyileşme gözlemlenmiştir. Fakat %30 oranında lif ilaveli kompozitlerde  $T_m$  ve entalpi değerleri oldukça düşük bulunmuştur.

## **3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)**

### **3.2.1 Selülozik Liflere ait SEM Görüntüleri**

Çalışmada kullanılan selülozik dolgu lifleri SEM ile incelenmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri Şekil 16'da verilmiştir.



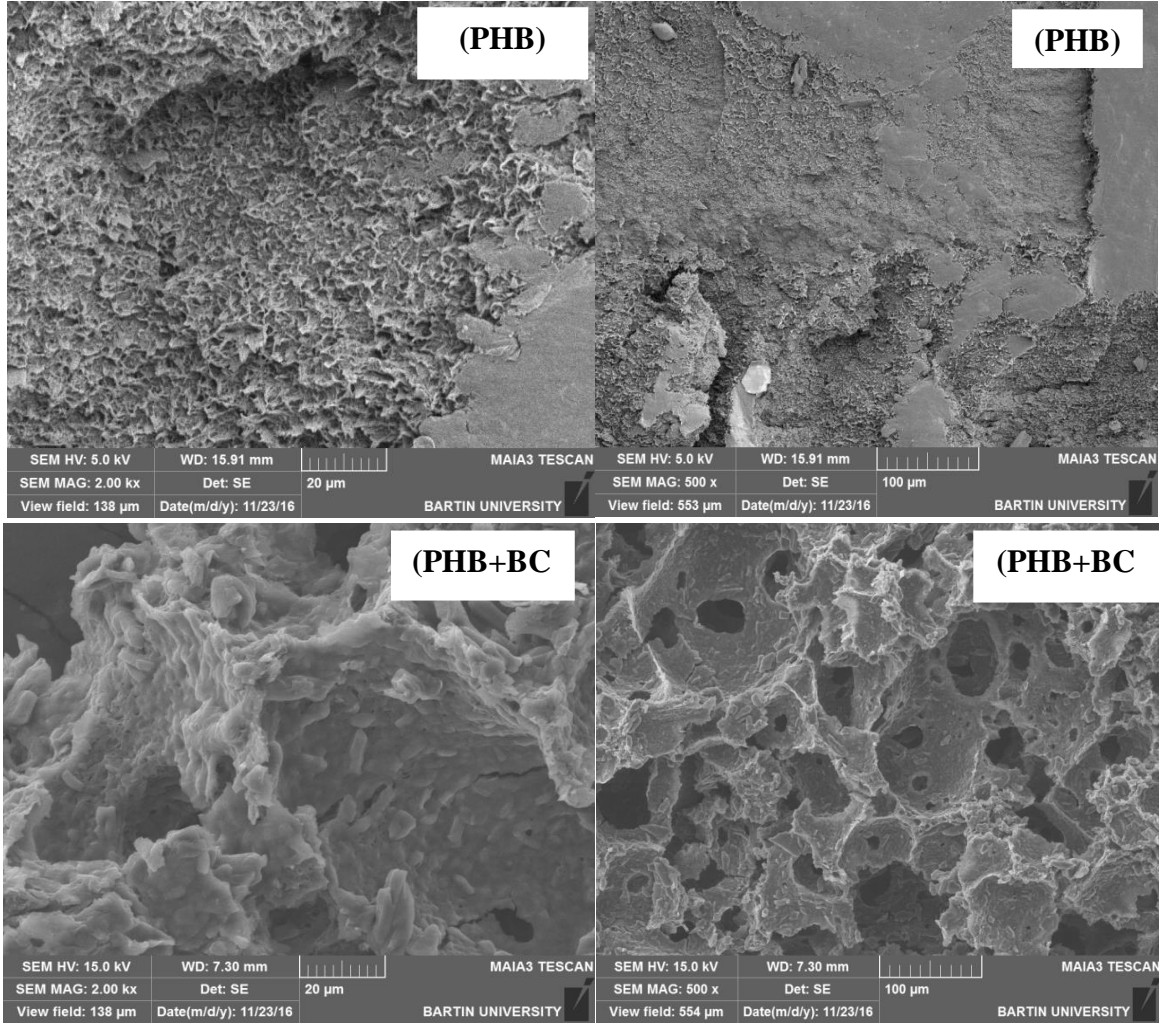
Şekil 16: Selülozik liflere ait SEM Görüntüleri. (BC): Bakteriye selüloz, (P): Pamuk, (HT): Isıl işlem görmüş odundan elde edilen  $\alpha$ -selüloz, (UT): Isıl işlem görmemiş odundan elde edilen  $\alpha$ -selüloz

BC ve P partiküllerinin porozite oranının diğer partiküllere nazaran daha yüksek olduğu belirlenmiştir. UT ve HT selülozik lifleri ise iplikcikler şeklinde olduğu gözlenmiştir. UT

ve HT partiküllerinin lifleri BC ve P partiküllerine göre daha bireysel ve lif boyutları daha uzundur.

### 3.2.2 Selülozik Lif Katkılı PHB Biyokompozitlerine ait SEM Görüntüleri

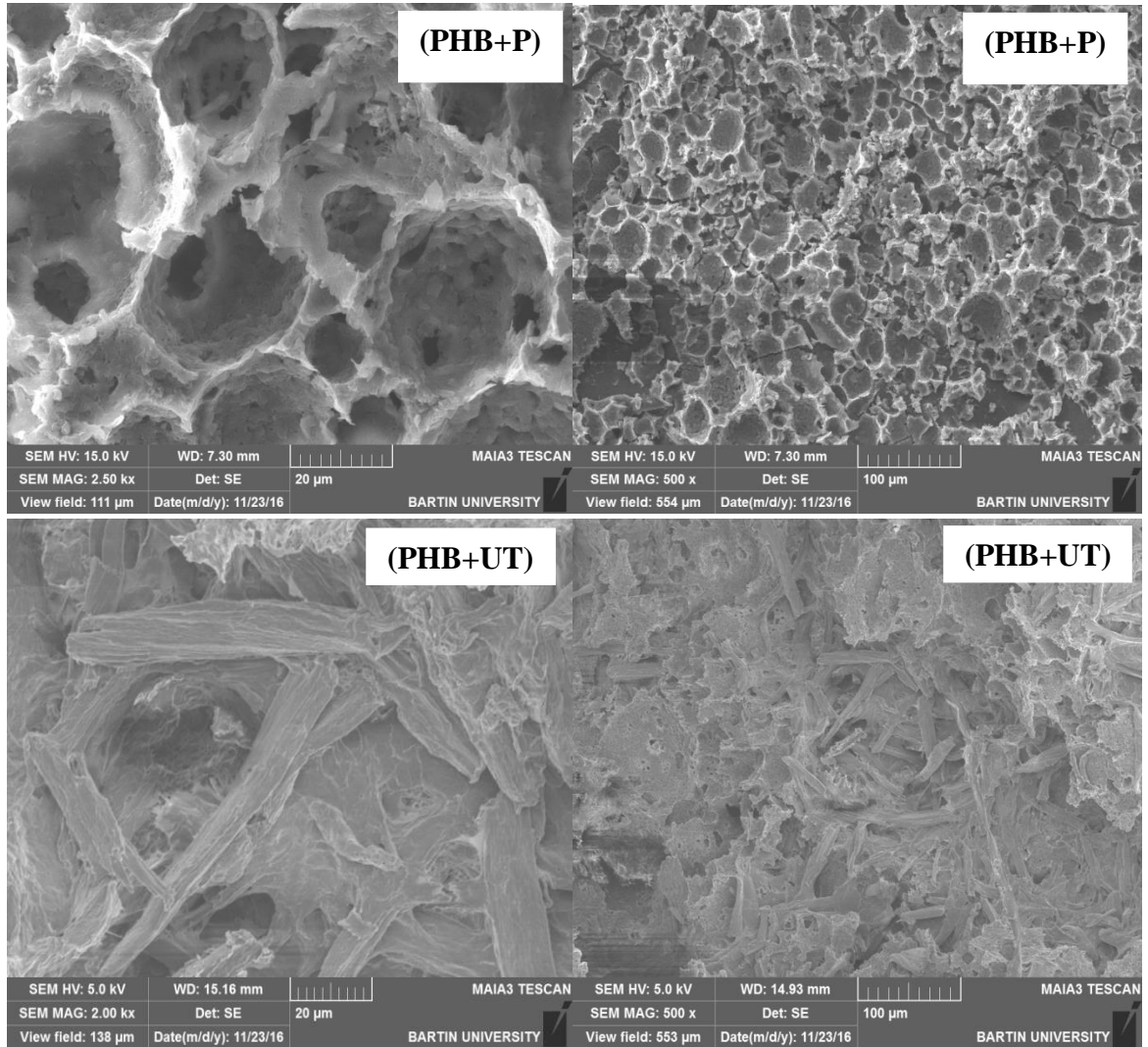
Şekil 17 BC ilaveli biyokompozitlerin SEM görüntülerini göstermektedir.



Şekil 17: Selülozik Lif Katkılı PHB Biyokompozitlerine ait SEM Görüntüleri. (PHB): Saf PHB, (PHB+BC): PHB ilaveli Bakteriye selüloz.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen biyokompozitlerin morfolojik özellikleri görsel olarak incelenmiştir. Şekil 17'ye bakıldığında ilk olarak saf PHB'nin SEM görüntüsü verilmiştir. PHB kompozitlerinin yapısının porozite oranının yüksek olduğu gözlemlenmiştir. SEM görüntülerine bakıldığında BC içeren biyokompozitlerde bakteriyel selülozun ilavesi ile birlikte kompozitlerin iç yapısında bazı kısımlarda boşluklu bir yapı olduğu tespit edilmiştir. Buna karşın genelde iç yapının bazı kısımlarında çatlak oluşumu

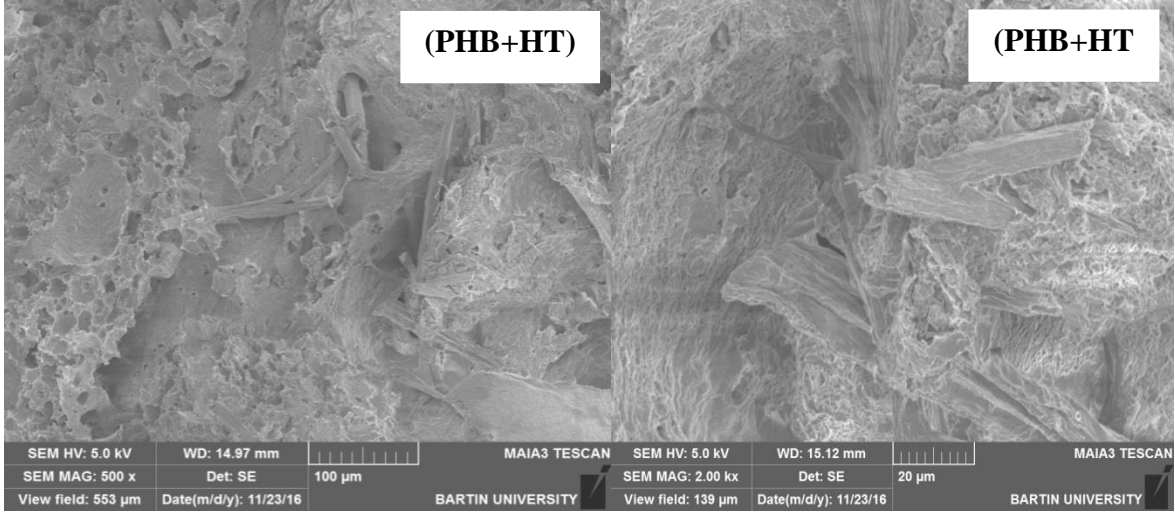
olduğu görülmüştür. Şekil 18 UT ve P ilaveli PHB biyokompozitlerinin SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 18: Selülozik Lif Katkılı PHB Biyokompozitlerine ait SEM Görüntüleri. (PHB+P): PHB ilaveli pamuk, (PHB+UT): Isıl işlem görmemiş odundan elde edilen  $\alpha$ -selüloz

Pamuk (P) ilavesi ile birlikte kompozitlerin iç yapısında bir çok kısmında boşluklu bir yapı olduğu tespit edilmiştir. Pamuk ilave edilen biyokompozitlerinin poroz yapıda olduğu belirlenmiştir. BC ilaveli biyokompozitlere göre daha geniş bir yapıda olduğu ve hücreler arasında çatlak daha fazla çatlak oluşumu gözlenmiştir. Saf PHB'nin SEM görüntüleri ile karşılaştırıldığında katkı maddesinin miktarı arttıkça daha pürüzlü, düzgün olmayan ve gözenekli bir yapı oluşturduğu gözlenmiştir. UT ilaveli kompozitin iç yapısında liflerin daha bireysel ve homojen dağıldığı gözlenmiştir. Kompozitin belli kısımlarında küçük çapta boşluk oluşumu olduğu tespit edilmiştir. Şekil 19 HT ilaveli PHB biyokompozitlerinin morfolojik özelliklerini göstermektedir.



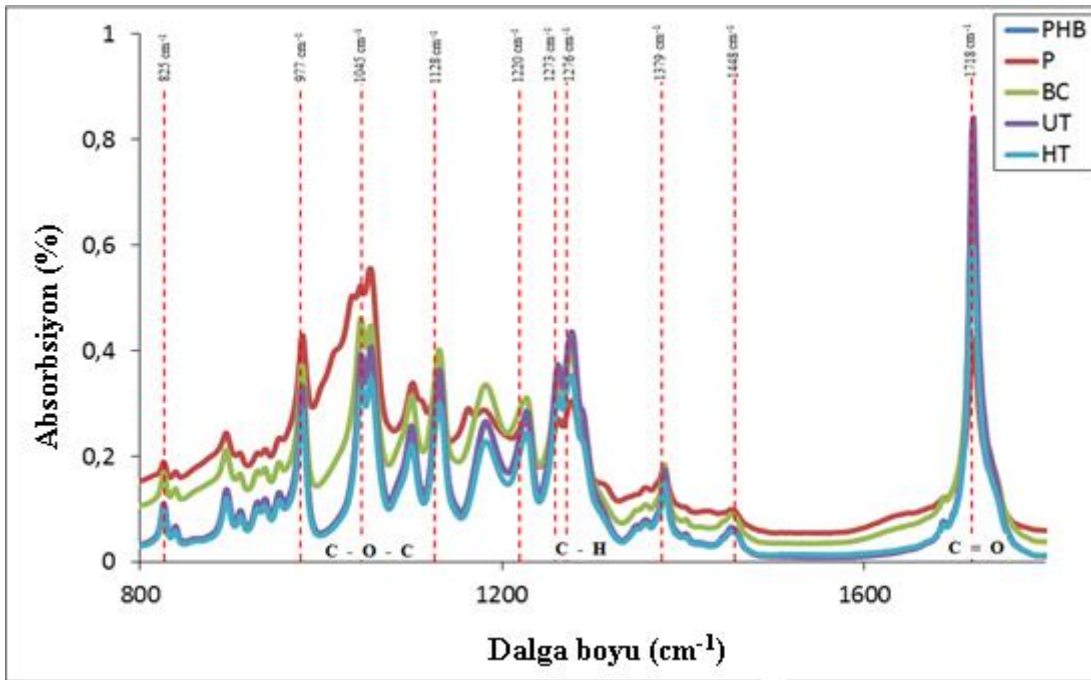


Şekil 19: Selülozik Lif Katkılı PHB Biyokompozitlerine ait SEM Görüntüleri. (PHB+HT): PHB ilaveli ısıl işlem görmüş odundan elde edilen  $\alpha$ -selüloz,

HT ilaveli PHB biyokompozitlerinin yapısı incelendiğinde HT ilaveli kompozitlere göre morfolojik yapının farklılaştığı görülmektedir. HT ilavesi sonrasında içyapıda küçük hücrelerin oluştuğu ve UT göre daha bireysel olarak dağıldıkları saptanmıştır.

### 3.3 FTIR Analizi

Şekil 20 PHB biyokompozitlerinin FTIR spektralarını göstermektedir.



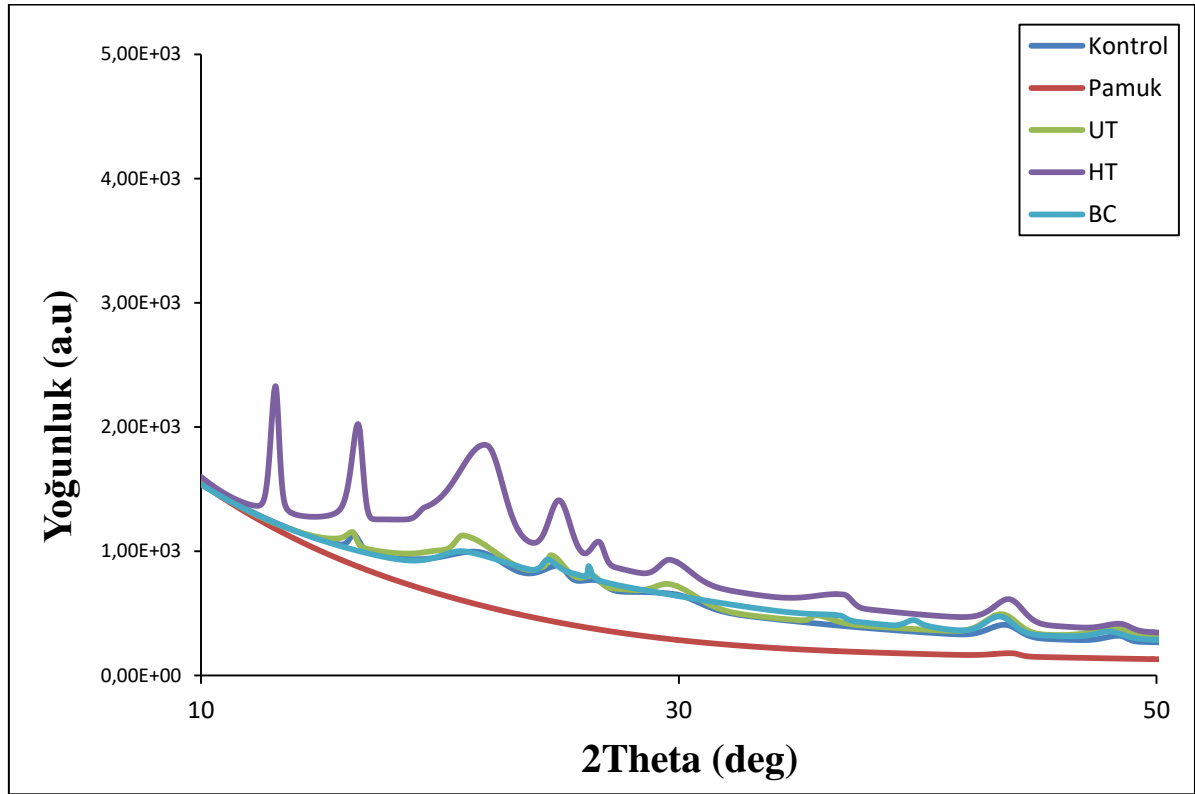
Şekil 20: Kompozitlere ait FTIR grafiği



Şekil 20’de Biyokompozitlerin yapısal özelliklerinin araştırmak için FTIR analiz sonuçları verilmiş olup, hazırlanan kompozitlerin arasında yeni bir bağ oluşumu ve farklı fonksiyonel grup pik tepesi olarak genel olarak biyokompozitlerin kimyasal yapı özelliklerinin benzer olduğu söylenebilmektedir.

### 3.4 X-Işını Kırınım (XRD) Analizi

PHB biyopolimer matriksine BC, P, UT ve HT ilavesiyle hazırlanan biyokompozitlerin XRD eğrileri (Şekil 21) ve elde edilen kristalinite indeks değerleri (Tablo 7) hesaplanmıştır.



Şekil 21: PHB biyokompozitlerin XRD analizleri

Şekil 21’e göre, partiküller için yapılan çalışmada 10°-50° arasında incelenen PHB’nin XRD deseni 6 ana pikten oluşmaktadır. P partikülü dışında diğer partiküller benzer pik tepeleri gösterdiği belirlenmiştir. PHB biyokompozitlerinin XRD desenleri 17,63°, 22,83°, 25,30°, 26,15°, 29,65° ve 42,18° olarak belirlenmiştir. Diğer pikler ise gözden kaybolduğundan dolayı saptanamamıştır. Bu durumda ise biyo partikül ve PHB katkılı üretilen kompozitlerde P partikülünün yapısal özelliğinin diğer partiküllere nazaran farklı

olduğu söylenebilmektedir. Tablo 7’de XRD analiziyle hesaplanmıř olan Xc değerleri verilmiş olup saf PHB’de 35,3, HT’de 43,5 maksimum değer olarak belirlenmiştir.

Tablo 7: Biyo partikül ve PHB katkılı biyokompozitlerinin XRD analiz indeks değerleri

<b>Kompozitler</b>	<b>Kristalinite İndeksi CI (%)</b>
Saf PHB	<b>35.3</b>
PHB+Pamuk	<b>8.2</b>
PHB+UT	32.5
PHB+HT	<b>43.5</b>
PHB+BC	30.8

## BÖLÜM 4

### SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Dünyada birçok ürün için petrokimya türevli polimerler kullanılmaktadır. Bu polimerlerin doğal hayatta bozunmaları uzun yıllar almaktadır. Bu nedenle bu plastiklere alternatif büyük oranda biyobozunur olan ya da taamiyle bozunabilen biyopolimerler poşetlerde ve benzeri paketleme ambalajlarında çok sık kullanılmaktadır. Günümüz yasal düzenlemeleri ve yeni yasalar ile birlikte biyoplastikler, yenilenebilir biyolojik yapı taşlarından elde edildiği için doğaya dost materyaller olarak tanımlanırlar. Biyoplastikler, bitki, hayvan, mantar, bakteriler tarafından üretilebilmekte olup bu nedenle bozunmaları da bir hayli hızlı ve kolay olabilmektedir. Biyomateryallerin birçok canlı tarafından kolay şekilde asimile edilebilir olması ve biyo-uyumlu olduklarından mevcut organizmalarda toksik etkiye sahip değildir. Günümüzde petrokimyasal polimerlere alternatif olarak en yaygın çalışılan ve ticarileşmeye başlayan biyopolimerler Polihidroksibütirat (PHB), Polilaktik asit (PLA) gibi biyopolimerlerdir.

Bu çalışmada; Polihidroksibütirat (PHB), bakteriyel selüloz (BC), Pamuk (P), ısıl işlem görmüş odundan elde edilen  $\alpha$ -selüloz (HT) ve ısıl işlem görmemiş odundan elde edilen  $\alpha$ -selüloz (UT) ile karıştırılmış ve özelliklerindeki değişimler gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar genellikle PHB'nin özelliklerinin iyileşmesi yönünde gerçekleşmiştir. Hazırlanan biyokompozitlerin morfolojik yapıları SEM ile incelenmiş ve kompozitlerinin yapısının porozite oranının yüksek olduğu görülmüştür. BC ve P ilavesi sonrası PHB matrisi içerisinde çatlak oluşumu ve porozite boşlukları görülmektedir. UT ve HT ilavesi sonrası küçük boşluklar ve belirli yerlerde çatlaklara rastlanmıştır.

PHB biyokompozitlerin TGA/DTG sonuçlarına göre  $T_{%10}$  değerinde UT materyalinin daha yüksek değer verdiği,  $T_{%50}$  için genellikle HT materyalinin daha yüksek değerler verdiği belirlenmiştir.  $T_{%85}$  bakıldığında ise PHB biyokompozitlerinde  $T_{%85}$  sıcaklıkları P ilaveli biyokompozitlerin altında oldukları saptanmıştır. Birim zamanda maksimum kütle kayıpları (DTGmax) incelendiğinde ise PHB biyokompozitinde bu değer arttığı gözlenmiştir. DTGmax değerleri incelendiğinde ise genellikle P ile biyokompozitlerden daha düşük olduğu saptanmıştır. Biyokompozitlerin;  $T_g$ ,  $T_m$  ve entalpi enerjilerindeki

değişimler incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara UT ilaveli biyokompozitlerin hem Tg hem de Tm değerleri diğer biyokompozitlerden daha yüksek olduğu saptanmıştır. Kompozitlerin Tg entalpileri de genellikle birbirlerine çok yakın olmakla birlikte 0,6 J/g ile 0,16 J/g arasında değişmiştir. Sonuç olarak BC, P, UT ve HT'nin PHB Biyopolimerinin termal özellikleri üzerinde olumlu etkilerinin olduğu söylenebilir.

Biyokompozitlerin; XRD çalışmasına göre kontrol ve P ilaveli biyokompozitler dışında diğer örnekler benzer yapısal özellikler göstermiştir. Biyokompozitlerin kristallik indeksleri incelendiğinde genellikle %8,2 ile 43,5 arasında değiştikleri saptanmıştır. En yüksek pik değerleri HT ve en düşük pik değeri P olarak gösterilmiştir.

Biyokompozitlerin ve saf PHB'nin FTIR analiz sonuçları örnekler arasında yeni bir bağ oluşumu ve farklı fonksiyonel grup pik tepesi olmadığı ve kimyasal yapılarının benzer olduğunu göstermiştir.

Sonuç olarak çalışmamızda PHB biyopolimerinin düşük maliyette olan selülozik lifler ile karıştırılarak yeni bir malzeme hazırlanmıştır. Elde edilen bu malzeme termal özellikler bakımından PHB biyopolimerine göre daha üstün özellikler göstermiştir. Yapısal özellikleri bakımından ise saf PHB polimerine benzer bir yapı tespit edilmiştir. Bu nedenle farklı ürünlerin üretilmesinde özellikle odun liflerinin kullanılabilir olduğu söylenebilir.

## KAYNAKLAR

- Abdulkhani, A., Hosseinzadeh J., Ashori A., Dadashi S., Takzare Z. (2014). Preparation and characterization of modified cellulose nanofibers reinforced polylactic acid nanocomposite. *Polymer Testing* 35: 73–79.
- Açıkgöz, H., Akay, F. (2008). Aydın Yöresinde Pamuk Hasat İşleminde Kullanılan Pamuk Hasat Makinaları ve Teknolojik Özellikleri. Adnan Menderes Üniversitesi, Lisans Tez 13-15 s., Aydın
- Akmala, D., Azizanc M. N., Majida, M. I. A. (2003). Biodegradation of microbial polyesters P (3HB) and P (3HB-co-3HV) under the tropical climate environment. *Polymer Degradation and Stability*, 80: 513–518.
- Alkaya, E. Altay, Akarsoy, T., Ata, Başak, A., Çakar, Ölmez, S. ve Durtaş, P. (2010). İleri teknoloji projeleri (İTEP) destek programı raporu. Türkiye Teknoloji Gelişim Vakfı,18-26.
- Aslan, M. B., Karakus, B. (2007). Tarımsal Atıklardan Lif ve Yonga Levha Üretimi. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 9 (12): 54-62.
- Avella, M., Martuscelli, E., ve Raimo, M. (2000). Review Properties of blends and composites based on poly (3-hydroxy) butyrate (PHB) and poly (3-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate) (PHBV) copolymers. *Journal of Materials Science*,. 35: 523-545.
- Aydemir, M. (1982). Pamuk Islahı, Yetiştirme Tekniği ve Lif Özellikleri, Nazilli Bölge PamukAraştırma Enstitüsü Yayınları, 35 s., İzmir.
- Aydemir, D. (2012). Selülozik Nano/Makro Partiküllerle Desteklenmiş Stiren Maleik Anhidrit (SMA) Kompozitlerinin Köpüklendirilmesi ve Karakterizasyon. Doktora Tezi, Bartın Üniversitesi (BÜ), Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Bartın,175 s.
- Azehir, A. L., ve Tanisamdin, R. (2003). Production of polyhydroxybutyrate (Bioplastic) and its biodegradation by pseudomonas lemoignei and aspergillus niger *Annals of Microscopy*, 3: 221-225.
- Bielecki1, S., Krystynowicz, A., Turkiewicz, M. and Kalinowska, H., (2004). Bacterial Cellulose, 40-46.
- Bulut. Y. ve Erdoğan.Ü. H., (2011). Selüloz esaslı doğal liflerin kompozit üretiminde takviye materyali olarak kullanımı, s.27.
- Carley, J. F. (1993). Whittington's Dictionary of Plastics. 4. Ed., Technomic Publishing Company, CRC Press, Lancaster, 575 s.
- Chen, G. Q. (2009). Microbial Polyhydroxyalkanoates (PHA) based bio- and materials industry. *Chemical Society Reviews*, 38 (8): 2434-2446.

- Clemons, (2008). Raw materials for wood polymer composites. Wood Polymer Composites, ed. C. Clemons, CRC Press, NewYork, 1-10 s.
- Conamet, (2013). Determination of corrosion rate under various corrosive environments using image analysis.
- Cook, J. G. (1993). Handbook of Textile Fibres (beşinci baskı). Trowbridge, Wiltshire, England: Redwood Books.
- Dave, H., Ramakrishna, C. and Desai, J. D., (1996). Production of polyhydroxybutyrate by petrochemical activated sludge and Bacillus sp. IPCB-403. Ind. Jour. Exp. Bio., 34: 216-219
- Dencheva. N., Nunes, T.G., Oliveira, M.J., ve Denchev, Z. (2005). Crystalline structure of polyamide 12 as revealed by solid-state <sup>13</sup>C NMR and synchrotron WAXS and SAXS. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 43 (24): 3720-3733.
- Destici, H. (2000). Pamuk Yetiştiriciliğinde Toprak İşleme ve Ekim Uygulamaları. Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezii, 13-15s., Aydın.
- Di, Y., Iannace, S., Di, Maio, E., Nicolas, L. (2005). Reactively modified poly (lactic acid): Properties and foam processing. Macromolecular Materials and Engineering, 290 (11): 1083-1090.
- Dinigüzel, Ö., (2007). Türkiye’den PHB Üreticisi Halofilik Bakterilerin İzolasyonu Yüksek lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Ankara, 59s.
- Doi, Y., (1991). Microbial Polyester. VCH publishers, New York; Chapter 1. 1-156
- Dong, J. W., Murari, L. G., Stefanie, A. S., Jan, M. S., Sebastian, O., Timothy, M. S., Dharmaraj, R. (2013). The effect of mixing methods on the dispersion of carbon nanotubes during the solvent-free processing of multiwalled carbon nanotube/epoxy composites
- Ekiert, M. A., Mlyniec, T., Tadeusz U. (2015). The influence of degradation on the viscosity and molecular mass of poly(lactide acid) biopolymer. AGH University of Science and Technology, Faculty of Mechanical Engineering and Robotics, Department of Robotics and Mechatronics, 16 (4): 63-69.
- El-Hadi, A. M. (2013). Influence of microcrystalline cellulose fiber (MCCF) on the morphology of poly (3-hydroxybutyrate) (PHB). Colloid and Polymer Science, 291: 743-756.
- El-Hadi, A. M. (2014). Investigation of the effect of nano-clay type on the non-isothermal crystallization kinetics and morphology of poly (3(R)-hydroxybutyrate) PHB /clay nanocomposites. Polymer Bulletin, 71: 1449-1470.
- Erceg, M, Zagorac, N. Katić, R. (2005). The impact of football training on motor development in male children. Faculty of Natural Sciences, Mathematics and

- Kinesiology, University of Split, Split, CROATIA Coll Antropol. 2005 Mar; 32 (1): 2417.
- Ersoy, H. Y. (2001). Kompozit Malzeme, Literatür Yayınları: 66, Literatür Yayıncılık, İstanbul, 227 s.
- Felix S, Gerburg K, Hisham Fansa, Biocompatibility of different nerve tubes. *Materials* (2009). 2(4): 1480-1507.
- Geyer, U., Heinze, T., Stei, A., Klenn, D., Marsch, S., Schumann, D. And Schmauder, H., (1994). Formation, derivatization and applications of bacterial cellulose, *Int. J. Biol. Macromol*, 16, 343-347.
- Godbole, S., Gote, M., Latkar, T., Chakrabarti. (2003). Preparation and characterization of biodegradable poly-3-hydroxybutyrate-starch blend films. *Bioresource Technology*, 86: 33-37.
- Gross, R. A., ve Kalra, B. (2002). Biodegradable polymers for the environment. *Science*, 297 (5582): 803-807.
- Güler, Ç., Çobanoğlu, Z. (1997). Plastikler: Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi, No:46, Ankara, ISBN 975-8088-51-3.
- Gümüşderlioğlu ve Kesgin (2012). Biyoplastikler. *Polimer Bilim ve Teknolojisi, Ders Notları, Hacettepe Üniversitesi*, 76-79
- Gümüş, H. (2016). Polilaktik Asit ve Polihidroksibütirat Biyopolimer Nanokompozit Karışımlarının Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Yüksek lisans Tezi, Bartın Üniversitesi (BÜ), Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Bartın, 26 s.
- Gümüşderelioğlu, M., Kesgin, D. (2004). Çevreyle dost polimerler. *Bilim ve Teknik*, 438: 82-84.
- Harnby, N., Edwards, M.F., Nienow, A.W. (1992). *Mixing in the process Industries*. 2nd. Ed, M. Dekker Oxford , 414 s.
- Innocentini- Mei, L. H., Bartoli, J. R., ve Baltieri. R. C. (2003). Mechanical and morphological properties of poly-3-hydroxybutyrate/Poly (butyleneadipate-coterephthalate)/ Layered Double Hydroxide Nanocomposites. *Macromolecular Symposia*, 197: 77-87.
- Jayakumar, R., Prabakaran, M., Nair, S.V. ve Tamura, H. (2010). Novel chitin andchitosan nanofibers in biomedical applications. *Biotechnology Advances*, 28, 142-150.
- Jerez, A., Partal, P., Martínez, I., Gallegos, C. ve Guerrero, A. (2007). Protein-based bioplastics: effect of thermo-mechanical processing. *Rheologica Acta*, 46 (5): 711-720.
- Kaplan, D. L. (Ed.). (1998). *Biopolymers from Renewable Resources*. New York: Springer.

- Krishnaprasad, R., Veena, N. R., Maria H.J., Rajam, R., Skrifvars M. ve Joseph K. (2009). Mechanical and thermal properties of bamboo microfibril reinforced polyhydroxybutyrate biocomposites. *Journal of Polymers and Environment*, 17: 109-114.
- Kumar, S. M. N., Mohanty, A. K., Erickson, L., Misra, M. (2009). Lignin and its applications with polymers. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 3 (1): 1-24.
- Lafferty, R. M., Korsatko, B., Korsatko, W. (1988). Microbial production of polyhydroxybutyric acid. Chapter 6 Ed: Rehm and G. Reed, *Biotechnology Vol 6 B, Special microbial processes*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 135-176.
- Lee, S. Y., (1996). Bacterial Polyhydroxyalkanoates, *Biotechnology and Bioengineering*, 49, 1-14.
- Lemoigne, M. (1926). Products of dehydration and of polymerization of C- hydroxy butyric acid, *Bull, soc. Cheimiceal Biology*, 8: 770-782.
- Lewin, M. (Ed.). (2007). *Handbook of Fiber Chemistry (üçüncü baskı)*. Florida, USA: CRC Press.
- Lörcks, J., (1998). Properties and applications of compostable starch-based plastic material. *Polymer Degradation and Stability*, 59 (1-3): 245-249.
- Lu, W., W. Wang, ve Q. Kweh (2014). Intellectual Capital and Performance in the Chinese Life Insurance Industry, *Omega*, 42, 65-74
- Luengo, J. M., Garcíá, B., Sandoval, A., Naharro, G. ve Olivera, E. R. (2003). Bioplastics from microorganisms. *Current Opinion in Microbiology*, 6: 251-260.
- Macedo H. D., Oliveira J. N. (2010). Matrices as arrows. A biproduct approach to typed linear algebra, Portugal.
- Madison, L. L., ve Huisman, G. W. (1999). Metabolic engineering of Poly (3-Hydroxyalkanoates): From DNA to plastics. *Microbiological Molecular Biology Reviews*, 63: 21-53.
- Maguire, A., (1997). *Bacterial Cellulose Based Medical Devices*, Master of Engineering Science, The University of Western Ontario, London.
- Mallick, P. K. ve Zhou, Y. X. (2003). Yield and fatigue behavior of polypropylene and polyamide-6 nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 38 (15): 3183-3190.
- Matuana L. M. (2008). Solid state microcellular foamed poly(lactic acid): Morphology and property characterization. *Bioresource Tecnology*, 99 (9): 3643-3650.
- Matuana, L. M., Diaz, C. A. (2010). Study of cell nucleation in microcellular poly(lactic acid) foamed with supercritical CO<sub>2</sub> through a continuous-extrusion process. *Engineering Chemical Resource*, 49 (5): 2186-2193.



- Maya J. J., Rajesh, A. D., Laly, P. A. ve Sabu. T., (2007). Cellulosic fibre-reinforced green composites. *Composite Interfaces*, 14 (7-9): 733-751.
- Mengeloğlu, Karakuş, K., (2008). Thermal degradation, mechanical properties and morphology of wheat straw flour filled recycled thermoplastic composites. *Sensors*, 8 (1): 500-519.
- Mengeloğlu, F., Karakuş, K., (2012). Mechanical properties of injection-molded foamed wheat straw filled HDPE biocomposites: The effects of filler loading and coupling agent contents. *Bioresources*, 7 (3): 3293-3305
- Mohanty, A. K., Misra, M. ve Drzal, L. T., (2002). Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World. *Journal of Polymers and the Environment*, 10, 19-26.
- Momani, B., (2009). Assessment of the Impacts of Bioplastics: Energy usage, fossil fuel usage, pollution, health effects, effects on the food supply, and economic effects compared to petroleum based plastics. An Interactive Qualifying Project Report Submitted to the Faculty of the Worcester Polytechnic Institute in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Bachelor Science. 1-58.
- Mousavioun, P., Doherty W. George G (2010). Thermal stability and miscibility of poly (hydroxybutyrate) and soda lignin blends. *Industrial Crops and Products* 32: 656–661.
- Nawrath, C., Poirier, Y., ve Somerville, C. (1995). Plant polymers for biodegradable plastics: Cellulose, starch and polyhydroxyalkanoates. *Molecular Breeding*, 1 (2): 105-122.s
- Osswald, T. A. ve Menges, G. (1996). *Materials Science of Polymers for Engineers*. 2nd Ed., Carl Hanser Verlag, New York, 618 s.
- Özdemir, N., Erkmen J. (2013). Yenilenebilir biyoplastik üretiminde alglerin kullanımı. *The Black Season Journal of Sciences*, 3 (8): 89-104.
- Panthapulakkal, S., Law, S., Sain, M. (2004). Injection molded hybrid natural fiber composite materials for automotive applications. SAE Paper No, DOI: 2004-01-0014.
- Patel, S. V., Venditti, R. A., Pawlak J. J. (2010). Dimensional changes of starch microcellular foam during the exchange of water with ethanol and subsequent drying. *Bioresearches*, 5 (1): 121-134.
- Pei, L., Schmidt, M ve Wei, W. (2011). Conversion of Biomass into Bioplastics and Their Potential Environmental Impacts. *Biotechnology of Biopolymers Chapter 3*: 58-74.
- Pillai, C. K. S., Paul, W. ve Sharma, C. P. (2009). Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Progress in Polymer Science*, 34, 641-678.

- Rabiej, S. (1991). A comparison of two X-Ray diffraction procedures for crystallinity determination. *European Polymer Journal*, 27 (9): 947-954.
- Ray, I., Philip, S., Keshavarz, T. (2007). Polyhydroxyalkanoates: Biodegradable Polymers with a range of applications. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 3 (82): 233-247.
- Sarasa, J., Gracia J. M., Javierre, C. (2008). Study of the biodisintegration of a bioplastic material waste. *Bioresource Technology*, 100: 3764-3768.
- Sain, M., Li, H. (2003). High stiffness natural fiber-reinforced hybrid polypropylene composites. *Polymer Plastics Technology Engineer*, 42 (5): 853-862.
- Seventekin N., (2001). *Kimyasal Lifler*, İzmir, s:136
- Schiffman, J. D. ve Schauer, C. L. (2008). A Review: Electrospinning of Biopolymern Nanofibers and their Applications. *Polymer Reviews*, 48, 317-352.
- Shen, L., Haufe, J., Patel, M. K., (2009). Product overview and market projection of emerging bio-based plastics. *Pro-Bib Final Report*,1-189.
- Shen, L., Worrell, E., Patel, M., (2010). Present and future development in plastics from biomass. *Biofuels, Bioproducts, Biorefining*, 4: 25-40.
- Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S. ve Rosa, M. D. (2008). Biodegradable polymers for food packaging: a riview. *Trends in Food Science and Techonology*, 19: 634-643.
- Tanasea, E. E., Elena, M. P., Râpâ, M. O. (2015). PHB/Cellulose fibers based materials: physical, mechanical and barrier properties. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, 6: 608-615.
- Tchoudakov, R., Breuer, O., Narkis, M. ve Siegmann, A. (1996).Conductive polymer blends with low carbon black loading:Polypropylene/polyamide,*Polymer Engineering and Science*, 36 (10):1336-1346.
- Tharanathan, R. N. (2003). Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in Food Science & Technology*, 14 (3): 71-78.
- Thostenson, E., Li, C. ve Chou, T. W. (2005). Nanocomposites in context. *Composites Science and Technology*, 65: 491-516.
- Ul, M., Harputlu, C. (1999). Pamukta su ve verim ilişkileri. *TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası Pamuk Özel Sayısı*, 10-15 s. İzmir
- URL-1 (2016). <https://www.google.com.tr/search?q=polyhydroxybutyrate&source>, 18 Kasım 2016
- URL-2 (2016). <http://bumlab.bartın.edu.tr/workpage.aspx?sayfald=5>,Bartın Üniversitesi Merkezi Aarştırma Laboratuvarı,Taramalı Elektron Mikroskopu,18 Kasım 2016.

- URL-3 (2016). <http://bumlab.bartın.edu.tr/workpage.aspx?sayfald=4>, Bartın Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı, RIGAKU SmartLab™ X-Işını Diffraktometresi, 18 Kasım 2016.
- Uzun. G., (2016). Biyopartikül Katkılı PHB Biyokompozitlerinin Bazı Özelliklerinin Belirlenmesi. Yüksek lisans Tezi, Bartın Üniversitesi (BÜ), Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Bartın.
- Vaia, R., Koerner, H., Lu, W. ve Manias, E. (2007). Polymer nanocomposites with prescribed morphology: going beyond nanoparticle-filled polymers. *Chemistry of materials*, 19 (11): 2736-2751.
- Verhoogt, H., Ramsay, B. A., Favis, B. D. (1994). Polymer blends containing poly (3 hydroxyalkanoates). *Polymer*, 35: 5155–5169.
- Volova, T. (2004). Polyhydroxyalkanoates–Plastic Materials of The 21st Century: Production, Properties, Applications. Nova Science Publishers, New York, chapter 1. 1-274.
- Wang, L., Zhu, W., Wang, X., Chen. X., Chen. G.Q., Xu, K. (2008). Processability modifications of poly (3-hydroxybutyrate) by plasticizing, blending and stabilizing. *Journay Applied Polymer Science*, 107: 166-173.
- Woodings, C. Hearle, (2001). Regenerated cellulose fibres (Woodhead Publishing).
- Vooren, V. B. (2011). A legal institutional perspective on the European External Action service. *Common Mark Law Rev* 48: 475- 502
- Xia, Y., Larock, R.C. (2010). Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications, *Green Chemical*, 12 (11): 1893-1909.
- Yalçın, İ. (1999). Değişik Toprak işleme ve Pamuk Ekim Tekniklerini Aydın Yöresi Koşullarına Uygulama Olanakları. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 3-5s., İzmir.
- Yamaguchi, M., ve Arakawa, K. (2007). Mechanical and morphological of poly-3-hydroxybutyrate/poly (butyleneadipate-co-terephthalate)/layered double hydroxide nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 103: 3447-3452.
- Yenwo, G. M., Manson, J. A., Pulido, J., Sperling, L. H., Conde, A., Devia, N. (1977). Castor-oil-based interpenetrating polymer networks: Synthesis and characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 21 ( 6): 1531–1541.
- Zhang, M. (2010). Development of Polyhydroxybutyrate Based Blends for Compostable Packaging. Doktora Tezi, Loughborough University Department of Materials, Leicestershire, 169 s.
- Zhang, J.H., Sato, T., Furukawa, H., Tsuji, I. Noda ve Ozaki Y. (2006). Crystallization Behaviors of Poly (3-hydroxybutyrate) and Poly (l-lactic acid) in Their Immiscible and Miscible Blends. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110: 24463-24471.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Leyla AKTÜRK  
Doğum Yeri ve Tarihi : MARDİN/28.08.1990

### Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi :Bartın Üniversitesi/Orman Endüstri  
Mühendisliği A. B. D.  
Yüksek Lisans Öğrenimi :Bartın Üniversitesi/Orman Endüstri  
Mühendisliği

Bildiği Yabancı Diller :

Bilimsel Faaliyet/Yayınlar :Deniz AYDEMİR, Nuray BALCI, Leyla AKTÜRK  
(2016). Lamine Kayın Panellerin Fiziksel  
veMekanik Özellikleri Üzerine Lif Dolgulu  
EpoksiTutkallarının Etkisi. Düzce Üniversitesi Bilim  
ve Teknoloji Dergisi. 4, 416-423.

Aldığı Ödüller :

### İş Deneyimi

Stajlar :Ağaçsan A.Ş. (2013-2014)  
Projeler ve Kurs Belgeleri :  
Çalıştığı Kurumlar :

### İletişim

E-Posta Adresi : [leylakturk47@gmail.com](mailto:leylakturk47@gmail.com)

Tarih : 02.06.2017