



FUTUREbio

YEŞİL BİR GELECEK İÇİN BİYOBOZUNUR PLASTİKLER

Proje No: 2021-1-TR01-KA220-HED-000032160

EDİTÖRLER

Prof. Dr. Yasemin ÖZTEKİN

Prof. Dr. Ülkü SAYIN

Erasmus+ Programı kapsamında Avrupa Komisyonu tarafından desteklenmektedir. Ancak burada yer alan görüşlerden Avrupa Komisyonu ve Türkiye Ulusal Ajansı sorumlu tutulamaz.



FUTUREbio

**YEŞİL BİR GELECEK
İÇİN
BİYOBOZUNUR
PLASTİKLER**

EDİTÖRLER

Prof. Dr. Yasemin ÖZTEKİN

Prof. Dr. Ülkü SAYIN

2024



YEŞİL BİR GELECEK İÇİN BİYOBOZUNUR PLASTİKLER

Editörler:

Prof. Dr. Yasemin ÖZTEKİN

Prof. Dr. Ülkü SAYIN

Genel Yayın Yönetmeni: Berkan Balpetek

Kapak ve Sayfa Tasarımı: Duvar Design

E-Baskı: Şubat-2024

Yayıncı Sertifika No: 49837

ISBN: 978-625-6643-61-1

© Duvar Yayınları

853 Sokak No:13 P.10 Kemeraltı-Konak/İzmir

Tel: 0 232 484 88 68

www.duvar yayinlari.com

duvarkitabevi@gmail.com

**YEŞİL BİR GELECEK
İÇİN
BİYOBOZUNUR
PLASTİKLER**

EDİTÖRLER

Prof. Dr. Yasemin ÖZTEKİN

Prof. Dr. Ülkü SAYIN

(yoztekin@gmail.com, ulkusayin@gmail.com)

ISBN: 978-625-6643-59-8

1. Baskı – Ocak 2024

Her hakkı saklıdır.

Bu kitap, Erasmus+ Anahtar Eylem 2 Stratejik Ortaklık kapsamında Türkiye Ulusal Ajansı tarafından desteklenen 2021-1-TR01-KA220-HED-000032160 numaralı

“Haydi, gelecek için biyobozunur plastik kullanalım/FUTUREBIO”

isimli projenin çıktısıdır.

Erasmus+ Programı kapsamında Avrupa Komisyonu tarafından desteklenmektedir. Ancak burada yer alan görüşlerden Avrupa Komisyonu ve Türkiye Ulusal Ajansı sorumlu tutulamaz.

ÖNSÖZ

Plastik, genellikle petrokimyasal hammaddelerden üretilen sentetik bir polimer malzemedir. Dayanıklı, hafif ve çeşitli formlarda üretilmektedir. Plastikler geniş bir kullanım alanına sahip olup ambalaj, oyuncak, elektronik eşyalar ve daha birçok endüstriyel ürünün yapımında kullanılmaktadır. Sunduğu çok sayıda avantaj nedeniyle modern yaşamın vazgeçilmezleri arasına girmişlerdir. Bununla birlikte, çevre sorunlarına neden olabilen uzun süre parçalanmayabilme özellikleri nedeniyle geri dönüşüm ve doğa dostu alternatifler üzerine odaklanan çalışmalara devam edilmektedir. Son yıllarda biyoplastik ve biyobozunur plastik gibi yeni nesil malzemeler geliştirilerek, bu çevresel sorunların önüne geçme potansiyeli ortaya çıkmıştır.

Biyoplastikler, genellikle yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyolojik olarak parçalanabilen (biyobozunur) veya biyolojik olarak parçalanamayan (biyobozunmayan) polimerlerden üretilen plastiklerdir. Bu malzemeler, mısır nişastası, şeker kamışı, patates ve diğer bitkisel kaynaklardan elde edilebilen biyobozunur polimerler içerebilmektedir. Biyobozunur biyoplastik, doğada mikroorganizmalar tarafından doğal olarak çözünebilen plastiktir. Biyoplastikler, doğada yıllarca parçalanmadan kalan geleneksel plastiklere kıyasla çevre üzerinde daha az etkiye sahip olabilmekte, özellikle biyobozunur olanlar doğada daha hızlı çözünebilmektedir. Bu özellikleri doğada bıraktıkları atık miktarı ve zararlı etkileri minimize

etmekte ve çeşitli kullanım alanlarında çevre dostu bir alternatif olmalarını sağlamaktadır.

Çevre dostu malzemeler, gelecek nesillerin yaşayacağı dünyayı şekillendirmede önemli bir faktör olduğundan bu malzemelerin endüstride daha geniş bir şekilde benimsenmesi için daha fazla araştırma ve geliştirme çalışmalarına ihtiyaç vardır. Bir diğer taraftan, biyoplastiklerin ve biyobozunur plastiklerin üretimi ve kullanımıyla ilgili bazı zorluklar ve sınırlamalar da bulunmaktadır. Bu nedenle, bu yeni teknolojik gelişmelerin daha da ilerlemesi ve optimize edilmesi için sürekli araştırmalar yapılmalıdır.

Erasmus+ Anahtar Eylem 2 Stratejik Ortaklık kapsamında Türkiye Ulusal Ajansı tarafından desteklenen 2021-1-TR01-KA220-HED-000032160 numaralı **“Haydi, gelecek için biyobozunur plastik kullanalım/FUTUREBIO”** isimli projenin çıktısı olan **“Yeşil Bir Gelecek için Biyobozunur Plastikler”** kitabı polimerler, plastikler, biyoplastikler, biyobozunur plastikler, karakterizasyon ve uygulamaları hakkında bilgiler içermektedir.

Kitap bölümlerine katkıda bulunan tüm araştırmacılara ve yazarlara teşekkür etmek isteriz. Türkiye Ulusal Ajansı Başkanlığı’na Erasmus+ Anahtar Eylem 2 Stratejik Ortaklık kapsamında projemizi ve bu kitabın yayınlanmasını desteklediği için şükranlarımızı sunarız.

Prof. Dr. Yasemin ÖZTEKİN, **Editör**

Prof. Dr. Ülkü SAYIN, **Editör**

FUTUREBIO HAKKINDA

Erasmus+ Anahtar Eylem 2 Stratejik Ortaklık kapsamında Türkiye Ulusal Ajansı tarafından desteklenen 2021-1-TR01-KA220-HED-000032160 numaralı **“Haydi, gelecek için biyobozunur plastik kullanalım/FUTUREBIO”** Projesinin çıktılarında biri olan ***Yeşil Bir Gelecek İçin Biyobozunur Plastikler*** kitabını okumaktasınız. Koordinatör kurumun Pamukkale Üniversitesi olduğu FutureBio projesinde, Türkiye’den Selçuk Üniversitesi (SU) ve Kırklareli Üniversitesi (KLU), İtalya’dan Fondazione Bruno Kessler (FBK), Cosvitec Societa Consortile Arl (COSV), Università Degli Studi Di Trento (UNITN) ve Indivenire srl (IND), Romanya’dan Universitatea Technica Cluj Napoca (UTCluj), Finlandiya’dan CTRL Reality Oy (CTRL), Almanya’dan Ostbayerische Technische Hochschule Regensburg (OTHR) ve İsviçre’den University of Applied Sciences of Southern Switzerland (SUPSI) proje ortaklarıdır.

Bilindiği üzere organik malzemelerden elde edilen, yeniden kullanılabilen ve mikroorganizmalar tarafından biyolojik olarak parçalanabilen plastikler, çevre ve sürdürülebilirlik stratejilerinin önemli bir parçası olmakla birlikte günümüzde toplam polimer malzemelerin %1’inden daha azını oluşturmaktadır. Yaşanabilir ve daha yeşil bir dünya için biyolojik olarak parçalanabilen polimerler geliştirilmeli ve kullanılmalıdır. Yaşanabilir bir dünya için ‘Yeşil Mutabakat’ kapsamında karbon emisyonlarının azaltılması özellikle önemlidir. Bu nedenle

FutureBio'nun ana hedefleri karbon bazlı ve bertarafı zor olan geleneksel plastik malzemeler yerine organik bazlı biyoplastikleri tanıtmak, kullanımını artırmak, çevre kirliliği ve çevre koruma konusunda toplum bilincini artırmaktır.

Bu hedefler doğrultusunda akademik personel, üniversite öğrencileri ve sanayi çalışanlarına yönelik yüksek teknoloji içerikli eğitim modüllerinin geliştirilmesi, akademik personel ve öğrencilere yönelik eğitim faaliyetlerinin düzenlenmesi ve kamuoyunda farkındalık yaratılması için çalışmalar yapılmaktadır.

Sanal gerçeklik uygulamaları, online ve açık erişim ders materyalleri ve laboratuvar videoları saha araştırmalarının ardından üretilmiştir. ***Yeşil Bir Gelecek İçin Biyobozunur Plastikler*** kitabının Türkçe ve İngilizce elektronik versiyonları, <https://futurebioproject.eu/> proje web sitesinde mevcuttur.

Kitabımızı tamamlamanın mutluluğu ile; Türkiye Ulusal Ajansı Başkanlığı'na projemize desteklerinden dolayı teşekkür ederiz. Pamukkale Üniversitesi Rektörü Prof. Dr. Ahmet KUTLUHAN'a iki yıldır değerli desteklerinden dolayı teşekkür ederiz. Pamukkale Üniversitesi proje ekibi üyeleri olarak, tüm ortaklarımıza değerli emekleri ve katkıları için çok teşekkür ederiz. Ayrıca, bu kitabın editörlüğünü yapan Prof. Dr. Yasemin ÖZTEKİN ve Prof. Dr. Ülkü SAYIN'a çok teşekkür ederiz.

Doç. Dr. Arzum İŞITAN

Proje Koordinatörü

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	vii
FUTUREBIO HAKKINDA	ix
İÇİNDEKİLER.....	xi
BÖLÜM 1: POLİMERLER	1
1.1.Polimerlerin Tanımı	1
1.1.1.Polimerlerin tarihi	1
1.1.2.Polimerler.....	3
1.2.Polimerlerin Terimleştirilmesi.....	4
1.2.1.Köken bazlı adlar	4
1.2.2.Yapı kökenli adlar	5
1.2.3.Ticari isimler ve terim dışı isimler	6
1.2.4.Polimerizasyon derecesi.....	6
1.3.Polimerizasyon Mekanizması	7
1.3.1.Radikal katılma polimerizasyonu.....	7
1.3.2.Katyonik polimerizasyon	10
1.3.3.Anyonik polimerizasyon	11
1.3.4.Basamaklı polimerizasyon	12
1.4.Polimerlerin Modifikasyonu	13
1.4.1.Polimer modifikasyon reaksiyonları	14
1.5.Polimer Türleri	17
1.5.1.Kimyasal yapılar	19
1.5.2.Kaynaklar.....	20
1.5.3.Zincir yapılar.....	21
1.6.Polimerlerin Uygulanması	22
1.7.Biyopolimerik Materyaller.....	26
1.8.Biyopolimerlerin Hazırlanması	33
Öne Çıkanlar	40
İlginç Sorular	41
Referanslar	41
BÖLÜM 2: HAYATIN VAZGEÇİLMEZ POLİMERLERİ: PLASTİK	47

2.1.Giriş.....	47
2.2.Plastiklerin Polimerik Yapıları.....	48
2.3.Plastik Çeşitleri	53
2.3.1.Termoplastikler ve bazı termoplastik türleri	53
2.3.2.Termosetler ve bazı termoset çeşitleri	67
2.4.Plastiklerin Üretim Yöntemleri	75
2.4.1.Termoplastik işleme yöntemleri	75
2.4.2.Termoset işleme yöntemleri	82
2.5.Plastiklerin Kullanım Alanları.....	84
2.6.Plastiklerin Kullanım Ömrünün Sonu	94
2.6.1.Neden kullanım ömrünün sonuna bakılıyor?.....	94
Öne Çıkanlar	102
İlginç Sorular.....	103
Gerçek Masallar.....	104
Referanslar	105
QR table.....	107
BÖLÜM 3: BİYOPLASTİKLER	109
3.1.Biyoplastiklerin Tanımı ve Sınıflandırılması.....	109
3.2.Biyoplastiklerin Kullanımı ve Önemi.....	112
3.3.Biyoplastiklerin Kaynakları ve Üretim Yöntemleri.....	115
3.3.1.Biokütleden doğrudan ekstraksiyon	116
3.3.2.Doğal olarak oluşan veya genetiği değiştirilmiş organizmalar.....	116
3.3.3.Biyo-bazlı monomerlerin kullanılması ile üretilmiş olanlar.....	117
3.3.4.Petrokimyasallar kullanılarak üretilmiş olanlar.....	118
3.4.Biyoplastiklerin Oluşum Mekanizmaları.....	118
3.5.Biyoplastiklerin Geri Dönüşüm Mekanizması	122
3.5.1.Biyoplastik geri dönüşümünün faydaları ve zorlukları	122
3.5.2.Biyoplastikler için kullanım ömrü sonu yolları ve geri dönüşüm metotları.....	124
3.6.Günlük Biyoplastik Örnekleri	128

Öne Çıkanlar.....	132
İlginç Sorular	132
Referanslar	132
BÖLÜM 4: BİYOBOZUNUR PLASTİKLERİN ÖZELLİKLERİ	135
4.1.Kimyasal Yapılar	135
4.2.Kimyasal Özellikler	142
4.2.1.Polihidroksialkanoatlar – PHA	143
4.2.2.Poliglolikolik asit – PGA	144
4.2.3.Polikaprolakton – PCL.....	144
4.2.4.Polibütül süksinat – PBS.....	145
4.2.5.Polibütülen adıpat tereftalat – PBAT	146
4.3.Fiziksel Özellikler	146
4.3.1.Polihidroksialkonatlar – PHA	147
4.3.2.Poliglolikolik asit – PGA	148
4.3.3.Polikaprolakton – PCL.....	148
4.3.4.Polibütül süksinat - PBS	149
4.3.5.Polibütülen adıpat tereftalat – PBAT	150
4.4.Hazırlama Yöntemleri.....	151
4.4.1.Doğrudan biyokütleden elde edilen	154
4.4.2.Biyolojik olarak türetilmiş monomerlerden elde edilen	154
4.4.3.Doğrudan mikroorganizmalardan elde edilen	154
4.5.Biyobozunur Plastikler için Geri Dönüşüm Mekanizmaları	157
4.5.1.Mekanik geri dönüşüm	158
4.5.2.Kimyasal geri dönüşüm	160
4.5.3.Enzimatik geri dönüşüm	162
4.5.4.Biyobozunma, kompostlama ve anaerobik sindirim	165
Öne Çıkanlar.....	167
İlginç Sorular	168
Referanslar	168
BÖLÜM 5: BİYOBOZUNUR PLASTİKLERİN KARAKTERİZASYONU	173

5.1.Giriş.....	173
5.2.Morfolojik Karakterizasyon	176
5.2.1.Optik ve eş odaklı mikroskopi.....	177
5.2.2.Geçirimli elektron mikroskopi (TEM) ve Taramalı elektron mikroskopi (SEM).....	178
5.2.3.Atomik kuvvet mikroskopi (AFM)	181
5.3.Kimyasal karakterizasyon.....	184
5.3.1.X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS)	185
5.3.2.İkincil iyon kütle spektrometrisi (SIMS) ve Uçuş süresi ikincil iyon kütle spektrometrisi (ToF-SIMS).....	188
5.3.3.X-ışını kırınımı (XRD).....	191
5.3.4.Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)...	192
5.3.5.Mikro-RAMAN.....	194
5.3.6.X-ışını floresans spektroskopisi (XRF)	195
5.4.Biyobozunur Plastiklerin Mekanik Karakterizasyonu..	197
5.4.1.Giriş.....	197
5.4.2.Mekanik karakterizasyon yöntemleri	197
5.4.3.Biyobozunur plastiklerin mekanik özelliklerini etkileyen faktörler	205
5.4.4.Sonuçlar	206
5.5.Biyobozunur Plastiklerin Termal Karakterizasyonu	207
5.5.1.Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)	208
5.5.2.Termogravimetrik analiz (TGA)	210
5.5.3.Dinamik mekanik termal analiz (DMTA)	211
5.6.Biyobozunur Plastiklerin Fonksiyonel Karakterizasyonu	215
5.6.1.Giriş.....	215
5.6.2.Gaz ve buhar bariyeri testleri	215
5.6.3.Optik özelliklerin test edilmesi.....	217
5.6.4.Antimikrobiyal özelliklerin test edilmesi	218
5.6.5.Biyobozunurluk testi	221
5.6.6.Sonuç.....	223
Öne Çıkanlar	223
İlginç Sorular.....	224
Referanslar	225
BÖLÜM 6: BİYOBOZUNUR PLASTİKLERİN GÜNCEL UYGULAMALARI	231

6.1.Biyobozunur Plastiklerin Biyomedikal Alanındaki Uygulamaları.....	231
6.1.1.Biyobozunur doğal polimerler	232
6.1.2.Biyobozunur yarı sentetik polimerler.....	234
6.1.3.Biyobozunur sentetik polimerler.....	235
6.2.Biyobozunur Plastiklerin Tarım ve Bahçecilikteki Uygulamaları.....	239
6.2.1.Malç filmleri olarak biyolojik parçalanabilen biyoplastikler	239
6.2.2.Su ve gübrelerin kontrollü salınımı için biyobozunur biyoplastikler	241
6.2.3.Biyobozunur biyoplastiklerin tarımdaki diğer uygulamaları	243
6.3.Biyobozunur Plastiklerin Ambalaj Alanındaki Uygulamaları.....	244
6.3.1.Biyobozunur plastik ambalajlara ilişkin zorluklar ve imkanlar	244
6.3.2.Biyobozunur gıda ambalajı	246
6.3.3.Biyobozunur biyoplastiklere dayalı aktif gıda ambalajları	247
6.3.4.Sonuçlar	251
6.4.Biyobozunur Plastiklerin Tüketim Mamüllerine Yönelik Uygulamaları.....	252
6.4.1.Biyobozunur elektronikler ve elektronik cihazlar	252
6.4.2.Otomotiv	256
6.4.3.Yemek hizmetleri.....	257
6.4.4.Diğer tüketim malları	257
6.5.Diğerleri - Çevre ve Nanoteknoloji Uygulamaları	258
Öne Çıkanlar	263
İlginç sorular	266
Referanslar	267
BÖLÜM 7: BİYOBOZUNUR PLASTİKLERİN ETKİSİ: BİYOBOZUNUR PLASTİKLER İÇİN PAZAR TRENDLERİ	271
7.1.Biyobozunur Plastiklerin Önemi	271
7.2.Biyoplastikler Neden Bu Kadar Önemli?	273

7.3.Biyobozunur Plastik Kullanmanın Zorlukları	275
7.4.Atıklarla Ne Yapılacak?	277
7.5.Biyobozunur Plastiklerin Faydaları	284
7.6.Biyobozunur Plastiklerin Dezavantajları.....	286
7.7.Sürdürülebilir Çevre.....	287
7.7.1.Çevresel sürdürülebilirlik	289
7.7.2.Ekonomik sürdürülebilirlik	291
7.7.3.Sosyal sürdürülebilirlik	292
7.8.Döngüsel Ekonomi	292
7.8.1.Döngüsel ekonominin faydaları	294
7.8.2.Döngüsel ekonomi – konsept ve uygulama.....	295
7.8.3.Döngüsel ekonominin ilkeleri	296
7.9.Sürdürülebilirlik Olarak Yeşilleştirme Faktörü	304
7.9.1.Yeşilleştirme olgusunun kısa tarihi	304
7.9.2.Yeşil plastik nedir?.....	307
7.9.3.Yeşil plastikler ve çevreye faydaları nelerdir?	308
7.10.Fırsatlar ve İnsan Kaynakları.....	309
7.11.Pazar Sürücülerini ve Geliştirme.....	310
Öne Çıkanlar	313
Referanslar	314
BÖLÜM 8: BİYOBOZUNUR PLASTİKLERİN DÜNÜ, BUGÜNÜ VE GELECEĞİ: YENİLİKÇİ UYGULAMALAR	317
8.1.Plastik ve Biyoplastiğin Kısa Tarihi	317
8.2.Plastiklerin Toplum ve Kültür Üzerindeki Etkisi	324
Öne Çıkanlar	328
İlginç Sorular.....	329
Referanslar	329
YAZARLAR.....	331
İŞBİRLİKLERİ	333

BÖLÜM 1: POLİMERLER

Cem Gök, Mine Sulak, Volkan Onar, Arzum Işıtan

1.1. Polimerlerin Tanımı

Cem Gök, Mine Sulak, Arzum Işıtan

Polimer biliminde kullanılan terim, tanım ve kavramların birçoğu diğer bilim dallarında yer almamaktadır. Polimerlerin sentezini, özelliklerini, yapısını ve niteliklerini tam olarak tartışabilmek için bu terimlerin, tanımların ve kavramların anlaşılması gereklidir. Bunlardan bazıları esasi öneme sahip olduğu için başlangıçta tanımlanacak ve çoğu ileriki bölümlerde ayrıntılı olarak ele alınacaktır.

1.1.1. Polimerlerin tarihi

Polimerlerin geçmişi, bilim adamlarının polimer olarak bilinen uzun molekül zincirlerinin niteliklerini ilk kez incelemeye ve anlamaya başladıkları 19. yüzyılın başlarına değin uzanmaktadır. “Polimer” kavramı, 1833 yılında İsveçli kimyager Jöns Jacob Berzelius tarafından proteinler, nişasta ve selüloz gibi birçok doğal maddeyi içeren büyük molekülleri tanımlamak için türetilmiştir. 1870’lerde fildişi yerine kullanılan selüloit, en eski insan elinden çıkma polimerlerden bir tanesidir. Selüloit, bitkilerde bulunan doğal bir polimer olan selülozdan elde edilmektedir ve film, tarak ve bilardo topları dahil olmak üzere çeşitli ürünlerin yapımında kullanılmıştır. 20. yüzyılın başlarına gelindiğinde bilim insanları, polimerleri doğal kaynaklardan elde etmekten ziyade, sentetik polimerler veya yapay olarak üretilmiş polimerler

geliştirmeye başlamışlardır. İlk sentetik polimerlerden bir tanesi olan bakalit, 1907’de Belçikalı-Amerikalı kimyager Leo Baekeland tarafından geliştirilmiştir. Bakalit, ısıyla sertleşen bir plastiktir, diğer bir deyişle ısıtıldığında sertleşmektedir ve esnekliğini kaybetmektedir, bu da onu elektrik yalıtkanları ve mücevherler de dahil olmak üzere çeşitli uygulamalar için kullanıma uygun kılmaktadır. Amber (kehribar) ve doğal kauçuk uzun zamandır bilinen polimerlerdir. Doğal kauçuk ilk kez 1770 yılında izleri sildiğinden dolayı silgi olarak kullanılmıştır. Staudinger, makromolekül hipotezini ilk kez 1920’lerde ortaya atmış ve bu hipotezin kabul görmesi nedeniyle 1930 ve 1953’te Nobel Ödülü’ne layık görülmüştür. Flory, katılma polimerizasyon reaksiyonunun mekanizmasını açıklayan ilk kişi olup bu özelliğinden dolayı 1974’te Nobel Ödülü ile ödüllendirilmiştir. İlk ticari ürünleri, sırasıyla 1939’da Carothers poliamidlerinden Naylon 6,6, 1940’larda Fax ve Martin polietilen ve 1950’lerde Kipping organosilyum bileşikleridir. 1930’larda etilenden yapılmış bir plastik olan polietilenin geliştirilmesi polimer endüstrisinde devrim niteliğinde etki yaratmıştır. Polietilen, suya ve kimyasallara dayanıklı, hafif, dayanıklı bir malzemedir ve şişeler, kaplar ve borular dahil olmak üzere geniş çapta çeşitli ürünlerde kullanım için idealdir. Yıllar içerisinde bilim insanları, giyim, otomotiv parçaları ve tıbbi cihazlar gibi çeşitli uygulamalarda kullanılabilen polipropilen, polivinil klorür ve naylon dahil olmak üzere yeni polimer türleri geliştirmeye devam etmiştir. Günümüzde polimerler günlük hayatımızdan ayrılmaz bir parça haline gelmiş, ambalaj malzemelerinden inşaat malzemelerine,

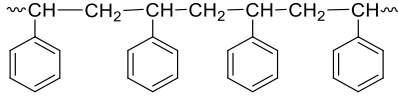
tıbbi implantlardan elektroniğe kadar geniş bir ürün yelpazesinde kullanıma olanak sunmuştur. Sonuç olarak, polimerlerin tarihi uzun ve çok çeşitlidir; polimer teknolojisindeki ilerlemeler günlük yaşamımızın birçok yönü üzerinde derin bir etkiye sahiptir. Selüloit ve Bakalit'in ilk gelişmelerinden modern sentetik polimerlerin yaygın kullanımına kadar bu malzemeler birçok endüstrinin evrimleşmesinde ciddi bir rol oynamış ve bugün yaşadığımız dünyayı da halen şekillendirmeye devam etmektedir (Farber, 1963; Morawitz, 1985).

1.1.2. Polimerler

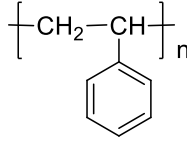
Polimer terimi, Yunanca poli (çok) ve meros (parça) isim köklerinden oluşmaktadır. Polimerler, monomer adı verilen veya makromolekül olarak da adlandırılan çok küçük moleküllerin birleşiminden oluşan büyük bir molekül içerisinde binlerce milyonlarcaya kadar atom içermektedir. Polimerlerin en önemli özelliklerinden biri, birbirine bağlı şekilde olan uzun monomer zincirlerinden oluşan moleküler yapılarıdır. Bu monomerlerin tipi ve dizilişi değişkenlik gösterebilmekte ve bu da farklı polimerlerde birbirinden farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere neden olmaktadır. Örneğin polistiren, stiren adı verilen ve zincir benzeri bir yapıda birbirine bağlanan monomerlerden oluşan sentetik bir polimerdir (Young et al., 2011; Zaquen et al., 2015).

Monomer, tekrar eden tek bir birimi (mer) ifade eden bir kavramdır ve yapısal olarak yinelenen birim ile aynı olması gerekmektedir. Formül I'de görüldüğü üzere

polistirenin tekrarlanan birimi, monomer stirenin $\text{CH}_2\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ grubudur.



Formül I. Polistirenin tekrarlanan birimi



Formül II. “n” polimerdeki tekrar eden birimlerin sayısını belirler.

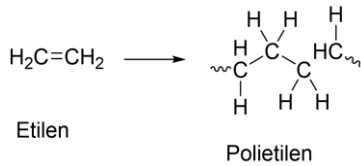
Polimer molekülündeki tekrar eden birimlerin sayısını temsil eden “n”, Formül II’de ayrıca parantez içerisinde bir alt simgeyle gösterilmiştir (Carraher, 2017; Morawitz, 1985).

1.2. Polimerlerin Terimleştirilmesi

Cem Gök, Mine Sulak, Arzum Işıtan

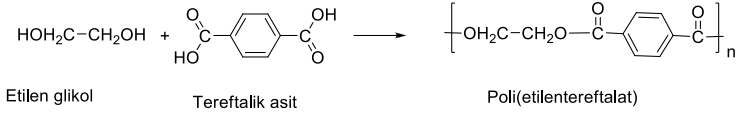
1.2.1. Köken bazlı adlar

Polimerleri adlandırırken, tekrarlanan monomerin ismine “poli” ön eki eklenmektedir. Örneğin etilen monomerinden türetilen polimere poli(etilen) adı verilmektedir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Poli(etilen)’in isimlendirilmesi

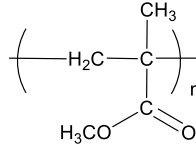
Bu kural yoğunlaşma polimerleri için de geçerlidir. Poli(etilen tereftalat) polimerinde, poli(etilen tereftalat) polimerini oluşturan monomerlerden biri olan etilen glikolün etilen kısmı ve ikinci monomer olan tereftalik asidin de tereftalat kısmı alınmakta ve sonuç olarak önüne “poli” eklenerek terminoloji tamamlanmaktadır (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Poli(etilen tereftalat) isimlendirmesi

1.2.2.Yapı kökenli adlar

Basit polimerler için genellikle kaynak bazlı terminoloji kullanılırken, daha karmaşık polimerlerin isimlendirilmesi için Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği'nin (IUPAC) sistemi kullanılmaktadır. IUPAC kurallarına göre bir polimerin isimlendirilmesinde, polimer zincirini oluşturan monomer birimleri, molekülün fonksiyonel grubunu tanımlayan organik bileşikler ve karbon iskeleti IUPAC'ın kuralları esas alınarak adlandırılmaktadır (IUPAC, 1974; Jenkins, 1998). IUPAC'a göre bir isimlendirme örneği Şekil 1.3'te verilmiştir.

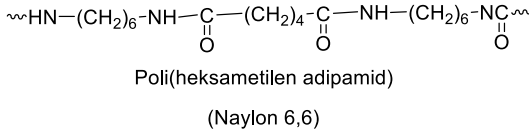


Poli[1-(metoksikarbonil)-1-metilen]

Şekil 1.3. IUPAC'a göre poli[1-(metoksikarbonil)-1-metilen]'in isimlendirilmesi

1.2.3.Ticari isimler ve terim dışı isimler

Bazı polimerler için ticari isimler baz alınarak özel terminoloji de yaygın olarak kullanılmaktadır. Ticari isim terminolojisine bir örnek olarak, dallanmamış alifatik monomerlerden türetilen poliamidler için “nylon” isminin kullanılmasıdır. Bir poliamidi adlandırırken diamindeki karbon sayısı ve diasitteki karbon sayısı verilmektedir. Örneğin; her biri altı karbon atomu içeren heksametilen diamin ve adipik asidin yoğunlaşmasından elde edilen polimer, poli(heksametilen adipamid) nylon 6,6 olarak adlandırılmaktadır (IUPAC, 1974; Jenkins, 1998) (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Poli(heksametilen adipamid) isimlendirmesi

1.2.4.Polimerizasyon derecesi

Polimerizasyon derecesi, bir polimer molekülünü oluşturan tekrar eden birimlerin sayısını gösteren bir terimdir. Polimerizasyon derecesi için DP kısaltması kullanılmaktadır. Aynı makromolekülün polimerizasyon derecesi ile moleküler ağırlığı M arasındaki ilişki şu şekilde yer almaktadır:

$$M=(\text{DP})M_0$$

burada M_0 tekrarlanan birimin formül ağırlığıdır (Shrivastava, 2018).

1.3. Polimerizasyon Mekanizması

Cem Gök, Mine Sulak, Arzum Iştan

Monomer moleküllerinin polimerlere dönüştürülmesine polimerizasyon adı verilmektedir. Polimerlerin sentezinde kullanılan yöntemler, basamaklı polimerizasyon (yoğunlaşma polimerizasyonu) ve katılma polimerizasyonu (zincir polimerizasyonu) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Katılma polimerizasyonu da zincir polimerizasyon (radikal polimerizasyon) ve iyonik zincir polimerizasyonu (iyonik polimerizasyon) olarak ikiye ayrılmaktadır. İyonik zincir polimerizasyonu ise katyonik zincir polimerizasyonu (katyonik polimerizasyon) ve anyonik zincir polimerizasyonu (anyonik polimerizasyon) olarak ikiye ayrılmaktadır. Katyonik polimerizasyonda zincir büyümesi katyonik merkezler vasıtasıyla, anyonik polimerizasyonda ise anyonik merkezler vasıtasıyla meydana gelmektedir. Polimer zincirleri, monomer moleküllerinin aktif merkezlere ardışık olarak eklenmesiyle oluşturulmaktadır (Kissin, 1989).

~~~~~<sup>⊕</sup> Katyonik Polimerizasyon

~~~~~<sup>⊖</sup> Anyonik Polimerizasyon

~~~~~\* Radikal Polimerizasyon

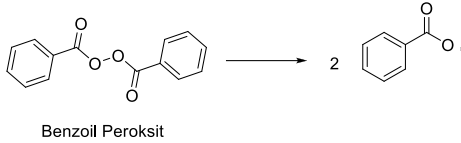
### 1.3.1. Radikal katılma polimerizasyonu

Radikal katılma polimerizasyonunda büyüyen polimer zincirlerinin aktif uçları eşleşmemiş elektronlardır, yani radikallerdir. Monomerin dahil edilmesiyle beraber bu radikaller zincirin sonuna transfer edilmekte ve zincir



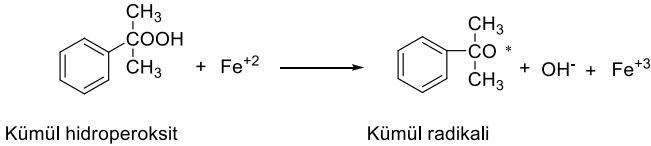
büyümesi devamlılık göstermektedir. Radikal katılma polimerizasyonunda çeşitli radikal başlatıcılar kullanılmaktadır.

Organik azo bileşikleri ve peroksitler en yaygın kullanılan radikal başlatıcılar arasında yer almaktadır ve ısı ile kolayca parçalanarak radikal hale dönüşmektedir. Benzoil peroksit için radikal ayrışma reaksiyonu aşağıdaki gibidir (Şekil 1.5) (Oğian, 2004).



Şekil 1.5. Polimerizasyon için benzoil peroksitten radikal oluşumu

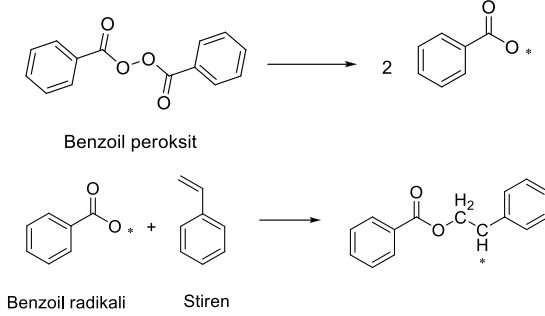
Hidrojen peroksit ve persülfatlar gibi redoks başlatıcıları, oda sıcaklığında dahi kolaylıkla radikaller meydana getirebilmektedir (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. Kümüil radikalinin oluşumu

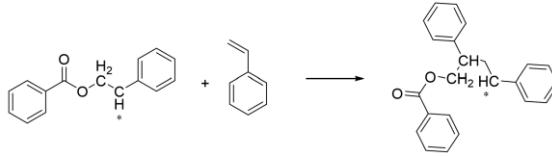
Serbest radikal polimerizasyonu başlama, çoğalma ve sonlandırma olmak üzere üç aşamadan oluşmaktadır.

i) **Başlama:** Benzoil peroksit radikaller yaratacak şekilde ayrışmakta ve başlatma reaksiyonu, ortamdaki bir monomer olan stiren ile başlamaktadır (Şekil 1.7).



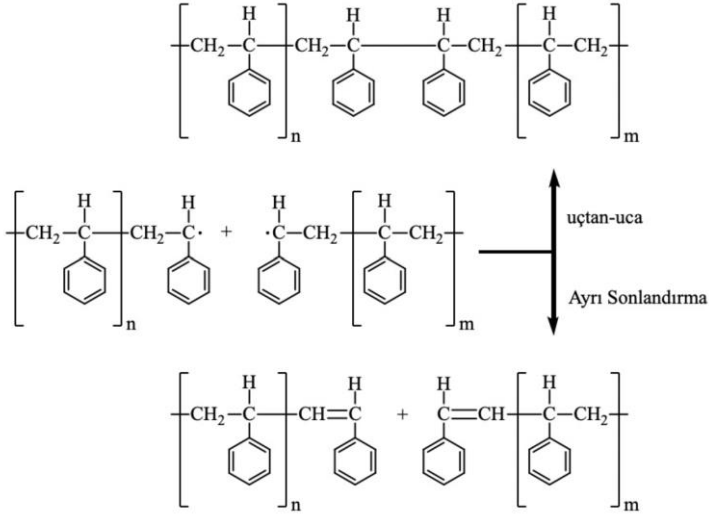
**Şekil 1.7.** Polistirenin başlatılması

- ii) **Çoğalma:** Büyüme aşaması, monomerlerin, oluşturulan ilk monomerik aktif merkeze ardı ardına eklenmesiyle ilerlemektedir (Şekil 1.8).



**Şekil 1.8.** Polistirenin büyümesi

- iii) **Sonlandırma:** Sonlandırma reaksiyonları, polimerik büyüme zincirlerin aktifliğini kaybedip inaktif polimer zincirlerine dönüştüğü aşamadır. Sonlandırma reaksiyonları, uçtan-uca sonlandırma ve ayrı ayrı sonlandırma olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleşmektedir (Şekil 1.9).

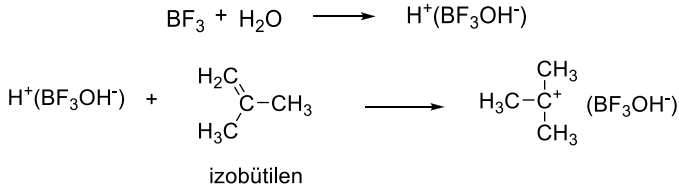


Şekil 1.9. Sonlandırma reaksiyonlarının türleri

## 1.3.2. Katyonik polimerizasyon

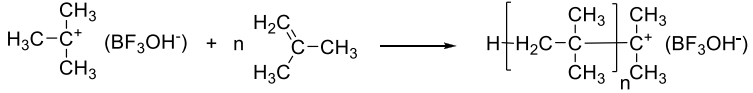
Katyonik polimerizasyonda zincir büyümesi büyük oranda zincirin sonundaki iyonun yapısına ve karşı iyona bağlıdır (Saçak, 1998; Staudinger, 1920).

- i) **Başlama:**  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ , katyonik polimerizasyonun başlangıcında  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$  gibi Lewis asitleri ve  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{HClO}_4$  gibi güçlü protonik asitler kullanılmaktadır (Şekil 1.10).



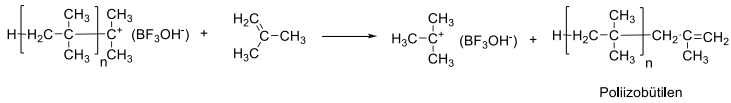
Şekil 1.10. İzobütülenin katyonik polimerizasyonunun başlatılması

- ii) **Büyüme:**  $H^+(BF_3OH^-)$  kompleksi ile başlatılan izobütülenin katyonik polimerizasyonunda büyüme aşaması aşağıdaki reaksiyonla hareket etmektedir (Şekil 1.11).



Şekil 1.11. İzobütülenin katyonik polimerizasyonunun büyümesi

- iii) **Sonlandırma:** İzobütülenin  $H^+(BF_3OH^-)$  bileşiği tarafından başlatılmaktadır. Katyonik polimerizasyonda, katalizör bileşiğinin monomer molekülüne transferiyle sonlanma oluşmaktadır. Polimer ucunda doymamış bir bağ oluşmaktayken, polimerizasyonu devam ettirebilecek yeni bir aktif merkez meydana gelmektedir (Şekil 1.12).

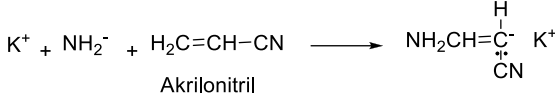
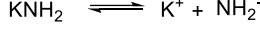


Şekil 1.12. İzobütülenin katyonik polimerizasyonunun sonlandırılması

### 1.3.3. Anyonik polimerizasyon

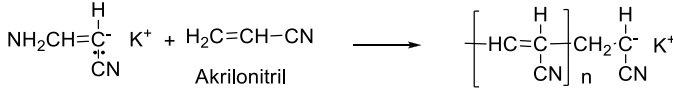
Anyonik polimerizasyonda başlatıcı anyonik uçtur, yani karbanyondur (Saçak, 1998; Staudinger, 1920).

- i) **Başlama:** Başlatıcı olarak potasyum amid ( $KNH_2$ ), alkali metaller, n-bütül lityum gibi n-alkil lityum bileşikleri veya alkil magnezyum bromürler gibi Grignard bileşikleri kullanılabilir (Şekil 1.13).



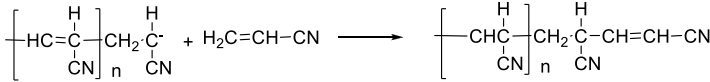
**Şekil 1.13.** Akrilonitrilin anyonik polimerizasyonunun başlatılması

- ii) *Büyüme:*** Büyüme aşamasında, radikal ve katyonik polimerizasyonda olduğu gibi monomerler anyonik aktif merkeze birbirini takiben katılır ve büyüme meydana gelir (Şekil 1.14).



**Şekil 1.14.** Akrilonitrilin anyonik polimerizasyonunun büyümesi

- iii) *Sonlandırma:*** Anyonik polimerizasyon sistemlerinin çoğunda reaksiyonların sona ermesi gözlenmemekte, polimerizasyon reaksiyonu ortamdaki monomer tamamen tükenene kadar devam etmektedir (Şekil 1.15).



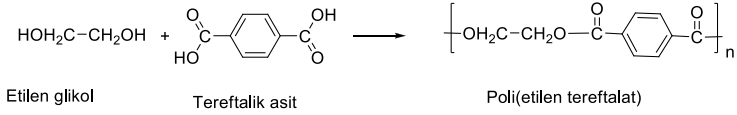
Poliakrilonitril

**Şekil 1.15.** Akrilonitrilin anyonik polimerizasyonunun sonlandırılması

## 1.3.4. Basamaklı polimerizasyon

Basamaklı polimerizasyonda monomerler, dimerler, trimerler vb. hepsi birlikte reaksiyona girebilmektedir. Yoğunlaşma polimerizasyonu, iki monomerin, su veya alkol gibi küçük bir molekülü açığa çıkaran kimyasal bir reaksiyon yoluyla birbirine bağlandığı bir süreçtir. Bu

tipte bir polimerizasyonda genellikle reaksiyonu hızlandırmak için bir katalizöre ihtiyaç duyulmaktadır. Yoğunlaşma polimerizasyonu yoluyla oluşturulan polimerlerin örnekleri arasında naylon, polyester ve poliüretan yer almaktadır ve poli(etilen tereftalat) polimer sentezi, basamaklı polimerin en yaygın örneği olarak verilebilmektedir (Saçak, 1998; Staudinger, 1920) (Şekil 1.16).



Şekil 1.16. Poli(etilen tereftalat) basamaklı polimerizasyonu

Genel olarak polimerizasyon, çok çeşitli özelliklere ve uygulamalara sahip olan polimerlerin oluşturulmasına olanak tanıyan önemli bir işlemdir. Polimerizasyonun arka planındaki mekanizmaları anlamak, yeni polimerler geliştirmek ve bunların çeşitli uygulamadaki performansını optimize etmek için çok önemlidir.

## 1.4. Polimerlerin Modifikasyonu

### *Cem Gök, Mine Sulak, Arzum Işıtan*

Polimerlerin modifikasyonu, yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerin sentezinde polimerizasyon ve polikondenzasyonun kombinasyonudur. Aslında polimerizasyon ve polikondenzasyon, her ne kadar monomerler polimerlere dönüştürülse de polimerin modifikasyonuna dayanan bir adımdır. Modifikasyon süreci kimyasal veya fiziksel olabilmektedir. Kimyasal modifikasyon, makromoleküllerin ana zincirinde hiçbir

bozulmanın olmadığı, fiziksel modifikasyon ise hem stabilize edici hem de güçlendirici bir dizi reaksiyonu içermektedir. Ajanların eklenmesi ve farklı polimerlerin karıştırılmasıyla elde edilmektedir. Gerekğinde polimer modifikasyonu yapılabilmektedir. Örneğin, pek çok çözünemeyen polimer, çözünür yüksek molekül ağırlıklı bileşiklere dönüştürülebilir. Polimer modifikasyonu pek çok laboratuvar ve endüstrinin en önemli metotlarından birisidir (Korshak, 1980; Woodward, 1989).

## **1.4.1. Polimer modifikasyon reaksiyonları**

Polimer modifikasyon reaksiyonlarında kapsayıcı bir kural yoktur. Reaktiflerin ve katalizörlerin doğasının etkisi, polimerin yapısı ve kristalliği, sıcaklık ve çözücünün doğası, sürecin gidişatı ve sonuçları üzerinde önemli etkileri olan fiziksel ve kimyasal etkenler arasında sayılabilmektedir. Değişkenler nedeniyle farklı birimlerin değişik kombinasyonlarıyla çeşitli makromoleküller elde edilebilmektedir.

### **1.4.1.1. Yer değiştirme modifikasyonu**

Bu modifikasyon türünde, birbiriyle yer değiştirilebilir gruplar sayesinde yapı ve özellik bakımından farklı türde polimerler üretilmektedir. Buna bir örnek olarak, polimerdeki hidroksil grubunun asit veya alkil grubu ile değiştirilmesiyle elde edilen yeni polimerin inorganik çözücülerde çözünür hale gelmesi verilebilir.

### **1.4.1.2. Yapı oluşum modifikasyonu**

Polimerlerin modifikasyonunda yapı oluşumu, makromoleküllerin dallanmış yapılara dönüşmesi ile

çözülebilir ve çözünemez üç boyutlu yapılara dönüştüğü bir süreçtir. Neticede oluşan dallanmış polimerler, doğrusal polimerlere nazaran daha güçlü, daha yüksek termal kararlılığa sahip ve üç boyutlu özellikleriyle kauçuk endüstrisinde kullanılmaktadır.

### **1.4.1.3.Bozulma modifikasyonu**

Parçalanma, yapı oluşumu, polimerlerin moleküler ağırlığının indirgenmesi, modifikasyon işlemine tamamen zıt bir süreçtir. Parçalanma, kauçuk ve selüloz gibi doğal polimerlerin işlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bir makromolekülden en ideal boyutta polimerler elde etmek için mekanokimyasal ve oksidatif ayrışma metotları kullanılır.

### **1.4.1.4.Ekleme modifikasyonu**

Polimerlerin modifikasyonunda kullanılan bir diğer yöntem ise ekleme reaksiyonlarıdır. Polimerlerin zincirinin birden fazla karbon-karbon bağı içermesi halinde bu polimerlere halojenler, oksidanlar, hidrojen ve diğer reaktifler kolayca eklenebilmektedir. Polimer zincirine halojen eklenmesiyle elde edilen polimerler genel itibarıyla daha çözünür ve kimyasal olarak daha kararlı hale gelebilmektedir.

### **1.4.1.5.Eliminasyon modifikasyonu**

Su, alkol, hidrojen ve halojenürler gibi düşük molekül ağırlıklarına sahip maddelerin ayrılması önemli polimer modifikasyon yöntemlerinden birisidir. Eliminasyonun bir sonucu olarak, başlangıçtaki polimer üzerinde ikili veya üçlü bir bağ, hatta bir halka oluşabilmekte ve tüm bu



reaksiyonlar, polimerleri değiştirmek için kullanılabilir.

## **1.4.1.6.İzomerizasyon modifikasyonu**

İzomerizasyon reaksiyonu ile elde edilen polimerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirinden farklıdır. Polimerin ana bileşiminde herhangi bir değişim olmaksızın makromolekülün temel iskeletinin yeniden düzenlenmesi şeklindeki reaksiyonlar, izomerizasyon reaksiyonlarıdır. İzomerizasyon reaksiyonunda bazen ısıtma ve yüksek basınçta kütleme gerekli olabilir.

## **1.4.1.7.Değişim modifikasyonu**

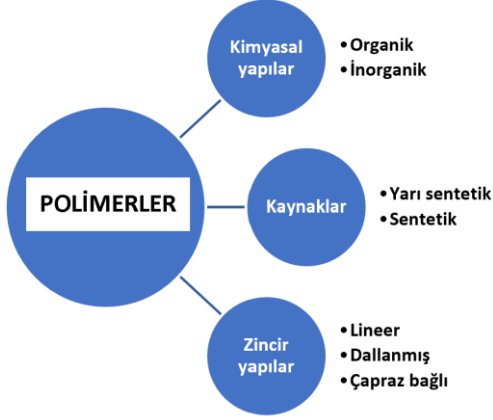
Daha önce bahsedilen tüm modifikasyon yöntemlerinde, ilk polimer zincirinin yapısı değiştirilmeden yeni polimerler oluşturulmaktadır. Makromoleküller arasındaki değişim reaksiyonlarının kullanımını esas alan bu modifikasyon yöntemi, zincirdeki başlangıç polimer birimlerini içeren bir polimerin oluşmasına neden olmaktadır. Sonuç itibariyle eş-polimerleşme bu yöntemle gerçekleştirilmektedir (Şekil 1.17).



- i) Doğal polimerler, kauçuk, selüloz, nişasta ve protein gibi, hayvanlarda ve bitkilerde doğal olarak mevcut olan polimerler arasındadır.
- ii) Sentetik polimerler, doğada bulunmayan ancak üretilen polimerlerdir. En yaygın olarak kullanılan polimer türleri sentetik polimerlerdir. Bu polimerlerin en bilinenlerinden biri Naylon-6'dır. Naylon-6 çoğunlukla süt ürünleri ve çeşitli endüstrilerde kullanılmaktadır.
- iii) Yarı-sentetik polimerler, doğada var olan doğal polimerlerin kimyasal modifikasyonu sonucu elde edilen polimerlerdir. Bu gruba ilk akla gelen selüloz grupları örnek olarak verilebilmektedir.

Polimerler, kökenlerine ve kaynaklarına göre doğal ve sentetik, kimyasal yapılarına göre amorf ve kristalli, iskelet yapılarına göre inorganik, organik polimerler, homopolimer, heteropolimer ve kopolimerler, yapılarına göre doğrusal polimerler, dallanmış polimerler, çapraz bağlı polimerler, aşı polimerleri, blok polimerler olarak sınıflandırılmaktadır. Polimerler, termal özelliklerine ve ekleme, kopolimerizasyon ve yoğunlaşma polimerizasyonu dahil olmak üzere polimerizasyon tipine göre termoplastikler ve termosetler gibi birçok şekilde de kategorileştirilebilmektedir. Ek olarak polimerler, uygulamalarına ve son kullanımlarına bağlı olarak izotaktik, sindiyotaktik ve staktik gibi taktikler de dahil olmak üzere çeşitli şekillerde de sınıflandırılabilir. Polimer türleri aşağıda Şekil 1.18'de verilen belirli başlıklar altında sunulmuştur (Campbell ve ark., 2000;

Ehrenstein, 2001; Nicholson, 2006; Singh ve Dubey, 2009; Gupta, 2010; Gad, 2014)



Şekil 1.18. Polimer sınıflandırması

## 1.5.1. Kimyasal yapılar

### 1.5.1.1. Organik polimerler

Canlı organizmaların temel yapısını oluşturan ve organizmaya yaşam boyu destek veren, omurga zincirlerinin karbon atomlarından meydana geldiği polimerlere organik polimerler adı verilir. Organik polimerler, selüloz ve reçineler gibi tüm bitkilerin temel yapısını oluşturmaktadır. Proteinler ve kauçuk diğer organik polimerlerdendir (Klemm ve ark., 2005; Yu ve Chen, 2009; Ozcan ve ark., 2013; Silvetti ve ark., 2017; El Knidri ve ark., 2020).

### 1.5.1.2. İnorganik polimerler

İnorganik polimerler de aynı zamanda polimerler olarak bilinmektedir. Bu polimerler, omurgaları C dışındaki

element zincirleri içermekte olan makromoleküllerdir. Kimyasal yapıları incelendiğinde alkali alüminosilikat oldukları görülmektedir. Yapısal olarak, tekrarlayan oksijen atomları tarafından bağlanmış Si ve Al dört yüzlülerden oluşan alüminosilikatlardır. İnorganik polimerler, düşük CO<sub>2</sub> emisyonları, kolay üretilebilmeleri ve uygulanabilirlikleri, iyi mekanik özellikleri, yüksek korozyonlukları ve yangına dayanıklı olmaları sayesinde birçok endüstriyel uygulamada giderek daha fazla kullanılmaktadır. İnorganik polimerlerin bu önemli özelliklerinin yanı sıra en büyük dezavantajı kırılabilirlikleridir. İnorganik polimerlerin örnekleri polisilanlar (Si-Si), polisilazanlar (Si-N), polisiloksanlar (Si-O veya silikonlar) gibi makromoleküllerdir (Korniejenko ve ark., 2018).

## **1.5.2.Kaynaklar**

### **1.5.2.1.Doğal polimerler**

Doğal polimerler, canlıların çeşitli temel fonksiyonlarını yerine getirmekten sorumludur. Proteinler ve polisakkaritler bu temel fonksiyonları üstlenmektedirler (Arar ve ark., 2022). Selüloz kauçuğu ve kitin gibi bazı doğal polimerler bitki ve hayvanların hücresel bütünlüğünü sağlarken, diğerleri dış ortama karşı koruma ihtiyacını temin etmektedir. Bu nedenle doğal polimerler bitkilerden (reçine, selüloz), hayvanlara ve mikroorganizmalara kadar çok çeşitli kaynaklardan elde edilebilmektedir (Solmaz ve ark., 2018). Reçineler kauçuk gibi basit hidrokarbon izopren polimerlerindedir.

Selüloz, şeker moleküllerinden oluşan bir polisakkarit polimeridir.

### **1.5.2.2.Yarı sentetik**

Yarı sentetik polimerler, doğada bulunabilen doğal polimerlerin kimyasal reaksiyona girmesiyle elde edilebilen polimerlerdir. Selüloz asetat ve selüloz nitrat bu polimer grubunun örneklerindedir.

### **1.5.2.3.Sentetik**

Bu grup polimerler birçok farklı işlem sayesinde üretilmektedir. Monomerlerin basit hidrokarbon zincirlerine tek tek eklenmesiyle polimerlere dönüştürme işlemi elde edilebilmektedir. Polietilen, sentetik polimerlere bir örnektir. Etilen monomerlerinin kombinasyonları ile ortaya çıkmaktadır. Bu monomerler 10000 monomerin uzun bir sarmal halinde birbirine bağlanmasıyla oluşturulabilmektedir (Gad, 2014; Harrats ve ark., 2016; Rial, 2022).

## **1.5.3.Zincir yapılar**

### **1.5.3.1.Doğrusal**

Bu polimer grubu, boş valans elektronlarından ikisinin hidrojen veya hidrokarbona bağlandığı uzun ve devamlı olan bir karbon-karbon zinciridir (Gao, 2021).

### **1.5.3.2.Dallara ayrılmış**

Bu polimer grubunun ana atom zincirinden büyüyen yan zincirleri bulunmaktadır. Yan zincirler ana polimer zinciriyle aynıdır ve tekrar eden birimlerden meydana

gelmektedir. Artan dallanma (yan zincirler), polimer kristalliğinde azalmaya sebep olmaktadır. Artan dallanma (yan zincirler), polimerin kristalleşmesinde bir azalmaya sebebiyet vermektedir.

### 1.5.3.3.Çapraz bağlı

Bu polimer grubu, fonksiyonlarını artıran çok çeşitli özelliklere sahiptir. Onu diğer polimer gruplarından ayıran, birkaç polimer zincirini birleştiren kovalent bağların oluşumunu içermektedir. Bu olaya çapraz bağlanma adı verilmektedir. Çapraz bağlanma yoluyla oluşturulan 3 boyutlu polimer ağlarına su veya organik çözücünün girişine izin verilerek faz geçişlerini basitleştiren zincir yapıları değiştirilmektedir. Bu durum şişme, şeffaflık ve esneklik gibi özellikler üzerinde değişikliklere neden olmaktadır. Yapıdaki çapraz bağlı miktarın değişmesi şişme özelliğinin de farklı bir hale gelmesine olanak sağlamaktadır. Diğer polimerlere göre daha yüksek miktarda mekanik özellikler göstermektedirler. Çevremizde en sık kullanılan çapraz bağlı polimerler plastik çömlek ve epoksi reçineli yapıştırıcılardır (Saldívar-Guerra ve Vivaldo-Limo, 2013).

## 1.6.Polimerlerin Uygulanması

*Cem Gök, Volkan Onar, Arzum Işıtan*

Günümüzde polimer malzemeler çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bunların başında gıda ve ambalaj sektörü, otomotiv sektörü, tekstil sektörü, havacılık sektörü, elektronik uygulamalar, ilaç sektörü, optik spor,

kozmetik, biyomedikal mühendisliği, inşaat sektörü gibi çeşitli alanlar gelmektedir (Özcan ve ark., 2015).

- i) **Otomotiv endüstrisi:** Otomobil kullanıcılarının konforlu bir yaşam sürmek istemelerinden dolayı, otomotiv endüstrisi de farklı malzemeler bulma arayışına girmiştir. Ancak düşük egzoz emisyonları ve arzulanan yakıt ekonomisi nedeniyle otomotiv endüstrisinde hafif, yüksek performanslı ileri seviye polimerlerin kullanımı artış göstermiştir. Günümüzde otomotiv endüstrisinde, iyi korozyon direnci, esneklik, dayanıklılık ve düşük maliyeti olan polimerler kullanılmaktadır. PP, öne çıkan polimerlerden bir tanesidir ve araç tamponlarında yaygın halde kullanılmaktadır (Cheremisnoff, 1991).
- ii) **Havacılık endüstrisi:** Modern havacılığın gelişmesi için çeşitli malzemelerin kullanılması gerekmektedir. Havacılık endüstrisinde kullanılan malzemeler kolayca şekillendirilebilir, yüksek dayanıklılığa sahip ve hafif olmalıdır. Bu gereklilik, polimer malzemelerin kullanımıyla giderilmiştir. Polimerlerin tek başına kullanılması yerine polimer matrisli kompozitlerin kullanılması tercih edilmiştir. En yaygın kullanılan kompozit malzemeler, polimer malzemelerinden elde edilen reçine ve polyester içermektedir (Kesarwani, 2017; Parveez ve ark., 2022).
- iii) **Ambalaj endüstrisi:** Bu sektör, farklı alanlardaki uygulamaları sayesinde özellikle gıda sektörü, ilaç, tıp, elektronik cihazlar ve birçok başka alanda



kullanılmaktadır (Tajeddin ve Arabkhedri, 2020; Siva ve ark., 2023).

- iv) **Tekstil endüstrisi:** İnsanlığın her geçen gün artmakta olan ihtiyaçlarını karşılamak için tekstil sektörü sürekli olarak yenilikler deneyimlemeye devam etmektedir. Tekstil sektöründe polimerlerin kullanımı birçok farklı alanda artmıştır. Polimerler, tekstil endüstrisindeki temel malzemelerdir. Polimerler, sektörde boyama ve boyutlandırma amacıyla kullanılırken, günümüzde aynı zamanda akıllı tekstil malzemelerinin üretiminde de kullanılmaya başlamıştır. En yaygın kullanılan polimerler selüloz ve pamuktur (Hu ve Chena, 2010; Hu ve Lu, 2012).
- v) **Elektronik uygulamalar:** Teknolojinin gelişimi ile elektrik ve elektronik ekipmanlarda polimer malzemelerin kullanımı artış göstermiştir. Polimerler, çiplerin, elektrik devrelerinin, cihaz muhafazalarının ve yalıtım amaçları doğrultusundaki üretimlerinde kullanılmaktadır. Geri dönüştürülebilir olmaları, düşük yoğunlukları, esnek olmaları, kolayca şekillendirilebilmeleri ve düşük üretim maliyetleri gibi özellikleri tercih nedenleri arasındadır. Bugün, kullanımları harici bellekler, diyotlar, kapasitörler, göstergeler, sensörler, akıllı cihazlar gibi birçok elektronik sistemde artış göstermektedir (Wei ve ark., 2018; Bhadra ve ark., 2019).
- vi) **Biyomedikal mühendisliği:** Günümüzde, sağlık alanındaki ihtiyaçlar doğrultusunda araştırmaların yapıldığı ve yeni biyomalzemelerin geliştirildiği görülmektedir. Sağlık alanında kullanılmaya başlanan

biyopolimerler ile büyük gelişmeler yaşanmıştır. Bu gelişmeler hem ilaç salınımı yoluyla tümöre doğrudan müdahale edilmesi hem de üretilen biyopolimer malzemelerin protez ve organlarda kullanılmasıyla devam etmektedir (Myung ve ark., 2011; Deng ve ark., 2012; Tüylek, 2019; Gönenmiş ve Özcan, 2022).

**vii) Gıda endüstrisi:** Gıda endüstrisinde kullanılan yenilebilir polimerler temel gıdaları oluşturmaktadır. Bu polimerler birbirleriyle reaksiyona girerek daha iyi özelliklere sahip gıdalar oluşturmaktadırlar. Yenilebilir polimerler 3 grupta incelenmektedir. Bunlar sırasıyla proteinler ve polisakkaritler, lipitler ve kompozitlerdir. Günümüzde selüloz, peynir altı suyu, jelatin, kitosan, kolajen, aljinat ve nişasta en çok kullanılan yenilebilir polimerler arasındadır. Ayrıca bahsettiğimiz bu polimerler sadece yemek amaçlı değil aynı zamanda bazı hastalıklara (çölyak, laktoz duyarlılığı, diyabet vb.) sahip kişilerin yaşam kalitesini arttırmak için de kullanılmaktadır (Gutiérrez, 2018).

**viii) İnşaat sektörü:** Son yıllarda yapı malzemesi olarak kullanılan malzemelerin başında polimerler gelmektedir. Geçmişte, barınaklar ve evlerin inşasında destek malzemesi olarak ahşap ve kaplama malzemesi olarak saman kullanılmakta iken günümüzde hafifliğinden dolayı yükte daha hafif yapılar ve nesnelerin inşasında, iyi şekillendirilebilirliği nedeniyle şekillendirme ve kalıplama işlemlerinde ve kimyasal dayanıklılığı

nedeniyle cephe kaplamaları ve boyalarda kullanılmaktadır.

Geri dönüşüme uygun olması nedeniyle son 20-30 yılda inşa edilen binaların her adımında kullanılmaya başlanmış ve kullanımı da günden güne artmaktadır (Correia Diogo, 2014).

## **1.7.Biyopolimerik Materyaller**

### ***Cem Gök, Arzum Işıtan***

Biyopolimerler, biyolojik bir materyalden kimyasal olarak sentezlenen veya selüloz ve nişasta, proteinler, peptitler ve DNA gibi canlı organizmalar tarafından tamamen biyosentezlenen doğal kaynaklardan üretilen polimerik materyallerdir (Gok ve Aytas, 2014; Smith ve ark., 2016). Benzersiz özelliklerinden dolayı son zamanlarda bilim camiasının büyük ilgisini çekmektedir. Bu biyopolimerler, geleneksel polimer kaynağı olan petrolden ziyade bitkiler ve mikroplar gibi canlı organizmalardan türetilen, geleneksel polimerler gibi tekrar eden monomer birimleri içeren uzun zincir benzeri moleküllerden meydana gelmektedir (Mohiuddin ve ark., 2017).

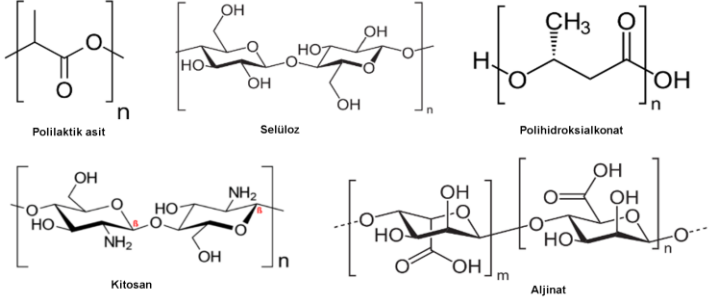
Biyopolimerlerin çoğunluğu çevreye biyobozunur ve toksik olmayan özellikler sergilemektedir. Biopolimerlerin kullanımı günümüzde birçok farklı sektöre yayılmış durumdadır. Bu, yenilenebilirlik, çevreyle uyumluluk, antibakteriyel etki, biyo uyumluluk ve biyobozunurluk gibi özgün özelliklerinden kaynaklanmaktadır (Niaounakis, 2013; Swain ve ark., 2018).

Biyopolimerleri fosil yakıtlardan elde edilen polimerlerden ayıran temel özellik, özellikle biyobozunurluk ile eşleştirildiğinde sürdürülebilirlikleridir. Biyobozunur biyopolimerler, fosil yakıtlardan elde edilen polimerleri yerine koymak için yenilenebilir kaynaklardan sentezlenmişlerdir (Mohan ve ark., 2016). Doğrusal veya dallanmış/çapraz bağlı zincir benzeri yapılara sahip moleküllerden oluşan biyopolimerler, materyal dünyasında devrim yaratmanın bir yolu olabilmektedir. Çoğu biyopolimerin monomer birimleri tipik olarak nükleotidlerden gelen nükleik asitlerin, proteinlerden gelen amino asitlerin veya şekerlerden yapılan sakkaritlerin tekrar eden moleküllerinden oluşmaktadır. Monomerik birimler, ikincil yapıları oluşturmak için temel yapıları içerisinde yerel olarak gruplandırılmakta ve hatta bazen üçüncül bir yapı oluşturmak için üç boyutlu bir çerçevenin profilini bile almaktadırlar (George ve ark., 2020).

Biyopolimerler tipik olarak birbirine kovalent olarak bağlanan monomerik birimlerden oluşan bir yapıya sahiptir. Sentetik polimerlere benzer şekilde biyopolimerler de farklı yapısal düzenlemelere sahip olabilmektedir. Polisakkarit bazlı biyopolimerlere yönelik temel topolojiler, dallanmayı ve doğrusal olarak bağlı monosakkarit birimlerini içermektedir. Bunun tam aksine, protein ve nükleik asit bazlı biyopolimerlerde yalnızca doğrusal form baskın haldedir. Biyopolimerlerin ikincil veya üçüncül yapılarında sarmal kıvrımlı veya üç boyutlu sarmal yapılar görülmektedir (Yaashikaa ve ark., 2022).

Biyopolimerlerle bağlantılı kimyayı ayrıntılı bir şekilde kavrayabilmek için türetilmiş kaynaklarına göre kategorize edilen biyopolimerlerin belirli türde kimyasal reaksiyonlar ürettiğini belirtmek faydalı olacaktır. Doğal tür, esterler, kitosan-selüloz ve hatta belirli alkollerle birleşmiş nişastayı içerebilmektedir (George ve ark., 2020). Her biri aşağıdakilerden birine dayanan dört ana biyopolimer kategorisi vardır: nişasta, şeker, selüloz veya sentetik bileşenler. Nişasta bazlı polimer, bitki dokusunda granüller halinde ortaya çıkan ve önemli miktarlarda hemen anında ekstrakte edilebilen, doğal olarak oluşan bir polimerdir. Patates, mısır, buğday, tapyoka ve diğerleri gibi kaynaklardan elde edilmektedir. Nişastayı termoplastik olarak eritecek ve yeniden yapılandırarak şekilde modifiye etmek mümkündür. Bu nedenle nihai ürün, enjeksiyon kalıplama ve ekstrüzyon gibi yaygın plastik şekillendirme prosedürlerine uygundur (Gok ve Aytas, 2014). Şekil 1.19, ticarete kullanılan bazı biyopolimerlerin kimyasal bileşimlerini tasvir etmektedir.

Biyobozunurlukları ve biyoyuymulukları nedeniyle birçok araştırma alanı biyopolimerlere odaklanmıştır. Biyopolimerlerin bu özellikleri, çok daha geleneksel malzemelerle karşılaştırıldığında birçok farklı arıtma uygulamasında kullanım potansiyellerinin araştırılmasına neden olmuştur. Sürdürülebilirlik ve yeşil teknoloji günümüz dünyasında giderek önem kazanmaktadır. Yenilenemeyen fosil yakıt hammaddelerine olan bağımlılığı azaltarak, biyopolimerlerin tanıtılması ve geliştirilmesi, sürdürülebilir bir çevreyi elde edebilmeye yönelik bir yol sunmaktadır (Subash ve ark., 2023).



**Şekil 1.19.** Bazı ticari biyopolimerlerin kimyasal yapıları (George ve ark., 2020)

Biyopolimerlerin üç ana kategoriye giren özelliklere sahip olması normaldir. Göreceli özellikler, bir bütün olarak polimerin özelliklerini ifade eder; oluşum esnasındaki davranışları tanımlayan sentezleyici özellikler ve polimerin işlevsel yeteneklerini ifade eden bileşen özellikleri. Bu üç sınıfın özelliklerinin her biri, istenen oluşumu meydana getirmek için diğerleriyle etkileşime girmektedir (George ve ark., 2020).

Bir polimerin temel ve doğuştan gelen nitelikleri, yapısına ve/veya kimyasal bileşimine bağlı olarak çok çeşitli göreceli özellikler gösterebilmektedir. Biyopolimerlerin performansı ve işlevselliği yoğunluk, kristallik, geçirgenlik ve şeffaflık gibi göreceli biyopolimer özelliklerinden etkilenmektedir. Üretim aşamasında kazandırılan vasıflara “sentez özellikleri” denilmektedir. Üretim aşamasında önemli olan viskozite, termal deformasyon sıcaklığı ve kararlılığı, eriyik akış indeksi, ıslanabilirlik ve mekanikle ilgili diğer birçok özellik gibi çeşitli ayrıntılardan oluşmaktadırlar. Herhangi bir polimerin bileşen özellikleri, belirli ayırt edici özelliklere

yol açan göreceli ve sentezleyici niteliklerin önemli bir birleşiminin sonucudur. Performansı ve kullanılabilirliği etkileyen biyopolimer bileşen özellikleri arasında polimerin yıpranma direnci, darbe ve statik düzenleyiciler ve estetik özellikleri yer almaktadır (George ve ark., 2020).

Biyopolimerlerin yüksek sıcaklıklarda hızla bozulma eğilimi ana dezavantajlarından biridir. Yeterli ısı direncine sahip olmamanın en büyük dezavantajı normal olarak ısı deformasyon sıcaklığı tarafından belirlenmektedir. Biyobozunur polimerlerin özelliklerini geliştirmek için rastgele ve blok kopolimerizasyon veya aşılama gibi çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Bu teknikler, sonuçlanmış ürünün mekanik özelliklerinin yanı sıra biyolojik bozunma oranlarını da artırmaktadır. Çeşitli morfolojilere ve fiziksel özelliklere sahip biyolojik olarak parçalanabilir malzemeler yaratmanın bir başka metodu da fiziksel harmanlamadır.

Ancak çeşitli imalat endüstrilerinde biyopolimerlerin mukavemetinin, kararlılıklarının ve diğer mekanik özelliklerinin sentetik olanlardan daha aşağı derecede olduğu bilinmektedir. Çevre dostu bir giysiyi korurken bu işlevsellik kaybına karşı koymak amacıyla takviye maddesini polimer matrisinin mikro/nano rejimine entegre ederek biyopolimerlerin kalitesini ve önemini artırmak amacıyla önerilen bir strateji verilmektedir. Sonuç olarak biyopolimer kompozitler kullanılarak petrol bazlı bir rakip yaratılmıştır (Gok ve Aytas, 2013; Gök, 2017; Özcan ve ark., 2022).

Buna ek olarak çapraz bağlayıcılar, molekülleri birbirine bağlayan ve bitmiş ürünlerin moleküler ağırlık fraksiyonunu artıran benzersiz iki işlevli bileşiklerdir. Bitmiş biyopolimer ağı daha kararlı ve sonuç olarak gelişmiş mekanik özelliklere sahip olabilmektedir. Glutaraldehit, epiklorohidrin, glioksal, formaldehit, iki değerlikli kasyonlar, etilen glikol diglisidil eter, izosiyanatlar, genipin ve trifosfat dahil olmak üzere farklı çapraz bağlayıcılar, kimyasal, fiziksel, termal ve enzimatik çapraz bağlama gibi çeşitli çapraz bağlama tekniklerine ek olarak incelenmiştir (Gok ve ark., 2013; Aytas ve ark., 2016; Özdil ve Özcan, 2023). Sonuç olarak, biyopolimerlerin nitelikleri artacak ve geleneksel polimerlerle daha da rekabetçi hale geleceklerdir.

Biyopolimerler sürdürülebilir materyallerdir ve bir dizi olumlu ekonomik ve çevresel etkiye sahiptirler. Ayrıca biyopolimerler çöplerin arıtılmasında da faydalı olabilmektedirler. Örneğin, kaplamalı levhalar yapmak için polietilen yerine biyopolimerlerin kullanılması komposttaki plastik atıkların azaltılmasına yardımcı olabilmektedir. Biyopolimer kullanımının daha sürdürülebilir bir toplumla sonuçlanıp sonuçlanmayacağını belirlemek için her uygulamanın yaşam döngüsü analizini mevcut yöntemlerle karşılaştırmak gerekmektedir. Malzeme ve ürün düzeyinde temsili yaşam döngüsü araştırmalarına gereksinim vardır. Hammaddelerin tükenmesi, gübre ve pestisitlerin tarımsal kullanımı, nakliye, kullanım ve atık yönetiminin yanı sıra biyopolimerlerdeki gelecekteki ilerlemeler de dahil olmak üzere ürün yaşam döngüsüyle



ilgili bütün ilgili çevresel etkiler hesaba katılmalıdır (Gok ve Aytas, 2014; Işıtan ve ark., 2022).

PLA, aljinat, kitosan, selüloz esterler, zamklar, nişasta plastiği, karajenan, ipek ve alifatik polyester-kopolyesterlerin tümü biyolojik olarak toprakta parçalanabilen polimerlerdir. Biyopolimerler ilk kez ticarileştirildiğinde, kısa vadeli kullanımlarına ehemmiyet veriliyordu; ancak mevcut araştırma ve gelişmeler bu polimerlerin dayanıklılığını artırmayı amaçlamaktadır. Daha yüksek kaliteli polimerler oluşturmak için araştırmacılar genetiği değiştirilmiş mahsulleri kullanmaya başladı. Bununla birlikte biyopolimerlerle ilgili en büyük sorunun, nispeten pahalı maliyetleri olması devam etmektedir (Christian, 2016; Khademian ve ark., 2020).

Çevre koruma ve fiziksel sağlığın korunması sektörlerindeki potansiyel kullanımlarından dolayı biyolojik olarak parçalanabilen (biyobozunur) polimerler son yıllarda büyük ilgi çekmektedir. Bahsedilen biyopolimer gruplarından yalnızca birkaçı mevcut durumda piyasada önem arz etmektedir. Artık rekabetçi olmayan fiyat seviyeleri temel faktördür. Her biyopolimerin geleceği yalnızca ne kadar rekabetçi olduğuna değil, aynı zamanda toplumun bunun için ödeme yapmaya ne kadar istekli olduğuna da bağlıdır. Biyopolimer malzemeler alanındaki ilerleme beklentileri ümitlendiricidir.

## 1.8.Biyopolimerlerin Hazırlanması

*Cem Gök, Arzum Işıtan*

Biyopolimerlerin sentezi için uygun bir hammadde, bitkiler, hayvanlar, tarımsal atıklar ve mikroorganizmalar dahil olmak üzere çeşitli doğal kaynakları kapsamaktadır. Mısır sapsarı, mısır, buğday, patates ve arpa, tarımsal veya bitki bazlı materyallere birkaç örnektir. Biyopolimerler, mahsuller ve yeşil atıklar gibi biyokütle kaynaklarından elde edilmektedir. Son zamanlarda endüstriyel atık kalıntılarının biyopolimer kaynağı olarak kullanıldığı gözlemlenmektedir. Biyopolimerlerle ilgili çalışmalar ayrıca ıstakoz, balık ve karides gibi deniz canlıları üzerinde de yürütülmektedir. Benzer şekilde mikrobiyal olarak elde edilen biyopolimerler son yıllarda daha da önem kazanmıştır. Biyopolimerlerin sentezinde ayçiçeği, kolza tohumu, mısır, hint yağı ve keten tohumu yağları gibi bitkisel yağlar da kullanılmaktadır (Yaashikaa ve ark., 2022).

Hammadde kaynaklarına bağlı olarak biyopolimerler doğal, mikrobiyal ve sentetik olarak kategorilere de ayrılabilir: jelatin, glüten, soya proteini, albümin, elastin, fibrin, aljinatlar, mikrofibriller, kolajen ve keratin gibi proteinlere dayalı olanlar ve selüloz, nişasta, algler, kitosan ve benzeri birçoğundan türetilenler gibi polisakkaritlere dayalı olanlar gibi. Sentetik polimerler insan yapımı moleküllerdir ve doğal polimerlerin aksine doğal olarak ortaya çıkmazlar. Biyosentezlenmiş polimerler tarımsal endüstriyel, tarımsal, tıbbi, çevresel ve paketleme uygulamaları dahil olmak üzere çeşitli

uygulamalar için idealdir. Bu polimerler arasında pullulan, bakteriyel selüloz, ksantan, mikrobiyal polisakkaritler ve dekstran dahil olmak üzere kapsüller ve ekzopolisakkaritler içermektedir. En yaygın kullanılan sentetik biyopolimerler sentetik veya kimyasal olarak üretilenlerdir. Bunlar polilaktik asit (PLA) gibi sistemler ve poli-kaprolakton (PCL), polihidroksi alkenoatlar (PHA), ksantan, gellan ve dekstran gibi petrol bazlı ürünler içermektedir (Chaabouni ve ark., 2013; Subash ve ark., 2023).

Biyopolimerler, çeşitli kullanımlara uygun olacak şekilde çeşitli yöntemlerle üretilebilmektedir. Birçok biyopolimer, doğal yaşam alanlarında gelişen ve orada bol miktarda bulunan bitkilerden ve alglerden türetilmektedir. Agar ve aljinatlar, yaygın olarak deniz yosunu olarak bilinen farklı kahverengi alglerden veya Gelidium türünün kırmızı alglerinden elde edilmektedir. Son derece doğal olan kaynaklardan çok az sayıda biyopolimer ayrışmaktadır. Yenidoğanların göbek kordonundan alınan hyaluronik asit bu kuralın istisnasına bir örnektir. Biyopolimer yapmanın başka bir yolu da hücre olmayan ortamlarda izole edilmiş enzimler kullanılarak in vitro sentezi yapılmasıdır. Bunun bir örneği, monodispers ve iyi tanımlanmış DNA molekülleri oluşturmak için polimeraz zincir reaksiyonunda (PCR) ısıya dayanıklı DNA polimerazların kullanılmasıdır. Dekstran ise başka bir örnektir; izole edilmiş dekstran sukraz kullanılarak büyük ölçekte üretilebilmektedir. Polisakkaritler gibi fermantasyon aracılığıyla üretilen biyopolimerler sanayide kullanılmaktadır. Biyoteknolojide biyopolimer

oluşumu hücre içi veya hücre dışı olarak gerçekleşebilmektedir. Biyopolimerleri saf durumda üretmek için yukarı ve aşağı süreçlerdeki kısıtlamalara ilişkin olarak bir dizi ciddi etki mevcuttur (Rao ve ark., 2014).

Odun kaynaklarından elde edilen en yaygın doğal polimer,  $\beta$ -1,4-glikosidik bağ ile bir araya getirilen  $\beta$ -D-glikopiranoz birimlerinden oluşan selülozdur. Selülozun moleküler yapısı kiralite, hidrofobiklik veya hidrofiliklik ve bozunabilirlik gibi özellikleri etkilemektedir (Subash ve ark., 2023). Kâğıt ve kağıt hamuru endüstrilerinin temel hammaddesidir. Farklı niteliklere sahip çok saf bir selüloz ürünü, geleneksel olarak bitki dokusundan (ağaç, pamuk vb.) elde edilmesinin yanı sıra, bazı bakteri türleri tarafından fermantasyon yoluyla da oluşturulabilmektedir (Rao ve ark., 2014).

Mannuronik asit (M) ve guluronik asit (G) alt birimlerini içeren doğrusal kopolimer aljinat, kahverengi algler ve bazı bakteriler tarafından yaygın olarak üretilmektedir. Aljinat, biyoyumluluğu, biyolojik olarak parçalanabilirliği, toksisitesinin olmaması ve diğer biyopolimer malzemelerle karşılaştırıldığında ucuz maliyetli olması nedeniyle su arıtma uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Gok ve ark., 2013). Algler, aljinatı serbest bırakmak için bir baz çözeltisiyle işlenmektedir. Aljinik asit, asitle etkileşiminin bir ürünüdür. Aljinat, dalları olmayan ikili bir kopolimerdir. Kaynaklara bağlı olarak iki monomer arasındaki oran değişmektedir.  $Ca^{2+}$  gibi iki değerlikli katyonlar gibi karşıt

iyonların olması halinde aljinik asit jeller üretebilmektedir. Bu polimerdeki çapraz bağlanma derecesi pH'a, karşı iyonun türüne ve fonksiyonel yük yoğunluğuna bağlıdır. Jelleşme kabiliyeti, farklı bileşenlerin kapsüllenmesine olanak tanımaktadır (Vroman ve Tighzert, 2009).

Aljinat, hidrojeller yaratmak için iki değerlikli kalsiyum iyonlarıyla çapraz bağlanabilen, doğal olarak oluşan bir polimerdir. Biyolojik olarak parçalanabilirliği, hidrofilitiklik, karboksilik grupların varlığı ve doğal köken gibi faydalarından dolayı diğer malzemelere göre tercih sebebidir. Aljinat, bir biyopolimere dönüşmek için basitçe bir polimerizasyon işleminden geçebilen bir malzemeye iyi bir örnektir. 0,5 veya 1 mol/L  $\text{CaCl}_2$  çözeltisi, sıcaklık yaklaşık  $4^\circ\text{C}$ 'de tutularak %1 ila %4 viskoz sodyum aljinat çözeltisi damla damla eklenerek kalsiyum aljinat boncukları haline getirilebilmektedir. Bir saat karıştırıldıktan sonra jel boncukları toplanmakta ve oda sıcaklığında bir  $\text{CaCl}_2$  çözeltisi içinde tutulmaktadır. Çapraz bağlı Ca-aljinat, Na-aljinat  $\text{CaCl}_2$  ile etkileşime girerek boncuklar ortaya çıktığında oluşturulmaktadır. Aljinat jelleri, kalsiyum veya diğer iki değerlikli katyonlar mevcut olduğunda “yumurta kutusu” modeli olarak bilinen çapraz bağlı zincir yapısını almaktadır. Hem iki değerlikli hem de çok değerlikli metal iyonlarının komşu aljinat molekülleri olarak iki karboksil grubuna bağlandığı bir “yumurta kutusu” modelinde iki değerli kalsiyum iyonları ile çapraz bağlanma yoluyla aljinat bir hidrojele dönüştürülebilmektedir. Suda çözünen sodyum aljinat, işlem sırasında suda çözünmeyen kalsiyum aljinat

taneciklerine dönüştürülmektedir. Boncuk yüzeylerinden  $\text{CaCl}_2$ 'yi uzaklaştırmak için deiyonize su ile yıkandıktan sonra elde edilen boncuklar bekletilmektedir. Boncukları toplamak için filtreleme yapılmakta ve fazla suyu emmek için filtre kâğıdı kullanılmaktadır. Boncuklar sonrasında oda sıcaklığında veya yaklaşık  $50^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmış bir fırında kurumaya bırakılmaktadır (Gok, 2010). Aljinat biyopolimerlerinin hazırlanma aşamalarına ait bazı fotoğraflar Şekil 1.20'de verilmiştir



Şekil 1.20. Aljinat biyopolimerlerinin hazırlık aşamalarının çeşitli fotoğrafları

Biyopolimerlerin fiziksel veya kimyasal modifikasyonu, onların fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirmek, geliştirilmiş özelliklere sahip, yeni malzemeler üretmek ve bunların doku mühendisliği, gıda endüstrileri, ilaç dağıtım, ayırma ve saflaştırma yöntemleri, biyomedikal, tarım ve diğer endüstriyel uygulamalar dahil olmak üzere çeşitli uygulama alanlarında tam olarak keşfedilmesini sağlamak için temel bir yöntem olarak kabul edilmektedir.

Biyopolimerlerin dezavantajları kimyasal teknikler kullanılarak tamir edilebilmektedir. Bununla birlikte, fiziksel prosedürler biyopolimerlerin performansının artırılmasına da yardımcı olabilmektedir. Uygulamada

biyopolimerin her iki özelliğini de arttırmak için ham biyopolimerlerin sık sık kimyasal veya fiziksel modifikasyona maruz kalması gerekmektedir. Yüzey alanı, gözeneklilik, gözenek büyüklüğü ve diğer fiziksel ve kimyasal özellikler için modifikasyonlar yapılabilmektedir. Kaplama, aşılama, çapraz bağlama ve diğer polimerlerle birleştirmenin yanı sıra, biyopolimerleri değiştirmeye yönelik çeşitli yöntemler bulunmaktadır (Khademian ve ark., 2020).

Örneğin, kitin ve kitosanın limitli kullanımı çoğu çözücüde çözünmez doğalarının kaynaklanmaktadır. Yara bakımı ve kozmetik dahil birçok endüstride kullanılan bir tür biyopolimerdir. Kitosanın reaktif amino ve hidroksil grupları içermesinden dolayı kimyasal maddeler eklenebilmektedir. N-karboksümetil kitosan ve N-karboksietil kitosan, modifiye edilmiş kitosanın yapılabileceği iki yöntemdir. Bu biyopolimerin kimyasal değişiklikleri enterasandır. Bu değişiklikler, polimerlerin temel yapılarını değiştirmeden fiziksel, kimyasal ve biyolojik yeteneklerini korumaktadır. İstenilen fonksiyonel grubun kimyasal yapısına bağlı olarak yeni özellikler eklenebilir. Kitosan biyopolimerlerini birçok farklı türevde hazırlamak mümkündür (Vroman ve Tighzert, 2009; Özcan ve ark., 2022).

İnsanların sürdürülebilir kalkınma konusundaki farkındalığı arttıkça, araştırmacılar çeşitli kullanımlar için sentetik polimerlerin yerine doğal ve biyolojik olarak parçalanabilen polimerleri kullanmayı değerlendirmektedir. Malzemelerin fizikokimyasal

özellikleri, özellikle moleküler ölçekte olan modifikasyon yoluyla değiştirilmektedir. Gelecekteki araştırmalar muhtemelen modifikasyon süreçlerinin biyopolimerleri nasıl etkilediğine odaklanacak gibi görünmektedir. Bu biyopolimerlerin mekanik ve bariyer özellikleri, farklı nanodoldurucuların eklenmesi ile artırılacak ve bu da kullanım alanlarını genişletecektir. Bu malzemeler biyolojik uyumlulukları ve biyobozunurlukları nedeniyle günlük uygulamalarda daha sık kullanılmaktadır. Artan çevrecilik bilinci ve fosil yakıt kaynaklarının tükenmesi nedeniyle sürdürülebilir biyopolimerlerin sentetik polimerler pazarının büyük bir kısmının yerini alacağı öngörülmektedir. Önümüzdeki yıllarda hedeflenen pazara özel olarak üretilen biyoplastik bazlı yüksek değerli ürün ve teknolojilerde keskin bir artış bekleyebiliriz. Herhangi bir endüstriyel üretim sürecinde maliyet çok önemli bir etkidir. Ekonominin analizi geri dönüşüm süreci için kritik öneme sahiptir. Sonuç olarak, yeni hammaddeler üzerinde daha fazla araştırma yapılması, mevcut biyopolimerlerin kullanımının iyileştirilmesi ve bu alana yönelik düşük maliyetli üretim tekniklerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Biyopolimerler biyolojik olarak parçalanabilirlikleri, toksik olmamaları, ekonomik sürdürülebilirliklerinin yanı sıra yenilenebilir olmaları, çevre dostu, hafif, kolay üretilebilir özelliklerinden dolayı birçok uygulamada geçerli bir seçenektir.



## Öne Çıkanlar

- 1930’larda polietilenin keşfi gibi devrim niteliğindeki gelişmeler polimer endüstrisini dönüştürmüş ve modern yaşamı şekillendirmiştir.
- Aşamalı polimerizasyon (yoğunlaştırma), radikal katılma polimerizasyonu, katyonik polimerizasyon ve anyonik polimerizasyon dahil olmak üzere çeşitli polimerizasyon yöntemleri bulunmaktadır.
- Polimer özelliklerini reaktifler, katalizörler, sıcaklık ve çözücüler gibi değişkenlerle değiştirmenin kimyasal ve fiziksel yolları bulunmaktadır.
- İzomerizasyon, eliminasyon, değişim ve birleşme modifikasyonları, polimerleri değiştirirken temel bileşimlerini koruyabilen karmaşık reaksiyonların anlaşılmasını zenginleştirmektedir.
- Polimerlerin olağanüstü etkisi günlük modern yaşamımızda ambalaj, tekstil, elektronik, biyomedikal ve havacılık gibi çok çeşitli sektörlerde görülmektedir.
- Doğal kaynaklardan türetilen ve canlı organizmalar tarafından biosentezlenen biyopolimerler, biyolojik olarak parçalanabilirlikleri, toksik olmamaları ve yenilenebilir doğaları nedeniyle büyük ilgi görmektedir.
- Biyopolimerler biyolojik olarak parçalanabilirlik, biyoyuumluluk ve yenilenebilirlik özellikleriyle geleceğin malzemeleridir.
- Tarımsal kaynaklar, endüstriyel atıklar ve deniz organizmaları da dahil olmak üzere çok çeşitli

malzemeler, çeşitli biyopolimer sentezine katkıda bulunmaktadır.

## İlginç Sorular

- Polimer moleküllerinin genel yapısal ve kimyasal özellikleri nelerdir?
- Polimer sentezinde kaç çeşit yöntem kullanılmaktadır?
- Polimerlerin modifikasyon türleri nelerdir?
- Polimerleri ticari bulunabilirliklerine göre sınıflandırır mısınız?
- Polimerlerin genel uygulama alanları nelerdir?
- Biyopolimerik malzemeleri diğer malzeme gruplarından ayıran esas özellikler nelerdir?
- Biyopolimerler hangi hammaddeden, nasıl elde edilmektedir?

## Referanslar

- Arar D., Doğan N.M., Özcan Y., Arslan S., Orujalipoor I., İde S., 2022, The structural characterization of extracellular polysaccharide from *Enterococcus faecium* M20., *Braz. Arch. Biol. Technol.*, 65.
- Aytas S., Sezer H., Gok C., 2016, Characterization of *Cystoseira* sp. for the isolation of uranium, *Anal. Lett.*, 49, 523-540
- Bhadra S., Rahaman M., Noorunnisa Khanam P., 2019, Electrical and Electronic Application of Polymer–Carbon Composites. Carbon-Containing Polymer Composites, *Springer*, Singapore, 397-455.
- Campbell D., Pethrick R.A., White J.R., 2000, Polymer Characterization Physical Techniques 2nd Edition, *Taylor&Francis*, Boca Raton, 10-60.
- Carraher C.E., 2017, Introduction to Polymer Chemistry, *CRC Press*, Boca Raton.
- Chaabouni E., Gassara F., Brar S.K., 2013, Biopolymers synthesis and application, in Biotransformation of waste biomass into high value biochemicals. Editors: S.K. Brar, G.S. Dhillon, C.R. Soccol, New York: *Springer Press* 415-443.
- Cheremisinoff N.P., 1991, Emerging Technologies and Applications for Polymers. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 30(1), 1-26.

- Christian S.J., 2016, Natural fibre-reinforced noncementitious composites (biocomposites), Editors: Harries, K.A., Sharma, B., *Nonconventional and Vernacular Construction Materials*, Woodhead Publishing, 111-126.
- Correia Diogo A., 2014, Polymers in Building and Construction, Materials for Construction and Civil Engineering, *Springer International Publishing*, Switzerland, 447-499.
- Deng C., Jiang Y.J., Cheng R., Meng F.H., Zhong Z.Y., 2012, Biodegradable Polymeric Micelles for Targeted and Controlled Anticancer Drug Delivery: Promises, Progress and Prospects, *Nano Today*, 7 (5), 467-480.
- Ehrenstein G.W., 2001, Polymeric Materials: Structure, Properties, Applications, *Hanser Verlag*, Munich, 13-30.
- El Knidri H., Laajeb A., Lahsini A., 2020, Chitin and chitosan: Chemistry, solubility, fiber formation, and their potential applications, *Handbook of Chitin and Chitosan*, Elsevier, India, 35–57.
- Farber E., 1963, Nobel Prize Winners in Chemistry, rev. ed., *Abelard-Schuman*, London, 1901-1961.
- Gad S.E., 2014, Polymers, *Encyclopedia of Toxicology* (3rd Edition), Academic Press, USA, 1045-1050.
- Gao H., 2021, Synthesis of Linear Polymers in High Molecular Weights via Reaction-Enhanced Reactivity of Intermediates Using Friedel-Crafts Polycondensation, *ACS Omega*, 4527-4533.
- George.A., Sanjay M.R., Srisuk R., Parameswaranpillai J., Siengchin S., 2020, A comprehensive review on chemical properties and applications of biopolymers and their composites, *International Journal of Biological Macromolecules*, 154, 329-338
- Gok C., 2010, Uranyum ve Toryumun Adsorpsiyonu için Aljinat Biyopolimerlerinin Hazırlanması ve Çeşitli Uygulama Alanlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ege Üniv., İzmir, Türkiye.
- Gok C., Aytas S., 2013, Recovery of thorium by high capacity biopolymeric sorbent, *Separ. Sci. Technol.*, 48, 2115-2124.
- Gok C., Aytas S., 2014, Biosorption of Uranium and Thorium by Biopolymers, Editor: Fanun, M., *The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection*, Elsevier, 363-395.
- Gok C., Gerstmann U., Höllriegl V., Aytas S., 2013, Preparation of Calcium alginate biopolymer beads and investigation of their decorporation characteristics for <sup>85</sup>Sr, <sup>238</sup>U and <sup>234</sup>Th by in vitro experiments. *Radiation Protection Dosimetry*, 153(1), 47-55.
- Gök C., 2017, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of europium adsorption by biopolymeric composite, *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, 8, 334-339.
- Gönenmiş D.E., Özcan Y., 2022, Preparation of Diatom-Doped Bio-Nanocomposite Materials for Bone Tissue Scaffolds, *Materials Research*, 25, 1-8.
- Gupta A., 2010, Polymer Chemistry, *Pragati Publications*, Meerut, 235-250.

- Gutiérrez,T.J., 2018, Polymers for Food Applications: News, *Springer International Publishing*, Argentina, 1-4.
- Harrats C., Coltelli M.B., Groeninckx G., 2016, Polymer Morphology: Principles, Characterization, and Processing, *John Wiley&Sons, Inc.*, India, 418-435.
- Hu J., Chena S.J., 2010, A review of actively moving polymers in textile applications, *Journal of Materials Chemistry*, 20(17), 3346-3355.
- Hu J.L., Lu J., 2012, Shape Memory Polymers in Textiles, *Advances in Science and Technology*, 80, 30-38.
- Işıtan A., Gök C., Sulak M., Kırmızı F., Onar V., Kutlubay R.Ç., 2022, Bioplastics/Biopolymers: How Aware Are We?. *European Journal of Science and Technology*, 37, 36-41.
- IUPAC Comm. on Macromolecular Nomenclature, 1974, *Pure Appl. Chem.*, 40, 477-492.
- Jenkins, A.D., 1998, Nomenclature for Polymer Chemistry, in Chemical Nomenclature, Thurlow, K.J. (ed.). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 146-161.
- Kesarwani S., 2017, Polymer composites in aviation sector, *Int. J. Eng. Res.*, 6 (6), 518-525.
- Khademian,E., Salehi E., Sanaeepur H., Galiano F., Figoli A., 2020, A systematic review on carbohydrate biopolymers for adsorptive remediation of copper ions from aqueous environments-part A: Classification and modification strategies, *Science of The Total Environment*, 738.
- Kissin Y.V., 1989, in Handbook of Polymer Science and Technology, N. Cheremisinoff (ed.), *Marcel Dekker*, New York, 1-8.
- Klemm D., Heublein B., Fink H.-P., Bohn A., 2005, Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material, *Angewandte Chemie International Edition*, 44 (22), 3358-3393.
- Korniejenko K., Tach M., Mikula J., 2018, Mechanical Properties of Raffia Fibres Reinforced Geopolymer Composites, in *Advances in Natural Fibre Composites*, Figueiro, R., Rana, S. (ed.). Springer, Cham., 135-144.
- Korshak V.V., 1980, The Synthesis of Polymers by Modification Methods, *Russ. Chem. Rev.*, 49, 1135.
- Mohan S., Oluwafemi O.S., Kalarikkal N., Thomas S., Songca S.P., 2016, Biopolymers-Application in Nanoscience and Nanotechnology, *Recent Advances in Biopolymers*, Edited by Farzana Khan Perveen.
- Mohiuddin M., Kumar B., Haque S., 2017, Biopolymer Composites in Photovoltaics and Photodetectors, Editor(s): Sadasivuni K.K., Ponnamma D., Kim J., Cabibihan J.-J., AlMaadeed M.A., *Biopolymer Composites in Electronics*, *Elsevier*, 459-486.
- Morawitz H., 1985, Polymers: The Origins and Growth of a Science, *Wiley-Interscience*, New York.
- Myung J.H., Gajjar K.A., Saric J., Eddington D.T, Hong S., 2011, Dendrimer-Mediated Multivalent Binding for the Enhanced Capture of Tumor Cells, *Angew. Chem.*, 50(49) 11769-11772.

- Niaounakis M., 2013, Biopolymers: Reuse, Recycling, and Disposal (first ed), *Elsevier Inc*, Oxford, UK.
- Nicholson J.W., 2006, The chemistry of Polymers, *Royal Society of Chemistry Publishing*, United Kingdom, 10-60.
- Odian G., 2004, Principles of Polymerization 4th edn, *Wiley*, USA, 198-349
- Özcan Y., Gönenmiş D.E., Kızıllan E., Gök C., 2022, Highly porous biocomposite scaffolds fabricated by chitosan/alginate/diatom for tissue engineering, *Polymer (Korea)*, 46(4), 455-62.
- Özcan Y., İde S., Jeng U., Bütün V., Lai Y. H., Su C.H, 2013, Micellization behavior of tertiary amine-methacrylate-based block copolymers characterized by small-angle X-ray scattering and dynamic light scattering, *Mater. Chem. Phys.*, 138, 559.
- Özcan Y., Orujalipoor I., Huang Y.C., 2015, Self-assembled and Nanostructured Copolymer Aggregations of the Tertiary Amine Methacrylate Based Triblock Copolymers, *Anal. Lett.*, 48, 2693-2707.
- Özdil A.G., Özcan Y., 2023, Green carbon dots from poppy seeds with conjugated hydrogel hybrid films for detection of Fe<sup>3+</sup>, *Indian Journal of Chemical Technology*, 30, 57-66.
- Parveez B., Kittur M.I., Badruddin I.A., Kamangar S., Hussien M., Umarfarooq M.A., 2022, Scientific Advancements in Composite Materials for Aircraft Applications: A Review, *Polymers*, 14(22), 5007-5039.
- Rao M.G., Bharathi P., Akila R.M., 2014, A comprehensive review on biopolymers, *Sci. Revs. Chem. Commun.*, 4(2), 61-68.
- Rial L.P., 2022, Classification, Types, and Chemistry of Polymers, *Pharm Anal Chem.*, 7 (4), 1.
- Saçak M., 1998, Polymer Chemistry, Gazi, Ankara, Türkiye.
- Saldívar-Guerra E., Vivaldo-Lima E., 2013, Introduction to Polymers and Polymer Types, Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing, *John Wiley&Sons, Inc.*, Hoboken 1-14.
- Shrivastava A., 2018, Introduction to Plastic Engineering, *William Andrew Publishing*, Norwich, NY, USA, 17-48.
- Silvetti T., Morandi S., Hintersteiner M., Brasca M., 2017, Use of hen egg white lysozyme in the food industry, Egg Innovations and Strategies for Improvements, *Academic Press*, United States, 233-242.
- Singh J., Dubey R.C., 2009, Organic Polymer Chemistry, *Pragati Prakashan*, Meerut, 1-2.
- Siva E.G.S., Cardoso S., Bettencourt A.F., Ribeiro I.A.C., 2023, Latest Trends in Sustainable Polymeric Food Packaging Films, *Foods*, 12(1), 168, 1-20.
- Smith A.M., Moxon S., Morris G.A., 2016, Biopolymers as wound healing materials, Editor: Ågren, M.S., Wound Healing Biomaterials, *Woodhead Publishing*, 261-287.
- Solmaz K.B., Ozcan Y., Mercan Dogan N., Bozkaya O., Ide S., 2018, Characterization and production of extracellular polysaccharides (EPS) by *Bacillus pseudomycoloides* U10. *Environments*, 5(6), 63.

- Staudinger H., 1920, Über Polymerisation, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A/B*, 53, 1073-1085.
- Subash A., Naebe M., Wang X., Kandasubramanian B., 2023, Biopolymer - a sustainable and efficacious material system for effluent removal, *J. Hazard Mater.*, 443, 130168.
- Swain S.K., Pattanayak A.J., Sahoo A.P., 2018, Functional biopolymer composites, Editors: Thakur, V.K., Thakur, M.K., *Functional Biopolymers, Springer International Publishing*, Cham, Switzerland, 159-182.
- Tajeddin B., Arabkhedri M., 2020, Polymers and food packaging, *Polymer Science and Innovative Applications, Elsevier*, Qatar, 525-543.
- Tüylek Z., 2019, Sağlık Alanında Kullanılan Akıllı Polimerler, *İnönü Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu Dergisi*, 7, 81-95.
- Vroman I., Tighzert L., 2009, Biodegradable Polymers, *Materials*, 2, 307-344.
- Wei R., Hua X., Xiong Z., 2018, Polymers and Polymeric Composites with Electronic Applications”, *International Journal of Polymer Science*, 1(1), 1.
- Woodward E., 1989, Atlas of Polymer Morphology, *Hanser Verlag*, Munich.
- Yaashikaa P.R., Senthil Kumar P., Karishma S., 2022, Review on biopolymers and composites-evolving material as adsorbents in removal of environmental pollutants, *Environ. Res.*, 212, 113114.
- Young R.J. Lovell P.A., 2011, Introduction to Polymers 3rd edn, *CRC Press*, London.
- Yu L., Chen L., 2009, Polymeric materials from renewable resources. Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources, *John Wiley&Sons, Inc.*, New Jersey, 1-15.
- Zaquen N., Vandenbergh J., Schneider-Baumann M., Lutsen L., Vanderzande D., Junkers T., 2015, Facile Synthesis of Well-Defined MDMO-PPV Containing (Tri)Block-Copolymers via Controlled Radical Polymerization and CuAAC Conjugation, *Polymers*, 7, 418-452.



## BÖLÜM 2: HAYATIN VAZGEÇİLMEZ POLİMERLERİ: PLASTİK

*Evren Çağlarer, Charlotte Thiel*

### 2.1.Giriş

*Evren Çağlarer*

Milyonlarca yıl boyunca ve 19. yüzyılın sonlarına kadar insanoğlunun kullandığı maddeler doğadan gelmekte iken nüfusun artmasıyla beraber doğal kaynakların çoğu çok pahalı bir hale gelmeye başlamıştır.

İnsanlık, en eski zamanlardan bu yana doğal ürünlerde bulunmayan faydalar sağlayacak malzemeleri geliştirmek için büyük çaba harcamıştır. Plastik malzemelerin gelişimi, plastik özelliklere sahip doğal malzemelerin (örneğin sakız, şellak) kullanımıyla başlamıştır ve daha sonra kimyasal olarak değiştirilmiş doğal malzemelerin (örneğin kauçuk, nitroselüloz, kollajen, galalit) geliştirilmesiyle devam etmiştir. Nihayet bundan 100 yıl önce modern plastik olarak bildiğimiz tamamen sentetik malzemeler geliştirilmeye başlanmıştır. Bu gelişme, azalan ya da yeterince hızlı yenilenemeyen doğal kaynakların korunmasında büyük rol oynamıştır. Başlangıçta sentezlenen plastiğin kalitesi, ikame edildiği malzemeye göre nispeten daha düşük seviyededir. Ancak plastiklerin şekillendirilebilme, renklendirilebilme ve sundukları sertliğe getirilebilme yeteneği, onlara avantaj sağlamıştır (Yaşar, 2001).



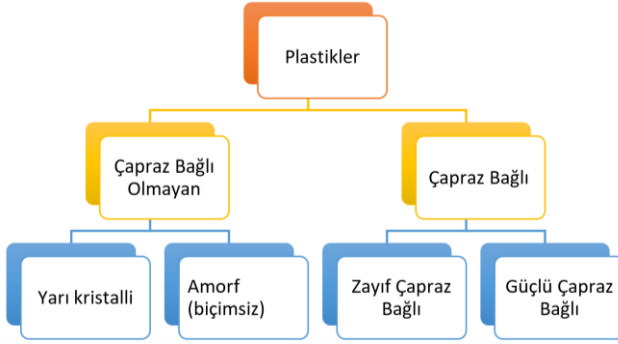
## 2.2. Plastiklerin Polimerik Yapıları

### *Evren Çağlar*

Her üretim doğadan ödünç alınan bir ham maddeye ihtiyaç duymakta ve plastiklerin sentezi de bu kurala uyum sağlamaktadır. Pamuktan ve bitkiler aleminden odundan selülozu, selülozdan da tüm selülozik ürünleri çıkarmaktadır. Rilsan©'ın hammadde kaynağı hint yağıdır, yani poliamiddir. Uzun süredir düğme üretiminde kullanılan galit, sütteki kazeinden yani hayvanlar aleminden elde edilmektedir. Ancak plastik üretiminde kullanılan ana malzemeler çoğunlukla minerallerdir. Bunlar kömür, petrol, doğalgaz olarak listelenebilmektedir. Hangi alandan gelirse gelsin plastik malzemeler genellikle karbon, hidrojen, oksijen ve azot atomlarından oluşmaktadırlar. C, H, O, N harfleriyle sembolize edilen bu elementler insan vücududur ve tüm canlıları oluşturan elementlerdir. Kimyacılar bizlere cam ve metallere daha yakın olan maddeler üzerinde bu maddelerin atomlarını nasıl düzenledikleriyle ilgili incelemeler yapmışlardır. Bu çalışmanın sonucunda makromolekül kavramı ortaya çıkmıştır (Savaşçı ve ark., 2002). Makromoleküller bir araya getirilmiş binlerce atom içeren dev yapıları ifade etmektedir. Başlangıçta, kimya üreticileri plastik üreticilerine polimeri “inşa etmek” için “tuğla” veya monomerler sağlamışlardır (Antik Yunanca’da; poli = çok ve meros = bölme). Monomer, en fazla 12 atom zincirinden oluşan basit bir molekülü temsil etmektedir. Polimer, bu monomerlerden polimerleşme ve

yoğunlaşma polimerleşmesi olarak iki şekilde meydana gelmektedir.

Polimerizasyon işlemi, çift bağlı monomerlerden hızlı ve yan ürün olmadan da yapılabilmektedir. Birden fazla monomer türü kullanıldığında kopolimerizasyon meydana gelmektedir. Yoğunlaşma polimerizasyonu yavaş yavaş farklı işlevsel gruplar içeren moleküllerden meydana gelmektedir. Bu gruplar birbirleriyle reaksiyona girdiğinde, su, karbon dioksit ve amonyak ile birlikte yan ürünler oluşmaktadır. Eğer yan ürün oluşmazsa, bu eylem polimerizasyon olarak adlandırılmaktadır.



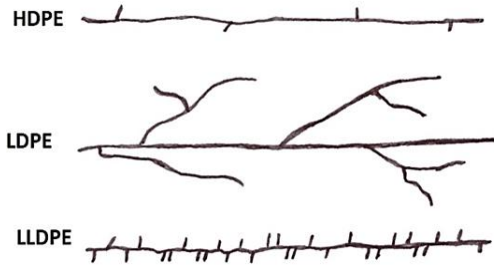
**Şekil 2.1.** Plastiklerin sınıflandırılması

Plastikler, çeşitli kriterlere göre sınıflandırılabilir. Genellikle kimyasal bağ yapısı açısından çapraz bağlı ve çapraz bağlı olmayan plastikler olarak ayrılmaktadırlar (Şekil 2.1). Termosetler ve elastomerler çapraz bağlıdır. Termoplastikler çapraz bağlı değildir.

Plastik malzemelerin iki yaygın kategorisi bulunmaktadır: termoplastikler ve termosetler. Termoplastikler, yoğun bir şekilde lineer makromoleküler yapıya sahiptir. Isı onları

yumuşatırken, soğutulduğunda formal yapıları stabil hale gelmektedir. Bu süreç geri dönüşümlüdür. Yani tekrar ısıtıldıklarında tekrar yumuşamakta ve şekillerini kaybetmektedirler. Bu nedenle termoplastikler dönüştürülebilmekte ve tekrar tekrar kullanılabilirlerdir. Termoplastiklerin 3D benzeri bağ yapıları sayesinde ürünün şekli ısı ile sabitlenebilmekte ve bağlar güçlenip ürün istenen şeklini alabilmektedir (Savaşçı ve ark., 2002).

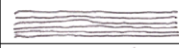
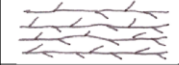
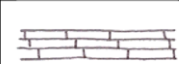

Genel olarak, bir plastik malzemenin fiziksel özellikleri, moleküler grupların yoğunluğu ve düzenlenmesi ile ilişkilidir. Zincirler ne kadar uzun ve bağlantı noktaları ne kadar fazlaysa, malzeme o kadar dayanıklı olmaktadır. Zincirler ne kadar düz ve yoğunsa, malzeme o kadar sert olmaktadır. Örneğin, yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), yoğun bağlar nedeniyle serttir, oysa düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), daha az yoğun, daha esnek ve dallanmıştır. Zincir yapıları ne kadar güçlüyse, malzeme o kadar güçlü, daha kararlı ve sıcaklığa dayanıklı olmaktadır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Farklı Polietilen (PE) türlerinin moleküler yapıları

Plastikler, doğrusal veya dallanmış dev moleküllerden oluşmaktadır, yani makromoleküllerden meydana gelmektedirler (Şekil 2.3).

Termoplastiklerde makromoleküller arasında kimyasal bağlar bulunmamaktadır. Bu nedenle, termoplastikler işlendikten sonra yeniden kullanılabilir. Ancak termoplastiklerin bir dezavantajı bulunmaktadır. Termoplastikler kimyasal olarak çözünebilir (Savaşçı ve ark., 2002).

|                                                                                   |                                       |                 |                                                                                            |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
|  | Lineer zincir moleküller              | Termoplastikler | * eritilebilir<br>* çözülebilir<br>* oda sıcaklığında sert ve kırılığandır                 |
|  | Dallanmış zincirli moleküller         |                 |                                                                                            |
|  | Zayıf çapraz bağlı zincir molekülleri | Elastomerler    | * eritilemez<br>* çözünemez<br>* şişirilebilir<br>* oda sıcaklığında elastik ve yumuşaktır |
|  | Güçlü çapraz bağlı zincir molekülleri | Termosetler     | * eriyemez<br>* çözünemez<br>* şişirilebilir<br>* oda sıcaklığında ser ve kırılığandır     |

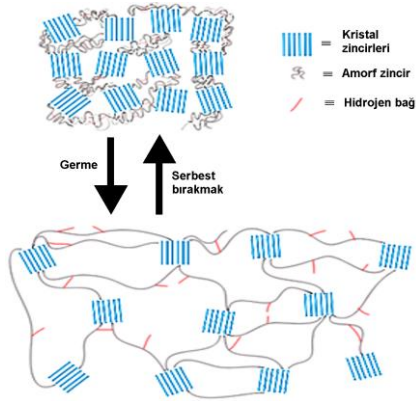
Şekil.2.3. Plastik moleküllerin düzenlenmesi

Bundan sonra termoplastikleri makromolekül dizilişine göre ayrıştırabiliriz (Şekil 2.4). Makromoleküllerin dizilişinin rastgele olması durumunda malzemeye “**amorf**” (biçimsiz) adı verilmektedir. Amorf maddeler herhangi bir katkı maddesi eklenmediği takdirde şeffaf görünmektedirler. Moleküllerin bazı bölgelerde aynı şekilde dizildiği plastiklere “**yarı kristal**” plastikler denilmektedir. Bunlar şeffaf olarak görünmemektedir.

Üretim parametrelerine bağlı olarak, yani çevresel koşullara bağlı olarak plastikler hem amorf hem de yarı kristalin özelliklere sahip olarak üretilebilmektedir. Ancak, bu plastikler, çalışma koşulları ve performans

özellikleri açısından birbirlerinden farklılık göstermektedir.

Plastiklerde tam kristalleşme mümkün değildir çünkü makromoleküller birbirine dolanmıştır. Diğer bir deyişle, plastik malzemelerde kristallenmiş bölgeler arasında amorf bölgeler bulunmaktadır. Plastiklerde, kristallenmiş bölgelerin toplam alanına oranı “**kristallenme derecesi**” olarak adlandırılmakta ve bu oran işletme koşullarına bağlı olarak değişebilmektedir (Savaşçı ve ark., 2002). Ancak kristallenme derecesi daha çok malzemenin kendisine bağlıdır. Daha basit zincir moleküler yapıya sahip malzemeler daha yüksek bir kristallenme derecesine sahiptir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Amorf ve yarı kristal termoplastiklerin moleküler yapıları ([https://commons.wikimedia.org/wiki/File:A\\_stretchable\\_and\\_self-healing\\_seminconducting\\_polimer-base\\_material.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:A_stretchable_and_self-healing_seminconducting_polimer-base_material.svg))

Termoplastiklerden farklı bir grup olan çapraz bağlı plastikler, zayıf çapraz bağlı ve güçlü çapraz bağlı plastikler olmak üzere ikiye ayrılabilir. Çapraz bağlı plastikler, termoplastiklerin aksine birçok kez

yeniden kullanılamamaktadır. Bu malzemelerin çapraz bağlı olarak adlandırılma nedeni, kimyasal reaksiyonların sonucunda makromoleküller arasında kimyasal bağ oluşmuş olmasıdır (Savaşçı ve ark., 2002).

Zayıf çapraz bağlı malzemelere **elastomerler** denilmektedir. Eritici maddelerde çözünmemekte, ancak kimyasal olarak şişmektedirler. Makromoleküller arasındaki çapraz bağların sayısı arttıkça, malzeme daha sert ve kırılğan hale gelirken şişme özelliği azalmaktadır. Bu şekilde güçlü çapraz bağlı malzemelere ise **termosetler** denilmektedir. Bunlar, makromoleküllerin birleşerek tek bir molekül oluşturduğu oldukça karmaşık bir çapraz bağ yapısına sahiptir.

## 2.3. Plastik Çeşitleri

### *Evren Çağlar*

#### 2.3.1. Termoplastikler ve bazı termoplastik türleri

Termoplastikler, ardışık ısıtma ve soğutma işlemleri ve uygun işleme teknikleriyle istenilen herhangi bir şekle tekrar tekrar dökülebilmektedir. Malzeme istenilen şekilde kalıba konulduğunda ve malzeme tekrar soğutulduğunda eski sert haline dönmektedir. Kullanılan termoplastikler, ısı ve basınç uygulayarak geri dönüştürülebilmekte ve yeniden üretilmektedir. Termoplastiklerin bu döngüsü genellikle polimerin kimyasal özelliklerini çok fazla değiştirmemektedir. Teorik olarak bu işlemin tekrarlanmasında herhangi bir sınırlama bulunmamaktadır.

Termoplastikler genellikle cam geçiş sıcaklığı ( $T_g$ , amorf bölgelerin kırılğan ve cam gibi olmaktan daha az katı ve elastik hale geldiği sıcaklık) ile erime sıcaklığı ( $T_m$ , kristalin bölgelerin erime sıcaklığı) arasında kullanılmaktadır, bu her tür için belirli sıcaklıklardır. Çünkü bu iki sıcaklık arasında hem kırılğan hem de tamamen sıvı olmamaktadır. Özellikler açısından bu iki durum arasında bulunmaktadır, böylece farklı işleme teknikleriyle istenilen şekilde ürün elde etmek için en uygun aralık bulunmaktadır (Kıralp ve ark., 2007).

### 2.3.1.1.Polietilen (PE)

Petrol kimyasının en önemli bileşenlerinden biri olan etilen molekülleri, birbirine çeşitli tekniklerle eklenerek düşük molekül ağırlıklı balmumlarından çok yüksek molekül ağırlıklı kristalin yüksek yoğunluklu polietilene kadar geniş bir ürün yelpazesine sahiptir.

Polietilenin ilk sentezi, Alman kimyager Hans Von Pechmann tarafından 1898'de tesadüfen gerçekleştirilmiştir. Endüstriyel olarak uygulanabilir sentezi ise 1933 yılında İngiliz endüstri devi Imperial Chemical Industry (ICI) bünyesinde çalışan Reginald Gibson ve Eric Fawcett tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu malzeme düşük yoğunluklu ve yüksek yoğunluklu polietilen olarak iki farklı formda geliştirilmiştir. Günümüzde yeni tekniklerle çeşitli polietilen türleri üretilebilmektedir

(<https://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene>).

Düşük yoğunluklu polietilenler esnek, yarı-ışık geçirgen, balmumu gibi, düşük sıcaklıklara dayanıklı ve ucuz malzemelerdir. Genellikle gaz ve su boruları, plastik poşetler ve diğer ambalaj ürünleri (özellikle gıda ürünlerinin ambalajı) ile çeşitli numune ve saklama kaplarının üretiminde kullanılmaktadırlar (Kıralp ve ark., 2007).

Yüksek yoğunluklu polietilenler, buna karşılık yarı rijit, yarı ışık geçirgen, yüksek mukavemetli, kimyasallara dayanıklı, düşük su emme özelliğine sahip ve aynı zamanda ucuz malzemelerdir. Genellikle mutfak gereçleri, gıda kaplama malzemeleri, petrol tankları, süt ve sıvı deterjan kapları üretiminde kullanılmaktadırlar (Kıralp ve ark., 2007).

### **2.3.1.2.Polipropilen (PP)**

Propilen gazının polimerizasyonu ile üretilmektedir. Polipropilen aynı zamanda petrol rafinasyonunun bir yan ürünüdür.

Polietilenin icadı, II. Dünya Savaşı'nın ardından 1950'lerin başında daha gelişmiş bir malzeme olan polipropilenin icadına yol açmıştır. Modern bilim ve teknolojiye farklı yerlerde aynı zamanda yapılan icatların aynı olduğu yaygın bir durum olduğunu söylemek mümkündür. Polipropilen için, bu olayın çok uç bir noktada olduğunu söyleyebiliriz. Çünkü propilen, aynı dönemde bağımsız olarak 9 kez icat edilmiştir. Patent avukatlarının senaryoları ve mahkeme başvuruları 1989'a kadar sonuçsuz kalmıştır. Sonunda, Hollanda'da Philips



Petrol'de çalışan iki Amerikalı kimyager olan Paul Hogan ve Robert Banks, resmi olarak propilenin mucitleri olarak onurlandırılmıştır (American Chemical Society, 2023).

Propilen, genel olarak atası olarak düşünebileceğimiz polietilen ile benzerlikler göstermektedir ve ucuzluğu her iki malzeme için ortaktır. Ancak propilen daha dayanıklı bir malzemedir. Plastik şişe üretiminden halılara, plastik mobilyalara ve ambalajlamaya kadar geniş bir kullanım yelpazesi bulunmaktadır. Otomotiv sektöründe çok ihtiyaç duyulan bir termoplastiktir (Ezdeşir ve ark., 1999).

Propilenin günlük yaşamda yaygın bir şekilde kullanılmasının ana nedenleri şunlar olarak sıralanabilir: Hafif olması, ambalajda kullanılan reçineler arasında en düşük yoğunluğa (0,90 ila 0,92 gr/cm<sup>3</sup>) sahip olması, su emmesi, sıkıştırmaya ve çatlaklara karşı yüksek direnç göstermesi, çoğu bazlara ve asitlere, organik çözücülere ve elektrolitlere karşı yüksek direnç göstermesi, toksik olmaması, lekelerle karşı dayanıklı olması, üretiminin kolay ve ekonomik olması (Kırıl ve ark., 2007).

Propilen formülasyonları renklendiriciler, dolgu maddeleri ve antioksidanlar (antioksidanlar, malzemenin oksijen veya ozonla reaksiyona girerek bozulmasını önlemek için kullanılan kimyasallardır) ve UV stabilizörler (UV stabilizörler, yüksek enerjili ışınlar tarafından bozulmayı önlemek için kullanılan kimyasallardır) ile iyileştirilebilmektedir. Propilen tozu levha film ve fiber olarak elde edilebilmektedir (Kırıl ve ark., 2007).

Yüksek saflıkta üretim, yarıiletken endüstrisinde kullanım için yapılabilmektedir. Bakteri büyümesine karşı direnci nedeniyle sıkça tıbbi ekipman üretiminde kullanılmaktadır. Tarım ve balıkçılık sektörlerinde dokuma olmayan iplik (dokunmamış) olarak kullanılmaktadır. Ayrıca esnek ambalaj (yoğurt kapları, şurup şişeleri vb.), inşaat endüstrisi (kanalizasyon boruları, pompalar vb.) ve otomotiv endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Kıralp ve ark., 2007).

### **2.3.1.3.Polistiren (PS)**

Polistiren, sıvı sitrenin polimerizasyonu ile elde edilmektedir, bu bir petrol ürünüdür. Polistiren ilk kez 1839'da Berlin, Almanya'da bir eczacı olan Eduard Simon tarafından tesadüfen sentezlenmiştir. Simon bu malzemeyi doğal reçineden ayırmış olsa da keşfettiği şeyin ne olduğunu bilmiyordu. Yine bir Alman bir kimyager olan Hermann Staudinger, Simon'ın keşfinin sitren molekülü tarafından oluşturulan uzun bir zincir plastik olduğunu fark etmiştir. Staudinger, teorisini 1922'de yayınlamış ve doğal kauçukların kendilerini tekrarlayan küçük ünitelerin uzun zincirleri olduğunu vurgulayarak, bu yapı sayesinde kauçuğun esnekliğini kazandığını belirtmiştir. Ayrıca termal olarak işlenmiş polistirenin kauçukla benzer özellikler gösterdiğini söylemiştir. Araştırması sonucunda Staudinger, 1953 yılında Kimya Nobel Ödülü'ne layık görülmüştür. Polistiren, ilk kez 1937'de Dow Chemical tarafından endüstriyel olarak üretildi ve ABD pazarına servis edilmiştir (Staudinger, 2003).

Polistirenin en tanınabilir formu olan Styrofoam© köpük polistiren, Dow Chemical Co.'nun tescilli ticari markasıdır ve ambalajlama ve yalıtım uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (<https://en.wikipedia.org/wiki/Styrofoam>).

Ray Mac Intire, II. Dünya Savaşı sırasında esnek bir yalıtım malzemesi bulmaya çalışırken tesadüfen Strafor©'u sentezlemiştir. Dow Chemical Co. tarafından üretilen bu köpük polistiren, normal polistirenden 30 kat daha hafiftir.

Polistiren, üretim hacmi açısından termoplastikler arasında 4. sırayı almaktadır. Başlıca uygulama alanları arasında ambalaj, kişisel-kurumsal ürünler, elektrik-elektronik ürünler, inşaat, yapı malzemeleri, mobilya, endüstriyel ve mekanik ürünler ile taşıma sektörleri bulunmaktadır (Ezdeşir ve ark., 1999).

Polistiren film, et ve sebze tezgâhları ile şeffaflık gerektiren ambalaj uygulamalarında kullanılırken, polistiren köpük karton yumurta tepsilerinde, ev ve tavuk tezgâhlarında, sıcak veya soğuk yalıtım gerektiren gıda ambalajlarında kullanılmaktadır. Katı polistiren, bardaklar, kapaklar ve tek kullanımlık gıda ambalajlarında kullanılırken, enjeksiyon kalıplı polistiren kozmetik ve kişisel bakım ürünleri, mücevher ve fotoğraf filmi kapları gibi alanlarda kullanılmaktadır. Diğer polistiren uygulamaları arasında ses ve video kasetler, oyuncaklar, çiçek saksıları, fotoğraf çerçeveleri, mutfak gereçleri, televizyon ve radyo kabinetleri, duman dedektörleri,

bilgisayar parçaları ve yapı profilleri bulunmaktadır (Kıralp ve ark., 2007).

### **2.3.1.4.Polivinil klorür (PVC)**

Polivinil klorür, üretilen en fazla ikinci termoplastik polimerdir. Temelde sert ve esnek olmak üzere iki ana formda elde edilebilmektedir. Kimya endüstrisindeki en değerli ürünlerden biri olarak kabul edilebilmektedir. Üretilen PVC'nin yaklaşık yarısı inşaat ve yapı malzemelerinde kullanılmaktadır. Son yıllarda inşaat malzemesi olarak ahşap, beton ve kilin yerini almıştır (Kıralp ve ark., 2007).

PVC, 1835 yılında Henry Victor Renault ve 1872 yılında Eugen Baumann tarafından tesadüfen vinil klorürün güneş ışığına maruz bırakılmasıyla beyaz bir katı halinde elde edilmiştir (Ezdeşir ve ark., 1999).

PVC'nin icadının iki kez yapılması gerekmesi onu en ilginç icatlardan biri haline getirmektedir. Birkaç Alman girişimci, insanların evlerini aydınlatmak için asetilen gazıyla çalışan lambaların yapımına büyük yatırım yapmış ve lambalarını satın alan insanlara satmak için tonlarca asetilen üretmiştir. Bu olaylar, verimli elektrik jeneratörlerinin üretimi ile neredeyse aynı zamana denk gelmiş ve asetilen lamba işi başlamadan sona ermiş, girişimcilerin ellerinde tonlarca asetilen kalmıştır. 1912'de Alman kimyager Fritz Klatte, asetilenle deneme yapmaya karar vermiştir. Tepkimeler, hidroklorik asit ile gerçekleştirilmiş ve vinil klorür elde edilmiştir. Ancak kimse bu malzemeyle ne yapacağını bilmiyordu. Malzeme

zamanla kendi kendine polimerleşmiştir. PVC ile ne yapacağını bilemediği için buluşunu çalıştığı şirket Griesheim Elektron'un patronuna bildirmiştir. Firma Almanya'da bu ürünün patentini almış ancak PVC'yi kullanmanın yolunu bulamamıştır. 1925 yılında patentleri süresi dolmuştur. Bununla bağımsız olarak, bir yıl sonra 1926'da B.F. Goodrich'te çalışan Amerikalı kimyager Valdo Semon, önceki kimyagerlerden farklı olarak PVC'den mükemmel bir duş perdesi yapmıştır. Bay Semon ve işverenleri bu buluşu ABD'de patente bağlamıştır (Ezdeşir ve ark., 1999).

PVC'nin en önemli avantajlarından biri, geniş bir yelpazedeki katkı maddeleri ile uyumluluğudur ve bu özellik, yaygın kullanımına yol açmıştır. İçindeki klor atomları sayesinde yanmazlık otomatik olarak sağlanmaktadır. Mükemmel elektrik yalıtımı sağlamakta ve kabloların yalıtımında kullanılmaktadır. Dayanıklılığı ve hava koşullarına karşı direnci nedeniyle ideal bir inşaat malzemesidir. Şeffaf ve renkli olabilme özelliği, katı ve esnek formülasyonlar arasında kolay geçiş yapabilmesi, PVC'yi en yaygın kullanılan termoplastiklerden biri haline getirmiştir. Yüzlerce türde tıbbi, bakım ve cerrahi ürün ve ambalajları PVC'den yapılmıştır. Aynı zamanda yüksek performansı ve düşük maliyeti nedeniyle otomobil endüstrisinde sıkça kullanılmaktadır. PVC, pencere profilleri, kanalizasyon ve su boruları, tıbbi ürünler, kan torbaları, kablo ve tel yalıtım kaplamaları, zemin kaplamaları, otomobil iç mekân ve koltuk kaplamaları, ambalaj, kredi kartları, suni deri, diğer kaplama kumaşları

ve yapışkan filmler gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır (Kıralp ve ark., 2007).

### **2.3.1.5.Akrilat bazlı plastikler**

Bu plastik sınıfının en önemlilerinden biri, polimethyl methacrylate (PMMA) olarak bilinen malzemedir. PMMA, metil metakrilatın sentetik bir polimeridir. PMMA, 1928 yılında çeşitli laboratuvarlarda geliştirilmiş olup, Alman şirketi Rohm & Haas (gmbh & Co.KG) tarafından 1933 yılında piyasaya sunulmuştur.

PMMA genellikle camın alternatifi olarak kullanılmaktadır. Camın yarısı kadar ağırlığı bulunmaktadır. Kırılmaz, camdan daha kolay çizilmekte ancak çizilmeyi önleyen anti-çizik kaplamalar ile bu sorun giderilebilmektedir. Daha fazla ışık iletimi sağlamak ve düşük sıcaklıklarda üretilebilmektedir. UV ışığını engelleyememekte, ancak bu özellik UV engelleyici filmlerle kaplama ile elde edilebilmektedir (Kıralp ve ark., 2007).

PMMA ile araba farları, buz hokeyi sahası kenarları, çok büyük pencereler ve akvaryumlar yapılmaktadır. Ayrıca lazer diskler ve DVD'ler için kullanılabilir, ancak nemlere daha dayanıklı olan polikarbonatlar bu alanda daha çok tercih edilmektedir. Akrilik, boya üretiminde kullanılmaktadır. İnsan dokusu ile uyumluluğu nedeniyle göz lensi ve kontak lens üretiminde kullanılmaktadır. Kemik çimentosu ve protez diş uygulamalarında yaygındır (Ezdeşir ve ark., 1999).

PMMA kullanılarak üretilen Plexiglas©, akrilik cam olarak üretilmektedir ve hayatımıza birçok kolaylık katmaktadır. Sert bir malzeme olmasına rağmen, 100°C’de kısa sürede kolayca yumuşamakta ve istenilen şekle sokulabilmektedir. Tekrar soğutulduğunda hemen eski sert haline dönmektedir. Bu nedenle sanatçılar ve tasarımcılar tarafından sıkça kullanılmaktadırlar. Hava geçirmemesi, kırılmaması, hafif, kalıntı bırakmadan yanması gibi özellikleri birçok kullanım için uygun hale getirmektedir (Kıralp ve ark., 2007).

### **2.3.1.6.Polietilen tereftalat (PET)**

PET, poliester ailesinin termoplastik bir üyesi olup genel olarak yiyecek, içecek ve çeşitli sıvı kaplarının üretiminde ve sentetik liflerin üretiminde kullanılmaktadır (Kıralp ve ark., 2007).

Kalınlığına bağlı olarak yarı rijit ve rijit aralığında bulunabilmektedir. Hafif, gaz ve nem geçirmemektedir ve ertici maddelere dayanıklıdır. Dayanıklı ve darbe direnci yüksektir. Renksiz ve şeffaftır. İnce bir film haline getirildikten sonra alüminyum kaplama ile ışık geçirgenliği engellenebilmektedir. Cam kırıkları ve liflerle güçlendirilerek daha sert ve dayanıklı bir ürün elde edilebilmektedir.

1941’de Manchester’daki Calico Printer’s Association’da çalışan İngiliz kimyagerler John Rex Whinfield ve James Tennant Dickson tarafından patenti alınmıştır. PET şişenin patenti 1973 yılında alınmıştır (Ezdeşir ve ark., 1999).

## 2.3.1.7. Polikarbonat (PC)

Son derece hafif gözlük camları için kırılmaz camlarda polikarbonat kullanılmaktadır. General Electric tarafından Lexan© adı altında üretilmektedir. Bayer, Makrolon© ticari adı altında polikarbonat üretmektedir (Ezdeşir ve ark., 1999).

1953 yılında Bayer laboratuvarlarında doğrusal termoplastik polikarbonat üretilmiştir. 1957 yılında Bayer ve General Electric birbirlerinden bağımsız olarak polikarbonat üretimi için bir yöntem geliştirdiklerini açıklamışlar ve 1960 yılında ikisi de ticari üretime geçmişlerdir (Kırılçp ve ark., 2007).

Kırılmaz ve bozulmaz camlar olarak, bunlar gıda kapları ve bebek biberonları gibi ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır, böylece evlerimizde kendimizin ve çocuklarımızın güvenliğine katkıda bulunmaktadır. Polikarbonat plastikleri ve türevleri, evlerimizde kullandığımız çoğu araç olan damacanalara, su ısıtıcıları, traş makineleri, saç kurutma makineleri gibi araçların üretiminde sıklıkla kullanılmaktadır ve sıcaklık direnci ve elektrik yalıtım özellikleri nedeniyle tercih edilmektedir. Ayrıca polikarbonat ve türevlerinin renklendirilmesi ve şekillendirilmesinin kolay olması bu aletlerin daha şık ve modern bir görünüme sahip olmasını mümkün kılmaktadır. Hafif ve dayanıklı olduğundan cep telefonu, bilgisayar ve CD üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır.



Seraların ve Sidney Olimpiyat Stadı kubbesinin ortak noktası polikarbonat levhalardan yapılmış olmalarıdır (İrklı Eryıldız ve Aydın, 2013).

Bu levhalar oldukça hafiftir, neredeyse kırılmazdır ve ısı yalıtımı sağlayarak enerji tasarrufunda önemli rol oynamaktadır. Koruyucu başlıklarda, spor lenslerinde ve koruyucu gözlüklerde, yeni doğan bebek kuvözünde, diyaliz makinelerinde ve sağlık ünitelerinde yaygın olarak kullanılmakta ve birçok avantajı beraberinde getirmektedir. Polikarbon aynı zamanda otomobil parçalarında (sinyaller, ön ve arka farlar, sis farları) ve iç tasarım parçalarının çoğunda da kullanılmaktadır (Ezdeşir ve ark., 1999).

### **2.3.1.8.Naylon plastikler - poliamitler**

Naylonlar elyaf olarak en yaygın kullanılan polimerlerden biridir. Tekstil ürünlerinde geniş kullanımının yanı sıra başka alanlarda da kullanılması mümkündür. Poliamitler doğal olarak protein, yün ve ipek formlarında bulunmaktadır. Naylon, Kevlar gibi çeşitli ticari isimler altında yapay olarak üretilebilmektedirler.

1935 yılında Dupont'ta Wallace Carothers tarafından bulunan bu madde, ilk kez 1938'de diş fırçası kıllarının yapımında kullanılmıştır. İlk gerçek başarısını 1940 yılında bayan çorabı üretimiyle gerçekleştirmiştir. Sonraki yıllarda naylon çorap bulmanın zor olmasının nedeni Amerika'nın bir yıl sonra II. Dünya Savaşı'na girmesidir. Çünkü üretilen naylon, savaşta paraşüt ve iplik üretimi başta olmak üzere tekerlek, çadır, halat ve çeşitli askeri

malzemelerin üretiminde kullanılmıştır. Aynı dönemde Amerika, kaliteli kağıtla para üretiminde naylonu kullanmıştır. Savaşın başında elyaf kullanımının %80'i pamuk elyafı, %20'si yün elyafı iken, Ağustos 1945'e gelindiğinde pazarın %25'i naylon elyaftan oluşmaktaydı (Kıralp ve ark., 2007).

Yaygın kullanım alanları arasında lastiklerdeki kord kumaşları, tekstil ürünleri, diş fırçası kılları, olta ipleri, ağlar ve ağlar, kilimler ve hava yastıkları, otomobil camı (manifoldlar ve benzin tankları), tırmanma ipi, makine parçaları, paraşütler, gitar telleri, tenis ve squash raketi telleri yer almaktadır.

### **2.3.1.9.Politetrafloroetilen (PTFE)**

Politetrafloroetilenin moleküler yapısı, polietilenle benzerdir, ancak polietilendeki hidrojen atomları flor atomlarıyla değiştirilmiştir. Termosetlerin klasik tanımında, polimer zincirleri arasındaki çapraz bağlardan bahsedilmiştir, ancak politetrafloroetilen zincirlerini tutan bu bağlar mevcut değildir. Bunun yerine, özel doğasından kaynaklanan çekme ve itme kuvvetleri aynı görevi üstlenmektedir.

1969'da ilk politetrafloroetilen elyaflar üretilmiştir. Elde edilen ürün, her türlü zorlu koşullara dayanabilen, lifleri sayesinde rüzgâr ve çamur geçirmeyen, hava ve teri geçiren, gorateks© olarak bilinen bir dokumadır (Ezdeşir ve ark., 1999).

Teflon© ticari adıyla bilinen PTFE, sahip olduğu birçok üstün özelliğinden dolayı birçok uygulama alanına

sahiptir. PTFE kimyasal direnç açısından benzersizdir. Sanayide kullanılan tüm kimyasal maddelere karşı dayanıklıdır. Politetrafloroetileni 300°C'nin altında çözebilen hiçbir madde bulunamamıştır. Kullanım sıcaklığı -260°C ile 270°C derece arasında değişebilmektedir. Bilinen tüm plastik malzemeler arasında en düşük sürtünme katsayısına sahiptir. Elektrik yalıtımında oldukça etkili bir yalıtım malzemesidir. Politetrafloroetilen üretiminde elde edilen plastik yapışkan olmadığından ısıya ve mekanik streslere dayanıklı olduğundan özel kalıplarda yüksek basınç altında 300-400°C sıcaklıkta kütük haline getirilmektedir. Erimiş veya çözülmüş haldeki sodyum, potasyum ve flor gazı gibi metaller, yüksek sıcaklık ve basınç altında teflonu etkilemektedir. Ultraviyole ışınlarına, ozona, neme, sıcaklığa, tuza ve benzeri maddelere karşı dayanıklılığı ile metal, plastik, ahşap, seramik gibi malzemelerin kaplanması için uygundur (Kıralp ve ark., 2007).

En yaygın kullanılan yerler yüksek sıcaklığa dayanıklı conta, keçe, bant, valf takımı, contalar, taşıma bantları ve rulolar, kimyasal dirençli boru, karıştırıcı, laboratuvar cihazları, filtre, diyafram, elektrik gerilimlerine dayanıklı kablo izolatörü, yalıtkan, elektrikli cihazlar için gereken çeşitli yalıtım parçaları ve makinelerdeki yüksek sürtünmeli rulman parçalarıdır. Aşınma direncini arttırmak ve diğer mekanik özellikleri iyileştirmek amacıyla cam elyaf, karbon, grafit, molibden sülfür ve bronz içeren politetrafloroetilen alaşımları üretilmektedir. Çeşitli boyutlardaki politetrafloroetilen contalar

endüstride ve endüstriyel alanlarda sıklıkla kullanılmaktadır (Ezdeşir ve ark., 1999).

Çadır imalatında ve suya dayanıklı ayakkabı yapımında kullanılan GoreTex© kumaşın ilerleyen yıllarda biyouyumlu olduğu bulunarak hortum haline getirilerek insan vücudunda yapay damar olarak kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde dünyada yüzbinlerce insan goreteks damar eklentileri ile yaşamlarını sürdürmektedir (Kıralp et.all, 2007).

Teflon, mutfak ekipmanlarının iç yüzeylerine yapışmazlık özelliği kazandıran bir kaplamadır. Teflonun kimyasal yapısı termoplastikler başlığı altında açıklanmasını gerektirse de özellikleri nedeniyle termoset işleme yöntemleriyle ilişkilendirilmektedir (Ezdeşir ve ark., 1999).

### **2.3.2. Termosetler ve bazı termoset çeşitleri**

Termosetler hem sıcak hem de oda sıcaklığında çapraz bağlı bir yapıya dönüşebilmektedir. Termoset plastikler çapraz bağlı yapıları nedeniyle her sıcaklıkta katıdır. Termosetlerin örnekleri epoksi reçineler, politetrafloroetilen, poliüretan, fenol formaldehit reçineleri, doymamış poliester reçinelerdir. Hatta kauçuklarda termoset plastikler grubuna bile dahil edilebilmektedirler. Çünkü düşük yoğunluklu çapraz bağlantılar içermektedirler. Bu ara bağların sayısı termosetlerin kullanım amacına göre ayarlanmaktadır (Ezdeşir ve ark., 1999).

## 2.3.2.1. Epoksi reçineler

Epoksi reçineleri denizcilik, otomotiv, elektrik ve elektronik sistemlerde ve birçok endüstriyel uygulamada kaplama, boya, yapıştırıcı ve yapı elemanı olarak kullanılmaktadır. Epoksi reçinelerin adı iki Latince önden türetilmiştir; “epi” “açık” ve “oksi” ise “keskin, asidik” anlamına gelmektedir. Epoksi kimyasının tarihi, 1900’lü yılların başında Rus kimyager Prileschajev’in epoksi monomerlerini keşfetmesiyle başlamıştır. İsviçre’den Dr. Pierre Castan’ın ve Amerika’dan Dr. S.O. Greenlee’nin 1936 yılındaki çalışması olan, epoksi reçinelerin polimerleşmesi patentini 1946 yılında alan Ciba (İsviçre) 1990’lı yılların sonuna kadar üretim yapmış, ardından da Amerika’daki Huntsman fabrikası ile birleşmiştir (Kıralp ve ark., 2007).

Epoksi reçineler, ana element ve sertleştirici olmak üzere iki bileşenden oluşmaktadır. Bu bileşenler belirli oranlarda karıştırıldığında yüksek ısıda sert bir ürün elde edilmektedir. Uygulama alanına göre seçilen birkaç dakika ila birkaç saatte sertleşebilen tipleri bulunmaktadır. Bununla birlikte, çoğu epoksi reçinenin tam polimerizasyon süresi bir gün kadar uzun olabilmektedir. Yüksek kimyasal dayanıklılıkları, düşük geçirgenlikleri ve sıkı bağ yapıları nedeniyle, kaplama alanında sıkça tercih edilirler ve yüzeye çeşitli yöntemlerle uygulanabilmektedirler. Bunların en yaygın olanları fırça, rulo ve mala kaplamalarıdır. Epoksi reçinelerin zamanla güneş ışığına maruz kalma nedeniyle bozulmasını önlemek için renk katkı maddeleri eklenmekte veya

poliüretan ve lateks gibi ikinci bir kaplama ile kaplanmaktadırlar (Kıralp ve ark., 2007).

Geleneksel poliester reçinelerle cam elyafının takviyeli olduğu ürünler epoksi reçinelerine göre daha ucuz olsa da bazı dezavantajları nedeniyle epoksi reçineleri önerilmektedir. Örneğin epoksi reçine ahşap ve çelik gibi deniz elemanlarına iyi yapışırken, poliester reçine kendinden yapışkanlı olduğundan yüzeyde kabarcıklar bırakmakta ve elemanlara zayıf yapışmaktadır. Uygulama sırasında poliester reçineler, epoksi reçinelere göre daha güçlü bir koku yayabilmektedirler. Öte yandan epoksi reçinelerin çoğu solvent içermediğinden köpük yüzeylerine zarar vermeden bir arada uygulanması önemli bir avantajdır.

Kompozitlerde “matris” olarak epoksi reçineler, kompozitlerde ise “takviye” olarak karbon fiber kullanılmaktadır. Formula 1 araç kaportaları ileri teknoloji ürünü olup, darbe emici ve darbelere karşı oldukça dayanıklıdır. Benzer şekilde yüksek performanslı ve düşük ağırlıklı ürünler gerektiren havacılık ve uzay teknolojisinde de epoksi reçineler kullanılmaktadır (Ezdeşir ve ark., 1999).

Kullanıcılar amacına uygun dolgu maddeleri kullanarak epoksi reçinelerin mukavemetini arttırabilmektedirler. Toz renkli cam tozları, silika, kum, alüminyum oksit bu dolgu maddelerine örnektir. Zemin kaplamalarında kumla birlikte kullanılan epoksi reçinelerin aşınma direnci tek başına kullanımına göre birkaç kat artabilmektedir (Kıralp ve ark., 2007).

Deniz suyunda dahi bazı epoksi reçine türleri yapışma ve kaplama özelliklerini kaybetmediği için, deniz araçlarındaki kazaların neden olduğu çatlakları kapatmak için kısa sürede kullanılmakta ve denizcilikteki acil ekipmanın en önemli parçalarından biri olarak bilinmektedirler. Epoksi reçinelerin ahşap ve çelik yüzeylerle güçlü bağlantısı, bu termosetin sadece onarımında değil, aynı zamanda tekne imalatında da kullanılmasını sağlamaktadır.

Epoksi reçineler normal şartlarda yalıtıcıdır; iletken polimerlerle birlikte uygulandığında yarı iletken malzemeler, kalay gibi metallerle uygulandığında ise iletken malzemeler elde edilmektedir (Ezdeşir ve ark., 1999).

### **2.3.2.2.Fenol-formaldehit reçineleri**

Fenol-formaldehit reçinelerinin en bilinen türü olan bakalit, fenol ve formaldehit kimyasallarının asidik ortamda oluşturduğu termoset bir plastiktir. Bakalit, 1909 yılında onu bulup adını veren ve modern plastik sektörünün kurulmasına öncülük eden ABD’li sanayici kimyager Leo Hendrick Baekeland’dır. Plastiğin babası olarak anılmasının nedeni ise keşfettiği bakalitin ilk sentetik plastik olmasıdır.

Bakalit parlak, ısıya dayanıklı, yalıtkan ve sert bir malzemedir. Bu özellikleri sayesinde geçmiş yıllarda yerini alacak malzemelere karşı uzun süre güçlü bir alternatif olarak kalmıştır. Örneğin, II. Dünya Savaşı (1942) sırasında Amerika’da metallerin savaş malzemesi

olarak kullanılması nedeniyle hammadde sıkıntısı yaşanmıştır. Sonuç olarak, bir yıl boyunca küçük madeni paralar (cent) metal yerine bakalitten yapılmıştır. Günümüzde birçok alanda yerini modern malzemelere bıraksa da mutfak eşyalarının kulplarında kullanımı hala vazgeçilmezdir. Bakalit, 19. yüzyılın ikinci yarısının ortalarına kadar ısıya dayanıklı mobilyalarda, saç kurutma makinelerinde, oyuncaklarda, masa ve duvar saatlerinde ve daha birçok alanda sıklıkla kullanılmıştır (Kıralp ve ark., 2007). Burada gösterilen 1930'lerden 1940'lara ait hesap makinesi, masa saati, kamera ve radyo bakalitten yapılmıştır. Bakalit daha sonraki yıllarda radyo ve elektronik cihazların içindeki bobinlerde kullanılmaya devam etmiştir.

Bakalit günümüzde modern bir kullanım alanı (Şekil 2.5) bulmaktadır, özellikle kolye, broş, küpe, bilezik gibi süs eşyalarında ve takılarda sıklıkla kullanılmaktadır (Ezdeşir ve ark., 1999).



Şekil 2.5. Bazı bakalit ürünleri

### 2.3.2.3.Poliüretan (PU)

Poliüretan, siyanat ve alkol gruplarını belirli oranlarda içeren iki veya daha fazla kimyasal sıvının karıştırılıp daha sonra çapraz bağlanmasıyla elde edilmektedir.



Poliüretanlar sertten yumuşağa kadar geniş bir ürün yelpazesi sunmaktadır. Poliüretanın en yaygın kullanımı köpük formudur. Yüzeyle direkt püskürtme yapılan uygulamalarda püskürtme tabancasına giren hava, besleme ünitesinden gelen poliüretan partikülleri ile karışarak köpük oluşturarak yüzeyi kaplamaktadır.

Poliüretan köpük, birçok yapı malzemesine dolgu ve sızdırmazlık sağlayan, havadaki nemle genleşen bir montaj malzemesidir. Hızlı sertleşmesi nedeniyle nem ve kuruluğa karşı etkili yalıtım sağlamaktadır. Suya tamamen dayanıklıdır. Sıkıştırılarak sabitlenmesi gereken kapı, pencere çerçeveleri ve boru sistemlerinin yalıtımında, çatı boşluklarının kapatılmasında, beton zemin yüzeylerindeki çatlak ve boşlukların doldurulmasında kullanılmaktadır (Ezdeşir ve ark., 1999).

Poliüretan levhalar sandviç panel makinasında levhalar halinde üretilmektedir. Bu poliüretan levhalar ayrıca ahşap veya metal levhaların arasına sıkıştırılarak dış cephe kaplamasında veya portatif ev yapımında kullanılmaktadır.

Poliüretanın elyaf formu Spandex© elastiktir ve ilk kez 1959 yılında Josef Shivers (Dupont laboratuvarları) tarafından yapılmıştır. İç çamaşırı ve çoraplarda kullanılan Lryca©, Spandex©'in ticari isimlerinden biridir. Spandeks kopmadan kendi uzunluğunun 5 katına kadar esneyebilmektedir. Mukavemeti kauçuğa göre daha zayıf olmasına rağmen daha uzun ömürlüdür. Hem vücut losyonlarına, suya, tere karşı dayanıklıdır hem de esnek, yumuşak, pürüzsüz olması nedeniyle sporcu

kıyafetlerinde sıklıkla kullanılmaktadır (Kıralp ve ark., 2007).

Poliüretan, yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında istenmeyen sonuçlara yol açabilmektedir. Yaz aylarında otomobillerin içindeki sıcaklığın yükselmesiyle ortaya çıkan kokunun ana nedeni, poliüretandan çıkan küçük moleküllerdir ve sağlık açısından hemen ortamın havalandırılması önemlidir. 28 Şubat 1986'da fırlatıldıktan kısa bir süre sonra Challenger uzay mekiğinin patlamasının, yüksek sıcaklığa maruz kalan hidrojen yakıt tanklarının yalıtımında kullanılan poliüretan tarafından yayılan parçacıkların ateşlenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Ezdeşir ve ark., 1999).

#### **2.3.2.4. Doymamış poliester reçineler**

Poliester plastikler, ana bağlarında ester (esterler C-O-O-C grupları içeren organik bileşiklerdir) fonksiyonel grupları içeren, doymuş ve doymamış olarak ikiye ayrılan kondenzasyon polimerleridir. Doymamış poliesterler, ester grupları ile çift bağlar içerdikleri ve ortaya çıkan ürünün termoset olduğu için çapraz bağ oluşturma eğilimindedir. Ester grupları içermelerine rağmen çift bağ içermeyen poliesterler doymuş yapılarından dolayı çapraz bağ oluşturmazlar. Bunlara termoplastik bölümündeki polietilen tetraftalat ve polikarbonat plastikler örnek olarak verilebilmektedir (Kıralp ve ark., 2007).

İlk sentetik poliester olan gliserin ftalat, Birinci Dünya Savaşı'nda su geçirmezlik özelliği elde etmek amacıyla

kullanılmıştır. Doğal poliestерler 1830'lardan beri bilinmektedir. Poliestер kelimesinin yaygın kullanımı, poliestер elyaftan yapılan kumaşı ifade etmektedir. Poliestер elyaflar genellikle daha iyi özelliklere sahip giysiler üretmek için pamuk elyaflarla birlikte kullanılmaktadır.

Doymamış poliestерler diğer termosetlere göre güçlü çapraz bağlara sahip olmadıkları için yüksek akışkanlıkları ve zayıf mukavemetleri nedeniyle tek başına kullanılmamaktadır. Katkı maddeleri plastikte ağısı bir yapı oluşturarak mukavemeti arttırmaktadır. En çok bilinen katkı maddelerinden biri cam yünüdür. Çevre koşullarına karşı iyi direnci ve kolay işlenebilirliği sayesinde doymamış poliestер reçineler çok çeşitli alanlarda uygulama alanı bulmuştur. Çoğunlukla cam elyafı ile takviye edilerek deniz taşıtları, araba gövdeleri, boşaltma boruları ve su depolarının imalatında kullanılmaktadırlar. En yaygın kullanım alanlarından biri kimyasal ve ısıya dayanıklılık gerektiren kimyasal tank ve borular, elektroliz kapları, korozyona karşı yüzeylerin kaplanmasıdır. Dikkat edilmesi gereken nokta, kullanıldıkları cam elyafı veya dolgu maddesinin korozyon ortamından etkilenmemesi için fenolik katkı maddeleri ile birlikte kullanılmasıdır (Kıralp ve ark., 2007).

Danimarka'daki Kolding köprüsü, cam elyafı ile desteklenmiş doymamış poliestерden yapılmıştır. Sadece 13 ton ağırlığında olmasına rağmen, 40 metre uzunluğundadır ve sadece 18 saat gibi kısa bir sürede inşa

edilmiştir. Yağmur, tuz ve buz gibi etkenlerden etkilenmeden yaklaşık yüz yıl boyunca hizmet vermesi planlanmaktadır. Taşıma kapasitesi yaklaşık olarak 500 kg/m<sup>2</sup>'dir ve kar makinesi gibi ağır araçların geçmesine izin verebilmektedir.



[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fiberline\\_Bridge\\_Kolding\\_Denmark\\_2013c.JPG](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fiberline_Bridge_Kolding_Denmark_2013c.JPG)

## 2.4. Plastiklerin Üretim Yöntemleri

### *Evren Çağlar*

Plastik işleme yöntemleri temel olarak kullanılacak polimerin yapısına göre farklılıklar göstermektedir. Bu bölümde plastik işleme yöntemleri termosetler ve termoplastikler olmak üzere iki ana kategoride incelenmektedir.

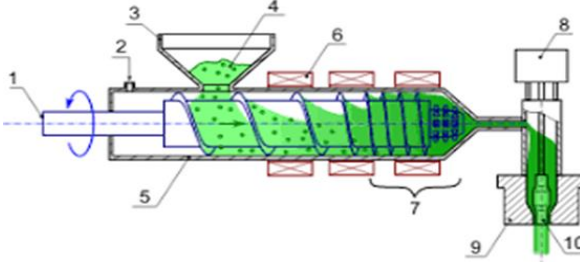
### 2.4.1. Termoplastik işleme yöntemleri

#### 2.4.1.1. Ekstrüzyon (Sıkma)

Ekstrüzyon, erimiş malzemenin sürekli bir şekillendirme cihazı içinden akmaya zorlanması anlamına gelmektedir. Ekstrüzyon, plastik sektöründe film, levha, çubuk, boru ve çeşitli profillerin ekstrüder adı verilen cihazlar kullanılarak yüksek kapasitelerde sürekli olarak üretilmesi için uygulanan yöntemdir.

Ekstrüzyon, ısı ve basınçla akışkan hale getirilen plastik hammaddenin, katkı maddeleri (renklendiriciler, takviyeler, koruyucular vb.) eklendikten sonra karıştırılmasıdır.

Ekstrüzyon prensip olarak kıyma makinelerine benzer bir mekanizma ile çalışmaktadır. Hammadde, besleme hunisi adı verilen bir parça aracılığıyla sürekli olarak belirli bir hızda ekstrüderde beslenmektedir. Akışkanlaştırma işlemi, ısıtılmış bir silindir içerisinde sürekli ve yüksek hızda dönen bir delgi vasıtasıyla plastik hammaddenin sıcak yüzeylere sürtülmesiyle gerçekleşmektedir. Vida, erimiş plastiği karıştırıp sıkıştırırken silindirin içinden transfer etmektedir (Şekil 2.6).



**Şekil 2.6.** Polimerlerin ekstrüzyon-şişirme kalıplaması: 1. İleri geri hareket eden vida; 2. Basınçlı hava; 3. Hazne; 4. Granüller; 5. Silindir; 6. Isıtıcılar; 7. Öğütme, karıştırma; 8. Aktüatörün hidrolik jeneratörü; 9. Çizim plakası; 10. Çekirdek/delme.

([https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Principe\\_extrusion\\_soufflage\\_polimere.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Principe_extrusion_soufflage_polimere.svg))

Şekillendirme işlemi ekstrüderin son noktasını oluşturan kafa adı verilen kısımda gerçekleşmektedir. Erimiş plastik, sıkıştırma etkisinin yarattığı itici güç yardımıyla buradan geçerek şekil almaktadır. Bu noktada ekstrüderden çıkan plastik, nozulun ucuna yerleştirilen kalıbın şekline göre boru, çubuk, film olarak üretilebilmektedir (Akyüz, 2001).

Ekstrüder silindirleri yüksek sertlikte özel çeliklerden yapılmıştır. Isıtma işlemi sıcak yağ veya elektrikli ısıtıcılar

ile gerçekleştirilmektedir. Ekstrüder boyunca silindirin çeşitli bölgelerinde sıcaklık ayrı ayrı kontrol edilebilmektedir. Böylece üreticiye plastik malzemenin akışkanlığını kontrol etme olanağı sağlanmaktadır. Genellikle plastik hammaddenin ekstrüdere beslendiği bölüm nispeten soğuktur, diğer bölgeler daha sıcakken baş bölgesi en sıcak olarak ayarlanmaktadır (Ezdeşir ve ark., 1999).

Vida, bir ekstrüderin en önemli parçasıdır. Ucuyla güçlü bir motora bağlıdır ve motorun hızı kontrol edilebilmektedir. Genellikle vidalı ve silindir arasında ifade edilebilecek kadar küçük bir açıklık bulunmaktadır (milimetre cinsinden ifade edilebilir). Plastik vidalar tarafından bu açıklıktan itilirken, eritme ve karıştırma aynı anda gerçekleşmektedir (Akyüz, 2001).

Ekstrüzyon işlemi, birçok diğer plastik işleme yönteminin ilk adımudur. Örneğin, günlük yaşamda kullandığımız polietilen torbaların üretildiği “film şişirme” yöntemi, bunlardan biridir. Bu işleme yönteminde, ekstrüder tarafından eritilen polietilen, baş bölgeyi terk ettiği anda sıcak hava ile karışmakta ve aynı zamanda balon gibi yukarı doğru şişerken incelmektedir. İstenen incelik elde edildiğinde soğutulmakta ve katılaştırılmakta, ardından bir makaraya sarılmaktadır.



[https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/7/7b/Film\\_extrusion.jpg/449px-Film\\_extrusion.jpg?20090305170709](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/7/7b/Film_extrusion.jpg/449px-Film_extrusion.jpg?20090305170709)

Günlük yaşamda kullandığımız birçok ürün, ekstrüzyon yöntemi kullanılarak üretilmektedir. Bunların başlıcaları,

pencerelerde kullanılan PVC profilleri, okolata ve Őekerlemelerin ambalajında kullanılan filmler, elektrik kablolarının plastik kılıflarıdır. Ayrıca, plastikleri renklendirme, katkı maddeleri ekleme, iki plastik malzemeyi karıştırma gibi amaçlarla çeşitli ekstrüzyon sistemleri de kullanılmaktadır (Ezdeşir ve ark., 1999).

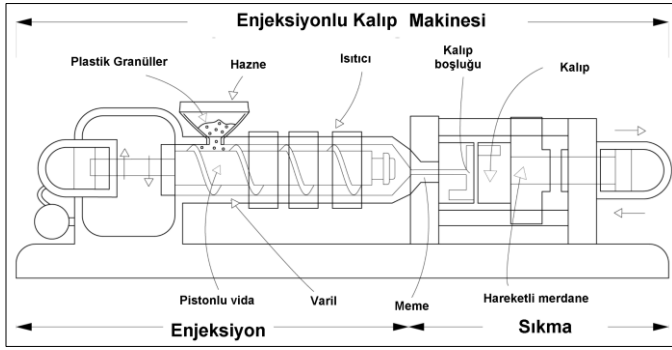
## 2.4.1.2. Enjeksiyon kalıplama

Enjeksiyon kalıplama, termoplastik malzemelerin eritilip akışkan hale getirildiği, ardından soğuk veya nispeten sıcak bir kalıpta basınç altında Őekillendirildiđi ve ardından soğutulup katılaştırıldığı bir plastik işleme yöntemidir. Bu yöntem, cep telefonu kapakları gibi çok detaylı ve küçük parçaların yanı sıra piknik sandalyeleri gibi kaba ve büyük parçaların üretiminde kullanılabilmektedir. Özellikle kısa sürede çok sayıda parça retilbilmesi ve tam otomatik çalışabilmesi gibi özelliklerinden dolayı plastik sektöründe yaygın olarak kullanılan bir işleme yöntemidir (Akyüz, 2001).

Enjeksiyon kalıplama tekniğinde kullanılan cihazlar genellikle besleme haznesi, silindir, vida, çıkartma pistonu ve kalıptan oluşmaktadır. Aşağıdaki Şekil 2.7, bir enjeksiyon kalıplama makinesinin parçalarını ve nasıl işlediklerini Şematik olarak göstermektedir.

İlk aşamada, vida, dönerek kalıbı dolduracak kadar hammaddeyi besleme haznesinden almakta ve ekstrüzyon gibi sıcak silindir yüzeylerine srtndrerek eritmekte ve sıvılaştırmakta, ardından sonunda bulunan boşluğa doğru aktarmaktadır. İkinci aşamada, nozln sonundaki

boşluğa biriken erimiş plastik, pistonun ileri hareketi ile vida tarafından kalıba doğru itilmektedir. Vida, kalıptaki plastik katılaşınca kadar bu konumda kalmaktadır. Son aşamada pistonun ters hareketi ile besleme hunisinden yeni hammadde alınmaktadır. Aynı zamanda kalıp açılarak özel bir cihaz vasıtasıyla ürün dışarı atılmaktadır. Kalıbın kapatılmasıyla ikinci enjeksiyon aşaması başlamaktadır (Akyüz, 2001).



Şekil 2.7. Enjeksiyon kalıplama makinesi

([https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Injection\\_moulding.png#/media/File:Injection\\_moulding.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Injection_moulding.png#/media/File:Injection_moulding.png))

Hemen hemen her termoplastik enjeksiyon kalıplama yöntemiyle işlenebilmektedir. Günlük hayatta kullandığımız tek kullanımlık bardaklar, taraklar, elektrik anahtarları, prizler, oyuncaklar, televizyon vb., eşyaların dış kasaları, plastik bahçe masaları ve sandalyeleri gibi pek çok ürün bu yöntemle işlenmektedir (Ezdeşir ve ark., 1999).



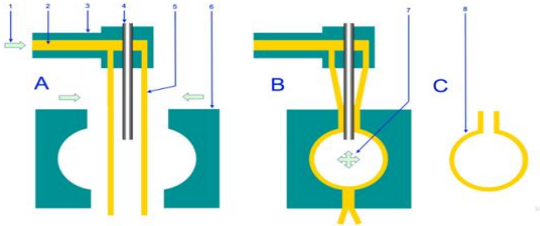
## 2.4.1.3.Şişirmeli kalıplama

Şişirmeli kalıplama, içi boş parçaların imalatında yaygın olarak kullanılan bir işleme yöntemidir. Özellikle pet şişe ve bidonlar bu yöntemle üretilmektedir (Şekil 2.8).



**Şekil 2.8.** Ham modelden şişirilmiş PET şişeye kadar plastik şişe üretimi ([https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Plastic\\_bottle.jpg#/media/File:Plastic\\_bottle.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Plastic_bottle.jpg#/media/File:Plastic_bottle.jpg); Nicole Gordine tarafından - Kendi çalışması, CC BY 3.0; <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=16844093>; <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:PETling.jpg#metadata>)

Bu yöntemde enjeksiyon kalıplama, kalıp içindeki parison (preform) adı verilen boru şeklindeki plastik parçaların sıcak hava ile şişirilmesi için kullanılmaktadır. Kalıbın şeklini alan içi boş ürün, kalıbın açılmasıyla soğuyup katılaşmaktadır. Bu sürecin aşamaları Şekil 2.9’da görülebilmektedir.



**Şekil 2.9.** Şişirmeli kalıplama işleminin prensip çizimi. 1. Ekstrüderden besleyin; 2. Erimiş plastik; 3. Ekstrüder kafası; 4. Hava borusu; 5. Sıcak plastikten ön kalıp (parison)/boru şeklinde; 6. Kalıp; 7. Hava basıncı; 8. (Son) ürün. ([https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Blow\\_molding.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Blow_molding.png))

Parison kalıba dökülmekte, kalıba üflenene sıcak havanın etkisiyle parison yumuşamakta ve şişmeye başlamaktadır. Şişirilen parison kalıbın şeklini almaktadır. Kalıp açılarak şişe çıkartılmaktadır (Ezdeşir ve ark., 1999).

#### 2.4.1.4.Döner kalıplama

Bu işleme yöntemi, şişirme yöntemi gibi katı ve boş nesnelere üretimi için de kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemle elde edilen ürünler genellikle büyük parçalardır. Çöp konteynerleri, depolama tankları, otomobillerdeki yakıt tankları, parklardaki oyun alanları, golf arabası gövdeleri vb. rotasyonel kalıplama ile yapılmaktadır (Akyüz, 2001).

Bu yöntemde, toz halindeki hammadde kalıba dökülmektedir. Kalıp, ardışık olarak yüksek hızda sıcak bir fırında tüm yönlere döndürülmektedir. Bu esnada sıcaklık etkisi altında akışkan hale gelen plastik, kalıbın her yerine yayılmakta ve kalıbın iç yüzeyini kaplamaktadır. Bu işlem belirli bir süre devam ettikten sonra kalıp fırından çıkarılmakta ve soğuması beklenmektedir. Katılaştıran ürün, kalıp açılarak çıkarılmaktadır (Ezdeşir ve ark., 1999).



[https://en.wikipedia.org/wiki/Rotational\\_molding#/media/File:Rotational\\_Molding\\_Process.svg](https://en.wikipedia.org/wiki/Rotational_molding#/media/File:Rotational_Molding_Process.svg)

#### 2.4.1.5.Elyaf çekme

Bu yöntem, özellikle tekstil dokuma sektöründe sıkça kullanılan poliester ve poliamid (nylon) gibi sentetik liflerin üretim yöntemidir. Bu yöntemde, ekstrüder

tarafından eritilen plastik, üzerinde birçok ince delik bulunan bir başlık aracılığıyla geçirilmektedir. Ortaya çıkan lifler yüksek hızda çekilmekte, inceltilmekte, ardından soğutulmakta ve karıştırılmaktadır. Bu lifler daha sonra iplik yapmak için bobinlere sarılmaktadır (Ezdeşir ve ark., 1999).

Başın deliklerindeki çap ve çekme hızı, üretilecek ipliğin kalınlığını belirlemektedir. Liflerin kalınlığı, “denye” adı verilen bir ölçüyle ifade edilmektedir. Dene, 9000 metre ipliğin ağırlığına eşittir. Yani yüksek denyeli tekstil ürünleri daha kalın liflerden dokunmaktadır (Akyüz, 2001).

## **2.4.2. Termoset işleme yöntemleri**

### **2.4.2.1. Elle dökme yöntemi**

Bu, termoset plastiklerden kaba parçalar yapmak için kullanılan bir yöntemdir. Adından da anlaşılacağı gibi, her şey işçinin elleriyle yapılmaktadır. Bu yöntemde genellikle cam elyaf dokularıyla birlikte doymamış poliesterler kullanılmaktadır. Doymamış poliester, elyaf dokusunun üzerine dökülmekte ve ardından bir fırça ile hava çıkarılmaktadır. Ardından içinde bulunan sertleştirici nedeniyle zamanla katılaşmaktadır. Bazı uygulamalarda katılaşma süreci ısı uygulanarak hızlandırılmaktadır. Sanayide bu ısı uygulama sürecine “pişirme” denilmektedir. Bu yöntemle banyo küvetleri, yatlar, spor araç gövdeleri gibi parçalar üretilebilmektedir (Ezdeşir ve ark., 1999).

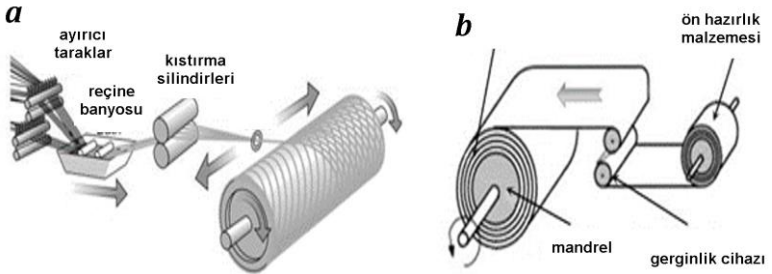
## 2.4.2.2.Kalıp presi

Bu işleme tekniğinde, sıcak pres içine yerleştirilen termoset plastik, pres tarafından uygulanan basınç altındaki sıcaklıkla pişirilerek sertleştirilmektedir. Genellikle orta boy parçaların üretiminde kullanılan bu teknikle, evlerimizde kullanılan melamin yemek tabakları, vazolar gibi daha büyük nesnelerin yanı sıra uçak parçaları gibi daha büyük nesnelere üretilmektedir.

## 2.4.2.3.Elyaf sarma yöntemi

Bu süreçte (Şekil 2.10) cam elyafı, bir termoset reçine banyosundan geçirilmekte ve ardından tüm yönlerde dönen bir tambur üzerine sarılmaktadır. Sarma işleminden sonra termoset plastik, ısı uygulanarak pişirilmekte ve sertleştirilmektedir. Elyafın sarıldığı merdane daha sonra merkezden çıkarılmakta ve içi boş bir ürün elde edilmektedir (Çağlar, 2023).

Bu yöntem kullanılarak silo tankları, basınca dayanıklı borular, spor malzemeleri, uçak parçaları ve bazı askeri teçhizat üretilmektedir.



**Şekil 2.10.** Temel sarım düzenleme şeması; (a) ıslak sarma yöntemi; (b) önceden hazırlanmış sarma yöntemi (Ma ve ark., 2018)

## 2.5. Plastiklerin Kullanım Alanları

### *Evren Çağlar*

Plastikler, fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde hem kullanıcıların hem de üreticilerin istediği ve ihtiyaç duyduğu birçok özelliğe diğer malzemelere göre daha iyi yanıt verebilmektedir. Bu nedenle plastik malzemeler inşaat, tekstil, gıda, otomotiv, tarım sektörü gibi birçok alanda geniş kullanım alanı bulmuştur.

Ambalaj sektörü oldukça büyük bir sanayi dalıdır ve plastik ambalaj sektörü ülke ekonomilerinde önemli bir yere sahiptir. Plastik ambalajlar pestisitlerin, elektronik cihazların, gıda maddelerinin, madeni yağların, deterjanların, tıbbi ilaçların, kimyasalların, kolonya ve kozmetik ürünlerinin ambalajlanmasında kullanılmaktadır. Plastik ambalaj, tıbbi ürünlerin ve ilaçların steril saklanması, et ve sebzeler gibi gıda maddelerinin raf ömrünün uzatılması ve hassas teknik ürünlerin hasardan korunması gibi birçok avantaja sahiptir. Tüketiciler, daha kullanışlı, farklı boyutlarda, kolay açılabilir, ancak aynı zamanda çocuk güvenli cihazlar içeren, çevre dostu ve ambalajlanmış ürünün fiyatında minimal maliyet artışı sağlayan ambalaj malzemeleri talep etmektedirler.

Ambalaj endüstrisinde kullanılan başlıca polimerler polietilen, polistiren, polipropilen, PVC ve poliesterdir. Düşük yoğunluklu polietilen, evlerimizde en yaygın kullanılan plastik türüdür. Ağartıcı, deterjan ve şampuan şişeleri, motor yağı şişeleri, çöp torbaları gibi birçok

kullanımı bulunmaktadır. Yüksek yoğunluklu polietilen, süt, yoğurt, dondurma, margarin saklama kapları ve temizlik ürünlerinin ambalajında kullanılmaktadır. PET, gazlı içeceklerin, suyun, meyve sularının ve yağ şişelerinin ambalajında kullanılmaktadır. İyi bir sıcaklık direncine sahip olduğu için, mikrodalga fırında ısınması gereken yiyeceklerin konteynerleri olarak ve aynı zamanda üretim sırasında sıcak doldurulan yiyeceklerin (örneğin reçel) ambalajında kullanılmaktadır. Polipropilen yüksek erime noktasına sahip olduğundan, enjeksiyon kalıplı polipropilen, plastik bardaklar, büyük leğenler ve kovalar yapmak için tercih edilmektedir. Polistiren sıcak içecek kapları, tabaklar, yumurta kaseleri, ilaç şişeleri için kullanılmaktadır. PVC, şeffaf gıda kapları, gazlı içecek şişeleri, yağlar, şampuanlar, bazı kimyasallar, sağlık ve kozmetik ürünlerinin ambalajında kullanılmaktadır. Polistiren köpüğü, taşıma sırasında zarar görebilecek cihazların ambalajında yaygın olarak kullanılmaktadır (Plastipedia, 2023).

İnşaat sektörü ambalajdan sonra en fazla plastik kullanan ikinci sektördür. Mükemmel güç-ağırlık oranı, dayanıklılık, maliyet etkinliği, düşük bakım ve korozyon direncini bir araya getirerek plastikleri inşaat sektöründe ekonomik açıdan cazip bir seçim haline getirmektedir.

İnşaat sektöründe kullanılan plastikler genellikle contalar, profiller (pencere ve kapılar), borular, kablolar, zemin kaplamaları ve yalıtım için kullanılmaktadır. Potansiyel olarak plastikler, çürümez, paslanmaz veya düzenli boyamaya ihtiyaç duymadığı için daha fazla kullanım

alanına sahiptirler. Hafif, sağlam, kolay şekil verilebilmekte ve böylece kolayca taşınabilmekte ve iş sahasında hareket ettirilebilmektedirler.

Boru, üretimin yüzde 35'ini tüketerek inşaat sektöründe polimerlerin en büyük kullanıcısıdır. Kablo, yağmur suyu ürünleri, kanalizasyon, drenaj ve içme suyuna yönelik büyük çaplı borular PVC ve polietilenden üretilmektedir (Plastipedia, 2023).

Pencereler, kapılar, pervazlar ve süpürgelikler için PVC-U'dan yapılmış plakaj ve profiller, fenolik kullanılan dış kaplamalar, ahşabın yerini minimum yangın riskiyle geleneksel reçinelerle değiştirmektedir.

Yalıtım, genellikle panellere dahil edilen veya duvarlar ve çatıların yapımına sıkıştırılan polistiren sert köpükle üretilmektedir. Yalıtım, hafiflik ve dayanıklılığı bir araya getirmektedir ve kurulumu kolaydır, bu da müteahhitlerin enerji tasarrufu yönetmeliklerini karşılamalarına olanak tanımaktadır.

Keçeler, ana inşaat kullanımları yalıtım bantları, açıklık contaları, contalar ve genişleme derzleri elastomerlerden yapılmaktadır. Kullanılan polimerler hava koşullarına dayanıklı, şekil değiştirmeye karşı dirençli ve esnekliği koruyan kloropren ve EPDM'dir. PVC, pencere ve kapılar için membran olarak kullanılırken, çatı kaplama ve kaplama için de kullanılmaktadır. Ayrıca, yapıştırıcı sistemlerinin ve contaların temeli olarak kullanılmak üzere 250.000 ton polimer kullanılmaktadır (Ezdeşir ve ark., 1999).

İnsanların ve malların maliyeti etkili ve güvenli taşınması ekonomimiz için hayati öneme sahiptir. Modern ulaşım biçimleri, güvenlik, çevre koruma ve hız gereksinimlerini karşılamak için evrilmiştir ve plastiklerin ulaşım üretiminde kullanımı önemli ölçüde artmıştır.

Ulaşımın tüm biçimleri işlemek için enerji gerektirmektedir ve yakıt işletme maliyetlerinin önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. Otomobillerin, uçakların, gemilerin ve trenlerin ağırlığını azaltmak yakıt tüketimini önemli ölçüde azaltabilmektedir. Bu nedenle plastiklerin hafifliği ulaşım endüstrisi için çok değerlidir. 1.000 kg ağırlığındaki bir araçta metalden 105 kg plastik kullanmak, yakıtın %7,5 tasarruf edilmesini sağlayabilmektedir (Plastipedia, 2023).

Otomotiv endüstrisi plastikleri geniş bir yelpazede kullanmaktadır. Başlangıçta, arabalardaki plastik bileşenlerin kullanımı arabanın başına birkaç kilodan ortalama 105 kiloya kadar artmıştır. Başlangıçta plastikler, iyi mekanik özellikler sunmaları nedeniyle kullanılmıştır, bu özellikler arasında kendi kendine renklendirme ve mükemmel bir görünüm bulunmaktadır. Artan maliyetler, plastiklerin karmaşık geometrilere sahip bileşenlere dönüştürülebilme yetenekleri nedeniyle kullanılmasına yol açmış, başka malzemelerden yapılmış birkaç parçayı değiştirme ve montaj hattında maliyetleri azaltmaya yardımcı olan ekipman sunma yetenekleri nedeniyle kullanılmıştır. Geçmişte kullanılan birçok parçanın plastikle değiştirilmesi, araçların daha hafif hale



gelmesine neden olmuştur. Bu, araçlarda yakıt tasarrufuna yol açmıştır (Plastipedia, 2023).

Otomobillerde, plastik parçalar ön konsol, kontrol panelleri, zemin kaplamaları, yakıt tankları, tamponlar, çamurluklar ve son yıllarda motor parçaları olarak kullanılmaktadır. Arabaların dış yüzeyinde karbon ve cam fiber takviyeli plastik malzemelerin kullanımı da artmaktadır. Gaz ve debriyaj pedalı üretiminde poliamid ve polietilen tercih edilirken, pil kutusu olarak polipropilen tercih edilmektedir. Tek parça yakıt tankları, şişirme kalıplama yöntemiyle yüksek yoğunluklu polietilen kullanılarak yapılmaktadır. Polietereketon, yüksek sıcaklık ve aşınmaya dayanıklılığı nedeniyle otomobil endüstrisinde aşınmaya ve ısınmaya maruz kalan metal parçaların yerini almaya başlamıştır. Otomobil lastiklerinin üretimi, polimer teknolojisinin en üst düzeyde kullanıldığı bir alandır ve lastik olarak poliizopren, kord kumaşı üretiminde ise poliamid kullanılmaktadır. Polikloropiren, otomobilin motor bölümünde hortum üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Cam elyaf takviyeli poliamid, otomobillerin yağ filtrelerinin yapımında tercih edilmektedir. Poliamid aynı zamanda vites kolunun üretiminde kullanılmaktadır. Poliamid lifler, emniyet kemerlerinin üretiminde de tercih edilmektedir. Distribütör kapağı, şanzımandaki dişliler fenol ve formaldehit reçinelerinden yapılabilmektedir (Plastipedia, 2023).

Demiryolu lokomotifleri, vagonları ve diğer vagonlarda kullanılan malzemelerin yoğun kullanımdan kaynaklanan

aşınma ve yıpranmaya karşı dayanıklı olması gerekmektedir. Plastiğin dayanıklılığı, onu motor ve taşıma panelleri, döşeme, bagaj rafları, oturma yerleri ve kapılar için ilk tercih haline getiren faktörlerden biridir.

Denizcilik endüstrisinde, plastiklerin zorlu deniz ortamına dayanma yeteneği, onları okyanus gemilerinden yelkenli teknelere kadar her türlü deniz taşıtında vazgeçilmez kılmaktadır. Plastikler aşınmaz veya bükülmez ve çekici ve iyi çalışır durumda kalmaları için diğer geleneksel malzemelere göre daha az bakım gerektirmektedir.

Havacılık ürünlerinin aerodinamik gereksinimleri maksimum tasarım esnekliği ve minimum ağırlık talep etmektedir. Plastikler, geniş bir spesifikasyon yelpazesini karşılamak üzere formüle edilebilmektedir ve pürüzsüz eğrilere sahip bileşenler için idealdir. Kompozitler, kanat kaplamalarında, motor kaportalarında (uçak gövdesinden ayrı olan ve motor, yakıt veya ekipman gibi ekipmanı taşıyan bir kaplama türü), kaplamalarda, kanatçıklarda ve helikopter rotor kanatlarında ve ayrıca askeri jet panelleri ve helikopterler gibi ticari uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Plastikler ayrıca örneğin bölmelerde, yüksek ısı sobalar, merdiven üniteleri, koltuklar ve döşemeler gibi alanlarda da uçak içlerinde bulunmaktadır.

1940'lı yıllarda yeni A380 Airbus plastiklerinin Perspex uçak kanopileri uçak teknolojisine büyük katkılar sağlamıştır. Uçaklarda plastiklerin artan kullanımı, ağırlık tasarrufu yaparak daha az yakıt yakılmasını sağlayarak emisyonların azalmasına ve bunun da işletme maliyetlerinin düşmesine yol açmaktadır. Dayanıklı ve

hafif plastikler, 2005'in başlarında dünyanın en büyük ticari uçağını piyasaya sürmeyi mümkün kılmıştır. Airbus 380 filosunun yaklaşık %22'si karbon elyaf ile takviye edilmiş plastiklerden oluşmaktadır. Uçak, kanatları gövdeye bağlayan kritik bir yapı olan kompozit merkez kanat kutusu içermektedir. Yatay dengeleyiciler, kanatçıklar, gövde arka bölümü ve tavan kirişlerinde de karbon fiber takviyeli plastikler kullanılmaktadır. Kanat ön kenarlarında darbeye dayanıklı termoplastikler kullanılmıştır. Büyük ölçüde plastik kullanımı sayesinde A380, yolcu başına ekonomik bir aile otomobiliyle karşılaştırılabilecek oranda yakıt tüketmektedir.

Plastik kompozitlerden yapılan uçaklar çok daha az parçaya ihtiyaç duymaktadır. Plastik, alüminyumdan daha hafif olduğu için uçaklar daha az yakıt tüketmektedir. Yaklaşık %20 oranında yakıt tüketimini azaltmaktadır. Boeing 787'nin üç plastik kompozit gövde bölümü üstün dayanıklılık sağlamakta ve yolcu kabininin daha yüksek basınca dayanmasına izin vermektedir. Bakım maliyetleri alüminyum uçaklara göre %30 daha düşüktür. Plastik kompozitler, 787'nin dış yüzeyinin %100'ünü ve uçaktaki tüm malzemelerin %50'sini oluşturmaktadır (Plastipedia, 2023).

Dünya yörüngesine uçan ilk özel uzay gemisi olan Spaceship One, yerçekiminden kaçarken ağırlığı düşük tutmak için karbon elyaf takviyeli plastikleri yoğun bir şekilde yararlanmıştır.

Tekstil sektöründe plastikler genellikle elyaf formunda kullanılmaktadır. Sentetik elyaf, polimerlerden

yapılmakta ve bunlar dokuma, örme ve dokusuz yüzey oluşturma teknikleri ile kullanılmaya hazır hale getirilmektedir. Elyaf olarak en yaygın kullanılan polimerler PET, poliamid, polipropilen ve poliakrilonitrildir. Lycra (poliüretan) ve keklar (aramid), ticaret adlarıyla entegre edilen polimerlerde belirli kullanımlara sahiptir. Lycra esnek kumaşlarda kullanılmaktadır. Kurşun geçirmez yelekler keklar'dan yapılmaktadır. Evlerimizde kullandığımız halılar PET, polipropilen, poliamid tarafından yapılır. Buruşmayan kumaşlar, pamuk ve poliesterin karışımını kullanarak yapılmaktadır (Ezdeşir ve ark., 1999).

Elektrik ve elektronik endüstrisinde plastikler ana anahtarlar, kablolar ve alt istasyonlar dahil birçok alanda kullanılmaktadır. Plastikten yapılmış kalıplanmış muhafazalar televizyonlar, radyolar, bilgisayarlar, cep telefonları ve birçok elektronik cihazda kullanılmaktadır. Ayrıca, bazı devre elemanları plastikle kaplanmıştır. Polistiren, epoksi, polikarbonat, elektronik endüstrisinde oldukça sık kullanılan polimerlerdir. Polikarbonat, CD'lerin üretiminde kullanılmaktadır. Polietilen ve çapraz bağlı polietilen, PVC kabloların kaplanmasında kullanılmaktadır, epoksi reçineleri ise baskılı devre kartlarının üretiminde en çok tercih edilen polimerlerdir. Fenolik reçineler, evde kullanılan elektrik anahtarlarının üretiminde kullanılmaktadır (Plastipedia, 2023).

Spor alanında, futbol ve basketbol gibi birçok top oyununda kullanılan toplar plastikten yapılmaktadır. Bilardo toplarının üretiminde selüloz nitrat

kullanılmaktadır. Çok hafif ve dayanıklı tenis raketleri karbon naylon kompozitlerden yapılmaktadır. Karbon fiber takviyeli kompozitler bisiklet yapımında kullanılmaktadır, böylece çok hafif bisikletler üretilebilmektedir. Elastomerler, konforu artırmak ve yaralanmaları azaltmak amacıyla koşu pistlerinin inşasında kullanılmaktadır. Polipropilenden yapılmış yapay çim futbol sahalarında kullanılmaktadır. Spor ayakkabı tabanlarında en yaygın kullanılan polimer poliüretandır. Polietilen, çocuk oyun alanlarında kaydıraklar ve tırmanma modülleri gibi ürünlerin inşasında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Oyuncak ve oyun sektöründe, özellikle polietilen, polistiren ve polipropilen gibi birçok polimer kullanım alanı bulunmaktadır. Polietilen üretiminde Lego yapımında tercih edilmektedir. Poliamid bebek saç üretiminde ve mühendislik plastikleri gibi pahalı oyuncakların üretiminde tercih edilmektedir, bu tür oyuncaklara örnek olarak model uçaklar ve model arabalar verilebilmektedir. Model uçakların dış yüzeyinde karbon fiber takviyeli kompozitler tercih edilmektedir.

Zirai sektörde, PVC ve polietilen gibi standart termoplastikler genellikle tercih edilmektedir. Seracılık naylonlarından çiçek saksılarının yapımına kadar birçok alanda plastik ürünlerle karşılaşılabilir. Sulama borularının inşasında genellikle polipropilen ve PVC kullanılmaktadır. Yüksek yoğunluklu polietilen, meyve ve sebzeler gibi ürünlerin taşınmasında kullanılan kasaların yapımında tercih edilmektedir. PVC malzemelerden

yapılan çit ve korkulukların yapımında tercih edilmektedir. Ziraî sektörde, gübrelere, tohumların ve hayvan yemi gibi ürünlerin taşınması için dayanıklı torba ve çuvalara ihtiyaç vardır. Bu torbalar veya çuvalar genellikle polipropilen şeritlerin dokunmasıyla elde edilmektedir. Ekstrüde edilmiş polietilen ağlar, tarım ürünlerini kuşlara, kemirgenlere ve geyiklere karşı korumak ve gölge sağlamak için kullanılmaktadır. Düşük yoğunlukları ve mükemmel ısı yalıtım özellikleri nedeniyle poliüretan ve polistiren köpükleri tarım ve bahçecilikte birçok uygulama alanı bulmaktadır. Şeffaf PVC, polimetilmetakrilat, cam takviyeli poliesterler ve polikarbonat sera örtüsü iskeletlerinde kullanılmaktadır.

Medikal sektörde plastik kullanım yüzdesi diğer sektörlerle göre düşüktür ancak hijyen açısından polimersiz bir yaşam düşünülemez. Hijyenik, sağlam, hafif, koruyucu, tek kullanımlık, esnek uygulama gibi birçok avantajı nedeniyle plastikler tıp alanında da kullanılmaktadır. İnsan dokusunun yeniden inşasına imkân vermektedir (yapay kemik ve yapıcı estetik cerrahi gibi), tedavide uygulama kolaylığı sağlamaktadır (yapay kalp, serum hortumları, kan torbaları, şırıngalar, ilaç ambalajları, organ nakli ambalajları gibi). Tıp alanında en yaygın kullanılan polimerlerden biri polikarbonattır. Polikarbonat biyouyumluluk, yüksek mukavemet, iyi ısı direnci gibi özellikleri sayesinde taşınabilir solunum tedavi cihazlarında, diyaliz cihazları gibi birçok tıbbi cihazda kullanılmaktadır. PVC çubuklar kan ve idrar torbalarının yapımında, kanüllerin yapımında ve kırık kemiklerin düzgün bir şekilde birleştirilmesinde kullanılabilir.

Göz içi lenslerin üretiminde polimetilmetakrilat kullanılmaktadır. Ayakkabı kılıfları, kateterler, yara bantları, lavman setleri de plastikten yapılmaktadır (Ezdeşir ve ark., 1999).

## 2.6. Plastiklerin Kullanım Ömrünün Sonu

*Charlotte Thiel*

*“İhtiyacınız olanı reddedin; ihtiyacınız olanı azaltın, tükettiğinizi yeniden kullanın; reddedemediğiniz, azaltamadığınız veya yeniden kullanamadığınız şeyi geri dönüştürün ve geri kalanını çürütün.”* Bea Johnson

Bu ifadeyle, ABD’li çevre aktivisti Bea Johnson, insanların birlikte yaşam ve topluma uyumlu kaynak yönetiminin nasıl olması gerektiğini özetlemektedir. Kelime kelime çevrildiğinde, gereksiz olanlardan vazgeçmeye, ihtiyaç duyulanları azaltmaya, tüketilen her şeyi yeniden kullanmaya ve kaçınılamayan, azaltılamayan veya yeniden kullanılamayan her şeyi geri dönüştürmeye çağırılmaktadır. Geriye kalan her şey kompostlanmalıdır. Bu nedenle, bu bölüm plastiklerin genel ömür sonu senaryolarını ele almaktadır.

### 2.6.1. Neden kullanım ömrünün sonuna bakılıyor?

Özellikle yüksek atık hacmi ve mikroplastik üretimi nedeniyle plastikler eleştirilmektedir. Plastik atıkların kontrolsüz bir şekilde atılması “çöp atma” olarak adlandırılmaktadır. Çöp atma, “deniz çöpü” ve “şehir çöpü” olarak daha detaylı bir şekilde farklılaştırılabilmektedir. Deniz çöpü, çoğunlukla ambalaj malzemesi ile balıkçılık ve gemicilikten kaynaklanan

atıklardan oluşan plastik atıkların kıyılarda ve denizde birikmesini ifade etmektedir (Dahlmann ve ark., 2022). Kentsel çöpler, tüketiciler tarafından uygun şekilde atılmayan plastik ve kâğıt torbalar gibi tek kullanımlık eşyaları içermektedir. Olumsuz estetik etkisinin yanı sıra çevre kirliliğine de yol açmaktadır (Anthony ve Andredy, 2003). Mikroplastik kirliliği, “çöp atma” ile ilişkilidir. Bu, insanlar aracılığıyla doğrudan veya dolaylı olarak çevreye giren katı plastik nesnelere ifade eder. Birincil ve ikincil mikroplastikler arasında ayırım yapılabilmektedir. Birincil mikroplastikler, ürünün üretimi sırasında (örneğin kozmetik ürünler) veya kullanım aşamasında (örneğin lastik aşınması, sentetik liflerin yıkanması veya boya matlaşması gibi) serbest bırakılmaktadırlar. İkincil mikroplastikler, çevrede plastiklerin parçalanması sonucu oluşmaktadırlar (Bertling ve ark., 2018). Mikroplastiklerin biyoçeşitlilik ve canlı organizmaların sağlığı üzerinde ciddi sonuçları olduğu belirtilmektedir (Dahlmann ve ark., 2022). Atığın ilk oluşmasını önlemek için kaynaklarımızı daha sorumlu bir şekilde kullanmamız gerekmektedir. Bu, baştan sona kadar kullanım ömrünün sonunu düşünmeyi içeren bu sürecin ayrılmaz bir parçasıdır. Döngüsel ekonomi anlamında, ürünler mümkün olduğunca uzun süre teknik döngü içinde tutulmalıdır. Yeniden kullanım ve geri dönüşüm aracılığıyla malzeme, mevcut düzenlemelere uygun olarak mümkün olduğunca uzun süre korunmalıdır (Şekil 2.11), böylece atık ve kaynak tüketimi azaltılmış olmaktadır.





**Şekil 2.11.** En çok tercih edilenden (Reddet) en az tercih edilene (Bertaraf) doğru atık hiyerarşisi ((Recycling.com, 2019)'dan uyarlanmıştır)

Bu bağlamda öncelikli amaç kaçınmaktır. Bu mümkün değilse, yeniden kullanım, geri dönüşüm ve diğer geri kazanım (örneğin enerji geri kazanımı) için hazırlıklar yapılmalıdır. (Biyo)bozunur polimerlerin kullanımı çevre kirliliğini azaltabilmektedir. Biyobozunur polimerler kompostlaştırılabilen veya anaerobik fermente edilebilmekte veya enerjinin geri kazanılması için kullanılabilir. Atık bertarafından (depolama) kaçınılmalıdır (Şekil 2.11) (Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Bewirtschaftung von Abfällen – Kreislaufwirtschaftsgesetz - KrWG, 2012). Plastiklerin farklı kullanım ömrü seçenekleri aşağıda kısaca açıklanmaktadır. En iyi seçenek plastik atık oluşumunu önlemektir. Bu nedenle tek kullanımlık ürünler minimumda tutulmalıdır. Örneğin, şişelenmiş su satın almak yerine doldurulabilen yeniden kullanılabilir bir şişe kullanmanın plastik atık miktarını önemli ölçüde

azaltacağını tahmin edilmektedir (EPCM, 2023). Plastiklerin farklı isimlere sahip olabileceği dikkate alınmalıdır. Örneğin mikroplastikler kozmetikte küçük parçacıkları gizleyebilen polietilen (PE) veya polikuaterniyum (PQ) gibi çeşitli isimler altında kullanılmaktadır. Bu nedenle bir ürünün içeriğine bakmak önem arz etmektedir.

## **2.6.1.1.Reddetmek**

Kirlilikten kaçınmanın en iyi yolu, buna en baştan sebep olmamaktır. Örneğin ambalajsız ürünleri araştırıp kendinize gerçekten neye ihtiyacınız olduğunu sorabilirsiniz. Mümkün olduğunca onarın, yeniden kullanın ve paylaşın. Plastiği azaltma stratejileri aşağıdaki bölümde tartışılmaktadır.

## **2.6.1.2.Azaltmak**

Plastik atıklar ya ürünlerin kullanımı sırasında (örneğin araba lastikleri ya da dış cephe boyaları, vernikler) ya da plastik parçacıkların fark edilmeden ayrılması, ürünün kırılması ya da amacını kaybetmesi (kullanım sonu) sonucu ortaya çıkmaktadır. Plastiklerin çevreye girdisi, bunların alternatifleriyle değiştirilmesi (ikame), ürünlerin paylaşılması, daha uzun ömürlü ürünlerin kullanılması veya tüketimin genel olarak azaltılması yoluyla azaltılabilmektedir. Bir ürünü farklı bir malzemeyle değiştirirken, değiştirmenin avantajı her durumda bir yaşam döngüsü değerlendirmesiyle ispatlanmalı ve bu duruma varsayım yapılmamalıdır.

Örneğin, mümkün olan her yerde ambalajdan kurtulunmalıdır. Eğer bu ekolojik açıdan mantıklı değilse, ambalajın önemli bir işlevi olduğundan dolayı, ambalaj tasarımının optimizasyonu ve diğer malzemelerle değiştirilmesi dikkate alınmalıdır. Ambalaj tasarımının optimize edilmesi, malzeme kalınlığının azaltılması veya malzeme verimli üretim veya ambalaj tekniklerinin kullanılması yoluyla elde edilebilmektedir. Diğer yaklaşımlar, bireysel ürünlerin daha büyük ambalaj birimlerine veya ambalajın içindeki hava boşluğunun azaltılması yoluyla ambalajın iyileştirilmesi olabilmektedir.

### **2.6.1.3.Yeniden kullanmak**

Atıklardan kaçınılması ve azaltılması mümkün olmadığında, geri kazanım (atık işleme dahil), atıkların arıtılması ve bertaraf edilmesi için yeniden kullanılabilir döngüsel ürünler tercih edilmelidir. Yeniden kullanımın temeli, ürünün yalnızca malzemesinin değil parçalarının da korunmasıdır. 1950'lerden bu yana plastiklerin %10'undan fazlasının değer zincirine yeniden girmediği (yani geri dönüştürülmediği veya yeniden kullanılmadığı) tahmin edilmektedir (Geyer, 2020).

### **2.6.1.4.Geri dönüştürmek**

Geri dönüşümde mekanik, kimyasal ve termomekanik işlemler arasında ayırım yapılmaktadır. Mekanik geri dönüşümde toplanan ürünler ayrıştırılmakta, ezilmekte, yıkanmakta ve yeniden granüle edilmektedir. Moleküler yapı korunmakta ancak ürün yok edilmektedir. Üretim

aşamasında üretilen ve bu nedenle oldukça saf ve temiz durumda olan Post Endüstriyel Geri Dönüşümler (PIR) bu amaç için özellikle uygundur. Öte yandan, Tüketici Sonrası Geri Dönüşümler (PCR) kullanılırsa, karışık malzemeleri ayırmak ve temizlemek için ayırma ve temizleme çabası önemli ölçüde artış göstermektedir. Katkı maddelerinin olası moleküler bozunması ve sızması, mekanik geri dönüşüm sorunudur. Bu, geri dönüştürülmemiş polimerlerin eklenmesiyle önlenmektedir. Kimyasal geri dönüşümün amacı, polimerin yapısını temel yapı taşlarına (monomerlere) ayırmak ve ayrıştırmaktır. Enerji açısından mekanik geri dönüşüme göre çok daha maliyetli olduğundan, bireysel plastikler (örneğin PS, PMMA ve PE) için yalnızca belirli koşullar altında anlamlıdır (Kirchherr ve ark., 2018). Termokimyasal geri dönüşüm, atık plastikleri kimya endüstrisinde hammadde olarak yeniden kullanıma uygun hale getirmektedir. Piroliz işleminin sonucu, kraker (pirolizde kullanılan kimyasal reaktör) (ya da onun saflaştırma silsilesi) olarak adlandırılan parçada kullanılabilecek yeni bir hammadde. Bir diğer yaklaşım ise “geri dönüşüme yönelik tasarım”dır. Burada geri dönüşüm zaten ürün geliştirme sırasında dikkate alınmaktadır. Bu, geri dönüşüm sürecinde tek malzemeli çözümlerin tercih edildiği ve malzeme seçiminin sökülebilirlik, ayrılabilirlik ve sınıflandırılabilirlik açısından yapıldığı anlamına gelmektedir (Kirchherr ve ark., 2018).

## 2.6.1.5.Geri Kazanmak

Geri Kazanma veya Geri Dönüşüm, nihai ürünün orijinal üründen daha düşük kaliteye ve işlevselliğe sahip olduğu bir geri dönüşüm işlemidir. Bu kalite kaybına çoğunlukla ömrünü tamamlamış malzemelerde yabancı unsurların bulunması neden olmaktadır. Örneğin plastikler bu kullanım sonu potansiyelini sergilemekte ve bunların geri dönüştürülmesi kalite kaybıyla ilişkilendirilmektedir (Hillebrandt ve ark., 2021).

## 2.6.1.6.İleri dönüştürmek

Ürün geri dönüşüm yoluyla değer kazanıyorsa ileri dönüşüme tabi tutulmaktadır. Bu değer kazanımı, geri dönüşüme kıyasla artan enerji girişiyle ilişkilidir. Ekolojik ve ekonomik açıdan bakıldığında, bu ek çaba ancak ikincil ürünün özellikleri açısından birincil üründen üstün olması durumunda mantıklı görülebilmektedir (Müller, 2018).

## 2.6.1.7.Bertaraf etmek - organik atık işleme

(Biyo)bozunur malzemeler organik atıkların arıtılmasında kullanılabilir. Organik geri dönüşüm, biyolojik atıkların aerobik koşullar altında kompostlama, yani biyolojik olarak CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ve biyokütle (organik madde) dönüştürülmesi veya biyogaz üretimi ile atıkların organik fraksiyonunun mikroorganizmaların varlığında anaerobik çürütülmesi olarak gerçekleştirilebilmektedir (Karan ve ark., 2019). Elde edilen kompost toprak gübresi olarak kullanılabilir (Wojnowska-Baryła ve ark., 2020).

Enerji geri kazanımı veya **yakma**, yeniden kullanımın veya geri dönüşümün ekolojik veya ekonomik açıdan mümkün olmadığı durumlarda kullanılmaktadır. Plastik atık daha sonra enerji üretimi için yakıt olarak kullanılacaksa doğrudan yakma için uygun filtre teknolojisi kullanılmalıdır. Bunlar, yakma sırasında oluşabilecek toksik dioksinlerin çevreye salınmasını engellemektedir (Kaiser, 2021). Daha yakından bakıldığında, enerji geri kazanımının daha fazla kullanım sağladığı ancak atıkların döngüden çıkarıldığı açıkça görülmektedir. Bu, geri dönüşümde olduğu gibi kaynakların korunmasının değil, yalnızca atıkların azaltılmasının sağlanabileceği anlamına gelmektedir. Sonuç olarak, yeniden kullanıma, mekanik ve kimyasal geri dönüşüme giderek daha fazla teşvik edilmelidir.

**Depolama** durumunda, plastik atıkların kontrolsüz olarak bertaraf edilmesinde olduğu gibi, katkı maddelerinin yağmur suyu veya deniz suyu (sızıntı işlemi) yoluyla plastiklerin içinden çözünmesi olasılığı vardır. Bunlar su döngüsü aracılığıyla yayılmakta ve gıda zincirine girebilmektedirler. Sızma süreci için önemli parametreler, sıcaklık, malzemenin şişme kapasitesi, pH değeri ve depolama yoğunluğudur (Türk, 2014). Plastikleri ve çevre üzerindeki etkilerini yaşam döngüsü boyunca düşünmenin önemi burada gösterilmektedir. Katkı maddeleri, sadece üretim ve kullanım sırasında değil, aynı zamanda döküm sahasında da çevreye risk oluşturabilmektedir.

## 2.6.1.8.Zorluklar

Çöp yakma, çevrede CO<sub>2</sub> salınımına neden olurken, döküm sahası farklı yeraltı suyu sorunlarına yol açmakta ve bu nedenle gelecekte kaçınılmalıdır. Bunun için yeniden kullanım/kalma/geri dönüş tasarımı artırılmak için bilgi ve tasarım gereklidir. Şu anda, farklı polimerlerin karıştırılması veya polimerlerin metal veya yapıştırıcı gibi diğer malzemelerle karıştırılması, yeniden kullanımı ve geri dönüşümü karmaşık hale getirmektedir. Malzemelerin sökülmesi, bahsi geçen tasarım aşamasında zaten düşünüldüğünde daha kolay olmaktadır. Bu, uzman bir anlayış ve beceri gerektirmektedir. Ayrıca, yeniden kullanmak ve geri dönüştürmek zor olabilmekte ve bu nedenle pahalı olabilmektedir.

## 2.6.1.9.Bakış açısı

Plastik üretimi sürekli bir büyüme sürecindedir. Fosil hammadde kaynaklarının bulunabilirliği ise buna karşıdır. Talebin bulunabilirliğe ulaştığı veya aştığı zaman noktası tartışmalıdır. Ancak dikkate alınmalıdır ki fosil yakıtlar sınırlı kaynaklardır. Bu nedenle alternatif karbon kaynaklarını tesis etmek ve geliştirmek gerekmektedir. Plastiklerin durumunda, bu biyo-esaslı hammaddeler kullanılarak başarı sağlanabilmektedir.

## Öne Çıkanlar

- Plastik malzemelerin gelişimi, plastik özelliklere sahip doğal malzemelerin (örneğin sakız, şellak) kullanımıyla başlamıştır, ardından kimyasal olarak değiştirilmiş doğal malzemelerin (örneğin kauçuk,

nitroselüloz, kollajen, galalit) geliştirilmesiyle devam etmiştir.

- Plastikler çeşitli kriterlere göre sınıflandırılabilir. Kimyasal bağ yapılarına göre genel olarak çapraz bağlı ve çapraz bağlı olmayan plastikler olarak ikiye ayrılırlar. Termosetler ve elastomerler çapraz bağlıdır. Termoplastikler çapraz bağlı değildir.
- Plastik kompozitlerden yapılan jetler çok daha az parça gerektirmektedir. Plastiğin ağırlığı alüminyumdan daha hafif olduğundan uçaklar daha az yakıt yakmaktadır. Yakıt tüketimini yaklaşık %20 oranında azaltmaktadır.
- Seraların ve Sidney Olimpiyat Stadyumu'nun kubbesinin ortak noktası, polikarbonat levhalardan yapılmış olmalarıdır.

## İlginc Sorular

- İlk plastik malzemeler nelerden üretilmiştir?
- Isıtıldığında genleşen malzemeler nelerdir?
- Cama alternatif olarak sıklıkla hangi malzeme kullanılmaktadır?
- Uçakların hangi parçaları plastikten yapılabilir?
- Yeniden kullanım ve geri dönüşüm arasındaki fark nedir?



## Gerçek Masallar

*Modern zamanların icatları kapsamlı ve öngörülebilirdir ve genellikle grup çalışmasına dayanmaktadır. Daha çok tesadüflere ve kişisel becerilere dayalı icatlar dönemine ait olan Leo Hendrick Baekeland'ın hayatından bahsetmek onun plastiğin babası olma yolunda ilerleyişinin en iyi rehberi olacaktır. Çocukluğunda evden kaçıp denizlerde dolaşmanın hayalini kuran, coğrafyaya ilgi duyan, daha sonra gençliğinde gezdiği yerleri fotoğraflamayı başaran Baekeland, fotoğraf filmleri aracılığıyla kimya bilimiyle tanışmıştır. Akşamları Ghent Teknik Okulu'nda kimya derslerine katılmaya başlamıştır. 17 yaşında burslu olarak Ghent Üniversitesi'ne girmiş ve 21 yaşında "Maxima cum laude" (en yüksek onur) derecesi ile doktor unvanını almıştır. Bir süre öğretmen okulunda öğretmenlik yaptıktan sonra 26 yaşında Gent Üniversitesi'nde profesör olmuş ve 1889 yılına kadar aynı üniversitede ders vermiştir. 1899'da burs kazanarak kimya fotoğrafçılığı üzerine araştırmalar yapmak üzere ABD'ye gitmiştir. Fotoğraf filmi konusundaki çalışmalarından ticari olarak yararlanmış ve 36 yaşına geldiğinde çok zengin bir adam olmuştur. Bu tarihten sonra kendisini gerçekten yapmak istediği reçineler üzerine çalışmaya verebilmiştir. 1906 yılında Baekeland bu konu üzerinde çalışmaya başladığında en yaygın kullanılan doğal reçine küçük bir böcek türünden elde edilen gomalaktı. Sarı vernik, cilalar ve diğer birçok günlük ihtiyacın ana maddesiydi. Ancak diğer tüm doğal reçineler gibi kolayca yumuşamaktaydı. Basınç ve ısı altında kullanmak zorlaşmıştı. Baekeland, gomalak yerine*

*bir ürün üretmek için çalışmaya başlamıştır. Ondan önce başka araştırmacılar da bu alanda girişimlerde bulunmuştur. Örneğin Adolf Baker, 1871'de hidrojene alkol ve fenollerin birbirleri üzerinde etkili olduğunu fark etmiştir. Bu maddeler karıştırıldığında tuhaf şeyler olmaktadır. Örneğin, karışım ısıtıldığında kaynamakta, köpürmekte, cızırdamakta ve erimiş parçacıkları çevreye saçmaktadır. Kaynama azaldığında geriye, üzerinde çalışılması imkânsız olan delikli gri bir kütle kalmıştır. Nihayet 1909'da fenol ve formaldehit'i karıştırıp bakaliti bulmuştur.*

## Referanslar

- Akyüz Ö.T., 2001, Plastikler ve Plastik Enjeksiyon Teknolojisine Giriş. *Türkiye:Pagev Yayınları.*
- American Chemical Society National Historic Chemical Landmarks., 2023, Polypropylene and High-density Polyethylene. <http://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/polypropylene.html> [Erişim tarihi: 25/08/2023].
- Anthony L. Andredy, 2003, *Plastics and the Environment.* John Wiley&Sons.
- Bertling J., Bertling R., Hamann L., 2018, *Kunststoffe in der Umwelt: Mikro- und Makroplastik. Ursachen, Mengen, Umweltschicksale, Wirkung, Lösungsansätze, Empfehlungen.-Kurzfassung der Konsortialstudie.* Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT Ausgabe
- British Plastics Federation, *Plastipedia*, 2023 [Erişim tarihi: 24/08/2023] <https://www.bpf.co.uk/plastipedia/applications/Default.aspx>
- British Plastics Federation, *Plastipedia*, 2023 [Erişim tarihi: 24/08/2023] [https://www.bpf.co.uk/innovation/Plastics\\_in\\_Electrical\\_and\\_Electronic\\_Applications.aspx](https://www.bpf.co.uk/innovation/Plastics_in_Electrical_and_Electronic_Applications.aspx)
- British Plastics Federation, *Plastipedia*, 2023 [Erişim tarihi: 24/08/2023] <https://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/pp.aspx>
- British Plastics Federation, *Plastipedia*, 2023 [Erişim tarihi: 24/08/2023] [https://www.bpf.co.uk/plastipedia/plastics\\_history/Default.aspx](https://www.bpf.co.uk/plastipedia/plastics_history/Default.aspx)
- Çağlarer E., 2023, *Mühendislik Alanında Uluslararası Araştırma ve Derlemeler. "Filament Sarma Teknolojisinin Temelleri ve Elyaf Takviyeli Plastik Kompozitlerin İşlenmesi"*, *Türkiye: Seriven Yayınevi*, 191-212.
- Dahlmann R., Haberstroh E., Menges G., 2022, *Menges Werkstoffkunde Kunststoffe.* Hanser.

- EPCM, 2023, epcm holdings: Reuse and recycling of polymers/plastics and eco-friendly alternatives (<https://epcmholdings.com/reuse-and-recycling-of-polymers-plastics-and-eco-friendly-alternatives/> accessed: 09.11.2023)
- Ezdeşir A., Erbay E., Taşkıran İ., Yağcı M.A., Cöbek M., Bilgiç T., 1999, Polimerler-1. Türkiye: Pagev Yayınları.
- Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Bewirtschaftung von Abfällen – Kreislaufwirtschaftsgesetz - KrWG, 2012.
- Geyer R., 2020, Production, use, and fate of synthetic polymers, in book: Plastic Waste and Recycling, 13-32.
- [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:A\\_stretchable\\_and\\_self-healing\\_seminconducting\\_polymer-based\\_material.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:A_stretchable_and_self-healing_seminconducting_polymer-based_material.svg)
- [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Injection\\_moulding.png#/media/File:Injection\\_moulding.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Injection_moulding.png#/media/File:Injection_moulding.png)
- [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Principe\\_extrusion\\_soufflage\\_polymere.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Principe_extrusion_soufflage_polymere.svg)
- [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Plastic\\_bottle.jpg#/media/File:Plastic\\_bottle.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Plastic_bottle.jpg#/media/File:Plastic_bottle.jpg)
- <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=16844093>
- <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:PETling.jpg#metadata>
- [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Blow\\_molding.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Blow_molding.png)
- Hillebrandt A., Riegler-Floors P., Rosen, A., Seggewies J.-K., 2021, Atlas Recycling: Gebäude als Materialressource. München: Detail Business Information GmbH.
- İrklî Eryıldız D., Aydın A., 2013, “Yeşil Olimpiyat” Tasarım Anlayışına Bir Örnekle: Sidney 2000 Projesinin İrdelenmesi ve Değerlendirilmesi, *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 20(1), <https://dergipark.org.tr/tr/pub/gazimmfd/issue/6663/88885>
- Kaiser W., 2021, Kunststoffchemie für Ingenieure-Von der Synthese bis zur Anwendung. Hanser.
- Karan H., Funk C., Grabert M., Oey M., Hankamer, B., 2019, Green bioplastics as part of a circular bioeconomy, *Trends in Plant Science*, 24(3), 237-249.
- Kıralp S., Özkoç G., Erdoğan S., Çamurlu P., Doğan M., Baydemir T., 2007, Modern Çağın Malzemesi Plastikler, ODTÜ Bilim ve Toplum Kitapları Dizisi ODTÜ Yayıncılık.
- Kirchherr J., Piscicelli L., Bour R., et al., 2018, Barriers to the circular economy: evidence from the European Union (EU), *Ecological Economics*, 150, 264-272.
- Ma Q., Rejab M.R.M., Idris M.S., Amiruddin, M., Bachtiar, D., Siregar J.P., Ibrahim M.I., 2018, Design of Portable 3-Axis Filament Winding Machine with Inexpensive Control System, *Journal of Mechanical Engineering and Sciences*, 12(1), 3479-3493. <https://doi.org/10.15282/jmes.12.1.2018.15.0309>

- Müller A., 2018, Baustoffrecycling: Entstehung- Aufbereitung - Verwertung. Wiesbaden: *Springer Vieweg*.
- Recycling.com, 2019, Original Waste Hierarchy of Ad Lansink [WWW document]. URL <https://www.recycling.com/downloads/waste-hierarchy-lansinks-ladder/> (accessed 06.06.20).
- Savaşçı Ö.T., Uyanık N., Akovalı G., 2002, Ana hatları ile plastikler ve plastik teknolojileri. Türkiye: PAGEV.
- Staudinger H., 2003, Hermann Staudinger Biographical, NobelPrize.org. Nobel Prize Outreach AB [Erişim tarihi: 24/08/2023]. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1953/staudinger/biographical/>
- Türk O., 2014, Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe-Grundlagen-Werkstoffe-Anwendung, *Springer Vieweg*.
- Wikipedia the free encyclopedia, Polyethylene, 2023, <https://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene> [Erişim tarihi: 24/08/2023].
- Wikipedia the free encyclopedia, Styrofoam, 2023, <https://en.wikipedia.org/wiki/Styrofoam> [Erişim tarihi: 24/08/2023].
- Wojnowska-Baryła I., Kulikowska D., Bernat, K., 2020, Effect of bio-based products on waste management, *Sustainability*, 12(5), 2088.
- Yaşar H., 2001, Plastikler dünyası. Türkiye: TMMOB.

## QR table



[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fiberline Bridge Kolding Denmark 2013c.JPG](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fiberline_Bridge_Kolding_Denmark_2013c.JPG)



[https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/7/7b/Film extrusion.jpg/449px-Film extrusion.jpg?20090305170709](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/7/7b/Film_extrusion.jpg/449px-Film_extrusion.jpg?20090305170709)



[https://en.wikipedia.org/wiki/Rotational\\_molding#/media/File:Rotational Molding Process.svg](https://en.wikipedia.org/wiki/Rotational_molding#/media/File:Rotational Molding Process.svg)



## BÖLÜM 3: BİYOPLASTİKLER

*Ulku Sayin, Onder Alici, Yasemin Oztekin,  
Giulia Fredi, Alessandro Pegoretti*

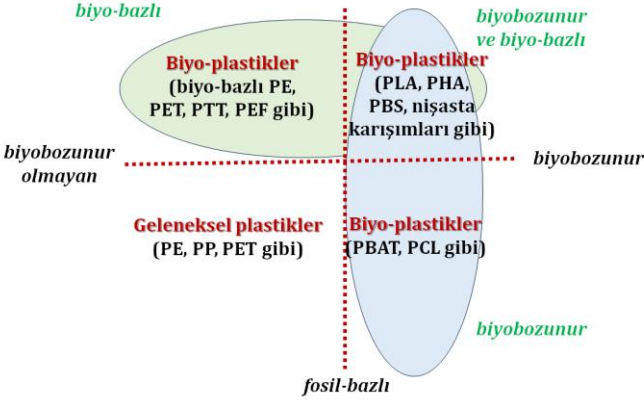
### 3.1. Biyoplastiklerin Tanımı ve Sınıflandırılması

*Ulku Sayin, Yasemin Oztekin*

Polimerler tekrarlanan monomerik bileşenlere sahip moleküllerdir ve plastik, yumuşak bir şekilde kalıplanabilen ve daha sonra sertleştirilebilen yüksek moleküler ağırlıklı organik polimerlerden üretilen sentetik malzemelerdir. Plastiklerin iki ana kategorisi geleneksel plastikler ve biyoplastiklerdir. Geleneksel plastikler fosil yakıtlardan elde edilen petrol türevi ürünlerdir. Bazen **“biyoplastik”** kelimesinin anlamı karıştırılabilmektedir. Avrupa Biyoplastikleri’ne göre biyoplastik, biyo-baz kökenli, biyolojik olarak parçalanabilen (biyobozunur) veya her iki özelliğe de sahip olabilen plastiklere verilen genel bir ifadedir. Bunun yanı sıra **“biyo-bazlı”** ve **“biyobozunur”** terimleri aynı anlama sahip değildir; birbirlerinin yerine kullanılamazlar. Sonuç olarak, biyoplastikler tek bir malzeme sınıfı değil, bundan ziyade farklı özelliklere ve kullanımlara sahip çok çeşitli malzemelerdir.

Şekil 3.1, biyoplastikler ve geleneksel plastikler olmak üzere iki ana gruba ayrılabilen plastik malzemelerin biyolojik olarak bozunabilirliğine ve bileşimine dayalı sınıflandırma sistemini tasvir etmektedir (European Bioplastics, 2023a). Sistemin çeyrekleri şu şekildedir: **i)** biyo-bazlı veya kısmen biyo-bazlı ve biyobozunur

olmayan biyoplastikler, **ii**) biyo-bazlı ve biyobozunur biyoplastikler, **iii**) fosil-bazlı ve biyobozunur biyoplastikler, **iv**) fosil bazlı ve biyobozunur olmayan geleneksel plastikler.



Şekil 3.1. Plastiklere yönelik sınıflandırma sistemi, bunları temel olarak biyoplastikler ve geleneksel plastikler olarak ayırtırmaktadır (European Bioplastics, 2023a).

Biyoplastikler, temel kimyasal bileşimlerine göre dayanıklı veya biyolojik olarak parçalanabilen (biyobozunur) polimerler olarak sınıflandırılabilir. 'Biyo-' öneki biyoplastiklerde bazen kökenine atıfta bulunmadan malzemenin biyo-fonksiyonelliğini belirtmek için (genellikle biyobozunurluk veya biyo-uyumluluk) (biyo-tabanlı) kullanılmaktadır. (Kabasci, 2014).

**Biyobazlı plastikler** tamamen veya kısmen biyokütleden üretilmektedir. Organik biyokütle mısır yağı, portakal kabuğu, çimen, nişasta ve bitkilerden oluşabilmektedir. Bu, biyo-bazlı polimerlerin doğal veya organik kaynaklardan (mısır, patates, tapyoka, pirinç veya buğday nişastası vb.) ve yağlardan (palmiye tohumu, keten

tohumu, soya fasulyesi vb.) veya polilaktik asit (PLA), polihidroksialkanoatlar (PHA) ve polihidroksibutirat (PHB) gibi fermantasyon ürünlerden türetildiği anlamına gelmektedir. Genel bir ifadeyle biyo-bazlı plastiklerin iki türü bulunmaktadır; **i)** genellikle tek kullanımlık ürünler için kullanılan biyo-bazlı ve biyolojik olarak parçalanabilir, **ii)** uzun vadeli ürünler için kullanılan biyo-bazlı ve dayanıklı. Fakat, biyo-bazlı polimerlerin tümü biyolojik olarak parçalanabilir değildir ve biyolojik olarak parçalanabilir plastiklerin tümü biyo-bazlı değildir (Bajpai, 2019).

**Biyobozunur biyoplastikler**, kompostlama veya anaerobik sindirim esnasında mikroorganizmalar tarafından belirli çevresel koşullar altında toksik yan ürünler salmadan doğal bileşenlere (su, CO<sub>2</sub> ve/veya CH<sub>4</sub>, yeni biyokütle ve mineral tuzları gibi) ayrışabilmekte ve daha sonra zararsız bir şekilde toprak ile birleşebilmektedir. Çeşitli uluslararası standartlarda, nihai ayrışmayı analiz etmek için test prosedürleri ve metodolojilerin biyolojik bozunma süreci gereklilikleri ana hatlarıyla açıkça belirtilmiştir. Bu standartların altında, her ikisi de fosil yakıtlardan elde edilen polikaprolakton (PCL) ve poli(butilen adipat tereftalat) (PBAT), biyolojik olarak parçalanabilirlik kriterlerini yerine getirebilmektedir (Kabasci, 2014).

**Kompostlanabilir plastikler** biyolojik olarak bozunabilir plastiklerin bir alt kategorisidir ve koşulların dikkatle yönetildiği bir ortamda ayrışması amaçlanmaktadır. Hızlı bir şekilde ayrışmaktadırlar (~80-90 gün) ve kompostu



kötüleştiren herhangi bir toksik yan ürüne neden olmazlar. Biyolojik olarak parçalanabilen plastikler, anaerobik sindirim ve kompostlama gibi atıkların imhası için yeni, çevre dostu çözümler sağlamaktadır. Bazı petrol bazlı plastikler de biyolojik olarak parçalanabilirken, biyo-bazlı biyolojik olarak parçalanabilir plastikler, yenilenebilir kaynaklardan üretildikleri için çevreye zararsız kabul edilmektedir (Filiciotto ve Rothenberg, 2021).

## **3.2. Biyoplastiklerin Kullanımı ve Önemi**

*Ulku Sayin, Yasemin Oztekin*

Plastikler, tüketicilere ilk sunulduğu günden bugüne inşaat ve çiftçilikten, sağlık hizmetlerine ve ötesine kadar birçok endüstrinin ayrılmaz bir parçası haline gelmiştir. Diğer yandan döngüsel bir plastik ekonomisinin hayata geçirilmesi, plastik kirliliğinin dünya çapında azaltılması açısından büyük önem arz etmektedir. Geri dönüşüm, plastikler (geri dönüştürülebilir plastikler) için en arzulanan veya geleneksel kullanım ömrü sonu çözümüdür. Geri dönüşüm bir seçenek olsa dahi, birçok plastik hala yanlış yerlere atılmakta veya çevreye bırakılmaktadır. Örnek olarak, dünya çapında genelinde yaklaşık 1 trilyondan fazla plastik poşet üretiliyor olduğu, normal ortalama işlevsel ömrünün yalnızca birkaç dakika olduğu ve bunların büyük bir kısmının çöp haline geldiği tahmin edilmektedir. Plastik atıklar ekosistemlerde birkaç yüz ila binlerce yıla kadar kalabilmekte ve hem insan hem de hayvan sağlığını tehdit eden tehlikeli mikro-plastiklere dönüşebilmektedirler. Aslında plastikler hem karada hem de denizdeki doğal ortamda ciddi bir tehlike

oluşturmaktadır. Bu nedenle kirliliği azaltmak için “yeşil malzemeler” bulma ihtiyacı elzemdir. Bu anlamda biyoplastikler son zamanlarda makul bir alternatif olarak büyük umut vaat etmekte ve plastik endüstrisinde hızla genişleyen bir pazar segmenti haline gelmektedir (Ferreira-Filipe ve ark., 2021). Yenilenebilir ve/veya biyolojik olarak parçalanabilir doğalarından ötürü fosil yakıt kullanımının azaltılmasına yardımcı olabilmekte, sürdürülebilirlik çabalarına teşvik edebilmekte ve işletmelere hammaddelerini çeşitlendirme imkânı sunabilmektedir.

Diğer plastiklerde olduğu gibi biyoplastikler de ambalaj, çiftçilik, tıp, otomobil endüstrisi, tüketici elektroniği, yiyecek-içecek ürünleri, tekstil, oyuncak, 3D baskı ve daha fazlasını içeren çok çeşitli endüstrilerde kullanım alanı bulmaktadır. Ayrıca biyolojik olarak parçalanabilen plastikler, çöp sahalarına taşınan atık miktarını da azaltmaktadır. Daha sürdürülebilir ve çevre dostu bir biyoekonomiye doğru bir sonraki adım olarak, toprak kaplı filmler, taşıma torbaları ve tek kullanımlık ambalajlar gibi bazı uygulamalarda biyolojik olarak parçalanabilen plastiklerin kullanılması tavsiye edilmektedir (Di Bartolo ve ark., 2021; European Bioplastics, 2023b).

Plastik endüstrisinde yeni kullanımlar ve süreçler keşfedildikçe biyoplastikler bir adım daha öne çıkacaktır. Şu an, her yıl üretilen 390 milyon tonun üzerindeki plastiğin %1’den daha azı biyoplastiklerden oluşmaktadır. Avrupa Biyoplastikleri ve Nova Enstitüsü, küresel

biyoplastik üretiminin 2022’de 2,23 milyon tondan 2027’de 6,3 milyon tona çıkacağını öngörmektedir (European Bioplastics, 2023c).

Bitki nişastalarının fermente edilmesiyle üretilen Polilaktik asitle (PLA) biyoplastiklerin ne kadar önemli ve faydalı olduğuna güzel bir örnek olarak bahsetmek yerinde olacaktır. Biyo-bazlı monomer laktik asidin kimyasal polimerizasyonundan elde edilen, biyobozunur bir biyoplastiktir ve piyasada en yaygın kullanılan biyoplastiklerden bir tanesidir. PLA’nın yaygın kullanımı, genellikle “endüstriyel tesislerde kompostlanabilir” olarak etiketlenen tek kullanımlık kaplar şeklinde mevcuttur. Gıda ambalajı, tekstil, mühendislik plastikleri, biyomedikal ekipmanlar ve daha pek çok farklı endüstride bu termoplastik poliester, mısır ve şeker kamışı gibi yenilenebilir kaynaklardan üretilmesinden dolayı kullanılmaktadır. Diğer biyopolimerlerle karşılaştırıldığında PLA üretimi, çevre dostu, biyolojik olarak parçalanabilirlik, geri dönüştürülebilirlik, kompostlanabilirlik ve hatta biyoyumlu olmak üzere çeşitli avantajlar sunmaktadır. Buna ek olarak, PLA üretimi sırasında karbondioksit tüketilmektedir (Farah ve ark., 2016). Gıda sektörü, çabuk bozulan gıdalara taşıma sırasında zarar vermemek için sıklıkla PLA kullanmaktadır. Öte yandan aşırı derecede kırılımandır ve çoğu ambalaj üretim tekniğiyle uyum göstermemektedir. Bu nedenle katkı maddeleri ile güçlendirilmesi gerekmektedir. Biyoyumluluğundan dolayı PLA

biyolojik olarak parçalanabilen tıbbi implantlar için mükemmel bir malzemedir.

Özetle biyoplastiklerin 21. yüzyılın çevre dostu ve yenilikçi malzemeleri olduğu ve gezegenimizin geleceği açısından büyük önem taşıdığı söylenebilir. Biyoplastikler, yeni sürdürülebilir malzeme çözümleri (kaynak bulma, üretim ve tüketim) arayışında çok sayıda fayda sunmaktadır. Bu nedenle biyoplastik üretimi son kırk yıldır birçok endüstri için bir öncelik olmuştur.

### **3.3.Biyoplastiklerin Kaynakları ve Üretim Yöntemleri**

*Onder Alici, Yasemin Oztekin*

Biyoplastikler saman, yağlar, mısır nişastası, talaş, talaş, geri dönüştürülmüş gıda atıkları, bitkisel yağlar vb. gibi yenilenebilir biyokütle kaynaklarından üretilen sentetik malzemelerdir. Bazı biyoplastikler kimyasal olarak lipitlerden (hayvanlardan veya bitkilerden), şeker türevlerinden veya şekerler veya lipitler gibi moleküllerin fermantasyonu yoluyla biyolojik olarak elde edilmesine rağmen, diğerleri polisakkaritler ve proteinler (soya proteini, gluten ve jelatin vs.) gibi doğal biyopolimerlerle reaksiyona girerek oluşturulmaktadır. Tam aksine fosil yakıtlı plastikler doğal gaz veya petrolden üretilmektedir (Wikipedia, Bioplastic, 2023). Hammaddelerin kaynağına ve alakalı polimer üretim teknolojisine bağlı olarak biyoplastik üretim yöntemleri dört ana gruba ayrılabilir (Şekil 3.2) (Song ve ark., 2011).



Şekil 3.2. Biyoplastik üretim yöntemlerinin şematik gösterimi

### 3.3.1. Biokütleden doğrudan ekstraksiyon

Proteinler ve polisakkaritler (nişasta, selüloz ve gluten vb.) gibi doğal olarak oluşan biyopolimerlerden biyokütle ekstraksiyonu, biyoplastik üretmek için kullanılabilir. Örnek olarak lignoselüloz biyokütlesi ve nişasta, düşük maliyetleri, bol bulunması ve yenilenebilir doğaları nedeniyle endüstriyel ortamlarda daha sık kullanılmaktadır (Imre ve ark., 2019). Kötü malzeme özelliklerinin ve kullanım kısıtlamalarının üstesinden gelmek için malzeme kaplama, harmanlama, nanopartikül katkı maddeleri ve diğer kimyasal veya fiziksel modifikasyonlar kullanılmaktadır (Bilo ve ark., 2018).

### 3.3.2. Doğal olarak oluşan veya genetiği değiştirilmiş organizmalar

Bazı mikroorganizmalar, hücrelerde enerji depolama malzemesi olarak görev alan alifatik poliesterleri sentezleyebilmektedir. Bu poliesterler daha sonra hasat edilmekte ve biyomühendislik teknikleri kullanımıyla

ticari olarak üretilmektedir. Polihidroksibutirat (PHB), polihidroksivalerat (PHV), polihidroksiheksanoat (PHH) ve bunların kopolimerlerinin tümü polihidroksialkanoatlar (PHA'lar) olarak adlandırılmaktadır (Chen, 2005). Alkalijenler, eutrophus ve siyanobakteriler dahil çok sayıda bakteri polihidroksialkanoatlar üretebilmektedir. PHA sentezi ve birikim mekanizmaları baz alınarak, PHA üreten bakteriler genel olarak iki gruba ayrılabilir: i) bir karbon kaynağından (oksijen, nitrojen ve fosfor gibi) PHA biyosentezi için gıda sınırlamasına ihtiyaç duyan bakteriler ve ii) PHA toplayan ve besin sınırlaması olmadan PHA'yı sentezleyebilen ve biriktirebilen bakteriler (Albuquerque ve Malafaia, 2018). Doğal olarak oluşan PHA üreten bakterilerin yaklaşık 250 farklı türü mevcuttur. Ancak *Cupriavidus necator*, *Pseudomonas oleovorans*, *Bacillus megaterium* ve *Alcaligenes latus* dahil olmak üzere yalnızca az sayıda bakteri endüstriyel PHA üretimi için benimsenmiştir (Tsang ve ark., 2019).

### **3.3.3. Biyo-bazlı monomerlerin kullanılması ile üretilmiş olanlar**

PLA bu gruptaki en yaygın kullanılan ve ticari olarak ulaşılabilen biyoplastiklerden bir tanesidir. Daha yeni bir gelişmede, şekerden yapılan biyo-etanol, biyolojik olarak parçalanamayan bir polimer olan polietilenin üretilmesinde de kullanılmıştır. Bir diğer biyo-bazlı bileşik ise poliglikolik asittir (PGA). Ayrıca düşük konsantrasyonlarda metal tuzu katalizörlerinin desteğiyle, glikolitten biyolojik olarak parçalanabilen bir alifatik poliester olan PGA'yı oluşturmak için halka açma

polimerizasyonu kullanılabilir (Yamane ve ark., 2014). Zaman, sıcaklık, katalizör konsantrasyonu ve zincir transfer ajanlarının tümü PGA polimerinin molar kütesini etkileyebilir (Hill, 2005).

### **3.3.4.Petrokimyasallar kullanılarak üretilmiş olanlar**

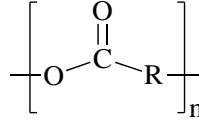
Petrokimyasal kaynaklardan üretilen biyoplastikler, standart petrokimyasal plastiklerden önemli ölçüde daha pahalı oldukları için ambalajlarda tek başına kullanılmaktan ziyade sıklıkla selüloz veya nişasta ile birleştirilmektedir (Alashwal ve ark, 2020). Polivinil alkol (PVOH), aromatik kopoliesterler ve alifatik poliesterleri içeren polimerler, petrokimyasal monomerlerden üretilmektedir ve onları enzimatik saldırıya ve biyolojik bozunmaya karşı yatkın hale getiren zayıf bağlara sahiptir. PVOH iyi bir biyoyumluluğa, hidrofiliğe ve biyolojik olarak parçalanabilirliğe sahiptir. Polivinil asetatın (PVAC) hidrolize edilmesiyle elde edilen vinil asetatın polimerizasyonundan üretilmektedir.

### **3.4.Biyoplastiklerin Oluşum Mekanizmaları**

#### *Onder Alici, Yasemin Oztekin*

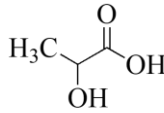
Biyoplastikler polisakkaritler, proteinler, şekerler ve lipitler gibi doğal veya sentetik kaynaklardan sağlanmaktadır. Biyoplastiklerin sentetik versiyonları çok çeşitli oluşum mekanizmaları yoluyla elde edilebilmektedir. Bu oluşum mekanizmasının en bilineni esterleşme reaksiyonudur. Nişasta veya şekerin fermente edilmesiyle oluşturulan monomerler biyopoliester üretiminde kullanılmaktadır (Bruder, 2015). Poliesterler,

bileşen monomerlerini bağlamak için ester bağlarının kullanıldığı polimerlerdir. Birçok sentetik poliester biyolojik parçalanma yoluyla parçalanabilmektedir ve bu ester bağlarının hidrolize edilmesi genellikle basittir (Ashter, 2016). Şekil 3.3 poliesterin genelleştirilmiş yapısını tasvir etmektedir.

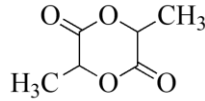


Şekil 3.3. Poliesterin genelleştirilmiş yapısı

Poliester bileşikleri arasında en yaygın olarak bilindik biyoplastik polilaktik asittir. Polilaktik asit sentezleme süreci, laktik asit üretimiyle başlamakta ve ara adım olarak hizmet eden laktitlerin oluşumu olan polimerizasyonla sona ermektedir. Polilaktik asit üretimi iki temel monomerin kullanımını içermektedir. Bunlar siklik bir diester olan laktit ve laktik asittir (Şekil 3.4).



Laktik asit

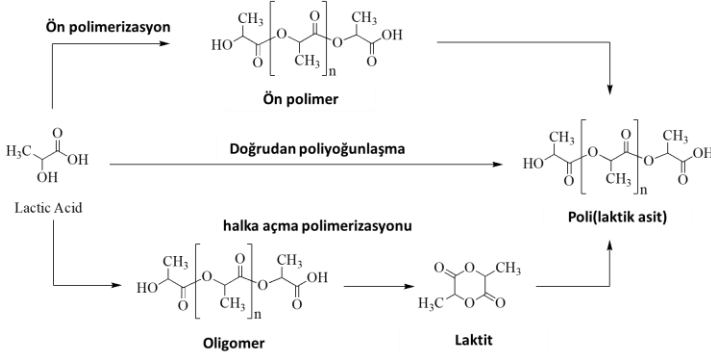


Laktit

Şekil 3.4. Laktit ve Laktik asidin genelleştirilmiş yapıları

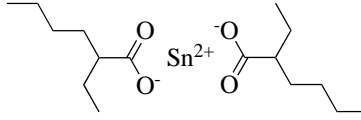
Bu monomerleri oluşturmak için genellikle mısır, manyok, şeker kamışı veya şeker pancarı küspesinden elde edilen fermente bitki nişastaları kullanılmaktadır. Polilaktik asit sentezinin genel şeması Şekil 3.5'te verilmiştir.



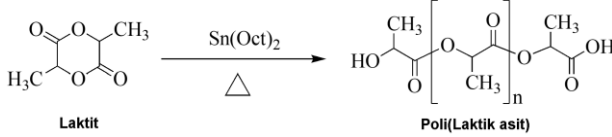


Şekil 3.5. Polilaktik asit polimerizasyon şeması (Wong ve ark., 2020).

PLA'nın sentezi laktik asit monomerlerinin direk olarak polimerleştirilmesiyle tamamlanabilmektedir (Wikipedia, Polylactic acid, 2023). Doğrudan poliyöğünleşme daha uzun reaksiyon süreleri ve eritici madde kullanımını gerektirmektedir. Nihai polimeri düşük veya orta moleküler ağırlıklı bir ürün olarak elde etmek mümkündür (Singhvi ve Gokhale, 2013). Ayrıca, laktitin çözelti veya süspansiyon halinde farklı metal katalizörlerle halka açılması polimerizasyonu, PLA'nın sentezlenmesinde en popüler yöntemlerdendir. Düşük moleküler ağırlıklı PLA düşük basınç altında depolimerize edildiğinde L-laktit, D-laktit veya mezo-laktit oluşmaktadır. Kullanılan öncüle bağlı olarak laktitin halka açılması polimerizasyonu, katyonik, anyonik veya koordinasyon mekanizmalarıyla eriyik veya çözelti halinde gerçekleştirilebilmektedir. Kalay oktoat,  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , (Şekil 3.6) halka açılması polimerizasyonu ile L-laktit üretimi için en yaygın olarak kabul edilen aktif öncüdür ve yüksek sıcaklıklarda düşük derecede rasemleşmeye sahiptir (Şekil 3.7) (Singhvi ve Gokhale, 2013).



**Şekil 3.6.** Sn(Oct)<sub>2</sub>'nin genel gösterimi



**Şekil 3.7.** Polilaktik asit için halka açılması polimerizasyonu şeması

Ayrıca kalay, alüminyum, kurşun, çinko, bizmut ve itriyum gibi geçiş metalleri de reaksiyonu kolaylaştırmaktadır (Agrawal ve Bhalla, 2003).

Biyolojik olarak parçalanabilen bir diğer önemli polimer ise poliglikolik asittir (PGA). Dehidrasyon reaksiyonu kullanılarak glikolik asidin yoğunlaştırılması, PGA'nın sentezlenmesi için en kolay yöntemdir. Ancak yeterince yüksek molekül ağırlığına sahip PGA bu basit yöntemle sentezlenemez. Glikolitin halka açma polimerizasyon yöntemi, yüksek molekül ağırlıklı PGA'yı sentezlemek için kullanılabilir (Şekil 3.8) (Yamane ve ark., 2014).



**Şekil 3.8.** PGA için halka açılması polimerizasyon şeması

PGA içeren malzemeler birçok organik çözücüye karşı dirençlidir ancak hidrolize karşı daha duyarlıdır (Song ve ark., 2011). Bu karakteristiklerinden dolayı PGA içeren

malzemeler çoğunlukla tıbbi uygulamalarda kullanılmaktadır (Yamane ve ark., 2014).

### **3.5.Biyoplastiklerin Geri Dönüşüm Mekanizması**

*Giulia Fredi, Alessandro Pegoretti*

Geleneksel plastiklerin biyoplastiklerle, yani biyo-bazlı ve/veya biyobozunur plastiklerle değiştirilmesi, plastik atık sorununu kesin olarak çözmek için yeterli değildir. Biyopolimerlerin tüm yaşam döngüsü boyunca sürdürülebilirliğini artırmak için, artan biyoplastik üretimi, biyopolimer ürünlerinin yaşamlarının sonunda etkili bir şekilde işlenmesi için verimli yöntemlerin benimsenmesi ile desteklenmelidir. Bu yöntemler arasında, geri dönüşüm ve özellikle mekanik geri dönüşüm önemli bir yer tutmalıdır, çünkü birçok yaşam döngüsü değerlendirmesi (YDD) çalışmasının gösterdiği üzere emisyonların, karbon ayak izinin ve hammadde tüketiminin azaltılmasına olanak tanımaktadır (Vu ve ark., 2020; Beltran ve ark., 2021). Bu, biyo-bazlı ve biyobozunur polimerler dahil olmak üzere tüm plastik ürünler için gereklidir.

#### **3.5.1.Biyoplastik geri dönüşümünün faydaları ve zorlukları**

Plastiğin yaşam döngüsü, kökeni veya bozunabilirliği ne olursa olsun, yalnızca imha seçeneklerinin geri dönüşümü içermesi halinde ekolojik olarak sürdürülebilirdir. Her ne kadar biyolojik olarak parçalanamayan plastiklerin kökeni ne olursa olsun geri dönüştürülmesinin uygun olduğu konusunda herkes hemfikir olsa da tek uygun imha

seçeneğinin sıklıkla biyolojik olarak parçalanma olarak görüldüğü biyobozunur polimerler için aynı şey söylenemez. Bununla birlikte, çoğu biyobozunabilir biyopolimer (örneğin PLA ve PHA) ortam koşullarında yavaşça bozunmaktadır, bu da biyoplastiklerin kirlenmeyi önlemek için kullanımının teorik faydalarını ciddi şekilde sınırlayabilmektedir. Ayrıca, plastiklerin biyobozunması çevreye zararlı etkisi olan kontrolsüz metan emisyonlarına yol açabilmektedir (Niaounakis, 2019). Ticari biyoplastikler endüstriyel kompost tesislerinde biyobozunmalıdır, ancak bu, birçok geri dönüşüm ve yeniden kullanım sürecinin ardından son yaşam döngü adımı olarak görülmelidir. Biyoplastiklerin imha edilmesi, değerli biyokaynaklı bileşiklerin ve doğal kaynakların (örneğin PLA için laktik asit) israfına neden olmaktadır. Bu bakış açısına göre kimyasal geri dönüşüm, atık biyoplastikleri monomerler ve ara ürünler için alternatif hammaddeye dönüştürebilmektedir, böylece birincil kaynakları korumakta ve biyoplastiklerin çevresel etkisini daha da aza indirmektedir (Niaounakis, 2019).

Ayrıca, biyo-bazlı biyobozunur olmayan polimerler, bioPET veya bioPE gibi, ömürlerinin sonunda petrol kökenli eşdeğerleri ile karıştırılabilmekte ve aynı tesislerde geri dönüştürülebilmektedir, ancak bu, biyobozunur biyopolimerler için her zaman geçerli değildir (Soroudi ve Jakubowicz, 2013). Örneğin, mevcut plastik şişe geri dönüşüm pazarı, çoğunlukla PET ve yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) ile ilgilenmektedir ve iyi kurulmuş işletme yöntemleri, memnun müşteriler,

ham kaynaklar ve ortaklara sahiptir. Şu anda kullanılan malzemeler karışımına yeni malzemeler eklenirse, bu koşulların hepsi yeni malzemeler için de sağlanmalıdır (Cornell, 2007). Biyobozunur biyoplastiklerin, özellikle ambalaj için kullanılanların, plastik geri dönüşümü ve yeşil atık kompostlama akışlarına dahil edilmesi, listeleme maliyetlerini artırabilmekte, verimi azaltabilmekte ve geri dönüştürülen veya kompostlanmış sonucun işlenebilirliğini ve kalitesini düşürebilmektedir (Soroudi ve Jakubowicz, 2013). Öte yandan, ayrı geri dönüşüm yollarının oluşturulması, yeterli miktarda biyoplastik atığı toplamaya, teknolojik olarak uygulanabilmektedir, verimli, etkili ve ekonomik kurtarma teknolojileri oluşturmaya ve tüketici sonrası biyo-bazlı ürünler için pazarlar oluşturmaya bağlı olarak meydana gelecektir (Cornell, 2007).

Biyoplastik pazarının önümüzdeki yıllarda genişleyeceği tahmin edilmektedir, bu nedenle hem biyobozunur hem de biyobozunur olmayan biyoplastiklerin geri dönüştürülmesi sorununu ele almak ve uzun vadede her ikisi için de en verimli geri dönüşüm yollarını araştırmak muhtemelen gerekli olacaktır.

### **3.5.2.Biyoplastikler için kullanım ömrü sonu yolları ve geri dönüşüm metotları**

Ürüne, pazar payına ve kullanımdan sonra toplama ve işleme altyapısına bağlı olarak, ideal ömür sonu seçeneği değişmektedir. Atık Yönetimi hakkında Avrupa Direktifi'ne (Directive (EU) 2008/98/EC, 2008) göre atıklar, yasalara ve düzenlemelere öncelik sırası belirleyen

belirli bir hiyerarşiye göre idare edilmelidir. Bu hiyerarşi, öncelikli seçenekler olarak önleme ve yeniden kullanımı öngörmektedir, ardından geri dönüşüm, enerji geri kazanımı ve depolama gelmektedir (Şekil 3.9).

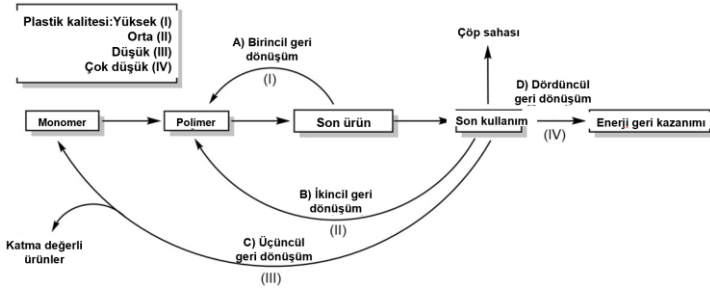
Geri dönüşüm, malzemeleri yeniden kullanıma hazırlamaktan sonra en iyi ikinci atık yönetimi stratejisidir; bu nedenle herhangi bir plastik malzemenin yaşam döngüsü, ancak imha alternatifleri arasında geri dönüşümün de dahil edilmesi durumunda gerçek anlamda sürdürülebilir kabul edilebilir. Biyolojik olarak parçalanamayan plastiklerin geri dönüştürülmesi, biyolojik olarak türetilmiş olsun veya olmasın, evrensel olarak uygun olarak kabul edilse de biyobozunur plastikler için genellikle kabul edilebilir tek yaşam sonu seçeneği olarak biyolojik parçalanma kabul edilmektedir. Bununla birlikte, kompostlama tesisleri gibi belirli ortamlarda parçalanacak şekilde üretildiklerinden dolayı, ticari biyobozunur biyoplastiklerin çoğunluğu, belirli koşullarda parçalanmak üzere tasarlandıklarından, mikroorganizmaların varlığında bile ortam koşulları altında kompost tesislerindeki örnek gibi yavaş yavaş ayrışmaktadırlar (Niaounakis, 2019).



**Şekil 3.9.** Avrupa Atık Yönetimi Direktifine göre atık işleme hiyerarşisi ((European commission, 2020)’den yeniden basılmıştır).

Biyobozunma, bir geri dönüşüm alternatifi olarak düşünülebilmemesine ve zaman zaman “organik geri dönüşüm” olarak adlandırılmasına rağmen (Kabasçı, 2014), genellikle plastik ürünlerin yaşam döngüsüne yeniden dahil edilecek plastik bileşenleri veya monomerleri geri kazanmak için uğraş göstermez. Mekanik (birincil veya ikincil) ve kimyasal (üçüncül) geri dönüşüm gibi diğer geri dönüşüm çözümleri ise özellikle bunu yapmak için tasarlanmıştır. Bu nedenle, örneğin biyobozunur plastikler, malzeme kalitesinin yüksek olması koşuluyla, geri dönüştürülmüş plastiğin işlenmemiş plastikle aynı amaca hizmet ettiği birincil geri dönüşüm yoluyla veya daha az zorlu uygulamalar için geri dönüştürülmüş plastiğin kullanılabilceği ikincil geri dönüşüm yoluyla mekanik olarak geri dönüştürülebilmektedir (Dorigato, 2021). Malzeme kalitesi belirli bir seviyenin altına düştüğünde, biyoplastikler daha sonra yeni polimerlerin veya diğer değerli bileşiklerin temeli olarak kullanılabilcek faydalı

molekülleri çıkarmak için kimyasal olarak geri dönüştürülebilmektedir. Sonuçta, malzeme kalitesi çok düşük olan biyoplastik atıklar biyolojik bozunma yoluyla işlenebilmektedir (Şekil 3.10). Bu nedenle, bu malzemelerin çevresel avantajlarını optimize etmek için, biyolojik olarak parçalanabilen plastik çöpler için biyolojik parçalanmanın her zaman optimum kullanım ömrü sonu seçeneği olduğu yönündeki ön varsayımı yapmak yerine, tüm uygulanabilir geri dönüşüm seçenekleri araştırılmalıdır.

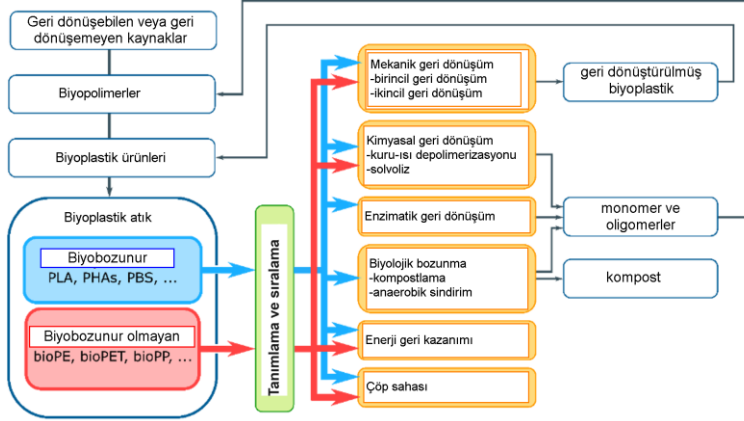


**Şekil 3.10.** Plastik atıkların çeşitli kullanım ömrü sonu seçenekleriyle ilişkili plastik malzemenin kalitesi (Lamberti ve ark., 2020 izniyle yeniden basılmıştır).

Biyobozunur ve biyobozunur olmayan biyoplastik atıkların olası yaşam sonu yolları Şekil 3.11'de gösterilmektedir. Tüm atık imha yolları, biyoplastik türlerinin tanımlanması ve sıralanması ile başlamaktadır, bu adımdan sonra farklı atık akışları şu yönlere yönlendirilebilmektedir: **i)** mekanik, kimyasal veya enzimatik (yalnızca biyobozunur plastikler için) tekniklerle geri dönüşüm, **ii)** biyobozunma, **iii)** enerji geri kazanımı veya **iv)** atık sahası.



Biyoplastiklerin kullanım ömrü sonu seçeneklerine ilişkin tartışma, biyobozunur biyoplastiklerin geri dönüşümü ve imha yolları daha ayrıntılı bir şekilde odaklanılarak Alt Bölüm 4.5’te devam edecektir.



**Şekil 3.11.** Biyolojik olarak parçalanabilen ve biyolojik olarak parçalanamayan biyoplastik atıklar için kullanım ömrü sonu yolları (Fredri ve Dorigato, 2021’den yeniden basılmıştır).

### 3.6.Günlük Biyoplastik Örnekleri

*Ulku Sayin, Yasemin Oztekin*

Biyoplastikler, yenilenebilir ve çevre dostu oldukları için petrol türevi plastiklere göre birçok avantaj sunmaktadır. Bu nedenle biyoplastiklerin kullanımı son on yılda önemli ölçüde artmıştır. Ambalaj, gıda hizmetleri, tarım ve bahçecilik, inşaat ve yapı, dayanıklı tüketim ürünleri endüstrisi, tıbbi ekipman, otomotiv ve havacılık ile kozmetik sadece şu anda kullanılan biyoplastik uygulamalarından bazılarıdır (European Bioplastics, 2023b).

Biyoplastikler, ambalaj sektöründe geleneksel plastikleri önemli ölçüde yerinden etmiştir. Ambalaj, özellikle gıda endüstrisinde plastiklerin en yaygın olarak kullanıldığı alanlardan biridir. Ambalaj malzemelerinin çoğunluğu yenilenebilir olmayan ve biyo bozunur olmayan sentetik plastiklerden oluştuğu için, ambalaj atıkları çöp sahalarında ilk sırada yer almaktadır. Sentetik polimerlerin özellikle gıda endüstrisinde ambalajlamada kullanılması çeşitli sağlık sorunlarıyla da ilişkilendirilmiştir. Bu nedenle ambalaj sektöründeki firmaların biyo-bazlı ve biyobozunur veya kompostlanabilir malzemelerin kullanımına geçmeleri gerekmektedir (Pilla, 2011). Petrolden türetilen standart sentetik polimerlerin aksine, polisakkaritler, proteinler ve lipitler veya bunların karışımları gibi sürdürülebilir ham kaynaklardan elde edilen biyoambalaj malzemeleri geri dönüştürülebilmekte ve yeniden kullanılabilir. Ayrıca biyopolimer filmler ve kaplamalar bariyer görevi görüp gıdanın bozulmasını önleyerek ve raf ömrünü uzatarak diğer ambalajlama şekillerini tamamlar niteliktedir. Alışveriş poşetleri, çöp poşetleri, tarım folyoları, bahçe ürünleri, tekstil ve oyuncaklar, ambalaj endüstrisinde biyoplastiklerin geniş uygulama alanlarından sadece birkaç tanesine örnektir. Nişasta ve proteinler, biyobozunur filmler ve kaplamalar olarak ambalajlama amacı için kullanılmış, meyve ve fındıkları hasardan korumuş, meyvelerin büzüşmesini azaltmış ve ekşimeyi engellemiştir. Biyobozunur plastik, PLA, tüm biyopolimerler içerisinde en yüksek mekanik dayanıklılığa ve ısı direncine sahip olduğu için, en yaygın

kullanımı gıda ambalajlarının üretiminde olmuştur; bunlar arasında gıda tepsileri, sofraya eşyaları (tabaklar ve çatal-bıçak dahil), su şişeleri, şekerleme paketleri, bardaklar vb. mevcuttur (Bajpai, 2019).

Biyoplastikler ve biyokompozitler, biyobazlı, biyolojik olarak parçalanabilir ve biyoyumlu özelliklerinden dolayı (biyomedikal uygulamalar açısından en kritik olanlar) çok çeşitli biyomedikal uygulamalarda (implantlar, doku mühendisliği, ilaç dağıtım sistemleri vb.) kullanıma yönelik yenilikçi malzemelerin geliştirilmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Biyoplastikler ve/veya biyokompozitler ayrıca biyomedikal mühendisliğinin çok önemli alt alanları olan kanser tedavisi ve teşhisinde, gen vektörlerinde, biyosensörlerde ve diş implantları gibi diş uygulamalarında da kullanılmaktadır (Pilla, 2011). Tıbbi ekipler, hastanelerde ve operasyonlarda giderek daha fazla oranda toksik olmayan, biyolojik olarak parçalanabilen, genellikle dikiş olarak bilinen, biyoplastik dikişler kullanılmaktadır. Sterilize edilmesi kolaydır, dayanıklıdır ve doku iyileşene kadar yerinde kalmaktadır, bu noktada vücut tarafından hiçbir iz bırakmadan yok edilebilmektedir. Biyoplastikler ayrıca kemik onarımı ve yeniden inşası için çivi, raptiye ve vida gibi aletlerin yapımında da kullanılmaktadır.

Son birkaç on yıl içinde biyoteknolojik gelişmeler, artan sera gazı emisyonları ve çevresel sürdürülebilirlik ve araç ömrü yönetimine daha fazla vurgu yapılması nedeniyle, biyoplastikler otomotiv sektöründe petrol kökenli

plastiklerin yerini almıştır. Plastikleri elyaflarla (doğal elyaflarla güçlendirilmiş biyoplastikler) güçlendirmek suretiyle üretilen biyokompozitler, (selüloz, soya, kenevir ve keten gibi) yenilenebilir kaynaklardan elde edilen liflerle üretilmekte ve otomotiv endüstrisinde en yaygın kullanılan biyoplastiklerdir.

Biyobazlı polipropilen (Bio-PP), çeşitli uygulamalarda (tamponlar, spoiler, gösterge panelleri, klima, akü kapakları, hava kanalları vb.) polipropilenin yerini almaya başlamıştır. PLA özellikle araç içi parçalar (paspaslar, halılar ve döşemeler vb.) için uygundur ve iyi mekanik özellikleri nedeniyle Biyopoliamidler (Bio-PA) hızlı bağlantılarda, pnömatik fren burunlarında, yakıt, hatlar, esnek borular ve sürtünme parçalarında kullanılabilir (Pilla, 2011; Barrett, 2019).

Tüketici elektroniği endüstrisinde, dokunmatik ekranlı bilgisayar kasaları, hoparlörler, klavye parçaları, taşınabilir kasalar, elektrikli süpürgeler ve dizüstü bilgisayar fareleri dahil olmak üzere giderek artan oranda biyoplastik ürün piyasaya sürülmektedir (Pilla, 2011).

Tarım endüstrisi, fosil yakıtlardan yapılan polimerlere daha iyi bir alternatif olarak malçlama işleminde biyobazlı plastiklerin kullanımını yavaş yavaş kabul etmektedir.

## Öne Çıkanlar

- “Biyobazlı” ve “Biyobozunur” terimleri aynı anlama gelmemektedir; birbirlerinin yerine kullanılamazlar.
- Biyobozunur biyoplastikler, belirli çevre koşulları altında mikroorganizmaların etkisiyle doğal maddelere parçalanma özelliğine sahiptir. Bu ayrışma süreci herhangi bir zararlı yan ürün üretmez ve biyoplastikler güvenli bir şekilde toprakla bütünleşebilir.
- Plastikler, tüketicilerle ilk kez buluştuğundan bu yana inşaat, tarım, sağlık ve daha fazlasını içeren birçok sektörde önemli bir rol oynamıştır.

## İlginç Sorular

- İlk biyoplastiği kim keşfetmiştir?
- Günlük hayatta en çok kullanılan biyoplastik nedir?
- Biyoplastiklerin en iyi bilinen oluşum mekanizması nedir?
- Biyoplastikler önemli midir? Neden?

## Referanslar

- Agrawal A., Bhalla, R., 2003, Advances in the production of poly (lactic acid) fibers. A review. *J. Macromol. Sci. Part C*, 43, 479.
- Alashwal, B.Y., Bala, M.S., Gupta, A., Sharma, S., Mishra, P., 2020, Improved properties of keratin-based bioplastic film blended with microcrystalline cellulose: a comparative analysis. *J. King Saud Univ. Sci.* 32(1), 853-857.
- Albuquerque, P.B.S., Malafaia, C.B., 2018, Perspectives on the production, structural characteristics and potential applications of bioplastics derived from polyhydroxyalkanoates. *Int. J. Biol. Macromol.* 107, 615-625.
- Ashter, S.A., 2016, Introduction to Bioplastics Engineering 1st Edition, *Elsevier Science*, ISBN: 9780323393966.
- Bajpai, P., 2019, Biobased Polymers Properties and Applications in Packaging, *Elsevier Science*, ISBN: 978-0-12-818404-2

- Barrett, A., 2019, History of Bioplastics in the Automotive Industry, <https://bioplasticsnews.com/2019/11/26/history-bioplastics-automotive-car-industry/> [Erişim tarihi: 23/02/2023].
- Beltrán, F.R., Gaspar, G., Dadrás Chomachayi, M., Jalali-Arani A., Lozano-Perez A.A., Cenis J.L. et al., 2021, Influence of addition of organic fillers on the properties of mechanically recycled PLA. *Environ Sci Pollut Res* 28, 24291–24304.
- Bilo, F., Pandini, S., Sartore, L., Depero, L.E., Gargiulo, G., Bonassi, A., Federici, S., Bontempi, E., 2018, A sustainable bioplastic obtained from rice straw. *J. Clean. Prod.* 200, 357-368.
- Bruder, U., 2015, User's Guide to Plastic Chapter 6: Bioplastics and Biocomposites, *Carl Hanser Verlag*, Munich, ISBN: 978-1-56990-572-2 Pages 41-46.
- Chen, G.Q., 2005, Polyhydroxyalkanoates, in *Biodegradable Polymers for Industrial Applications*, Smith, R. (ed.). *Woodhead Publishing*, Cambridge, 32-56.
- Cornell, D.D., 2007, Biopolymers in the Existing Postconsumer Plastics Recycling Stream. *Journal of Polymers and the Environment* 15(4), 295-299.
- Di Bartolo, A., Infurna, G., Dintcheva, N.T., 2021, A Review of Bioplastics and Their Adoption in the Circular Economy, *Polymers*, 13, 1229.
- Directive (EU) 2008/98/EC, 2008, “Directive (EU) 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on Waste”.
- Dorigato, A., 2021, Recycling of polymer blends. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* In Press. doi: 10.1016/j.aiepr.2021.02.005.
- European Bioplastics, Applications for bioplastics, 2023b, <https://www.european-bioplastics.org/market/applications-sectors/> [Erişim tarihi:19/02/2023].
- European Bioplastics, Bioplastics market data, 2023c, <https://www.european-bioplastics.org/market/> [Erişim tarihi: 9/02/2023].
- European Bioplastics, Bioplastics Material Coordinate System, 2023a, <http://en.european-bioplastics.org/press/faq-bioplastics/> [Erişim tarihi: 23/05/2022].
- European Commission, 2020, Waste Framework Directive [https://ec.europa.eu/environment/topics/waste-and-recycling/waste-framework-directive\\_en](https://ec.europa.eu/environment/topics/waste-and-recycling/waste-framework-directive_en) [Erişim tarihi:24/04/2021].
- Farah, S., Anderson, D.G., Langer, R., 2016, Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications - A comprehensive review. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 107, 367-392.
- Ferreira-Filipe, D.A, Paço, A., Duarte, A.C., Rocha-Santos, T., Patrício Silva, A.L., 2021, Are Biobased Plastics Green Alternatives? - A Critical Review, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 18(15):7729.
- Filiciotto, L., Rothenberg, G., 2021, Biodegradable Plastics: Standards, Policies, and Impacts, *ChemSusChem*, 14, 56.

- Fredi, G., and Dorigato, A., 2021, Recycling of bioplastic waste: a review. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* 4(3), 159-177.
- Hill, R.G., 2005, Biomedical polymers. In: *Biomaterials, Artificial Organs and Tissue Engineering*. Woodhead Publishing Series in Biomaterials, 97-106.
- Imre, B., Garcia, L., Puglia, D., Vilaplana, F., 2019, Reactive compatibilization of plant polysaccharides and biobased polymers: review on current strategies, expectations and reality. *Carbohydr. Polym.* 209, 20–37.
- Kabasci, S., 2014, Bio-Based Plastics Materials and Applications, *John Wiley&Sons*, Germany, ISBN: 978-1-119-99400-8
- Lamberti, F.M., Román-Ramírez, L.A., and Wood, J., 2020, Recycling of Bioplastics: Routes and Benefits. *Journal of Polymers and the Environment* 28(10), 2551-2571.
- Niaounakis, M., 2019, Recycling of biopolymers – The patent perspective. *European Polymer Journal* 114, 464-475.
- Pilla, S., 2011, Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications, *John Wiley&Sons*, USA, ISBN: 978-0-470-62607-8
- Singhi, M., Gokhale, D., 2013, Biomass to biodegradable polymer (PLA). *RSC Adv* 3, 13558–13568.
- Song, J., Kay, M., Coles, R., editors: Richard, C., Mark, K. 2011, Food and Beverage Packaging Technology Second Edition Chapter 11 Bioplastics, 295-319, *Blackwell Publishing Ltd.*, ISBN:9781444392180.
- Soroudi, A., Jakubowicz, I., 2013, Recycling of bioplastics, their blends and biocomposites: A review. *European Polymer Journal* 49(10), 2839-2858.
- Tsang, Y.F., Kumar, V., Samadar, P., Yang, Y., Lee, J., Ok, Y.S., Song, H., Kim, K.H., Kwon, E.E., Jeon, Y.J., 2019, Production of bioplastic through food waste valorization. *Environ. Int.* 127, 625-644.
- Vu, D.H., Akesson, D., Taherzadeh, M.J., Ferreira, J.A., 2020, Recycling strategies for polyhydroxyalkanoate-based waste materials: An overview. *Bioresour Technol* 298, 122393.
- Wikipedia the free encyclopedia, Bioplastics, 2023, <https://en.wikipedia.org/wiki/Bioplastic> [Erişim tarihi: 15/02/2023].
- Wikipedia the free encyclopedia, Polylactic acid, 2023, [https://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic\\_acid](https://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic_acid) [Erişim tarihi:15/02/2023].
- Wong, C.Y., Foo, D.C.Y., Sin, L.T., 2020, Design and Optimization of Water Recovery System for a Polylactide Production Process. *Process Integr. Optim. Sustain* 4, 149–161.
- Yamane, K., Sato, H., Ichikawa, Y., Sunagawa, K., Shigaki, Y., 2014, Development of an industrial production technology for high-molecular-weight polyglycolic acid. *Polym. J.* 46, 769–775.

## BÖLÜM 4: BİYOBOZUNUR PLASTİKLERİN ÖZELLİKLERİ

*Aniello Gervasio, Gennaro Velotto,  
Giulia Fredi, Alessandro Pegoretti*

### 4.1. Kimyasal Yapılar

*Aniello Gervasio, Gennaro Velotto*

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC), plastikleri “özelliklerini geliştirmek veya maliyetlerini düşürmek için tasarlanmış maddeler içerebilen polimerik malzemeler” olarak tanımlamaktadır. Kimyasal açıdan bakıldığında sonuç, monomer adı verilen ve sıkıştırılarak az çok karmaşık bir zinciri belirleyebilen bir dizi kimyasal birimin bağlanmasıyla elde edilmektedir. **i) Tek bir monomer varsa homopolimerleri, ii) polimer iki veya daha fazla farklı monomerden oluşturuluyorsa kopolimerleri ve iii) malzeme kimyasal olarak birleşmeden polimerleşen iki monomerin karışımıyla elde ediliyorsa polimer alaşımlarını** dikkate almak mümkün olacaktır.

Plastik organik bir bileşik olarak kabul edilmektedir. Bu şekilde tanımlanacak bir organik bileşik ise yapısındaki karbon (C) atomlarından oluşmaktadır. Plastik formülasyon durumunda bu karbon atomları kovalent bağlar vasıtasıyla hidrojen (H), oksijen (O) ve nitrojen (N) atomlarına bağlanmaktadır, fakat tek olarak değildir. Bu moleküller bağlanarak makromolekül olarak adlandırılan uzun zincirlerin oluşmasına sebebiyet vermektedir. Makromoleküller daha uzun veya daha kısa olabilmekte



ve polimerler meydana gelebilmektedir. Elde edilen polimerler, kullanımlarındaki çok yönlülüğü ve işleme/modelleme kolaylığı ile karakterize edilen malzemelerdir. Uygulamaya bağlı şekilde normal polimer bazına çeşitli maddeler (“dolgu maddeleri” olarak da adlandırılmaktadır) eklenebilmektedir. Bu maddeler, işlenebilirlik, görünüm ve dayanıklılık gibi arzulanan özelliklere göre plastik malzemeye belirli özellikler katabilmektedir.

Plastikler, diğer organik maddelerden farklı olarak doğada bulunmamaktadır ve gaz, petrol ve türevleri gibi doğal kaynaklardan yapay olarak sentezlenmeleri gerekmektedir. Bu nedenle üretim, fosil yakıtların ve bunların polimerlerinin (propilen, etilen, bütadien ve stiren gibi) çıkarılması ve işlenmesiyle başlamaktadır. Bilhassa petrol ve gaz hidrokarbonlardır, yani yalnızca karbon ve hidrojenle oluşan organik polimerik maddelerdir. Nihai ürünü, yani plastiği gerçekleştirmek için, bunları temel unsurlarına ayırtmak zaruri ve gereklidir ve bu ayırtma işlemi, uzun hidrokarbon zincirlerinin kırıldığı “çatlama” vasıtasıyla gerçekleştirilebilmektedir.

Özetle, “plastik kimyasının” etrafında döndüğü iki ana süreç türü bulunmaktadır: polimerizasyon ve polikondensasyon. Polimerizasyon, ısı, basınç ve enzimatik katalizleme reaksiyonlarının bir kombinasyonundan dolayı meydana gelirken, polikondensasyon, farklı reaktif görevlere sahip iki maddenin iki karışmaz sıvı içinde çözülmesinden oluşmaktadır; iki çözeltinin çalkalanarak karıştırılması

durumunda reaksiyon, dağılmış fazın parçacıklarının ara yüzünde (ara yüzey p.) meydana gelmektedir ve çözünmeyen polimer, granül formunda tortulaşmaktadır. Buna ek olarak ilk durumda etilen ve propilen gibi monomerler bozulmadan birbirine bağlanmaktadır; ikincisinde monomerler basitçe birbirine eklenmemekte, su veya metan moleküllerinin çıkartılmasıyla “yoğunlaştırılmaktadır”.

Bu kimyasal süreçlerin sonucunda, her biri farklı işlemlerle ve farklı kimyasal elementler ve bileşikler yoluyla elde edilen çeşitli plastik türler tanınabilmektedir:

- Poliüretanlar - PU: Uygun katalizörlerin varlığında diizosiyanatlar (molekülde 2 veya daha fazla  $-N=C=O$  grupları olan) ve polioller (2 veya daha fazla  $-OH$  hidroksil grupları) arasındaki kimyasal reaksiyonlar
- Politetrafloroetilen - PTFE (Teflon): Tetrafloroetilenin polimerizasyonu
- Poliasetaller - POM: Formik aldehitin polimerizasyonu
- Poliamid - PA: Diaminler ve dibazik asitler arasındaki veya laktamlar ve amino asitler arasındaki reaksiyon
- Polibutilenterfталat - PBT: Tereftalik asidin butilen glikol ile yoğunlaştırılması
- Polikarbonat - PC: Bisfenol ve fosjenin reaksiyonu
- Polifenilenoksit - PPO: 2,6-metilfenolün aromatik poliether polikondensasyonu
- Polietilen veya Politilen - PE: Etilenin polimerizasyonu
- Polifenilensülfid - PPS: Paradikloro benzenin solventlerin varlığında sodyum sülfid ile işlenmesi

- Polietilenterftalat - PET: Tereftalik asidin glikoletilen ile yoğunlaştırılması
- Polivinilidenklorür - PVDC: Poliviniliden klorürün polimerizasyonu
- Polimetilmetakrilat - PMMA: Metakrilik asidin polimerizasyonu
- Polivinildenklorür Klorür - CPVDC: Polivinil klorürün klorlanması
- Polipropilen - PP: Propilenin polimerizasyonu
- Polistiren veya Polistirilen - PS: Stirenin polimerizasyonu
- Genişletilmiş Polistiren - EPS: Stirenin bir patlatma maddesi varlığında polimerizasyonu
- Polivinilasetatlar - PVA: Vinil asetatın polimerizasyonu
- Polivinil Klorür - PVC: Vinil klorürün polimerizasyonu

Yukarıda açıklanan plastiklerin jenerik oluşturulmasında mevcut olan kimyanın aksine, biyolojik olarak parçalanabilen plastikler söz konusu olduğunda farklı bir yön izlemek ve “Yeşil Kimya” kavramını tanıtmak gerekmektedir.

“Yeşil veya Sürdürülebilir Kimya”, kimya endüstrisine yaklaşımı sürdürülebilir yollara doğru yönlendirmeyi amaçlayan bir kimya fikridir. Sürdürülebilir kalkınma, eski kimyasal yöntemlerin yeni temiz süreçlere dönüştürülmesini ve yeni çevre dostu ürünlerin tasarlanmasını gerektirmektedir. Hükümetlerin başlıca çevre kurumları, endüstri ve genel olarak kimya dünyası, kirliliği önlemek için kesin stratejilerin belirlenmesinde

aktiftir. Eylül 2015'te 150'den fazla uluslararası lider, küresel kalkınmaya katkıda bulunmak, insan refahını geliştirmek ve çevreyi korumak için Birleşmiş Milletler'de bir araya gelmiştir. Devletler topluluğu, temel unsurları yoksulluğu sonlandırma, eşitsizlikle mücadele ve sosyal ve ekonomik kalkınmayı amaçlayan 17 Sürdürülebilir Kalkınma Hedefi (SDG) ve 169 alt hedeften oluşan 2030 Sürdürülebilir Kalkınma Ajandası'nı onaylamıştır. Ayrıca bunlar sürdürülebilir kalkınmanın aşağıdaki gibi temel yönleriyle bağlantılıdır: üretim ve tüketim kalıplarının sağlanması (12. hedef); gezegendeki suyun sürdürülebilir yönetiminin sağlanması (6. ve 14. hedefler); dünya ekosisteminin korunması, onarılması ve sürdürülebilir kullanımının teşvik edilmesi (hedef 15); sürdürülebilir sanayileşmeyi ve yenilikçiliği teşvik etmek (hedef 9). Tüm hedeflerin 2030 yılına kadar gerçekleşmesi gerekmektedir. Bunların hepsine ulaşmak için, geleneksel plastiklerle aynı özelliklere sahip olan ancak çevreye zarar vermeyen malzemelerin, yani biyoplastiklerin bulunması gerekmektedir.

Netice itibariyle biyoplastikler, petrol rafinasyonundan değil, biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edildikleri için çevresel açıdan sürdürülebilir ve daha az kirletici malzemeler olarak değerlendirilebilmektedirler. Biyokütle terimi biyolojik olarak parçalanabilen ile aynı anlama sahip değildir fakat mikroorganizmaların (bakteri, mantar ve/veya küf) etkisi aracılığıyla parçalanan bir malzemeyi tanımlamaktadır. Bu nedenle, iki kategori: eğer çevrede doğal organizmalar

tarafından bağımsız olarak parçalanabiliyorsa **biyobozunur biyoplastik**, ya da eğer mikroorganizmaların eklenmesi yoluyla (mikrobiyal konsorsiyum) parçalanma için bir “teşvik” gerekiyorsa ve daha sonra gübre olarak kullanılabiliyorsa **biyokompostlanabilir** şeklinde birbirinden ayırt edilebilmektedir. Genel olarak biyoplastikler sentetik polimerler olarak göz önünde bulundurulabilmektedir ve biyopolimerlerden bahsetmek mümkündür. Özellikle bunlar, karboksilik asit ve bir alkol (veya bir amin) gibi iki monomerin H<sub>2</sub>O’nun eliminasyonu ile birleşmesinden elde edilen yoğunlaşma polimerleridir. Bu nitelik, bunların, enzimler (ve dolayısıyla onları içeren hücreler) gibi biyolojik maddeler tarafından orijinal durumlarına göre daha kolay hidrolize edilmesini sağlamaktadır. Biyolojik ajanların doğal kullanımını sağlamak için biyoplastiklerin, hücreler tarafından sindirilebilen veya en azından emilebilen moleküller içermesi gerekmektedir. Örneğin polietilen tereftalat (PET), %100 geri dönüştürülebilir bir yoğunlaşma polimeri olmasına rağmen, yapısını şekillendiren monomer hücreleri tarafından sindirilemediğinden dolayı biyolojik olarak parçalanamamaktadır. Bu, yeni plastik üretmek için geri dönüştürülmediği sürece çevreye atılamayacağı anlamına gelmektedir. Biyoplastiklerin formülasyonunun amacı ve belirli kimyasal özelliklerin varlığı, malzemenin diğer organizmalar tarafından kolayca imha edilmesini ve olası kullanımını sağlamaktır. Bu, hem gıda maddeleri için yeni kaynaklar temin etmeyi hem de biyolojik olarak parçalanamayan plastiklerden kaynaklanan genellikle

gözlemlenen çevre kirliliğinin azaltılmasını mümkün hale getirmektedir. Aslında, “bozunmayan” plastiklerin bozunması için on yıllar hatta yüzyıllar gerekmektedir (Kjeldsen ve ark., 2018), çünkü kimyasal yapı doğal olarak oluşan mikroorganizmalar, su veya karbondioksit tarafından yeterli şekilde değiştirilememektedir (Tokiwa ve ark., 2009; Babu ve ark., 2013).

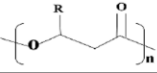
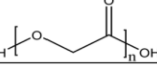
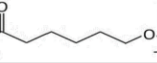
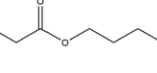
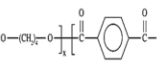
Biyobozunur plastikler bağlamında, kimyasal bileşime bağlı olarak, aralarında polilaktik asitin (PLA) gözlemlenebildiği farklı türdeki nihai ürünleri tanımlamak mümkündür. PLA, laktik asidin ( $C_3H_6O_3$ ) polimerizasyonundan türetilmektedir ve laktik fermantasyon işleminden yararlanılarak laktobasil gibi organizmalardan kolaylıkla temin edilebilmektedir. Laktik asit, hem bir karboksilik gruba (-COOH) hem de yoğunlaşma yoluyla birleşebilen bir alkolik gruba (-OH) sahip olmasından dolayı homopolimerlerinin sentezine iyi bir katkıda bulunabilmektedir. Bu işlem, polimeri oluşturmak için bir enzim ve ısı ile parçalanan, laktit adı verilen özel bir siklik dimerin formasyonunu içermektedir.

Plastiklerin kimyasal yapılarının analizleri, ayrışma koşullarının atılan plastik türünün hareketliliği, kristal yapısı, moleküler ağırlığı, fonksiyonel grupları vb. gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre belirlendiğini ortaya çıkarmıştır (Muthukumar ve Veerappapillai, 2015). Örneğin, yüksek moleküler ağırlığı, yüksek seviyede kristallenme, yüksek hidrofobiklik ve  $H_2O$ 'daki çözünmezlik, plastiklerin parçalanabilirliğini önemli ölçüde azaltabilen bazı faktörlerdendir (Muthukumar ve

Veerappapillai, 2015; Urbanek ve ark., 2018; Ghatge ve ark., 2020). Aslında bunlar, petrol bazlı plastikler olan polietilen ve polipropileni biyolojik olarak parçalanamaz duruma getiren niteliklerdir (Tokiwa ve ark., 2009, Ghatge ve ark., 2020).

Biyobozunur yapıların (biyobozunur polimerler) genel değerlendirmesinde, biyoplastiklerin bazı referansları, kimyasal yapılarıyla beraber aşağıda gösterilmektedir (Tablo 4.1).

**Tablo 4.1.** Biyoplastik ve ilgili kimyasal yapı örnekleri

| İsim                                 | Kimyasal Yapı                                                                     | Referans            |
|--------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| Polihidroksialkanoat (PHA)           |  | Priyadarsh, 2014    |
| Poliglikolik Asit (PGA)              |  | Samantara, 2020     |
| Polikaprolakton (PCL)                |  | Aoki ve Saito, 2020 |
| Polibütül Süksinat (PBS)             |  | Xu, 2019            |
| Polibütilen Adipat Tereftalat (PBAT) |  | Nobrega, 2012       |

## 4.2. Kimyasal Özellikler

### *Aniello Gervasio, Gennaro Velotto*

Plastiklerde belirli uygulamalarda metaller ve metaldışı malzemelerin tercih edilmesinin nedeni, işlenme kolaylığı, maliyet etkinliği, renklendirilebilme, akustik özellikler, termal yalıtım, elektriksel yalıtım, mekanik titreşim izolasyonu, korozyon direnci, kimyasal hareketsizlik, su iticiliği ve küf, mantar ve bakterilere karşı dayanıklılıkları gibi birçok faktöre bağlıdır. Diğer yandan biyoplastikler

ise fosil kaynakların kullanımını en aza indirgediği ve aynı zamanda ürünlerinin tüm yaşam döngüsü boyunca daha düşük emisyonlar sağlamasından dolayı önemlidir. Bu malzemeler aynı zamanda kaynak yönetimini ve biyoplastiklerden elde edilen ürünlerin yaşam döngüsünün sonunda mevcut olan seçenekleri de büyük ölçüde geliştirmektedir. Bu nedenle, bu tür “çevre dostu plastik”, atıkların sayısında ve ekosistem düzeyindeki etkisinde ve ayrıca bertaraf tesislerindeki iş yükünde önemli bir düşüşe olanak tanımaktadır.

Alt Bölüm 4.1’de verilen farklı biyoplastik örneklerine referans olarak, bahsedilen malzemelerin kimyasal özelliklerini vurgulamak mümkündür.

## **4.2.1.Polihidroksialkanoatlar – PHA**

Belirli bilinen bakteri türleri (*Bacillus*, *Rhodococcus*, *Pseudomonas*, vb.) tarafından sentezlenen polimerler, şeker veya lipitlerin fermantasyon işlemlerini gerçekleştirenlerdir. Bunlar %100 biyobozunur ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilmektedirler. Yan zincirlerin (-R) ve ana zincirin uzunluğunun (m) büyük değişkenliği nedeniyle, polihidroksialkanoatlar (PHA’lar), tipik termoplastik polimerlerden tipik kauçuklara (elastomerler) kadar değişen oldukça değişken kimyasal özelliklere sahiptir. Genel bir bakışla, yan alkil grubundaki (-R) karbonların (C) sayısına bağlı olarak kimyasal olarak üç sınıfa ayrıldıkları söylenebilir: bunlar, scl-PHA - kısa zincirli (5’ten az C atomu); mcl-PHA - orta zincirli (5-14 C atomu) ve lcl-PHA - uzun zincirli (14’ten fazla C atomu).



## 4.2.2. Poliglolik asit – PGA

IUPAC isimlendirmesine göre 1,4-Dioksan-2,5-dion olarak tanımlanmaktadır. Alifatik lineer poliester ailesinin bir üyesidir ve yoğunlaştırma veya polimerizasyon yoluyla elde edilebilmektedir. Özellikle glolik asidin polimerizasyonu yoluyla kimyasal sentez oluşabilmektedir, ancak hidroksikarboksilik asidin direkt olarak yoğunlaşması yüksek molekül ağırlıklı bir polimerin oluşumuna neden olmamaktadır. Bu nedenle tipik olarak glikit olarak bilinen siklik diesterin, katalizör olarak kalay (II) oktanoat kullanılarak halka açılması polimerizasyonu yöntemiyle üretilmektedir. Bu ikinci yolla daha yüksek moleküler ağırlığına sahip bir polimer oluşumunun elde edilmesi mümkündür. Son olarak kabataslak formül, monomer  $(C_2H_2O_2)_n$ , molar kütle (u) 58,04 ve yoğunluk ( $g/cm^3$ ) 1,530 olarak ifade edilmektedir.

## 4.2.3. Polikaprolakton – PCL

PCL, doğrusal alifatik poliester ailesine ait olan bir polimerdir. Katalizör olarak kalaylı oktanoat kullanılarak halka açılması polimerizasyonu yöntemiyle oluşturulmaktadır. Monomer birimi  $\epsilon$ -kaprolakton  $\epsilon$ -CL'dir, dolayısıyla kabataslak kimyasal formülü  $C_6H_{10}O_2$  olan siklik bir monomerdir. Belirtilen uygulama türüne bağlı olarak dimetilasetamid (DMAc), diklorometan (MC), tetrahidrofuran (THF), kloroform veya dimetilsülfoksit (DMSO) gibi farklı kimyasal yapıya sahip eritici maddelerle temas ettiğinde oda sıcaklığında çözünmektedir (Nishio ve Manley, 1990). Kimyasal

açından bakıldığında PCL'nin en önemli özelliği, fizyolojik bir ortamda bozunabilme yeteneğidir. Özellikle ana zincir boyunca mevcut olan alifatik ester bağının H<sub>2</sub>O molekülleri ile sahip olabileceği kolay etkileşim nedeniyle bozunma olayından etkilenmektedir. Bu mekanizma nedeniyle polikaprolakton biyolojik olarak aşınabilen başlıca polimerlerden biri olarak kabul edilmektedir (Ali ve ark., 1993). PCL'nin bozunma süreci en az iki adımla karakterize edilmektedir ve bunlardan birinde, ana zincir boyunca karboksil grupları tarafından otokatalize edilen ester bağının enzimatik olmayan toplu hidrolizi bulunmaktadır (Ali ve ark., 1993).

#### **4.2.4. Polibütül süksinat – PBS**

Polibütülen süksinat (PBS), C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> kabataslak formülüne sahip bütülen süksinat birimlerinden oluşan bir alifatik poliesterdir. PBS, süksinik asit ve 1,4-bütandiolün polikondensasyonu ile sentezlenebilmektedir. Sentez süreci iki aşamalı bir toplu polikondensasyon içermektedir. İlk aşama, süksinik asidin esterleştirilmesiyle oligomerlerin oluşumu ve kaldırılmasını içerirken, ikinci aşama vakum altında gerçekleştirilmektedir ve ilk aşamada oluşan oligomerler, yüksek moleküler ağırlık polimerin oluşması için transesterleştirme yapmakta ve fazla glikol ortadan kaldırılmaktadır (Xu ve Guo, 2010). Örneğin, *Candida Antarctica* tarafından katalize edilen şeker fermantasyonunu kullanarak biyolojik olarak elde edilebilmektedir (Azim ve ark., 2006). Nihai ürünün özelliklerini değiştirmek için, adipik asit ve tereftalik asit

dahil diğer monomerik birimlerle kopolimerizasyonla kopolimerler elde edilebilmektedir.

## 4.2.5. Polibütilen adipat tereftalat – PBAT

Polibütilen adipat tereftalat bir kopolimerdir ve daha kesin bir ifadeyle adipik asit ve dimetil tereftalat ile esterleştirilmiş 1,4-bütandiolün bir kopolimeridir. Bu aslında mükemmel özellikler ve iyi biyolojik parçalanabilirlik açısından en uygun kombinasyon gibi görünmektedir. Genel yapısı, biyolojik olarak parçalanabilirliğiyle ilişkili alifatik kısım ve geri kalan fiziksel/mechanik özellikleri sağlayan aromatik kısımdan oluşmaktadır. Alifatik ve aromatik poliesterlerin karışımı aynı zamanda kopolimerdeki homopolimerlerin bileşimlerini değiştirerek bozunma hızının kontrol edilmesine de olanak tanımaktadır. Ayrıca kimyasal yapısının sahip olabileceği birçok ince ayrıntı nedeniyle “rastlantısal bir kopolimer” olarak kabul edilmektedir. Kayda değer bir yapısal düzene sahip olmayan bu yapı, örneğin şişe üretmek için diğer (güçlü ve sert) biyobozunur polimerlerle harmanlanma işlemleriyle değiştirilebilmektedir. Üretimi, esneklik ve gerilme direncindeki benzerliklerinden dolayı düşük yoğunluklu polietilene göre (LDPE) pratik, tamamen biyobozunur bir alternatifi temsil etmektedir.

## 4.3. Fiziksel Özellikler

*Aniello Gervasio, Gennaro Velotto*

Küresel biyopolimer pazarının 2021’de 10,7 milyar ABD dolarından 2026’ya kadar 29,7 milyar ABD dolarına

ulaşması beklenmektedir. Biyoplastik ve biyopolimerlere olan talebin artması, çevrenin korunmasına yönelik kaygılardan ve kullanım olanaklarından dolayıdır. Bu bağlamda, belirli biyobozunur bileşiklerin fiziksel özelliklerinin sürekli analizi, tek formlu kullanımları veya farklı doğa ve sentezden gelen biyobozunur polimerlerin birleştirilmesiyle elde edilen kompozit malzemelerin üretimi için olasılıkları hipotezlemek amacıyla önemlidir. Fiziksel özelliklere atıfta bulunarak, bu bölümde, Alt Bölüm 4.1 ve 4.2’de daha önce raporlanmış olan en ilginç malzemelerin bazılarının özellikleri analiz edilecek ve tanımlanacaktır.

### **4.3.1.Polihidroksialkonatlar – PHA**

PHA’lar genellikle yarı kristal termoplastik polimerlerdir ve bunların fiziksel ve mekanik özellikleri, propilen ve düşük yoğunluklu polietilen gibi yaygın olarak kullanılan diğer plastiklerin özelliklerine benzemektedir. Bu poliesterlerin özellikleri kimyasal yapılarına (homopolimer veya kopolimer) bağlıdır ve çok sayıda farklı monomerin varlığı göz önünde bulundurulduğunda farklı özelliklere sahip nihai sonuçlar elde etmek mümkündür. PHA’ların en kullanışlı özellikleri arasında biyobozunurluk, biyouyumluluk ve düşük su buharı geçirgenliği yer almaktadır. Bu onları tıbbi-cerrahi veya gıda ambalajı gibi çeşitli sektörlerde oldukça ilgi çekici kılmaktadır. PHB, fosil kökenli polimerlerle (örneğin polipropilen) karşılaştırılabilecek yüksek erime noktası ve iyi gerilme mukavemeti gibi bazı termal ve mekanik özelliklere sahiptir. Ancak, PHB’nin, oda sıcaklığında

belirli bir zaman aralığında meydana gelen yeniden kristallenme sırasında büyük kristallerin oluşması nedeniyle bazı sertlik ve kırılabilirlik sorunları bulunmaktadır (“Young modülü” veya “elastisite modülü” ile doğrulanmıştır).

### 4.3.2. Poliglikolik asit – PGA

Poliglikolik asit, 35-40°C cam geçiş sıcaklığına ve 225-230°C erime sıcaklığına sahiptir. Bu polimer aynı zamanda onu suda çözünmez kılan yüksek derecede kristallenme (%45-55 civarında) ile de karakterize edilmektedir. (Middleton ve Tipton, 1998). Poliglikolik asidin çözünürlüğü, yüksek moleküler ağırlık formunun neredeyse her yaygın organik çözücüde çözünmez olduğu özel bir durumdur (aseton, diklorometan, kloroform, etil asetat ve tetrahidrofuran), ancak düşük moleküler ağırlıklı oligomerler, bunun yerine çözünür olacak kadar farklı fiziksel özelliklere sahiptir. Ancak, 1,1,3,3-heksafloro-2-propanol ve heksafloroaseton gibi yüksek sayıda flor atomu içeren çözücüler, yüksek PM’li poliglikolik asidi çözebilmekte ve elyaf ve filmlerin hazırlanmasında kullanışlı çözeltilerin hazırlanmasına olanak sağlamaktadır (Chen, 2001). PGA lifleri çok serttir ve 7 GPa gibi yüksek bir Young modülü değerine sahiptir (Middleton ve Tipton, 1998).

### 4.3.3. Polikaprolakton – PCL

PCL, uygun enzimlere ihtiyaç duyulduğundan daha önce tarif edilen diğer polimerlerden daha uzun bir biyobozunma süresine sahiptir (yaklaşık iki ila üç yıl) ve

bunlar Şu anda yalnızca bakteri veya mantar gibi bazı organizmalarda mevcuttur. Buna ek olarak, nispeten düşük bir maliyete sahiptir, çeşitli uygulamalarda başarılıdır, biyolojik olarak özüksenebilmektedir, nefes alabilmektedir, hidrofobik, kolayca pigmentlenebilmektedir ve renklendirilebilmektedir, yağa ve neme karşı dirençlidir, birçok malzemeye uyumludur ve çeşitli türdeki malzemelere iyi bir yapışma yeteneği olan substratlara sahiptir. 59-64°C’de erime sıcaklığına, -60°C’ye yakın cam geçiş sıcaklığına ve yaklaşık 360°C’de bozulma sıcaklığına sahiptir. Neredeyse kristal yapıda görünmekte ve 16 MPa çekme direncine ve 0,4 GPa gerilim katsayısına sahiptir. Son olarak, mükemmel esnekliğe ve dayanıklılığa (düşük sıcaklıklarda) sahiptir ve özellikle düşük yumuşama noktası nedeniyle sökülebilmekte ve kısa ömürlü plastiklerin gerekli olduğu uygulamalarda da kullanılabilir.

#### **4.3.4. Polibütül süksinat - PBS**

PBS, Young modülü 300 - 500 MPa olan, kristallenme derecesi %35 - %45 arasında değişen yarı kristalimsi bir polimerdir (Xu ve Guo, 2010; Gualandi ve ark., 2012). Erime sıcaklığı ( $T_m$ ) yaklaşık 130°C’dir ve cam geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) -34°C ile -15°C arasındadır (Zhihua, 2001). Hidrolitik bozunma fizyolojik koşullar altında (37°C ve pH=7.4) çok fazla yavaştır. Enzimlerin yokluğunda pH değişiklikleri ve sıcaklık artışları hızlanmayı tetikleyebilmektedir (Gualandi ve ark., 2012). Bununla birlikte, en etkili bozunma her zaman enzimler (Gigli ve ark., 2012; Gigli ve ark., 2013; Gigli ve ark., 2016)

tarafından elde edilmektedir ve bu bazen *Firmicutes* ve *Proteobakteriler* gibi mikroorganizmaların kullanılmasıyla ortaya çıkmaktadır (Suyama ve ark., 1998). Birincil bozunma sonrasında elde edilen ürün, yukarıda açıklandığı gibi süksinik asittir ve Krebs döngüsünde aracı bir maddedir. Bu nedenle teorik olarak  $H_2O$  ve  $CO_2$  varlığında insan vücudunda bozunabilmektedir (Manavitehrani ve ark., 2016). Bu polimerin biyomedikal alanda uygulanmasını limitleyen önemli bir faktör, hücrelerle etkileşimi zorlaştıran hidrofobikliğidir (Gualandi ve ark., 2012; Manavitehrani ve ark., 2016). Düşük cam geçiş sıcaklığı değeri, ekstrüzyon, enjeksiyonlu kalıplama ve termo-formlama kullanılarak kolay işlenebilirliğe olanak tanımaktadır (Miyata ve Masuka, 1998; Papageorgiou, 2005). Velhasıl, farklı özellikleri arasında, poliolefinlere benzer yüksek verimlilik, ham madde olarak doğal beyaz renk, yüksek kristalleşme hızı, yüksek esneklik ve dayanıklılık, iyi yalıtım kapasitesi, iyi uyarlanabilirlik (kullanım ihtiyacına göre özelleştirilebilmektedir) ve UNI EN 13432 ve UNI EN 14995'e uygunluk bulunmaktadır. PBS, PLA'ya göre daha az sert ve dirençli olmasına rağmen fiziksel özellikleri polipropilen ve polietilene benzemekte ve bu nedenle esnek veya sert ambalajlar oluşturmak amacıyla kullanılabilir.

#### **4.3.5. Polibütilen adipat tereftalat – PBAT**

PBAT'ın en önemli özelliklerinden bazıları olarak, yüksek bağlanma özellikleri, iyi izolasyon, yüksek esneklik ve direnç ve kullanımındaki çok yönlülük

gösterilebilmektedir. Ayrıca biçimsiz bir termoplastik hal, biyolojik olarak parçalanabilirlik, yüksek esneklik, iyi termal kararlılık (230°C'ye kadar), baskı yapma imkânı ve gıda ile temas halinde kullanım imkânı da gözlemlenmiştir. Ayrıca, erime noktası (DSC) 10°C/dk hızla 115-125°C, kristallenme noktası (DSC) 10°C/dk hızla 60°C %5 ağırlık kaybı ile (termogravimetrik analizde) 20°C/dk hızla 350°C, 55°C'de 6.4 mm kalınlıkta 1.82 MPa'da ısı sapma sıcaklığına (ASTM D6481), kopma uzaması %660 ve fleksiyonel dayanım 7.6 MPa ve fleksiyonel modül 125 MPa'dır. Ancak PBAT'ın özellikleri yapıdaki monomerlerin bileşimi ve molekül ağırlıklarının etkisi altındadır.

#### **4.4.Hazırlama Yöntemleri**

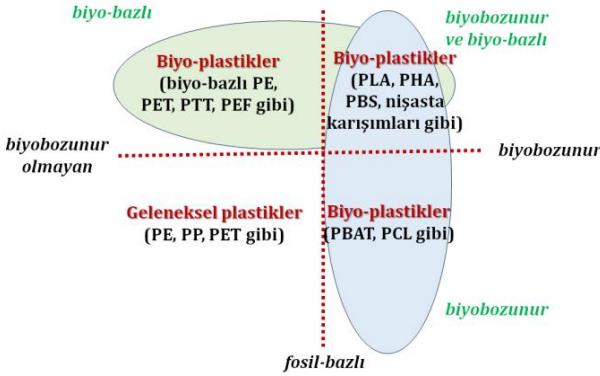
*Aniello Gervasio, Gennaro Velotto*

Avrupa Biyoplastik tanımına göre, bir malzemenin biyoplastik olarak tanımlanabilmesi için bu özelliklerden en az birine sahip olması gerekmektedir, yani biyobozunur olmalı veya “biyobaz” olmalıdır (European-Bioplastics, 2016; Şekil 4.1). İkinci terim, ürünün tamamen veya kısmen yenilenebilir kaynaklardan elde edildiğini gösterir (United States Department of Agriculture, 2006).

Biyolojik bozunma açısı göz önünde bulundurulduğunda, malzemenin çevreye olumsuz etkisi düşük olan doğal maddelere (malzeme ve proses sürdürülebilirliği) dönüştüren mikroorganizmaların müdahalesi aracılığıyla malzemenin dönüştürülme olasılığına atıfta bulunmaktadır. Biyobozunurluğun malzemenin



kökenine değil, kimyasal yapısına bağlı olduğunu vurgulamak elzemdir (European-Bioplastics, 2016).



Şekil 4.1. Tablo Avrupa Biyoplastik tarafından düzenlenmiştir (European-Bioplastics, 2016).

Biyoplastiklerin piyasadaki çokluğu ve aynı zamanda henüz çalışma aşamasında olanların çokluğu, atık yönetimini çok daha kolaylaştıracak ve gelecek vaat eden potansiyelleri de göz önüne alındığında, çok yakında geleneksel plastiklerin günümüzde kullanıldığı tüm alanlarda kullanılmaya başlanacaktır. Piyasada biyoplastiklerin bolluğu ve halen gelişim aşamasında olanların çokluğu, atık yönetimini çok daha kolay hale getirecek ve umut verici potansiyelleri göz önüne alındığında biyoplastikler, günümüzde geleneksel plastiklerin kullanıldığı her alanda çok yakında kullanılmaya başlanacaktır. Bununla bağlantılı olarak, hazırlama ve kullanım, aşağıdakiler de dahil olmak üzere çeşitli avantajları içermektedir: CO<sub>2</sub> etkisinin azaltılması, daha düşük üretim maliyeti (bazı türler için), fosil kaynaklarının (petrol) minimum düzeyde kullanımı ve

önemli olumsuz çevresel etkiye sahip bozunamayan plastik atıkların azaltılması gibi. Ayrıca üretim bağlamında, bu yenilikçi malzemelere olan ilginin arttığını doğrulayan durum biyoplastik pazarının istikrarlı bir şekilde büyümesidir. Biyoplastik üretimi 2010 yılında 700.000 tondan, 2015 yılında 1,7 milyon tona çıkmıştır (Soroudi ve Jakubowicz, 2013). Tahminler önümüzdeki yıllarda artış olasılığını doğrulamaktadır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Biyoplastiklerin küresel üretim kapasiteleri (European bioplastics, 2022)

Şekil 4.2’de verilen grafik (değeri 1.000 ton olarak ifade etmektedir) 2027 yılına kadar yaklaşık 6,2 milyon ton biyoplastik üretileceği tahminini göstermektedir (tahmini değer). Buna ek olarak AB Yönetmeliğine göre 2030 yılına kadar gıda ambalajları ve kapları yeniden kullanılabilir veya geri dönüştürülebilir olmalıdır (Gómez-Gast ve ark., 2022). Bu nedenle araştırmacılar, bu çok önemli kazanımı tamamlamak amacıyla yeni

biyopolimerlerin geliştirilmesiyle ilgili aktif olarak ilgilenmektedirler.

Biyoplastik üretimi aşağıda verildiği gibi farklı şekillerde gerçekleştirilmektedir:

#### **4.4.1.Doğrudan biyokütleden elde edilen**

Monosakkaritlerin tekrarı ile oluşan polisakkaritler (bir grup karbonhidrat) gibi. Doğada selüloz ve nişasta gibi bunların elde edilebildiği bitkiler mevcuttur. Bu iki madde işlenmektedir ve bazen farklı kullanım türlerine uyacak şekilde katkı maddeleri ile karıştırılmaktadır (Coles ve ark., 2011).

#### **4.4.2.Biyolojik olarak türetilmiş monomerlerden elde edilen**

Polilaktik asit (PLA), poliglikolik asit (PGA) ve biyopolietilen gibi. İlki mısır veya şeker kamışı gibi biyokütlelerin fermantasyonundan kaynaklanırken ikincisi biyokütlelerin fermantasyonundan ve glikolik asit halkasının yoğunlaşma veya polimerizasyon reaksiyonları yoluyla açılmasından kaynaklanmaktadır. Üçüncüsü, polietilenin (PET) yerini alması için analiz edilen ve biyokütlenin etilenden, dolayısıyla bir etanol türevinden fermentasyonuyla üretilen bir biyomateryaldir (Coles ve ark., 2011).

#### **4.4.3.Doğrudan mikroorganizmalardan elde edilen**

Belirli mikroorganizma sınıfları tarafından doğal olarak geliştirilen sentez süreçlerinden faydalanılmaktadır. Doğal bir enerji rezervi depolama mekanizmasının aktivasyonu

nenediyle, yararlı maddeler, mikroorganizmanın içinde granül halde bulunmaktadır (Coles ve ark., 2011). Bu tür bir polimer polihidroksialkanoat (PHA) olarak adlandırılmaktadır.

Üretilen biyoplastiklerin olası uygulamaları söz konusu olduğunda en büyük segmenti ambalajlar kaplamaktadır. Özellikle üretilen malzemelerin en az 1/3'ünün bu amaçla kullanıldığı düşünülmektedir. Bunun açık bir örneği, kullanımın en fazla olduğu gıda ambalajıdır. PLA özellikle sert ambalajlarda kullanılırken, esnek ambalajlara nişastadan yapılan ambalajlar, kompostlanabilir kahve kapsülleri ve gübrelenebilir dondurma kapları gibi çok çeşitli örnekler verilebilmektedir. Torbalar gibi taşıma ve hizmet ambalajları söz konusu olduğunda, yiyecekleri (ıslak atık) atmak için kullanıldığında daha sonra ikinci bir hayat verilebilecek (yeniden kullanım) gübrelenebilir torbalar popüler olmuştur. Bir torbanın kompostlanabilir olması için, üretim sürecinin sonunda elde edilen malzemenin kimyasal yapısı ile bozunabilirliği arasındaki yakın ilişkiyi tanımlayan Avrupa standardı EN13432'ye uygun olması gerekmektedir. Aşağıdaki bölümde, sadece somut bir örnek vermek gerekirse, biyoplastik üretiminin laboratuvar ortamında (kontrollü koşullarda) nasıl gerçekleştirilebileceğini tasvir etmeye yönelik faydalı protokoller gösterilmektedir.

Yöntem aşağıda özetlenmiştir:

## i) Güvenlik kuralları

- Koruyucu eldiven ve koruyucu gözlük kullanın
- Başlık ile çalışın

## ii) Malzeme

- 25 mL saf su
- 2,5 gr mısır nişastası
- 2,5 gr gliserin
- 3 mL 0,1 M HCl
- 3 mL NaOH 0,1 M
- Gıda boyası
- Turnusol kâğıdı

## iii) Prosedür

- 2,5 g mısır nişastasını ve 2,5 g gliserini 100 mL'lik bir behere tartın.
- 25 mL H<sub>2</sub>O ekleyin ve bir cam çubuk kullanarak karıştırın: opak, süte benzer bir karışım elde edilecektir.
- 3 mL 0,1 M HCl ekleyin ve sıcak bir plaka üzerinde karıştırarak birkaç dakika ısıtın. Karışım ısınmaya başladığında tekdüze, şeffaf bir renk alır ve ardından bir jel meydana gelir.
- Elde edilen jelin birkaç dakika soğumasını bekleyin, ardından turnusol kâğıdı kullanılarak nötralizasyon kontrol edilene kadar damla damla 0,1 M NaOH çözeltisi ekleyin.
- Renk açıkça görülünceye kadar damlalar halinde gıda boyası ekleyin ve iyice karıştırın.

- Elde edilen karışımı uygun bir kaba (örn. Petri kabı) koyun ve oda sıcaklığında birkaç gün veya 100°C'deki fırında 2 saat kurutun.
- Biyoplastiğin hazırlanmasını gliserol olmaksızın tekrarlayın ve önceki durumda olduğu gibi her zaman ince bir tabaka üzerine yayın. Gliserol ile ve gliserol olmadan elde edilen filmin özelliklerinin karşılaştırılması, reaktifin plastikleşme fonksiyonunun vurgulanması açısından önemlidir.
- Kuruduktan sonra biyoplastik filmler biriktirme için kullanılan substratlardan nazikçe çıkarılabilir.

#### iv) Beklenen Sonuçlar

Reaktif olarak gliserol kullanılarak oluşturulan malzeme elastik ve deforme olabilmektedir ve dolayısıyla plastik özelliklere sahiptir; ikinci durumda ise malzeme sert ve kırılmandır ve neticede deformasyona maruz kaldığında kırılmaktadır.

### 4.5.Biyobozunur Plastikler için Geri Dönüşüm Mekanizmaları

*Giulia Fredi, Alessandro Pegoretti*

Biyobozunma, biyobozunur biyoplastikler için mutlaka en iyi yaşam sonu seçeneği değildir. Bunun yerine, mekanik ve kimyasal geri dönüşüm, sırasıyla sentezlenen biyopolimerin veya yenilenebilir monomerlerinin ömrünü uzatabilmekte, böylece biyolojik bozunmayı erteleyebilmekte ve bu malzemelerin sürdürülebilirliğini daha da artırabilmektedir. Ancak biyobozunur biyoplastiklerin mevcut ve iyi bilinen geri dönüşüm

akışlarına dahil edilmesi, ayrıştırma maliyetlerini artırabilmekte, verimi azaltabilmekte ve geri dönüştürülmüş ürünün işlenebilirliğini ve kalitesini düşürebilmektedir. Ayrıca, biyoplastikler için ayrı geri dönüşüm akımları oluşturmak da bir seçenek olabilmektedir ancak bu, yeterli miktarda biyoplastik atık toplanmasına, verimli geri kazanım teknolojilerinin geliştirilmesine ve tüketici sonrası biyo-bazlı ürünler için hedef pazarlar yaratılmasına bağlıdır.

## **4.5.1.Mekanik geri dönüşüm**

Mekanik geri dönüşüm, plastiğin geri kazanılmasında birincil stratejidir çünkü genellikle daha ucuzdur, nispeten basit makineler gerektirmektedir ve kimyasal geri dönüşüme göre daha küçük çevresel etkiye sahiptir (Aumnate ve ark., 2017; Lamberti ve ark., 2020). Atık toplama, inceleme ve manuel veya otomatik ayırma, öğütme, yıkama, kurutma, birleştirme/ekstrüzyon ve taneleme gibi adımları da içeren mekanik geri dönüşümdeki ilk süreçlerdir (Pacheco-Torgal ve ark., 2019). Mekanik geri dönüşüm birincil ve ikincil geri dönüşüm süreçleri içermektedir. Birincil geri dönüşüm, yalnızca iyi bilinen bir geçmişi olan yüksek kaliteli plastik çöplerde kullanılabilen kapalı döngü bir teknolojidir (Worrell ve Reuter, 2014). Bunun aksine, tüketici sonrası plastiklerin mekanik olarak işlenmesi ikincil geri dönüşüm olarak bilinmektedir. Malzeme saflığının azalması ve ürünün ömrü boyunca ikincil geri dönüşümden sonra meydana gelen bozunma süreçleri nedeniyle, geri dönüştürülmüş malzeme genellikle işlenmemiş ürüne göre

daha düşük mekanik özelliklere sahiptir (Lamberti ve ark., 2020; Doğu ve ark., 2021).

Mekanik geri dönüşümün standart plastikler için belirlenmiş bir geri dönüşüm yaklaşımı olmasına rağmen, biyobozunur biyoplastiklere uygulandığında dikkatli kullanılmalıdır. Bu ailedeki polilaktik asit (PLA), polihidroksialkanoatlar (PHA'lar) ve poliglikolik asit (PGA) gibi polimerlerin çoğunluğu alifatik poliesterdir ve haliyle ısıya oldukça duyarlıdır (Letcher, 2020). Örneğin PLA ve PGA, renklenmeye ve mekanik performans kaybına neden olan ısı bozulmasına yatkındır. Yüksek higroskopisite bu sorunu daha da kızıştırmaktadır çünkü emilen su, yüksek sıcaklıklarda moleküler zincirlerin hidrolitik parçalanmasını teşvik etmekte, böylece termal bozulma artmaktadır. Sonuç olarak, bu biyoplastikleri fiziksel olarak işlemeyen önce doğru bir şekilde kurutmak üst düzey önem taşımaktadır. Ayrıca nem de içerebilen kâğıt kontaminantları verimli bir kurutmayı bloke edebilmektedir (Kabasçı, 2014).

PLA ile ilgili diğer bir endişe de malzemenin yapışkan hale geldiği düşük  $T_g$ 'sidir (55-60°C). Bu özellik, zayıf kristallenme oranlarıyla birlikte, filmler gibi şekilsiz atık plastik nesnelere kurutulmasını ve/veya kristallenmesini zor hale getirmektedir. Mekanik yeniden işleme sırasındaki termo-mekanik bozulma, malzemenin nihai biyolojik bozunabilirliğine zarar vermeyen uygun katkı maddeleri kullanılarak kısmen de olsa önlenmektedir (Beltran ve ark., 2021). İpek fibroin nanopartikülleri ve fonksiyonelleştirilmiş kitosan, PLA üzerinde



çekirdekleştirici etkiye sahip olan ve geri dönüşümün termal kararlılık, gerilme direnci, dayanıklılık ve gaz bariyeri performansındaki azalmayı dengelemeye hizmet eden iki organik dolgu maddesidir (Beltran ve ark., 2021). Benzer şekilde, termoplastik nişasta (TPS) kullanım esnasında hidrolize duyarlı olduğundan, daha az zorlu uygulamalar için geri dönüştürülmüş malzemeler kullanılmalıdır. Ayrıca geleneksel ambalaj polimerleriyle karışmamakta ve yüksek performanslı ikincil ürünlere birlikte geri dönüştürülememektedir (Niaounakis, 2019; Lamberti ve ark., 2020).

## 4.5.2. Kimyasal geri dönüşüm

Üçüncül geri dönüşüm olarak da bilinen kimyasal geri dönüşüm, atık malzemelerin polimer üretim zincirine yeniden dahil edilebilecek ve polimerizasyon için yeniden kullanılabilir monomerler ve/veya oligomerler gibi değerli kimyasallara dönüştürülmesini içermektedir (Niaounakis, 2013). Biyopolimerlerin üçüncül geri dönüşümü, birincil kaynakların korunması hedefiyle kontrollü bir şekilde depolimerize edilen alifatik poliesterlere odaklanmaktadır. Mekanik geri dönüşümün tam tersine, düşük kaliteli, heterojen, bozulmuş veya kirlenmiş plastik çöpleri yüksek katma değerli kimyasallara dönüştürmek için çeşitli kimyasal geri dönüşüm işlemleri kullanılabilir. Yine de genellikle daha yüksek sıcaklıklar gerektirmekte ve daha fazla enerji tüketmektedir.

Kimyasal geri dönüşüm, kuru ısıyla depolimerizasyon teknikleri (örneğin piroliz) veya solvoliz prosedürleri

(örneğin hidroliz, alkaliz) kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir (Piemonte ve ark., 2013; Vu ve ark., 2020). PLA, 160-180°C’de 2 saatte %95 dönüşüm oranıyla laktik asite hidrolize edilebilmektedir; burada hidroliz hızı, polimerik bağların, suyun ve asidik hidroliz yan ürünlerinin konsantrasyonuyla orantılıdır (Piemonte ve ark., 2013). Ayrıca PLA hidrolizi otokatalitiktir çünkü hidroliz, reaksiyonu daha da hızlandıran karboksil grupları yaratmaktadır. Hidroliz hızı, polimer kristallliği, pH ve sıcaklığın yanı sıra emilen su miktarı, difüzyon katsayısı ve parçalanacak ürünlerin çözünürlüğü gibi çeşitli parametrelerden etkilenmektedir (Schliecker ve ark., 2005).

Piroliz aynı zamanda PHB’nin geri dönüştürülebilirliğini incelemek için de kullanılmaktadır; birincil ürünler krotonik asit ve krotonat uç gruplarına sahip oligomerlerdir (Kaihara ve ark., 2005). Krotonik asit, dental tutkal, plastikleştiriciler, herbisitler ve kozmetik ürünlerin yapımında kullanılan kopolimerler (vinil asetat gibi) ve poli(krotonik asit) oluşturmak için polimerize edilebilmektedir (Ariffin ve ark., 2010). PHB hammaddesinin fiziksel şekli ve saflığı, krotonik asitin salınımı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Örneğin, kloroformda çözünerek saf PHB veriminin %60-65 olduğu, ancak kurutulmuş bakteri hücrelerinde PHB veriminin %20-25 olduğu keşfedilmiştir (Norrrahim ve ark., 2013). PHBV durumunda ısıl ayrışım, hidroksivalerat ve 2-pentenoik asit oligomerleriyle sonuçlanmıştır.

Buna ek olarak, son ısıl ayrışım ürünlerinin göreceli bolluğu ve bozunma hızı, bir katalizör eklenerek ayarlanabilmektedir. Örneğin, PHB ve PHBV'yi termal olarak parçalamak için CaO ve Mg(OH)<sub>2</sub> katalizörleri kullanılmaktadır (Ariffin ve ark., 2010), bu da nispeten düşük bir sıcaklıkta (230°C'ye karşı 290°C) düzenli ve seçici bir bozulmayı mümkün hale getirmektedir. Krotonik asit ve 2-pentanoik asit üretilmektedir ve bunlar, yüksek camsı geçiş sıcaklığı, suda çözünürlük, atık suların arıtımı ve tarımsal amaçlar için hidrojeller olarak ileriye dönük kullanımlar sunan poli (krotonik asit-ko-akrilik asit) oluşturmak üzere kopolimerleştirilmektedir.

### 4.5.3.Enzimatik geri dönüşüm

Enzimatik depolimerizasyon, monomerleri tamir etmek için biyobozunur biyoplastikleri seçici ve kontrollü bir şekilde parçalayan enzimlerin ve mikropların aktivitesine dayanmaktadır. Bu hedef, imha prosedürleri olan biyobozunma ve kompostlamanın tersine bu süreci gerçek bir geri dönüşüm yöntemi olarak ayırt eden durumdur. Kimyasal geri dönüşüm stratejilerine enzimatik ve mikrobiyolojik geri dönüşüm dahil edilebilmektedir.

Biyobozunur alifatik poliesterler olan PLA, polikaprolakton (PCL), polibütilen suktsinat (PBS) ve poli(bütülen adipat) (PBA) gibi maddelerin enzimatik depolimerizasyonu, özellikle lipaz veya Proteinaz-K kullanılarak gerçekleştirilmektedir ve elde edilen oligomerlerin depolimerizasyonu, Tablo 4.2'de listelenen birçok araştırma çalışmasının ve patentin konusu olmuştur (Niaounakis, 2019).

**Tablo 4.2.** Biyobozunur polimerlerin enzimatik ve mikrobiyal geri dönüşümüne ilişkin patentler ((Niaounakis, 2019) izniyle uyarlanmıştır).

| Biyopolimerler                    | Enzimler/<br>mikroorganizmalar                                                                                                            | Depolimerizasyon<br>ürünleri       | Patentler                                                                                                    |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| PLA (PLLA, PDLA), PBS             | Aminoasit dizisi içeren (SEK.Kimlik No:1; veya SEK.Kimlik No:5); veya mikromonospora gerilimi S0002                                       | Laktik asit                        | WO2016146540 A1 (2016, CARBIOS; CENTRE NAT RECH SCIENT; UNIV POITIERS)                                       |
| PLA (PLLA, PDLA)                  | Amino asit dizisini içeren polipeptit (SEK.Kimlik No:1; veya SEK.Kimlik No:5)                                                             | Laktik asit, laktik asit dimerleri | WO2016062695 A1 (2016, CARBIOS; AGRONOMIQUE INST NAT RECH; INST NAT SCIENCES APPLIQ; CENTRE NAT RECH SCIENT) |
| PLLA, PTT                         | Proteinaz-K; Lactococcus'un rekombinant gerilimi depolimeraz salgılayan lactis veya Escherichia coli; kütinaz                             | Laktik asit; tereftalik asit       | WO2014079844 A1 (2014, CARBIOS)                                                                              |
| PLLA, PDLLA, P(LLA-CL) P(LLA-TMC) | Hidrolaz; tercihen lipaz (Novozyme® 435); içinde organik eritici madde (ksilen, heksan/kloroform) veya reaktör akışkan (CO <sub>2</sub> ) | Siklik ester oligomerleri          | WO2004013217 A1 (2004, UNIV KEIO)                                                                            |

**Tablo 4.2. (devamı)** Biyobozunur polimerlerin enzimatik ve mikrobiyal geri dönüşümüne ilişkin patentler ((Niaounakis, 2019) izniyle uyarlanmıştır).

| Biyopolimerler             | Enzimler/<br>mikroorganizmalar                                                                | Depolimerizasyon<br>ürünleri                            | Patentler                                      |
|----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| PHA (PHB, PHBV), PBS       | Hidrolaz; tercihen lipaz (Novozyme® 435); dikloroetan veya asetonitril içinde                 | Siklik ester oligomerleri                               | JP2002320499 A (2002, UNIV KEIO)               |
| PCL                        | Hidrolaz; tercihen lipaz (Novozyme® 435); içinde toluen                                       | Dikaprolakton                                           | JP2002017385 A (2002, UNIV KEIO)               |
| PCL, PBA, PBS              | Hidrolaz; tercihen lipaz; reaktör akışkanda (CO <sub>2</sub> )                                | Siklik kaprolakton oligomeri, siklik ester oligomerleri | JP2003079388 A (2003, UNIV KEIO)               |
| PHB, PCL, PBA, PLA-CL, PTT | Hidrolaz; tercihen lipaz (Novozyme® 435); içinde Reaktör akışkan (CO <sub>2</sub> ) ve toluen | Siklik kaprolakton oligomeri, siklik ester oligomerleri | WO2005026245 A1 (2005, UNIV KEIO)              |
| PBSL                       | Esteraz; tercihen kütinaz veya lipaz                                                          | Süksinik asit                                           | JP2004290130 A (2004, MITSUBISHI CHEM CORP)    |
| PLA, PBS                   | Proteinaz-K (PEOx), lipaz CS <sub>2</sub> ; etanol içinde                                     | Monomer ve/veya oligomer                                | WO2010050482 A1 (2010, TOYO SEIKAN KAISHA LTD) |

## **4.5.4.Biyobozunma, kompostlama ve anaerobik sindirim**

### **4.5.4.1.Biyobozunma**

Biyobozunur biyoplastikler, biyobozunma veya organik geri kazanım olarak da adlandırılan bir süreç olan biyobozunma yoluyla parçalanabilmektedir. Biyobozunma, anaerobik sindirim, tarım alanlarında biyobozunma veya endüstriyel kompostlama yoluyla gerçekleştirilebilmektedir. Biyobozunmanın hızı, son kullanım izine, sıcaklığa, oksijen ve nem konsantrasyonlarına, mikroorganizma türüne ve miktarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Biyobozunma, oksijenle (aerobik) veya oksijensiz (anaerobik) olarak gerçekleştirilebilmektedir. Kompostlama, mantarlar, bakteriler ve aktinomisetler tarafından ılık veya yüksek sıcaklıklarda yapılabilmektedir. Benzer şekilde, bakteriler yüksek veya düşük sıcaklıkta anaerobik sindirme yapmaktadır. Biyobozunma, daha yüksek sıcaklıklarda ve kompost ve toprak ortamlarında bulunan mantarların varlığında daha hızlı gerçekleşmektedir. Biyobozunur plastiklerin tümü tüm biyolojik bozunma koşullarında parçalanmadığından, her biyolojik olarak bozunabilir biyoplastik türü için uygun biyolojik bozunma yolunu seçmek önemlidir (Letcher, 2020).

### **4.5.4.2.Kompostlama**

Kompostlama, bitki gelişimine faydalı olan CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, ısı, mineraller, biyokütle ve humusun üretimiyle sonuçlanan aerobik bir işlemdir. Bakteriler, mayalar ve mantarlar

dahil olmak üzere mikroorganizmalar bu sürecin harekete geçirilmesinden sorumludur. Kompostlama, Avrupa Birliği'nde başlıca iki direktif vasıtasıyla teşvik edilmektedir: 2008/98/EC Atık Direktifi (Directive (EU) 2008/98/EC, 2008), biyobozunur atıkların ayrı toplanması ve güvenli bir şekilde işlenmesini teşvik etmekte ve AB Konseyi Atık Toprağa Gömme Direktifi (1999/31/EC) (1999) üye ülkeleri depolama sahalarında bulunan biyobozunur atık miktarını azaltmaya çağırılmaktadır. Kompostlanabilir tüm plastiklerin biyobozunur olmasına rağmen biyobozunur plastiklerin tamamının kompostlanabilir olmadığını unutmamak önemlidir (Letcher, 2020).

#### **4.5.4.3. Anaerobik sindirim**

Anaerobik sindirim üç ana ürünle sonuçlanmaktadır: Bunlar; biyogaz (metan oranı yüksek ve yakıt olarak kullanılmaktadır), biyokatılar (organik madde üzerinde büyüyen mikroorganizmalar) ve likördür (çözünmüş organik madde). Anaerobik sindirim dört ana aşamadan oluşmaktadır: **i)** basit şekerler, yağ asitleri ve amino asitler oluşturmak için bakterilerin hücre dışı enzimleri tarafından karbonhidratlar, lipitler ve proteinler dahil olmak üzere karmaşık biyolojik makromoleküller üzerinde gerçekleştirilen hidroliz; **ii)** hidroliz ürünleri, uçucu yağ asitleri (VFA'lar) gibi ara maddeler oluşturan asidojenik mikroplar tarafından alındığında ortaya çıkan asidojeniz; **iii)** bu ara maddelerin asetat, hidrojen ve CO<sub>2</sub>'ye dönüştürüldüğü asetojeniz; ve **iv)** metanojenik

organizmaların ara maddeleri ve karbonu tükettiği metanojenez (Letcher, 2020).

## Öne Çıkanlar

- Plastik ve biyoplastiklerin uluslararası tanımları ve ekonomik-çevresel bağlantıları
- Plastik ve biyoplastiklerin fizikokimyasal özelliklerinin ve kaynak süreçlerinin değerlendirilmesi
- Biyoplastik üretim türlerini ve uygulama örneklerini ayırt etmeye yönelik Avrupa kavramları
- Biyobozunur plastiklerin mekanik olarak geri dönüştürülmesi, malzemelerin ısıya duyarlılığı ve düşük kristallenme oranları nedeniyle zorlayıcı olabilmektedir, ancak geri dönüştürülebilirliği artırmak ve biyolojik olarak parçalanabilirliği korumak için katkı maddeleri kullanılabilir.
- Biyobozunur plastikleri değerli kimyasallara dönüştürmek ve plastik ürünler için döngüsel bir ekonomi sağlamak için piroliz ve solvoliz gibi kimyasal geri dönüşüm yöntemleri kullanılabilir, ancak bu işlemler yüksek sıcaklıklar gerektirebilmekte ve enerji yoğun olabilmektedir.
- Enzimatik ve mikrobiyolojik geri dönüşüm, monomerleri ve diğer faydalı bileşikleri geri kazanmak amacıyla biyobozunur plastikleri seçici olarak parçalamak için enzimlerin ve mikropların kullanımını içermektedir ve biyolojik parçalama ve kompostlama gibi imha işlemlerinin aksine doğru bir geri dönüşüm metodu olabilmektedir.



## İlginç Sorular

- Plastiklerin ve biyoplastiklerin kimyasal özellikleri ve olası üretim süreçleri nelerdir?
- Biyoplastiklerin olası kimyasal ve fiziksel özellikleri nelerdir?
- Biyoplastikleri ve bağıntılı üretim için olası matrisleri ayırt etmeye yönelik temel kavramlar nelerdir?
- Biyobozunur plastiklerin mekanik olarak geri dönüştürülmesinin zorlukları nelerdir ve bunlar nasıl çözülebilmektedir?
- Piroliz ve solvoliz gibi kimyasal geri dönüşüm yöntemleri, plastik ürünler için döngüsel ekonomiyi hangi yollarla sağlamaktadır ve bu yaklaşımların olası dezavantajları nelerdir?
- Enzimatik ve mikrobiyolojik geri dönüşümün biyolojik bozunma ve kompostlama gibi geleneksel yöntemlerden farkı nedir ve bu yaklaşımların biyolojik olarak bozunabilir plastiklere yönelik olası faydaları ve sınırlamaları nelerdir?

## Referanslar

- Ali S.A.M., Zhong S.P., Doherty P.J., Williams D.F, 1993, Mechanism of polymer degradation in implantable devices, *Biomaterials*, 14, 9.
- Ariffin H., Nishida H., Hassan M.A., Shirai Y., 2010, Chemical recycling of polyhydroxyalkanoates as a method towards sustainable development. *Biotechnology Journal* 5(5), 484-492.
- Aumnate C., Kiesel R., Rudolph N., 2017, *Understanding plastics recycling: economic, ecological and technical aspects of plastic waste*. Munich (Germany): Hanser Publishers.
- Azim A., Dekhterman H., Jiang Z., Gross R.A., 2006, *Candida antarctica* lipase Bcatalyzed synthesis of poly(butylene succinate): shorter chain building blocks also work, *Biomacromolecules*, 7, 3093.

- Babu R.P., O’connor K., Seeram R., 2013, Current progress on bio-based polymers and their future trends. *Progress Biomater.*, 2(1), 1-16.
- Beltrán F.R., Gaspar G., Dadrás Chomachayi M., Jalali-Arani A., Lozano-Pérez A.A., Cenis J.L., de la Orden M.U., Pérez E., Martínez Urreaga J.M., 2021, Influence of addition of organic fillers on the properties of mechanically recycled PLA. *Environ Sci Pollut Res Int.*, 28, 24291–24304.
- Chen, G.Q., Zhang G., Park S.J., Lee S.Y., 2001, Industrial scale production of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate), *Applied microbiology and biotechnology*, 57(1-2), 50-5.
- Coles R., Kay M., Song J., 2011, Bioplastics, *Food and beverage packaging technology*, second edition
- Directive (EU) 2008/98/EC, 2008, “Directive (EU) 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on Waste”.
- Dogu O., Pelucchi M., Van De Vijver R., Van Steenberghe P. H.M., D’hooge D.R., Cuoci A., et al., 2021, The chemistry of chemical recycling of solid plastic waste via pyrolysis and gasification: State-of-the-art, challenges, and future directions. *Progress in Energy and Combustion Science*, 84, 100901.
- European Bioplastics, 2016, What are bioplastics? *European Bioplastics online source*, [Erişim tarihi: 27/12/2022], [https://docs.european-bioplastics.org/2016/publications/fs/EUBP\\_fs\\_what\\_are\\_bioplastics.pdf](https://docs.european-bioplastics.org/2016/publications/fs/EUBP_fs_what_are_bioplastics.pdf)
- European Bioplastics, 2022, Global production capacities of bioplastics, *European Bioplastics, nova-Institute*, (<https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/>).
- Ghatge S., Yang Y., Ahn J.-H., Hur H.-G., 2020, Biodegradation of polyethylene: a brief review. *Appl. Biol. Chem.*, 63(1), 1-14.
- Gigli M., Fabbri M., Lotti N., Gamberini R., Rimini B., Munari A., 2016, Poly(butylene succinate)-based polyesters for biomedical applications: a review, *European Polymer Journal*, 75, 431-460.
- Gigli M., Negroni A., Soccio M., Zanaroli G., Lotti N., Fava F., Munari A., 2013, Enzymatic hydrolysis studies on novel eco-friendly aliphatic thiocopolyesters, *Polymer Degradation and Stability*, 98, 934-942.
- Gigli M., Negroni A., Soccio M., Zanaroli G., Lotti N., Fava F., Munari A., 2012, Influence of chemical and architectural modifications on the enzymatic hydrolysis of poly(butylene succinate), *Green Chem.*, 14, 2885.
- Gómez-Gast, Natalia, Ma del Rocío López Cuellar, Berenice Vergara-Porras e Horacio Vieyra, 2022, Biopackaging Potential Alternatives: Bioplastic Composites of Polyhydroxyalchanoates and Vegetal Fibers, *Polymers* 14, n. 6: 1114. <https://doi.org/10.3390/polym14061114>

- Gualandi C., Soccio M., Saino E., et al., 2012, Easily synthesized novel biodegradable copolyesters with adjustable properties for biomedical applications, *Soft Matter*, 8, 56-5476.
- Kabasci S., 2014, *Bio-based plastics: materials and applications*. Chichester, United Kingdom: John Wiley&Sons Inc.
- Kaihara S., Osanai Y., Nishikawa K., Toshima K., Doi Y., Matsumura S., 2005, Enzymatic transformation of bacterial polyhydroxyalkanoates into repolymerizable oligomers directed towards chemical recycling. *Macromolecular Bioscience* 5(7), 644-652.
- Kjeldsen A., Price M., Lilley C., Guzniczak E., Archer I., 2018, A Review of Standards for Biodegradable Plastics, *Industrial Biotechnology Innovation Center*.
- Lamberti F.M., Román-Ramírez L.A., Wood J., 2020, Recycling of Bioplastics: Routes and Benefits. *Journal of Polymers and the Environment*, 28(10), 2551-2571.
- Letcher T.M., 2020, *Plastic Waste and Recycling: Environmental Impact, Societal Issues, Prevention, and Solutions*.
- Manavitehrani I., Fathi A., Badr H., et al., 2016, Biomedical Applications of Biodegradable Polyesters, *Polymers*, 8, 20.
- Middleton J.C., Tipton A.J., 1998, Synthetic biodegradable polymers as medical devices, *Medical Plastics and Biomaterials Magazine*.
- Miyata T., Masuko T., 1998, Crystallization behavior of poly(tetramethylene succinate), *Polymer*, 39:1399.
- Muthukumar A., Veerappapillai S., 2015, Biodegradation of plastics: a brief review, *Int. J. Pharmaceut. Sci. Rev. Res.*, 31(2), 204-209.
- Niaounakis M., 2013, *Biopolymers Reuse, Recycling, and Disposal*.
- Niaounakis M., 2019, Recycling of biopolymers – The patent perspective. *European Polymer Journal* 114, 464-475.
- Nishio Y., Manley R.J., 1990, Blends of cellulose with nylon6 and poly( $\epsilon$ -caprolactone) prepared by a solution-coagulation method, *Polym. Eng. and Sci.* 30(2), 71-82.
- Norrahim M.N.F., Ariffin H., Hassan M.A., Ibrahim N.A., Nishida H., 2013, Performance evaluation and chemical recyclability of a polyethylene/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) blend for sustainable packaging. *Rsc Advances* 3(46), 24378-24388.
- Pacheco-Torgal F., Khatib J., Colangelo F., Tuladhar R., 2019, *Use of Recycled Plastics in Eco-efficient Concrete*. Duxford, United Kingdom: Woodhead Publishing.

- Papageorgiou G.Z., Bikiaris D.N., 2005, Crystallization and melting behavior of three biodegradable poly(alkylene succinates). A comparative study, *Polymer*, 46:12081.
- Piemonte V., Sabatini S., Gironi, F., 2013, Chemical Recycling of PLA: A Great Opportunity Towards the Sustainable Development? *Journal of Polymers and the Environment*, 21(3), 640-647.
- Protocol: “PLS Chimica Basilicata”, <http://www2.unibas.it/plschimicabasilicata/>, 1999, Council Directive (EU) 1999/31/EC of 26 April 1999 on Landfill of Waste.
- Raza, Z.A., Abid S., Banat. I.M., 2018, Polyhydroxyalkanoates: Characteristics, production, recent developments and applications, *International Biodeterioration&Biodegradation*, 126, 45–56.
- Schliecker G., Schmidt C., Fuchs S., Kissel T., 2005, Characterization of a homologous series of D,L-lactic acid oligomers: a mechanistic study on the degradation kinetics in vitro [Biomaterials 24 (2003) 3835–3844] *Biomaterials* 26(7), 827.
- Soroudi A., Jakubowicz I., 2013, Recycling of bioplastics, their blends and biocomposites: A review. *European Polymer Journal*, 49, 2839-2858.
- Suyama T., Tokiwa Y., Oichanpagdee P., Kanagawa T., Kamagata Y., 1998, Phylogenetic affiliation of soil bacteria that degrade aliphatic polyesters available 81 commercially as biodegradable plastics, *Appl. Environ. Microbiol.*, 64, 5008-5011.
- Tokiwa Y., Calabia B.P., Ugwu C.U., Aiba S., 2009, Biodegradability of plastics, *Int. J. Mol. Sci.*, 10(9), 3722-3742.
- United States Department of Agriculture, 2006, *Biobased Affirmative Procurement Program*
- Urbanek A.K., Rymowicz W., Mironczuk A.M., 2018, Degradation of plastics and plastic-degrading bacteria in cold marine habitats, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 102(18), 7669-7678.
- Vu D.H., Akesson D., Taherzadeh M.J., Ferreira J.A., 2020, Recycling strategies for polyhydroxyalkanoate-based waste materials: An overview. *Bioresour Technol* 298, 122393.
- Worrell E., Reuter M. A., 2014, *Handbook of recycling: state-of-the-art for practitioners, analysts, and scientists*. Elsevier.
- Xu J., Guo B.H., 2010, Poly(butylene succinate) and its copolymers: research, development and industrialization, *Biotechnol. J.*, 5(11), 1149-1163.
- Zhuhua G., Hideki A., Haruhiko K., Yoshiharu D., 2001, Solid-State Microstructures, Thermal Properties, and Crystallization of Biodegradable Poly(butylene succinate)(PBS) and Its Copolyesters, *Biomacromolecules*, 2, 605-613.



## BÖLÜM 5: BİYOBOZUNUR PLASTİKLERİN KARAKTERİZASYONU

*Massimo Bersani, Laura Pasquardini,  
Giulia Fredi, Alessandro Pegoretti*

### 5.1.Giriş

*Massimo Bersani*

Polimerlerin ve plastiklerin karakterizasyonu, kimyasal ve fiziksel özelliklerinin saptanmasını içermektedir. Kimyasal özellikler arasında polimerin bileşimi (hangi monomerlerin hangi oranda kullanıldığı), polimerizasyon derecesi (kaç adet monomerin birbirine bağlandığı) ve malzemenin özelliklerini değiştirmek için eklenebilecek katkı maddeleri yer almaktadır. Fiziksel özellikleri arasında ise mekanik özellikler (direnc, sertlik ve elastikiyet gibi), termal özellikler (erime ve cam geçiş sıcaklıkları gibi) ve optik özellikler (saydamlık ve renk gibi) bulunmaktadır.

Polimerleri ve plastikleri karakterize etmek için kullanılan teknikler arasında polimerin kimyasal yapısını tanımlamak için kullanılabilen spektroskopi; erime noktası ve cam geçiş sıcaklığı gibi termal özellikleri belirlemek için kullanılabilen termal analiz ve malzemenin mukavemet ve elastikiyet gibi mekanik özelliklerini belirlemek için kullanılabilen mekanik testler bulunmaktadır. Diğer teknikler mikroskopi, reoloji ve kromatografiyi içermektedir. Genel olarak, polimerlerin ve plastiklerin karakterizasyonu, bunların özelliklerini ve davranışlarını anlamada önemli bir adımdır; bu, yeni

malzemelerin tasarlanması ve mevcut malzemelerin iyileştirilmesi için çok önemlidir.

Polimerler, çok çeşitli kimyasal yapılara ve fiziksel özelliklere sahip olan ve analizleri zor hale gelen karmaşık malzemelerdir. Polimerlerin analizinde ortaya çıkabilecek bazı temel zorluklar ve problemler şunlardır:

- i) ***Numune hazırlama:*** Polimer analizindeki ilk zorluk genellikle temsili bir numune hazırlamaktır. Polimerlerin çözünmesi veya dağılması zor olabilmekte ve fiziksel özellikleri nasıl hazırlandıklarına göre etkilenebilmektedir. Örneğin numune hazırlama esnasındaki mekanik basınç, polimerin yapısında ve özelliklerinde değişikliklere sebebiyet verebilmektedir.
- ii) ***Değişkenlik:*** Polimerler, moleküler ağırlıkları, dallanma dereceleri ve diğer faktörlerdeki farklılıklar nedeniyle yüksek derecede değişkenlik sergileyebilmektedirler. Bu değişkenlik, polimer analizinde istikrarlı ve güvenilir sonuçlar elde etmeyi zorlaştırabilmektedir.
- iii) ***Az miktarda bulunan türlerin karakterizasyonu:*** Polimerler, tespit edilmesi ve karakterize edilmesi zor olabilen saf olmayan, bozunma ürünleri ve katkı maddeleri gibi az miktarda bulunan türleri içerebilmektedir. Bu türler aynı zamanda polimerin özellikleri ve davranışı üzerinde de kayda değer bir etkiye sahip olabilmektedir.

- iv) **Çok bileşenli analiz:** Birçok polimer, farklı malzemelerin karışımları veya kompozitleridir ve bu da analizlerini daha kompleks hale getirebilmektedir. Bir polimer karışımının farklı bileşenlerini analiz etmek, kimyasal yapı ve fiziksel özelliklerdeki farklılıklara duyarlı özel tekniklere ihtiyaç duyabilmektedir.
- v) **Aygit sınırlamaları:** NMR spektroskopisi ve kütle spektrometrisi gibi polimer analizi için kullanılan bazı teknikler, özel cihaz ve uzmanlık gerektirebilmektedir. Bu teknikler aynı zamanda zaman alıcı olabilmekte ve geniş çaplı numune hazırlığı gerektirebilmektedir.
- vi) **Verilerin yorumlanması:** Son olarak, polimer analizinin sonuçlarını yorumlamak, özellikle birden fazla üst üste binen sinyal sergileyen karmaşık malzemelerle uğraşırken zorlayıcı olabilmektedir. Verilerin doğru yorumlanması, polimerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin yanı sıra kullanılan analitik tekniklerin sınırlamalarının da derin bir şekilde anlaşılmasını gerektirmektedir.

Özetle, polimerlerin analizi, bu malzemelerin karmaşıklığı ve değişkenliğinin yanı sıra analizleri için gereken özel teknikler ve uzmanlıklar dolayısıyla zorlayıcı olabilmektedir (Campbell ve ark., 2000; Brune ve ark., 2008). Ancak bu zorlukların üstesinden gelmek, polimerlerin özelliklerini ve davranışlarını anlamak ve performansı iyileştirilmiş yeni malzemeler geliştirmek için gerekmektedir.



Aşağıdaki verilen cümle polimer karakterizasyon analizlerindeki zorlukları temsil edebilmektedir:

*“İdeal olarak, bir polimer yapısının tüm yönlerini, performansını ilk prensiplerden tahmin etmek için yeterince ayrıntılı olarak karakterize etmek isteriz. Bunun mümkün olabileceğinden ciddi olarak şüpheliyim ve öyle olsaydı bile ekonomik olarak asla uygulanabilir olmayacağından eminim.”* (Billmeyer, 1976).

Bu bölümün amacı polimer karakterizasyonuna genel bir bakış sunmaktır. Beş bölümden oluşturulmuştur: morfolojik, kimyasal, mekanik, termal, fonksiyonel (optik, elektrik, dielektrik, hidrofilitik...). İlk iki nokta mikroplastik özelliklerle, diğer üç nokta ise makro özelliklerle ilgilidir. Daha fazla bilgi ve polimer karakterizasyonu için referans listesindeki yayınlar önerilmektedir.

## **5.2.Morfolojik Karakterizasyon**

*Massimo Bersani, Laura Pasquardini*

Biyobozunur plastiklerin morfolojik karakterizasyonu, yalnızca yüzey yapıları hakkında değil aynı zamanda biyolojik bozunma süreci sırasındaki aşınmaları hakkında da bilgi sağlayan farklı mikroskopi bazlı teknikler kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir. Bu amaçla kullanılabilir ve genellikle diğer polimer/plastik türleri için de kullanılan birkaç teknik bulunmaktadır. Analizin ölçeğine bağlı olarak, yaklaşık 1 µm çözünürlüğe ulaşabilen optik mikroskopi veya sub-mikrometre ölçeğine kadar inebilen iletim veya taramalı elektron

mikroskopî veya nanometre aralığı çözünlüğe ulaşabilen atomik kuvvet mikroskopî kullanılabilmektedir (Venkateshaiah ve ark., 2020). Bu teknikler, polimerizasyon işleminin ardından polimerik zincirlerin yapısını gözlemlmek, deliklerin veya kusurların varlığını kontrol etmek ve çevre ajanlarının bozunmasının etkisini izlemek için faydalı olabilmektedir.

Aşağıdaki paragraflarda biyobozunur plastiklerin morfolojik karakterizasyonu için faydalanılan ana teknikler rapor edilmiştir.

## 5.2.1. Optik ve eş odaklı mikroskopî

Optik mikroskopî, mikroskopî teknikleri arasında en basit olanıdır. Bir mikroskop, yakınlaşan iki mercek, bir objektif ve bir göz merceğinden oluşmakta ve çalışmak için merceklerin optik teorisini kullanılmaktadır; burada numuneden çıkan ışık, objektif tarafından toplanmakta ve mercek objektife doğru yönlendirilmektedir. Genellikle numune, yansıyan (episkopik) veya iletilen (diaskopik) ışıkla aydınlatılabilmekte ve sırasıyla mikro yapılara ilişkin gerekli bilgileri veya içgörülerini sağlamaktadır. Işık genellikle şarj bağlantılı kamera, fotodiyotlar, fotoçoğaltıcı tüpler tarafından toplanmaktadır. Mikroskobun teorik çözünlüğü yanal çözünlükte 200-300 nm, aksiyal çözünlükte ise 500-700 nm'dir.

Numunelerin boyutları nanometre ölçeğe düştüğünde optik mikroskopî çeşitlerinin kullanılması gerekmektedir. Floresanın uygulanmasıyla kırınımla sınırlı çözünlük nano boyutlara genişlemekte ve süper çözünlük elde

edilmektedir. Floresan tayf ölçümünde süper çözünürlük elde etmek için konfokal, multifoton, 4Pi mikroskopi ve yapılandırılmış aydınlatma ve uzamsal desenli uyarım kullanılabilir.

Lazer taramalı eş odaklı mikroskopi (LCSM), geleneksel geniş alanlı optik mikroskopiye kıyasla başka bir çeşittir ve kalın örnekler için bir dizi optik kesit alarak 3 boyutlu bir yeniden yapılanmaya sahip olma olasılığı ile odak düzleminde gelen arka plan gürültüsünün en aza indirilmesiyle karakterize edilmektedir. Anlık odak düzlemini aşan kalınlığa sahip örneklerden odak dışı ışığı çıkarmak için bir optik filtreleme tekniği kullanılmaktadır. Bu teknik, geleneksel floresan mikroskobundan daha iyi görüntüler sağlayabilmekte fakat LCSM, nano ölçekli çözünürlük sağlayamamaktadır.

Biyobozunur plastiğin yerinde kompostta makroskobik film bozunması gözlemlenmiş ve plastik üretimine eklenen parçacıkların bozunma sonrasında salınım salınmadığını belirlemek için mikroskobik analizden yararlanılmıştır (Sintim ve ark., 2019).

## **5.2.2. Geçirimli elektron mikroskopi (TEM) ve Taramalı elektron mikroskopi (SEM)**

Geçirimli elektron mikroskopi (TEM), optik mikroskopiyle benzer prosedürde çalışmaktadır ancak ışık yerine elektron kullanmakta ve elektronlar ışığa kıyasla çok daha küçük olduğundan, TEM'den elde edilen görüntüler çok daha yüksek optik çözünürlüğe sahip olmaktadır. Bu, TEM'in mevcut örneğin tek tek atomlar

kadar küçük olan en küçük ayrıntılarını açığa vurmasını sağlamaktadır. Bir TEM ölçümünde, yüksek enerjili elektronlardan oluşan bir ışın çok ince numunelerden geçmekte ve numunenin bazı bölgelerinden bloke edilebilmekte veya saptırılabilenekte ve daha sonra altından toplanmaktadır. Görüntünün karanlık kısmı, daha fazla elektronun iletildiği daha parlak kısma göre, numunede çok az elektronun iletildiği veya hiç elektronun iletmediği alanları temsil etmekte ve elektronların örnekle etkileşim şekline bağlı olarak bir dizi gri renk deseni elde edilmektedir. Numune hazırlamak oldukça meşakkatli olup, biyopolimer sistemlerin topolojik, morfolojik, bileşimsel ve kristal bilgilerine dair bilgiler elde edilebilmektedir.

Nanoselüloz örneklerinin morfolojisi TEM vasıtasıyla analiz edilmiş ve nanoselülozun sulu süspansiyonunun, yoğun katmanlı bir yapı oluşturan topaklaşan çubuk benzeri nanopartiküllerden meydana geldiği keşfedilmiştir (Barbash ve ark., 2016). Lathwal ve arkadaşları, bakteriyel izolatların sitozolünde yoğun polihidroksibutirat (PHB) granüllerinin birikimini gözlemlemek için bunun yerine TEM analizini kullanmışlardır (Lathwal ve ark., 2018).

Taramalı elektron mikroskopi (SEM), numuneleri taramak ve yüksek büyütme ve çözünürlükte görüntü sağlamak için yüksek enerjili bir elektron ışını kullanmaktadır. Elektron ışını numune üzerindeki elektronlarla etkileşime girmekte ve yüzey topografyası hakkında frekanslar üretmektedir. SEM görüntüleri, ikincil ve geri saçılan elektronlardan gelen sinyallerin analiz edilmesiyle elde edilmektedir. Bu

teknik, yalnızca yüzey morfolojisi hakkında değil, aynı zamanda enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) cihaza bağlandığında numunenin kristallliği ve element bileşimi hakkında da bilgi elde edilmesine olanak tanımaktadır. Örneğin biyopolimer sistemleri üzerindeki EDX çalışmaları, analiz edilen malzemenin elementel bileşimini ve analiz edilen numunedeki elementel haritalamayı sağlayarak elementel bileşimin, saf olmayan maddelerin, kimyasal modifikasyonların ve numunelerin işlevselleştirilmesinin belirlenmesine yardımcı olabilmektedir.

Numunenin hazırlanmasına bağlı olarak olası çözünürlük 1-2 nm arasındadır. SEM analizi yüksek vakum veya düşük vakum altında ve hatta ıslak koşullar altında gerçekleştirilebilmektedir. SEM analizi için numuneler genellikle yüzey elektriklenmesini önlemek için kaplanmaktadır. Geleneksel SEM'in bir türü, yüksek düzeyde odaklanmış bir elektron ışını aracılığıyla daha yüksek çözünürlüklü görüntüleyen ve daha geniş bir enerji aralığı sağlayan, uzaysal çözünürlüğü artıran ve örneklerin düşük potansiyellerde analizine olanak tanıyan alan emisyon taramalı elektron mikroskopi (FESEM)'dir. Çevresel taramalı elektron mikroskopi (ESEM) bunun yerine gazlı atmosferlerde (hava, azot, argon, oksijen ve hatta su buharı) çalışabilmektedir, böylece numunelerin "ıslak olarak görüntülenmesini" mümkün kılmaktadır. ESEM'i kullanarak kristalleşme, ıslanma, şişme, kuruma, erime, donma gibi dinamik olayların yanı sıra malzeme bozulmasını analiz etmek mümkündür.

SEM görüntüleme, bir biyopolimer ve kompozit filmdeki yüzey topografyasını, homojenliğini ve farklı bileşenler arasındaki herhangi bir faz ayrımını belirlemek için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Örneğin, tuz bataklığında 32 hafta sonra farklı plastiklerin yüzeyinin incelenmesi için kullanılmış olup, çukurlaşma, mikro çatlaklar ve zaman zaman üstteki yüzey katmanlarının kaldırılmış gibi görüldüğü alanlar ile karakterize edilen orta derecede bir bozulmanın gözlemlenmesinde yararlanılmıştır (Weinstein ve ark., 2020). Ahşap ve poli(bütülen adipat-ko-tereftalat), PBAT arasındaki uyumluluk, SEM analizi yoluyla kontrol edilmiş, esterleşmiş ahşap için iyi dolgu matrisi etkileşimi sergilerken kompozitler, esterleşme olmadan fazlar arasında zayıf ara yüzey durumu sergilemiştir (Yu ve ark., 2022). Poli(hidroksibutirat-ko-hidroksivalerat) (PHBV) liflerinin biyolojik bozunması, işlenmemiş ve işlenmiş kompozitlerin mikro yapısındaki farklılıkların altını çizen SEM analizi yoluyla değerlendirilmiştir (Hammiche ve ark., 2020).

### **5.2.3. Atomik kuvvet mikroskopi (AFM)**

Atomik kuvvet mikroskopi genel olarak polimerlerin karakterizasyonunda tercih edilen bir teknik haline gelmiştir. Başlıca avantajları, analiz sırasında vakum ortamında çalışmaya veya numuneleri iletken bir katmanla kaplamaya gerek olmamasıdır; dahası atomik çözünürlükle yüksekliği ve pürüzlülüğü doğrudan ölçmek mümkündür. Buna ek olarak AFM tekniği, farklı polimer filmlerin morfolojisinin, mikro yapısının ve kristalliğinin

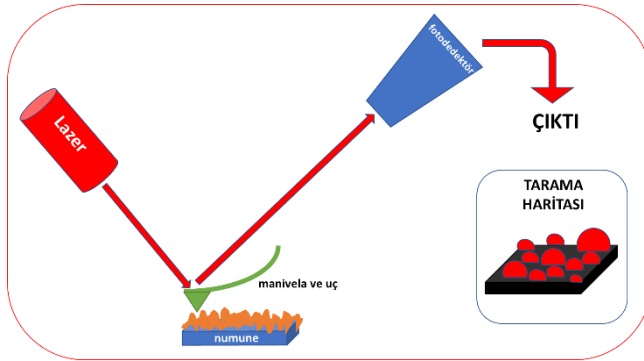
karakterizasyonu için önceden karmaşık numune değerlendirmesi gerektirmemektedir.

Uç ve yüzey arasındaki etkileşim, temas halindeyken veya son derece yakinken, farklı kuvvet türleri tarafından yönlendirilmektedir. Bunlardan başlıcaları Van der Waals etkileşimi, Coulomb kuvveti ve kılcal etkidir. Son derece küçük mesafelerde, genellikle elektrostatik kuvvet tarafından maskelenen Van der Waals etkileşimleri önem kazanmaktadır. AFM, uç ile numune arasındaki etkileşimin türüne ve analiz edilecek yüzey özelliklerine bağlı olarak farklı şekillerde fonksiyon gösterebilmektedir. Yaygın olarak kullanılan iki yöntem temaslı mod ve temassız moddur. Temas modunda uç, numunenin yüzeyi ile temas halindedir ve etkileşim, uç ile numune arasındaki Van der Waals etkileşimi tarafından ayarlanır. Numunenin yüzeyi, ikisi arasındaki etkileşim itici hale gelinceye kadar uca yakınlştırılmaktadır. Bu noktada manivela, tarama boyunca tarayıcı elektroniğinin elektroniği tarafından döndürülmekte ve sabit tutulmaktadır. Numune, x ve y boyunca ucun her iki yönde de düz bir çizgi oluşturacağı şekilde x ve y yönlerinde hareket ettirilmekte; uç, yüzeyde bir engel veya çöküntüyle karşılaştığında, manivela bükülmeye başlamakta ve diyot, ışık yoğunluğunda bir değişiklik tespit etmektedir.

Buna karşılık temassız modda, manivela numuneye yaklaştırılmakta ve her salınımında yüzeye hafifçe çarparak onunla etkileşime girmeye başlanmaktadır. Bu şekilde uç, numuneye daha kısa süre temas halinde kalmakta,

böylece hem numuneyi hem de kendisini kırarak dirence neden olma olasılığı azalmaktadır. Çalışma modunun seçimi numune özelliklerine göredir. Alet prensibinin bir görüntüsü Şekil 5.1’de gösterilmektedir.

Bir AFM cihazının mekânsal çözünürlüğü; numune yüzeyine dik z eksenindeki çözünürlük ve x ve y yönlerindeki yanal çözünürlük olarak iki kısma ayrılabilir. Dikey çözünürlük  $\Delta z$ , cihaz tarafından tespit edilebilen minimum yükseklik farkı olarak tanımlanmaktadır; bu, numunenin elastik özelliklerine, cihazın parametrelerine ve ölçüme (tarama hızı, incelenen alanın boyutu, geri bildirim sisteminin parametreleri) bağlıdır. İdeal bir numune ve ideal parametrelerle ilgilenilirken dikey çözünürlük  $^{\circ}A$ ’nın onda birine kadar çıkabilmektedir. AFM ucu sonsuz inceliğe sahip olmayıp kendi ölçeğine sahip olduğundan dolayı, yanal çözünürlük, eğrilik yarıçapına bağlıdır. Örnek vermek gerekirse, dikey çözünürlüğün  $1^{\circ}A$  olduğunu varsayarsak, eğrilik yarıçapı 10 nm olan bir uç için tipik yanal çözünürlük yaklaşık 3 nm’dir.



Şekil 5.1. AFM görüntüleme şeması ve ilgili veri



AFM görüntüleme, Wu ve arkadaşları tarafından, peroksit ile ekstrüzyondan önce ve sonra PLA/PBS/PBAT üçlü karışımlarının morfolojisini kontrol etmek için kullanılmıştır (Wu ve ark., 2020). AFM görüntülerinde, bu üç polimerin oranına bağlı olarak, karışımlardaki PBAT-PBS çekirdek-kabuk fazının damlacık fazına veya eş-sürekli faza dönüştüğü izlenimini ortaya koymuştur. Nişasta bazlı biyoplastiğin yüzey topografyası ve üç boyutlu yapısı, filmin çapraz bağlanmadığı çapraz bağlı filmlere kıyasla jelatinleştirilmemiş nişasta granülleri içeren pürüzlü bir yüzey gösteren AFM aracılığıyla incelenmiştir (Chakraborty ve ark., 2022). Polilaktik asit (PLA) çekirdeği ve polivinilpirolidon (PVP) kabuğuna sahip bir koaksiyel elektrospun lif iskelesi, yara iyileşene kadar enfeksiyonların önlenmesi için bir antibiyotik yüklüdür ve elektrospun lifleri karakterize etmek için AFM analizi kullanılmıştır (Hajikhani ve ark., 2021); ve lif yüzeyinin pürüzlülüğü, lifin dokuya yapışmasını doğrudan etkilemektedir.

### 5.3. Kimyasal karakterizasyon

*Massimo Bersani, Laura Pasquardini*

Biyobozunur plastiklerin kimyasal karakterizasyonu farklı teknikler kullanılarak elde edilebilmektedir. Temel bilgiler X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Uçuş Süresi İkincil İyon Kütle Spektrometresi (ToF-SIMS), X-Işını Kırınımı (XRD), Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Mikro-RAMAN Spektroskopisi ve X-Işını Floresansı (XRF) gibi yöntemler aracılığıyla elde edilebilmektedir. Aşağıdaki paragraflarda bu

teknikler kısaca açıklanacak ve biyobozunur plastiklerin karakterizasyonu ile ilgili ana uygulamalar anlatılacaktır.

Tablo 5.1’de bölümde açıklanan tekniklere ilişkin ana parametreler listelenmiş ve karşılaştırılmıştır.

**Tablo 5.1.** Kimyasal analize ilişkin ana parametrelerin özeti

| Teknik      | Kaynak                  | Sinyal       | Yanal çözünürlük uzunluğu | Hassasiyet  | Bilgi derinliği |
|-------------|-------------------------|--------------|---------------------------|-------------|-----------------|
| XPS         | X-ışını (AlK $\alpha$ ) | Elektronlar  | 3-5 $\mu$ m               | %0.1        | 5 nm            |
| ToF-SMS     | İyonlar                 | İyonlar      | 50 nm                     | 1 ppm-1 ppb | 1 nm            |
| XRD         | X-ışını                 | X-ışını      | 0.1 mm                    | %1          | 1 $\mu$ m       |
| FTIR        | Kızılötesi ışık         | Emilen ışık  | 5 $\mu$ m                 | %0.1-%1     | 100 nm-1mm      |
| Micro-RAMAN | Lazer ışığı             | Dağınık ışık | 1 $\mu$ m                 | %1-%10      | 100 nm-1mm      |
| XRF         | X-ışını                 | X-ışını      | 0.2 mm                    | %0.01       | 5 $\mu$ m       |

### 5.3.1.X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS)

X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) veya Kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (ESCA), polimerik yüzeyde bulunan elementleri irdelemek için yararlı bir tekniktir.

Tekniğin teorik temeli, Heinrich Hertz’in 1887 yılında fotoelektrik etkiyi keşfetmesinden sonra modern fizikte atılmıştır. 20. yüzyılda Albert Einstein bu etkiyi araştırarak kuantum teorisinin temellerini atmıştır. Bu olay, maddenin elektromanyetik radyasyonla bombardımana tutulduğunda ne olacağıyla ilgilidir: Elektronlar, fotoiyonizasyon adı verilen bir işlemle yüzeydeki atomların yörüngelerinden yayılmaktadır. Bu elektronların yayıldığı enerji ölçülerek hem oluştukları atomun doğası hem de kimyasal çevresi hakkında bilgi sahibi olmak mümkündür. Fotoemisyonun enerji

dengeğini açıklayan ve XPS'in temel ilişkisini oluşturan formül aşağıdaki gibidir:

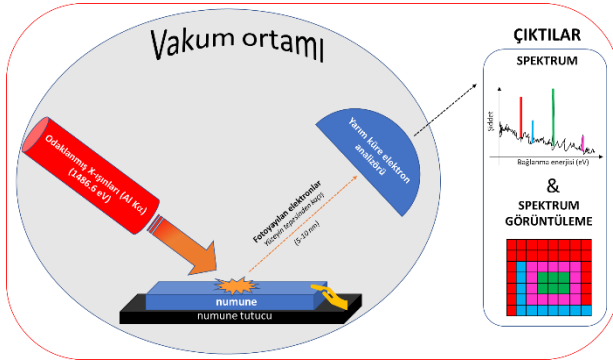
$$KE = hv - BE - \Phi$$

Burada, KE, dedektör tarafından ölçülen yayılan fotoelektronun kinetik enerjisini; hv, numuneyi uyarmak için kullanılan foton demetinin enerjisini; BE, elektronların bağlanma enerjisini ve  $\Phi$ , enstrümanın iş işlevini (her enstrüman için bağımsız olarak hesaplanan ve sabit olarak kullanılan bir parametre) temsil etmektedir (Briggs, 1998).

Teknik genellikle yaklaşık 10  $\mu\text{m}$  yanal çözünürlükle numune yüzeyinin birkaç nanometresinde (5-10 nm) bulunan elementler hakkında bilgi sağlamaktadır. XPS'in prensibi Şekil 5.2'de gösterilmektedir.

Plastik gibi yalıtkan malzeme örneklerini analiz edilirken, analiz edilen alan içindeki X-ışını ışınımı sırasında fotoelektron üretimi nedeniyle pozitif bir yük oluşmakta ve iyi bir sinyal ve yüksek enerji çözünürlüğünü korumak için ölçüm sırasında bir yük nötrlemesi gerekmektedir. Bu teknik sayesinde, yüzey aşındırma işlemini gerçekleştirmek için bir iyon püskürtme tabancası kullanılarak derinlik profilinin gerçekleştirilmesi de mümkündür. Ölçümün ilk verileri, elementleri tanımlamanın mümkün olduğu (farklı bağlanma enerjisine sahip farklı pik noktalarına bakarak) araştırma spektrumlarıdır. Çekirdek hatlarını daha yüksek enerji çözünürlüğüyle analiz ederek farklı kimyasal bağları ayırt etmek mümkündür. Görüntüleme, elementin analiz edilen

numune alanındaki konumuyla ilişkilendirilmesine olanak tanımaktadır.



Şekil 5.2. XPS analizinin ve ölçüm verilerinin şeması

Son zamanlarda, XPS analizi, ışık ışıması tarafından biyobozunur plastiklerin (polilaktik asit (PLA) ve poli(butilen adipat-ko-tereftalat) (PBAT) ile katkı maddeleri içeren hibridler) kimyasal yapısı üzerindeki etkiyi belirlemek için kullanılmaktadır. Sonuçlar, ışık ışıması süreci sırasında, C-C/C-H (aromatik karbon dahil) türlerinin serbest radikallerle (havadaki ve nemin varlığı nedeniyle) etkileşime girdiğini ve C-O/C=O/O-C=O gruplarına dönüştüğünü öne sürmektedir (Chang ve ark., 2022). Başka bir örnek, Ghasemlou ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir, burada polihidroksi üreanlar (PHUs) ve nişasta biyoplastikler içinde PHUs'den oluşan hibridlerin toprak biyobozulması incelenmiştir (Ghasemlou ve ark., 2022). O/C oranındaki azalma, biyolojik bozunma süreci sırasında bileşenlerde meydana gelen değişiklikleri açıklamak için kullanılabilir. Sourkouni ve arkadaşları bunun yerine ultrasonikasyon, UV fotodegradasyon ve bunların kombinasyonunun yanı

sıra dielektrik bariyer deşarj plazmasının biyolojik bozunma mekanizmasında bakterilere yardımcı olmaya yönelik ön arıtma teknolojileri tarafından üretilen oksidasyondaki değişiklikleri değerlendirmek için XPS analizini kullanmışlardır (Sourkouni ve ark., 2021). Bu nedenle XPS analizi, işlemler veya bozunma süreçleri nedeniyle meydana gelen kimyasal değişikliklerin izlenmesi için kullanışlıdır.

XPS, yüzey polimer analizi için çok kullanışlı hale gelmiştir. XPS'nin farklı işlevsel grupları tanımlama yeteneği güçlü bir avantajdır. Karbon piklerinin incelenmesi, moleküllerdeki bağlar hakkında çeşitli bilgilerin elde edilmesine olanak tanımaktadır. Tipik uygulamaları, polimerlerdeki katkı maddelerinin içeriğinin ve dağılımının değerlendirilmesi (Briggs ve Seah, 1983) ve birleştirilmiş mikro ve nano liflerin çalışmalarıdır. XPS'nin polimerler üzerindeki uygulamalarına ilişkin örnekler, ilk çalışmalarda da bulunabilmektedir. (Siegbahn ve ark., 1967).

### **5.3.2.İkincil iyon kütle spektrometrisi (SIMS) ve Uçuş süresi ikincil iyon kütle spektrometrisi (ToF-SIMS)**

İkincil iyon kütle spektrometrisi (SIMS), bir numunenin yüzeyinin üst 1-2 nm'sini araştırabilen ultra yüzeye hassas, ultra yüksek vakum analitik tekniğidir. Bir iyon (genellikle 0,5 ile 20 KeV arasında bir enerjiye sahip olan birincil iyon), alanının yüzeyine doğru hızlandırılmakta ve bu iyonun yüzeyle etkileşimi sonucunda bir vakum içine (örneğin, nötr atomlar, iyonlar, elektronlar ve moleküller

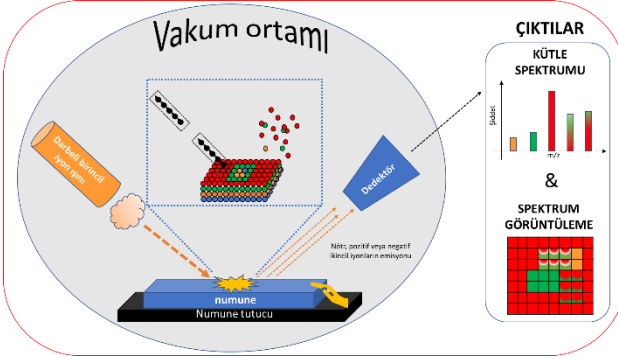
gibi) çok sayıda parçacık fırlatılmaktadır. Bu olaya erozyon veya püskürtme denilmektedir. Bu parçacıkların küçük bir kısmı, bir kütle spektrometresinde (analizör) toplanan ve ayrılan iyonlardır (pozitif ve negatif ikincil iyonlar).

İkincil iyonlar yüzeyi oluşturan türleri temsil etmektedir ve dolayısıyla SIMS, yüzeyden kimyasal bilgi elde edebilen bir tekniktir.

1910'da Joseph J. Thomson ilk olarak bir numunenin yaydığı parçacıkları birincil iyon ışınıyla bombardımanlayarak gözlemlemiş ve bir boşaltma tüpü içindeki bir metal numunesinin bombardımanıyla üretilen pozitif ikincil iyonları doğru şekilde yorumlayabilmiştir. İlk deneysel aparat 1949'da Herzog ve Viehbock tarafından yapılmıştır.

Spektrometrenin Uçuş Süresi Spektrometresi (ToF-SIMS) olması durumunda, birincil iyon ışını darbelidir (Belu ve ark., 2003). Numunenin yaydığı ikincil iyonlar, uçuş süresi dedektörü tarafından kütlelerine göre ayrıştırılmakta ve spektrumun nereden elde edildiğine ilişkin mekânsal bilgi korunmakta; böylece ekstrakte edilen iyonlar mekânsal bir harita şeklinde görüntülenebilmektedir (Şekil 5.3). Görüntüleme için, mevcut sıvı metal iyon tabancaları (LMIG'ler) ile 100 nm'nin altındaki uzamsal çözünürlüğe ulaşılabilir (Gunnarsson ve ark., 2010). İkincil iyon verimleri, çok atomlu iyon kaynaklarının benimsenmesiyle büyük ölçüde arttırılmıştır (Weibel ve ark., 2003).

Yalıtım malzemeleri ölçülürken, birincil iyon ışınlaması nedeniyle numune üzerinde yük birikmesini önlemek için darbeli düşük enerjili elektron akışından faydalanılmaktadır. ToF-SIMS kullanarak elementlere veya moleküler türlere ilişkin bilgileri çok yüksek bir algılama hassasiyetiyle elde etmek mümkündür.



Şekil 5.3. ToF-SIMS analizinin şeması ve ölçüm çıktıları

TOF-SIMS kullanılarak polimerlerin spektrumlarında polimer zincirlerinin parçalanması ve sağlam oligomerlerin desorpsiyonu olarak iki ana süreç gözlemlenebilmektedir. Örneğin, bu yöntem, poli( $\alpha$ -hidroksi asit)lerin [örneğin, poliglikolik asit (PGA), poli(L-laktik asit) (PLLA) ve poli(laktik-ko-glikolik asit) (PLGA)] hidrolitik bozunmasını, farklı pH tampon ortamlarında hidroliz süresi bağlamında incelemek için (Lee ve Gardella, 2002) veya yüksek uzamsal ve derinlik çözünürlüğü ile analiz edilen ahşap-polimer kompozitlerinde (Stroka ve Goacher, 2016) elde edilen sonuçlara ulaşmak için kullanılmıştır. ToF-SIMS analizi, bir numune içinde farklı değişiklikleri izleme yeteneği sunmaktadır. Örneğin, spektral analiz yoluyla zaman

içindeki kimyasal oran değişikliklerini veya görüntü analizi yoluyla zaman içinde numune yüzeyindeki kimyasal türlerin dağılımını izlemek mümkün olmakta ve bu, yüzeyin daha kimyasal olarak daha iyi anlaşılmasını sağlamakta ve aynı zamanda yüzeyin hemen altındaki derinlik profil analizi aracılığıyla da bu bilgilere ulaşılabilir hale gelmektedir. Diğer uygulamalar arasında plazma işlemi ile polimer yüzey modifikasyonunun analizi (Strobe ve ark., 1994); polimer karışımlarında yüzey ayrışması (Lhoest ve ark., 1995); ve polimer fonksiyonelleştirmesi için kullanılan karbon elyaf analizi (Weng ve ark., 1995) bulunmaktadır.

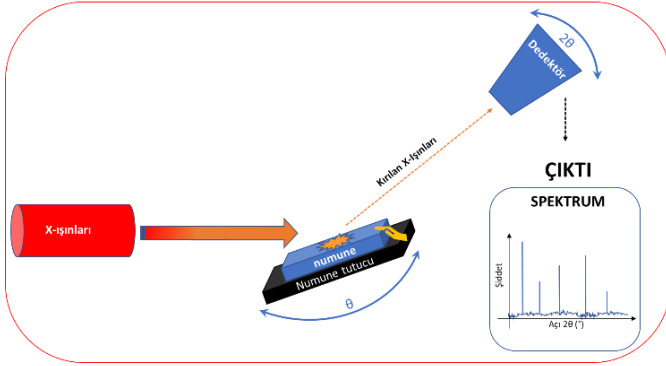
### **5.3.3.X-ışını kırınımı (XRD)**

X-ışını kırınımı (XRD), hem dökme malzemeleri hem de ince filmleri kristalli malzemeleri karakterize etmek için yararlı, tahribatsız bir tekniktir. Bu teknikle, analiz için bir vakum ortamı olmadan kristal yapısı, fazı, söz konusu kristal yönelimi (dokusu) ve ortalama tane boyutu, kristallenme, gerinim ve kristal kusurları gibi diğer yapısal parametreler hakkında bilgi sahibi olmak mümkündür.

Tek renkli bir X-ışını belirli açılarda kırılmaktadır ve kırınım modeli, belirli bir malzemedeki periyodik atomik düzenlemelerin parmak izidir.

XRD tekniği, genellikle malzeme özelliklerine ve X-ışını giriş açısına bağlı olarak  $\approx 20 \text{ \AA}$  ila  $\approx 30 \text{ \mu m}$  arasında bilgi sağlamakta ve yan çözünürlüğü mm aralığında olmaktadır (mikro-difraksiyon hariç, yan çözünürlüğü yaklaşık  $20 \text{ \mu m}$ 'dir). Tekniğin bir şeması Şekil 5.4'te verilmiştir.





Şekil 5.4. XRD analizinin ve ölçüm verilerinin şeması

XRD, doğal lifler (güvercin, bezelye sapı lifleri ve muz kabuğu gibi) kullanılarak hazırlanan polipropilen kompozitlerde bozunma sonrası kimyasal değişiklikleri kontrol etmek için kullanılmıştır (Luthra ve ark., 2020); Bozunma sonrasında kristallenmedeki artış, kompozitin amorf kısmının ilk önce bozunduğunu gözler önüne sermiştir. Xia ve arkadaşları yerinde lignin rejenerasyonu ile sentezlenen bir lignoselülozik biyoplastiğin kristalliğindeki değişiklikleri değerlendirmek için XRD'yi kullanmışlar; odun tozu, selüloz ve lignoselülozik biyoplastiğin desenlerinin benzer kırınım zirveleri sergilediğini gözlemleyerek yerinde lignin rejenerasyon işleminden sonra korumayı doğrulamışlardır (Xia ve ark., 2021).

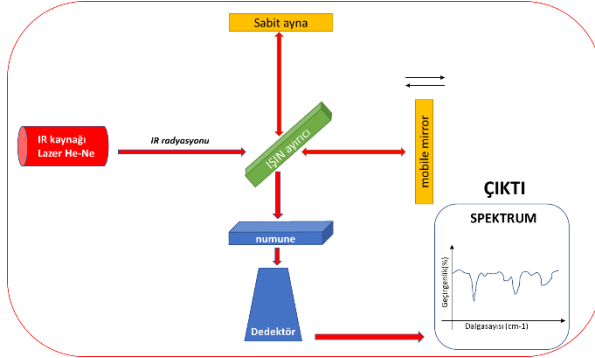
### 5.3.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), kimyasal karakterizasyon için en yaygın kullanılan tekniklerden biridir ve kızılötesi ışığın numune tarafından

adsorpsiyonuna dayanmakta ve bu, kimyasal bağdaki titreşim enerjisinde bir değişikliğe neden olmaktadır. Farklı bağlar ve fonksiyonel gruplar farklı frekansları yüzeyde topladığından, farklı moleküller için geçirgenlik modeli farklıdır. Tahribatsız, hızlı, hassas ve kesin bir tekniktir.

İlk cihaz 1957’de Perkin-Elmer tarafından üretilmiştir. Yöntemin şeması Şekil 5.5’te gösterilmektedir.

FTIR,  $\sim 5 \mu\text{m}$ ’lik uzaysal çözünürlük ve  $1 \mu\text{m}$ ’den daha az derinlik bilgisi ile sınırlıdır.



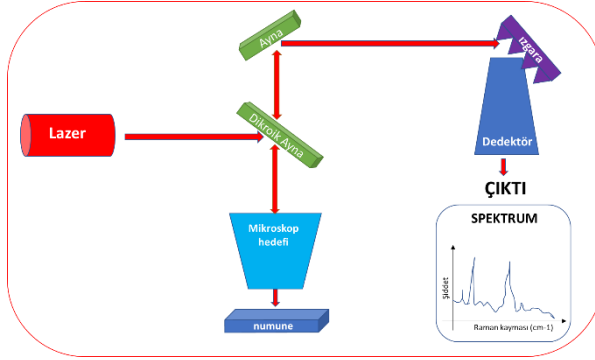
Şekil 5.5. FTIR analizi şeması ve ölçüm verisi

Biyobozunur ve okso-biyobozunur alışıveriş ve atık torbaları, endüstriyel bir kompostlama tesisinde yapıyı ve ayrışma derecesini izlemek için FTIR analizi kullanılarak analiz edilmiştir (Markowicz ve Szymańska-Pulikowska, 2021). Sandt ve arkadaşları bunun yerine bu tekniği, bozulmanın kanıtı olarak plastik oksidasyon seviyelerini incelemek için kullanmışlar ve oksidasyon sırasında yeni C-O, C=O ve O-H bağlarının oluşumları, biyokütle kontaminasyonunun spektral işaretlerine göre bozunmayla

açıkça ilişkilendirilmiştir (Sandt ve ark., 2021). FTIR ayrıca jelatin, karboksimetil selüloz ve agar arasında yer alan moleküler etkileşimlerin bir filmin yapısı üzerindeki etkilerini belirlemek ve kompozit harmanlanmış biyoplastiklerin işlevsel grup ile yapısı arasındaki korelasyonu doğrulamak için de kullanılmıştır (Yaradoddi ve ark., 2020).

### 5.3.5.Mikro-RAMAN

Mikro-RAMAN tekniği, genellikle malzemenin içindeki kimyasal bağlarla yakından ilişkili olan moleküllerin titreşim modlarını belirlemek için kullanılan spektroskopik bir tekniktir. Raman spektroskopisi, molekülün iç ve ara moleküler titreşimleri hakkında bilgi sağlamakta ve bir molekülün özgül titreşimlerinin karakteristik bir spektrumunu sağlayabilmektedir (bir tür “moleküler parmak izi”), ve bir maddeyi tanımlamak için kullanışlıdır. Bu, moleküler yapı ve kristal örgüsünün yapısının daha iyi anlaşılmasına yardımcı olmaktadır. Cihaz, saçılma etkileri oluşturan moleküllerle etkileşime giren monokromatik bir ışık kaynağı (genellikle görünür, yakın kızılötesi veya yakın morötesi aralıkta bir lazer) kullanmaktadır: küçük miktarda radyasyon, gelen ışığa göre farklı bir dalga boyunda saçılmaktadır. Raman etkisi, 1930’da Hintli fizikçi Sir Chandrasekhara Venkata Raman’a Nobel Ödülü’nü kazandırmıştır. Tahribatsız bir yöntemdir ve plastik karakterizasyonu için en çok kullanılan spektroskopik tekniklerden biridir (Adarsh ve ark., 2022). Şekil 5.6 tekniğin şemasını ve beklenen veriyi raporlamaktadır.



**Şekil 5.6.** Mikro-RAMAN analizinin şeması ve ölçümün verisi

Yakın zamanda yapılan bir literatür çalışmasında Raman spektroskopisinin çapı 1 ile 20  $\mu\text{m}$  olan ve kütle olarak 1 pg ile 1  $\mu\text{g}$  aralığındaki mikroplastik parçacıkları analiz edebildiği vurgulanmıştır (Anger ve ark., 2018). Parmak izi bölgesi farklı türde plastiklerin rapor edilmesi, bu tekniğin belirli materyalleri tanıma konusundaki yüksek yeteneğini ortaya koymaktadır. Cai ve arkadaşları tarafından rapor edilen çalışmada, poli(laktik asit), poli(butilen adipat-ko-tereftalat), poli(hidroksibütrat-ko-hidroksivalerat) ve poli(butilen sukçinat) gibi malzemelerin analizi yapılmıştır (Cai ve ark., 2013) ve bu çalışmada, bu dört biyobozunur plastik türünün tanınmasında kullanışlı olan parmak izi bantları keşfedilmiştir.

### 5.3.6.X-ışını floresans spektroskopisi (XRF)

X-ışını floresans spektroskopisi (XRF), bir malzemenin materyal olarak bileşimini belirlemek için kullanılabilen, tahribatsız bir analitik tekniktir. XRF, bir örneği yüksek enerjili X-ışınlarıyla ışınlayarak çalışmaktadır; bu,

numunedeki atomların karakteristik X-ışını floresans radyasyonu yaymasına neden olmaktadır. Aletin konfigürasyonu Şekil 5.4'e benzer, tek fark numunenin sabit bir pozisyonunun kullanılmasıdır. Floresan radyasyonun yoğunluğu daha sonra ölçülmektedir ve numunenin maddesel bileşimini belirlemek için kullanılmaktadır.

Polimer analizinde XRF, bir polimer örneğinin maddesel bileşimini belirlemek için kullanılabilir; bu, malzemenin özellikleri ve potansiyel uygulamaları hakkında değerli bilgiler sağlayabilir. Örneğin XRF, bir polimer örneğindeki dolgu maddeleri veya pigmentler gibi katkı maddelerinin seviyelerini belirlemek için kullanılabilir. Ayrıca malzemenin performansını etkileyebilecek metaller veya diğer yabancı maddeler gibi atık maddeleri tanımlamak için de kullanılabilir. XRF, bir polimer matrisi ve fiberler veya parçacıklar gibi takviye malzemelerinden oluşan birden fazla bileşenden oluşan polimer kompozitlerin analizinde özellikle yararlı olabilmektedir (Janssens ve ark., 2010). XRF, her bir bileşenin maddesel bileşimini belirlemek için kullanılabilir; bu da malzemenin yapısını ve özelliklerini anlamaya yardımcı olabilmektedir. XRF tahribatsız bir tekniktir, yani analiz sırasında numuneye zarar vermemektedir. Bu, malzemeye zarar verme veya değiştirme riski olmadan aynı numune üzerinde birden fazla analiz yapılmasına olanak tanıdığından, XRF'yi polimer analizi için değerli bir araç haline getirmektedir.

## **5.4.Biyobozunur Plastiklerin Mekanik Karakterizasyonu**

*Giulia Fredi, Alessandro Pegoretti*

### **5.4.1.Giriş**

Biyobozunur polimerler ve plastikler son yıllarda giderek artan ilgiye maruz kalmıştır ve kullanımları ambalajlama, tarım, medikal ve tekstil uygulamaları gibi çeşitli alanlara yayılmıştır. Ancak bu tür uygulamalara yönelik performans ve uygunluklarını sağlamak için bu malzemelerin mekanik özelliklerinin tam olarak karakterize edilmesi önemlidir. Bu bölümde biyobozunur polimerlerin ve plastiklerin mekanik karakterizasyonu, karakterizasyon yöntemleri, ilgili uluslararası standartlar ve mekanik özellikleri etkileyen moleküler ve mikroyapısal faktörler ele alınacaktır.

### **5.4.2.Mekanik karakterizasyon yöntemleri**

Mekanik karakterizasyon, bir malzemenin farklı yükleme koşulları altında mekanik performansının ölçülmesi işlemidir. Biyobozunur plastiklere yönelik mekanik karakterizasyon teknikleri, kısa süreli test ve uzun süreli test olarak ikiye ayrılmaktadır. Kısa süreli test teknikleri, çekme, basma, bükülme, darbe, sertlik, kırılma dayanımı, kayma ve yırtılma testini içerirken, uzun süreli testler sarkma, gerilme gevşemesi, yorulma testi, çevresel stres çatlaması (ESC), hızlandırılmış yaşlanma ve hava koşullarına dayanıklılık testini içermektedir. Bu tekniklerin bazıları bu bölümün geri kalanında anlatılmıştır.

## 5.4.2.1.Çekme testi

Çekme testi, biyobozunur polimerler ve plastikler de dahil olmak üzere malzemelerin mekanik özelliklerini değerlendirmek için yaygın olarak kullanılan bir metottur. Bu metot, numune kırılıncaya kadar iyi tanımlanmış ve genellikle düşük (1-100 mm/dak, yarı statik karakterizasyon) bir hızda uygulanan bir germe veya çekme kuvvetine karşı bir malzemenin direncini ölçmektedir. Polimerlerin ve plastiklerin çekme testi için en önemli uluslararası standartları ISO 527 ve ASTM D638'dir.

Test genel itibariyle, malzemenin iyi tanımlanmış geometrisine sahip bir numuneye (örneğin dambıl numuneleri) tanımlanmış ve sabit bir hızda çekme yükü uygulayan genel geçer bir test makinesi kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Test esnasında makine, uygulanan kuvveti ve numune kırılıncaya kadar buna karşılık gelen bozulmayı ölçmektedir. Testin sonuçları, malzemenin gerilim durumu altındaki mekanik davranışı hakkında kıymetli bilgiler sağlamaktadır.

Çekme testinden elde edilen en önemli özellikler arasında elastik modül, çekme direnci ve akmadaki gerinim ve çekme direnci ve kopmada gerinim yer almaktadır. Örneğin, elastik modül veya Young modülü, malzemenin sertliğinin bir ölçüsüdür ve gerilim-gerinim eğrisinin başlangıç doğrusal bölgesinin eğimi ile saptanmaktadır. Çekme direnci genel olarak malzemenin kırılmadan önce dayanabileceği maksimum gerilim olarak kabul edilirken,

kopma gerilimi ve gerinim, kırılma noktasındaki son gerilim ve gerinim değerleri olarak kabul edilmektedir.

Bu özellikler biyobozunur polimerlerin ve plastiklerin çeşitli endüstriyel uygulamalara elverişliliğini değerlendirmek için gereklidir. Örneğin, yüksek bir elastik modül, malzemenin sert olduğunu ve iyi boyut istikrarına sahip olduğunu gösterirken, yüksek bir çekme dayanımı malzemenin yüksek streslere dayanması gereken uygulamalarda kritiktir. Bununla birlikte, kırılma anında yüksek bir kopma mukavemeti ve çekme direnci genellikle yüksek bir dayanıklılığı ve malzemenin kopmadan önce büyük bir deformasyonu sürdürebilme yeteneğini göstermektedir. Bu nedenle çekme testi, biyobozunur polimerlerin ve plastiklerin mekanik özelliklerini karakterize etmek için önemli bir yöntemdir ve çeşitli endüstriyel uygulamalara yönelik performanslarını ve elverişliliğini değerlendirmek için gereken bilgileri sağlamaktadır (Van Krevelen ve Nijenhuis, 2009).

#### **5.4.2.2.Sıkıştırma testi**

Yaygın olarak kullanılan diğer bir mekanik karakterizasyon tekniği, aynı zamanda yarı statik karakterizasyon metotları arasında yer alan ve bir malzemenin, örnek kırılana kadar kademeli olarak uygulanan bir sıkıştırma kuvvetine karşı direncini ölçen sıkıştırma testidir. Polimerlerin ve plastiklerin basınç testi için en önemli uluslararası standartları ISO 604 ve ASTM D695'tir.



Test genel olarak, malzemenin silindirik veya dikdörtgen prizma şekilli bir numuneye sabit bir hızda sıkıştırma yükü uygulayan evrensel bir test makinesi kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Test esnasında cihaz, uygulanan kuvveti ve numune kırılıncaya kadar buna karşılık gelen bozulmayı ölçmektedir. Basınç testinden elde edilen en önemli nitelikler, sırasıyla çekme direnci ve modüle benzer olan basınç direnci ve modülün kendisini içermektedir. Basınç dayanıklılığı, malzemenin basınç altında kırılmadan önce dayanabileceği maksimum gerilimdir; basınç modülü ise malzemenin basınç altındaki sertliğinin bir ölçüsüdür.

Bu nitelikler, biyobozunur polimerlerin ve plastiklerin, sıkıştırma kuvvetleri içeren çeşitli endüstriyel uygulamalara uygunluğunu değerlendirmek açısından gereklidir. Örneğin, inşaat veya endüstriyel ambalajlama gibi malzemenin ağır yüklere dayanması gereken durumlar için basınç dayanıklılığı çok önemlidir.

### **5.4.2.3.Eğilme testi**

Bükülme testi olarak da bilinen eğilme testi, biyobozunur polimerlerin ve plastiklerin mekanik özelliklerini değerlendirmek için yaygın olarak kullanılan bir metottur. Bu teknik, bir malzemenin ince, dikdörtgen şekilli bir numuneye uygulanan bükme kuvvetlerine karşı direncini ölçmektedir. Polimerlerin ve plastiklerin eğme testlerine yönelik en önemli uluslararası standartları ISO 178 ve ASTM D790'dır.

Test genel olarak üç noktalı veya dört noktalı bükme aparatıyla donatılmış genel geçer bir test cihazı kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Üç noktalı bükme testinde, numune iki noktada desteklenmekte ve numunenin ortasına bir yük uygulanırken, dört noktalı bükme testinde numune iki noktada desteklenmekte ve desteklerden eşit uzaklıktaki iki noktaya yük uygulanmaktadır. Test boyunca cihaz, uygulanan kuvveti ve numune kırılıncaya kadar buna karşılık gelen bükülme ölçmektedir. Testin sonuçları, malzemenin eğilme veya bükülme yükleri altındaki mekanik davranışı hakkında değerli bilgiler vermektedir.

Eğilme testinden elde edilen en önemli nitelikler arasında eğilme modülü, eğilme direnci ve kopma gerilimi yer almaktadır. Eğilme modülü, malzemenin bükülme altındaki sertliğinin bir ölçüsüdür; bükülme direnci ise malzemenin bükülme altında kırılmadan önce dayanabileceği maksimum gerilimdir. Kopma anındaki eğilme şekil değiştirmesi de çekme ve basma şekil değiştirmesine benzer şekilde belirlenmektedir.

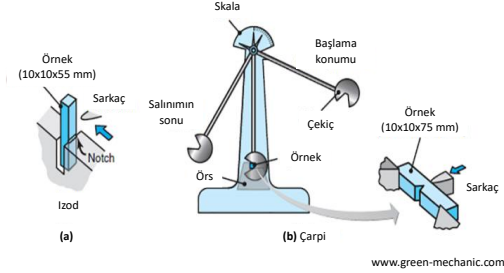
#### **5.4.2.4.Darbe dayanımı testi**

Darbe dayanımı testi, biyobozunur polimerlerin ve plastiklerin dinamik yükleme koşulları altında kırılmaya karşı dayanıklılığını ve direncini değerlendirmek için önemli bir araçtır. Bu malzemeler üzerinde darbe testleri yapmak için ASTM D256 (Izod darbe dayanımı için), ASTM D4812 (düşen ok darbesi için) ve ISO 6603 (Charpy darbe dayanımı için) dahil olmak üzere çeşitli

uluslararası standartlar mevcuttur. Charpy ve Izod darbe testinin şematik gösterimi Şekil 5.7’de gösterilmektedir.

Izod darbe testinde, girintili çıkıntılı bir numune dikey olarak sıkıştırılmakta, ardından belirlenmiş bir hızda bir sarkaçla yatay olarak vurulmakta ve bilinen bir enerji açığa çıkmaktadır. Numuneyi kırmak için gereken enerji Izod darbe dayanımı olarak ölçülmekte ve raporlanmaktadır. Charpy darbe dayanımı, yatay olarak uzanan girintili çıkıntılı bir numuneye sarkaçla vurularak belirlenmektedir ve numunenin kırılma esnasında soğurduğu ettiği enerji miktarı ölçülmektedir. Düşen dart darbe testi, kütlesi bilinen bir okun, bilinen bir yükseklikten, bir fikstürde tutulan bir numunenin üzerine düşürülmesini içermektedir ve belirli bir düzeyde hasara neden olmak için gereken darbe enerjisi belirlenmektedir.

Darbe testinden elde edilen en önemli özellikler arasında darbe dayanımı, yumuşaklıktan kırılmalığa geçiş sıcaklığı ve kırılma sırasında emilen enerji yer almaktadır. Bu nitelikler, biyobozunur polimerlerin ve plastiklerin endüstriyel uygulamaları için çok önemlidir; çünkü farklı yükleme koşulları altında malzemenin dayanıklılığı ve sağlamlığı hakkında değerli bilgiler elde edilmesine ön ayak olmaktadır. Bir malzemenin darbe dayanımı, malzemenin ani veya beklenmeyen darbelere maruz kalabileceği uygulamalar için özellikle daha da çok önemlidir.



**Şekil 5.7.** Darbe testi karakterizasyonunun şematik gösterimi. Çarpi (Charpy) ve Izod yapılandırılmaları ((<https://www.centexbel.be/en/testing/charpy-izod-impact-tests>)’den kopyalanmıştır.)

### 5.4.2.5.Sertlik testi

Sertlik, biyobozunur polimerlerin ve plastiklerin önemli bir mekanik özelliğidir, çünkü malzemenin kalıcı girintiye veya çizilmeye karşı direnç gösterme yeteneği ile ilgilidir. Bu malzemeler üzerinde sertlik testleri yapmak için ASTM D2240 (Shore sertliği için), ISO 868 (durometre sertliği için) ve ASTM D785 (Rockwell sertliği için) dahil olmak üzere çeşitli uluslararası standartlar mevcuttur. Örneğin, Shore sertlik testinde, malzemenin yay yüklü bir girintinin neden olduğu batmaya karşı direncini ölçmek için bir durometre kullanılmaktadır. Shore sertliği değeri 0 ile 100 arasında bir sayı olarak raporlanmaktadır; çok daha yüksek değerler daha fazla sertliği belirtmektedir.

Bu test, malzemenin sertliği hakkında bilgi vermektedir ve bu, çizilmeye ve aşınmaya karşı direnç gibi diğer teknolojik özelliklerle ilişkilendirilmektedir. Bu özellikler, biyobozunur plastiklerin endüstriyel uygulamaları için, özellikle de malzemenin aşındırıcı veya

çizilme koşullarına maruz kalacağı durumlarda oldukça önemlidir.

## 5.4.2.6. Yorulma testi

Yorulma testi, malzemelerin periyodik yükleme koşulları altında uzun vadeli performansını değerlendirmek için kullanılmaktadır ve bileşenlerin tekrarlanan yükleme ve boşaltma işlemlerine maruz kaldığı uygulamalar için özellikle öneme sahiptir. Bu testler ISO 1099 ve ASTM D3479 dahil olmak üzere çeşitli uluslararası standartlara göre gerçekleştirilmektedir.

Tipik bir yorulma testinde numune, belirli bir frekans ve genlikte tekrarlı yüklemeye tabi tutulmaktadır. Yükleme koşulları, gerçek yaşam koşullarını daha doğru bir şekilde simüle eden ancak malzemeye özgü parametrelere daha az dönüştürülebilen, sabit genlik veya değişken genlik olabilmektedir. Arızaya neden olmak için gereken çevrim sayısı kaydedilmekte ve sonuçlar, uygulanan gerilim genliği (S) ile arızaya kadar olan çevrim sayısı (N) arasındaki ilişkiyi gösteren S-N eğrisini çizmek için kullanılmaktadır.

Yorulma testinden elde edilen en önemli nitelikler, dayanıklılık sınırı olarak da bilinen yorulma sınırı ve yorulma ömrüdür. Yorulma limiti, malzemenin sonsuz sayıda devir boyunca arızalanmadan dayanabileceği maksimum gerilim seviyesidir. Yorulma ömrü, bir malzemenin belirli bir gerilim seviyesinde arızalanmadan önce dayanabileceği döngü sayısıdır.

## 5.4.3. Biyobozunur plastiklerin mekanik özelliklerini etkileyen faktörler

Biyobozunur polimerlerin mekanik özellikleri, kimyasal yapıları, moleküler ağırlıkları, kristallenme dereceleri, işleme koşulları ve çevresel faktörler gibi çeşitli etkenlerden etkilenebilmektedir.

Biyobozunur polimerlerin kimyasal yapısı ve kristallliği, mekanik özelliklerinin saptanmasında önemli rol oynamaktadır. Örneğin polilaktik asit (PLA), L-laktit veya D,L-laktit monomerlerinden üretilebilen, biyobozunur bir polimerdir. %100 L-laktit monomerlerinden üretilen PLA daha kristallidir ve dolayısıyla D,L-laktit monomerlerinden üretilen PLA'ya göre daha yüksek sertlik ve çekme direnci göstermektedir, ancak genellikle kırılmada daha düşük bir gerilim sergilemektedir. Bir başka bir örnek ise, 3-hidroksibutirat (3HB), 3-hidroksivalerat (3HV) ve 4-hidroksibutirat (4HB) gibi çeşitli monomerlerden üretilebilen biyobozunur polimerler olan polihidroksialkanoatlar (PHA) tarafından verilmektedir. Belirli bir komonomer oranı ve düzenine sahip kopolimerler üretilerek mekanik özellikleri uygun hale getirilebilmektedir.

Molekül ağırlığı polimerin davranışını viskozite, direnç ve tokluk açısından etkilemektedir. Genel olarak, daha yüksek bir molekül ağırlığı, bir polimerin daha yüksek direncine ve tokluğuna yol açarken, daha düşük bir molekül ağırlığı, daha düşük viskoziteye neden olmaktadır. Daha yüksek bir molekül ağırlığı, artan sayıda dolaşıklıkla belirlenmektedir, bu da polimeri deformasyona

karşı daha dirençli hale getirmekte ve gücünü ve sağlamlığını arttırmaktadır. Dahası, bir polimerin moleküler ağırlık dağılımı da onun mekanik özelliklerini etkilemektedir. Dar bir moleküler ağırlık dağılımı, polimerin daha tutarlı ve öngörülebilir bir davranışına yol açabilirken, geniş bir dağılım, daha değişken özelliklere neden olabilmektedir (Ward ve Sweeney, 2004).

Sıcaklık, basınç ve ekstrüzyon hızı gibi işleme koşulları da biyobozunur polimerlerin mekanik özelliklerini etkileyebilmektedir. Mesela, işleme sırasında ekstrüzyon oranının artırılması, moleküler oryantasyon ve kristallenme nedeniyle PLA'nın gerilme direncinde bir artışa yol açabilmektedir. Son olarak sıcaklık, nem ve UV'ye maruz kalma gibi çevresel faktörler de biyobozunur polimerlerin mekanik özellikleri üzerinde etki gösterebilmektedir. Örneğin, polikaprolaktonun (PCL) mekanik özellikleri suya maruz kalmaktan önemli ölçüde etkilenebilmektedir ve bu da çekme direncinde bir azalmaya neden olabilmektedir.

#### **5.4.4.Sonuçlar**

Sonuç olarak, biyobozunur polimerlerin ve plastiklerin mekanik özellikleri, mekanik karakterizasyon tekniklerinin uygun şekilde uygulanmasını talep eden çeşitli endüstriyel uygulamalara uygunluklarının belirlenmesinde önemli bir role sahiptir. Çekme, basınç, eğilme, darbe, sertlik ve yorulma testleri bu özellikleri değerlendirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır ve her test yöntemi için çeşitli uluslararası standartlar bulunmaktadır. Meydana gelen mekanik nitelikler

kimyasal yapıdan, moleküler ağırlığından, kristallenme derecesinden, işleme koşullarından ve çevresel faktörlerden ve ayrıca test hızından etkilenebilmektedir. Bu faktörlerin ve mekanik karakterizasyon tekniklerinin çıktılarının anlaşılması, spesifik uygulamaların gereksinimlerini karşılayan özel mekanik özelliklere sahip biyobozunur polimerlerin geliştirilmesi için esastır.

## **5.5.Biyobozunur Plastiklerin Termal Karakterizasyonu**

*Giulia Fredi, Alessandro Pegoretti*

Termal analiz, bir malzemenin sıcaklıktaki değişikliklere tepkisini ölçen bir grup teknikler dizisidir. Bu teknikler sıcaklık ile malzemelerin spesifik fiziksel özellikleri arasında ilişki kurmak için kullanılmaktadır. Yaygın teknikler arasında diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), termogravimetrik analiz (TGA), termomekanik analiz, dinamik mekanik termal analiz (DMTA), dielektrik analiz ve mikro/nano-termal analiz bulunmaktadır. Termal analiz, plastik ve biyoplastik endüstrisinde ve fiziksel nitelikleri ölçmek, termal ve mekanik arka planları anlamak, tasarım süreçlerini anlamak ve çeşitli ortamlardaki kullanım ömrünü hakkında tahminlerde bulunmak için polimer kullanan diğer endüstrilerde kullanılmaktadır. Sonuç olarak termal analiz, polimerik malzemelerin geliştirilmesinde ve üretiminde ve bu malzemeleri ürünlerinde kullanan endüstrilerde önemli bir araştırma ve kalite kontrol yöntemidir. Biyobozunur polimerlere uygulanan en önemli termal analiz teknikleri Tablo 5.2'de liste halde gösterilmiştir. Gelecek üç alt



bölümde genel olarak plastikler ve özel olarak biyobozunur plastikler için en önemli ve yaygın olarak kullanılan termal analiz tekniklerinden üçü (DSC, TGA ve DMTA) ele alınacaktır.

**Tablo 5.2.** Biyobozunur polimerik malzemeler için ana termal karakterizasyon teknikleri ((Menzel ve Prime, 2009’dan uyarlanmıştır).

| Yöntem                                | Kısaltma | Ölçülen özellik                                                                                                                     |
|---------------------------------------|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi     | DSC      | Camsı geçiş sıcaklığı, erime ve kristallenme sıcaklığı ve entalpisi, kürlenme derecesi, kürlenme entalpisi, spesifik ısı kapasitesi |
| Termogravimetrik Analiz               | TGA      | Termal bozunma sıcaklığı, bileşim                                                                                                   |
| Termomekanik Analiz, Termodilatometri | TMA      | Termal genleşme katsayısı                                                                                                           |
| Dinamik Mekanik Termal Analiz         | DMTA     | Viskoelastik parametreler (depolama modülü, kayıp modülü, kayıp faktörü)                                                            |
| Dielektrik Analizi                    | DEA      | Dielektrik özellikler                                                                                                               |
| Işık Flaşı Analizi                    | LFA      | Termal yayılma, spesifik ısı kapasitesi                                                                                             |

### 5.5.1.Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), bir madde ile bir referans arasındaki sıcaklığa bağlı ısı akış hızı farkını değerlendiren bir termal analiz yöntemidir. Bu yöntem, ısı kapasitesi, erime ve kristalleşme sıcaklıkları ve füzyon ısısı gibi çeşitli sıcaklık özelliklerinin yanı sıra kimyasal reaksiyonların termal parametrelerini hesaplamak için de kullanılmaktadır. DSC, polimer ve farmasötik endüstrilerinin yanı sıra inorganik ve organik kimyada da yaygın olarak kullanılmaktadır ve termal analizin yükünü çeken olarak kabul edilmektedir. Perkin-Elmer Corporation’dan Gray ve O’Neil, 1963 yılında bu tekniğe önderlik etmiş ve o günden bu yana, konuyla ilgili yılda yaklaşık 100.000 yayınlara bunun popülaritesi artmıştır.

DSC'nin başlıca avantajları arasında, cam geçiş sıcaklığını cam geçişindeki ısı kapasitesi değişimini, erime ve kristallenme sıcaklıklarını, füzyon ısısını belirleme gibi özelliklerin yanı sıra bir numunenin saflığını hızlı bir şekilde belirleme ve termal ve termooksidatif bozunma gibi kimyasal reaksiyonların kinetiğini değerlendirme gibi nitelikler yer almaktadır. Son yıllarda DSC'de basınç DSC'si, hızlı taramalı DSC ve modüle edilmiş sıcaklık DSC'si dahil olmak üzere yeniliğe açık yaklaşımlar sunulmuştur. DSC, ölçümler için yalnızca miligram miktarları gerektirdiğinden, yalnızca küçük miktarda numune olduğunda özellikle avantajlı durumdadır.

Isı akışı ve güç kompanzasyonu olarak iki tür DSC cihazı bulunmaktadır. Isı akışı DSC, diferansiyel termal analizden (DTA) ortaya çıkmıştır ve tipik olarak, sabit sıcaklık bloğu içine yerleştirilmiş, ısı transfer mekanizması olarak çalışan bir köprüyle ayrılmış referans ve numune tutucuya sahip bir cihazdan oluşmaktadır. Isıtıcı, sensörler ve tutucu platformların tümü bu blokta yer almaktadır. Isı transfer köprüsü, sabit bir duruma ulaşmak için ısının hızlı hareketine izin vermektedir. Numune ile referans arasındaki davranış farkı, numunenin termal özelliklerini hesaplamak için kullanılmaktadır. Her platformun tabanında bir sıcaklık sensörü bulunmaktadır. Güç dengeleme DSC'sinde, örnek ve referans tutucular ortalama bir amplifikatör tarafından sabit bir oranda ısıtılmaktadır. Numune tutucunun, referans tutucuya göre daha yüksek bir ısı kapasitesine sahip olması sebebiyle ısıtma esnasında bir sıcaklık gerilemesi olacaktır. Numune

tutucunun sıcaklığını referans tutucunun sıcaklığıyla dengelemek amacıyla ek olarak ısı sağlamak için bir diferansiyel amplifikatör kullanılmaktadır. Kimyasal süreçlerin veya termal geçişlerin mevcut olmaması halinde, DSC izi, diferansiyel amplifikatörden gelen gücü sıcaklık programının bir işlevi olarak kaydetmektedir ve bu güç, yaklaşık olarak numunenin ısı kapasitesiyle orantılıdır.

## 5.5.2. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA), kontrollü bir atmosferde kontrollü bir sıcaklık programına maruz bırakılan bir polimerin kütlesini ölçmeye yönelik bir yöntemdir. Ticari amaçlı TGA ekipmanının sıcaklık aralığı tipik olarak oda sıcaklığından 1000°C'ye kadar veya daha yüksek olup, bu da onu polimerlerin analizi için uygun kılar. Numunenin analiz edildiği atmosfer, inert (azot, argon veya helyum), oksitleyici (hava veya oksijen) veya indirgen (oluşturucu gaz, yani azot içinde %8 - %10 hidrojen) olabilmektedir, ancak polimerlerle nadiren bir indirgen atmosfere gereksinim bulunmaktadır.

Polimerler genellikle TGA sırasında kütleli kayba uğramakta, ancak belirli koşullar altında kütleli artış meydana gelebilmektedir. Kütleli kayıp, uçucu bileşenlere (300°C'ye kadar), reaksiyon ürünlerine (örneğin, fenolik ve amino reçinelerin sertleşmesinden kaynaklanan su ve formaldehit gibi, genellikle 100°C ile 250°C arasında) veya zincir kırılmasından kaynaklanan bozunma ürünlerine (200-800°C) bağlı olarak kategorize edilebilmektedir. Bu kütle kayıplarının ölçümü bileşim,

kürlenme derecesi ve termal kararlılık hakkında bilgi sağlayabilmekte ve bu tür süreçlerin kinetiği ayrıca kürlenmenin, termal kararlılığın ve yaşlanmanın modellenmesi ve tahmini için belirlenebilmektedir.

### **5.5.3.Dinamik mekanik termal analiz (DMTA)**

Dinamik mekanik termal analiz (DMTA), biyopolimerler ve biyoplastikler de dahil polimerlerin termal, mekanik ve reolojik özelliklerini karakterize etmek için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Teknik, küçük sinüs eğrisi şeklinde stres uygulayarak ve ortaya çıkan gerilimi izleyerek (veya tam tersi) polimerlerin mekanik ve viskoelastik özelliklerini sıcaklık ve zamanın bir işlevi olarak ölçmektedir. Bu bilgi, elastikiyet, viskoelastisite, camsı geçiş sıcaklığı ve diğer ikincil gevşemeler dahil olmak üzere polimerin moleküler yapısı ve davranışı hakkında bilgi sağlamaktadır.

Biyoplastiklerin karakterizasyonunda DMTA'nın kullanılması, bunların paketleme, tıbbi cihazlar ve otomotiv bileşenleri gibi çeşitli uygulamalara uygunluğunun belirlenmesi açısından başlıca elzem bir durumdur. DMTA ayrıca sıcaklık, nem ve kayma hızı gibi işleme koşullarının biyopolimerlerin ve biyoplastiklerin fiziksel özellikleri üzerindeki etkilerini değerlendirmek için de kullanılmıştır. Bu sonuçlar, işleme koşullarını optimize etmek ve bu malzemelerin paketleme ve biyomedikal malzemeler gibi çeşitli uygulamalardaki performansını geliştirmek için kullanılabilir. Genel olarak DMTA, biyopolimerlerin ve biyoplastiklerin karmaşık davranışlarını anlamak ve gelişmiş özelliklere

sahip yeni malzemeler geliştirmek için değerli bir aracıdır. Tablo 5.3, DMTA'nın ve yapı-özellik karakterizasyonunun temel uygulamalarının altını çizmektedir.

**Tablo 5.3.**DMA ve yapı - özellik karakterizasyonunun temel uygulamaları ((Menzel ve Prime, 2009'dan uyarlanmıştır).

| <b>Dinamik Mekanik Analiz</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>i) Moleküler hareketlerden veya gevşemelerden kaynaklanan değişimleri tespit edin</p> <p>ii) Zaman (frekans) ve sıcaklık spektrumuna göre viskoelastik malzemelerin modül ve sönümlenme gibi mekanik özelliklerini belirleyin.</p> <p>iii) Yapı – özellik veya morfoloji ilişkilerini geliştirin.</p>                                                                                                                       |
| <b>Polimer Yapısı – Özellik Karakterizasyonu</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| <ul style="list-style-type: none"><li>• Cam geçişi</li><li>• İkincil geçişler</li><li>• Kristallik</li><li>• Moleküler kütle/çapraz bağlanma</li><li>• Faz ayrımı (polimer karışımları, kopolimerler, polimer alaşımları)</li><li>• Kompozitler</li><li>• Yaşlanma (fiziksel ve kimyasal)</li><li>• Ağların iyileştirilmesi</li><li>• Oryantasyon</li><li>• 10. Katkı maddelerinin etkisi (plastikleştiriciler, nem)</li></ul> |

Tipik bir DMTA testinin amacı, bir malzemenin depolama modülü, kayıp modülü ve sönüm faktörü gibi mekanik özelliklerini belirlemektir. Tipik bir DMTA testi aşağıdaki aşamalara sahiptir:

- i) **Numune hazırlama:** Numune tipik olarak, DMTA test cihazının kısıkaçları arasına monte edilen, bilinen ve sabit bir kesite sahip küçük bir numune parçasının kesilmesiyle hazırlanmaktadır. Numune genellikle

testten önce belirli bir sıcaklık ve neme göre uygun hale getirilmektedir.

- ii) **Numune yükleme:** Numune daha sonra genellikle sinüs şeklinde bir gerilim veya baskı uygulanarak dinamik bir yüke tabi tutulmaktadır. Sıcaklık sabit tutulurken veya artırılıp azaltılırken yükün frekansı düşük frekanslardan yüksek frekanslara doğru hareket ettirilebilmektedir.
- iii) **Veri toplama:** Test cihazı, gerilim veya baskıdaki değişiklikler ve uygulanan ve sonuçta ortaya çıkan mekanik sinyaller arasındaki faz kayması dahil olmak üzere numunenin sonuç olarak elde edilen dinamik mekanik tepkisini ölçmektedir. Veriler daha sonra malzemenin mekanik ve viskoelastik özelliklerini belirlemek için analiz edilmektedir, bu özellikler arasında depolama modülü ( $E'$ , malzemenin elastik bileşeni), kayıp modül ( $E''$ , malzemenin elastik olmayan bileşeni) ve  $\tan\delta$  veya sönme faktörü bulunmaktadır.

DMTA'da yaygın olarak aşağıdakiler de dahil olmak üzere çeşitli test modları kullanılmaktadır:

- i) **Çekme testi:** Bu modda, numune çekme yüküne tabi tutulmaktadır ve ortaya çıkan deformasyon ölçülmektedir. Ortaya çıkan verilerden depolama ve kayıp modülleri hesaplanmaktadır ve malzemenin çekme dayanımı ve modülü gibi çekme özellikleri belirlenebilir.

- ii) **Tek ve çift kiriş testi:** Bu modda, numune bir ucundan kısıtılmakta ve serbest uçta sinüzoidal bir yüke tabi tutulmaktadır (tek kiriş) veya her iki ucundan kısıtılmakta ve ortasında sinüzoidal bir yüke tabi tutulmaktadır (çift kiriş). Konsolun ortaya çıkan bükülme hareketi ölçülmektedir ve verilerden depolama ve kayıp modülü belirlenebilmektedir.
- iii) **Sıkıştırma testi:** Bu modda numune bir sıkıştırma yüküne tabi tutulmaktadır ve ortaya çıkan gerinim ölçülmektedir. Malzemenin sıkıştırma mukavemeti ve modülü gibi sıkıştırma özellikleri elde edilen verilerden belirlenebilmektedir. Bu mod özellikle yumuşak elastomerler ve hatta hidrojeller gibi çok yumuşak malzemeler için uygun bir yöntemdir.

Sonuç olarak DMTA, sıcaklık ve frekansın bir işlevi olarak malzemelerin mekanik özellikleri, özellikle de viskoelastik nitelikleri hakkında kayda değer bilgiler sağlayan çok yönlü bir tekniktir. Çeşitli yük koşulları altında malzemelerin davranışını karakterize etmek ve malzemelerin işlenmesini ve kullanımını idealize etmek için polimer ve biyopolimer endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

## **5.6.Biyobozunur Plastiklerin Fonksiyonel Karakterizasyonu**

*Giulia Fredi, Alessandro Pegoretti*

### **5.6.1.Giriş**

Mekanik ve termal özelliklere ek olarak biyobozunur plastiklerin gaz bariyeri özellikleri, optik özellikler, anti-mikrobik özellikler ve biyolojik olarak parçalanabilirlik gibi fonksiyonel özellikleri, çeşitli uygulamalarda başarılı bir şekilde uygulanmaları için oldukça önem arz etmektedir. Gaz bariyer özellikleri, malzemenin gazlarının (oksijen ve karbon dioksit gibi) ve su buharının nüfuzunu önleme yeteneğini belirlerken, optik özellikler malzemenin görünümünü ve işlevselliği üzerinde etki gösterebilmektedir. Diğer yandan anti-mikrobik özellikler, bu malzemelerden yapılan ürünlerin güvenliğini ve hijyenini artırabilirken, biyolojik olarak parçalanabilirlik de çevre dostu olmalarını sağlamada da önemli bir faktördür. Bu bölüm biyobozunur polimerlerin en önemli fonksiyonel karakterizasyon tekniklerinden bazılarına yönelik yöntemlere odaklanmıştır.

### **5.6.2.Gaz ve buhar bariyeri testleri**

Gaz bariyeri nitelikleri, ürünün raf ömrünün ambalaj malzemesinin O<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> gibi gazların ve su buharının nüfuzunu önleme yeteneğine bağlı olduğu gıda ambalajı gibi geniş bir uygulama yelpazesi için önemlidir. Gıda ürünlerinin raf ömrünü, tıbbi cihazların etkinliğini ve tarımsal filmlerin dayanıklılığını belirleyebilmesinden dolayı gaz ve buhar geçirgenlik özellikleri biyobozunur



plastiklerin çeşitli endüstriyel uygulamalarda başarılı bir şekilde uygulanması için gereklidir. Bu nedenle, bu özelliklerin doğru bir şekilde test edilmesi ve karakterizasyonu, bu malzemelerin belirli uygulamalar için geliştirilmesi ve en uygun hale getirilmesi açısından oldukça önemlidir.

Malzemelerin gaz ve buhar geçirgenliğini test etmek için çeşitli uluslararası standartlar belirlenmiştir. En yaygın olarak kullanılan standartlar arasında ASTM D3985, ASTM F2476 ve ASTM F1249 bulunmaktadır. ASTM D3985 standartları, malzemelerin oksijen geçirgenlik katsayıları (OPC) tarafından tahmin edilen oksijen geçiş hızını (OTR) ölçme metodu sunmaktadır. OPC, belirli bir zaman ve basınç altında ambalajlama filmi birim alan başına filmde geçen oksijen miktarını göstermektedir ( $\text{kg mm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ ) (Katiyar ve ark., 2019). ASTM F2476 ve ASTM F1249 standartları sırasıyla karbondioksit iletim hızı ( $\text{CO}_2\text{TR}$ ) ve su buharı iletim hızı (WVTR) için test yöntemlerini betimlemektedir. Ayrıca “fincan yöntemi” olarak bilinen ASTM E 96-95 standart testi, plastik filmlerden su buharı geçirgenlik oranının değerlendirilmesinde de yaygın olarak kullanılmaktadır (Katiyar ve ark., 2019).

Bu standartlar genellikle bir tarafta kontrollü bir ortamla temas halinde olarak test edilecek malzemenin bilinen bir yüzey alanının, diğer tarafta ise kontrollü bir taşıyıcı gazın yerleştirilmesini içermektedir. Gaz veya buhar geçiş hızı, taşıyıcı gaz içindeki gaz veya buharın konsantrasyon değişiminin zaman içinde ölçülmesine dayalı olarak

hesaplanmaktadır ve farklı türde sensörler (koulometrik, kızılötesi, vb.) kullanılarak yapılmaktadır (Li ve ark., 2020).

Gıda kalitesinin korunmasının önemli olduğu gıda ambalajlarında OTR ve CO<sub>2</sub>TR değerleri önemlidir. Örneğin, düşük OTR değerleri gıda ürünlerinin oksidasyonunu önlemeye destek olabilirken, düşük CO<sub>2</sub>TR değerleri gazlı içeceklerin karbonasyonunun korunmasında faydalı olabilmektedir. WVTR değeri, tıbbi tekstillerde kullanılan nefes alabilen filmler veya tarım filmlerinde nem düzenlemesinin önemli olduğu uygulamalar için önemlidir.

### **5.6.3.Optik özelliklerin test edilmesi**

Biyobozunur polimerlerin şeffaflık, bulanıklık ve renk gibi optik özellikleri birçok uygulama için gereklidir; bunlardan en birincil olanı ambalajlama sektörüdür. Bu özellikleri test etmek için birkaç uluslararası standart belirlenmiştir, bunlar arasında ISO 13468, ASTM D1003 ve ASTM E308 bulunmaktadır. ISO 13468, malzemelerin toplam parlak geçirgenliğini ölçme yöntemi sağlamaktadır, bu da iletilen parlak akışın gelen parlak akışa oranıdır. ASTM D1003, malzeme içinde ışığın saçılmasını ve bu saçılmanın malzemenin şeffaflığının azalmasına neden olan kirlilik ölçümünü tanımlamaktadır. ASTM E308, renklerin aletle ölçümü için yönergeler sunmaktadır.

Optik özelliklerin test edilmesi, spektrofotometreler ve renkölçerler gibi özel cihazların kullanılmasını

içermektedir. Örneğin, şeffaflığın ölçülmesi, bir malzeme üzerinden iletilen ışığın tespitini içerirken, pus, malzeme içinde saçılan ışığın miktarını ölçen ve şeffaflığın azalmasına neden olan bir ölçümdür. Renk değerlendirmesi standart aydınlatıcıların ve gözlemcilerin kullanımını içermektedir. Renk, markalama ve ürünlerin tanımlanması gibi birçok uygulama için önemli bir özelliktir. Bir malzemenin rengi, malzemenin açıklığını, kırmızı-yeşil ve mavi-sarı değerlerini ölçen CIELAB sistemi (Ly ve ark., 2020) gibi çeşitli renk skalaları kullanılarak ölçülebilmektedir.

Bu özelliklerin, biyobozunur polimerlerin ve plastiklerin endüstriyel uygulamaları için önemi büyüktür. Örneğin, gıda ambalajında, görünür dalga boyu aralığında (400-700 nm) yüksek şeffaflık ve düşük pus değerleri, ürünü sergilemek ve görsel çekiciliğini artırmak için gereklidir. Tekstil sanayisinde malzemenin rengi, onun estetik çekiciliğini ve çeşitli uygulamalardaki kullanımını tanımlayabilmektedir.

#### **5.6.4. Antimikrobiyal özelliklerin test edilmesi**

Antimikrobiyal özellikler, tekstil ve ambalaj endüstrisinde birçok uygulama için son derece önemlidir. Antimikrobiyal özellikler, bakterilerin büyümesini ve üremesini engellemeden ve öldürmeksizin bakterileri kontrol altına alan bakteriostatik özellikler ve bakterilerin hücre duvarlarını zarar vererek, hücre zarlarını bozarak veya metabolik süreçlerine müdahale ederek bakterileri öldüren bakterisidal özellikler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Gıdanın raf ömrünü uzatmak için aktif gıda

ambalajlarında nişasta, selüloz, kitosan, pektin ve diğer doğal biyopolimerler yaygın olarak kullanılmaktadır (Lei ve ark., 2021). Biyobozunur biyoplastiklerin antimikrobiyal testi için kullanılabilecek ISO 22196, ASTM E2180 ve JIS Z 2801 dahil olmak üzere çeşitli uluslararası standartlar bulunmaktadır. Bu standartlar, mikroorganizmaların zaman içinde azalmasını ölçerek malzemelerin antimikrobiyal aktivitesini belirlemeye yönelik yöntemlerin ana hatlarını ortaya koymaktadır.

Antimikrobiyal testler birçok farklı yöntemle gerçekleştirilebilmektedir. En yaygın kullanılan yöntemlerden biri, biyobozunur biyoplastik numunesinin, bilinen miktarda bakteri ile inoküle edilmiş bir besiyerine yerleştirildiği agar difüzyon testidir. İnkübasyondan sonra numunenin etrafındaki inhibisyon bölgesinin çapı ölçülmekte, bu da biyoplastiğin bakterilere karşı etkinliğini ortaya koymaktadır. Bu testlerin sonuçları, minimum inhibitör konsantrasyonunu (MIC), mikrobiyal büyüme hızını ve biyoplastiğin genel antimikrobiyal etkinliğini belirlemek için kullanılabilir.

Antimikrobiyal özelliklerin test edilmesi, biyobozunur biyoplastiklerin sanayi uygulamaları göz önüne alındığında, özellikle gıda ambalajı ve tıbbi cihazlar gibi alanlarda önemlidir. Antimikrobiyal özelliklere sahip biyobozunur biyoplastikler, zararlı bakterilerin büyümesini engelleyerek kontaminasyon ve enfeksiyon riskini azaltabilmektedir. Örneğin, esansiyel yağlar veya diğer doğal antimikrobiyal maddeler içeren biyobozunur ambalaj filmleri, bozulmaya neden olan

mikroorganizmaların büyümesini engelleyerek taze ürünlerin raf ömrünü uzamasını sağlayabilmektedir.

Örneğin, Roy ve Kim, kürkümün kullanarak çözelti dökme yöntemiyle esnek ve yüksek şeffaflıkta PLA tabanlı fonksiyonel filmler üretmişler, kürkümün, PLA matrisinde iyi dağılmış ve kompozit film, PLA ile mükemmel uyumluluk göstermiştir (Roy ve Rhim, 2020). Mekanik özellikler biraz artırılmış ve şeffaflıktan ödün vermeden UV bariyeri özellikleri mükemmel hale getirilmiştir. Kürkümün ilavesi PLA filmin su buharı geçirgenliğini veya suyla temas açısını önemli ölçüde etkilememiştir. PLA/kürkümün kompozit filmi mükemmel antioksidan ve antibakteriyel hareketlenme sergileyerek onu aktif gıda ambalajlama uygulamaları için uygun hale getirmiştir (Roy ve Rhim, 2020).

Başka bir örnek, Lei ve arkadaşlarının çalışmasında bildirilen bir örnektir. Bu çalışma, aktif gıda ambalajı için nötr bir sulu çözeltide çözelti karıştırma yöntemi kullanılarak katekol-fonksiyonlu kitosan (C-CS)/polivinil alkol (PVA) kompozit filmlerin hazırlanmasını açıklamaktadır. Kompozit filmler, C-CS içeriğinin artmasıyla UV geçirgenliğinde bir azalma göstermiş, ancak görünür aralıkta hala şeffaflardır. C-CS'nin PVA matrisine dahil edilmesi, saf PVA'ya göre çekme dayanımını %46,3 ve kopma deformasyonunu %25,4 artırmış ve kompozit filmlerin antibakteriyel özellikleri de gelişim göstermiştir. Ayrıca filmlerin su direnci C-CS ilavesinden önemli ölçüde etkilenmemiştir. Sonuçlar, C-CS/PVA kompozit filmlerin iyi mekanik, antibakteriyel ve

UV bariyer özelliklerinden dolayı aktif paketleme uygulamalarında kullanım potansiyeline sahip olduğunu gözler önüne sermektedir (Lei ve ark., 2021).

Sonuç olarak, antimikrobiyal testler biyobozunur biyoplastik karakterizasyonunun önemli bir durumudur ve bu malzemelerin mikroorganizmaların büyümesini engelleme yeteneği hakkında değerli bilgiler elde edilmesini sağlamaktadır. Bu nitelikler, kontaminasyonun ve enfeksiyonun önlenmesinin kritik olduğu gıda paketleme ve tıbbi uygulamalar için özellikle önem arz etmektedir.

## **5.6.5.Biyobozunurluk testi**

Biyobozunurluk, malzemelerin çevresel etkilerini değerlendirirken göz önünde bulundurulması gereken önemli bir husustur. Bu test, bu malzemelerin mikroorganizmalar tarafından karbondioksit, su ve biyokütle gibi ekosistem tarafından daha fazla asimile edilebilecek veya kıymetli gübreye dönüştürülebilecek daha basit maddelere ne ölçüde parçalanabileceğini değerlendirmek için yapılmaktadır. Diğer karakterizasyon tekniklerine gelince, test metodolojileri ve sonuçlarında tutarlılığı sağlamak için biyolojik olarak parçalanabilirlik testlerine yönelik uluslararası standartlar geliştirilmiştir. En yaygın kullanılan standartlar, ASTM D6400 ve EN 13432'dir. ASTM D6400, plastiklerin kompostlanabilirliği için bir standart test yöntemidir, EN 13432 ise endüstriyel kompost koşullarında ambalaj malzemelerinin biyolojik bozunma ve parçalanma gereksinimlerini ve test yöntemlerini betimlemektedir. Bu

standartlar, sıcaklık, nem ve oksijen seviyeleri de dahil olmak üzere kontrollü kompostlama koşulları altında test yapılmasını ve sertifikalı kompostlama tesislerinden yararlanılmasını gerektirmektedir.

Karbondioksit evrimi analizi, solunum ölçümü ve mikrobiyal aktivitenin izlenmesi dahil olmak üzere çeşitli çevresel koşullarda biyolojik olarak parçalanabilirliği belirlemek için çeşitli metotlardan faydalanılmaktadır. Örneğin respirometri, materyali parçalayan mikroorganizmaların oksijen tüketim seviyesini ölçmektedir. Bu testte, biyobozunur plastikler belirli bir bağlamda (örneğin, toprak, kompost, deniz suyu, vb.) kontrol edilen koşullar altında karışık mikrobiyal bir populasyona eklenmektedir, zamanın bir fonksiyonu olarak oksijen tüketim hızı ölçülmekte ve bu ölçüm, biyoplastiklerin biyobozunma ve mineralizasyon hızını hesaplamada kullanılmaktadır. Biyobozunurluk testinden elde edilen en önemli nitelikler arasında bozunma derecesi, malzemenin bozunması için geçen süre ve bozunma ürünleri yer almaktadır. Bu özellikler biyobozunur polimerlerin ve plastiklerin çevresel etkilerinin belirlenmesinde ve belirli uygulamalar için en uygun malzemelerin belirlenmesi açısından oldukça önemlidir.

Biyobozunur polimerlerin ve plastiklerin endüstriyel uygulamaları için biyobozunurluk testinin önemi göz ardı edilememektedir. Bu malzemeler, geleneksel plastiklere daha sürdürülebilir bir alternatif olarak giderek daha popüler hale gelmektedir. Ancak uygun biyobozunurluk

testleri olmadan, bu malzemelerin çevresel faydaları sınırlı veya hatta yok sayılabilmektedir. Bu malzemelerin etkili bir şekilde bozunmasını ve çevrede zararlı maddeler olarak kalmamasını sağlamak için biyolojik bozunma testi gereklidir.

## 5.6.6.Sonuç

Sonuç olarak, biyobozunur polimerlerin ve plastiklerin fonksiyonel karakterizasyonu, performanslarını ve çeşitli endüstriyel uygulamalara uygunluklarını değerlendirme açısından önemlidir. Gaz bariyeri özellikleri, ambalajlanmış ürünün raf ömrünü etkileyebilecek gazların ve su buharının nüfuz etmesini önlemek amacıyla ambalajlama uygulamaları için hayati öneme sahiptir. Şeffaflık, bulanıklık ve renk gibi optik özellikler, ürün estetiğinde ve tüketici çekiciliğinde önemli bir role sahiptir. Antimikrobiyal özellikler, mikrobiyal büyümeyi ve kontaminasyonu önlemek için çeşitli tıbbi ve gıda ambalajlama uygulamalarında giderek daha fazla talep görmektedir. Biyobozunurluk, özellikle biyobozunur malzemelerin geleneksel plastiklere alternatif sağlayabileceği çevresel uygulamalar için göz önünde bulundurulması gereken kritik bir niteliktir.

## Öne Çıkanlar

- Yapıyı, deliklerin veya kusurların varlığını ve bozulmanın etkilerini kontrol etmek için mikroskopi bazlı teknikler kullanılabilir.
- Biyobozunur plastiklerin kimyasal karakterizasyonu XPS, ToF-SIMS, XRD, XRF, FT-IR ve mikro-



RAMAN yoluyla yapı veya bozulma hakkında bilgi elde edilerek gerçekleştirilebilmektedir.

- Kısa ve uzun vadeli testleri de içeren mekanik karakterizasyon, bu malzemelerin farklı uygulamalara yönelik performansını ve uygunluğunu sağlamak için gereklidir.
- Mekanik özellikleri etkileyen faktörler arasında kimyasal yapı, molekül ağırlığı, kristallenme derecesi, işleme koşulları ve çevresel faktörler yer alır.
- Termal analiz teknikleri, plastik ve biyoplastik endüstrisinde çok önemli olan fiziksel özellikleri belirlemek için bir malzemenin sıcaklık değişimlerine verdiği tepkiyi ölçmektedir.
- Antimikrobiyal özelliklere sahip biyobozunur biyoplastikler tekstil ve ambalaj benzeri endüstrilerde önemli bir yere sahiptir.

## İlginç Sorular

- Numune hazırlama, karakterizasyon esnasında polimerlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerini nasıl etkilemektedir?
- Polimer karışımlarının veya kompozitlerinin farklı bileşenlerini analiz etmek için hangi özel teknikler gerekmektedir? Kimyasal yapı ve fiziksel özelliklerdeki farklılıklar analizi nasıl etkilemektedir?
- Germe, basınç ve eğilme testleri gibi farklı mekanik karakterizasyon teknikleri biyobozunur polimerlerin ve plastiklerin mekanik özellikleri hakkında nasıl bilgi sağlamaktadır?

- Biyobozunur polimerlerin ve plastiklerin mekanik özelliklerini moleküler ve mikroyapısal düzeyde etkileyen ana faktörler nelerdir?
- Mekanik karakterizasyon testlerinden elde edilen sonuçlar, biyobozunur polimerlerin ve plastiklerin, farklı türde mekanik basınç içeren farklı endüstriyel uygulamalara uygunluğunu değerlendirmek için nasıl kullanılabilir?
- Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) nedir ve biyobozunur plastiklerin termal analizindeki avantajları ve uygulamaları nelerdir?
- Termogravimetrik analiz (TGA) nedir ve biyobozunur polimerlerin bileşimini, termal stabilitesini ve bozunma süreçlerini anlamada nasıl yardımcı olmaktadır?
- DMTA'nın içerdiği test modları ve prosedürleri nelerdir ve bunlar viskoelastik tutum da dahil olmak üzere malzemelerin mekanik özelliklerinin anlaşılmasına nasıl katkıda bulunmaktadır?
- Biyobozunur plastiklerin mekanik ve termal özelliklerinin yanı sıra fonksiyonel özellikleri nelerdir?
- Biyobozunur plastiklerin gaz bariyeri özelliklerinin test edilmesinde kullanılan yöntemler ve standartlar nelerdir?

## Referanslar

- Adarsh U.K., Kartha V.B., Santhosh C., Unnikrishnan V.K., 2022, Spectroscopy: A promising tool for plastic waste management. TrAC - Trends in Analytical Chemistry, 149, 116534.
- Anger P.M., von der Esch E., Baumann T., Elsner M., Niessner R., Ivleva N.P., 2018, Raman microspectroscopy as a tool for microplastic particle analysis. TrAC - Trends in Analytical Chemistry, 109, 214–226.

- Barbara H., 2002, *Stuart Polymer Analysis*. Wiley ISBN: 978-0-471-81363-7
- Barbash V.A., Yaschenko O.V., Alushkin S.V., Kondratyuk A.S., Posudievsky O.Y., Koshechko, V.G., 2016, The Effect of Mechanochemical Treatment of the Cellulose on Characteristics of Nanocellulose Films. *Nanoscale Research Letters*, 11(1), 16–23.
- Belu A.M., Graham D.J., Castner D.G., 2003, Time-of-flight secondary ion mass spectrometry: techniques and applications for the characterization of biomaterial surfaces. *Biomaterials*, 24(21), 3635–3653.
- Billmeyer F.W. Jr., 1976, Trends in polymer characterization, *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*.
- Briggs D., Seah P., 1983, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Wiley, N.Y.
- Briggs, D., 1998, *Surface Analysis of Polymers by XPS and Static SIMS* (Cambridge University Press (ed.)). Cambridge University Press.
- Brune D., Hellborg R., Whitlow, H.J., Hunderi O., 2008, *Surface Characterization: A User's Sourcebook*. Wiley 2008. ISBN: 978-3-527-61244-4.
- Cai Y., Lv J., Feng J., 2013, Spectral Characterization of Four Kinds of Biodegradable Plastics: Poly (Lactic Acid), Poly (Butylenes Adipate-Co-Terephthalate), Poly (Hydroxybutyrate-Co-Hydroxyvalerate) and Poly (Butylenes Succinate) with FTIR and Raman Spectroscopy. *Journal of Polymers and the Environment*, 21(1), 108–114.
- Campbell D., Pethrick R.A., White J.R., 2000, *Polymer Characterization Physical Techniques* CRC Press, ISBN: 9780748740055.
- Chakraborty I., Pooja N., Govindaraju I., Managuli V., Banik S., Kishore Mahato K., Mazumder N., 2022, Preparation and characterization of citric acid crosslinked starch-based bioplastic. *Materials Today: Proceedings*, 55, 26–30.
- Chang Q., Zhu D., Hu L., Kim H., Liu Y., Cai L., 2022, Rapid photo aging of commercial conventional and biodegradable plastic bags. *Science of the Total Environment*, 822, 153235.
- Ghasemlou M., Daver F., Murdoch B.J., Ball A.S., Ivanova E.P., Adhikari B., 2022, Biodegradation of novel bioplastics made of starch, polyhydroxyurethanes and cellulose nanocrystals in soil environment. *Science of the Total Environment*, 815, 152684.
- Gunnarsson A., Kollmer F., Sohn S., Höök F., Sjövall P., 2010, Spatial-resolution limits in mass spectrometry imaging of supported lipid bilayers and individual lipid vesicles. *Anal Chem.*, 15; 82(6):2426-33.
- Hajikhani M., Emam-Djomeh Z., Askari, G., 2021, Fabrication and characterization of mucoadhesive bioplastic patch via coaxial poly(lactic

- acid (PLA) based electrospun nanofibers with antimicrobial and wound healing application. *International Journal of Biological Macromolecules*, 172, 143–153.
- Hammiche D., Boukerrou A., Grohens Y., Guermazi N., Arrakhiz, F.E., 2020, Mechanical properties and biodegradation of biocomposites based on poly (hydroxybutyrate-co-valerate) and alfa fibers. *Journal of Polymer Research*, 27(10).
- <https://www.centexbel.be/en/testing/charpy-izod-impact-tests>
- Janssens K., De Nolf W., Van Der Snickt G., Vincze L., Vekemans B., Terzano R., Brenker F.E., 2010, Recent trends in quantitative aspects of microscopic X-ray fluorescence analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 29(6), 464-478.
- Katiyar V., Gupta R., Ghosh T. (eds.), 2019, *Advances in Sustainable Polymers: Processing and Applications*. Singapore: Springer.
- Lathwal P., Nehra K., Singh M., Rana J.S., 2018, Characterization of Novel and Efficient Poly-3-hydroxybutyrate (PHB) Producing Bacteria Isolated from Rhizospheric Soils. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(8), 3437–3450.
- Lee J.W., Gardella J.A., 2002, Quantitative TOF-SIMS analysis of oligomeric degradation products at the surface of biodegradable poly( $\alpha$ -hydroxy acid)s. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 13(9), 1108–1119.
- Lei Y., Mao L., Yao J., Zhu H., 2021, Improved mechanical, antibacterial and UV barrier properties of catechol-functionalized chitosan/polyvinyl alcohol biodegradable composites for active food packaging. *Carbohydr Polym* 264, 117997.
- Lhoest J.B., Bertrand P., Weng L.T., Dewez J.L., 1995, *Macromolecules*, 28, 4631.
- Li F., Zhang C., Weng Y., Diao X., Zhou Y., Song X., 2020, Enhancement of Gas Barrier Properties of Graphene Oxide/Poly (Lactic Acid) Films Using a Solvent-free Method. *Materials (Basel)* 13(13).
- Luthra P., Vimal K.K., Goel V., Singh R., Kapur G.S., 2020, Biodegradation studies of polypropylene/natural fiber composites. *SN Applied Sciences*, 2(3), 1–13.
- Ly B.C.K., Dyer E.B., Feig J.L., Chien A.L., Del Bino S., 2020, Research Techniques Made Simple: Cutaneous Colorimetry: A Reliable Technique for Objective Skin Color Measurement. *J Invest Dermatol* 140(1), 3-12 e11.

- Markowicz F., Szymańska-Pulikowska A., 2021, Assessment of the decomposition of oxo-and biodegradable packaging using ftir spectroscopy. *Materials*, 14(21).
- Menczel J.D., Prime R.B. (eds.), 2009, *Thermal analysis of polymers. Fundamentals and applications*. Hoboken, New Jersey, US: Wiley.
- Roy S., Rhim J.W., 2020, Preparation of bioactive functional poly(lactic acid)/curcumin composite film for food packaging application. *Int J Biol Macromol* 162, 1780-1789.
- Sandt C., Waeytens J., Deniset-Besseau A., Nielsen-Leroux C., Réjasse A., 2021, Use and misuse of FTIR spectroscopy for studying the bio-oxidation of plastics. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 258, 119841.
- Siegbahn K. et al., 1967, ESCA -Atomic, Molecular and Solid-State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy, *Nova Acta Regie Sco. Sci. Upsaliensis Ser. IV*, 20.
- Sintim H.Y., Bary A.I., Hayes D.G., English M.E., Schaeffer S.M., Miles C.A., Zelenyuk A., Suski K., Flury M., 2019, Release of micro- and nanoparticles from biodegradable plastic during in situ composting. *Science of the Total Environment*, 675, 686–693.
- Sourkouni G., Kalogirou C., Moritz P., Gödde A., Pandis P. K., Höfft O., Vouyiouka S., Zorpas A.A., Argirusis C., 2021. Study on the influence of advanced treatment processes on the surface properties of polylactic acid for a bio-based circular economy for plastics. *Ultrasonics Sonochemistry*, 76(June).
- Strobe M., Lyons C.S., Mittal K.L., 1994, *VSP Utrecht, Plasma surface modification of polymers: relevance to adhesion*, EDS.
- Stroka J.R., Goacher R.E., 2016. What can ToF-SIMS do for wood-polymer composite analysis? A first investigation. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 34(3), 03H101.
- Van Krevelen D.W., Nijenhuis, K.T., 2009, *Properties of Polymers*, Fourth Edition. Elsevier.
- Venkateshaiah A., Padil V.V.T., Nagalakshmaiah M., Waclawek S., Černík M., Varma, R.S., 2020, Microscopic techniques for the analysis of micro and nanostructures of biopolymers and their derivatives. *Polymers*, 12(3), 1–33.
- Ward I.M., Sweeney J., 2004, *An introduction to the mechanical properties of solid polymers*. Wiley.
- Weibel D., Wong S., Lockyer N., Blenkinsopp P., Hill R., Vickerman J.C., 2003, A C60 primary ion beam system for time-of-flight secondary ion

- mass spectrometry: its development and secondary ion yield characteristics., *Anal Chem.*, 1; 75(7):1754-64.
- Weinstein J.E., Dekle J.L., Leads R.R., Hunter R.A., 2020, Degradation of bio-based and biodegradable plastics in a salt marsh habitat: Another potential source of microplastics in coastal waters. *Marine Pollution Bulletin*, 160(July), 111518.
- Weng L.T., Bertrand P., Lalande G., Guay D., Dodelet J.P., 1995, *Appl. Surf. Sci.* 84, 9.
- Wu F., Misra M., Mohanty A.K., 2020, Tailoring the toughness of sustainable polymer blends from biodegradable plastics via morphology transition observed by atomic force microscopy. *Polymer Degradation and Stability*, 173, 109066.
- Xia Q., Chen C., Yao Y., Li J., He S., Zhou Y., Li T., Pan X., Yao Y., Hu L., 2021, A strong, biodegradable and recyclable lignocellulosic bioplastic. *Nature Sustainability*, 4(7), 627–635.
- Yaradoddi J.S., Banapurmath N.R., Ganachari S.V., Soudagar M.E.M., Mubarak N.M., Hallad S., Hugar S., Fayaz H., 2020, Biodegradable carboxymethyl cellulose based material for sustainable packaging application. *Scientific Reports*, 10(1), 1–13.
- Yu S., Wang H.M., Xiong S.J., Zhou S.J., Wang H.H., Yuan T.Q., 2022, Sustainable Wood-Based Poly(butylene adipate- co-terephthalate) Biodegradable Composite Films Reinforced by a Rapid Homogeneous Esterification Strategy. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 10(44), 14568–14578.



## BÖLÜM 6: BİYOBOZUNUR PLASTİKLERİN GÜNCEL UYGULAMALARI

*Laura Pasquardini, Giulia Fredi,  
Alessandro Pegoretti, Cem Gök*

### 6.1. Biyobozunur Plastiklerin Biyomedikal Alanındaki Uygulamaları

*Laura Pasquardini*

Biyobozunur plastiklerin biyomedikal uygulamalarda kullanılması, ilk kez dikiş operasyonlarında kullanılmaya başlandığı 1960'lı yıllara kadar uzanmaktadır (Amass ve ark., 1998).

Biyotıpta farklı türde biyobozunur plastikler kullanılabilen ve bu malzemelerin kaynağına ve üretimine bağlı olarak doğal, yarı sentetik ve sentetik olmak üzere üç ana kategoride sınıflandırılabilir. Polisakkaritler (kitosan, hyaluronat, selüloz, aljinat ve nişasta) veya proteinler (kollajen, albumin veya glüten) ve yarı-sentetik olanlar gibi doğal biyobozunur polimerler doğrudan doğal kaynaklardan türetilmektedir, ancak polimerizasyonları Poli(hidroksialkonat) (PHA), polibutilen süksinat (PBS) ve Poli(hidroksibutirat) (PHB) gibi kimyasal değişkenlerle elde edilmektedir; poli(glilolik asit) (PGA), poli(kaprolakton) (PCL), polivinil alkol (PVA), poli(butilen süksinat-co-adipat) (PBSA) ve poliüretan elastomer (PU) gibi sentetik biyobozunur polimerler ise kimyasal sentezden türetilmektedir.



Bu polimerlerin biyomedikal sektöründeki uygulamalarına yönelik gereksinimler, mekanik özellikleri, biyouyumlulukları, biyokararlılıkları, bozunma hızları ve işlenebilirlikleri ile alakalıdır. Uygulamaya bağlı olarak kısa veya uzun süreli cihazlar ve implante edilebilir cihazlar olmak üzere iki ana kategoriye ayrışabilmektedirler.

Biyobozunur polimerin, kimyaya, morfolojiye ve moleküler ağırlığına ve ayrıca gövdesine yerleştirildiği alandaki çevresel pH'a veya sıcaklığa bağlı olan bozunma mekanizması dikkate alınarak seçilmesi gerekmektedir. Ana bozunma mekanizmaları hidrolitik bozunma, oksidasyon veya enzimatik bozunmaya bağlıdır (Marin ve ark., 2013). Bu bozunmanın ürünleri toksik değildir veya mikroçevre bozulsa bile minimum yan etkilerle ortadan kaldırılabilmektedir.

Aşağıdaki alt paragraflarda, biyobozunur farklı polimerlerin biyomedikal uygulamaları, kaynaklarına bağlı kalınarak sunulmaktadır.

## **6.1.1.Biyobozunur doğal polimerler**

Biyobozunur doğal polimerler olarak genellikle kitin, kitosan, nişasta ve ipek kullanılmaktadır.

Kitosanın doku onarımı amacıyla ilk kullanımı 1988 yılına kadar uzanmaktadır; daha sonra antimikrobiyal uygulama için farklı malzemelerle kombinasyonları şeklinde, kornea lensleri için ilaç taşıyıcı olarak, yönlendirilmiş kemik rejenerasyonu için bambu kompozitte ve periodontal doku rejenerasyonu için şablon olarak kullanımı gerçekleştirilmiştir

(Vedula ve Yadav, 2021). Kitosanın nanoliflerinin kullanımı aynı zamanda selüloz iskelesinin mekanik direncini artırmak ve bu şekilde su adsorpsiyonunu, şişmeyi ve iskelenin bozunma kapasitesini ayarlamak ve ayrıca antimikrobiyal aktiviteyi artırmak ve hücre yapışmasını çoğaltmak için de kullanılmıştır (Abutaleb ve ArunPrasanna, 2022). Fibroin ile kombinasyon halinde ipek serisin, yapışkan hayvan hücrelerinin çoğalmasını arttırmak için kollajene alternatif olarak membranlar üretmek için kullanılmıştır. İnsan korneası gibi mükemmel bir oksijen geçirgenliği sunmaktadır. Serisin, polimer jeller, membranlar, köpükler, fiberler ve diğer kompozit malzemeler üretmek ve kriyo-koruyucular, antikoagülanlar ve biyoyumlu özelliklere sahip malzemeler oluşturmak için kullanılabilir (Zhang, 2002). Biyoyumluluğu, biyobozunurluğu ve bağışıklık sağlayıcı olmamasından dolayı ipek, rekonstrüktif cerrahi sırasında dikişler ve destek malzemesi içeren tıbbi cihazlar için FDA tarafından onaylanmıştır (Huang ve ark., 2018). İpeğin bir başka uygulama alanı da doku mühendisliğidir: mikro yapılı ve elastik ipek hidrojelleri, 3 haftadan daha uzun bir süre kök hücre büyümesini ve çoğalmasını desteklemiştir ve hizalı ipek nano lifleri, sinirlerin yenilenmesi amacı için başarıyla kullanılmıştır. Buna ek olarak ipek bazlı nano ve mikroküreler ilaç dağıtım sistemleri olarak da kullanılmıştır (Huang ve ark., 2018).

Nişasta bazlı olan biyolojik olarak parçalanabilir polimerler, anında yapısal destek sağlayan ve aynı zamanda uygulama alanından ayrılan kemik çimentoları

olarak doku mühendisliğinde geniş çapta incelenmiştir. Kemik yenilenmesini tetiklemek için yararlı biyoaktif maddelerle doldurulabilmektedirler. Ayrıca bu materyaller mikroküreler veya hidrojel olarak ilaç dağıtım sistemlerinde de kullanılmaktadır (Lu ve ark., 2009).

## **6.1.2.Biyobozunur yarı sentetik polimerler**

PHA ve PBS, biyomedikal uygulamalarda kullanılan iki temel yarı sentetik biyobozunur polimerdir.

PHA polimerleri, polimer zincirine bağlı olarak üç sınıfa ayrılabilir: kısa, orta veya uzun. Bu uzunluk farkı farklı yapısal ve mekanik özelliklere sebep olmaktadır, ancak ortak özellikleri hidrofobiktir. Bu özellik, biyomedikal uygulamalara uyumlu olan daha hidrofilik bir sistem elde etmek için modifiye edilmelidir (Hazer ve ark., 2012). PHA polimerlerinin vivo doku tepkileri üzerinde yapılan en eski çalışmalardan biri, Baptist ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (Baptist ve ark., 1965). O zamandan beri, yumuşak ve sert dokularda bu tür uygulamalarda bulunulmuştur. Yumuşak doku mühendisliğinde, dikiş ipliği, yara pansumanı, kalp yaması, karaciğer doku yenilenmesi, kıkırdak ve kalp dokusu yenilenmesi için kullanılmış; sert doku mühendisliğinde kemik iskeleti ve implant cihazları (kalp kapakçığı, stent, sinir kılavuz kanalı) gibi uygulamalarda rol almıştır (Hazer ve ark., 2012; Butt ve ark., 2018; Pulingam ve ark., 2022). Ayrıca ilaç veya nakil dağıtım sistemleri oluşturmak için de kullanılmıştır. PHA tabanlı cihazların bir dezavantajı üretim maliyetleridir. PHA kökenli malzemenin

endüstriyel kullanımı ve ölçeğinin büyütülmesi büyük bir sorun olmaya devam etmektedir.

Bu sorununu üstesinden gelmek için PBS farklı bir biyobozunur yarı sentetik malzeme olarak tavsiye edilmiştir. Üstün mekanik ve termal özelliğe, iyi işlenebilirliğe, yüksek kimyasal dirence ve düşük üretim maliyetine sahiptir. Kemik ve kalp dokusu mühendisliği için iskele yapımında, ilaç dağıtım uygulamalarında ve antimikrobiyal malzeme olarak başarıyla kullanılmıştır (Gigli ve ark., 2016; Ostheller ve ark., 2022).

### **6.1.3. Biyobozunur sentetik polimerler**

Poliüretan elastomerler, hidrolitik ve enzimatik biyolojik olarak parçalanabilen önemli bir polimer sınıfıdır ve bu nedenle tıbbi, farmasötik veya biyomedikal alanlarda uygulama imkânı bulmaktadırlar. Bu malzemeler iyi fizikomekanik ve antitrombogenik özelliklere ve iyi bir biyolojik uyumluluğa sahiptir (Sobczak, 2015). Bu malzemelerin piyasada halihazırda örnekleri bulunmaktadır ve başlıca biyomedikal uygulamalar menisküs onarımı, bağ bağlantısı ve kemik iskeletler, sinir ve kemik yenilenmesi, kateter manşonları, antimikrobiyal malzemeler, yara ve burun pansumanı, cerrahi yapıştırıcı, stent kaplamaları ve ilaç salan mikrosferlerle ilişkilidir (Sobczak, 2015).

Son zamanlarda yapılan bir incelemede, Grivet-Brancot ve meslektaşları PCL, PLA, PLGA, PU ve bunların FDM ile üretilen karışımlarının biyomedikal uygulamalarını özetlemiştir. Bu, en yaygın kullanılan 3D baskı

yöntemlerinden biri olan FDM ile üretilen malzemelerin üretim ve karakterizasyonunda karşılaşılan kritik yönleri vurgulamaktadır (Grivet-Brancot ve ark., 2022). Bu sistemler, uygun yüzey işlevselleştirmesi yapıldıktan sonra iskelet olarak başarılı bir şekilde kullanılmıştır ve ilaç tarama ve toksikoloji testi amaçları için oldukça önemli olan ve bir çip üzerinde doku ve organ inşa etme alanında büyüyen bir ilgiye sahip olan bir sistemdir. Çip üzerindeki organlar, fizyolojik bir sistemin tüm karmaşıklığını yeniden üretmek ve sürdürmek için genellikle biyobaskıyı FDM gibi 3 boyutlu baskıyla birleştirdiklerinden dolayı uygulanmaları için genel olarak 3 boyutlu baskıya bel bağlamaktadırlar. Bu alanla ilgili temel sorun, güvenilir sonuçlar elde etmek için protokollerin ve in silico analizlerin standartlaştırılmasında hayvanların kullanımını önlemektir.

Örneğin ( $\epsilon$ -kaprolakton) (PCL) polimeri tek başına veya polietilen glikol (PEG) ile kombinasyon halinde, iskeleler, membranlar ve dikişler gibi birçok biyomedikal uygulama alanı için FDA tarafından onaylanmıştır. İlaç dağıtımı, enjekte edilebilir taşıyıcı ve PCL bazlı nanofiberlerin doku mühendisliğinde de başarıyla kullanılması nedeniyle ısıya duyarlı hidrojellerde uygulanabilirliği özellikle ilgi çekicidir (Dethe ve ark., 2022). Yüksek mekanik direnci nedeniyle kemik ve periodontal doku mühendisliğinde de polimerik iskele olarak kullanılabilir; in vivo yavaş bozunma hızı, onu uzun süreli kararlılık gerek olduğu durumlarda ideal bir malzeme haline getirmektedir.

Başlangıçta Poli(glikolik asit) (PGA), birkaç hafta içinde mekanik kararlılığını kaybettiği ve daha sonra vücut tarafından hızla emildiği için dikiş üretiminde kullanılmıştır. Diğer bir uygulama alanı ise, antitümör ajanlarının dağıtımı ile ilgilidir, çünkü bu polimerin yüksek biyobozunabilirliği ve biyouyumluluğu, düşük yan etkilere ve yüksek ilaç yükleme verimliliğine sahip olup, zayıf çözünen molekülleri veya kararsız reaktifleri verimli bir şekilde transfer edebilmektedir. Ayrıca rejeneratif tıp uygulamalarına yönelik vidalar, stentler ve greftlerin ve birkaç hafta içinde doğal olarak parçalanabilen membranların (örneğin suni deri için) üretiminde de kullanılmaktadır.

Biyobozunur plastiğin son örneği, hidroliz mekanizması aracılığıyla yerinde doğal olarak parçalanabilen PLA'dır (Singhvi ve ark., 2019). PLA bazlı elementlerin biyolojik sıvılarla doğrudan teması uygun malzeme olarak biyomedikal alanda kullanımı 1970 yılında FDA tarafından onanmıştır. Biyouyumluluğunun yanı sıra işlenebilirliği nedeniyle de biyomedikal alanda yaygın olarak kullanılmaktadır, aslında çok çeşitli tekniklerle (ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama, film ve tabaka döküm, termoform, fiber eğirme vb.) işlenebilmektedir. Malzeme nitelikleri, esnekliğini ve işlenebilirliğini artırmak için uygun katkı maddeleri eklenerek ayarlanabilmektedir. Bu malzeme implantlardan mikro- ve nanoparçacıklara veya nanofiberlere kadar farklı şekillerde işlenebilmektedir, örneğin, ilaç nakliye sistemi veya görüntüleme için nanoparçacık formatında kullanılmıştır, dikiş, stent, sinir

yenilenmesi, dermal dolgu maddeleri veya doku yenilenmesi ve birçok başka alanda da yararlanılmıştır.

Şekil 6.1, biyobozunur hem doğal hem yarı sentetik hem de sentetik plastiklerin ana biyomedikal uygulamalarını özetlemektedir. Tüm bu uygulamalar, bu malzemeleri karakterize eden yüksek biyouyumluluğu ve aynı zamanda bozunabilirliğin altını çizmektedir. Uygulamanın gerektirdiği uzun veya kısa vadeli cihazlara bağlı olarak, uygun biyobozunur plastik seçimi yapılmalıdır. Ancak seçenek geniş bir malzeme yelpazesi arasından yapılabilir ve burada belirtilenler gibi insan vücudu ile uygun bir biyo-entegrasyon sağlanabilir.



Şekil 6.1. Biyobozunur plastiklerin biyomedikal uygulamaları

## 6.2.Biyobozunur Plastiklerin Tarım ve Bahçecilikteki Uygulamaları

*Giulia Fredi, Alessandro Pegoretti*

Tarım ve bahçecilik biyobozunur plastiklerin kullanımının oldukça yaygın hale geldiği sektörlerdir. Biyolojik olarak parçalanabilirliklerinin yanı sıra, bu polimer sınıfının bazı üyeleri, yüksek su alma kapasitesi gibi, alanların hidrasyon seviyesinin düzenlenmesinde faydalı olabilecek tamamlayıcı avantajlar sunmaktadır. Biyobozunur biyoplastik ürünler malç filmleri, saksılar, tohum yatakları ve bitki kılavuzları olarak kullanıldığı gibi aynı zamanda su ve gübrelerin kontrollü salınımı ve böcekler ve mikroorganizmalar için tuzak olarak da kullanılmaktadır. Mevcut Alt Bölüm, biyolojik olarak parçalanabilen biyoplastiklerin tarımsal uygulamadaki bazı kullanımlarını göstermekte ve biyolojik olarak parçalanmayan muadillerine göre avantajlarının altını çizmektedir.

### 6.2.1.Malç filmleri olarak biyolojik parçalanabilen biyoplastikler

Malçlama, bir tarım uygulamasıdır ve bu uygulama, rekabetçi bitkilerin (yabancı otlar) büyümesini önlemek ve toprakları kurutabilen, meyveleri bozabilen, toprağı soğutan ve gübrelere zarar verebilecek atmosferik etmenlerden korunmak amacıyla toprağı belirli filmlerle örtmek suretiyle mahsul verimini artırmayı hedeflemektedir.



Malçlama geleneksel olarak karton, çakıl, saman veya plastik filmler gibi çeşitli malzemelerin uygulanmasıyla gerçekleştirilmektedir. Geleneksel, biyobozunur olmayan plastikten (örneğin, HDPE) yapılmış plastik filmler malçlama için başarılı bir şekilde kullanılabilir, ancak görev süresinin sonunda çıkarılmalıdır, bu da ek maliyetlere ve atık imhası gerekliliğine yol açmaktadır. Bunun aksine, biyobozunur biyoplastikler, atmosferik ajanların ve toprak mikroorganizmalarının etkisi altında doğal olarak parçalanacakları için toprakta bırakılabilir. Seçilen biyobozunur biyoplastiğin toprakta uygun bir zamanda biyolojik olarak parçalanabilmesi gerektiği göz önünde bulundurulmalıdır. Eğer bozunma çok hızlı olursa, malç filmi mahsulü ve toprağı başarılı bir şekilde koruyamayabilir, ancak bozunma çok yavaş olursa, sezon sonunda topraktaki kalıntı parçalarını çıkarmak gerekebilir, bu da maliyetleri artırabilmektedir (Kuddus ve Roohi, 2021).

Nitrat kaybının azaltılmasına ve su tutma verimliliğinin artırılmasına katkıda buldukları ve daha yüksek su buharı geçirgenliği gösterdikleri için biyoplastiklerin bu uygulamada çok etkili olduğu kanıtlanmıştır. Öte yandan, biyoplastik malç filmlerinin fiyatı genellikle biyolojik olarak parçalanmayan muadillerinden daha yüksektir, ancak birçok hükümet bunların kullanımına mali destek sağlamakta ve bu da uygulamalarının artmasına katkıda bulunmaktadır (Ashter, 2016). Biyobozunur biyoplastikten üretilen malç filmlerine bir örnek, termoplastik nişastaya dayalı olan Mater-Bi'den

yapılanlardır (Novamont, 2015) (Şekil 6.2). Novamont tarafından yapılan çalışmalar, bu tür filmlerin tarım döngüsü ile uyumlu bir süre içinde biyobozunabilir olduğunu ve toprak kalitesini, bitkileri ve yararlı toprak mikroorganizmalarını olumsuz etkilemediğini göstermiştir (Bastioli, 2014).



Şekil 6.2. Mater-Bi bazlı malç filmi ((Novamont, 2015'ten kopyalanmıştır))

## 6.2.2.Su ve gübrelerin kontrollü salınımı için biyobozunur biyoplastikler

İklim değişikliğinin neden olduğu kuraklıkların sıklığının artması, birçok bölgede sulama sistemlerini daha gerekli hale getirmektedir (Thiery ve ark., 2020). Ancak bazı bölgelerde bu tür sulama ya çok maliyetli olmakta ya da yakınlardaki su kaynaklarının yetersizliği nedeniyle hiç mümkün olmamaktadır. Bu sorunu çözmek için, Evonic'den Creasorb veya BASF'den Luquasorb gibi bazı ticari plastik ürünler geliştirilmiştir. Bu malzemeler, yağışlı dönemlerin bile az olduğu durumlarda önemli miktarda su emebilmekte ve ardından suyu, bitkilerin ihtiyaçlarını karşılamak için yavaşça serbest bırakabilmektedir. Ancak bu plastikler yalnızca bir kez kullanılabilen ve toksik maddelerin gıda ürünlerine bulaşmasını ve bunun da ek maliyetlere yol açmasını

önlemek için çıkarılmaları gerekmektedir. Biyoplastikler bu soruna bir çözüm olabilmektedir. Bu biyoplastiklerden bazıları, örneğin Ksantan sakızı, parçalanmadan ağırlıklarının %1000'inden fazlasını suda tutabilen süper emici olarak kabul edilebilmektedir (Cuadri ve ark., 2017). Bu süper emici biyoplastikler, suyu geleneksel plastiklerle aynı şekilde tutabilmekte, ancak suyu, biyolojik olarak bozundukça serbest bırakmaktadır, böylece kullanımlarının sonunda mahsulden uzaklaştırılmalarına ihtiyaç duyulmamaktadır. Sonuç olarak, bu sistemler tarım sektöründe giderek daha popüler hale gelmektedir. Araştırmacılar şu anda, mahsulün büyümesi için sürekli su sağlamak amacıyla, mekanik özelliklerinden ve biyolojik olarak parçalanabilirliğinden ödün vermeden emme kapasitelerini en üst düzeye çıkarmak için farklı biyoplastik türlerini araştırmaya devam etmektedirler.

Tarımda biyoplastiklerin başka bir uygulaması ise gübrelerin kontrollü salınımıdır. Tarım ürünlerinde aşırı gübre kullanımı, alt toprak ve yeraltı suyuna zarar verebilmekte, bu da alternatif yöntemlere yönelik artan araştırmalara yol açmaktadır. Bu yöntemler arasında toprak koruma ve antropojen kalıntıların kullanımının azaltılması bulunmaktadır. Ancak bu alternatifler mahsulün yetişmesini iyileştirmede gübreler kadar etkili değildir. Bu, mahsullerin ihtiyaçlarını karşılamak ve besin asimilasyonunun verimliliğini artırarak kirliliği azaltmak için gübrelerin kontrollü salınımına yönelik sistemlerin geliştirilmesine neden olmuştur (Kuddus ve Roohi, 2021).

Projar Group (Valencia, Spain) tarafından Nutricote® ve Haifa Haifa Negev teknolojileri LTD (Israel) tarafından Multicote™ gibi gübrelerin kontrollü salınımına yönelik endüstriyel plastik sistemler ticarileştirmiştir, ancak bu sistemler aynı zamanda toprakta kalabilen ve çıkarılması zor olan ve kullanılan plastiklerin biyolojik olarak parçalanabilirliğinin düşük olması nedeniyle zorluklarla da karşı karşıya kalmıştır. Biyoplastik matrisler, dolgu malzemesi olarak gübreleri tutabilmeleri ve bunları kontrollü bir şekilde sulama suyu yoluyla veya matrisin biyolojik olarak parçalanması yoluyla serbest bırakabilmeleri nedeniyle bu uygulamada cazip bir alternatif haline gelmiştir. Bu, gübre verimliliğini artırmakta ve tarım için toksik olmayan ürünlere dönüştüğü için sistemlerin ortadan sökülmesi sorununu ortadan kaldırmaktadır (Karan ve ark., 2019). Biyoplastik matrislere dahil edilebilecek farklı besin maddelerinin miktarını değerlendirmek ve ayrıca daha özel gübreleme elde etmek ve mahsul verimini artırmak için besin salınımı kinetiğinin farklı mahsullerin ihtiyaçlarına göre nasıl ayarlanacağını değerlendirme amaçlı çalışmalar yapılmıştır (Jiménez-Rosado ve ark., 2020).

### **6.2.3. Biyobozunur biyoplastiklerin tarımdaki diğer uygulamaları**

Son olarak, biyobozunur biyoplastiklerin tarımdaki diğer ilgi çekici uygulamaları, böcekler ve mikroorganizmalar için tuzaklar, tohum yatakları veya biyobozunur saksılar olarak kullanılmalarıdır. Biyoplastikler, organik ürünlerde pestisit ihtiyacını azaltmak ve toksik maddelerin

kullanımından kaynaklanan bitkilere zarar gelmesini önlemek amacıyla böcekler ve mikroorganizmalar için tuzak olarak kullanılabilir. İmidakloprid gibi çekici kokulara sahip doğal maddeler, malzemeleri bu organizmalar için daha çekici hale getirmek amacıyla sıklıkla biyoplastiklere eklenmektedir (Singh ve ark., 2020). Bu maddeler, biyoplastiklerin biyobozunması yoluyla kontrollü bir şekilde salınarak tuzakların uzun süre etkili kalmasına olanak tanımaktadır.

Ayrıca, bu biyoplastikler, kullanımdan sonra çıkarılmaya ihtiyaç duymamakta ve bitkilerin köklerini veya saplarını kesme veya zarar verme sorunlarından kaçınan tohum yatakları ve bitki rehberleri olarak da kullanılmaya devam edilebilmektedir (Mosnáčková ve ark., 2019). Ancak, bu uygulamalar ve daha önce bahsedilen uygulamalar için biyoplastiklerin kullanımları boyunca iyi mekanik özelliklerini korumaları gerekmektedir; bu da biyolojik olarak parçalanabilirliklerinden etkilenebilmektedir. Bu nedenle, en ideal kullanım için tüm koşulların kapsamlı bir şekilde incelenmesi gerekmektedir.

### **6.3. Biyobozunur Plastiklerin Ambalaj Alanındaki Uygulamaları**

*Giulia Fredi, Alessandro Pegoretti*

#### **6.3.1. Biyobozunur plastik ambalajlara ilişkin zorluklar ve imkanlar**

Daha önce de tartışıldığı gibi biyobozunur polimerler, geleneksel plastiklerin basit bir alternatifi değildir. Kaynakların verimli kullanımına ve israfın ortadan

kaldırılmasının altını çizerek uygulamaları yeniden tasarlama fırsatı olarak görülmelidirler. Başarılı olmak için yerel sorunları iş fırsatlarına dönüştüren ve mevcut tüketen büyüme modeline katkıda bulunan yönetim kültüründen uzaklaşan sistemik bir yaklaşım gerekmektedir. Kaynakların verimli kullanımı, mevcut durumun daha da kötüleşmesini önlemek ve daha sürdürülebilir bir geleceğe yönelik eğilimi tersine çevirmek için gereken ana kriterdir. Bu, bölgeye ve bilgi ekonomisine öncelik veren, israfı ve kusurları ortadan kaldıran aşamalı bir büyüme modeliyle başarılabilmektedir. Bunu başarmak için ürünlerin ötesine geçen ve sistemlere odaklanan standartlar seçilmelidir. Amaç, pazar hacimlerini en üst düzeye çıkarmak değil, çevresel, sosyal ve ekonomik açıdan yerel yenilenmeyi teşvik etmek ve sistem temelli bir ekonomiye doğru kültürel değişimi teşvik etmek olmalıdır. Plastik değer zincirinde bunu başarmak için endüstriler ve kurumlar, **i**) farklı ortamlarda kompostlanabilirlik ve biyobozunurluk, **ii**) ürünlerin zararsızlığı, **iii**) ürünün ömrü boyunca düşük çevresel etki ve **iv**) ham madde kalitesi, yenilenebilirlik düzeyi, üretim zinciri, kullanım verimliliği ve ömrün sonu seçenekleri açısından sürekli bir iyileştirme programı gibi durumları garanti etmek için sıkı kalite kuralları seçmelidir (Bastioli, 2014).

Bu değişimin daha acil olduğu uygulamalardan biri de paketleme alanıdır. Biyobozunur plastikler, geleneksel plastikler gibi çok çeşitli ambalajlama uygulamaları sunmaktadır. Bazı seçenekler arasında kompost, tarımsal

folyolar, bahçecilik, çocuk ürünleri, oyuncaklar ve tekstiller için torbaların yanı sıra tek kullanımlık çatal bıçak takımı, içecek kapları, salata kapları, tabaklar, kaplama ve laminasyon filmi, payetler, karıştırıcılar, kapaklar ve saklama kapları dahil olmak üzere temas ürünlerine yönelik ambalajlar yer almaktadır.

Ambalajlamanın en ilginç ve zorlu alanları arasında gıda gibi çabuk bozulan ürünler yer almaktadır; çünkü bu uygulama, yüksek imha talebiyle ilişkili kısa raf ömrünü ve yüksek mekanik, optik ve işlevsel gereklilikleri kaynaştırmaktadır. Gıda paketlenme uygulamalarında biyobozunur plastikler, gıdayı çevreden korumalı ve aynı zamanda gıda kalitesini de korumalıdır. Bunu başarmak için biyopolimerin mekanik ve bariyer özelliklerini kontrol etmek, değiştirmek ve ambalaj malzemesinin gıdayla teması esnasında özelliklerinde meydana gelen değişiklikleri incelemek önemlidir (Ashter, 2016). Sonraki iki bölüm biyobozunur biyoplastiklerin gıda ambalajında uygulanmasına odaklanacaktır.

### **6.3.2.Biyobozunur gıda ambalajı**

Tüketiciler daha çevre dostu ve güvenli ambalajlama seçenekleri talep ettikçe, gıda ambalajlarında biyobozunur plastiklerin kullanımı giderek daha önemli hale gelmektedir. Geleneksel sentetik polimerler, gıdayı bozulmadan korumada etkili olmalarına rağmen, biyobozunur olmayan doğaları nedeniyle imha sorunlarına neden olmaktadırlar. Öte yandan, biyobozunur veya kompostlanabilir polimerler, doğru şekilde imha edildiklerinde atık birikimi sorununu etkili bir şekilde

çözözen bir alternatif sunmaktadır (Tawakkal ve ark., 2014).

Gıda ambalajı, gıda maddelerinin korunmasında ve saklanmasında, tüketicilerle iletişimde, depolama ve dağıtımın kolaylaştırılmasında çok önemli bir rol oynamaktadır. Son yıllarda, tüketime hazır gıdalara olan talebin artması, mikrodalga ısıtmaya dayanabilecek ve ürün kullanımını en aza indirebilecek uygun ambalajların geliştirilmesini gerekli kılmıştır. Nişasta, selüloz, kitosan, PLA, PCL ve PHB gibi biyobozunur polimerler, gıda ambalajı için sentetik polimerlere alternatif olarak geliştirilmiştir. Bu malzemeler, kullanılan üretim yöntemine bağılı olarak film, lamine kâğıt, tepsi ve bardak, çatal bıçak takımı gibi çeşitli formların işleme tabi tutulmuştur (Yadav ve ark., 2018; Katiyar ve ark., 2019).

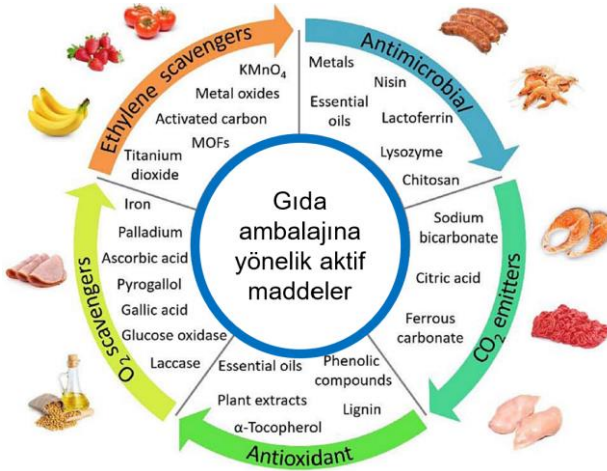
Biyobozunur polimerlere olan talep her yıl %20-30 oranında artmakta ancak bu talep hâlâ piyasadaki toplam plastik kullanımının %0,5'inden azını temsil etmektedir. Buna rağmen, plastik atıklarla ilgili artan endişelerle birlikte araştırmacılar ve gıda işleyicileri, sürdürülebilir ambalaj seçeneklerine yönelik tüketici taleplerini karşılamak için biyobozunur polimerlerin potansiyelini keşfetmeye devam etmelidir (European-Bioplastics, 2021).

### **6.3.3.Biyobozunur biyoplastiklere dayalı aktif gıda ambalajları**

PLA, PHA'lar ve TPS gibi biyobozunur biyoplastikler, aktif gıda ambalajlarının, diğör bir deyişle ürün kalitesini



veya raf ömrünü koruyan veya genişleten katkı maddeleri içeren ambalajların üretiminin temelini oluşturabilmektedir. Örneğin, bu polimerler kitosan, esansiyel yağlar ve bitki özleri gibi aktif moleküllerle harmanlanarak mikroorganizmalara karşı etkin bir şekilde savaşan ve oksidasyon sürecini yavaşlatan ve gıdanın bozulmasını önleyen ambalajlar oluşturulabilmektedir. Bu doğal bileşikler çevre dostudur ve gıda ambalajlarında kullanımı güvenli olup geleneksel koruyuculara sürdürülebilir bir alternatif sunmaktadır. En yaygın aktif ajanlardan bazıları Şekil 6.3'te betimlenmiştir.



Şekil 6.3. Gıda ambalajına yönelik aktif maddeler (Vilela ve ark., 2018'den kopyalanmıştır).

Ek olarak biyobozunur polimerler, kompost gibi belirli ortamlarda parçalanacak şekilde tasarlanarak ambalaj atıklarının çevresel etkisini en aza indirgeyebilmektedir. Genel itibariyle biyobozunur polimerlerin kullanıldığı aktif gıda ambalajları, ambalaj atıklarını azaltırken gıda

sürdürülebilirliğini ve güvenliğini artırma fırsatı sunmaktadır (Vilela ve ark., 2018). Aşağıdaki alt bölümler üç ana biyopolimer sınıfına (PLA, PHA'lar ve TPS) dayalı aktif ambalajın geliştirilmesine odaklanmaktadır.

### **6.3.3.1.PLA ve PHA bazlı aktif ambalaj malzemeleri**

PLA ve PHA gibi biyobozunur polimerler, gıda ambalajı uygulamalarında geleneksel plastiklere sürdürülebilir alternatifler olarak ilgi görmektedir. Faydalanılabilecek yöntemlerden biri, gıdayı sarılmış veya paketlenmiş olarak koruyan ve raf ömrünü uzatan ve bozulmadan koruyan antimikrobiyal veya antioksidan özelliklerin kontrol edilmiş ve sürekli salınım sağlayan aktif ajanlar için bir taşıyıcı veya matriks olarak kullanılmasıdır. Bitki özlerinin veya uçucu yağların kullanımı gibi belirli özellikleri güçlendirmek veya eklemek için bu polimerik matrikslere sık sık doğal katkı maddeleri eklenmektedir. Son araştırmalar, rezene veya zencefil yağı gibi bu biyoaktif maddelerle aşılınmış PLA ve PHA bazlı filmlerin istiridye ve şeftali gibi gıda maddelerinin korunmasında kullanılma potansiyelini sergilemiştir. Ek olarak, propolis ekstraktı ve PEG/CaCO<sub>3</sub> gibi diğer ajanların dahil edilmesi, bu aktif filmlerin etkinliğini daha da artırabilirken aynı zamanda esnekliklerini ve sertliklerini de geliştirebilmiştir (Kuddus ve Roohi, 2021).

Örneğin Jiang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, eriyik harmanlama yoluyla elde edilen PLA ve P3,4HB karışımlarından yapılan filmlere, şeftalileri muhafaza etme mekanizması olarak zencefil ve melek otu esansiyel yağları eklenmiştir (Jiang ve ark., 2020).

Şeftalilerin olgunlaşması ve bozulması Düşük Alan Nükleer Manyetik Rezonans (LF-NMR) yöntemi kullanılarak takip edilmiş ve melekotu esansiyel yağ içeren filmlerin en iyi koruma etkisini sağladığı saptanmıştır. Bu grubun proton yoğunluk haritasının (PLA-P3,4HB-AEO) açık mavi renkte olduğu gözlenmiş; bu, bu tür filmle işlenen şeftalilerin raf ömrünün uzatıldığını ortaya koymuştur. Bu araştırma, melek otu esansiyel yağ içeren filmlerin şeftalilerin oksidasyonunu etkili bir şekilde geciktirdiğini ve birleşik suyu koruyarak raf ömrünün 15 günden fazla uzatıldığını ileri sürmektedir.

### **6.3.3.2. TPS içeren aktif gıda ambalajları**

Bu alanda derinlemesine incelenen bir diğer malzeme ise su ve gaz transferine karşı yüksek direnç ve iyi oksijen bariyeri özellikleri gibi bir dizi avantaj sunan termoplastik nişastadır (TPS). TPS içeren çok katmanlı malzemeler gıda bozulmasını azaltmak için pratik bir çözümdür (Kuddus ve Roohi, 2021).

Araştırılan stratejilerden biri de TPS'nin PLA gibi diğer polimerlerle harmanlanmasıdır. Bu kombinasyon, TPS'de nem direncinin ve iyi mekanik özelliklerin korunmasına olanak tanırken aynı zamanda PLA'nın esnekliğini ve oksijen direncini de tek vücut haline getirmektedir. Örneğin mango çekirdeği nişastasının domates kaplaması olarak kullanımını araştırılmış ve bunun meyvenin raf ömrünü uzatmanın doğal ve etkili bir yolu olduğunu keşfedilmiştir (Nawab ve ark., 2017). Benzer şekilde, şeker palmyesi nişastası ve PLA'dan çift katmanlı filmler hazırlanmış ve sonuçta iyi mekanik ve su bariyeri

özelliklerine sahip bir malzeme elde edilmiştir (Sanyang ve ark., 2016).

Başka bir yaklaşım ise, gıda ürünlerinin kalitesini artırmak için antimikrobiyal ajanları TPS matrislerine dahil etmektir. Campos-Requena ve arkadaşları nişasta, kil ve esansiyel yağlardan yapılan nanokompozit filmler geliştirmişlerdir ve bu filmlerin çileklerin raf ömrünü uzatmada etkili olduğunu keşfetmişlerdir (Campos-Requena ve ark., 2017). Benzer şekilde, Medina-Jaramillo ve arkadaşları, mandalina nişastası ve yeşil çay gibi doğal özütlerden aktif biyobozunur filmler sentezlemişlerdir (Medina-Jaramillo ve ark., 2017), Romani ve arkadaşları ise pirinç nişastası/balık protein aktif ambalaj filmlerinde kekik esansiyel yağı kullanımını değerlendirmişlerdir (Romani ve ark., 2017). Kitosanın ayrıca TPS ambalaj malzemeleri için uygun bir antimikrobiyal madde olduğu bulunmuştur (Mendes ve ark., 2016).

Genel olarak, TPS bazlı aktif gıda ambalaj malzemeleri, gıda ürünlerinin raf ömrünü uzatırken geleneksel ambalajlama yöntemlerine doğal ve çevre dostu bir alternatif sağlayan umut verici bir araştırma alanıdır.

### **6.3.4.Sonuçlar**

Biyobozunur plastik ambalajlarla ilgili birtakım zorluklar ve olanaklar bulunmaktadır. Biyobozunur plastikler genellikle geleneksel plastiklerden daha pahalı olduğundan, temel zorluklardan biri de maliyettir. Bu, özellikle fiyat hassasiyeti yüksek ambalaj uygulamalarında bunların piyasa tarafından benimsenme

kapsamını limitleyebilmektedir. Ek olarak biyobozunur plastikler, özellikle daha düşük dayanıklılık ve bariyer özellikleri nedeniyle belirli uygulamalarda geleneksel plastikler kadar iyi performans göstermeyebilmektedir. Diğer bir sorun ise tüketici bilgisidir; zira genel halk biyobozunur ve kompostlaştırılabilen plastikler arasındaki farkı anlayamayabilmekte ve bunları nasıl uygun şekilde atacağını bilemeyebilmektedir. Bu, karışıklığa ve geri dönüşüm akışlarının olası kirlenmesine neden olabilmektedir.

Biyobozunur plastik ambalajlara yönelik fırsatlar arasında artan sürdürülebilirlik potansiyelinin yanı sıra atık ve kirliliği azaltabilme de yer almaktadır. Buna ek olarak, artan hükümet düzenlemeleri ve daha sürdürülebilir ambalaj seçeneklerine yönelik tüketici baskısı nedeniyle ambalaj endüstrisinde biyobozunur plastiklere yönelik talebin artması muhtemel olacaktır. Ayrıca, biyobozunur plastik teknolojisindeki gelişmeler, bu malzemelerin performansını artırabilmekte ve zamanla maliyetlerini düşürebilmekte, bu da onları daha geniş bir ambalaj uygulama yelpazesi için daha uygulanabilir seçenekler haline getirebilmektedir.

## **6.4.Biyobozunur Plastiklerin Tüketim Mamüllerine Yönelik Uygulamaları**

*Giulia Fredi, Alessandro Pegoretti*

### **6.4.1.Biyobozunur elektronikler ve elektronik cihazlar**

Biyobozunur biyoplastiklerin tüketici elektroniği sektöründe kullanımı son yıllarda önemli bir ilerleme

kaydetmiştir. Depolamalarda, devre kartlarında ve veri depolamada kullanılan plastikler dayanıklılıkları, sağlamlıkları, hafiflikleri ve hareket kabiliyetleri nedeniyle tercih sebebi haline gelmiştir. Bununla birlikte, biyoplastikler tüketici elektroniği üretiminde alternatif olarak giderek daha fazla kullanılmaktadır. Bu biyoplastikler, dokunmatik ekranlı bilgisayar kasaları, hoparlörler, klavye ekipmanları, mobil kasalar, elektrikli süpürgeler ve dizüstü bilgisayar fareleri dahil olmak üzere geniş bir ürün yelpazesinde kullanılmaktadır. SUPLA gibi şirketler, tüketici elektroniği endüstrisinde kullanılmak üzere Corbion Purac'tan elde edilen laktitlere dayalı optimize edilmiş bileşikler geliştirmiştir. Taiwanlı bir OEM/ODM olan Kuender şirketi ile iş birliği içinde geliştirilen dünyanın ilk biyoplastik dokunmatik ekranlı bilgisayarı, bu yeniliğin kayda değer bir örneğidir. Bilgisayarın yüksek parlaklıktaki muhafazası PLA'dan yapılmıştır ve monitör ekranları için kullanılan karışımlar darbe direncini artırmakta, mükemmel yüksek parlaklıkta kaplama ve istikrarlı, hassas işleme sağlamaktadır. Biyobozunur tüketici elektroniğinin diğer örnekleri arasında bilgisayar klavyeleri, kulaklıklar, cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar, oyun konsolları ve tabletler yer almaktadır (Ashter, 2016).

Biyobozunur biyopolimerlerin kayda değer olarak katkı sağlayabileceği bir diğer ilginç alan ise biyolojik olarak parçalanabilen elastik elektroniklerdir. Güncel bir makalede açıklandığı ve Şekil 6.4.'te gösterildiği üzere biyobozunur esnek elektronikler, elektronik atık yönetimi

ve sürdürülebilir kalkınmanın yanı sıra implante edilebilir geçici elektronik cihazların biyomedikal uygulamaları için yüksek bir potansiyele sahiptir (Chen ve ark., 2022). Bu sektörü yönlendirmenin anahtarı olarak kabul edilen biyobozunur elastomerik malzemeler, biyomedikal mühendisliği, giyilebilir elektronikler ve yumuşak robotlar gibi çeşitli alanlarda geniş bir etkiye sahip olacaktır.



**Şekil 6.4.** İki üretim stratejisini ve gerekli mekanik özellikleri tasvir eden, gerilebilir - biyobozunur elektroniklerin çizimi. (Chen ve ark., 2022)'den çoğaltılmıştır.

Elastik elektronik cihazlar oluşturmak için mevcut olarak yapı temelli ve malzeme temelli iki ana strateji bulunmaktadır. Yapı temelli yaklaşım, gerilim toleransını artırmak için alt tabakalar üzerine gerilemeyen iletken malzemelerin fraktal ve serpantin gibi desenlerini oluşturmayı içermektedir. Ancak bu yöntem, geleneksel elektronik malzemelerin sertliği ile insan yumuşak dokusu

arasında bir uyumsuzluğa neden olabilmektedir. Öte yandan, malzeme temelli yaklaşım, doğası gereği esnek malzemelerin (örneğin elastomerler ve jeller) hazırlanma ve işleme teknolojilerine odaklanmaktadır, böylece bireysel cihaz bileşenlerine ve entegre sistemlerine hakiki esneklik kazandırmaktadır. İnorganik nano-materyaller ve konjuge polimerler, taşıyıcıların gerilme altında bile sürekli hareket etmesine izin veren, iletkenlik ve elastikiyet kombinasyonuna neden olan süzülme ağları oluşturmak için biyobozunur elastik polimerlerle birleştirilecek elektronik dolgu maddeleri formatında yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimerler, entegre elastik elektronik cihazlar oluşturmak için kalıplama, bükme, 3 boyutlu baskı ve mikro/nano imalat gibi yaygın yöntemlerle işlenebilmektedir.

Bu nedenle, bu araştırma alanının esas odağı biyobozunur iletken ve yarı iletken elastomerler ve biyobozunur hidrojeller üzerinedir. Bu uygulama için tipik elastomerler şunlardır: poligliserol sebakat (PGS), PGS türevleri, poli(1,8-oktanediol-ko-sitrat) (POC), üretan esaslı elastomerler ve dinamik kovalent bağlı elastomerler; polisakkaritler (örneğin selüloz, kitosan, aljinat) ve protein bazlı polimerlere (örneğin ipek, jelatin) bağlı tipik hidrojeller. Bu tür malzemelerin geliştirilmesindeki ana zorluk, biyolojik olarak parçalanabilirlik, mekanik özellikler ve elektriksel iletkenlik arasında iyi bir denge kurabilmektir (Chen ve ark., 2022).



## 6.4.2.Otomotiv

Otomotiv endüstrisi, yakıt tüketimini azaltma ve CO<sub>2</sub> emisyonlarını düşürme yollarını aramakta ve araç ağırlığını azaltma yaklaşımı bunun bir yolu olabilmektedir. Bu, biyobazlı ve/veya biyobozunur polimerlerin sektörde daha fazla kullanılma şansını sunmaktadır. Önde gelen birçok otomobil markası, çevresel etkileri azaltmanın bir yolu olarak biyo-bazlı poliamidler ve poliesterler gibi biyo-bazlı plastiklerin kullanımını çoktan benimsemiştir. Bu biyo-bazlı polimerler, iç ve dış mekanlara yönelik biyo-bazlı kaplamalar, fiber takviyeli ısıyla sertleşen polimerler, şekil hafızalı polimerler ve prototipler için piezo dirençli bileşenler gibi yüksek kaliteli otomobil bileşenlerinde kullanılmak üzere gerekli tüm özelliklere sahiptir. Biyo-bazlı polimerlerden yapılan kompozitler aynı zamanda düzgün mekanik özellikleri ve diğer malzemelerle kombinasyon kolaylığı nedeniyle de rağbette olan bir seçenektir. Bu kompozitler aracın kapı kolları, ön panel kaplaması ve paneller gibi yapısal kısımlarında kullanılabilir. Hem servis hem de çevre ihtiyaçlarını karşılamak için iyi tanımlanmış özelliklere sahip, biyobozunur plastikler de dahil olmak üzere yeni malzemelerin araştırılması ve geliştirilmesine devam edilmektedir. Ek olarak, 3D baskı teknolojisi, lüks otomobiller gibi yüksek değerli ürünlerin hızlı prototiplenmesi ve endüstriyel üretimi için sektörde rağbet gören bir yöntem haline gelmiştir. 3D baskıdaki bu artış aynı zamanda PLA, PCL veya PHA'lar gibi biyo-bazlı

ve/veya biyobozunur polimerlerin kullanımında da artışa yol açmaktadır (Ashter, 2016).

### **6.4.3.Yemek hizmetleri**

Yiyecek ve içecekleri yanınıza almanın rahatlığı modern yaşamın yaygın bir yönü haline gelmiştir. Örneğin Almanya’da plastik mutfak eşyaları ve tabaklar, kâğıt ve bardaklar gibi ürünleri kapsayan yemek sektörü yaklaşık 3,5 milyar Euro’luk bir pazar hacmine sahip ve son on yılda yıllık ortalama olarak %7 oranında büyüme kaydetmiştir. Ancak Avrupa Komisyonu’nun tek kullanımlık sektörde daha sürdürülebilir seçeneklere yönelik son dönemdeki politik girişimleri, sektörün yeniden değerlendirilmesine sebebiyet vermiştir. Buna rağmen gıda güvenliği ve hijyenin sağlanması için tek kullanımlık ve tekrar kullanılabilir seçenekler arasında denge sağlanması bir gerekliliktir. Bu talebi karşılamak için gıda ve yiyecek-içecek endüstrisi için hem tek kullanımlık hem de yeniden kullanılabilir formlarda bardaklar, kupalar, tepsiler, tabaklar ve mutfak eşyaları dahil olmak üzere çok çeşitli biyoplastik ürünler mevcuttur. Tek kullanımlık ürünler, özellikle uçaklarda, spor etkinliklerinde veya cezaevlerinde olduğu gibi entegre atık yönetimi olan kapalı sistemlerde bazı durumlarda hala gereklidir (European-Bioplastics, 2021).

### **6.4.4.Diğer tüketim malları**

Biyobozunur polimerler mobilya, valiz, taşıma diski ve güvenlik kaskı gibi tüketim malları ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu ürünlerde genellikle selüloz

elyafı ve PLA karışımları gibi doğal ve biyo-bazlı kompozitler kullanılmaktadır. Ayrıca bu polimerler yapıştırıcılarda, boyalarda, motor yağlarında ve inşaat malzemelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyobozunur golf topu tutucuları ve olta iğneleri de bu malzemeler kullanılarak geliştirilmiştir. Buna bir örnek, diş fırçası sapı ve yapışkan bant üretiminde kullanılan selüloz asetatıdır. Nişasta bazlı malzemeler de kahve kapsülleri gibi yeni uygulamalarda yer bulmaktadır. Şu anda test edilmekte olan yeni bir malzeme olan WillowFlex, 3D baskı kullanılarak oyuncak üretiminde kullanılma potansiyeline sahiptir. Chieng ROUNG Industry tarafından deniz kabuklarından yapılan bir diğer malzeme olan SEPPA, aynı zamanda Lego benzeri bloklar, plastik toplar, oyuncak modelleri, kalemler ve sanat bıçakları gibi biyobozunur oyuncaklar için de kullanılmaktadır (Torres-Martínez ve ark., 2019).

## **6.5. Diğerleri - Çevre ve Nanoteknoloji Uygulamaları**

### ***Cem Gök***

Artan nüfus ve yükselen yaşam standartlarına uyum sağlama isteğinden dolayı, uzun yıllardır küresel ekonomi üzerinde önemli bir etkiye sahip olan hızlı kentleşme ve sanayileşme yaşanmaktadır. Sürdürülebilir ve gelişmiş bir ekonomiye sahip olma fikri, yalnızca çeşitli teknolojik çözümlerin geliştirilmesini teşvik etmekle kalmıyor, aynı zamanda büyük ölçekli üretimleri nedeniyle çevreye olumsuz etkisi olan biyopolimerik malzemelerin üretimi gibi doğal kaynaklar üzerinde sürekli bir talep etkisi yaratmaktadır. Üretim yöntemleri ve kullanım sonrası

atıkların ortadan kaldırılmasını incelemek için sürdürülebilir araştırma yöntemlerinden faydalanılmaktadır. Bu etkenler, biyopolimerlerin biyolojik olarak parçalanabilirliği ve biyoyumluluğu ile birlikte, onların bol çeşitli çalışma alanlarında da ilgi görmesine neden olmuştur. Biyo-polimerlerin benzersiz özellikleri, geleneksel malzemelerle karşılaştırıldığında, birçok uygulama için uygun bir seçenek haline gelmiştir. Şu anda, atık su arıtma, doku mühendisliği, nanoteknoloji, gıda endüstrisi, biyosensörler, fotovoltajik, ilaç dağıtım, nükleer uygulamalar gibi alanlarda yoğun araştırmaların odak noktalarıdır (Gok ve Aytas 2013; Gok ve ark., 2013; Gok ve Aytas, 2014; Mohan ve ark., 2016; Smith ve ark., 2016; Mohiuddin 2017; Özcan ve ark., 2022, Özdil ve Özcan 2023).

Nano-malzemelerin bilimi olarak bilinen nanoteknoloji, bu malzemelerin üretimi, karakterizasyonu ve uygulanması ile ilgilidir. Nanopartiküller oluşturmak için daha çevre dostu yöntemlerin oluşturulması güncel bir araştırma önceliğidir. Sentez prosedürü artık “yeşil” kimyaya ve biyo-süreçlere fiziksel ve kimyasal süreçlere olduğundan daha fazla vurgu yapmaktadır. Kuantum boyutunun etkisi nedeniyle nanopartiküller birbirinden farklı yeni özelliklere sahiptir. Ancak sentez tekniklerinin çok olması önemli bir çevresel kaygı yaratmaktadır. Farklı nanopartiküller oluşturulurken, zararlı kimyasalların yerine kitosan, nişasta, heparin, selüloz, poli(vinil alkol), jelatin gibi biyopolimerler kullanılabilir (Mohan ve ark., 2016; Oztürk ve ark., 2020).

Biyopolimerlerin nanoteknoloji uygulamalarına örnek olarak verilebilecek nanoselüloz terimi, nano yapılı selülozu tanımlamak için kullanılmaktadır. Nanoteknoloji uygulamalarının biyopolimerlerle en iyi örneği olarak verilebilecek terimlerden biri olan nanoselüloz, nano yapıdaki selülozu tanımlamak amacıyla kullanılmaktadır. Nanoselüloz hem bakterilerden hem de pamuk linterinden kimyasal işlemler aracılığı ile elde edilebilmektedir. Çevresel yaklaşımlarla, basit ve ekonomik süreçlerle selüloz nanokristal ve selüloz nanolifleri elde etmek mümkündür. Toksikite olmadan biyolojik olarak parçalanabilirlik ve biyouyumluluk sağlayan her iki türev, birçok endüstride umut verici uygulama potansiyeli açısından değerlidir. Biyo-uyumlu ve toksisitesiz olarak biyolojik olarak parçalanabilirlik özelliği gösteren her iki tür, birçok endüstride umut vadeden uygulama potansiyeline sahiptir. İpek, aljinat, keratin, jelatin, kollajen, fibroin, mısır zeini ve soya proteini, kitosan, ilaç dağıtımı ve biyomedikal alanlar da dahil olmak üzere nanopartikül araştırma çalışmalarında yararlanılmıştır. Biyopolimer nanopartiküller, tümör hedefleme yetenekleri ve seçicilikleri nedeniyle kanser tedavisi ve teşhisine yönelik uygulamalarda umut vaat etmektedir (Chaabouni ve ark., 2013; Isıtan ve ark., 2022).

Çevresel koşullar, doğal veya insan kaynaklı kirleticilerin ortaya çıkması sonucu dramatik ve endişe verici derecede kötüleşmiştir. Hem ekosistem hem de insan sağlığı için zararlı olan farklı türde birçok çevresel kirleticisi madde mevcut bulunmaktadır. Genetik mutasyonlar, sindirim

bozuklukları, doğumsal anomaliler, nörolojik hastalıklar, konjonktivit ve alerjik reaksiyonlar gibi etkilere neden olan en yaygın kirleticiler ağır metaller, boyar maddeler, pestisitler ve yüzey aktif maddeleridir (Yaashikaa ve ark., 2022). Son yıllarda bu alanda yapılan birçok çalışma, biyopolimerlerin ve bunların kompozitlerinin yüzeye tutunma (adsorpsiyon) yöntemiyle safsızlıklarını giderebilme yetenekleri üzerine odaklanmıştır.

Biyosorpsiyon, adsorpsiyonun alt kategorisi, biyopolimerler ve biyokompozitler gibi biyomateryallerin çok seyreltik sulu çözeltilerden bile kirleticileri bağlama, konsantre etme ve uzaklaştırma özelliğidir. Bazı biyopolimerler, özellikle belirli mantarlar, selüloz, aljinat ve kitosan gibi, kirleticileri sıkıca bağlama yeteneğine sahiptir ve biyosorpsiyon için kullanılabilirler. Biyopolimerler, toksik olmayan, seçici, işlevsellikleri, bulunabilirlikleri ve bollukları, düşük maliyetleri ve yenilenebilirlikleri, biyolojik olarak parçalanabilirlikleri, etkili tutma özellikleri için işlevsellik ve değiştirme kolaylığı gibi nedenlerle iyon değişim reçineleri ve aktif karbon ile son derece rekabetçidirler. Biyokütle çok çeşitli yapısal elementlere sahip olduğundan, karboksil, fosfat, hidroksil, amino ve tiyol gibi çok sayıda fonksiyonel grup, kirleticilerle değişen derecelerde etkileşime girebilmekte ve fizikokimyasal parametrelerden etkilenmektedir. Metabolizmadan bağımsız fizikokimyasal bir süreç olarak tanımlanan biyosorpsiyon için emilim, iyon değişimi ve kompleksleşme/koordinasyon mekanizmaları çok önem arz edebilmektedir. Bu koşullarda, geleneksel iyon

değiştirici reçinelere benzer özelliklere sahip biyokütle ile beraber biyosorpsiyon hızlı ve geri dönüşümlü olabilmektedir (Gök ve ark., 2013; Gök ve Aytaş, 2014).

Biopolimerlerin ilginç uygulamalarından bir tanesi de Ca-aljinat biyopolimer boncuklarının insan sindirim sistemindeki radyonüklidlerin biyoerişilebilirliğini azaltmak için kullanılmasıdır. Nükleer bir tesis veya çevrede kazara salınan aktinidlerin içsel kontaminasyonu, kaza sonucu hem radyolojik hem de kimyasal olarak zararlı sonuçlara neden olabilmektedir. Tüketilen herhangi bir radyoaktif madde, sindirim sistemine girecek ve ister birincil olarak kontamine yiyecek ve içecek yoluyla, ister ikincil olarak solunum sistemi yoluyla alınmış olsun, diğer herhangi bir element gibi muamele görecektir. İn-vitro metotlar kullanılarak stronsiyum, uranyum ve toryumun sindirim sisteminden uzaklaştırılması araştırılmıştır. Yumurta kutusu modeline göre bu madde, Na-aljinatın iki değerlikli kalsiyum iyonlarıyla çapraz bağlanmasıyla oluşturulmuştur. Yumurta kutusu modelinin ve Ca-aljinatın taramalı elektron mikroskopisinin (SEM) şematik gösterimi Şekil 6.5'te görülebilmektedir.

Sindirim sistemindeki sıvıdan radyonüklitlerin uzaklaştırılması amacıyla, inkübasyon süresi, katı-çözelti oranı ve gastrointestinal sıvının pH'ı gibi işlem değişkenlerinin etkileri analiz edilmiştir. Bulgular, bu materyalin yüksek sindirim sistemi emilim etkinliği ile radyonüklidlerin biyoyararlanımını düşürmede etkili bir madde olduğunu gözler önüne sermektedir (Gök ve ark. 2013).





mevsimlerde önemli miktarda suyu emebilmekte ve daha sonra bu suyu bitkilerin ihtiyaçlarına göre yavaş yavaş serbest bırakabilmektedirler. Araştırmacılar, mekanik özellikleri ve biyolojik olarak parçalanabilirliği korurken emme kapasitelerini artırmak için çeşitli biyoplastik türlerini analiz ettikçe, bu durum tarımda daha yaygın hale gelmektedir.

- Biyobozunur biyoplastikler potansiyel olarak tarımda gübre salınımını düzenlemek için kullanılabilir. Kontrollü bir hızda besin maddelerini salmasını sağlamak için tasarlanabilmektedirler, böylece gübre kullanımını daha verimli hale getirebilmekte ve olumsuz çevresel etkileri azaltabilmektedirler.
- Biyobozunur polimerler, geleneksel plastiklerin direkt olarak yerini alabilecek nitelikte değildir; kaynak verimliliği ve israfın en aza indirilmesinin altını çizerek uygulamaların yeniden tasarlanmasına yönelik geniş çaplı bir yaklaşım gerektirmektedirler. Bu, israfı ve kusurluları ortadan kaldırırken bölgesel ve bilgi ekonomisine öncelik veren kademeli bir büyüme paradigmasını gerektirmektedir.
- Biyobozunur polimerler için en zorlu ve ilginç alanlardan biri ambalaj sektörüdür. Biyobozunur plastikler, kompostlanabilir poşetler, tarım folyoları, bahçecilik, fidanlık ürünleri, oyuncaklar ve tekstil ürünleri de dahil olmak üzere çeşitli ambalaj uygulamalarında tercih edilmektedir. Ayrıca tek kullanımlık çatal, bardak, salata kapları, tabaklar, sarf malzemeler, kaplama filmleri, pipetler, karıştırıcılar,

kapaklar ve kaplar gibi temas ürünleri için ambalajlar da mevcuttur.

- Biyobozunur gıda ambalajları, tüketicilerin daha çevre dostu ve güvenli ambalaj çözümleri istemesi nedeniyle daha popüler hale gelmektedir. Doğru bir şekilde imha edildiğinde, biyobozunur veya kompostlanabilir polimerler, çöp birikimi sorunu ile etkili bir şekilde mücadele edebilmektedir. Gıda ambalajı, yiyecekleri koruma, müşterilerle iletişim kurma ve depolama ile dağıtımını sağlama açısından önemlidir. Nişasta, selüloz, kitosan, PLA, PCL ve PHB gibi biyobozunur polimerler, gıda ambalajlarında sentetik polimerlerin yerine kullanılmıştır, ancak bu polimerlerin mekanik ve bariyer özelliklerini yönetebilme ve uyarlayabilme yeteneğine sahip olmaları gerekmektedir.
- Tüketici elektroniği endüstrisinde sıradan plastiklere alternatif olarak biyobozunur biyoplastikler kullanılmaktadır. Bunlar, dokunmatik ekranlı bilgisayar muhafazaları, hoparlörler, klavye elemanları, cep telefonu muhafazaları, elektrikli süpürgeler ve dizüstü bilgisayar fareleri gibi çeşitli ürünlerde kullanılmaktadır.
- Biyobozunur elastik elektronikler, biyopolimerlerin büyük rol oynadığı ilginç bir konudur. Biyobozunur elastomerik malzemeler, elektronik atık yönetimi ve sürdürülebilir kalkınma, ayrıca geçici olarak implante edilebilen elektronik cihazların biyomedikal uygulamaları için büyük vaatler sunmaktadır. Bu çalışma konusu, biyobozunur iletken ve yarıiletken elastomerler ile biyobozunur hidrojellerle ilgilidir.

Biyobozunurluk, mekanik özellikler ve elektriksel iletkenlik arasında makul bir denge bulmak, bu tür malzemelerin üretimindeki temel zorluktur.

## İlginç sorular

- Biyobozunur biyoplastikler tarımda malç filmi olarak kullanım için nasıl optimize edilebilir?
- Tarımda kontrollü salınım ile sulama ve gübre sistemlerinde biyobozunur biyoplastiklerin en umut vaad edici uygulamaları nelerdir?
- Biyobozunur biyoplastiklerin tarımda kullanımını nasıl teşvik edilebilir ve bunlar nasıl yaygınlaştırılabilir?
- Biyobozunur biyoplastikler, özellikle gıda ambalajı alanında, ambalajlama uygulamalarında kullanım için nasıl optimize edilebilir?
- Biyobozunur biyoplastiklerin ambalajlanmasında en umut verici uygulamalar nelerdir?
- Biyobozunur biyoplastiklerin ambalajlamada kullanımını nasıl teşvik edilebilir ve yaygınlaştırılabilir?
- Biyobozunur biyoplastiklerin tüketim malları piyasasındaki temel uygulamaları nelerdir?
- Biyobozunur biyoplastikler tüketici elektroniği sektöründe kullanılmak için nasıl optimize edilebilir?
- Biyobozunur biyoplastiklerin biyobozunur elastik elektronik alanındaki en umut vaat eden uygulamaları nelerdir?

## Referanslar

- Abutaleb A., ArunPrasanna V., 2022, Fabrication of biopolymer nanofibers from natural sources., *Textile Research Journal*, 92(9–10), 1694–1725.
- Amass W., Amass A., Tighe B., 1998, A review of biodegradable polymers: Uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies., *Polymer International*, 47(2), 89–144.
- Ashter S.A., 2016, Introduction to Bioplastics Engineering. Cambridge, MA, USA: William Andrew, Elsevier
- Baptist, J.N. US Patent No: 3225766, 1965.
- Bastioli, C. (ed.), 2014, Handbook of biodegradable polymers. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, UK: Smithers Rapra.
- Butt F.I., Muhammad N., Hamid A., Moniruzzaman M., Sharif F., 2018. Recent progress in the utilization of biosynthesized polyhydroxyalkanoates for biomedical applications – Review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 120, 1294–1305.
- Campos-Requena V.H., Rivas B.L., Pérez M.A., Figueroa C.R., Figueroa, N.E., Sanfuentes, E.A., 2017, Thermoplastic starch/clay nanocomposites loaded with essential oil constituents as packaging for strawberries – In vivo antimicrobial synergy over *Botrytis cinerea*., *Postharvest Biology and Technology* 129, 29-36.
- Chaabouni E., Gassara F., Brar, S.K., 2013, Biopolymers synthesis and application, in Biotransformation of waste biomass into high value biochemicals. Editors S.K. Brar, G.S. Dhillon, C.R. Soccol, New York: Springer Press 415–443.
- Chen S., Wu Z., Chu C., Ni Y., Neisiany R.E., You Z., 2022, Biodegradable Elastomers and Gels for Elastic Electronics., *Adv Sci (Weinh)*, 9(13), e2105146.
- Cuadri A.A., Romero A., Bengoechea C., Guerrero A., 2017, Natural superabsorbent plastic materials based on a functionalized soy protein., *Polymer Testing* 58, 126-134.
- Dethe M.R., Prabakaran A., Ahmed H., Agrawal M., Roy U., Alexander A., 2022, PCL-PEG copolymer based injectable thermosensitive hydrogels., *Journal of Controlled Release*, 343, 217–236.
- European-Bioplastics, 2021, Applications for bioplastics [Online]. <https://www.european-bioplastics.org/market/applications-sectors/> [Accessed 2023-01-10].
- Gigli, M., Fabri, M., Lotti, N., Gamberini, R., Rimini, B., Munari, A., 2016, Poly(butylene succinate)-based polyesters for biomedical applications: A review in memory of our beloved colleague and friend Dr. Lara Finelli., *European Polymer Journal*, 75, 431–460.
- Gok C., Aytas S., 2013, Recovery of thorium by high capacity biopolymeric sorbent, *Separ. Sci. Technol.*, 48, 2115-2124.

- Gok C., Aytas S., 2014, Biosorption of Uranium and Thorium by Biopolymers, Editor(s): Fanun, M., The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection, Elsevier Pages 363-395.
- Gok C., Gerstmann U., Höllriegl V., Aytas S., 2013, Preparation of Calcium alginate biopolymer beads and investigation of their decorporation characteristics for <sup>85</sup>Sr, <sup>238</sup>U and <sup>234</sup>Th by in vitro experiments., *Radiation Protection Dosimetry*, 153(1), 47–55.
- Grivet-Brancot A., Boffito M., Ciardelli G., 2022, Use of Polyesters in Fused Deposition Modeling for Biomedical Applications., *Macromolecular Bioscience*, 22(10), e2200039.
- Hazer D.B., Kiliçay E., Hazer B., 2012, Poly(3-hydroxyalkanoate)s: Diversification and biomedical applications: A state of the art review., *Materials Science and Engineering C*, 32(4), 637–647
- Huang W., Ling S., Li C., Omenetto F.G., Kaplan, D.L., 2018, Silkworm silk-based materials and devices generated using bio-nanotechnology. *Chemical Society Reviews*, 47(17), 6486–6504.
- Işıtan A., Gök C., Sulak M., Kırmızı F., Onar V., Kutlubay R.Ç., 2022, Bioplastics/Biopolymers: How Aware Are We?. *European Journal of Science and Technology*, 37, 36-41.
- Jiang J., Gong L., Dong Q., Kang Y., Osako K., Li L., 2020, Characterization of PLA-P3, 4HB active film incorporated with essential oil: Application in peach preservation., *Food Chem*, 313, 126134.
- Jiménez-Rosado M., Bouroudian E., Perez-Puyana V., Guerrero A., Romero A., 2020, Evaluation of different strengthening methods in the mechanical and functional properties of soy protein-based bioplastics., *Journal of Cleaner Production*, 262, 121517.
- Karan H., Funk C., Grabert M., Oey M., Hankamer B., 2019, Green Bioplastics as Part of a Circular Bioeconomy., *Trends Plant Sci* 24(3), 237-249.
- Katiyar V., Gupta R., Ghosh T. (eds.), 2019, *Advances in Sustainable Polymers: Processing and Applications*. Singapore: Springer.
- Kuddus M., Roohi (eds.), 2021, *Bioplastics for Sustainable Development*. Singapore: Springer Nature.
- Lu D.R., Xiao C.M., Xu, S.J., 2009, Starch-based completely biodegradable polymer materials., *Express Polymer Letters*, 3(6), 366–375
- Marin E., Briceño M.I., Caballero-George C., 2013, Critical evaluation of biodegradable polymers used in nanodrugs., *International Journal of Nanomedicine*, 8, 3071–3091.
- Medina-Jaramillo C., Ochoa-Yepes O., Bernal C., Fama L., 2017, Active and smart biodegradable packaging based on starch and natural extracts., *Carbohydr Polym*, 176, 187-194.
- Mendes J.F., Paschoalin R.T., Carmona V.B., Sena Neto, A.R., Marques A.C.P., Marconcini J.M., et al., 2016, Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion., *Carbohydr Polym*, 137, 452-458.

- Mohan S., Oluwafemi O.S., Kalarikkal N., Thomas S., Songca S.P., 2016, Biopolymers – Application in Nanoscience and Nanotechnology, Recent Advances in Biopolymers, Edited by Farzana Khan Perveen.
- Mohiuddin M., Kumar B., Haque S., 2017, Biopolymer Composites in Photovoltaics and Photodetectors, Editor(s): Sadasivuni K.K., Ponnamma D., Kim J., Cabibihan J.-J., AlMaadeed M.A., Biopolymer Composites in Electronics, Elsevier Pages, 459-486.
- Mosnáčková K., Šlosár M., Kollár J., Janigová I., Šišková A., Chmela Š., et al., 2019, Ageing of plasticized poly(lactic acid)/poly(3-hydroxybutyrate)/carbon black mulching films during one season of sweet pepper production., *European Polymer Journal*, 114, 81-89.
- Nawab A., Alam F., Hasnain A., 2017, Mango kernel starch as a novel edible coating for enhancing shelf- life of tomato (*Solanum lycopersicum*) fruit., *Int J Biol Macromol*, 103, 581-586.
- Novamont, 2015. MaterBi: Mulching Film [Online]. Available: <https://materbi.com/en/solutions/agriculture/mulching-film/> [Accessed 2023-01-05].
- Ostheller M.E., Abdelgawad A.M., Balakrishnan N.K., Hassanin A.H., Groten R., Seide G., 2022, Curcumin and Silver Doping Enhance the Spinnability and Antibacterial Activity of Melt-Electrospun Polybutylene Succinate Fibers., *Nanomaterials*, 12(2).
- Özcan Y., Gönenmiş D.E., Kızıllan E., Gök C., 2022, Highly porous biocomposite scaffolds fabricated by chitosan/alginate/diatom for tissue engineering, *Polymer(Korea)*, 46(4), 455-62.
- Özdil A.G., Özcan Y., 2023, Green carbon dots from poppy seeds with conjugated hydrogel hybrid films for detection of Fe<sup>3+</sup>, *Indian Journal of Chemical Technology*, 30, 57-66.
- Öztürk K.A., Kaya S., Gök C., 2020, Structural and electronic properties of nano hydroxyapatite, *Acta Phys. Polonica A*, 137, 1017-1021.
- Pulingam T., Appaturi J.N., Parumasivam T., Ahmad A., Sudesh K., 2022, Biomedical Applications of Polyhydroxyalkanoate in Tissue Engineering., *Polymers*, 14(11), 1-24.
- Romani V.P., Prentice-Hernández C., Martins V.G., 2017, Active and sustainable materials from rice starch, fish protein and oregano essential oil for food packaging., *Industrial Crops and Products*, 97, 268-274.
- Sanyang M.L., Sapuan S.M., Jawaid M., Ishak M.R., Sahari J., 2016, Development and characterization of sugar palm starch and poly(lactic acid) bilayer films., *Carbohydr Polym*, 146, 36-45.
- Singh, A., Dhiman, N., Kar, A.K., Singh, D., Purohit, M.P., Ghosh, D., Patnaik, S., 2020, Advances in controlled release pesticide formulations: Prospects to safer integrated pest management and sustainable agriculture. *Journal of hazardous materials*, 385, 121525
- Singhvi M.S., Zinjarde S.S., Gokhale D.V., 2019, Polylactic acid: synthesis and biomedical applications., *Journal of Applied Microbiology*, 127(6), 1612-1626

- Smith A.M., Moxon S., Morris G.A., 2016, Biopolymers as wound healing materials, in *Wound Healing Biomaterials*, Ågren, M.S. (ed.), Woodhead Publishing, 261-287.
- Sobczak M., 2015, Biodegradable Polyurethane Elastomers for Biomedical Applications – Synthesis Methods and Properties., *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 54(2), 155–172.
- Tawakkal I.S., Cran M.J., Miltz J., Bigger S.W., 2014, A review of poly(lactic acid)-based materials for antimicrobial packaging. *J. Food Sci.*, 79(8), R1477-1490.
- Thiery W., Visser A. J., Fischer E.M., Hauser M., Hirsch A.L., Lawrence, D.M., et al., 2020, Warming of hot extremes alleviated by expanding irrigation., *Nat Commun*, 11(1), 290.
- Torres-Martínez L.M., Kharissova O.V., Kharisov B.I. (eds.), 2019, *Handbook of Ecomaterials*. Cham, Switzerland: Springer International Publishing
- Vedula S.S., Yadav G.D., 2021, Chitosan-based membranes preparation and applications: Challenges and opportunities., *Journal of the Indian Chemical Society*, 98(2), 100017.
- Vilela C., Kurek M., Hayouka Z., Röcker B., Yildirim S., Antunes M.D.C., Nilsen-Nygaard J., Pettersen M.K., Freire C.S.R., 2018, A concise guide to active agents for active food packaging, *Trends in Food Science & Technology* 80, 212-222.
- Yaashikaa P.R., Senthil Kumar P., Karishma S., 2022, Review on biopolymers and composites – evolving material as adsorbents in removal of environmental pollutants, *Environ. Res.*, 212, 113114.
- Yadav A., Mangaraj S., Singh R., et al., 2018, Biopolymers as packaging material in food and allied industry., *International Journal of Chemical Studies*, 6(2), 2411-2418.
- Zhang Y.Q., 2002, Applications of natural silk protein sericin in biomaterials., *Biotechnology Advances*, 20(2), 91–100.

## BÖLÜM 7: BİYOBOZUNUR PLASTİKLERİN ETKİSİ: BİYOBOZUNUR PLASTİKLER İÇİN PAZAR TRENDLERİ

*Grafiela Dana Boca*

### 7.1.Biyobozunur Plastiklerin Önemi

*Grafiela Dana Boca*

Büyüyen güvensizliğe rağmen, plastik modern hayatta vazgeçilmez bir malzemedir. Plastik malzemeler, yeni nesil bilgisayarların temel malzemesi olmuş, yüksek performanslı mobil telefonların nesilleri için kullanılmıştır, aynı zamanda modern tıp alanında da kullanılmıştır. Plastiksiz, şu anda herkesin erişebileceği birçok ürün mümkün olmayabilirdi. Ürünlerin talebindeki artış, plastiklerin ve daha ucuz, daha hafif, daha güvenli ve daha dayanıklı ürünlerin ortaya çıkmasına yol açmıştır, ancak şu anda bir tehlike olarak kabul edilmekte ve biyolojik olarak parçalanabilir malzemelerle değiştirilmesini gerektirmektedir.

Plastiğin hayatımızda değerli bir yere sahip olduğu bilindiğinde bilim insanları plastiği daha güvenli ve sürdürülebilir hale getirmeye çalışmaktadır. Yenilikler, hammadde olarak geleneksel plastikten daha ekolojik olan bitkilere sahip oldukları için zamanla bozunan biyoplastiklerin keşfedilmesine yol açmıştır.

Bilim insanları, plastik geri dönüşümünü daha verimli hale getirecek yenilikçi çözümler aramakta ve hatta plastikleri



tekrar fosil yakıtlara dönüştüren bir süreci mükemmelleştirmeyi umut etmektedirler. Plastikler mükemmel değil, ancak her yerde bulunmaktadır, hayatımızın bir parçası haline gelmiştir, bu nedenle gelecek için bir çözüm bulmak gerekmektedir.

“Biyoplastik” terimi kulağa fütürist veya bilim kurgu gibi gelse de aslında geleceği temsil etmektedir. İlk yapay plastik 1862’de tanıtılmış ve biyoplastik olarak yani yenilenebilir bir kaynaktan yapılmıştır.

Biyoplastikler **biyo-bazlı** (yenilenebilir bir kaynaktan üretilmiş), **biyobozunur** (biyolojik olarak parçalanabilen/doğal olarak ayrışabilen) veya her ikisi birden olabilmektedir. Biyobozunur biyoplastikler, diğer plastik türleri kadar dayanıklı olabilmektedir çünkü yalnızca belirli koşullar altında parçalanmaktadır. Yenilenebilir hammaddelerden veya portakal kabukları, mısır yağı, çimen, soya fasulyesi, mikroorganizmalar veya nişasta gibi doğal bitki veya hayvan materyallerinden yapılabilmektedirler. Biyobozunur plastiklerin endüstriyel işlenmesi sıradan plastiklerin üretimine benzemektedir; yalnızca biyolojik olarak parçalanabilir plastiklerde kullanılan malzemeler farklıdır; kolayca ayrışabilen veya ayrışabilen malzemelerdir.

İki kategoriye tanımlayacak olursak:

- i) Doğal malzemelerden üretilen biyoplastik, kullanılan bitkilerin zaten aynı miktarda karbon içermesi nedeniyle enerji tüketiminin azalmasına ve daha az karbon emisyonuna neden olmaktadır.

- ii) Biyobozunur plastik malzeme; yağa dayalı olan ancak oksijen, ışık ve nemin varlığında bozunmayı hızlandıran katkı maddelerinin bulunması nedeniyle daha hızlı bir şekilde çözünen bir malzemedir. Biyoplastiklerin çoğu tek kullanımlık ambalajlarda veya alışveriş torbalarında kullanılmaktadır ve evde kompostlanabilmektedir. Ancak aynı zamanda endüstriyel kompostlama, ev kompostlamasından çok daha büyük ölçekte gerçekleştirilmektedir ve ev kompostlamasından daha aktif yönetim gerektirmektedir.

## 7.2.Biyoplastikler Neden Bu Kadar Önemli?

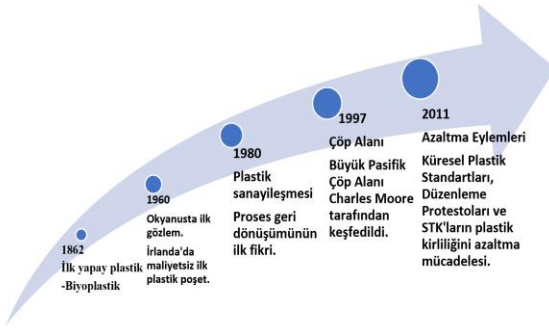
### *Grafiela Dana Boca*

Biyoplastikler, fosil yakıtlara olan bağımlılığın azaltılmasına yardımcı olabilecek, sürdürülebilirlik girişimlerini destekleyebilecek ve üreticilerin ham maddeleri çeşitlendirmesine olanak tanıyabilecek yenilenebilir ve/veya biyolojik olarak parçalanabilir kaynaklardan üretilmektedirler. Biyoplastikler dünyanın plastik kirliliği sorunlarının kurtarıcısı olarak lanse edilirken, biyoplastiklerin de kendine has bazı sorunları bulunmaktadır. Biyoplastikler en azından kısmen bitkilerden elde edilmektedir. Bu, kullanılan bitkilerin yetiştirilmesi için arazinin kullanılması gerektiği anlamına gelmektedir. Ayrıca sıklıkla monokültür olarak yetiştirilen, çevreye daha fazla çeşitlilikle büyüme kadar faydalı olmayan mısır gibi bitkilerden de yapılmaktadırlar. Ayrıca biyoplastiklerin uygun tekniklerle bertaraf edilmesi gerekmektedir. Plastik evrimine dikkat edersek

plastik, atık plastik ve plastik yönetiminin öncelik haline gelmesiyle ilgili farkındalığın farklı aşamalarını tespit edebiliriz (Şekil 7.1).

1862 yılında Londra'daki Büyük Uluslararası Sergide Alexander Parkes, organik selüloz bazlı bir malzeme olan icadı "Parkensine"yi sergilemiştir. Bu devrim niteliğindeki plastik üretiminin yılı olmuştur.

Kirlilik, 1960'larda, İrlanda'da ilk çantanın keşfedilmesiyle, insanlığın karşı karşıya olduğu çevre sorununun farkındalığı ortaya çıkmıştır. Teknoloji ilerledikçe, plastik atıkların depolanmasıyla birlikte çevre kirliliği sorunu da önem kazanmıştır.



Şekil 7.1. Kirlilikten farkındalığın evrimine kadar geçen süreçte plastik

Mevcut plastiğin ortadan kaldırılması sorunu zaman ve bir dizi teknik gerektirmektedir ancak aynı zamanda biyoplastik, geri dönüşüm ve atık depolama gibi bazı sorunları da beraberinde getirmektedir.

Plastiklere ilişkin kusursuz iyimserlik uzun sürmemiştir. Savaş sonrası yıllarda plastiklerin artık olumlu görülmemesi nedeniyle algıda bir değişiklik olmuştur.

Başlangıçta plastik bir çözüm temsil edilmiştir ancak zamanla aşırı ve farklı alanlarda kullanılması okyanusların ve çevrenin plastik kirliliğine yol açmasına neden olmuştur.

Plastiğin itibarı 1970'lerde ve 1980'lerde daha da azalmıştır; plastiğin çevrede sonsuza kadar kalması nedeniyle plastik özel bir hedef haline gelmiştir.

1980'lerde plastik endüstrisi, atık yönetim sistemlerinin bir parçası olarak geri dönüştürülebilir malzemeleri toplama ve işleme konusunda belediyeleri cezbetmiştir. Geri dönüşüm yapılsa bile mükemmel olmaktan çok uzak olmuştur çünkü plastik malzemeler hala çöplüklere atılmakta ki bu da şu anda hala bir sorun olmaktadır. Plastik insan sağlığı için tehlike oluşturmakta, gıdaya, suya ve vücutlara kimyasal sızma tehlikesi bulunmaktadır. 1997'de yatçı Charles Moor, kirlilik ve çevrenin sürdürülebilirliği konusunda bir alarm sinyali olan Büyük Pasifik Çöp Pach'ını (yüzen plastik şişeler ve diğer döküntüler) keşfetmiştir. 2011 yılında, plastiğe özel küresel standartların uygulanması, plastik sembollerin kullanıldığı düzenlemeler ve yavaş yavaş norm haline gelen 3R'lerin uygulanmasıyla plastiğin azaltılmasına yönelik eylemler başlamıştır.

### **7.3.Biyobozunur Plastik Kullanmanın Zorlukları**

#### ***Grafiela Dana Boca***

Çoğu insan plastik sorununu tanımakta ve bilimsel ve teknik bir geçmişi olan biyoplastik endüstrisine tutkulu olanlar, biyoplastiklerin faydalarını bilimsel olmayan ve

teknik olmayan halka iletmeye çalışmaktadırlar. Değişiklikler yeni plastik türleriyle birlikte gelmiştir, bu yüzden halkın bu değişikliklerden ikna olması gerekmektedir. Plastik ve biyolojik olarak parçalanabilen malzeme algısı uluslararası standartlara uyum sağlanarak değişmiştir.

Rujnić-Sokele ve Pilipović, doğadan kaynaklanan ve biyobozunur olma gibi ekolojik avantajlara sahip malzemelerin (biyoplastikler) endüstri ve tüketiciler için oldukça cazip olduğu kavramından bahsetmektedir (Rujnić-Sokele ve Pilipović, 2017). Biyoplastik halihazırda ambalajlama, tarım, gastronomi, tüketici elektroniği ve otomotiv alanında kullanılmaktadır.

Biyobozunur plastiklerin gelecekteki fırsatları ve zorlukları işleme, özellikler ve atık yönetimi seçenekleri açısındandır. Ren (2003) atık sorununa bir çözüm olarak geliştirilmiş olsa da biyobozunur plastikler, politikalar ve yasalar, atık yönetimi teknolojileri ve pazara dayalı araçların uygulanması açısından atık yönetimi konusunda yeni zorluklar yaratmaktadır. Biyobozunur plastik malzemelerle atık yönetim sistemi çerçevesinde, ekonomik yönlerin yanı sıra mevzuat yönlerine de önem verilmektedir. Atık yönetimi, atıkların toplanması, işlenmesi, arıtılması ve geri dönüştürülmesidir.

Atık Yönetimi süreci birkaç aşamadan geçmektedir: atıkların depolanması, taşınması, arıtılması ve bertaraf edilmesi; çevremizin daha sağlıklı olması için geliştirmeyi, işlemeyi, taşımayı, arıtmayı ve bertarafı izlemek, denetlemek ve düzenlemek. Atık kontrolü veya

bertarafı, atıkların toplanmasından nihai bertarafına kadar işlenmesi için gereken eylemlerin toplamını temsil etmektedir. Bu aşama atıkların depolanması, taşınması, yönetimi ve geri dönüştürülmesinin yanı sıra standartların kontrolünü ve uygulanmasını da içermektedir.


Standartlar, geri dönüşüm yönergeleri vb. dahil olmak üzere atık kontrolüne ilişkin yasal ve düzenleyici sistemle uyumlu hale getirilmiştir. Atık Yönetiminin en popüler türleri şunlardır: geri dönüşüm, yakma, düzenli depolama, biyolojik yeniden işleme, hayvan yemi.

## **7.4. Atıklarla Ne Yapılacak?**

### ***Grafiela Dana Boca***

Geri dönüşüm prosedürleri tüm plastik atık türleri için hemen hemen aynıdır. PET'ler söz konusu olduğunda, bu tür ambalajlardan büyük miktarlarda üreten şirketlerden veya kendi toplama operasyonlarımız aracılığıyla özel toplama birimlerine ulaşmaktadırlar. PET atığı bir taşıma bandına girmektedir, burada temizlenmekte, ardından rengine göre ayrılmakta ve ardından öğütme-yıkama hattına girmektedir, burada doğranmakta, tekrar tekrar yıkanmakta ve kurutulmaktadır. Sonuçta, rengine göre ayrılmış ve plastik imalat şirketleri tarafından kullanılmaya hazır hale gelmekte ve yüksek saflıkta PET tanecikleri elde edilmektedir.

Geri dönüşüm sürecinin aşamaları, teknolojik sürecin şeması aşağıda sunulmuştur:

|                                                                                   |                                                                                                                                               |                                                                                                                                           |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  |                                                              |                                                          |
| Tertibatların ön sıralaması                                                       | Arıtma <ul style="list-style-type: none"><li>✓ pillerin çıkarılması</li><li>✓ akümülatörler</li><li>✓ kapasitörler</li><li>✓ öğütme</li></ul> | Kurtarılan malzemeler: <ul style="list-style-type: none"><li>✓ demirli metaller</li><li>✓ demir dışı metaller</li><li>✓ plastik</li></ul> |
|                                                                                   | ✓ Manyetik ve endüktif ayırma                                                                                                                 |                                                                                                                                           |

PET'ten elde edilen sonuçlar, Şekil 7.2'de olduğu gibi pullar şeklinde olup, bunlardan birçok şey yapılabilmektedir: giyimden (PET ve polyester) halılara, ayakkabılara, bavullara, döşemelere, uyku tulumları veya pofuduk ceketler için elyaf, otomobillerde farlar, tamponlar, ızgaralar ve kapı panelleri veya tabii ki diğer PET ambalajlarına kadar birçok şey.



Şekil 7.2. PET pulları

Değişiklikler aynı zamanda plastiklerin okyanuslarda da bulunmasından kaynaklanmıştır. Bu plastik krizi, biyoplastikleri ileriye taşımak için bir fırsat olmalıdır. Biyoplastikler tüm plastik sorunlarını çözmez, ancak zihniyeti değiştirmektedir ve geleneksel plastiklere göre çevresel etkiyi önemli ölçüde azaltmaktadır.

Okyanuslardaki plastik atıklar, kullanım ömrü zorluklarıyla ilişkilidir.

Biyoplastiğin katma değeri:

- Azaltılmış CO<sub>2</sub> ayak izi,
- Performanslı malzemeler,
- Geleneksel plastiklere sürdürülebilir bir alternatif,
- Yenilenebilir kaynakların hammadde olarak kullanılması,
- Atık akışlarının değerlendirilmesi,
- Araştırma ve yenilikler için yeni uygulamalar.

Ekonomik büyüme, insanların daha fazla ürün satın alması ve sonuçta daha fazla atık yaratması anlamına geldiğinden, ortaya çıkarılan çöp miktarı sürekli artış göstermektedir.

Nüfus artışı, gezegende atık yaratacak daha fazla insan olduğu anlamına gelmektedir. Yeni ambalaj ve teknolojik ürünler geliştirilmekte ve bu ürünlerin birçoğu biyolojik olarak parçalanamayan malzemeler içermektedir.

Biyoplastiklerin yeni katma değeri Şekil 7.3'te yer almaktadır. Geri dönüşüm hem doğal çevre hem de bizler için önemlidir. Hızlı hareket etmemiz gerekiyor çünkü yarattığımız atık miktarı her geçen gün artmaktadır.

***Hiçbir şey kaybolmaz, her şey dönüşür!  
Yeşil Plast Çözümleri***





Şekil 7.3. Plastik atık yönetiminde yeni 5R (Re-manufacture, Reuse, Recycle, Reduce, Recover)

Geri dönüştürülen plastik ürünlerin başka bir kategorisi, WEEE (Atık Elektrik ve Elektronik Ekipman) olarak adlandırılmaktadır. Bunlar, binlerce yıl boyunca parçalanabilen, toksik maddeler de dahil olmak üzere malzemelerden oluşmaktadırlar ve kötü yönetilmeleri sağlık ve çevre açısından riskler oluşturmaktadır. İşte bu nedenle tüm elektrikli veya elektronik ekipmanlar, piller, kablolar veya otomotiv endüstrisindeki bileşenler için modern ve güvenli geri dönüşüm hizmetleri çok önemlidir.

WEEE'nin geri dönüşümü basit bir süreçle gerçekleştirilmektedir: elektrikli ve elektronik ekipman tehlikeli maddeler içermektedir, ancak aynı zamanda demir, alüminyum, bakır gibi metalleri içermektedir. Ve uygun şekilde geri dönüştürüldüğünde, değerli malzemeler ikincil hammadde olarak yeniden kullanılmakta ve kirletici maddeler kontrol edilen bir şekilde uzaklaştırılmaktadır.

WEEE ürünlerine örnek olarak; kahve filtreleri, bilgi teknolojisi ekipmanları, tost makineleri, elektrikli

süpürgeler veya çamaşır makineleri, bir tesis içinde plastik fraksiyonlara, demir ve demir olmayan metaller, cam, kablolar ve entegre devre kartlarına dönüştürülmektedirler.

Şekil 7.4'te plastik kapların ve ürünlerin üzerinde bulduğumuz ok üçgen sembolünün mutlaka geri dönüştürülebilir olduğu anlamına gelmediğini, asıl önemli olanın sembolün içinde temsil edilen sayı (1'den 7'ye kadar) olduğunu bilmek önem arz etmektedir.



Şekil 7.4. Plastik ambalaj kodları

Bu sayıların amacı, tüm plastik türlerinin yeniden kullanılmadığı veya geri dönüştürülemediği göz önüne alındığında, ürünü yapmak için kullanılan plastiğin türünü belirlemeye yardımcı olmaktır. Her birimiz hangi ürünlerin geri dönüştürülebilir olduğunu ve hangilerinin geri dönüştürülemeyeceğini bildiğimiz için 7 kodu anlamak geri dönüşüm sürecini kolaylaştırmaktadır.

Artık farklı plastik türleri olduğunu ve bazılarının diğerlerinden daha çevre dostu olduğunu bildiğimize göre, bilinçli olarak küçük miktarlarda ve özellikle geri dönüştürülebilir plastik kullanmayı tercih edebiliriz.

## *Poliyeten tereyalat (PET)*



PET en yaygın kullanılan plastik türlerinden biridir.

PET plastik ürünleri geri dönüştürülmeli ancak yeniden kullanılmamalıdır.

Çoğu su kutusunun yanında bazı ambalajlarda da bulunmaktadır. Tekrarlanan kullanım zararlı maddelerin, hatta bazen kanserojen maddelerin açığa çıkma riskini artırdığından, tek kullanım için tasarlanmıştır. Bu tür plastiğin dezenfekte edilmesi zordur ve bunun için tehlikeli kimyasallar gerekmektedir. PET, geri dönüştürülebilir bir plastik türüdür; bu süreçte plastik ezilmektedir ve daha sonra küçük parçalara bölünüp daha sonra başka ürünler oluşturmak için yeniden işlenmektedir.

## *Yüksek yoğunluklu poliyeten (HDPE)*



HDPE sert bir plastik türüdür.

HDPE ürünleri tekrar kullanılabilir ve geri dönüştürülebilir.

HDPE, deterjan şişelerinde, oyuncaklarda ve bazı çantalarda kullanılmaktadır, en yaygın olarak geri dönüştürülen plastik türüdür ve en az tehlikeli plastik türlerinden biri olarak kabul edilmektedir. Bu plastik türü dayanıklıdır ve güneşten doğrudan etkilenmez, bu nedenle piknik masası, çöp konteyneri, bank ve dayanıklılık gerektiren diğer ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır.

## *Polivinil klorür (PVC)*



PVC yumuşak ve esnek bir plastik türüdür

PVC ürünleri geri dönüştürülememekte ve birçoğu yeniden dahi kullanılmamaktadır

PVC gıda ambalajlarında, çocuk ve evcil hayvanlara yönelik oyuncaklarda, bilgisayar kablolarında ve diğer ürünlerde kullanılmaktadır. Bu tür plastiğe “zehirli plastik” de denilmektedir çünkü tüm kullanım döngüsü boyunca çok sayıda toksin salınımı içermektedir.

## *Alçak Yoğunluklu Polietilen (LDPE)*



LDPE ürünleri yeniden kullanılabilir ancak geri dönüştürülemezdir. LDPE ürünlerinin geri dönüşümü çok dayanıklı değildir.

LDPE, genellikle ısı yalıtımlı ambalajlarda, kuru temizlemecilerin elbise çantalarında, alışveriş çantalarında ve bazı giysi ve mobilyalarda bulunan bir plastik türüdür.

Bu tür plastik diğerlerine göre daha az toksik olarak kabul edilmektedir, ancak normalde geri dönüştürülmemektedir.

## *Polipropilen (PP)*



PP, mükemmel ısı direnci özelliklerine sahip sert ve hafif bir plastik türüdür.

Yiyecekleri paketlemek (taze tutmak için), konserve kapakları, margarin ve yoğurt kapları ve payet yapımında kullanılmaktadır.

PP ürünlerinin yeniden kullanımı güvenli kabul edilmektedir, ancak geri dönüşümü yalnızca belirli koşullar altında gerçekleştirilmektedir.

## *Polistiren (PS)*



PS ucuz ve hafif bir plastiktir. Geri dönüşümü oldukça zahmetli olduğundan mümkün olduğunca PS ürünlerinden kaçınılmalıdır.

Tek kullanımlık bardaklardan, çatal-bıçağa ve yumurta kartonlarından inşaat malzemelerine kadar çok çeşitli kullanımlara sahiptir.

Bu malzemeden üretilen ürünler, özellikle ısınmaları sonucunda kanserojen maddeler açığa çıkarabilmektedir.

## 7.5. Biyobozunur Plastiklerin Faydaları

### *Grafiela Dana Boca*

Biyobozunur plastik malzemelerin veya biyoplastiklerin kullanılmasının faydası, bunların doğal bir ayrışma sürecine izin veren doğal bitki bazlı hammaddelerden yapılmış olmalarıdır. Bu süreç, ortamda bulunan bakteri ve mantarların plastiği doğal olarak metabolize etmesiyle ortaya çıkmaktadır. Plastik atıkların ayrıştırılma süreci belli bir süre sonra komposta dönüştürülerek devam etmektedir.

Biyobozunur plastikler alışveriş poşetleri, tıbbi departman şişeleri, çay poşetleri, kavanozlar, hava yastıkları, kalemler, kalem tıraşlar vb. birçok alanda kullanılmaktadır.

Aşağıda biyobozunur plastiklerin çevreye fayda sağlamasının ve doğal kaynakların korunmasına yardımcı olmasının dört nedeni yer almaktadır:

- Yenilenemeyen enerji kaynaklarından tasarruf ettirmektedir,
- Karbon emisyonunu azaltmaktadır,
- Daha az enerji tüketmektedir,
- Çevre dostu çözüm sağlamaktadır.

Biyobozunur plastik büyük önem taşımaktadır çünkü atıkları ortadan kaldırarak çevreye ve gezegenimiz için daha yeşil ve daha sürdürülebilir bir gelecek yaratılmasına yardımcı olmaktadır. Biyobozunur plastiklerin avantajları;

- Karbon emisyonu azaltımı sağlamaktadır.
- Daha az enerji tüketmektedir.
- Daha az depolama alanı gerekmektedir.
- Geri dönüştürülebilmektedir.

Biyobozunur plastiklerin çevre açısından avantajları

- Biyobozunur plastiklerin geri dönüşümü kolaydır.
- Geri dönüşüm, depolama sorunlarının azaltılmasına yardımcı olmaktadır.
- Biyoplastiklerin üretimi bulma sürecini gerektirmemektedir.
- Gübrelenebilirlik
- Karbondioksit seviyesini düşürmektedir.
- Sera gazı emisyonlarının azaltılmasını sağlamaktadır.
- Yağ tüketimini azaltmaktadır.

Geleneksel plastiklerin atılması aynı zamanda metan, toksik kimyasallar ve diğer kirletici türlerinin çevreye salınması anlamına da gelebilmektedir. Bu maddeler ayrışırken deniz ve kara ekosistemlerine ve genel olarak insan sağlığına kolaylıkla zarar verebilecekleri için potansiyel olarak tehlikelidir.

Biyobozunur plastik ürünlere geçiş, bu öldürücü ürünlerin çevreye salınımını azaltmak ve gelecek nesiller için daha iyi ve sağlıklı bir gelecek yaratmak anlamına gelmektedir.

Biyobozunur plastik ürünler doğal olarak oluşan bakteriler tarafından parçalanmaktadır.

Toprağa gömüldüğünde toprak bakterileri onu parçalamaya başlamaktadır, bu ayrışma süreci doğaldır,

dolayısıyla süreçte tüketilen fosil yakıt veya enerji miktarı sıfırdır ve dolayısıyla maliyet açısından da uygundur.

Biyobozunur plastik ürünlerin, belirli koşullar altında, ayrışmalarının daha kolay ve daha az zararlı olduğu bilinmekle birlikte belirli koşullar altında parçalanması sağlanabilmektedir.

1942’de Nicholson ve Leighton ve daha sonra Freinkel (2011), torbaların avantajlarını ve şimdi yüksek kalite standartlarına sahip yeni biyobozunur plastik torbaları araştırmışlardır. Ayrıca biyobozunur poşetleri seçmenin birçok faydası bulunmaktadır. Günlük hayatımızda biyobozunur ambalaj ürünlerini seçmeniz için bazı nedenler:

- Karbon emisyonlarını azaltmaktadır.
- Stokları azaltılmaktadır.
- Yeniden kullanım ve geri dönüşüm imkânı bulunmaktadır.
- Kirliliğin azaltılmasına destek olmaktadır.
- Toksik değildirler.

## **7.6.Biyobozunur Plastiklerin Dezavantajları**

### ***Grafiela Dana Boca***

Biyobozunur plastiklerin dezavantajları aşağıda listelenmiştir.

- Kompostçulara ihtiyaç bulunmaktadır.
- Mühendislik sorunları bulunmaktadır.
- Kontaminasyon riski bulunmaktadır.
- Biyobozunur plastikler bitkilerden yapılmaktadır.

- Biyobozunur plastikler metal içerebilmektedir.
- Masraf gerektirmektedir.

Biyobozunur torbaların bir faydası da tüketicilerin tanıdığı markalar aracılığıyla tüketiciler üzerinde yarattığı olumlu etkidir.

Böylece başarılı şirketler, yalnızca markalı ürün üreticisi olarak değil, aynı zamanda müşterilerinin eğitici olarak da yeşil kültürün temellerini atma konusunda yeni bir role sahip olmaktadır. Bunun önemli bir örneği, hâlihazırda biyoplastik ürünler kullanan Coca-Cola'nın, ekolojik seçenekleri teşvik ederek hem marka üzerinde olumlu bir etki yaratması hem de çevreyi korumasıdır.



<http://pakbec.blogspot.com/2010/10/plastic-from-plants-is-it-environmental.html>

## 7.7.Sürdürülebilir Çevre

### *Grafiela Dana Boca*

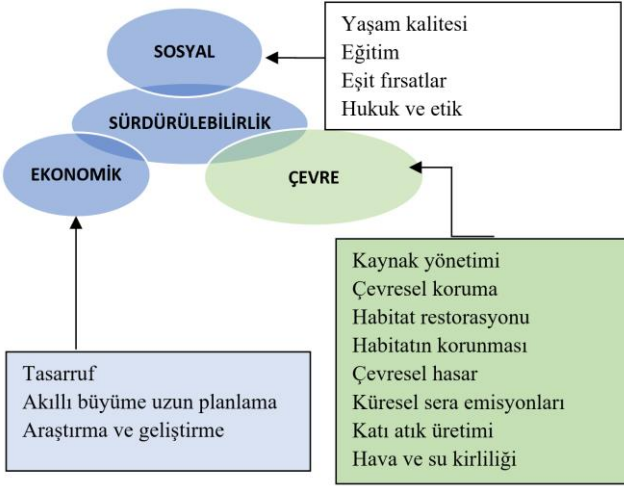
Bir ürün veya malzeme ekolojik, ekonomik ve sosyal açıdan da sürdürülebilirse sürdürülebilirdir.

Sürdürülebilirliğin gerçekleştirilebileceği ve yeni biyo materyalin sürdürülebilir olmasına olumlu katkı sağlayabilecek üç temel şart vardır: çevresel açıdan, ekonomik olarak, sosyal olarak sürdürülebilirlik açıdan.



Şekil 7.5'ten sürdürülebilirliğin üç bileşenini tanımlayabiliriz.

Plastikler, enerji tasarrufu potansiyeli ve içsel geri dönüşüm ve enerji geri kazanım seçenekleri sayesinde çevresel sürdürülebilirliğe büyük katkı sağlamaktadırlar. Ekonomik açıdan bakıldığında plastikler ekonominin önemli bir parçasıdır. Sosyal açıdan plastik endüstrisi, eğitim ve öğretime odaklanan büyük ve kapsayıcı bir işverendir.



Şekil 7.5. Sürdürülebilirlik bileşenleri arasındaki ilişki

Plastik malzemeler çok iyi bir ekolojik profile sahiptir ve dolayısıyla plastik, petrolün bir “ödünç kaynağı” olarak görülebilmektedir.

## 7.7.1. Çevresel sürdürülebilirlik

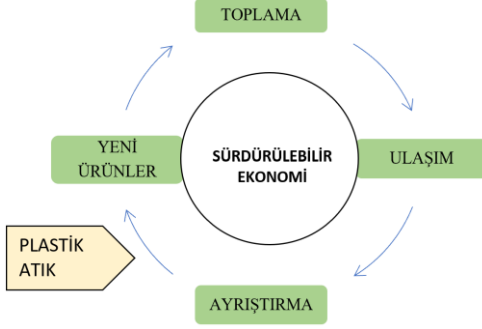
Çevresel sürdürülebilirlik önemli bir bileşendir ve çevresel bozulma ve doğal çevredeki aşırı değişiklikler, sürdürülebilir kalkınmanın zorluklarının bir parçasıdır. Sürdürülebilir kalkınma, insan refahının iyileştirilmesini gerektirmektedir, ancak iklim değişikliğinin sonuçları ve enerji ve kaynaklara yönelik artan talep bu hedefi daha da zorlaştırmaktadır.

Plastikler çok iyi bir çevresel profile sahiptir. Plastikler kullanım aşamasını tamamladığında geri dönüştürülebilir ancak ekonomik veya çevresel açıdan faydalı değildir. Atıkların yakılmasıyla elde edilen enerjiyle plastiğin kalorifik değeri geri kazanılabilmektedir.

Plastiğin önemli rol oynadığı spesifik alanlar şunlardır:

- Paketleme,
- İnşaat,
- Taşıma,
- Atık Yönetimi: plastiklerin geri dönüşümü ve atıklardan enerji.

Atık yönetimi şu aşamaları temsil etmektedir: atıkların toplanması, işlenmesi, muamele edilmesi ve geri dönüştürülmesi. Döngüsel ekonomi ile plastik atık arasındaki bağlantı Şekil 7.6'da gösterilmektedir. Atık Yönetimi süreci içerisinde, çevremizin daha sağlıklı olması için atıkların depolanması, taşınması, muamele edilmesi ve bertaraf edilmesi de tanımlanmalı, izlenmeli, denetlenmeli ve geliştirme, işleme, taşıma, muamele ve bertaraf işlemlerinin düzenlenmesi gerekmektedir.

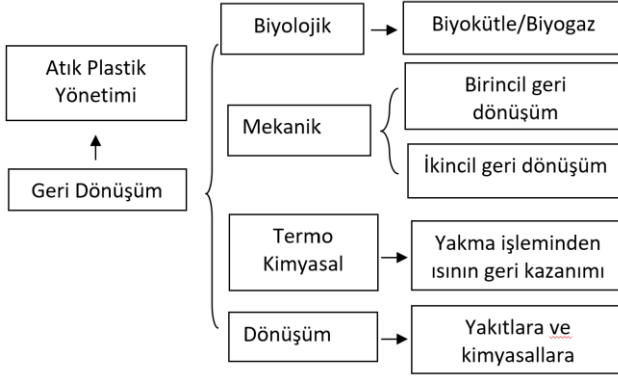


Şekil 7.6. Döngüsel ekonomi ile plastik atık arasındaki ilişki

Atık kontrolü veya bertarafı, atıkların başlangıcından nihai bertarafına kadar işlenmesi için gereken davranış ve eylemlerin toplamıdır. Bu, atıkların depolanması, taşınması, yönetimi ve geri dönüştürülmesinin yanı sıra kontrol ve yaptırımı da içerir ancak bunlarla sınırlı değildir.

Şekil 7.7’de atık plastik yönetiminde kullanılan farklı yeni geri dönüşüm türlerini tanımlayabiliriz. Geri dönüşümle yalnızca çevreyi ve gelecek nesiller için kaynakları korumakla kalmıyor, aynı zamanda enerji tüketimini ve sera gazı emisyonlarını da azaltıyoruz.

Geri dönüştürmek istenilen malzemenin türüne bağlı olarak yöntemlerin de farklılık gösterdiğini fark edebilmektedir. Biyolojik yöntem, mekanik, termokimyasal ve dönüşüm yöntemleri bulunmaktadır. Geri dönüşüm sürecinin etkisinin yakıtlara ve kimyasallara dönüşüm, yakma ve biyogazdan ısının geri kazanılması gibi faydaları sağlayabileceği tespit edebilmektedir.



Şekil 7.7. Atık plastik yönetiminde kullanılan geri dönüşüm türleri (Idumah ve Nwuzor'dan (2019) uyarlanmıştır.)

## 7.7.2. Ekonomik sürdürülebilirlik

Plastikler ekonomiye büyük katkı sağlamakta ve sağlıklı bir imalat sektörü sürdürülebilir bir ekonomi için hayati önem taşımaktadırlar. Plastiklerin mikro ekonomik düzeyde de oynayacakları roller bulunmaktadır:

- Sürekli geliştirilip iyileştirilmeye ve yeniliğe teşvik etmektedir.
- Az bakım gerektirmekte ve boyama gerektirmemektedir.
- Plastik yalıtım kullanıldığında ısıtma için daha az enerji gerekmektedir.
- Plastik ürünler, bireysel kalıplanmış bileşenleri karmaşık şekillerde yapma yeteneği açısından oldukça uygun maliyetlidir.
- Plastik ürünler aynı zamanda ömür boyu maliyet tasarrufu da sunmaktadırlar.

Plastik kirliliği çevre ve insan sağlığı için bir tehdittir. Plastik atıkların çeşitli sürdürülebilir teknolojiler aracılığıyla yeniden kullanılması ve geri dönüştürülmesine yönelik çözüm, plastiği değerli ürünlere dönüştürebilmektir.

### 7.7.3. Sosyal sürdürülebilirlik

Sürdürülebilirliğin sosyal bileşeni tüm insanların haklarını ve refahını ifade etmektedir. Sosyal sürdürülebilirlik, sosyal koşulların ve sonuçların nesiller için optimize edilmesini sağlamaya yönelik devam eden, uzun vadeli bir misyondur.

Sosyal sürdürülebilirlik:

- emniyet,
- sağlık,
- kişisel ilişki,
- eşitlik,
- çevre ve hizmetler,
- dahil etme,
- endüstriyel güçlendirme.

### 7.8. Döngüsel Ekonomi

#### *Grafiela Dana Boca*

Döngüsel ekonomi, mevcut malzeme ve ürünlerin mümkün olduğu kadar uzun süre paylaşılmasını, kiralanmasını, yeniden kullanılmasını, onarılmasını, yenilenmesini ve geri dönüştürülmesini içeren bir üretim ve tüketim modelidir. Böylece ürünlerin yaşam döngüsü

uzamaktadır (afrik21.africa/en/africa-the-afdb-commitment-to-the-transition-to-the-circular-economy/).

Uygulamada bu, israfın en aza indirilmesini içermektedir. Bir ürün yaşam döngüsünün sonuna ulaştığında, yapıldığı malzemeler mümkün olduğunca ekonomide tutulmaktadır. Üretimde tekrar tekrar kullanılıp daha fazla katma değer yaratılabilmektedirler.

Kullan-üret-tüket-at prensibine dayanan geleneksel, doğrusal ekonomik modelden kökten farklı bir yaklaşımdır. Bu geleneksel model, büyük miktarlarda ucuz ve kolay erişilebilir malzeme ve enerjiye dayanmaktadır.

Bu model aynı zamanda tüketicileri tekrar satın almaya teşvik etmek için sınırlı bir ömre sahip olacak şekilde tasarlanan ürünlerle programlı işlev kaybını da içermektedir. Avrupa Parlamentosu bu uygulamayla mücadele için önlem alınması konusunda çağrıda bulunmuştur.

Döngüsel ekonomi şu tanımı yapabilmektedir: Bu, üretim ve tüketim modelinin ideal bir temsilini oluşturmakta ve yeniden kullanılabilir tüm hammadde malzemelerinin üretimi, kullanımı ve yeniden kullanımını amaçlayan bir modeldir, böylece onları tekrar piyasaya sürmek ve mümkün olduğunca uzun bir ömre sahip olmalarına yardımcı olmaktadır. Bu nedenle, üretim ve yeniden kullanım, döngüsel ekonominin anahtar kelimeleri haline gelmektedir.

Döngüsel ekonomi sürdürülebilirlik anlamına gelmektedir ve sürdürülebilirliğin önemli bir yönüdür. Bu sayede insanların mevcut çözümleri doğal kaynakları tüketmeden geliştirilmektedir. Döngüsel ekonomi, gezegenin geleceğine daha çok odaklanmaktadır çünkü hammadde kaynakları giderek azalmaktadır.

## 7.8.1. Döngüsel ekonominin faydaları

Çok sayıda çalışma gösteriyor ki küresel nüfus sürekli olarak artmakta ve bu, hammadde talebinin artmasına anlamına gelmektedir. Ancak hammadde arzı giderek daha fazla sınırlanmaktadır. Örneğin Avrupa Birliği ülkelerinin birçoğu ahşap, kâğıt, plastik, cam, çelik, alüminyum vb. gibi malzemeleri satın alırken diğerini tutmak zorunlu hale gelmektedir.

Her şeyden önce, bunların çıkarılması ve kullanılmasının çevre üzerinde büyük ve son derece olumsuz bir etkisi bulunmaktadır, ancak sadece bu değildir. CO<sub>2</sub> emisyonlarını ve enerji tüketimini artırmaktadırlar. Çok daha verimli ve akıllı kullanımlarıyla emisyonlar önemli ölçüde azalmaktadır. Ayrıca faydalarından bazıları şunlardır:

- Çevre üzerindeki baskı önemli ölçüde azalacaktır.
- Hammadde tedariki artık sorun teşkil etmeyecektir.
- Ormansızlaşma giderek azalacak veya tamamen ortadan kalkacaktır.
- İşletmeler yeni işler yaratacaktır.
- Yeniliğe teşvik edilecektir.
- Rekabet gücü artacaktır.

- Ekonomik büyüme başlayacaktır.
- Müşteriler ve tüketiciler çok daha kaliteli ürünlerden keyif alacaklardır.
- Yenilikçi ve sürdürülebilir ürünler sağlayacaktır.
- Şirket uzun vadede tasarruf edebilecektir.
- Yaşam kalitesi artacaktır.

## 7.8.2. Döngüsel ekonomi – konsept ve uygulama

Döngüsel ekonominin uygulanabilmesi için belirli hedeflerin peşinden gidilmelidir. Örneğin, Avrupa Birliği'nde ve Romanya'da dahil olmak üzere endüstri devrimi başladığında make, use ve store (üret, kullan ve depola) lineer modeli egemen olmuştur. Bu nedenle, nüfusta kök salmış olan bu alışkanlıklardan uzaklaşım amaçlanmaktadır.

Artık toplumun “al, üret, kullan, at” zihniyetini ortadan kaldırması gereken dönemdir. Onun yerine, piyasadaki tüm ürünlerin yaşam döngüsünün uzatılmasına, böylece kullanılan hammaddelerin giderek azalmasına ve atıkların mümkün olduğu kadar az olmasına dayanan döngüsel ekonomi kavramı ortaya çıkmıştır.

Bu şekilde, bu kavramın aşamaları sürekli olarak tekrarlanan bir döngü oluşturmaktadır: hammadde, tasarım, üretim veya imalat, dağıtım, tüketim, kullanım, yeniden kullanım veya onarım, toplama (bu döngüden atık çıkmaktadır), ve yeniden kullanılabilir olanı geri dönüştürme, böylece bu sürecin başında kaliteli hammadde yeniden tanımlanmaktadır.



Döngüsel ekonomi kavramı, toplum tarafından çevre ve atık geri dönüşümünün önemi konusunda olumlu tutumların gelişmesine ve ortaya çıkmasına yol açan değerler, bilgi ve davranışlar yarattığı anlamında anlaşılmalıdır. Bu nedenle sıfır atık eşiğine ulaşmak için, hammadde yönetimi, enerji tasarrufu, iklim değişikliği ve tüm dünya nüfusunun şu anda karşı karşıya olduğu birçok diğer sorunlar konusunda girişimleri sağlayan bir eğitim gerekmektedir.

Bu nedenle, bu tür önlemleri benimseyerek bir işletme, nüfusun döngüsel ekonominin önemini anlamasına yardımcı olabilmektedir ve aynı zamanda birçok kullanıcının aramaya başladığı sürdürülebilir bir imajdan faydalanabilmektedir.

### 7.8.3. Döngüsel ekonominin ilkeleri

Döngüsel ekonomi, hammaddelerin ve atıkların tekrar tekrar kullanılabilmesi için geri dönüştürülmesi, yeniden kullanılması veya onarılması ilkesine dayanmaktadır. Bu kavram Avrupa Parlamentosu tarafından teşvik edilmekte ve üye ülkelere de dayatılmaktadır.

Döngüsel ekonomi 5 şartıyla tanınmıştır:

- ***Kaynakların sürdürülebilirliği*** – yenilenebilir, geri dönüştürülebilir, biyobozunur malzemeler veya atık miktarını azaltan herhangi bir kaynak kullanılmaktadır;
- ***Ömrünün uzatılması*** – ürünlerin mümkün olduğu kadar uzun ömürlü olması için tasarım ve üretim için yeni yöntemler geliştirilmektedir. Normalde malzeme

israfı nedeniyle kaybedilecek kaynaklar onarım, iyileştirme veya yeniden pazarlamaya yardımcı olmak üzere yeniden kullanılmaktadır;

- **Ürün hizmete eşittir** – ürünü üreten işletme yalnızca nesne veya hizmetin kendisini değil aynı zamanda yardım veya eğitim gibi ilgili ek faydaları da sunmalıdır;
- **Paylaşım platformları** – onların yardımıyla kullanıcılar ve müşteriler bir üründen mümkün olduğunca nasıl yararlanabilecekleri, kaynakları nasıl akıllıca kullanabilecekleri veya geri dönüşüm yardımıyla nasıl tasarruf edebilecekleri konusunda bilgilendirilmektedir;
- **Kullanım sonu** – atık olarak kabul edilen ürünleri yeni ürünler için kaynak olarak kullanan üretim sistemleri oluşturulmalıdır.

Doğrusal modelden dögüsel modele geçiş, bir işletmenin sürdürülebilir bir yenilik geliştirmesi için bir fırsatı temsil edebilmektedir. Böylece ürün ve hizmetlerini modülerlik, uzun ömür, onarım ve geri dönüşüm yoluyla farklılaştırmaya odaklanabilmektedirler. Ayrıca kullanıcı bir ürünü çöpe atmanın uygun olduğunu düşündüğünde, ürünü satın aldığı firma onu onarmak ve yeniden kullanmak amacıyla geri teslim alabilmektedir.

Plastik eylemler için ekonomi:

- **Ortadan Kaldır** - Sorunlu ve gereksiz plastik ürünleri tamamen ortadan kaldırın;

- **Yenilik** - Plastiklerin 3R kullanımını yeniden düşünmek için yöntemler ve teknolojiler geliştirin;
- **Dolaşım** - Plastikleri ekonomide yeniden kullanarak çevreye zarar vermeden dolaşıma sokun

Toplumun tek kullanımlık kültürüne yönelik yeni eğilimleri büyümektedir, ancak aynı zamanda geri dönüşüm ve atık yönetimi sadece gerekli değil, aynı zamanda halk tarafından da arzu edilmektedir.

Bu olgu, atık yönetiminden malzeme yönetimine geçişi gerektirmektedir.

Doğrusal ekonomi, al-yap-at adımlarını takip etmektedir. Ham maddeler toplanmakta, daha sonra atık olarak atılana kadar kullanılan ürünlere dönüştürülmektedir.

Bu ekonomik sistemde değer, mümkün olduğu kadar çok ürünün üretilip satılmasıyla yaratılmaktadır.



Şekil 7.8, ham madde aşamasından atık plastik aşamasına kadar olan plastik lineer ekonomi modelini içermektedir. Her aşamada ekonomik açıdan etkileyen faktörler, sağlık sorunları ve nihayet çevresel etki bulunmaktadır. Bunlar, plastik atıklarına müdahale etmeye başlama nedenleri olarak görülmektedir.



Şekil 7.8. Plastik için doğrusal ekonomi modeli

Döngüsel ekonomiye geçişle ilgili zorluklar temel olarak mevcut doğrusal ekonomide mevcut olan sistemik engellerden kaynaklanmaktadır:

## **i) Kurumsal engeller**

Adil rekabet koşullarının olmaması: Mevcut ekonomik sistem doğrusal ekonominin talebine yöneliktir.

Ayrıca yeni döngüsel iş modelleri (örneğin paylaşım ekonomisi) mevcut normlar, düzenlemeler ve çalışma koşullarına ilişkin anlaşmalarla çelişebilmektedir.

Geleneksel değer zincirine odaklanma: Döngüleri kapatmak için geleneksel değer zincirlerinin dışında yeni ittifaklara ihtiyaç bulunmaktadır.

Kısa vadeli bakış: Birçok şirket kısa vadeli perspektifler peşinde koşmaktadır.

## **ii) Sosyal engeller**

Düşük farkındalık. Mülkiyete değer verilmesi: Mülkiyet genellikle statü ve mevcut zevklerle yakından ilişkilidir. İşlevsellik ürünün tam kullanılabilirliğine bağlı olabilmektedir. Yeni bir ürün, kullanılmış bir ürüne göre tercih edilebilmektedir.

Tüketici engelleri: Kavramın neyi temsil ettiğini anlamak ve değerlendirmek. Kitlesele pazara ulaşmak için bir ürün sertifikasyonu veya etiketleme sistemi gerekli olabilmektedir. Temel engeller arasında ülkeler arasında uygulanan metodolojilerin standardizasyon eksikliği, bireysel firmalar için kaynak tüketiminin değerlendirilmesinin maliyeti ve kaynak verimliliği veya

döngüsel ekonomi sertifikası veren geniş çapta tanınan bağımsız bir kuruluşun bulunmaması yer almaktadır.

### iii) Ekonomik engeller

### iv) Enerji ve malzeme engelleri

Döngüsel ekonomi, israfın azaltılmasına ve malzemelerin ekonomide tutulmasına yardımcı olacaktır. Doğrusal üretim, tüketim ve bertaraf modelinin günümüzün yeni gereksinimlerine uyarlanması gerektiğinden, atık depolama alanları ve yakma fırınları ile atık çözümlerinin genişletilmesi hâlâ bir sorun olmaya devam etmektedir. Döngüsel ekonomi 3R yaklaşımını takip eder: Azalt, yeniden kullan ve geri dönüştür (Şekil 7.9).



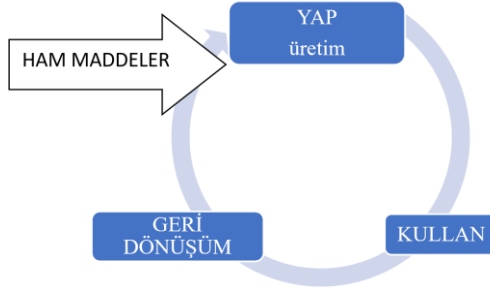
**Şekil 7.9.** Plastik atık yönetiminin 5R şartı (Reform, Reduce, Reuse, Recycle, Refuse)

Kalite, inovasyon ve teknolojik ihtiyaçların dinamik özelliği nedeniyle kaynak kullanımının en aza indirilmesi (azaltılması) için sırasıyla bir R daha dikkate alınmaktadır. Ürün ve parçaların yeniden kullanımı maksimuma çıkarılmaktadır (yeniden kullanım). Sonucu ama bir o kadar da önemlisi, ham maddeler yüksek standartlarda yeniden kullanılmaktadır (geri dönüştürülebilmektedir).

Konsept, malzemelerin ve kaynakların üretim ve tüketim sürecinde kalmasını sağlamak için döngüsel bir girdi ve çıktı süreci sunmaktadır.

Üç prensibe sahiptir: **i)** toksinleri, atıkları ve kirliliği tasarlayın, **ii)** ürün ve malzemeleri kullanımda tutun, **iii)** doğal sistemleri yenileyin.

Döngüsel ekonomi kavramı, mevcut lineer ekonomi modeli olan al, yap, at yaklaşımına alternatif sunmakta ve kaynakların mümkün olduğu kadar uzun süre kullanılmasını, onlardan maksimum değer elde edilmesini ve ürünleri ile kullanım ömrü sona eren malzemeleri geri kazanmayı ve yeniden üretmeyi amaçlamaktadır. Şekil 7.10'da plastik dairesel ekonomi modeli için aşağıdaki aşamaları tanımlanabilir:



Şekil 7.10. Plastik dairesel ekonomi modeli

Döngüsel plastik ekonomisi, plastik ürünlerin yeniden kullanımını teşvik eden, atıklardan değer üreten ve plastiği geri dönüştüren bir modeldir.

Plastik için döngüsel ekonomi aşağıdaki temel unsurlarla karakterize edilmektedir:

- Yeni modeller oluşturarak plastik ambalajların ortadan kaldırılması;
- Tek kullanımlık ambalajların azaltılması;
- Plastik ambalajların pratikte yeniden kullanılması, geri dönüştürülmesi veya kompost yapılması;
- Plastik kullanımı sınırlı kaynakların tüketimini gerektirmemesi;
- Plastik ambalaj tehlikeli kimyasallar içermemesi.

İki iş modeli olan lineer ve döngüsel ekonomi arasındaki farklar aşağıdaki tabloda belirtilmiştir:

|                         | <b>DOĞRUSAL</b>                  | <b>DÖNGÜSEL</b>                   |
|-------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| <b>Adımlar</b>          | AL-YAP-İMHA ET                   | YAP-KULLAN-GERİ DÖNÜŞTÜR          |
| <b>Odak</b>             | ECO-Verimlilik                   | ECO etki                          |
| <b>Yeniden kullanım</b> | AŞAĞI dairesel hareket           | UP-dairesel hareket               |
| <b>İş modeli</b>        | ÜRÜNLERE odaklanmak              | Hizmete odaklanma                 |
| <b>Sistem sınırları</b> | Alımdan satışa kadar kısa vadeli | Uzun vadeli çoklu yaşam döngüleri |

Plastikler için döngüsel ekonomi, bir ürünün yaşam döngüsünün her aşamasını düşünmekte ve plastikler için döngüsel ekonomiye özgü eylemler şunları içermektedir:

- Plastik nesnelerin ortadan kaldırılması,
- Plastik malzemelerin yenilikçi bir şekilde tasarlanması ve yeniden kullanılabilirlik, geri dönüştürülebilirlik veya kompostlanabilirlikleri,
- Plastik ürünlerin ekonomi içinde ve çevre dışında dolaşımı,

Plastiklere yönelik döngüsel ekonomi çözümleri, tek kullanımlık plastiklerin ortadan kaldırılmasına ve

araçlarda ve inşaatlarda kullanılanlar gibi uzun ömürlü plastiklerin verimli yönetimine odaklanmalıdır.

Plastikler için döngüsel ekonomi çözümleri şunları içermektedir:

- Plastik atıkların bir kaynak olarak kullanılması,
- Tek kullanımlık plastiklere toksik olmayan parçalanabilir alternatiflerin tasarlanması,
- Geri dönüşümün teşvik edilmesi,
- Yeni ve sürdürülebilir iş modellerinin benimsenmesi,
- Döngüsel çözümlere yardımcı olacak bilgi platformlarının geliştirilmesi.

Döngüsel ekonomi kavramları ve uygulamaları genellikle akademisyenler, politika yapıcılar, işletmeler ve vakıflar tarafından keşfedilmiştir, ancak pratik uygulanma düzeyi yetersiz kalmıştır. Atık yönetiminin geliştirilmediği veya uygulanmadığı bölgelerde, genellikle en savunmasız topluluklar, plastik kirliliği ve çevresel bozulmanın en fazla etkisini yaşayanlar olmaktadır.

Hükümetler ve işletmeler gerekli adımları atmadıklarında, yerel topluluklar ve kökten örgütler genellikle kendi küçük çaplı döngüsel ekonomi girişimlerini başlatmışlardır. Bu tür girişimler, plastik çöpün çevrelerine olan etkilerini en aza indirmeyi ve yerel ekosistemlere ve hizmetlere olan baskıyı hafifletmeyi amaçlamaktadır.



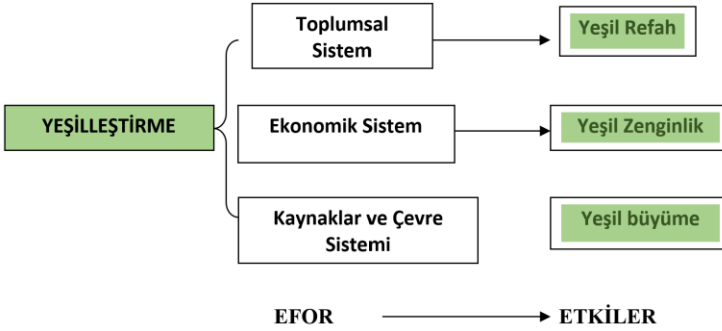
## 7.9.Sürdürülebilirlik Olarak Yeşilleştirme Faktörü

### *Grafiela Dana Boca*

“Yeşilleştirme,” ekonominin, toplumun, kaynakların ve çevrenin sistemlerinin koordineli olarak gelişmesi ve büyümesi sürecidir (Liu ve ark., 2016).

Bu süreçte yeşillenmeye yönelik çabalar ve etkileri yeşil büyüme, yeşil refah ve yeşil zenginlik olan bu sistemlerin hedefleri Şekil 7.11’de görülmektedir.

Sonuç olarak, gösterilen çabalar ile elde edilen etkiler arasında sırasıyla bir kalite dengesi olduğunu söylemek mümkündür.



Şekil 7.11. Yeşilleştirme sürecinin kalite dengesi  
(Liu ve ark. 2016)’dan uyarlanmıştır.)

### 7.9.1. Yeşilleştirme olgusunun kısa tarihi

Yeşilleştirme olgusunu anlamak için Bin ve arkadaşları ve Wang ve arkadaşları, ekolojik endüstriyel gelişim ve ekolojik gelişimin kısa bir özet incelemesini sunmuşlardır (Bin ve ark., 2010; Wang ve ark., 2020).

Bu olgu, Amerikalı biyolog Rachel Carson'ın 1962'de The Silent Spring adlı eserini yayımladığında ortaya çıkmıştır. Carson, kimyasal maddelerin ve gübrelerin insanlara ve çevreye zarar verdiğini göstermiştir. Bu nedenle, insanları ekonomik ve teknolojik gelişim tarafından neden olan çevresel zararı düşünmeye davet etmişlerdir.

Bin ve Xuanya, ve daha sonra Wang ve arkadaşları Club of Rome adlı özel bir akademik kuruluşun, insanlar ile çevre ve kaynak tüketimi arasındaki ilişkiye yakından dikkat etmesi gerektiği konusunda dünyayı uyardığı “The Limits to Growth” başlıklı bir araştırma raporu yayımladığını belirtmişlerdir (Bin ve Xuanya, 2016; Wang ve ark, 2020).

Zamanla, ekonomik büyüme ile kaynaklar, çevre ve sürdürülebilirlik arasındaki ilişki dikkatlice incelenmiş, yeşil ekonomi, yeşil büyüme ve yeşil kalkınma gibi yeni kavramlar ortaya çıkmış ve ekonomi ile ekoloji arasındaki ilişki incelenmiştir. Yeşil ekonomi ve yeşil kalkınma kavramları önemsenmiş ve her ülke ve ekonomi için ekolojik endüstriyel politikalar da uyumlu hale getirilmiştir.

Birleşmiş Milletler Sanayi Kalkınma Teşkilatı (UNIDO), doğal kaynaklar, çevre ve sera gazları (GHG) emisyonu gibi endüstrinin yeşilleşme gelişimi için bir gösterge sistemi kurmuştur (Hall ve ark., 2006).

Chuanzhi ve Haochang, araştırmalarında, yeşil ekonominin gelişimini aşağıdaki üç cephede ölçen Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) tarafından

başlatılan yeşil ekonomiye yönelik bir gösterge sistemi olarak endüstriyel yoğunlaşma ile çevre kirliliği arasında bir korelasyon kurmaktadır (Chuanzhi ve Haochang, 2017):

- Ekonomik geçiş
- Kaynak verimliliği
- Sosyal yardımlar

Chuanzhi ve Haochang (2017), Wang ve ark. (2020)'nın insan faaliyetleri, ekolojik denge, çevre kalitesi ve doğal kaynaklar gibi yönlerden oluşan düşük karbon ekonomisi değerlendirme sistemi üzerine araştırması temelli Ekonomik İş birliği ve Kalkınma Örgütü (OECD) bünyesinde ekolojik ayak izi ile ekonomik ve endüstriyel kalkınma arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir.

Zamanla, endüstriyel yeşilleşme, gösterge sistemi veya girdi-çıkıtı oranı bakış açısıyla incelenmesi gereken bir konu haline gelmiştir. Jänicke çalışmasında, Almanya, Japonya ve Çin gibi ülkelerin endüstriyel verilerine dayanarak yeşil büyümeyi önermiş ve daha iyi enerji tasarrufu teknolojileri gibi kaynak üretkenliğini artırmak, çevreyi ve kaynakları korumak ve sürdürülebilir büyümeyi başarmak için ekonomik kalkınma ile ekolojik ayak izi arasında doğrudan bir ilişki olduğunu Jianxing ve arkadaşları tarafından önerildiği gibi öne sürmüştür (Jianxing ve ark., 2005; Jänicke, 2012).

Endüstriyel yeşilleşme, küresel piyasa ekonomisi bağlamında bir öncelik haline gelmiştir, bu nedenle özellikle kaynak koruma, çevre koruma ve sürdürülebilir

büyüme konularında ekolojik gelişme ana öncelik haline gelmiştir.

Maochu (2015) ve Wang ve ark. (2020), çevre endüstrisi ve endüstriyel yeşilleşmenin ekolojik biyokapasiteye endüstri seviyesinde sınırlı bir uyum olduğuna inanmışlardır.

Jingsheng (2009) ve daha sonra Maochu (2015), endüstriyel yeşilleşmeyi ölçmek için bir ekoyeşil tüketim kota sistemi ve endüstriyel yeşilleşmeyi teşvik etmek için çevre koruma endüstrisini bir yol olarak önermişlerdir. Kroll (2001), Li (2018), Liyang ve ark. (2013) ve Maochu (2015), endüstriyel yeşilleşme gelişimindeki hataları değerlendirmiş ve ortaya koymuştur.

## **7.9.2. Yeşil plastik nedir?**

Yeşil plastikler veya biyoplastikler biyolojik olarak parçalanabilen, kısmen veya tamamen biyolojik malzemelerden veya yukarıdakilerin her ikisinden yapılmış plastik malzemelerdir.

Biyobozunur plastik kullanımı hali hazırda popülerdir çünkü sera gazı emisyonlarını, fosil yakıtlara bağımlılığı azaltabilmekte ve çöp depolama alanlarını küçültebilmektedirler.

Plastiği devreden çıkarmak ve onu biyobozunur yeni plastikle değiştirmek hala yolun başındadır, ancak gelecekte inanılmaz bir büyüme potansiyeli olduğunu göstermektedir.

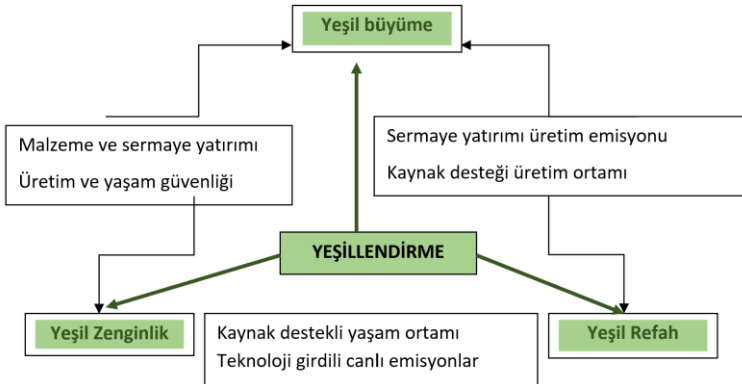
En yaygın kullanılan biyoplastikler:

- Polietilen tereftalat
- Polietilen (PE) ve Polipropilen (PP)
- Polilaktik asit (PLA)

Çeşitli endüstrilerde geliştirilmekte ve uygulanmakta olan Polihidroksi Alkanoatlar (PHA), Selüloz Asetat (CA) ve Poliamid (PA) gibi çok sayıda başka yeşil plastik bulunmaktadır (<https://www.plastivision.org/blog/what-are-green-plastics-their-environmental-benefits/>).

### 7.9.3. Yeşil plastikler ve çevreye faydaları nelerdir?

Çevresel bozulmaya ilişkin farkındalık ve endişe hızla artmaktadır. Sonuç olarak, giderek artan sayıda işletme ve yenilikçi, çevresel açıdan sürdürülebilir alternatiflere odaklanmaktadır. Ortaya çıkan alternatiflerden biri de “Yeşil Plastik” olarak adlandırılmaktadır. Şekil 7.12’de bağlantıyı ve çevre üzerindeki etkisini gösterilmektedir.



Şekil 7.12. Yeşilleştirme sürecinin etkisi

Plastikler çevremizde her yerde bulunabilmektedir, bu plastiklerin çoğu (hidrokarbon plastikler) geleneksel

olarak yenilenemeyen petrol bazlı ürünlerden yapılmaktadır. Yeşil plastikler, bitki bazlı polimerlerden yapılan biyobozunur plastiklerdir. Yeşil plastiklerin faydaları:

- Daha düşük çevre etkisi yeşil plastikler çevre için daha iyidir.
- Yeşil plastikler çöplüklerdeki atıkların azaltılmasına yardımcı olurlar.
- Müşteri İtirazı
- Zaman Tasarrufu

Yeşilleştirmenin üç unsuru arasındaki bağlantı şunlardır:

|                        |                                                                    |                        |
|------------------------|--------------------------------------------------------------------|------------------------|
| <b>Yeşil büyüme</b>    | Malzeme ve sermaye yatırımı<br>Üretim ve yaşam güvenliği           | <b>Yeşil Zenginlik</b> |
| <b>Yeşil büyüme</b>    | Sermaye yatırımı üretim emisyonu<br>Kaynak desteği üretim ortamı   | <b>Yeşil Refah</b>     |
| <b>Yeşil zenginlik</b> | Kaynak destekli yaşam ortamı<br>Teknoloji girdili canlı emisyonlar | <b>Yeşil Refah</b>     |

## 7.10. Fırsatlar ve İnsan Kaynakları

### *Grafiela Dana Boca*

Döngüsel ekonominin bir diğer faydası da inovasyondur. İşletmeler yeni işler yaratmakta, bu da tüm iş alanlarında pazar rekabet gücünün önemli ölçüde artacağı anlamına gelmektedir. Bu, ister start-up ister çok uluslu bir şirket olsun, her işletmenin kendini yeniden keşfetmesi, müşterilerine yeni faydalar sunması ve ürünlerini ve ambalajlarını yenilemenin yeni yollarını bulması gerektiği anlamına gelmektedir. Dolayısıyla tüm bunlar, döngüsel ekonomiyi benimseyen herhangi bir ülke için büyük bir ekonomik artışı temsil etmektedir.

Döngüsel ekonomi, bir ürünün müşteriye ulaşmasından önceki ve sonraki her aşamayı dikkate almaktadır. Plastik kirliliğini durdurmak aynı zamanda ekonomik, sosyal ve iklimsel faydalar da sağlamaktadır ve döngüsel bir ekonominin 2040 yılına kadar aşağıdakileri gerçekleştirme potansiyeli bulunmaktadır:

- Yıllık plastik hacmini azaltmak
- Sera gazı emisyonlarını %25 oranında azaltmak
- Ek işler yaratmak

Avrupa'daki biyoplastik endüstrisi, 2030 yılına kadar pazarlara uygun bir yasal çerçeveye birlikte çok sayıda iş olanağı sunabilecektir. Biyoplastik endüstrisi, Avrupa'da tarım sektörü ve yeniden sanayileşme ve istihdam artışı için yeni fırsatlar sunarak Avrupa'daki kırsal alanların kalkınmasını sağlayabilecektir. Fizibilite çalışmaları, biyoplastiklerin teknik olarak tüm geleneksel plastiklerin yaklaşık yüzde 85'inin yerini alabileceğini göstermiştir, ancak bu kısa veya orta vadeli gerçekçi bir gelişme olmasa da biyoplastiklerin gelecekte genel plastik pazarının önemli bir parçası olacağını göstermektedir.

## **7.11. Pazar Sürücüleri ve Geliştirme**

### ***Grafiela Dana Boca***

Biyoplastikler, azaltılmış karbon ayak izi veya daha iyi atık yönetimi gibi ek avantajlar sunmaktadır. Atık, istihdam yaratmak ve maliyetleri azaltmak için bir fırsat olabilmektedir. Biyoplastik pazarında yeni işlere olan talep, dinamik bir büyüme oranı ve güçlü çeşitlilik ile karakterize edilmektedir.

Ambalaj segmentindeki içecek ŐiŐelerinden, tüketiciler elektronik segmentindeki klavyelere ve otomotiv sektöründeki iç kısımlara kadar biyoplastiğin geniş kullanım alanı, yeni uzman çalıŐanlara da ihtiyaç duymaktadır.

Yeni ürünlerle birlikte farklı biyoplastik malzemelerin de tanıtılması farkındalık ve bilgi düzeyini önemli ölçüde artıracaktır. Piyasada artan biyoplastik hacimleri ve daha yüksek üretim maliyetleri, kısa sürede geleneksel malzemeler için ödenen fiyatlara uyum sağlayacaktır.

Avrupa'daki biyoplastik endüstrisi, 2030 yılına kadar, uygun bir yasal çerçevenin ve birleŐtirici piyasa koşullarının sağlam bir Şekilde uygulanmasının yardımıyla çok sayıda yeni iş olanağı sağlayabilecektir. Ayrıca yeni yönelim pazarın ve onun gelişiminin mekanizması olacaktır.

Hemen hemen her geleneksel plastik malzeme için plastiğin biyoplastikle deĐiŐtirilmesinin sağlanması ve ilgili uygulama aynı zamanda yeni istihdam yaratılmasını da sağlayacaktır. Yeni biyoplastiğe yönelik uygulamalar arasında, segmentteki meŐrubat ŐiŐelerinden ambalajlamaya veya elektronik alanından otomotiv sektöründeki klavyelere veya parçalara kadar geniş bir kullanım alanı yer almaktadır.

Döngüsel ekonomiye geçişin ve istihdamın bir etkisi de ülkeler döngüsel ekonomiye geçtikçe istihdamın artması olacaktır.



Bu işler artırılarak yaratılacaktır:

- Giderler ve fiyat indirimi,
- Geri dönüşüm ve kaliteli onarım işleri için işçilik gereksinimleri,
- Ürünlerin yerel işlenmesi için lojistik sektöründen personel,
- Yeni iş modellerinde yenilikçi unsurlar ve hizmetler,
- Yeniliğe yönelik teşviklerin artırılması.

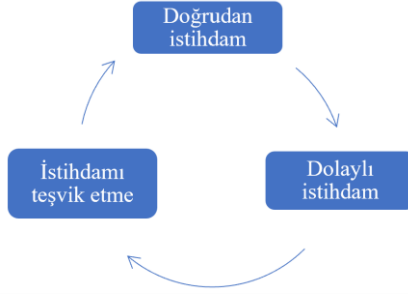
Operasyon Türü

Bilgisayarın yeniden kullanımı  
Tekstil ıslahı  
Dayanıklı yeniden kullanım  
Ahşap palet tamiri  
Geri dönüşüme dayalı üretim  
Kâğıt fabrikaları  
Cam ürünleri imalatı  
Plastik ürün imalatı  
Geleneksel malzeme geri kazanım tesisleri  
Kompostlama

Döngüsel ekonominin kavramı, yeni bir düşünme biçimine dayalı yenilikçi çözümler gerektirmektedir. Bir organizasyonun tüm sistemini optimize etmeyi hedefleyen döngüsel değer zincirlerinin yeniden değerlendirilmesini içermektedir, bu da tasarımcılar, üreticiler, geri dönüştürücüler ve sürdürülebilir yenilikçiler arasında disiplinler arası iş birliğini teşvik etmekte ve yeni perspektifler sunmaktadır. Atık yönetimi içinde, yeniden kullanım operasyonları yeni iş fırsatları sunmaktadır. Döngüsel bir ekonomi Şekil 7.13'te verilen istihdamı yaratabilir.

Ayrıca geri dönüşümün aşağıdaki bölümde iş fırsatı yaratabilecek bazı faydaları bulunmaktadır:

- Ürün ve ambalaj imalatı,
- Toplama ve sınıflandırma,
- Mekanik geri dönüşüm,
- İleri kimyasal geri dönüşüm,
- Perakendeci koleksiyonu,
- Depolama sahası,
- Enerji geri kazanımı,
- Evlerdeki ambalaj ve kâğıt ürünlerinin geri dönüşümü.



Şekil 7.13. Atık plastikte yeni işler

## Öne Çıkanlar

- Doğrusal ekonomi al-yap-at adımlarını takip etmektedir.
- Döngüsel ekonomi kavramı toplum tarafından, çevreye ve atık geri dönüşümünün önemine ilişkin olumlu tutum geliştiren ve geliştiren değerler, bilgi ve davranışlar yarattığı anlamında anlaşılmalıdır.
- Atık Yönetimi süreci birkaç aşamadan geçmektedir: atıkların depolanması, taşınması, arıtılması ve bertaraf edilmesi; çevremizin daha sağlıklı olması için

geliştirmeyi, işlemeyi, taşımayı, arıtmayı ve bertarafı izlemek, denetlemek ve düzenlemek.

- Yeşil plastikler veya biyoplastikler biyolojik olarak parçalanabilen, kısmen veya tamamen biyolojik malzemelerden veya yukarıdakilerin her ikisinden yapılmış plastik malzemelerdir.
- Yeşilleştirme; ekonomi, toplum, kaynaklar ve çevre sistemlerinin koordineli bir şekilde gelişmesi ve büyümesi sürecidir.

## Referanslar

- Bin C., Jianyi L., Shenghui C., 2010, Overview of evaluation indicator system of sustainable development., *Environ. Sci. Technol.*, 33, 99-105.
- Bin Z., Xuanya S., 2016, Comprehensive evaluation and strategic analysis of green transformation of regional industries-A case study of Fujian province., *Ecol. Econ.*, 32, 100-105.
- Chuanzhi Y., Haochang Y., 2017, Correlation between industrial concentration and environmental pollution-An empirical study based on Simultaneous Equations Models., *Ecol. Econ.*, 33, 109-114.
- Freinkel S., 2011, *Plastics: A Toxic Love Story*, Houghton Mifflin Harcourt Publishing Company, Boston, New York
- Hall C.R., Hodges A.W., Haydu J.J., 2006, The economic impact of the green industry in the United States., *HortTechnology*, 16, 345-353.
- <http://pakbec.blogspot.com/2010/10/plastic-from-plants-is-it-environmental.html>
- <https://www.afrik21.africa/en/africa-the-afdb-commitment-to-the-transition-to-the-circular-economy/>
- <https://www.plastivision.org/blog/what-are-green-plastics-their-environmental-benefits/>
- Idumah C.I., Nwuzor I.C., 2019, Novel trends in plastic waste management., *SN Appl. Sci.*, 1, 1402.
- Jänicke M., 2012, Green growth: From a growing eco-industry to economic sustainability., *Energy Policy*, 48, 13-21.
- Jianxing L., Xiaowei G., Guangjun L., Qing W., Hao L., 2005, Relation between economic development and ecological footprint in China., *Resour. Sci.*, 5, 33-39.
- Jingsheng, W., 2009, Analysis of mixed-coal burning at thermal power plants. *Sci. Technol. Inf.*, 21, 103-104.
- Kroll G., 2001, The “Silent Springs” of Rachel Carson: Mass media and the origins of modern environmentalism., *Public Underst. Sci.*, 10, 403-420.

- Li M., 2018, Study of transformation paths of industrial greening in coastal areas based on the type of industry-environment coupling., *Geogr. Res.*, 37, 1587-1598.
- Liu K., Ren J.L., Wang C.X., 2016, Evolution characteristic and influence factors of China's greenization., *Urban Problems*, 11-17.
- Liyang S., Hongxia Z., Yi W., 2013, Evaluation on industry greenization development in Chinese provinces. China Population., *Resour. Environ.*, 23, 116-122.
- Maochu Z., 2015, Theoretical illustration of the connotations of industrial greening and mistakes in its development., *J. China Univ. Geosci.*, 15, 1-8.
- Nicholson J., Leighton, R.G., 1942, Plastics Come of Age, Harper's Magazine
- Ren X., 2003, Biodegradable plastics: a solution or a challenge? Journal of Cleaner Production, 11, 1:27-40.
- Rujnić-Sokele M, Pilipović A., 2017, Challenges, and opportunities of biodegradable plastics: A mini review., *Waste Management & Research*, 35(2):132-140.
- Wang N., Zhang T., Wang E., Song T., Lu X., Su J., 2020, Dynamic correlation between industry greenization Development and Ecological Balance in China. *Sustainability*, 12, 8329.



## BÖLÜM 8: BİYOBOZUNUR PLASTİKLERİN DÜNÜ, BUGÜNÜ VE GELECEĞİ: YENİLİKÇİ UYGULAMALAR

*Massimo Bersani*

### 8.1. Plastik ve Biyoplastiğin Kısa Tarihi

*Massimo Bersani*

Plastiğin, bilim adamlarının fildişi ve kaplumbağa kabuğu gibi malzemelerin yerine geçecek bir malzeme yaratmak amacıyla çeşitli kimyasallar ve doğal malzemelerle deneyler yapmaya başladığı 19. yüzyılın ortalarına kadar uzanan zengin bir tarihi bulunmaktadır.

Oysaki plastiğin endüstride ve tüketici ürünlerinde yaygın olarak kullanılması ancak 20. yüzyılın başlarında gerçekleşmiştir. İlk sentetik plastik olan bakalitin 1907 yılında Belçikalı bir kimyager olan Leo Baekeland tarafından icadı, plastiğin gelişiminde önemli bir dönüm noktası olmuştur. Bakalit, herhangi bir şekilde kalıplaşabilen ve oldukça dayanıklı olan, ısıyla sertleşen bir plastiktir; bu da onu elektrik ve otomotiv endüstrilerinde kullanım için ideal yapmaktadır.

II. Dünya Savaşı esnasında, plastik üretimi, uçak parçaları, paraşütler ve yalıtım gibi çeşitli askeri uygulamalarda kullanıldığı için çarpıcı bir şekilde artmıştır. Savaşın ardından, plastik talebi oyuncaklar, ev eşyaları ve ambalaj gibi tüketici ürünleri için popüler bir malzeme haline gelmesinden dolayı artarak devam etmiştir.

1950’li ve 1960’lı yıllarda petrokimya endüstrisi, önceki plastiklere göre daha ucuz ve üretimi daha kolay olan polietilen ve polipropilen gibi yeni plastik türleri geliştirmiştir. Bu yeni plastiklerden gıda ambalajından inşaat malzemelerine kadar geniş bir uygulama alanında yararlanılmıştır.

Plastiğin popülaritesi 20. yüzyılın ikinci yarısında da devam etmiş ve 1990’ların sonlarına gelindiğinde, dünyanın en yaygın malzemelerinden biri haline gelmiştir. Ancak, plastik kirliliği ile ilgili endişeler, plastik atıklarının denizlerde ve depolama sahalarında birikmesiyle ortaya çıkmaya başlamış, bu da plastik tüketimini azaltma ve geri dönüşümü artırma çabalarına yol açmıştır.

Plastik ürünlerin bir listesi aşağıda rapor edilmiştir

- Bakalit (1907) - Bakalit, Belçikalı kimyager Leo Baekeland tarafından 1907’de icat edilen ilk sentetik plastiktir. Her şekle girebilen, ısıyla sertleşen bir plastik olup oldukça dayanıklıdır, bu da onu elektrik ve otomotiv endüstrilerinde kullanım için ideal kılmıştır.
- Polivinil Klorür’ün (PVC) 1927’de ticarileştirilmesi, B.F. Goodrich Rubber Company’de çalışan kimyager Waldo Semon’un yürüttüğü araştırma çalışmalarının doğrudan bir sonucudur. PVC, özellikle yapı ve ev inşaat endüstrilerinde, kaplama, pencere profilleri ve borular gibi alanlarda kullanılan en yaygın termoplastiklerden bir tanesidir.
- Naylon (1935) - Naylon, Amerikalı kimyager Wallace Carothers tarafından 1935 yılında icat edilmiştir. Bu,

tekstil endüstrisini devrim yaratan, doğal liflerden daha uygun fiyatlı ve çok yönlü sentetik kumaşlar oluşturmayı mümkün kılan güçlü, hafif ve dayanıklı bir malzemedir.

- Tupperware (1946) - Tupperware, Earl Tupper tarafından 1946 yılında icat edilmiştir. Bu, kırılmaya karşı son derece dayanıklı olan polietilen malzemesinden yapılmıştır. Tupperware, yiyecek saklamanın yeni bir yolu olarak pazarlanmış ve hızla popüler bir ev eşyası haline gelmiştir.
- Plastik şişeler (1947) - Plastik şişeler, Amerikan şirketi Owens-Illinois tarafından 1947 yılında ilk kez tanıtılmıştır. Başlangıçta gazlı içecekler için kullanılmış, ancak popülerlikleri hızla artmış ve içecekler ve diğer ürünler için yaygın bir ambalaj malzemesi haline gelmişlerdir.
- Tek kullanımlık bebek bezleri (1949) - Tek kullanımlık bebek bezleri, İsveçli mühendis Paul G. Karlsson tarafından 1949 yılında ilk kez tanıtılmıştır. Bunlar, plastik ve kâğıt kombinasyonundan yapılmış ve bezlere göre daha pratik ve hijyenik olması için tasarlanmıştır.
- LEGO tuğlaları (1958) - LEGO tuğlaları, Danimarkalı şirket LEGO tarafından 1958 yılında ilk kez tanıtılmıştır. Bunlar, güçlü, dayanıklı ve çeşitli şekillerde kolayca şekil verilebilen akrilonitril bütadien stiren (ABS) plastikten yapılmıştır. LEGO tuğlaları hızla dünya genelinde popüler bir oyuncak haline gelmiştir.
- Plastik alışveriş torbaları (1960'lar) - Plastik alışveriş torbaları ilk kez 1960'lı yıllarda tanıtılmış ve hızla

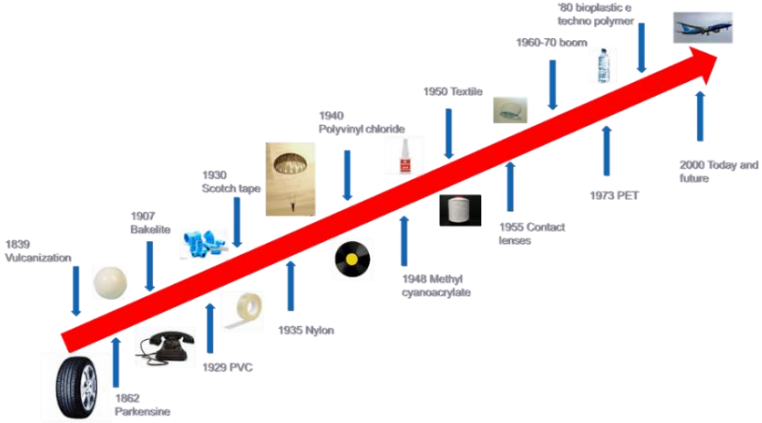


dünya genelindeki perakende mağazalarda yaygın bir ürün haline gelmiştir. Ucuz, hafif ve dayanıklı olduklarından dolayı ideal bir ambalaj malzemesi haline gelmişlerdir.

- Kevlar, Amerikan şirketi DuPont tarafından 1965 yılında ilk kez geliştirilmiştir. Temel özelliği, gerilime karşı mükemmel mekanik direnç ile ısı direncinin birleşimidir. Teknik giyim, vücut zırhı ve araç yapılarında kullanılmaktadır. PET'e göre maliyeti iki kat daha yüksektir.
- PET şişeler (1973) - PET (polietilen tereftalat) şişeler, Amerikan şirketi DuPont tarafından 1973 yılında ilk kez tanıtılmıştır. Hafif, dayanıklı ve kırılmaya karşı dirençli oldukları için içecekler ve diğer ürünler için popüler bir ambalaj malzemesidirler.
- Bilgisayar klavyeleri (1980'ler) - Bilgisayar klavyeleri, 1980'lerde plastik kullanılarak ilk defa üretilmiştir. Bunlar, güçlü, dayanıklı ve çeşitli şekillerde kolayca şekil verilebilen ABS ve polikarbonat plastiklerinin bir kombinasyonundan yapılmıştır. İlk olarak bazıları ahşaptan üretilmiştir.
- Akıllı telefon kılıfları (2000'ler) - Akıllı telefon kılıfları 2000'lerde ilk kez tanıtılmış ve hızla mobil cihazlar için popüler bir aksesuar haline gelmiştir. Bunlar, polikarbonat, poliüretan ve silikon dahil olmak üzere çeşitli plastiklerden yapılmış ve telefonu hasardan korumak için tasarlanmıştır.
- Birçok taşıt büyük miktarda plastik içermektedir. Örneğin, Boeing 747'nin iç bileşenlerinde, koltuk sırtlıkları, üst bagaj rafları ve duvar panelleri gibi iç

bileşenlerde ve kanat kapakçıkları ve kaplamalar gibi çeşitli yapısal bileşenlerde plastik kullanılmaktadır.

Şekil 8.1’de plastik geçmişinin bir tarih şeridi sunulmaktadır.



Şekil 8.1. Plastik ürün tarih şeridi

Günümüzde, plastik hala çeşitli endüstrilerde ve ürünlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır, ancak çevre üzerindeki etkisi konusundaki farkındalık artmaktadır. Daha sürdürülebilir ve biyobozunur plastikler geliştirmek için çaba devam etmektedir ve birçok ülke, plastiklerin çevresel etkilerini azaltmak için belirli tek kullanımlık plastik türlerine yönelik düzenlemeler ve yasaklar uygulamıştır.

İlk biyobozunur plastikler 1970’lerde nişasta ve diğer bitki bazlı malzemeler kullanılarak geliştirilmiştir. O günden bu yana, çevresel endişeler ve sürdürülebilirlik daha acil sorunlar haline geldiği için biyoplastikler giderek daha popüler hale gelmiştir.

Bu biyoplastikler biyobozunur ve kompostlanabilir şekilde tasarlanmıştır; bu da zamanla doğal malzemelere dönüşebilecekleri ve atıkların ve çevresel etkilerin azaltılabileceği anlamına gelmektedir.

Son birkaç on yıl boyunca, çevresel endişeler ve sürdürülebilirlik daha acil meseleler haline geldikçe, biyoplastikler ve biyobozunur plastikler giderek daha popüler hale gelmiştir. Bugün, bunlar kesici ve ambalaj gibi tek kullanımlık ürünlerden elektronik ve otomotiv bileşenleri gibi daha dayanıklı ürünlere kadar geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılmaktadır.

Günümüzde biyoplastikler, ambalajlama ve tek kullanımlık ürünlerden elektronik ve otomotiv bileşenleri gibi daha dayanıklı ürünlere kadar geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılmaktadır.

Biyoplastiklerden elde edilen ana ürünlerden bazıları şunlardır:

- **Ambalaj malzemeleri:** Biyoplastikler, genellikle poşetler, filmler ve kaplar gibi ambalaj malzemeleri üretmek için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu malzemeler genellikle biyobozunur ve kompostlanabilir nitelikte olup atık ve çevresel etkiyi azaltmaktadır. Dünyada biyoplastikten torba kullanan ilk ülke 2002 yılında Bangladeş'tir. İtalya'da biyoplastik torbalar, çeşitli gecikmeler ve Avrupa Komisyonu ile yapılan uzun müzakerelerin ardından 2018'de zorunlu hale gelmiştir.

- **Tek kullanımlık çatal bıçak takımı ve yemek servisi malzemeleri:** Biyoplastikler aynı zamanda tek kullanımlık çatal bıçak takımı ve tabak, bardak ve mutfak eşyaları gibi yemek servisi malzemelerinin üretiminde de kullanılmaktadır. Bu ürünler genellikle biyobozunur ve kompostlanabilir bir malzeme olan polilaktik asitten (PLA) üretilmektedir.
- **Tekstil ürünleri:** Biyoplastikler aynı zamanda giyim, çantalar ve aksesuarlar gibi tekstil ürünleri üretmek için de kullanılabilir. Bu malzemeler genellikle biyolistirenler veya polilaktik asit (PLA) gibi biyobazlı polimerlerden yapılmaktadır.
- **Elektronik ve otomotiv bileşenleri:** Biyoplastikler, elektronik cihazlar ve otomobiller için dayanıklı bileşenler üretmek için kullanılabilir. Örneğin, biyoplastikler yüksek dayanıklılık ve güç gerektiren devre kartları, muhafazalar ve diğer bileşenleri üretmek için tercih edilebilir.

Faydalarına rağmen, biyoplastikler ve biyobozunur plastiklerin üretim maliyeti ve uygun atık imhası ve geri dönüşüm tesislerinin bulunabilirliği gibi zorluklarla karşı karşıya kaldığı görülmektedir. Bununla birlikte, süregelen araştırma ve geliştirme çalışmaları bu malzemelerin özelliklerini ve performansını geliştirmeye devam etmektedir, bu da onları geleneksel plastiklere karşı giderek daha güçlü bir alternatif haline getirmektedir.

## 8.2. Plastiklerin Toplum ve Kültür Üzerindeki Etkisi

*Massimo Bersani*

*“Sadece sana bir kelime söylemek istiyorum. Sadece bir kelime... Plastik... Plastikte büyük bir gelecek var.”*

“The Graduate”, 1967 Amerikan filmi, Mike Nichols tarafından yönetilen ve Dustin Hoffman’ın başrolünde olduğu bir filmidir.

Plastik, tıpkı çeliğin birinci sanayi devriminde olduğu gibi, yalnızca ikinci sanayi devriminin dayandığı referans malzeme değildir. Plastik tüm teknolojilerimizi temsil etmektedir. Artık istenildiği gibi kontrol edilemeyen veya yönetilemeyen, büyük ölçekli bir teknolojik sistem olan bütün bir endüstriyel ekosistemi meydana getirmiştir. İhtiyaçlar ve kolektif etikle desteklenen, kendi kendini üreten bir sistem yaratılmıştır.

Plastikler ayrıca teknolojik tasarımın yeni bir kavramını ve insanlar ile malzemeler arasındaki özgün ilişkiyi şekillendirmiştir. Özellikle, maddi olmayan ve tek kullanımlık sanat eserlerinin hayalini teşvik etmişlerdir (Gabrys ve ark., 2017).

Plastik, modern toplum üzerinde hem olumlu hem de olumsuz büyük bir etki yaratmıştır. Olumlu tarafından bakıldığında, plastik birçok ürünü daha ucuz, daha hafif ve daha dayanıklı hale getirmiş, bu da yaşam kalitemizi birçok yönüyle artırmıştır. Plastik, ambalajdan tıbbi cihazlara ve elektronik bileşenlere kadar her şeyde kullanılmaktadır. Çok yönlülüğü onu birçok endüstride kilit bir malzeme haline getirmiştir.

Negatif yön ise, plastik atıkların önemli bir çevresel sorun olmasıdır; her yıl milyonlarca ton plastik karasal depolama alanlarına, denizlere ve diğer ekosistemlere karışmaktadır. Plastik, yıllarca süren bir süreçte parçalanırken çevreye zararlı kimyasallar salmaktadır. Plastik atıkları ayrıca onları yutabilen veya içine sıkışabilen hayvanlar için yaban hayatta tehdit oluşturmaktadır.

Dünya Savaşları arasındaki periyotta, plastikler sadece mevcut nesnelere malzemeyi değiştirmekle kalmamış, aynı zamanda tamamen yeni nesne kavramlarını ortaya çıkarmış ve insanlar ile nesnelere arasındaki ilişkiyi temel olarak değiştirmiştir.

Plastik, küresel ticaret ve tüketim koşullarını yaratmış ve gelişmiş kapitalizmin temeli olarak kabul edilebilmiştir (Dworkin, 2013).

Plastik, kapitalizmin üzerinde karmaşık bir etkiye sahiptir ve farklı seviyelerde yapılandırılmıştır. Şirketlere ürünleri daha verimli ve karlı bir şekilde üretme olanağı sağlayarak kapitalizme büyük bir fayda sağlamıştır.

Plastiğin düşük maliyeti ayrıca tek kullanımlık tüketici kültürünün büyümesini de olanaklı kılmıştır; ürünler bir kez kullanılmak üzere tasarlanmakta ve ardından atılmaktadır, bu da sürdürülebilir olmayan bir atılma kültürüne katkıda bulunmaktadır.

Plastik, modern dönemin arzularının bir sembolüdür ve hatasız, hijyenik ve zengin bir dünyanın vaadini temsil etmektedir. Plastik, dünyayı kir, çürüme ve yozlaşmadan arındırma idealini yansıtmaktadır. Westermann'ın

belirttiği gibi, vinilin şekil verilebilirliği ve sentetik kökeni, modern çağda ileri teknolojinin amaçladığı şeyi simgelemektedir: bu insanlığa doğa tarafından dayatılan sınırlardan kurtuluşur. Bu aynı zamanda kıtlığın ortadan kaldırılması anlamına gelmektedir, sınırsız refahın getirildiği bir dünyanın başlangıcını müjdelemektedir (Gabrys ve ark., 2017).

Plastiğin etkilerine dair geniş ve ayrıntılı bir vizyona sahip olmak için Jeffrey Meikle'ın "American Plastic: a cultural history" (Meikle, 1997) kitabı önerilebilir.

Plastik aynı zamanda popüler kültürümüze de nüfuz etmiştir. İkonik Hollywood filmleri plastiği anlatmaktadır: Frank Capra'dan "It's a wonderful life" (1948).

Roger Vadim ile Jane Fonda'dan "Barbarella" (1968).

Daha önce bahsedilen "The Graduate".

60'lı yıllarda plastik, yüksek modayı da etkilemiştir. Aslında, 1968'de Paco Rabanne, ilk plastik elbiseyi tasarlamıştır (The Metropolitan Museum of Art).

Pek çok Roman kitabı da plastiğe ve plastiklerin toplum üzerindeki etkisine dayanmaktadır; aşağıdakiler kişisel bir tercih bildirilmektedir:

Kisha Nicole Foster tarafından yazılan "Plastic Dreams" - Bu roman, plastik kirliliğinin çevre üzerindeki etkisini keşfetmektedir.

Elizabeth Laird'in "The Garbage King"- Etiyopya'da, atılmış plastik atıklar da dahil olmak üzere çöpleri

temizleyerek geçimini sağlayan bir sokak çocuğunun hikayesidir.

Jillian Morris ve Duncan Brake'in "The Great Pacific Garbage Patch" - Bu roman, plastik kirliliğinin deniz yaşamı üzerindeki etkisinin kurgusal bir anlatımdır.

Scarlett Thomas'tan "The End of Mr. Y" - Plastiğin bilince dönüştüğü yerdir.

Italo Calvino'dan "Invisible Cities"- Bu roman, plastik atıkların çoğalması da dahil olmak üzere şehirler ve şehirliler arasındaki ilişkiyi araştıran kısa öykülerden oluşan bir derlemedir.

Kit Pedler ve Gerry Davis'in yazdığı "The Mutant 59: The Plastic Eater". Plastiği sindirebilen yeni bir bakteri türünün anlatıldığı bilim kurgu hikayesidir. Bakteri, elektrik kabloları ve tıbbi ekipman gibi hayati altyapılar da dahil olmak üzere her türlü plastiği tktmeye başlamaktadır. Kitap plastiksiz bir dünya vizyonunu anlatmaktadır.

Sonuç olarak, plastiklerin topluma ve kültüre pek çok faydası olmakla birlikte, evre, tktim, iş uygulamaları ve halk sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri de göz ardı edilemez. Küresel bir topluluk olarak eylemlerimizin sonuçlarının sorumluluğunu almalı ve daha sürdürülebilir bir gelecek için çalışmalıyız. Biyoplastikler, plastik atıklarını ve ilgili kirliliğin azaltılması, fosil yakıtı olan havalandırmayı hafifletme, yeniliğini artırma ve turizm eğitimini ele alma konusunda olumlu etki yapabilecektir.



## Öne Çıkanlar

- Plastiğin, bilim adamlarının fildişi ve kaplumbağa kabuğu gibi malzemelerin yerine geçecek bir malzeme yaratmak için deneyler yapmaya başladıkları 19. yüzyılın ortalarına kadar uzanan zengin bir geçmişi bulunmaktadır.
- Plastik, 20. yüzyılın başlarında, 1907 yılında ilk sentetik plastik olan Bakalit'in icadıyla sanayide ve tüketici ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.
- II. Dünya Savaşı sırasında askeri uygulamalara yönelik plastik üretimi önemli ölçüde artmıştır.
- Plastiğin popülaritesi savaştan sonra da artmaya devam etmiştir; tüketim ürünleri, oyuncaklar, ev eşyaları ve ambalajlarda yaygın bir malzeme haline gelmiştir.
- Petrokimya endüstrisi 1950'li ve 1960'lı yıllarda polietilen ve polipropilen gibi daha ucuz ve üretimi daha kolay olan yeni plastik türleri geliştirmiştir.
- Plastik atıkların okyanuslarda ve çöplüklerde birikmesiyle plastik kirliliği endişe kaynağı haline gelmiş ve bu durum plastik tüketimini azaltma ve geri dönüşümü artırma çabalarına yol açmıştır.
- Biyolojik olarak parçalanabilen ve kompostlaştırılabilen plastikler, geleneksel plastiklere göre daha sürdürülebilir alternatifler olarak 1970'lerde geliştirilmiştir.
- Plastiğin kapitalizm üzerindeki etkisi karmaşıktır; verimlilik ve kârlılık sağlarken aynı zamanda sürdürülemez uygulamalara da yol açmaktadır.

- Plastik filmlerde, modada ve edebiyatta kültürel önemini yansıtacak şekilde tasvir edilmiştir.
- Plastiğin olumsuz etkilerini gidermeye ve biyoplastikler ve iyileştirilmiş geri dönüşüm uygulamalarıyla daha sürdürülebilir bir gelecek oluşturmaya yönelik çabalar sürmektedir.

## İlginç Sorular

- Bilim insanları fildişi ve kaplumbağa kabuğunun yerine geçecek bir şey oluşturmak için kimyasallar ve doğal malzemelerle deneyler yapmaya ne zaman başlamıştır?
- Bakaliti kim ve hangi yılda icat etmiştir?
- II. Dünya Savaşı sırasında plastik üretimi nasıl artmış ve hangi uygulamalarda kullanılmıştır?
- 20. yüzyılın ortalarında ortaya çıkan plastik ürünlere ilişkin bazı örnekler nelerdir?
- Biyoplastiklerin ve biyobozunur plastiklerin karşılaştığı bazı zorluklar nelerdir?

## Referanslar

- Dworkin C., No Medium Cambridge, MA: MIT Press, 2013 ISBN 978-0-262-01870-0
- Gabrys J., Hawkins G., Michael M., 2017, Accumulation: The Material Politics of Plastic Ed. Routledge, ISBN: 9781138063068
- Meikle J., 1995, American Plastic: a cultural history. Published by Rutgers University press, ISBN: 0-8135-2234-X



## YAZARLAR

| Yazar                | Üniversite/<br>Şirket               | Ülke    | Bölgeler                                                | e-posta                                                                                  |
|----------------------|-------------------------------------|---------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| Alessandro Pegoretti | University of Trento                | İtalya  | 3.5, 4.5, 5.4, 5.5, 5.6, 6.2, 6.3, 6.4                  | <a href="mailto:Alessandro.pegoretti@unitn.it">Alessandro.pegoretti@unitn.it</a>         |
| Aniello Gervasio     | Cosvitec scarl                      | İtalya  | 4.1, 4.2, 4.3, 4.4                                      | <a href="mailto:nellogervasio@cosvitec.eu">nellogervasio@cosvitec.eu</a>                 |
| Arzum Işıtan         | Pamukkale Üniversitesi              | Türkiye | 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8                  | <a href="mailto:aisitan@pau.edu.tr">aisitan@pau.edu.tr</a>                               |
| Cem Gök              | İzmir Bakırçay Üniversitesi         | Türkiye | 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 6.5             | <a href="mailto:cem.gok@bakircay.edu.tr">cem.gok@bakircay.edu.tr</a>                     |
| Charlotte Thiel      | OTH Regensburg                      | Almanya | 2.6                                                     | <a href="mailto:charlotte.thiel@oth-regensburg.de">charlotte.thiel@oth-regensburg.de</a> |
| Evren Çağlar         | Kırklareli Üniversitesi             | Türkiye | 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5                                 | <a href="mailto:evren@klu.edu.tr">evren@klu.edu.tr</a>                                   |
| Gennaro Velotto      | Cosvitec scarl                      | İtalya  | 4.1, 4.2, 4.3, 4.4                                      | <a href="mailto:research@cosvitec.eu">research@cosvitec.eu</a>                           |
| Giulia Fredi         | University of Trento                | İtalya  | 3.5, 4.5, 5.4, 5.5, 5.6, 6.2, 6.3, 6.4                  | <a href="mailto:giulia.fredi@unitn.it">giulia.fredi@unitn.it</a>                         |
| Gratiela Dana Boca   | Technical University of Cluj Napoca | Romanya | 7.1, 7.2, 7.3, 7.4, 7.5, 7.6, 7.7, 7.8, 7.9, 7.10, 7.11 | <a href="mailto:gratiela.boca@econ.utcluj.ro">gratiela.boca@econ.utcluj.ro</a>           |
| Laura Pasquardini    | Indivenire srl                      | İtalya  | 5.2, 5.3, 6.1                                           | <a href="mailto:l.pasquardini@indiveni.re">l.pasquardini@indiveni.re</a>                 |
| Massimo Bersani      | Fondazione Bruno Kessler            | İtalya  | 5.1, 5.2, 5.3, 8.1, 8.2                                 | <a href="mailto:bersani@fbk.eu">bersani@fbk.eu</a>                                       |
| Mine Sulak           | Pamukkale Üniversitesi              | Türkiye | 1.1, 1.2, 1.3, 1.4                                      | <a href="mailto:msulak@pau.edu.tr">msulak@pau.edu.tr</a>                                 |
| Önder Alıcı          | Selçuk Üniversitesi                 | Türkiye | 3.3, 3.4                                                | <a href="mailto:onderkimya@gmail.com">onderkimya@gmail.com</a>                           |
| Ülkü Sayın           | Selçuk Üniversitesi                 | Türkiye | 3.1, 3.2, 3.6                                           | <a href="mailto:ulkusayin@gmail.com">ulkusayin@gmail.com</a>                             |
| Volkan Onar          | Pamukkale Üniversitesi              | Türkiye | 1.5, 1.6                                                | <a href="mailto:vonar@pau.edu.tr">vonar@pau.edu.tr</a>                                   |
| Yasemin Öztekin      | Selçuk Üniversitesi                 | Türkiye | 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.6                                 | <a href="mailto:yoztekin@gmail.com">yoztekin@gmail.com</a>                               |



## İŞBİRLİKLERİ



SUPSI

**movetia**

Austausch und Mobilität  
Echanges et mobilité  
Scambi e mobilità  
Exchange and mobility





Co-funded by  
the European Union

*Erasmus+ Programı kapsamında Avrupa Komisyonu tarafından desteklenmektedir. Ancak burada yer alan görüşlerden Avrupa Komisyonu ve Türkiye Ulusal Ajansı sorumlu tutulamaz.*