



T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ŞEKER PANCARI POSASI KULLANILARAK
POLİVİNİL ALKOL (PVA) ESASLI BİYOBOZUNUR
FİLM ÜRETİMİ**

MEHMET MENGELOĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
BİYOSİSTEM MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

KAHRAMANMARAŞ 2014

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ŞEKER PANCARI POSASI KULLANILARAK
POLİVİNİL ALKOL (PVA) ESASLI BİYOBOZUNUR
FİLM ÜRETİMİ

MEHMET MENGELOĞLU

Bu tez,
Biyosistem Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS
derecesi için hazırlanmıştır.

KAHRAMANMARAŞ 2014

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Mehmet MENGELOĞLU tarafından hazırlanan “Şeker Pancarı Posası Kullanılarak Polivini Alkol (PVA) Esaslı Biyobozunur Film Üretimi” adlı bu tez, jürimiz tarafından 08 / 09 / 2014 tarihinde oy birliği / oy çokluğu ile Biyosistem Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Tayfun KORUCU (DANIŞMAN)
Biyosistem Mühendisliği Anabilim Dalı - KSÜ
Prof. Dr. Kenan UÇAN (ÜYE)
Biyosistem Mühendisliği Anabilim Dalı - KSÜ
Yrd. Doç. Dr. Kadir KARAKUŞ (ÜYE)
Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı – KSÜ

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. M. Hakkı ALMA
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Mehmet MENGELOĞLU

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

**ŞEKER PANCARI POSASI KULLANILARAK POLİVİNİL ALKOL (PVA)
ESASLI BİYOBOZUNUR FİLM ÜRETİMİ
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)**

MEHMET MENGELOĞLU

ÖZET

Bu tez çalışmasında Polivinil alkol (PVA) ve takviye elamanı olarak Şeker pancarı posası (ŞPP) ve buğday sapı unu (BS) kullanılarak biyolojik olarak bozunabilen (biyobozunur) kompozit filmler dökme yöntemiyle (Casting method) başarılı bir şekilde üretilmiştir. Çalışma esnasında üretilen kompozit filmlerin bazı mekanik (ekme direnci, çekmede elastikiyet modülü ve kopmada uzama), morfolojik ve toprakta bozunma özellikleri belirlenmiş ve takviye elamanı tipi ve miktarının üretilen kompozit filmlerin özellikleri üzerine etkisi istatistiksel olarak incelenmiştir. Yapılan testler sonucunda, PVA filmlerinin çekme direnci değerleri üzerinde takviye elamanı tipi ve miktarının istatistiksel olarak önemli oranda etkili olduğu ve bu değerleri düşürdüğu tespit edilmiştir. şPP kullanımının BS kullanımına göre daha düşük sonuçlar verdiği ve bunun şPP'nin düşük yoğunluğu ve matris içerisindeki homojen olmayan dağılımından kaynaklandığı düşünölmüştür. Ayrıca BS katılmasıyla PVA filmlerin elastikiyet modülü değerleri önemli oranda artmış ancak şPP kullanımının bu değer üzerinde fazla etkili olmadığı bulunmuştur. Her iki takviye elamanının da kopmada uzama değerlerini önemli oranda düşürdüğu ancak şPP kullanımında kopmada uzama değerlerinin az da olsa daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Toprakta bozunma testleri sonucunda 15 gün içerisinde PVA filmlerin tamamen toprakta kaybolduğu, kompozit film örneklerin ise sakızımsı bir hal aldığı gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: PVA (Polivinil alkol), Şekerpancari posası, buğday sapı, biyobozunur kompozit, kompozit film, mekanik özellikler.

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Biyosistem Mühendisliği Anabilim Dalı, Eylül / 2014

Danışman: Do. Dr. Tayfun KORUCU
Sayfa sayısı: 40

**MANUFACTURE OF POLYVINYL ALCOHOL (PVA) BASED FILMS USING
SUGAR BEET PULP
(M.Sc. THESIS)**

Mehmet MENGELOĞLU

ABSTRACT

In this study, Biodegradable composite films were produced successfully by casting method using PVA as a matrix and sugar beet residue (SBR) and wheat straw (WS) flour as a filler. During this study, some mechanical (tensile strength, tensile modulus and elongation at break), morphological and soil degradation properties were determined and the effect of filler type and concentration on the mechanical properties were investigated using statistical analysis. As a result, both filler type and concentration had a significant effect on tensile strength and reduced these properties. SBR addition into PVA matrix provided lower result compared to BS addition due to its poor distribution in the matrix and lower density. In addition, utilization of BS as filler increased the tensile modulus of the composite films. Both filler type reduced the elongation at break values but ŞPP provided slightly higher values compared to BS filled ones. Produced films (both PVA films and PVA based composite films) were decomposed in soil less than 5 days due to the hydrolysis caused by water.

Key Words : PVA (polyvinyl alcohol), sugar beet residue, wheat straw flour, biodegradable composite, composite film, mechanical properties.

Kahramanmaraş Sütçü İmam University
Institute for Graduate Studies in Science and Technology
Department of Biosystem Engineering, September / 2014

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Tayfun KORUCU
Page number: 40

TEŞEKKÜR

“Şeker Pancarı Posası Kullanılarak Polivini Alkol (PVA) Esaslı Biyobozunur Film Üretimi” isimli bu çalışma, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Biyosistem Mühendisliği bölümünde yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır.

Tezimin hazırlanması aşamasında her türlü bilgi ve tecrübesinden faydalandığım eksik yönlerimizin giderilmesi konusunda üzerimde çok emeği olan danışmanım sayın Doç. Dr. Tayfun KORUCU'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez jürimde bulunan sayın Prof. Dr. Kenan UÇAN ve Yrd. Doç. Dr. Kadir KARAKUŞ'a yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında bilgi, ilgi ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Fatih MENGELOĞLU'na ve Orman Endüstri Yüksek Mühendisi Gökçe AKSOY'a çok teşekkür ederim.

Desteklerini ve kendilerine ait zamanları eğitimime harcamama müsaade eden sevgili Eşime ve Kızların Buse ve Sude'ye sonsuz sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Kahramanmaraş, Haziran 2014

Mehmet MENGELOĞLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ	1
1.1. Polimerler	3
1.1.1. Biyolojik olarak bozulabilen polimerler	4
1.1.2. Polivinil alkol (PVA).....	5
1.2. Takviye Malzemeleri	7
1.2.1. Buğday	7
1.2.2. Şeker pancarı	11
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	14
3. MATERYAL VE METOD	17
3.1. Materyal	17
3.1.1. Lignoselülozik dolgu maddesi.....	17
3.1.2. Kullanılan polimerler	17
3.2. Metod.....	17
3.2.1. Hammadde hazırlanması	17
3.2.2. Lignoselülozik esaslı takviye elamanı içeren PVA ve PVA-kompozit filmlerin üretimi	18
3.2.3. Üretilen kompozitlerin çekme direnci özelliklerinin belirlenmesi.....	21
3.2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi.....	22
3.2.5. Toprakta bozulma testleri	22
3.2.6. Veri analizi	23
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	24
4.1. Şeker Pancarı Posası Katkılı PVA Esaslı Filmlerin Çekme Direnci Özellikleri.....	24
4.2. Şeker Pancarı Posası Katkılı PVA Esaslı Filmlerin Morfolojik Özellikleri	29
4.3. Toprak Bozunma Testi.....	32

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	34
KAYNAKLAR.....	36
ÖZGEÇMİŞ.....	40

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

ASTM	: American Standarts for Testing Material
PVA	: Polivinil alkol
PCL	: Polikaprolakton
PLA	: Polilaktik asit
PE	: Polietilen
PP	: Polipropilen
PS	: Polistiren
PHB	: Hidroksibutirat
TGA	: Termogravimetrik analizör
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
MPa	: Megapascal
mm	: Milimetre
μ	: Mikron
g	: Gram
kg	: Kilogram
BS	:Buğday sapı unu
WS	: Wheat straw
ŞPP	: Şeker Pancarı Posası
SBP	: Sugar beet pulp
wt	:Ağırlık
dk	: Dakika
Mn	: Molekül sayısı
Mw	: Kütlece molekül

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Şeker pancarından elde edilen ürünler ve yan ürünler (İşler, 2014)	12
Şekil 3.1. Öğütme Makinesi	17
Şekil 3.2. Sarsak Elek	18
Şekil 3.3. Dökme Yöntemi (CAST) ile PVA Film Üretimi İş Akışı.....	19
Şekil 3.4. Rutubet Ölçüm Cihazı	19
Şekil 3.5. Isıtma Düzenekli IKA LR-2ST Reaktörü (a) PVA film için (b) PVA-Kompozit Film için Karışım Hazırlanması	20
Şekil 3.6. (a) Seramik Kalıp ve (b) Saf PVA Film Örnek	21
Şekil 3.7. Çekme Direnci Testi.....	22
Şekil 3.8. Zeiss Evo LS10 SEM Cihazı.....	22
Şekil 3.9. Toprakta Bozulma Deneyleri için Kullanılan Düzenek (a) Önden Görünüş,	23
Şekil 4.1. ŞPP ve BS grupları çekme direnci değerlerine ait etkileşim grafiği	26
Şekil 4.2. PVA/ŞPP ve PVA/BS Kompozit Filmlerin DinoCapture 2.0 Görüntüleri	27
Şekil 4.3. ŞPP ve BS Grupları Çekmede Elastikiyet Modülü Değerlerine Ait Etkileşim Grafiği	28
Şekil 4.4. ŞPP ve BS Grupları Kopmada Uzama Değerlerine Ait Etkileşim Grafiği	29
Şekil 4.5. PVA Esaslı Filme Ait SEM Görüntüsü (Büyütme x200)	30
Şekil 4.6. İçerisinde %40 ŞPP Bulunan Filmin SEM Görüntüsü (Büyütme x200).....	30
Şekil 4.7. İçerisinde %40 BS Bulunan Filmin SEM Görüntüsü (Büyütme x200)	31
Şekil 4.8. İçerisinde %40 ŞPP Bulunan Filmin SEM Görüntüsü (Yüksek Büyütme x500) 31	
Şekil 4.9. Toprakta Bozunma Testi Örneklerinin Resimleri (a) Test öncesi (b) Test Sonrası	32
Şekil 4.10. Suya Konulan Saf Örnekler (a) 1. Gün (b) 5. gün.....	33
Şekil 4.11. Suya Konulan PVA/BS Kompozit Film Örneği.....	33

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 1.1. Polvinil alkolün özellikleri	7
Çizelge 1.2. Türkiye’de yetiştirilen buğday bitkisinin yıllara göre ekilmiş alanı, üretim miktarı ve verimi(Türkiye Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı)	8
Çizelge 4.1. Kompozit üretim reçetesi (%)	24
Çizelge 4.2. Üretilen filmlerin bazı mekanik özellikleri	25

1. GİRİŞ

Plastik filmlerin ambalaj sanayi ve tarımsal uygulamalardaki kullanımını zaman içerisinde artarak devam etmektedir. Bu uygulamaların çoğunda dayanıklı ve ucuz olması dolayısıyla polietilen (PE) filmler tercih edilmektedir. Ne yazık ki bu uygulamaların çoğu tek kullanımlık alanlar olup sonunda yüksek oranda atık meydana getirmektedir. Bu uygulamalara verilebilecek en iyi örnek zirai uygulamalarda tarımsal alanlarda kullanılan plastik (film) malç kullanımınıdır.

Plastik malç uygulamaları topraktaki suyun korunması ve yabancı otların önlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. Bu uygulama tarım sektörüne birçok avantaj sağlamaktadır. Tarım alanlarında malç film uygulamalarının daha fazla ürün ve inanılmaz ekonomik fayda sağlamaktadır. Ancak malç film uygulamalarının artması tarım alanlarında çok miktarda atık oluşmasına neden olduğu için faydalarına kıyasla ekolojik çevreyi kirlettiği için daha fazla zarar vermeye başlamıştır.

Kullanılmış plastik malçın işlenebilir arazilerde birikmesi zaman içerisinde hem ekolojik çevreyi hem de doğal görüntüyü kirletmektedir. Bu atıklar bitkinin topraktan suyu ve mineralleri almasını engellemekte ve bazı bitkilerde ürünü %20 ye varan oranlarda düşürmektedir. Bir zamanlar “beyaz devrim” olarak adlandırılan plastik malç teknolojisi tamamıyla “plastik kirlilik veya beyaz kirlilik” e dönüşmüştür.

Şu anda malç film tarafından oluşturulan kirliliği azaltmak için iki yol bulunmaktadır; geri dönüşüm yapmak veya biyolojik olarak bozunabilen alternatiflerini kullanmak. Sektör analizlerine ve Çin ve diğer ülkelerdeki araştırmacılar tarafından yapılan kıyaslamalara göre kısmi olarak biyolojik olarak bozulabilen plastik film (foto ve oxo bozulabilen polietilen film ve nişasta esaslı polietilen film) kullanımı etkisiz bir yöntem olarak gözükmektedir. Kullanılan malç filmin %30 dan fazlası atık olarak kalmakta ve yıllar içerisinde zirai alanlarda birikmeye devam etmektedir.

Geleneksel plastik malçlar (foto ve oxo bozunabilen polietilen film), ultraviyole ışınıyla kolayca bozulabilmesine rağmen parçalanmış film uzun yıllar toprak altında kalmaktadır. Nişasta esaslı filmlerde ise nişasta kısmi olarak bozunabilse de polietilen bozunmamakta hatta daha fazla PE parçaları toprakta kaldığı için kirlilik problemini daha da büyötmektedir (Anonim, 2014a).

“Beyaz kirlilik” olarak adlandırılan sentetik malç filmlerin yerine sürdürülebilir ve daha çevreci tarım uygulamaları için doğada bozunabilen plastik kullanımının yaygınlaştırılması için çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Özel kimyasal yapıları dolayısıyla tamamen bozunabilen plastikler servis süresi boyunca bozulmadan kalabilmekte, servis süresi sonrasında ise kompost, toprak, aktive edilmiş çamur ve benzeri ortamlarda bozunabilmektedir. Bu plastikler mikro organizmalar veya hayvan ve bitki bünyesindeki enzimler tarafından su ve karbondioksit ile bozunmaktadır. İyi biyouyumluluk ve biyobozunurluluk özellikleri olan ve tamamıyla bozunabilen plastik malçlar tarlalarda kalan film atığı problemlerini çözmeye doğa dostu bir seçenek olarak görülebilir.

Tamamen bozunabilen filmlerin üç ana avantajı bulunmaktadır. Birincisi ekilecek ürünün ihtiyaç duyduğu zamana göre filmlerin bozunma süresinin ayarlanabilir olması ve kullanım sonrasında filmlerin bozunarak arazide kaybolabilmesidir. İkinci avantajı ise kullanım sonrası atıkların araziden toplanması için gerekli işçiliğin olmamasıdır. Üçüncü avantaj ise film kalıntıları geride kalmadığı için ikincil kirliliğe sebep olunmamasıdır (Anonim, 2014a).

Son yıllarda biyobozunur polimerler kullanılarak benzer film üretimleri ile ilgili çalışmalar yürütülmektedir. Bu amaçla Polivinil alkol (PVA), polikaprolakton (PCL), polihidroksi alkonat (PHA), polilaktik asit (PLA) vb. polimerler denenmektedir. Bu malzemelerin birçoğunun maliyeti yerine geçmesi beklenen PE’ye kıyasla hala çok yüksek bulunmaktadır. Bu amaçla bunların maliyetlerinin farklı dolgu maddeleri kullanılarak düşürülmesi yönünde çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

Son yıllarda lignoselülozik esaslı malzemeler plastik sektöründe dolgu/takviye malzemesi olarak tercih edilen malzemelerden bir tanesi haline gelmiştir. Ülkemizde bir çok tarımsal atık dolgu maddesi olarak kullanılmaya potansiyeline sahiptir. Bunlardan şeker pancarı posası (ŞPP) ve buğday sapı unları ilgi çekmektedir.

Dünya şeker pancarı üretiminde Türkiye ile Amerika Birleşik Devletleri (ABD), Fransa, Almanya, Rusya, Polonya ve Ukrayna önemli bir paya sahiptir (Finkenstadt ve ark., 2008). Ülkemizde yaklaşık 2.5 Milyon ton şeker üretimi yapılmakta ve bu esnada yaklaşık 2.4 Milyon ton yaş şeker pancarı posası (ŞPP) açığa çıkmaktadır. Lignoselülozik esaslı bir atık olan ŞPP’nin temel kullanım alanı tüm Dünya’da olduğu gibi ülkemizde de hayvan yemi olarak değerlendirilmesidir (Michel ve ark., 1988). Şeker pancarından şeker üretimi, toplam tam kuru ağırlığının yaklaşık %10-20’si oranındadır (Dinand ve ark. 1999).

Geriye kalan ŞPP'nin tam kuru ağırlığının %75-80'ini polisakkaritler oluşturmaktadır. Polisakkaritlerin ise %22-24'si selüloz, %30'u hemiselüloz ve %25'i pektinden oluşmaktadır (Sun ve Hughes, 1999).

Türkiye'de yaklaşık olarak 20 milyon ton buğday üretimi yapıldığı ve bu süreçte yaklaşık olarak 11 milyon ton buğday sapı ortaya çıktığı belirtilmiştir (Korucu ve Mengeloğlu, 2007). Buğday sapsarı %70-75 oranında holoselüloz içerir ki bunun yaklaşık olarak yarısı (%35) alfa selülozdur. Holoselüloz bitki dokularındaki suda çözünmeyen karbonhidratlar olarak tanımlanır ve alfa-selüloz (yada basitçe selüloz) ile hemiselülozdan oluşurlar. Selüloz bulunduğu bitkiye bağlı olmaksızın aynı kimyasal yapıya sahiptir (D glukopironoz ünitelerinin doğrusal polimerleri). Hemiselüloz ise genelde birden fazla tek tip şeker ünitelerini (heksoz ve pentozlar) içinde bulunduran, çoğunlukla dallanmış polimerlerdir). Hemiselülozlar bitki çeşitlerine göre oluşturdukları bloklar ve yapılar itibariyle farklılıklar göstermektedir. Buğday sapsarının da dokunun %30-40'ını hemiselülozlar oluştururlar (Bostancı, 1987 ; Atchison, 1997).

Bu çalışmanın amacı, biyolojik olarak bozuna bilen PVA ve ülkemizde bol miktarda bulunan ve şekerpancarının işlenmesi sonucunda ortaya çıkan küspeyi ve buğday tarımından elde edilen buğday sapsarını kullanarak PVA esaslı filmler üretmek ve bu filmlerin bazı mekanik, morfolojik ve termal özelliklerini belirlemektir.

Polimerler konusunda genel bir bilgi ve tez kapsamında kullanılan PVA, şekerpancarı ve buğday sapı hakkında genel bilgiler aşağıda verilmiştir.

1.1. Polimerler

Polimerler iri moleküllü kimyasallar olarak tanımlanmaktadır. Polimer kelimesi 1930'lardan sonra bilimsel alanda kullanılmaya başlanmıştır. Zaman içerisinde hızla gelişerek polimer kimyası ve polimer teknolojisi gibi önemli bir bilim dalı haline gelmiştir (Saçak, 2005). Polimer biliminin doğuşu 19. Yüzyılın ortalarına kadar gitmektedir. 1880'de Charles Goodyear doğal kauçuğun vulkanizasyonu ile araba lastik üretiminde kullanılacak elastomerleri bulmuştur. 1847'de Schönbein selülozu nitrik asit ile muamele ederek selüloz nitrati üretmiştir. Bu ürün 1880'de ilk insan ürünü termoplastik olan seluloid üretiminde kullanılmıştır. 1907'de ise fenol formaldehit tutkalı kullanarak Leo Baekeland tarafından bakaliti üretmiştir. Daha sonraki yıllarda ise birçok sentetik polimer sentezlenmiştir. Bunlardan bazılarını örnek olarak 1930'larda üretilen naylon ve teflon,

1938'de üretilen polistiren, 1939'da üretilen polietilen ve 1950'lerde üretilen polipropilen sayılabilir.

Binlerce sentetik polimer sentezlenmiş ve gelecekte birçoğunun daha sentezleneceği kuvvetle muhtemeldir. Polimerler farklı şekillerde gruplandırılabilir. Bunlardan en önemlisi ısı işleme tabi tutulduklarındaki davranışlarına göre yapılan sınıflandırmadır; termoplastik polimerler ve termoset polimerler. İlkinde polimer ısı ile yumuşatılıp istenilen şekle dönüştürülebilmekte ve daha sonra ise yine ısı ve basınç kullanılarak tekrar değerlendirilebilmektedir. İkincisinde ise ürün bir kez üretildiğinde ısı ile tekrar işlenmesi mümkün olmamaktadır.

Polimerler için bir diğer sınıflandırma şeklide polimerizasyon mekanizmasına göredir. Bunlar katılım ve kondenzasyon iki grupta ele alınabilmektedir. Katılım polimerlerine örnek olarak polietilen, polipropilen, polivinil klorür, polistiren, vb. verilebilirken. Kondenzasyon polimerlerine örnek olarak naylon 6.6 ve polikarbonat'dır.

Diğer bir sınıflandırmada polimerlerin doğada bozuna bilip bozuna mamasına göre yapılmakta ve biyolojik olarak bozuna bilen ve bozuna mayan polimerler olarak iki gruba ayrılabilir. Doğada bozuna bilen polimerlere örnek olarak polihidroksi alkonat (PHA), polihidroksi butirat (PHB), polilaktik asit (PLA), polikaprolakton (PCL), polivinil alkol (PVA) ve termoplastik nişastalar sayılabilir.

1.1.1. Biyolojik olarak bozulabilen polimerler

Tez konusunun biyolojik olarak bozuna bilen polimerlerle alakalı olması dolayısıyla bu kısımda bu tip özelliklere sahip polimerler hakkında kısa bilgiler sunulmuştur.

Son yıllarda çevre dostu ambalaj ürünleri, tek kullanımlık (kullan-at) olarak üretilen lignoselülozik maddelerin kullanılması ve böylece bu malzemelerin doğada bozunma sürelerinin kısaltılması gündeme gelmektedir. Bu nedenle biyobozunur polimerlerin çevre dostu ürünlerin üretiminde kullanımıyla ilgili çalışmalar hız kazanmıştır. Biyobozunurluk, bir malzemenin mikroorganizma ve bakterilerin etkisi ile biyolojik olarak çabuk yıkıma uğraması ve parçalandıktan sonra doğadaki döngüye katılabilmesi olarak tanımlanabilmektedir. Biyobozunur polimerler polilaktik asit (PLA), polikaprolakton (PCL) ve polivinilalkol (PVA) gibi doğada bozunabilen materyal olarak sayılabilmektedir. Biyobozunur polimerlerden olan PVA, polivinil asetatın hidroliz edilmesi ile üretilmektedir (Othman ve ark., 2011). Polivinilalkol suda çözünebilir,

zehirsiz, mükemmel film oluşturma, emülsüfiye edici ve yapışkan özellikleri olan yarı kristal özelliğe sahip sentetik bir polimerdir (Chaouat ve ark., 2008; Kumar ve ark., 2012). Bu özelliklerinin yanında iyi bir biyolojik uyum göstermesi, istenilen ölçüde kimyasal özellikler ve mekanik direnç göstermesi, takviye elemanları ile iyi ölçüde kombine olması yönüyle de çok kullanılan termoplastik bir polimerdir (Srinivasa ve ark., 2003; Azahari ve ark., 2011). Ancak PVA'nın yüksek rutubet alma özelliğinden dolayı düşük boyutsal sabitliğe sahip olması ve diğer ticari polimerler ile karşılaştırıldığında yüksek maliyetli olmasından dolayı lignoselülozik esaslı takviye elemanları (nişasta, selüloz lifleri, buğday sapları, cassava lifleri) ile karıştırılmaktadır (Laxmeshwar ve ark., 2012; Kumar ve ark., 2012).

1.1.2. Polivinil alkol (PVA)

Poli(vinil asetat)'ın hidroliziyle elde edilen ve tutkal, bağlayıcı, seramik, kozmetik, film, ambalaj, kağıt ve çelik üretimi gibi alanlarda kullanılan Polivinil alkol PVA, PVAL, PVOH, PVA-OH veya PVA1 şeklinde kısaltılarak gösterilebilmektedir. Karbon ana zincirine yan grup olarak hidroksil kimyasal birimi bağlanmış olan oldukça basit yapılı bir polimerdir. PVA, vinil asetatın poli(vinil asetat)'a (PVAc) polimerleştirilmesi ve sonrasında da PVAc'nin PVA'ya hidroliz edilmesiyle elde edilir (Denklem 1.1). Fakat bu dönüşüm %100 olarak gerçekleşmez. Bu nedenle de PVA her zaman bir miktar PVAc ile ko-polimer halinde bulunur. Ticari olarak en yüksek hidrolize sahip PVA %98.5'tir. Hidroliz derecesi veya bir başka deyişle polimerdeki asetat grubu içeriği PVA'nın kimyasal özelliği, çözünürlüğü ve kristalleşme özelliği üzerine önemli bir etki oluşturmaktadır.

PVA, suda çözünebilen ve aynı zamanda yapısındaki hidroksil grupları sayesinde de çapraz bağlanabilen, biyo-uyumlu, biyobozunur ve kristalin yapıda zehirsiz, mükemmel film oluşturma, emülsüfiye edici ve yapışkan özellikleri olan sentetik bir polimerdir (Zhou ve ark., 2009; Chaouat ve ark., 2008; Kumar ve ark., 2012). Hidroliz ve polimerleşme derecesi, özellikle PVA'nın sudaki çözünürlüğünü oldukça etkilemektedir (Finch, 1973). Yüksek derecede hidrolize olmuş PVA, suda düşük çözünürlüğe sahiptir. Sudaki çözünürlüğü asetat hidrolizinden dolayı %87-89 ile sınırlıdır (Chaouat ve ark., 2008). %70 oranında asetat grubunun bulunduğu polimerler organik çözücülerde, %30 oranından az asetat grubu içeren polimerler ise suda çözünür. Polimer yapısı içerisindeki hidrofobik asetat grupları, birbirleriyle bağlanan hidroksil gruplarının molekülleri arası ve molekül içi

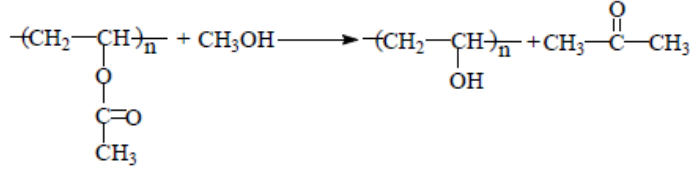
hidrojen bağı oluşumunu zayıflatır. Çözünmenin gerçekleşmesi için sıcaklığın 70 °C'ye yükseltilmesi gerekir. Polivinil alkol amorf yapıda ataktik olmasına karşın, OH gruplarının yeterince küçük oluşları nedeniyle hidrojen bağı yapıları sonucunda kristal halede geçebilirler. Asetat gruplarının varlığı, ısı ile PVA'nın kristallenebilirliğini etkiler. Yüksek miktarda hidrolize olmuş PVA'nın kristallenmesi daha zor gerçekleşir. PVA kristallerinin erime sıcaklık aralığı 220-240 °C arasındadır. Literatürde kuru PVA filminin camsı geçiş sıcaklığı 85 °C olarak görülmektedir (Çizelge 1.1). Su varlığında bu camsı geçiş sıcaklığı belirgin oranda düşer (Finch, 1973).

Dünya çapında sentetik suda çözünür polimerler arasında yer alan PVA'nın geniş uygulama alanları vardır (Taghizadeh ve Sabouri, 2013). Bu uygulama alanları içerisinde; farmakoloji, biyomedikal, biyoteknoloji, gıda kimyası, kağıt kaplamaları ve suda çözünebilir esnek ambalaj filmlerinin üretilmesi yer almaktadır. Hidrojel haline dönüştürülmesi, diğer birçok hidrojel'e göre kan hücreleri ve proteinlerle daha az etkileşime girmesi, biyo-uyumlu olması, düşük yüzey gerilimi, esnek ve yumuşak olması, yüksek su içeriği ve de canlı dokuyla uyum sağlaması gibi özellikleri sebebiyle medikal alanda geniş kullanım alanı bulunmasına olanak sağlamıştır (Wang ve Hsieh 2010; Chaouat ve ark., 2008; Zhang ve Zhuo, 2000). PVA'nın mekanik özelliklerinde gözlenen zayıflık tek başına medikal amaçlarla kullanımını sınırlamaktadır. Bu nedenle bir polimerle ya da takviye elemanı ile interpolimer kompleksi ya da karışım oluşturularak zayıf özelliklerinin uygulama alanına uygun bir şekilde iyileştirilmesi gerekmektedir (Kantoğlu, 2006).

PVA ayrıca sanayide çevre uygulamalarında geniş kullanım alanları bulabilmektedir. Özellikle bazı atık su arıtım işlemlerinde doğal mikroorganizmanın tutturulması için ihtiyaç duyulan destek maddesi PVA kullanılmaktadır (Shie ve ark., 2002). Diğer yandan PVA, liflerin nem absorblaması fazla olduğundan tekstil endüstrisinde, molekül ağırlığı fazla büyük olmayan türlerin polimerizasyon sistemlerinde emülsiyon haline dönüştürme, sulu yapıştırıcıların bileşiminde, vinil asetallerin üretiminde, televizyon tüplerinde fosforenspiğmentlerin ve boyaların bağlayıcısı olarak ve polarizeme merceklerinde kullanılması PVA'nın başlıca uygulama alanları arasında yer almaktadır. Ayrıca PVA, metaller, plastikler ve seramikler için geçici koruyucu kaplama olarak kullanışlıdır.

PVA'nın biyobozunurluğunu geliştirmek, işlenebilirliğini kolaylaştırmak ve maliyetini azaltmak için PVA'nın polar yapısı nedeniyle selüloz gibi doğal materyaller kullanarak kompozitler üretilmektedir (Taghizadeh ve Sabouri, 2013). Bu tez çalışmasında

da PVA ve tarımsal bir atık olan şeker pancarı posası kullanılarak kompozit filmler üretilmiştir.



[1.1]

Çizelge 1.1. Polivinil alkolün özellikleri

Özellikler	Değerler
Moleküller Formülü	(C ₂ H ₄ O) _x
Yoğunluk	1.19-1.31 g*cm ⁻³
Erime Noktası	220-240 °C
Kaynama Noktası	228 °C
Alevlenme Noktası	79.44 °C
Camsı Geçiş Sıcaklığı	85 °C

1.2. Takviye Malzemeleri

Bu tez çalışması kapsamında PVA esaslı kompozit filmlerin oluşturulması amacıyla şekerpancarı posası (ŞPP) ve buğday sapı unları (BS) kullanılmıştır. Aşağıda kullanılan takviye elamanlarına ait bilgiler verilmiştir.

1.2.1. Buğday

Yeryüzünde kültüre alınan ilk bitkilerden biri olan buğday insan yaşamını ekonomik ve kültürel olarak etkilerken, insan da buğdayın evrimini etkilemiştir. Buğday buğdaygiller (Poaceae) familyasının Triticum cinsinden bütün dünyada ıslahı yapılmış tek yıllık otsu bitki türlerinin ortak adıdır. Karasal iklimi tercih eder. Mısır ile birlikte dünya çapında ikinci en fazla ekimi yapılan tahıldır.

Buğday (*Triticumsativum*), değişik iklim ve toprak koşullarında yetiştirilebilmesi, bileşiminde karbonhidrat, nişasta, protein, bazı vitamin ve mineral maddeleri

bulundurması, değerli ve ucuz bir besin kaynağı olması bakımından hızla artan dünya nüfusunun beslenmesinde vazgeçilmez bir ürün özelliği taşımaktadır. Buğday bitkisi sapsızlarından elde edilen samanlarında hayvancılıkta önemli bir yeri vardır.

Ortalama 80–160 cm kadar boy atan buğday bitkisinin boğumlu ve genellikle içi boş bir gövdesi, ince uzun yaprakları ve basakçıkların birleşmesiyle oluşmuş başak biçiminde çiçekleri vardır. Genellikle buğday tanesi 3–10 mm uzunluğunda ve 3–5 mm çapındadır. Ortasında uzunlamasına bir yarık bulunmaktadır (Kabakçı, 2009).

Buğday veriminde Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığında alınan verilere bakıldığında 2013 yılına doğru bir artış söz konusudur (Çizelge 1.2). 2003 yılında dekardan 209 kg buğday elde edilirken 2013 yılında bu rakam 284 kg'a çıkmıştır.

Çizelge 1.2. Türkiye’de yetiştirilen buğday bitkisinin yıllara göre ekilmiş alanı, üretim miktarı ve verimi(Anonim, 2014b)

Yıl	Ekilen Alan (Dekar)	Üretim (Ton)	Verim (Kg / Dekar)
2003	91 000 000	19 000 000	209
2004	93 000 000	21 000 000	226
2005	92 500 000	21 500 000	232
2006	84 900 000	20 010 000	213
2007	80 977 00	17 234 000	220
2008	80 900 000	17 782 000	254
2009	81 000 000	20 600 000	243
2010	81 034 000	19 674 000	269
2011	80 960 000	21 800 000	269
2012	75 296 394	20 100 000	267
2013	77 726 000	22 050 000	284

Türkiye'nin yıllık buğday sapı üretimi ise yıllara göre değişmekle birlikte 40 milyon ton civarındadır. Ancak biçme sırasında %30'u toprak üzerinde kaldığından toplam sapın %70'i toplanabilmektedir (Çiçekler, 2012). Türkiye buğday sapı üretimi bakımından önemli bir potansiyele sahip olup dünyada önemli tahıl üreticisi 6-7 ülkeden birisidir (Eroğlu, 1983). Türkiye’de yaklaşık olarak 20 milyon ton buğday üretimi yapıldığı ve bu süreçte yaklaşık olarak 11 milyon ton buğday sapı ortaya çıktığı belirtilmiştir. Buğday sapı miktarının bölgelere göre dağılımında İç Anadolu Bölgesi 4.5 milyon ton ile ilk sırada yer alırken, Marmara Bölgesi 3.6 milyon ton ile ikinci sırada ve Akdeniz Bölgesi 3.1 milyon ton ile üçüncü sırada yer almaktadır (Korucu ve Mengeloğlu, 2007).

Buğday tarımının önemli birkaç bölgede toplanması nedeniyle buğday sapının taşıma kolaylığı yönünden yurtiçinde önemli bir avantaj sağlanmıştır. Buğday sapı

üretiminin %21 kadarı Konya ve Ankara illeri sınırı içinde yapılmakta olup bu bölgede 6-7 milyon ton buğday sapı üretilmektedir. İkinci derecede önemli bölgeler ise, Çukurova, Trakya ve Güneydoğu Anadolu Bölgesi'dir (Eroğlu, 1983). Dünyada ise toplanabilir buğday sapı miktarı 580 milyon ton civarında tahmin edilmektedir (Atchison, 1988; Deniz, 1994).

Buğday sapsarı öncelikle hayvancılıkta yem olarak ve toprakta sürülerek gübre olarak kullanılmaktadır. Ayrıca kağıt ve karton sanayisinde de kullanılmaktadır.

Kağıt hamuru ve kağıt üretimiyle ilgili literatürde, buğday sapsının yaklaşık olarak %50 basit ve skleranşim lifleri, %30 paraşima dokuları, %15 epidermal hücreleri ve %5 damarlardan (vessel) oluştuğu belirtilmiştir.

Buğday sapslarında boğum arası (internod), boğum (nod), yapraklar, başak eksenii, kavuzlar ve kılçık olmak üzere 6 çeşit morfolojik kısım bulunur (Kün, 1988).

Morfolojik karakterleri açısından buğday sapslarından elde edilen lifler odun liflerine kıyasla daha heterojendir. Odunla kıyaslandığında, buğday sapsarı hemen hemen aynı miktarda holoselüloza sahip olmalarına rağmen çok daha az alfa-selüloza sahiptirler. Pentozan miktarı fazla olmakla birlikte lignin miktarı odundan biraz daha azdır. Sonuç olarak, buğday sapsarı kimyasal içerik bakımından daha fazla yapraklı ağaçlara benzemektedir.

Buğday sapsarı %70-75 oranında holoselüloz içerir ki bunun yaklaşık olarak yarısı (%35) alfa selülozdur. Holoselüloz bitki dokularındaki suda çözünmeyen karbonhidratlar olarak tanımlanır ve alfa-selüloz (yada basitçe selüloz) ile hemiselülozdan oluşurlar. Selüloz bulunduğu bitkiye bağılı olmaksızın aynı kimyasal yapıya sahiptir (D glukopironoz ünitelerinin doğrusal polimerleri). Hemiselüloz ise genelde birden fazla tek tip şeker ünitelerini (heksoz ve pentozlar) içinde bulunduran, çoğunlukla dallanmış polimerlerdir (branchedpolymers). Hemiselülozlar bitki çeşitlerine göre oluşturdukları bloklar ve yapılar itibariyle farklılıklar göstermektedir. Buğday sapsarının da dokunun %30-40'ını hemiselülozlar oluştururlar. Hemiselüloz fraksiyonun önemli bir kısmı pentoz ya da diğeri beş karbonlu şekerlerden oluşur. Bu beş karbon içeren polimer pentozlar (pentosans) olarak anılırlar. Hemiselüloz ısı ve alkalilere karşı selülozdan daha hassastırlar (Bostancı, 1987; Atchison, 1997; Mengeloğlu ve Alma, 2002a).

Buğday sapı bağlantı yerlerinden boğumlarla ayrılmış, dik silindir şeklinde gövdelerdir. Sapsar genelde altı iç-boğuma sahip olup cinslerine, iklime ve toprağın

durumuna bağı olarak 0.5 ile 1.5 metre arasında uzunluğa ulaşırlar. Lignoselülozik lif yapıları dolayısıyla odunu andıran buğday sapları gibi tahıl sapları tarihsel olarak kağıt hamuru ve kağıt yapımında geniş olarak kullanıma sahiptir (Misra, 1983).

Buğday saplarındaki lignin miktarı ise yaklaşık olarak %20'dir. Lignin son derece karmaşık, şekillenmemiş (amorphous) ve fenolik gruplardan oluşmuş doğal bir polimerdir. İğne yapraklı ağaçlardaki, yapraklı ağaçlardaki ve tarımsal bitkilerdeki lignin bazı kimyasal farklılıklar gösterir. Tarımsal bitki dokularında, lignin selüloz lif duvarları arasında ve içerisinde sertliğin oluşmasını sağlayan madde (stiffeningagent) görevine sahiptir.

Bitki yapısındaki organik olmayan maddeler, kül olarak anılırlar ve küller bitkinin 575 °C'de yakıldıktan sonra geride kalan mineral kalıntılarıdır. İşlenmemiş saplardaki kül miktarı %4-8 arsında olup, bunların çoğunu ise silikatlar (%3-7) oluşturmaktadır (Atchison, 1997).

Buğday sapları nötr çözücülerle uzaklaştırılabilen düşük molekül ağırlıklı maddeler de içermektedir. Ekstraktif olarak anılan bu maddeler fenoller, yağlar, yağ asitleri ve vaks gibi farklı grup maddeleri içerirler. Ekstraktifler, içerisinde buldukları dokuya özel karakterler kazandırır (renk, su iticilik, tamponlama (buffering) kapasitesi, vb.). Bazı ekstraktifler işleme esnasında yüksek sıcaklıklara maruz kaldıkları zaman bir takım kimyasal değişikliklere uğrarlar (lif kurutma ya da levha preslenmesi esnasında). Buğday saplarındaki suda çözünebilen ekstraktif madde miktarı % 8 civarındadır. Literatürdeki bilgiler, sapların dokusundaki balmumu gibi maddelerin (özellikle epidermis dokudaki) liflerin üre formaldehid tutkallarıyla yapışmasını zayıflattığını bildirmektedir (Berns, ve Caser, 1999). Ancak liflerin ya da sap parçalarının pMDI (polimerik 4-4' difenil-metan diizosiyanat) tutkallarıyla yapıştırılması başarılı bir şekilde yapılabilmektedir (Mengeloğlu ve Alma, 2002b).

Ülkemizde kaynakların en iyi şekilde değerlendirilmesi ve kendi üreticimizin kazanması bakımından sanayinin ihtiyaç duyduğu kaliteli buğdayın yurt içinde üretiminin teşvik edilmesi gerekmektedir. Buğday saplarından üretilen levhaların her santimi doğal ve geri dönüşüme uygundur. Buğday sapları her yıl yeniden yetiştirilebildiği için son derece ekonomiktir. Ülkemizdeki tarımsal atık potansiyelini düşündüğümüzde bu konuda çalışma yapmanın zorunluluğu daha açık bir şekilde görülmektedir. Ülkemizde bu tip bir malzemenin üretimi için son derece yüksek bir potansiyel bulunmaktadır. Ayrıca çok

miktarda bulunan ve büyük potansiyele sahip olan ülkemizde; büyük bir miktarı toprakta sürülen yada yakılan buğday saplarının farklı alanlarda kullanılması gerekmektedir (Korucu ve Mengeloğlu, 2007).

1.2.2. Şeker pancarı

Şekerpancarının orijin merkezinin Orta doğuda, Dicle ve Fırat nehirleri civarı olduğu kabul edilmektedir. Şekerpancarının ilk olarak Orta Doğu'da kullanılmaya başladığı bilinmektedir. Bu dönemde daha çok sebze ve hayvan yemi olarak kullanılmıştır. Şekerpancarından şeker elde edilmesi ile ilgili çalışmalar 17. yy.'da başlamış, 18. yy.'da Almanya'da yapılan çalışmalar sonucunda ise şekerpancarında şeker kamışındaki ile aynı şekerin olduğu bulunmuştur. Daha sonra seleksiyon çalışmalarına hız verilmiş ve şekerpancarından şeker elde etme çalışmaları 19. yy.'da Avrupa'da büyük hız kazanmıştır. Fransa ve Almanya'da şekerpancarından şeker üretilen fabrikalar kurulmaya başlamıştır.

Türkiye'de ise ilk etapta şekerpancarı ve bundan şeker üretimi ile ilgili çalışmalar pek hızlı bir gelişme göstermemiştir. İlk çalışmalar 1840 yılında başlamış, ancak Cumhuriyetin kuruluşuna kadar farklı zamanda ve farklı kişiler tarafından yapılan çeşitli girişimler sonuçsuz kalmıştır. Türkiye'de ilk şeker fabrikası kurma girişimi 1925 yılında Uşak'ta başlamış ve bu fabrika 6.12.1926 tarihinde faaliyete başlamıştır. Ülkemizde Şeker Kanunu kapsamında kota tahsisi yapılan 7 şirkete ait 33 şeker fabrikasının pancar şekeri üretim kapasitesi 3,1 milyon ton/yıldır. Yedi şirketin altı tanesi özel şirket olup, bir tanesi kamuya ait olan ve özelleştirme kapsamında bulunan Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş.'dir.

Şeker üretimi için yetiştirilen şekerpancarı türü *Beta vulgaris* var. *saccharifera*'dır. *Centrospermae* (merkezi çiçekliler) Takımı, *Chenopodiaceae* Familyası, *Beta* Cinsi ve *Beta (Vulgares)* Seksiyonuna aittir.

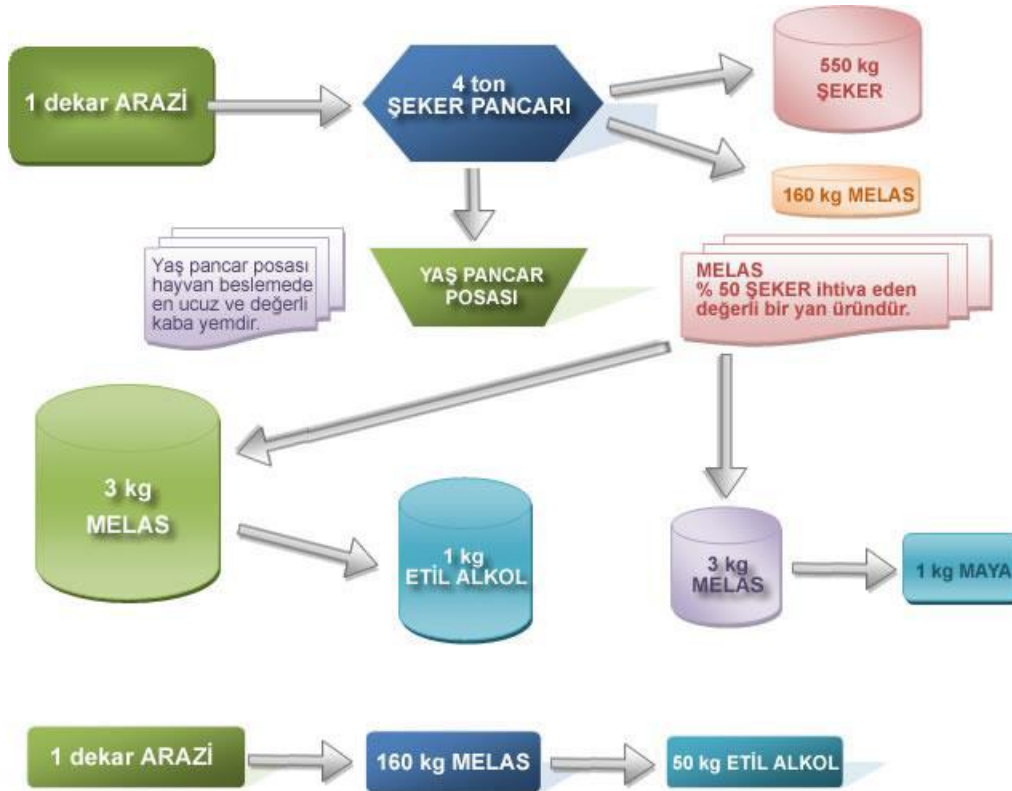
Dünyada 2011/12 pazarlama yılı itibariyle şekerin % 78'i kamıştan, % 22'si pancardan üretilmiş olup, dünya şeker borsa fiyatlarını, ticarete hâkim pozisyonda olan düşük maliyetli kamış şekeri belirlemektedir. Üzerinde bulunulan coğrafya gereği ülkemizde olduğu gibi Avrupa Birliği, Rusya, Ukrayna gibi ülkeler şekeri pancardan; ABD, Japonya, Çin gibi ülkeler hem pancardan hem kamıştan; Brezilya, Hindistan, Meksika, Pakistan, Tayland, Avustralya başta olmak üzere birçok ülke kamıştan üretmektedir.

Dünyanın en büyük şeker üreticisi Brezilya olup, 2009/10'da 37.6 milyon ton'luk rekor seviyede üretim ile dünya üretiminin dörtte birini karşılıyorken, üretim, olumsuz

hava koşullarının yanı sıra kamışın yenilenmesi faaliyetleri sebebiyle 2010/11'de 35 milyon ton'a ve 2011/12'de 32 milyon ton'a düşmüştür. Brezilya halen tek başına dünya üretiminin yaklaşık beşte birini gerçekleştirmektedir. Hindistan'da ise kamış ekim alanlarındaki artışa paralel olarak muson yağmurlarının yeterli düzeyde olması sebebiyle üretim 2011/12'de bir önceki döneme göre 1.7 milyon ton artışla yaklaşık 26 milyon ton'a yükselmiştir. Dünyanın dördüncü büyük üreticisi olan Çin'de ise 2011/12'de üretim geçen yıla göre 1 milyon ton artarak 11.5 milyon ton'a ulaşmıştır. Tayland'da, geçen yıl 9 milyon ton'u aşan rekor şeker üretimi 2011/12'de de küçük bir artışla aynı seviyeyi korumuştur.

Ülkemiz, dünya pancar şekeri üretiminde 2011/12 döneminde % 6'lık pay ile Rusya, Fransa, Almanya ve ABD'nin ardından 5 inci sırada yer almıştır. Dünyada halen beyaz şeker eşdeğeri olarak yaklaşık 50 milyon ton şeker dış ticarete konu olmaktadır. Üretimde olduğu gibi ihracatta da lider ülke Brezilya'dır. Dünyanın ikinci büyük ihracatçısı olan Tayland'da 2010/11 ve 2011/12'deki rekor üretim ile birlikte 2009/10'da 5.3 milyon ton olan ihracat sırasıyla 5.8 ve 6.9 milyon ton'a çıkarak rekor kırmıştır (Anonim, 2013).

Şeker pancarından şeker elde edilmesi esnasında iki temel yan ürün ortaya çıkmaktadır; melas ve şeker pancarı posası. Şekil 1.1.'de şeker pancarı işlenmesi ve oluşan ana ve yan ürünler gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Şeker pancarından elde edilen ürünler ve yan ürünler (İşler, 2014)

Ülkemizde yaklaşık 2.5 milyon ton şeker üretimi yapılmakta ve bu esnada yaklaşık 2.4 milyon ton yaş şeker pancarı posası (ŞPP) açığa çıkmaktadır. Lignoselülozik esaslı bir atık olan ŞPP'nin temel kullanım alanı tüm Dünya'da olduğu gibi ülkemizde de hayvan yemi olarak değerlendirilmesidir (Michel ver ark., 1988). Şeker pancarından şeker üretimi, toplam tam kuru ağırlığının yaklaşık %10-20'si oranındadır (Dinand ve ark., 1999; Artschwager, 1942). Geriye kalan ŞPP'nin tam kuru ağırlığının %75-80'ini polisakkaritler oluşturmaktadır. Polisakkaritlerin ise %22-24'si selüloz, %30'u hemiselüloz ve %25'i pektinden oluşmaktadır (Sun ve Hughes, 1999).

ŞPP'nin temel kullanım alanını oluşturan yemciliğin haricinde farklı bir alanda kullanılma potansiyellerinin belirlenmesi son derece önemlidir. Bu çalışma ile ülkemizde üretilen yaklaşık 2.5 milyon tonluk yaş ŞPP'nin kompozit film üretiminde değerlendirilme potansiyeli araştırılmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Polivinil alkol (PVA) esaslı ve doğal lif/odun esaslı termoplastik kompozitlerin ve/veya filmlerin üretilmesi ile seker pancarı kullanılan kompozitler ve/veya filmlerin üretilmesi ve bu film veya kompozitlerin mekanik, fiziksel, morfolojik, termal, vb. özellikleri üzerine yapılmış olan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Sun ve Hughes (1998), şeker pancarı posasından (ŞPP) elde edilen hemiselüloz ve selülozların fiziko-kimyasal karakterizasyon'unu araştırmışlardır. Bu çalışmada yüksek verimde ve en az bozunmaya uğramış selüloz ve hemiselüloz elde edilmesi için en uygun metot belirlenmeye çalışılmıştır. ŞPP önce 60°C'de 16 saat kurutulmuş daha sonra sokslet içerisinde 6 saat kloroform : metanol (2:1, v/v) işlemi ile vaks uzaklaştırılmıştır. Bir sonraki aşamada protein ve daha sonra da pektin uzaklaştırılmıştır. Sonrasında ise iki farklı yol takip edilerek (farklı oranlarda NaOH ve KOH kullanılarak) selüloz elde edilmiştir.

Dinand ve ark. (1999), şeker pancarı posasının (ŞPP) kimyasal yapısını incelemişlerdir. Kimyasal yapı elamanlarının şeker pancarı kökünün anatomisindeki yerleri tespit edilmiştir. Farklı yöntemler kullanılarak selüloz mikro-fibriller oluşturulmuş ve bunların kristal oranları, polimerleşme dereceleri ve kimyasal yapıları incelenmiştir. Mikro-fibrillerin yüzeyinde hemiselüloz ve pektin kalıntılarının bulunması durumunda sulu karışımlarında kümelenme ve çökmenin olmadığı tespit edilmiştir. Yüzeydeki bu kalıntıların güçlü alkali uygulaması ile uzaklaştırılması durumunda kümelenmelerin olduğu bulunmuştur.

Sun ve Hughes (1999), şeker pancarı posasından (ŞPP) elde edilen polisakkaritlerin film üretiminde kullanılabilme potansiyellerini ortaya çıkarmak amacıyla alkali-çözünen polisakkaritleri çalışmış ve karakterizasyonunu yapmışlardır. Bu amaçla 20 g ŞPP %2 lik NaOH çözeltisinde farklı sürelerde muamele edilmiş ve polisakkarit-lignin kompleksleri elde edilmiştir. Elde edilen polisakkaritlerin ortalama-ağırlık molekül ağırlıkları GPC yardımıyla belirlenmiştir. Kimyasal özellikleri FTIR yardımıyla araştırılmıştır.

Liu ve ark. (2005), ısı ve basıncı kullanarak şeker pancarı posası (ŞPP) ve polilaktik asit (PLA) karışımını kompozitlere dönüştürmüşlerdir. Üretilen ürünlerin daha düşük yoğunlukta ve saf PLA'e yakın çekme direnci değerleri sahip olduğu bulunmuştur.

Mohamed ve ark. (2007), Polilaktik asit (PLA) esaslı biyobozunur kompozitlerin oluşturulmasında şekerpancari posasının (ŞPP) düşük maliyetli takviye elamanı olarak

kullanımının hedeflendiği bu çalışmada termal özellikler, yaşlanma ve enzimatik bozunma araştırılmıştır. Çalışma sonucunda termo-mekanik prosesin kompozitlerin bekletilme süresi ile ilişkili olduğu belirlenmiştir.

Leitner ve ark. (2007), şeker pancarı posasından (ŞPP) selülozu elde edilip bunlar daha sonra homjinazatör kullanarak nano-fibrillere dönüştürülmüş ve PVA ve fenol formaldehit esaslı kompozitler üretilmiştir. Nano-fibrillerin mükemmel güçlendirme yaptığı bulunmuştur. En iyi sonuçlar fenol formaldehit matris ile üretilen kompozitlerden elde edilmiştir.

Finkenstadt ve ark. (2007), şekerpancarı posası (ŞPP) ve polilaktik asit'i (PLA) çift burgulu ekstruderden geçirerek boncuğ haline getirmiş ve daha sonra bu kompozit boncukları enjeksiyon kalıplama yöntemiyle kompozit ürünlere dönüştürmüştür. ŞPP oranındaki artışta çekme direnci azalma olmuş ancak termal özelliklerinde fazla bir değişiklik gözlemlenmemiştir.

Chen ve ark. (2008), çift burgulu ekstruder kullanarak polilaktik asit (PLA) ve şekerpancarı posası (ŞPP) içeren kompozit üretmişlerdir. Uyumlaştırıcı olarak polimerik difenilmeta diizosiyanat (pMDI) kullanılmıştır. Elde edilen kompozitlerin çekme direnci değerleri PLA'nın değerinin yaklaşık %55 kadar olmuştur. ŞPP oranının artması ile bu oranın daha da düştüğü gözlemlenmiştir. %2 pMDI kullanıldığında çekme direnci değerlerinde artış olduğu tespit edilmiştir.

Finkenstadt ve ark. (2008), şekerpancarı posasının (ŞPP) farklı oranlarda sorbitol ve gliserol kullanılarak plastikleştirilmesi ve daha sonra çift burgulu ekstruder yardımıyla polilaktik asit (PLA) esaslı çevre dostu (green) kompozitler üretilmiştir. Beklendiği üzere çekme direnci değerlerinde düşüş (%25) meydana gelmiştir. %40 gliserol kullanılan kompozitlerde kendine has ses yalıtım (Acoustic emission AE) değerleri elde edilmiştir.

Liu ve ark. (2011), şekerpancarından şeker üretimi esnasında ortaya çıkan şekerpancarı posasının (ŞPP) su ve gliserol yardımıyla ekstruder içerisinde termoplastikleştirilmesi (TŞPP) ve daha sonra poli(bütillen adipat-terepalat) (PBAT) ile karıştırılarak ekstrüzyon yöntemiyle ince levhalar oluşturmasını çalışılmışlardır. Polimerik difenil metan diizosiyanat (pMDI) ve TŞPP'nin reolojik özelliklere, morfolojisine, mekanik özelliklerine ve su alma özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Sonuç olarak plastikleştirilmiş ŞPP'nin polimer matrisi içerisinde plastikleştirme gerçekleştirilmeden sadece dolgu maddesi olarak kullanıldığına kıyasla daha iyi bir dağılım gösterdiği tespit

edilmiştir. pMDI kullanımı ile dolgu maddesinin matris içerisindeki dağılımın daha da iyileştiği görülmüştür. Bu durumun mekanik özellikleri de olumlu yönde etkilediği tespit edilmiştir.

Simkoviç (2012), şeker pancarı posasından (ŞPP) yapılmış hayvan yemi peletlerini yalnız veya belirli oranlarda geri dönüştürülmüş kağıt ile karıştırarak alevlenmesi geciktirilmiş kompozitler üretmiştir. Alevlenmeyi geciktirmek amacıyla çeşitli kimyasallar kullanılmış ve en iyi sonucu kalsiyum hidroksit/borik asit kullanımı vermiştir. Üretim esnasında ŞPP'den üretilmiş yemler suda yumuşatılıp sulu karışım haline getirilmiş ve daha sonra disk rafinör sayesinde liflendirilmiş ve daha sonra üretimde kullanılmıştır.

Zheng ve ark. (2013), şeker pancarı posasını (ŞPP) düşük konsantrasyonlu asitle ön muamele ve sonrasında mayalanma uygulayarak etanol'a dönüştürmeye çalışmışlardır. Bu çalışmada çoğunlukla hayvan yemi olarak kullanılan ŞPP'nin etanola dönüştürülerek yakıtlara karıştırılarak kullanılmasının imkânları araştırılmıştır. Bu amaçla ŞPP önce seyreltilmiş sülfirik asit ile ön muamele edilmiş ve sonrasında enzimatik hidrolize uğratılmıştır. Bu çalışmada taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve HPLC kullanılmıştır.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Lignoselülozik dolgu maddesi

Lignoselülozik dolgu maddesi olarak şekerpancarı posasında (ŞPP) elde edilmiş pelet halindeki hayvan yemlerinden elde edilmiş unlar kullanılmıştır. ŞPP peletleri Konya bölgesinden temin edilmiştir. Kıyaslama amacıyla orman budama atığı küçük çaplı Kızılcım odunlarından elde edilen unlar da kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan polimerler

Polimer olarak Polivinil alkol (PVA) kullanılmıştır. Bu polimer (PVA 17/88) BİRPA Birlik Pazarlama Tic. Ltd. Ş.'den satın alınmıştır. PVA'nın bazı özellikleri Çizelge 1.1'de verilmiştir. Üretimler esnasında çözücü olarak saf su kullanılmıştır

3.2. Metod

3.2.1. Hammadde hazırlanması

Tez kapsamında gerçekleştirilen üretimlerde kullanılan Polivinil alkol (PVA) satın alındığı şekilde kullanılmıştır. Dolgu maddesi olarak kullanılan şekerpancarı posası (ŞPP) ve buğday sapı unlarının üretimler için hazır hale getirilmesi ise aşağıda şekilde gerçekleştirilmiştir;

Önce, Konya bölgesinden temin edilen ŞPP peletler Şekil 3.1.'de gösterilen makinede öğütülerek un getirilmiştir. Aynı makinede buğday sapsarı da un haline getirilmiştir.



Şekil 3.1. Öğütme Makinesi

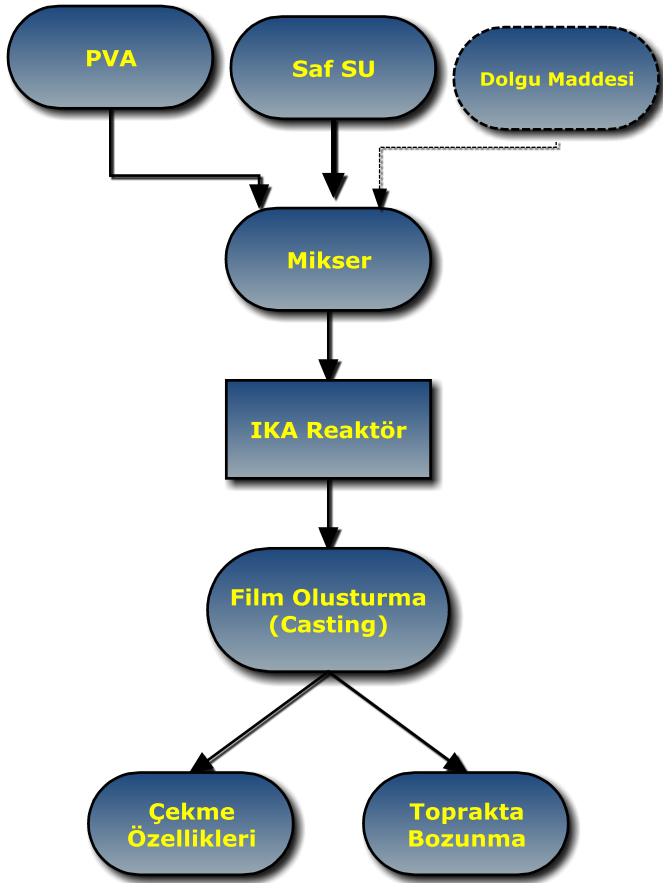
Elde edilen unlar daha sonra Şekil 3.2’de gösterilen 20–40–60–80–100 ve 200’lük mesh gruplarına sahip sarsak elek kullanılarak eleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada 100 mesh-size elekten geçip 200 mesh-size (0.74-0.149 mm) elek üzerinde kalan ŞPP ve buğday sapı unları kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Sarsak Elek

3.2.2. Lignoselülozik esaslı takviye elamanı içeren PVA ve PVA-kompozit filmlerin üretimi

PVA ve PVA kompozit film üretimleri dökme yöntemi (Cast Methods) ile gerçekleştirilmiştir. Üretim iş akışı Şekil 3.3’de gösterilmiştir. Bu üretim yönteminde çözücü olarak su kullanılması dolayısıyla dolgu maddesi olarak kullanılan ŞPP unlarının bünyesindeki suyun uzaklaştırılmasına ihtiyaç duyulmamıştır. Ancak kompozit film içerisine konulacak dolgu maddesi miktarı tam kuru ağırlığa göre hesaplanacağı için rutubet miktarı belirlenmiş ve hesaplamalarda bu ölçümler dikkate alınmıştır.



Şekil 3.3. Dökme Yöntemi (CAST) ile PVA Film Üretimi İş Akışı

Kullanılan dolgu maddesinin rutubetlerin belirlenmesi amacıyla Şekil 3.4 de gösterilen rutubet ölçüm cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.4. Rutubet Ölçüm Cihazı

Bu çalışmada PVA film örnekleri cast yöntemiyle (karıştırma yöntemi) elde edilmiştir. Bu yöntemde PVA sabit tutularak (%9 konsantrasyon) şeker pancarı posası (ŞPP) ve buğday sapı (BS) oranları değiştirilmiştir. Üretim reçetesinde gösterilen her bir karışım 80 °C' de 3 saat süresince reaktör yardımıyla (Şekil 3.5) karıştırılmıştır.

Karışım esnasında köpük oluşumu gözlemlenmiştir. Köpüklenme karışımın ilk başladığı anda fazla olmasına rağmen zaman geçtikçe azalmaktadır. Ancak tamamen bitmemektedir. Bundan dolayı 3 saat sonunda karışım kalıba dökülmeden önce 5 dakika bekletilmiştir. Daha sonra istenilen niteliklerde karışım haline getirilen çözelti Şekil 3.6'da gösterilen seramik kalıp üzerine dökülerek 24 saat boyunca 60°C etüvde kurutularak PVA esaslı biyobozunur film üretimi elde edilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 3.5. Isıtma Düzenekli IKA LR-2ST Reaktörü (a) PVA film için (b) PVA-Kompozit Film için Karışım Hazırlanması



(a)



(b)

Şekil 3.6. (a) Seramik Kalıp ve (b) Saf PVA Film Örnek

3.2.3. Üretilen kompozitlerin çekme direnci özelliklerinin belirlenmesi

Tez çalışması esnasında kontrol ve kompozit film örnekleri yaklaşık 0.5 mm kalınlığında olacak şekilde üretilmiştir. Filmlerin ince ve esnek olması dolayısıyla mevcut laboratuvar imkanları ile eğilme ve darbe direnci testi yapılması mümkün olmaması ve üretilen filmlerin kullanım esnasında maruz kalacağı yüke en uygun test olması sebebiyle çekme direnci testinin (ASTM D638) yapılmasına karar verilmiştir (Anonim, 2001).

Üretilen PVA (saf), PVA/ŞPP ve PVA/BS esaslı kompozit film örnekleri standartlara uygun olarak 6 mm genişliğinde ve 115 mm uzunluğunda kesilmiştir. Test öncesi kesilerek hazırlanan film örnekleri iklimlendirme kabini içinde 20 °C de % 65 bağıl nemde ağırlıkları değişmez hale gelinceye kadar bekletilmiştir. Daha sonra testler Zwick/Roell Z010 Universal test makinesinde 50 mm*min⁻¹ hızında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.7). Deneyden önce, kuvvetin uygulandığı enine kesit alanı 0.01 duyarlıkta (axb) ölçülüp, örneklerin çekme dirençleri (ÇD) uygulanan maksimum kuvvet (Pmax) yardımıyla aşağıdaki eşitlikle (3.1) hesaplanırken, elastikiyet modülü değerleri ise stress-strain eğrisi üzerinden % 0.05 ve 0.2 strain aralığından hesaplanmıştır.

$$\text{ÇD} = \frac{P_{\max}}{a.b} \quad [3.1]$$

Burada;

ÇD: Çekme direnci (N*mm⁻²)

Pmax = Maksimum yük (N)

a ve b = Deney parçasının enkesitsel boyutları (mm²)



Şekil 3.7. Çekme Direnci Testi

3.2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

PVA ve PVA-kompozit filmler ile ilgili taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri ZEISS marka ve EVO LS10 model makine üzerinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.8). Analiz öncesinde, örnekler sıvı azot içerisinde bir süre bekletildikten sonra sert bir cisim yardımıyla kırılarak temiz bir kırık yüzey (fractured surface) elde edilmiştir.



Şekil 3.8. Zeiss Evo LS10 SEM Cihazı

3.2.5. Toprakta bozulma testleri

Üretilmiş olan PVA ve PVA-kompozit örneklerin toprakta bozulması ile ilgili çalışma Şekil 3.9'de gösterilen düzenek yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Örnekler belirli süre (15 gün) toprak altında bırakıldıktan sonra dışarı çıkartılmış ve yukarıda belirtilen çekme direnci testine tabi tutularak mekanik özelliklerindeki değişiklikler belirlenmiştir. Ayrıca örnekler toprak örnekleri öncesinde belirli koşullara sahip iklimlendirme kabinlerinde bekletilerek boyut ve ağırlıkları tespit edilmiştir. Toprakta çıkarılan örnekler damıtılmış su ile üzerindeki toprak kalıntılarını temizlendikten sonra yine aynı

koşullarda iklimlendirme kabiniinde bekletilmiştir. Sabit şartlara ulaşmış olan bu örnekler üzerinde ağırlık kaybı ölçümleri ve çekme direnci testleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.9. Toprakta Bozulma Deneylei için Kullanılan Düzenek (a) Önden Görünüş,
(b) Üstten Görünüş

3.2.6. Veri analizi

Tez kapsamında üretilen deneme gruplarına ait her türlü veri analizleri Desing Expert® Version 7.0.3. İstatistik paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Faktörlerin etkilerini belirlemek amacıyla ANOVA testi uygulanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Şeker Pancarı Posası Katkılı PVA Esaslı Filmlerin Çekme Direnci Özellikleri

Şeker pancarı posası (ŞPP) unu takviyeli Polivinil alkol (PVA) filmlerin üretiminde kullanılan reçete Çizelge 4.1’de gösterilmiştir. Toz halinde olan PVA önce %9 luk solüsyon halinde damıtılmış suda belirli bir sıcaklıkta çözdürülmüş ve daha sonra reçetede gösterilen oranlarda PVA’nın ağırlığına oranla belirli oranlarda takviye malzemeleri katılarak üretimler gerçekleştirilmiştir. Kullanılan oranlara göre şeker pancarı posası (ŞPP) unu kullanılarak üretilen örnekler ŞPP-30 ve ŞPP-40 olarak ve benzer şekilde buğday sapı (BS) unu kullanılarak üretilenler de BS-30 ve BS-40 olarak kodlanmıştır.

Çizelge 4.1. Kompozit üretim reçetesi

Grup Kodu	PVA (g)	ŞPP Unu (g*)	BS Unu (g)
<i>Kontrol</i>	100	0	0
<i>ŞPP-30</i>	100	30	0
<i>ŞPP-40</i>	100	40	0
<i>BS-30</i>	100	0	30
<i>BS-40</i>	100	0	40

*her yüz gram PVA için koyulacak dolgu maddesi miktarı

Üretilen filmlerin yoğunlukları ve mekanik özellikleri olarak çekme direnci, çekmede elastikiye modülü ve kopmada uzama değerleri belirlenmiş ve Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Saf PVA’nın çekme direnci değerleri yaklaşık 29 MPa olarak bulunmuştur. Bu değerler Siva ve arkadaşları tarafından elde edilen 23.7 MPa değere yakın hatta daha yüksektir (Silva ve ark., 2012). Silva ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada cast yönteminin nasıl uygulandığı konusunda detaylı bilgi vermemişlerdir. Bizim üretimimizde karıştırma amacıyla reaktör kullanımının bu artışta etkili olduğu düşünülmektedir. Nitekim Laboratuvarlarımızda Gökçe (2014) tarafından gerçekleştirilen tez çalışmasında PVA film üretimi reaktör kullanılmaksızın normal karıştırma yöntemiyle yapılmış ve Silva ve arkadaşları tarafından bulunan değerlere yakın sonuçlar (23 MPa) bulunmuştur.

Takviye elamanı tipi ve miktarının üretilen kompozit filmlerin çekme direnci, çekmede elastikiyet modülü ve kopmada uzama değerleri üzerine etkisi sırasıyla Şekil 4.1,

Şekil 4.3 ve Şekil 4.4. deki etkileşim grafiklerinde gösterilmiştir. Bu grafikler üzerinde ŞPP kare ve BS ise üçgen işareti ile gösterilmiştir.

Takviye elamanı tipi (ŞPP ve BS) ve takviye elamanı miktarının üretilen kompozit filmlerin çekme direnci değerleri üzerine etkisi incelendiğinde (Şekil 4.1) hem takviye elamanı tipinin hem de takviye elamanı miktarının istatistiksel olarak önemli düzeyde etkili olduğu bulunmuştur ($P < 0.0001$). Her iki takviye elamanı da çekme direncini düşürmüştür ancak bu düşüş miktarı takviye elamanı miktarı ile lineer olarak gerçekleşmemiştir. Daha yüksek takviye elamanı kullanıldığında düşme oranı daha az olmuştur. Takviye elamanına bağlı bu düşüşün PVA matrisi içerisine katılan ŞPP ve BS dağılımının iyi olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Bazarovska ve ark., 2008; Munthoub ve Rahman, 2011).

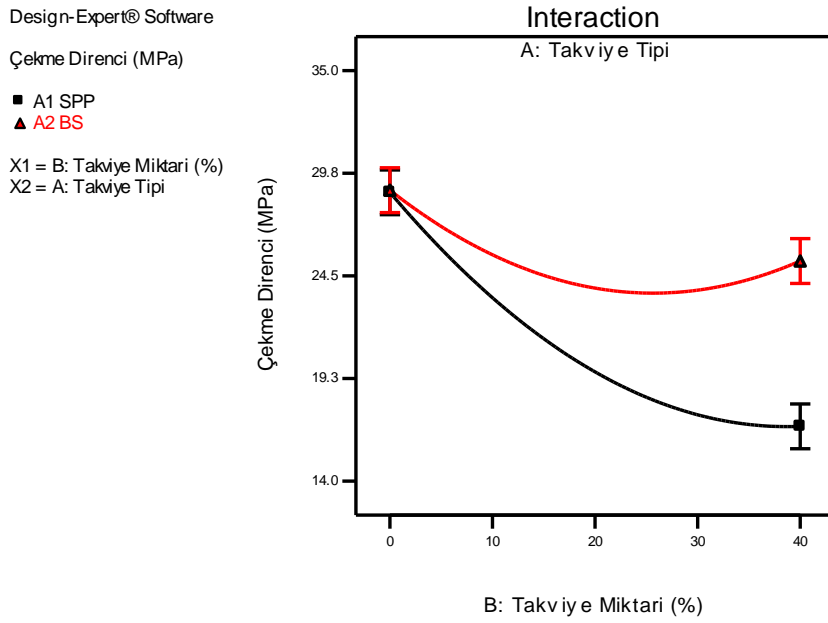
Çizelge 4.2. Üretilen filmlerin bazı mekanik özellikleri

Grup Kodu	Çekme Direnci (MPa)	Çekmede Elastikiyet Modülü (MPa)	Kopmada Uzama (%)	Yoğunluk ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
<i>Kontrol</i>	28.83 (3.74)*	398.7 (158.7)	121.2 (13.0)	1.37 (0.12)
<i>ŞPP-30</i>	17.17 (1.61)	229.2 (65.7)	32.6 (12.1)	1.20 (0.09)
<i>ŞPP-40</i>	16.96 (1.24)	411.4 (70.2)	14.35 (2.20)	1.21 (0.08)
<i>BS-30</i>	23.99 (1.79)	748.4 (119.6)	11.51 (2.48)	1.33 (0.04)
<i>BS-40</i>	25.10 (2.73)	908.2 (101.6)	7.18 (0.81)	1.35 (0.08)

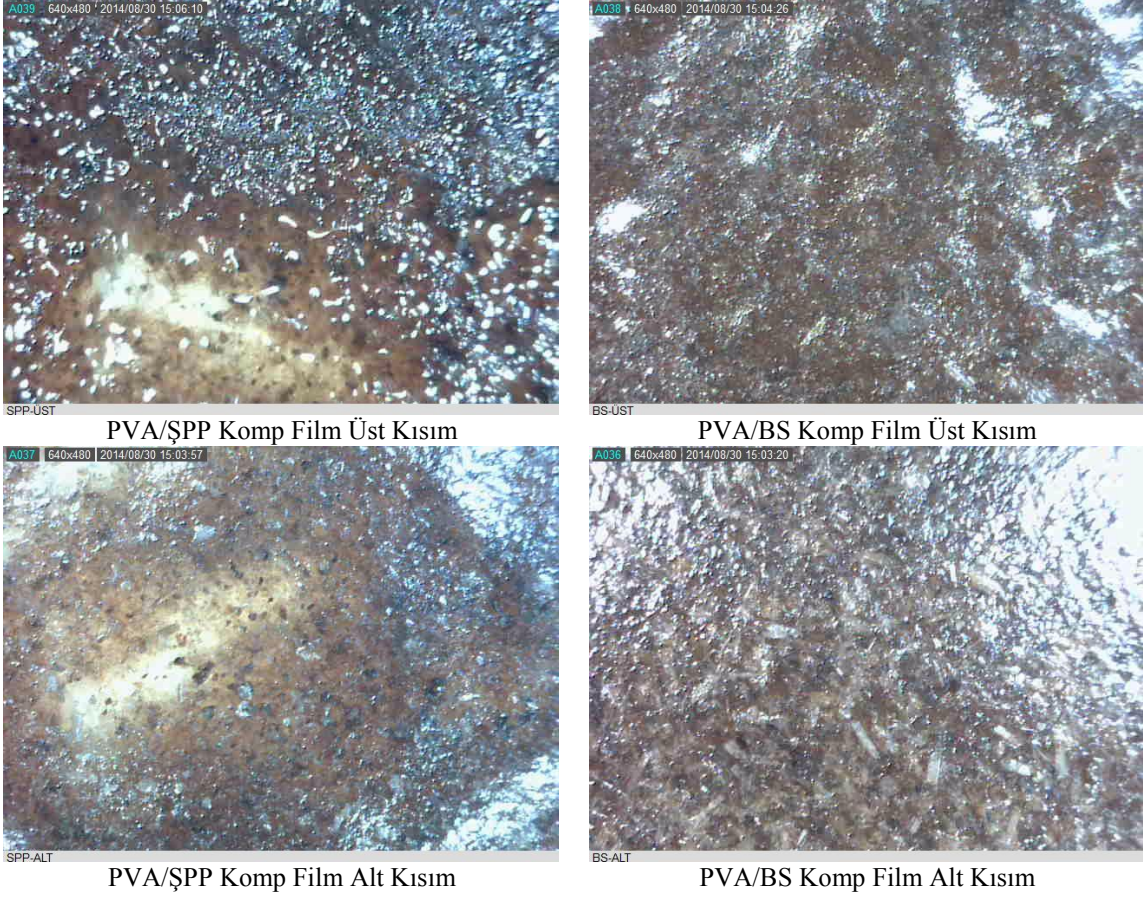
*Standart sapma değerleri.

Munthoub ve Rahman (2011) manyok meyvesi derisi ve PVA kullanarak kompozit filmler ürettikleri çalışmada takviye elamanındaki artışın dağılımı olumsuz yönde etkilediğini tespit etmişlerdir. Bu durumun ise matristeki stres oranını artırdığını ve dolayısıyla da çekme direnci değerlerinde düşüş gözlemlendiği rapor edilmiştir. ŞPP kullanılarak elde edilen kompozit filmlerin çekme direnci değerleri BS kullanılarak üretilen kompozit filmlerden daha düşük bulunmuştur. BS ile üretilen kompozit filmlerin çekme direnci değerlerinin ŞPP ile üretilenlere kıyasla daha yüksek olmasının iki nedeni olduğu düşünülmektedir. Bunlardan birincisi PVA matrisi içerisinde BS unlarının ŞPP

unlarına göre daha iyi bir dağılım göstermesidir. Şekil 4.2’de BS ve ŞPP unları kullanılarak üretilen kompozit filmlerin DinoCapture 2.0 ile çekilmiş resimleri gösterilmiştir. ŞPP içeren örneklerdeki dağılımın daha kötü olduğu görülmektedir. BS unlarının yüzey kısımlarındaki vaksı yapının daha iyi dağılımda katkısı olduğu düşünülmektedir. Diğer bir neden ise ŞPP ile üretilen filmlerin yoğunluğunun daha düşük olmasından kaynaklanabilmektedir.



Şekil 4.1. ŞPP ve BS grupları çekme direnci değerlerine ait etkileşim grafiği



Şekil 4.2. PVA/ŞPP ve PVA/BS Kompozit Filmlerin DinoCapture 2.0 Görüntüleri

Çekmede elastikiyet modülü değerlerine bakıldığında (Şekil 4.3) ise hem takviye elemanı tipinin hem de takviye elemanı miktarının istatistiksel olarak önemli düzeyde etkili olduğu bulunmuştur ($P < 0.0001$). Buğday sapı unu oranının artmasıyla çekmede elastikiyet modülü değerlerinin arttığı belirlenmiştir (Mengeloğlu ve Karakuş, 2008; Azahari ve ark., 2011). Benzer sonuçlar bir çok polimer kompozit için rapor edilmiştir. Ancak ŞPP unları kullanımında elastikiyet modülünde artış gözlemlenmemiştir. Bu durum buğday sapına göre daha selüloz miktarına sahip olmalarından kaynaklanmış olabilir. Sun ve Hughes (1999) ŞPP içerisindeki selüloz miktarını %20-24 arasında olduğunu tespit etmiştir. Buğday sapslarında ise bu oran %35 civarındadır (Bostancı, 1987).

Design-Expert® Software

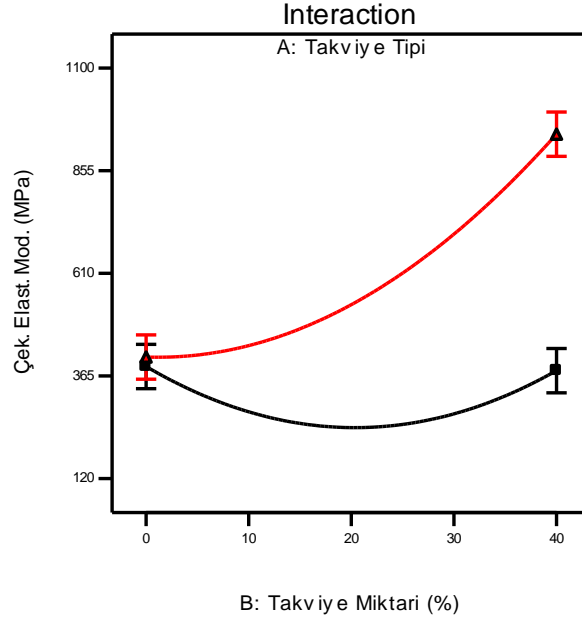
Çek Elast. Mod. (MPa)

■ A1 SPP

▲ A2 BS

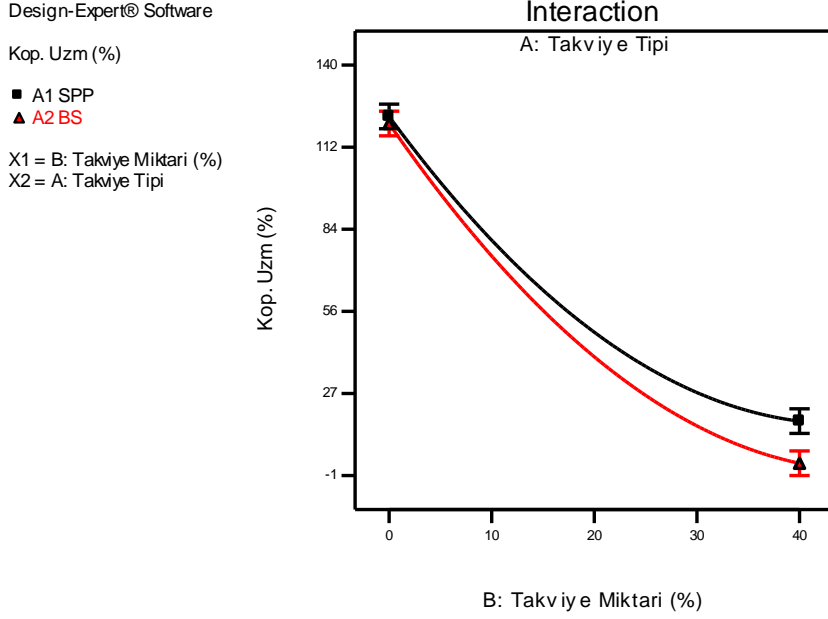
X1 = B: Takviye Miktarı (%)

X2 = A: Takviye Tipi



Şekil 4.3. ŞPP ve BS Grupları Çekmede Elastikiyet Modülü Değerlerine Ait Etkileşim Grafiği

Kopmada uzama değerleri incelendiğinde (Şekil 4.4) hem takviye elemanı tipinin hem de takviye elemanı miktarının istatistiksel olarak önemli düzeyde etkili olduğu bulunmuştur (sırasıyla $P < 0.0001$ ve $P = 0.0018$). Takviye elemanı tipine bakılmaksızın takviye elemanı oranının artmasıyla kopmada uzama değerlerinin azaldığı görülmüştür. ŞPP kullanılarak üretilen kompozit filmlerin kopmada uzama değerleri BS ile üretilenlere kıyasla bir miktar daha yüksek bulunmuştur. Genelde elastikiyet modülü daha yüksek olan kompozitler de kopmada uzama değerleri daha düşük bulunmaktadır (Mengeloğlu ve Karakuş, 2008a,b).

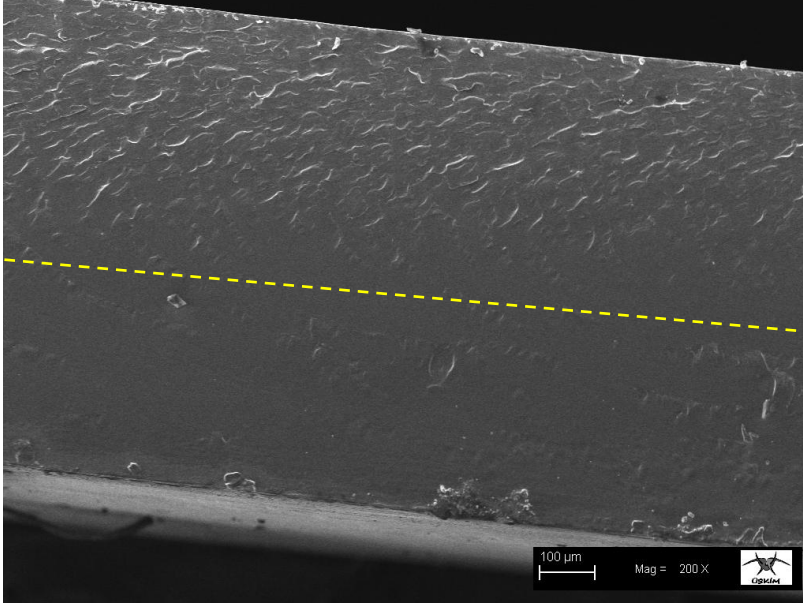


Şekil 4.4. ŞPP ve BS Grupları Kıpmada Uzama Değerlerine Ait Etkileşim Grafiği

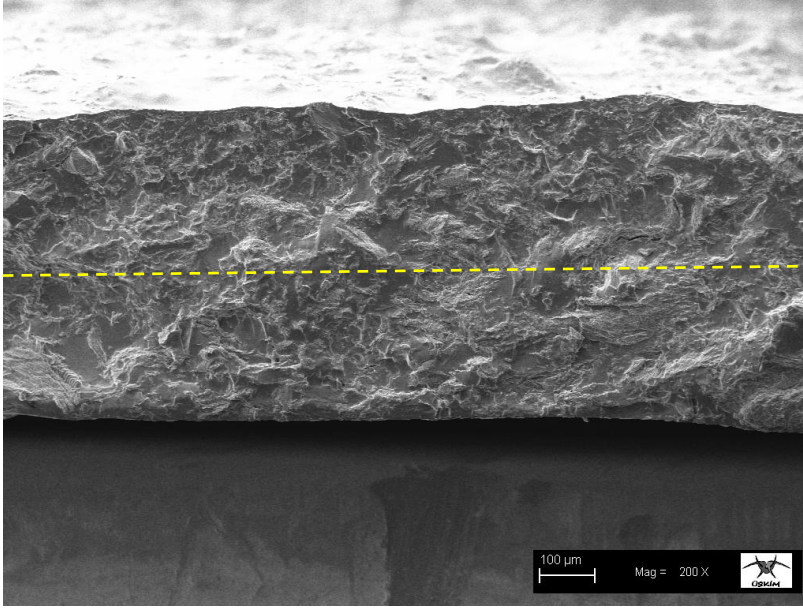
4.2. Şeker Pancarı Posası Katkılı PVA Esaslı Filmlerin Morfolojik Özellikleri

Üretilen kompozit örneklerin morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak belirlenmiştir. Bu çalışmada ŞPP ve BS unu katkılı PVA kompozit filmler incelenmiştir. Ayrıca saf PVA filmlerde kıyaslamak amacıyla kullanılmıştır. Üretilmiş olan PVA ve içerisinde %40 oranında takviye elamanı bulunan PVA/ŞPP ve PVA/BS kompozit filmlerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri çekilmiştir. Şekil 4.5.'de saf PVA'ya, Şekil 4.6.'da %40 şeker pancarı posası unu ve Şekil 4.7.'de ise %40 oranında buğday sapı unu ihtiva eden örnekler için SEM görüntüleri gösterilmiştir. SEM görüntüleri üzerinde filmin alt ve üst kısmı kesikli beyaz bir çizgi ile ayrılmıştır. Filmin kırık yüzeyinden çekilen bu filmlerde çizginin üst kısmı üretim esnasındaki filmin üstte kalan kısmını, çizginin altında kalan kısım ise örneğin alt kısmını göstermektedir. SEM görüntülerinde kesikli beyaz çizginin altı ve üstü arasında ciddi farklılıklar gözükmemektedir. Filmin alt kısmının daha düz olduğu, üst kısımlarının ise daha dalgalı ve gözenekli bir yapıda olduğu gözlemlenmektedir. Saf örnekte dahi dalgalanmaları görmek mümkündür (Şekil 4.5).

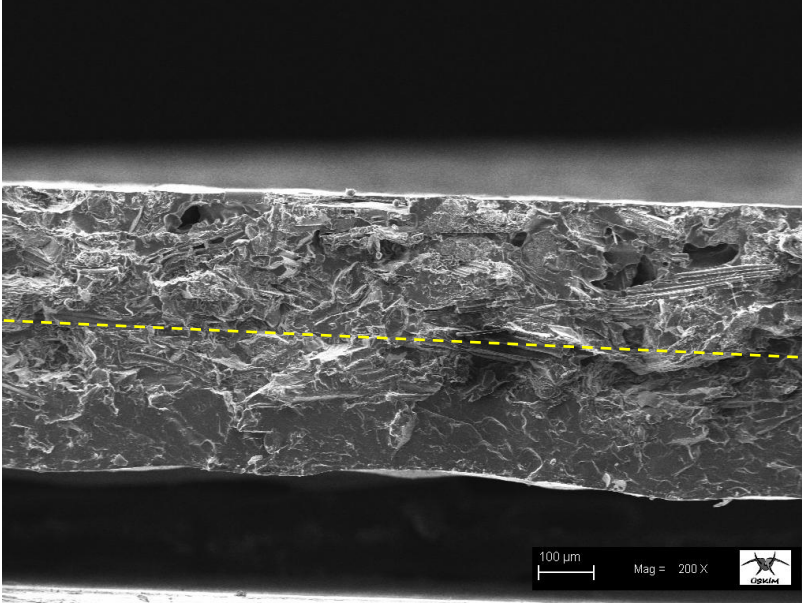
Kompozit filmlere ait SEM görüntüleri incelendiğinde ise lignoselülozik malzemelerin BS unu ile üretilen örneklerde filmin üst kısmında toplandığı ŞPP ile üretilende ise nispeten daha homojen halde dağıldığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.5. PVA Esaslı Filme Ait SEM Görüntüsü (Büyütme x200)

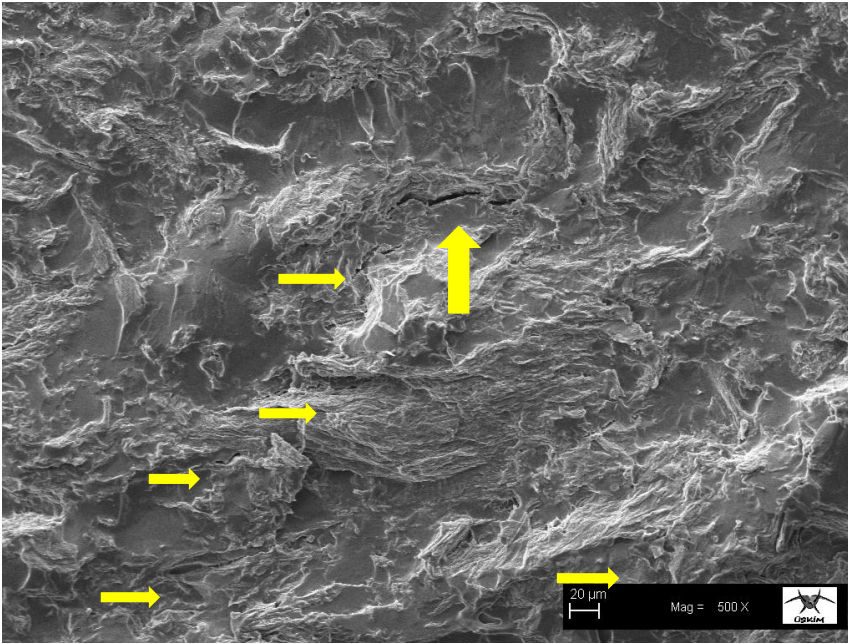


Şekil 4.6. İçerisinde %40 ŞPP Bulunan Filmin SEM Görüntüsü (Büyütme x200)



Şekil 4.7. İçerisinde %40 BS Bulunan Filmin SEM Görüntüsü (Büyütme x200)

PVA/ŞPP kompozit filmine ait görüntüler incelendiğinde film içerisinde mikro çatlakların oluştuğu gözlemlenmektedir (Şekil 4.8). Bu çatlakların filmin kurutulması esnasında meydana gelen iç stres farklılıklarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Daha sonra yapılacak çalışmalarda yüksek çözünürlükte çekimler farklı takviye elamanlarıyla üretilen filmlerde de görüntülenmeye çalışılacaktır.



Şekil 4.8. İçerisinde %40 ŞPP Bulunan Filmin SEM Görüntüsü (Yüksek Büyütme x500)

4.3. Toprak Bozunma Testi

Bu çalışma kapsamında üretilen saf PVA film ve PVA/BS kompozit filmlerinin topraktaki bozunma testleri laboratuvar ortamında gerçekleştirilmiştir. Testlerde kullanılan film örnekleri Şekil 4.9.a'da gösterilmiştir. Örnekler toprağa konulduktan sonra toprak rutubeti tarla kapasitesi olan %50'ye kadar yükseltilmiştir. Bu test esnasında her gün toprağın rutubeti kontrol edilerek solma noktasına (%20) ulaşıp ulaşılmadığı kontrol edilmiştir. 15 güne kadar rutubet ölçümü devam etmiş ve 15. günde örnekler topraktan çıkarılmıştır.



Şekil 4.9. Toprakta Bozunma Testi Örneklerinin Resimleri (a) Test öncesi (b) Test Sonrası

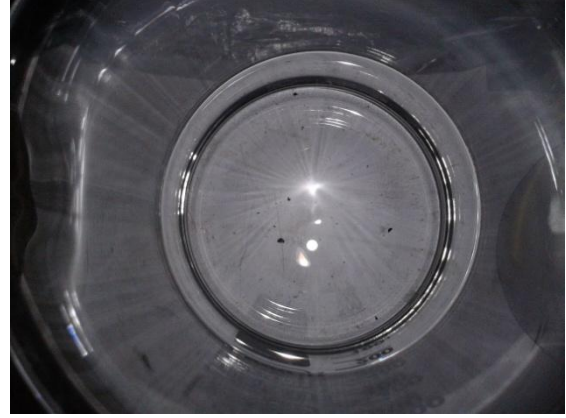
Toprak denemeleri laboratuvar şartlarında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Saf PVA örneklerin 15 gün içerisinde toprakta tamamen kaybolduğu tespit edilmiştir. İçerisinde BS bulunan örneklerin ise toprakla birlikte sakızimsı bir yapıya büründüğü görülmüştür (Şekil 4.9b).

Bilindiği üzere PVA suyun etkisiyle hidrolize uğramaktadır. Bu durum suyun sıcaklığı ve miktarı ile alakalı olarak değişiklik göstermektedir. PVA film üretimi esnasında 9 gr PVA 91 gr saf su ile 80°C sıcaklıkta karıştırılarak birkaç saat içerisinde film oluşumu için kalıba dökülecek hale getirilmiştir. Toprakta uygulanan testte ise suyla hidrolize olmanın dolgu maddesi miktarı ile geciktiği ancak yine de 15 gün içerisinde tüm örneklerde bozunmanın gerçekleştiği görülmüştür.

Örneklerin toprağın etkisi ile mi yoksa suyun etkisi ile mi bozunduğunun belirlenmesi için PVA filmler ayrıca su içerisinde bekletilmiştir (Şekil 4.10). Şekil 4.10a'da örneklerin suya ilk konulduğu gün ki halleri görülmektedir. Şekil 4.10b'de ise 5.günün sonunda örneğin tamamen kaybolduğu görülmektedir.



(a)



(b)

Şekil 4.10. Suya Konulan Saf Örnekler (a) 1. Gün (b) 5. gün

Şekil 4.11’de ise içerisinde %40 buğday sapı bulunan PVA/BS film örneklerinin sudaki testleri görülmektedir. Şekil 4.11a örneklerin suya ilk konulduğu anı Şekil 4.11b ise örneklerin suda kaldıkları 5 günün sonundaki hallerini göstermektedir. Örnekler beşinci günün sonunda suyun etkisiyle çok küçük parçacıklar ve tanecikler haline gelmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.11. Suya Konulan PVA/BS Kompozit Film Örneği

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Şeker pancarı posası (ŞPP) ve buğday sapı (BS) unları takviye edilerek PVA esaslı kompozit filmler üretilen bu çalışma sonucunda aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır;

1. Şeker pancarı posası (ŞPP) ve buğday sapı (BS) unları takviyeli PVA esaslı kompozit filmler cast yöntemi kullanılarak başarılı bir şekilde üretilmiştir.
2. PVA filmlerinin çekme direnci değerleri üzerinde takviye elamanı tipi ve miktarının istatistiksel olarak önemli oranda etkili olduğu ve bu değerleri düşürdüğü tespit edilmiştir. ŞPP kullanımının BS kullanımına göre daha düşük sonuçlar verdiği ve bunun ŞPP'nin düşük yoğunluğu ve matris içerisindeki homojen olmayan dağılımından kaynaklandığı düşünülmüştür.
3. BS unu katılmasıyla PVA filmlerin elastikiyet modülü değerleri önemli oranda artmış ancak ŞPP kullanımının bu değer üzerinde fazla etkili olmadığı bulunmuştur.
4. Her iki takviye elamanının da kopmada uzama değerlerini önemli oranda düşürdüğü ancak ŞPP kullanımında kopmada uzama değerlerinin az da olsa daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.
5. Toprakta bozunma testleri sonucunda 15 gün içerisinde PVA filmlerin tamamen toprakta kaybolduğu, buğday sapı unu içeren örneklerin ise sakızimsi bir hal aldığı gözlemlenmiştir.

Tarladaki su kaybını azaltarak ve yabancı otları mücadeleyi kolaylaştırması dolayısıyla ürün verimini artırdığı için plastik malç uygulamaları artarak devam etmektedir. Ancak son yıllarda tarlalarda bırakılan ve çevre kirliliğine sebep olan sentetik ve doğada bozunmayan plastiklere alternatifler aranmaya başlanmıştır. Bu çalışma ile biyolojik olarak bozunabilen PVA polimeri zirai atıklarla takviye edilerek doğada bozunabilen kompozit filmler üretilmiştir. Topraktaki suyla temas ettiğinde hidrolize uğraması nedeniyle toprakta kolaylıkla bozunan bu filmler bundan sonraki çalışmalara temel oluşturması açısından son derece önemlidir. Bundan sonraki çalışmalar da buradan elde edilen tecrübelerin son derece faydalı olacağı düşünülmektedir. Bu bilgiler ışığında aşağıdaki önerilerde bulunulabilir;

1. Topraktaki bozunma sürelerinin uzatılması amacıyla farklı çapraz bağlayıcılar kullanılarak kompozit filmler üretilmelidir.

2. Farklı zirai atıklar kullanılarak PVA esaslı kompozit üretimi ve bunların davranışları incelenmelidir.
3. Toprakta bozunma testleri sadece tarla kapasitesi ve solma noktasın dikkate alınarak değil sabit rutubette de yapılmalıdır.
4. Doğal atıkların ve doğada bozunabilen polimerlerin kompozit üretiminde kullanılması çevre kirliliğini azaltmakta ve doğal döngüye katkıda bulunmaktadır.

Bu doğrultuda daha fazla çalışma yapılmalı ve bu tip çalışmalara verilen destekler artırılmalıdır.

KAYNAKLAR

- Anonim, 2001. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. ASTM D 638, Annual Book of American Society for Testing and Materials (ASTM) Standards, Philadelphia.
- Anonim, 2013. Şeker Kurulu 2012 faaliyet raporu. Ankara.
- Global, L. 2014a. Green cultivation with biodegradable plastic mulch. *Plastic Engineering*, 5(70): 24-27.
- Anonim, 2014b. Türkiye Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Verileri.
- Artschwager, E. 1942. Colchicine-Induced Tetraploidy in Sugar Beets: Morphological Effects Shown in Progenies of a Number of Selections. Proceedings American Society of Sugar Beet Technologist, 296s.
- Atchison, J.E. 1997. XVII. Data on Non-Wood Plant Fibers in Pulp and Paper Manufacture. Vol. 1. Properties of Fibrous Raw Materials and Their Preparation for Pulping (Editors: Kocurek, M.J. and Stevens, C.F.B.). CPPA Publishing, Montreal, Canada. 157-169s.
- Azahari, N.A., Othman, N., Ismail, H. 2011. Biodegradation Studies of Polyvinyl Alcohol/Corn Starch Blend Films in Solid and Solution Media. *Journal of Physical Science*, 22 (2) : 15-31.
- Bazarovska, A., Bogoeva-Gaceva, G., Grozdanov, A., Avella, M., Gentile, G., Errico, M. 2008. Potential use of Rice Straw as Filler in Eco-composite Materials. *Australian Journal of Crop Science*. 1 (2) : 37-42.
- Berns, J., Caesar, C. 1999. Practical Experiences in the Production of Panels Using Agricultural Based Fibers. Proceedings of Forest Products Society, Eastern Section Meeting. May 19-20, Winnipeg, Manitoba.
- Bostancı, Ş. 1987. Kağıt Hamuru Üretimi ve Ağartma Teknolojisi, KTÜ, Orman Fakültesi, No:14, 245-258s.
- Chen, F., Liu, L., Cooke, P.H., Hicks, K.B., Zhang, J. 2008. Performance Enhancement of Poly(lactic acid) and Sugar Beet Pulp Composites by Improving Interfacial Adhesion and Penetration. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 47 (22): 8667–8675.
- Chaouat, M., Visage, L.C., Baille, W.E., Escoubet, Chaubet, F., Mateescu, M.A., Letourneur, D. 2008. A Novel Cross-linked Poly(vinil alcohol) (PVA) for Vascular Grafts. *Advanced Functional Materials*. 18 (19) : 2855-2861.
- Çiçekler, M. 2012. Anızların (Buğday Sapları) Kağıt Hamuru ve Kağıt Üretiminde Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Kahramanmaraş. 72s.
- Dinand, E., Chanzy, H., Vignon, R.M. 1999. Suspensions of cellulose microfibrils from sugar beet pulp, *Food Hydrocolloids*, 13(3): 275-283.
- Deniz, I. 1994. Buğday (*Triticum aestivum* L.) Saplarının Ön Desilikasyonu ve Bu İşlemin O₂-NaOH Kağıt Hamuru Üzerine Etkileri. Doktora Tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon. 203s.
- Eroğlu, H. 1983. Samandan Lif Hamuru ve Kağıt Üretiminde Karşılaşılan Sorunlar, Karadeniz Teknik Üniversitesi. *Orman Fakültesi Dergisi*, 6(1): 211-251.

- Finch, C. A. 1973. "Poly(vinyl alcohol): properties and applications", Wiley, NewYork, 203-227s.
- Finkenstadt, V.L., Liu, L.S., Willett, J.L. 2007. Evaluation of Poly(lactic acid) and sugar beet pulp green composites. *Journal of Polymers and the Environment*, 15(1): 1-6.
- Finkenstadt, V.L., Liu, C.U., Cooke, P.H., Liu, L.S., Willett, J.L. 2008. Mechanical Property Characterisation of Plasticised Sugar Beet Pulp and Poly(Lactic Acid) Green Composites Using Acoustic Emission and Confocal Microscopy, *Journal of Polymers and the Environment*, 16(1): 19-26.
- İşler, N., 2014. Şeker Pancarı, Powerpoint Sunum, Mustafa Kemal Üniversitesi, Öğretim Üyesi.
- Kabakçı, A. 2009. Buğday Sapı Unu Oranın ve Plastik Tipinin Odun-Plastik Kompozitlerin Mekanik Özelliklerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Kahramanmaraş. 53s.
- Kantoğlu, Ö. 2006. Poli(Vinil Alkol)/Kappa Karaginan ve Poli(Vinil Alkol)/İota Karaginan İnterpolimer Komplekslerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Radyasyonla Etkileşimi. Doktora Tezi. Gazi Üniversitesi. Ankara. 177s.
- Korucu, T., Mengeloğlu, F. 2007. Potentials of agricultural residues as raw materials and their alternative usage possibilities in Turkey. *24th National Agricultural Mechanization Congress*, Kahramanmaraş, 297-307s.
- Kumar, A., Negi, Y.S., Bhardwaj, N.K., Choudhary, V. 2012. Synthesis and characterization of methylcellulose/PVA based porous composite. *Carbohydrate Polymers*, 88(4): 1367-1372.
- Kün, E. 1988. Serin İklim Tahılları, İkinci Baskı, Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları, Yayın No: 1032, Ankara.
- Laxmeshwar, S.S., Kumar, D.J.M., Viveka, S., Nagaraja, G.K. 2012. Preparation and Properties of Biodegradable Film Composites Using Modified Cellulose Fibre-Reinforced with PVA, International Scholarly Research Network ISRN Polymer Science, <http://dx.doi.org/10.5402/2012/154314>.
- Leitner, J., Hinterstoisser, B., Wastyn, M., Keckes, J., Gindl, W. 2007. Sugar beet cellulose nanofibril-reinforced composites, *Cellulose*, 14: 419-425.
- Liu, B., Bhaladhare, S., Zhan, P., Jiang, L. Zhang, J., Liu, L., Hotshkiss, A.T. 2011. Morphology and Properties of Thermoplastic Sugar Beet Pulp and Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends. 50(24): 13859-13865. DOI: 10.1021/ie2017948.
- Liu, L., Fishman M.L., Hicks K.B., Liu C.K. 2005. Biodegradable composites from sugar beet pulp and poly(lactic acid). *J Agric Food Chem*. 53(23): 9017-22.
- MaCleod, M. 1988. Non-wood Fiber: Number 2, and Trying Harder. *Tappi Journal Interview with Atchison, J. E.* 71 (8): 50-54.
- Mengeloğlu, F., Alma, M.H. 2002a. Polipropilen-Buğday sapı Lif Kompozitlerinin Üretimi ve Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi. KSÜ Araştırma Fonu Projesi.
- Mengeloğlu, F., Alma, M.H. 2002b. Buğday Saplarının Kompozit levha üretiminde kullanılması. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen ve Mühendislik Dergisi 5(2): 37-48.

- Mengeloğlu F., Karakus, K. 2008a. Thermal Degradation, Mechanical Properties and Morphology of Wheat Straw Flour Filled Recycled Thermoplastic Composites. *Sensors* ISSN 14224-8820.
- Mengeloğlu, F., Karakus, K. 2008b. Some properties of eucalyptus wood flour filled recycled high density polyethylene polymer-composites, *Turk J Agric For.*, 32: 537-546.
- Michel, F., Thibault, J. F., Barry, J. L., De Baynast, R. 1988. , Preparation and characterisation of dietary fibre from sugar beet pulp, *J. Sci. Food Agric.*, 42 (1): 77-85.
- Misra, D.K. 1983. Cereal Strwa. In: *Pulp and Paper Manufacture*. Vol. 3. Secondary Fibers and AgroBased Pulping .
- Mohamed, A.A., Finkenstadt, V.L., Palmquist, D.E. 2007. Thermal properties of extruded/injection-molded poly(lactic acid) and biobased composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 107(2): 898-908.
- Munthoub, D.I., Rahman, W.A. 2011. Tensile and Water Absorption Properties of Biodegradable Composites Derived from Cassava Skin/Polyvinyl Alcohol with Glycerol as Plasticizer. *Sains Malaysiana*, 40(7): 713-718.
- Othman, N., Azahari, N.A., Ismail, H. 2011. *Malaysian Polymer Journal*, 6 (6): 147-154.
- Saçak, M. 2005. *Polimer Teknolojisi*, Gazi Kitabevi, Ankara, ISBN-975-8895-82-6.
- Shie, J. L, Chen, Y. H., Chang, C. Y., Lin, J. P., Lee, D. J., Wu, C. H. 2002. “Thermal pyrolysis of poly(vinyl alcohol) and its major products”, *Energy & Fuels*, 16: 109-118 .
- Silva, B.D.S., Ulhoa, C.J., Batista, K.A., Medeiros M.C.D., Filho R.R.S., Yamashita, F., Fernandes, K.F. 2012. Biodegradable and bioactive CGP/PVA film for fungal growth inhibition. *Carbohydrate Polymers*, 89: 964-970.
- Simkovic, I. 2012. Flame retarded composite panels from sugar beet residues. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 109: 1445-1455. DOI 10.1007/s10973-011-1879-9.
- Srinivasaa, P.C., Rameshb, M.N., Kumarc, K.R., Tharanathan, R.N. 2003. Properties and sorption studies of chitosan–polyvinyl alcohol blend films, *Carbohydrate Polymers*, 53: 431-453.
- Sun, R.C., Hughes, S., 1998. Fractional extraction and physico-chemical characterization of hemicelluloses and cellulose from sugar beet pulp. *Carbohydrate Polymers*, 36: 293-299.
- Sun, R.C., Hughes, S., 1999. Fractional isolation and physico-chemical characterization of alkali-soluble polysaccharides from sugar beet pulp. *Carbohydrate Polymers*, 38: 273-281.
- Taghizadeh, M.T., Sabouri, N. 2013. Biodegradation Behaviors and Water Adsorption of Poly(vinyl alcohol)/Starch/Carboxymethyl Cellulose/Clay Nanocomposites. *Springer Open* 3(51), doi:10.186/2228-5326-3-51.
- Wang, Y., Hsieh, Y.L. 2010. “Crosslinking of polyvinyl alcohol (PVA) fibrous membranes with glutaraldehyde and PEG diacylchloride”, *Journal of Applied Polymer Science*, 116: 3249-3255.

- Zhang, X.Z., Zhuo, R.X. 2000. "Preparation of fast responsive, thermally sensitive poly(N-isopropylacrylamide) gel, *Journal of European Polymer*, 36: 2301–2303.
- Zheng, Y., Lee, C., Yu, C., Cheng, Y., Zhang, R., Jenkins, B.M., VanderGheynst, J.S. 2013. Dilute acid pretreatment and fermentation of sugar beet pulp to ethanol, *Applied Energy*, 105: 1-7.
- Zhou, W.Y., Gup, B., Liu, M., Liao, R., Rabie, A.B.M., Jia, D. 2009. "Poly(vinyl alcohol)/halloysite nanotubes bionanocomposite films: properties and in vitro osteoblasts and fibroblasts response", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 93(4): 1574-1587.

ÖZGEÇMİŞ **Kişisel Bilgiler**

Adı, soyadı : Mehmet MENGELOĞLU
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 31.10.1975 Kozan
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (505) 577 4523
Faks : -----
e-posta : mmengelolu@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	ÇÜ Tarım Makinaları Bölümü	2000
Lise	Kozan Lisesi	1992

Yabancı Dil

İngilizce

Uluslararası konferans/sempozyumların bildiri kitaplarında ver alan yayınlar

1. Mengeloğlu, M., Korucu, T., Mengeloğlu, F. 2014. Manufacture of Polyvinyl Alcohol (PVA) Based Films Using Sugar Beet Pulp. Proceedings of International Environmental Sciences Symposium of Van, p,104 (2014)