



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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MİKROKRİSTALİN SELÜLOZ VE ODUN UNU İLAVELİ
POLİHİDROKSİBÜTİRAT (PHB) KOMPOZİTLERİNİN SOLVENT
YÖNTEMİYLE HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

HAZIRLAYAN
ŞENAY SABANCI

DANIŞMAN
PROF.DR.SURHAY ALLAHVERDİEV

BARTIN-2015



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

MİKROKRİSTALİN SELÜLOZ VE ODUN UNU İLAVELİ
POLİHİDROKSİBÜTİRAT (PHB) KOMPOZİTLERİNİN SOLVENT
YÖNTEMİYLE HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN

Şenay SABANCI

JÜRİ ÜYELERİ

Danışman	:	Prof.Dr. Surhay ALLAHVERDİEV	- Bartın Üniversitesi
Üye	:	Prof.Dr. Ahmet ÇABUK(Yrd.Danışman)	- Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Üye	:	Doç.Dr. Mehmet Özgür SEYDİBEYOĞLU	- İzmir Katip Çelebi Üniversitesi
Üye	:	Doç.Dr. Gökhan GÜNDÜZ	- Bartın Üniversitesi
Üye	:	Yrd.Doç.Dr. Deniz AYDEMİR	- Bartın Üniversitesi

BARTIN-2015

KABUL ONAY

Şenay SABANCI tarafından hazırlanan ‘’MİKROKRİSTALİN SELÜLOZ VE ODUN UNU İLAVELİ POLİHİDROKSİBÜTİRAT (PHB) KOMPOZİTLERİNİN SOLVENT YÖNTEMİYLE HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU’’ başlıklı bu çalışma, 28/08/2015 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak jürimiz tarafından Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan	: Prof. Dr. Surhay ALLAHVERDİEV (Danışman)	
Üye	: Prof. Dr. Ahmet ÇABUK	
Üye	: Doç. Dr. Mehmet Özgür SEYDİBEYOĞLU	
Üye	: Doç. Dr. Gökhan GÜNDÜZ	
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Deniz AYDEMİR	

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

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

BEYANNAME

Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Surhay ALLAHVERDİEV danışmanlığında hazırlamış olduğum “SELÜLOZİK NANO/MAKRO PARTİKÜLLERLE DESTEKLENMİŞ POLİHİDROKSİBÜTİRAT (PHB) KOMPOZİTLERİNİN KARAKTERİZASYONU” adlı Yüksek lisans tezimin bilimsel etik değerlere ve kurallara uygun, özgün bir çalışma olduğunu, aksinin tespit edilmesi halinde her türlü yasal yaptırımını kabul edeceğimi beyan ederim.

28.08.2015

Şenay SABANCI

ÖNSÖZ

Birçok insanın yapmış olduğu çalışmalardan da faydalanılarak hazırlanan bu tez çalışması, uzun çaba ve uğraşlar sonrasında tamamlanmıştır. Öncelikle, danışmanlığımı kabul ederek, araştırma konusunun seçiminde ve yürütülmesinde de yanımda olan ve her zaman gerekli olan bilimsel uyarı ve açıklamaları yaparak yardımını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Surhay ALLAHVERDİEV'e çok teşekkür ederim.

Deneyler için gerekli olan sentez PHB'nin temin edilmesinde ve tez aşamasında yardım ve desteklerini esirgemeyen Yardımcı Danışmanım Prof. Dr. Ahmet ÇABUK' a ve Uzm. Biyolog Gökhan GÜNGÖRMEDİ'ye ve çalışmanın yürütülmesi için maddi desteği sağlayan Bartın Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (BAP)'ne (2014-FEN-A-008) teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca bu tezde jüri üyesi olma nezaketini gösteren, tez çalışmamın her aşamasında hatalarının düzeltilmesi konusunda vakit ayıran Doç. Dr. Gökhan GÜNDÜZ ve Yrd. Doç. Dr. Deniz AYDEMİR'e, laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Mehmet Özgür SEYDİBEYOĞLU'na ve o çalışmalarda yanımda olup destek ve sevgilerini esirgemeyen Arş. Gör. Metehan ATAGÜR, Tuğçe UYSALMAN ve Sibel KUŞÇU'ya çok teşekkür ederim.

Bununla birlikte, hayatımın her aşamasında olduğu gibi eğitim hayatımda ki çalışmalarım boyunca da maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve her zaman yanımda olan öncelikle babam Erdal SABANCI ve annem Ayşe SABANCI başta olmak üzere abim Eray SABANCI'ya çok teşekkür ederim. Yaşamış olduğum stres ve sıkıntılarda yalnız bırakmayan ve hiçbir zaman desteğini esirgemeyen canım arkadaşım Esra GÜNER ve ismini yazamadığım arkadaşlarıma da şükranlarımı sunarım.

Bu çalışmayı ulu önder Mustafa Kemal ATATÜRK başta olmak üzere, ülkemizin bölünmez bütünlüğünü koruyan gazi ve şehitlerimize ithaf ediyorum.

Şenay SABANCI

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MİKROKRİSTALİN SELÜLOZ VE ODUN UNU İLAVELİ POLİHİDROKSİBÜTİRAT (PHB) KOMPOZİTLERİNİN SOLVENT YÖNTEMİYLE HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Şenay SABANCI

Bartın Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Surhay ALLAHVERDİEV

Bartın- 2015, sayfa: XIII + 55

Polihidroksibütiratın üretim maliyeti ekonomik açıdan oldukça yüksektir. Bundan dolayı polihidroksibütirat üzerine yapılan araştırmaların temel noktaları; yüksek PHB üretme kapasitesine sahip suşların bulunup, ucuz hammaddeleri kullanarak daha ekonomik hale getirmektir. Bu çalışmada, polihidroksibütirat(PHB) polimer matriks olarak kullanılıp, destek materyali olarak ise odun unu ve mikrokristalin selüloz maliyeti düşürmek adına belirlenmiş en uygun oranda polimer matrikse eklenmiştir. Ve PHB matriks termoplastik kompozitlerinin hazırlanmasında, solvent casting yöntemi kullanılmıştır.

Bu çalışmada Mikrokristalin Selüloz ve Odun Unu ilaveli PoliHidroksiBütirat (PHB) Kompozitlerinin Karakterizasyonu yapılarak TGA, SEM, XRD, FTIR analizleri yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler

Polihidroksibütirat, mikrokristalin selüloz, odun unu, kompozit, polimer

Bilim Kodu

502.09.02

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF MICROCRYSTALLINE CELLULOSE AND WOOD POWDER ADDED POLYHYDROXYBUTYRATE (PHB) COMPOSITES THROUGH SOLVENT METHOD

Şenay SABANCI

Bartın University

**Graduate School of Natural and Applied Sciences
Forest Industrial Engineering**

Thesis Advisor: Prof. Dr. Surhay ALLAHVERDİEV

Bartın-2015, pp: XIII + 55

The production cost of the polyhydroxybutyrate is very high. Therefore, the basic tenets of the studies on polyhydroxybutyrate are the discovery of strains that have high PHB production capacity and making PHB more economic by using cheaper raw materials. In this study, polyhydroxybutyrate (PHB) will be used as the polymer matrix and wood flour and microcrystalline cellulose will be added to the polymer matrix with the most appropriate proportion to reduce the production cost. Later, nano/macro particles will be mixed with PHB extrusion and solvent casting will be used in the preparation of PHB matrix thermoplastic composites.

This study will perform mechanic tests on the material with TGA, SEM, XRD and FTIR analyses.

Key Words

Polyhydroxybutyrate, microcrystalline cellulose, wood powder, composite, polymers

Science Code

502.09.02

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KABUL ONAY	ii
BEYANNAME.....	iii
ÖNSÖZ.....	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
1.1 Genel Bilgiler	1
1.2 Çalışmada Kullanılan Materyaller	3
1.2.1 Polimer Matriks, Polihidroksibütirat (PHB)	3
1.2.1.1 PHB'nin Fiziksel Özellikleri	4
1.2.1.2 PHB'nin Kimyasal Yapısı	6
1.2.2 Çalışmada Kullanılan Destek Materyalleri.....	7
1.2.2.1 Odun Unu	7
1.2.2.2 Mikro kristalin selüloz (MCC)	8
1.2.3 Çalışmanın Amacı	9
BÖLÜM 2 LİTERATÜR ÖZETİ	11

2.1 Polimerler	11
2.2 Polimer ve Polimer Matriks Kompozitler.....	14
2.3 Polimer Matriks/Destek Materyalleri	16
2.4 Polimer Kompozit Hazırlama Yöntemleri	17
2.5 Polimer Matriks/Destek Materyal Arasındaki Etkileşimler	17
 BÖLÜM 3 MATERYAL ve METOD	19
 3.1 Materyal.....	19
3.2 Metod.....	19
3.2.1 Partiküllerin Özelliklerini Belirlemede Kullanılan Yöntemler	23
3.2.1.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	23
3.2.1.2 Termogravimetrik Analiz (TGA)	24
3.2.1.3 X-ışını Kırınım Analizi (XRD).....	24
3.2.1.4 FTIR Analizi.....	25
 BÖLÜM 4 BULGULAR VE İRDELEME	27
 4.1 MCC ve Odun unu İlaveli PHB Biyokompozit Filmlerine Ait Bulgular	27
4.1.1 Morfolojik Özellikler	27
4.1.1.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	27
4.1.1.2 FTIR Analizi.....	31
4.1.1.3 TGA Analizi	39
4.1.1.4 XRD Analizi	45

BÖLÜM 5.....	47
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	47
KAYNAKLAR.....	49
ÖZGEÇMİŞ.....	55

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
No	No
1.	PHB'nin genel yapısı..... 4
2.	PHB Sentezi..... 6
3.	Odun unu. 7
4.	Mikrokristalin selüloz..... 8
5.	Monomerlerden polimer oluşumu (Polimerleşme)..... 11
6.	Termoplastik malzeme örnekleri. 12
7.	Termoset malzeme örnekleri. 13
8.	Elastomer malzeme örneği. 13
9.	Kristal polimerlerde erime sıcaklığı. 15
10.	Kristal polimerlerde camsı geçiş sıcaklığı..... 16
11.	Çalışmada kullanılan malzeme örneklerinin tartılması. 20
12.	Çalışmada kullanılan PHB'ye kloroform eklenmesi. 20
13.	Çalışmada kullanılan PHB'nin kloroform içinde çözündürülmesi. 21
14.	PHB'nin kloroform içinde çözünmüş hali..... 21
15.	Çeker ocaktaki PHB'den kloroformun uzaklaştırılması..... 22
16.	Elde edilen %5lik PHB..... 22
17.	SEM cihazı. 23
18.	XRD cihazı. 25
19.	FTIR cihazı. 26
20.	PHB- kontrol, PHB+%5 MCC ve PHB+%5 odun unu biyokompozit filmleri. (a): PHB- kontrol, (b) PHB+%5 MCC, (c): PHB+ %5 Odun unu..... 28
21.	PHB- kontrol, PHB+%10MCC ve PHB+ %10 odun unu biyokompozit filmleri. (a): PHB- kontrol, (b) PHB+%10 MCC, (c): PHB+ %10 Odun unu. 29
22.	PHB(sentez) – kontrol,PHB(sentez)+ %10 MCC ve PHB(sentez)+ %10 odun unu biyokompozit filmleri. (a): kontrol PHB(sentez), b): PHB(sentez)+%10 MCC, (c): PHB(sentez) + %10 Odun unu. 30
23.	PHB-kontrol FTIR grafiği. 31

24.	PHB+%5 Odun unu FTIR grafiği.....	32
25.	PHB+%5 MCC FTIR grafiği.....	33
26.	PHB+%10 MCC FTIR grafiği.....	34
27.	PHB+%10 Odun unu FTIR grafiği.....	35
28.	PHB(sentez) FTIR grafiği.	36
29.	PHB(sentez)+ %10 Odun unu FTIR grafiği.	37
30.	PHB(sentez)+ %10 MCC FTIR grafiği.	38
31.	PHB+%5 MCC TGA grafiği.	39
32.	PHB+%5 Odun unu TGA grafiği.	40
33.	PHB-kontrol TGA grafiği.....	40
34.	MCC ve odun unu ilaveli ticari PHB'nin XRD analizleri.....	45
35.	MCC ve odun unu ilaveli sentez PHB'nin XRD analizleri.....	46

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo	Sayfa
No	No
1.	Mikrobiyal biyoplastiklerin sınıflandırılması (Luengo vd., 2003). 5

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

Ml	: Mililitre
Nm	: Nanometre

KISALTMALAR

PHA	: Polihidroksialkonat
PHB	: Polihidroksibütirat
PHV	: Polihidroksivalerat
P(HB-co-HV)	: Polihidroksibütirat-co-hidroksivalerat
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopi
TGA	: Termogravimetrik Analiz (Thermogravimetric analysis)

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Genel Bilgiler

Küçük mol kütleli kimyasal moleküllerin kovalent bağlarla belirli bir düzende birbirine bağlanmasıyla meydana gelen haline monomer denir. Yunanca'da mono tek, poli çok anlamına gelmektedir. İki monomerin kimyasal bağ ile birleşmesi sonucu oluşan molekül dimer, üç monomer birleşmesi ise trimer adı alır. Polimer ise çok sayıda monomerin bir araya gelerek bağ yapması sonucu oluşan büyük moleküllere verilen isimdir. Monomer birimleri polimerizasyon, yani polimerleşme reaksiyonları ile birbirine bağlanarak polimer molekülü halini alırlar. Polimerlerin üretiminde doğal ve sentetik yapıda hammaddeler kullanılmaktadır. Birçok monomer ve kimyasal üretiminde kullanılan en önemli kaynaklar petrol, kömür, doğalgaz ve odun gibi maddelerdir. Günümüzde en çok kullanılan ve en önemli kaynak petroldür. Fakat bitkilerden de polimer üretimi sağlanmaktadır. Bunların başında selüloz gelmektedir. Özelliği itibariyle çözünmeyen selüloz ancak kimyasal işlemlerden geçirilerek çözünüp kendi türevlerine dönüştürülmektedir (MEGEP, 2008).

Polimerler, termoplastik polimerler, termoset polimerler ve elastomer olarak üç kategoriye ayrılmaktadır. Burada termoplastik polimerler ve termoset polimerler plastik, elastomerler ise lastik sınıfındadır. Termoplastik polimerler oda sıcaklığında katı halde olup ancak birkaç yüz derece sıcaklığa kadar ısıtıldıklarında akışkan hale gelen yapıya sahiptirler. Önemli bir bozulma olmaksızın tekrar tekrar ısıtma ve soğutma işlemine maruz bırakılabilirler. Termoset polimerler, başlangıçta ısınarak yumuşayıp kalıbın içine akabilirler. Fakat yüksek sıcaklıklar malzemeyi eritmeyen bir katı kütle halinde sertleştiren bir kimyasal reaksiyon oluşturur ve tekrar tekrar ısıtıp, soğutma işlemine maruz kalamazlar. Termosetler bozunur ve yumuşamak yerine kömürleşirler. Elastomerler ise düşük mekanik gerilmelere maruz bırakıldıklarında son derece büyük elastik uzama gösterirler. Özellik olarak termosetlerden çok farklı olmasına rağmen termoplastiklerden çok termosetlere benzerler.

Kompozit malzeme ise birleşim kanalını oluşturan bileşenlerden fakir özelliklere sahip iki veya daha farklı fazın karışımından oluşan malzeme sistemine verilen isimdir. Oldukça güçlü, katı ve hafif olan kompozitler metallerin, seramiklerin ve polimerlerin tek başına ulaşılması mümkün olmayan özellik birimlerine ulaşabilirler. Birçok kompozit malzeme iki fazdan oluşur. Bunlar birincil faz ve ikincil faz olmak üzere iki grupta toplanabilir. Birincil faz, ikincil fazın içinde gömülü olduğu matriksi oluştururken ikincil faz ise genellikle kompozit malzemenin dayanımını arttırdığı için gömülen faz bazen takviye malzemesi olarak adlandırılabilir. Bunlar elyaf, parçacık veya değişik geometrik şekiller olabilirler. Bu çalışmada matriks olarak PHB, ikincil fazda da odun unu ve mikro kristalin selüloz kullanılmıştır (Vural, 2013). Bu malzemelerin kullanımı yaygınlaştıkça daha ucuza mal edilebilmesi için çalışmalar devam edecektir. Bu çalışmada PHB'nin pahalı bir matriks oluşu bilindiği için odun unu ve mikro kristalin selüloz ilave edilerek üretim maliyetini düşürmek ve daha kullanışlı bir malzeme elde edilip edilemeyeceği araştırılmıştır.

Polimer matriks kompozitler, farklı partiküllerle desteklenerek birçok kullanım alanında yararlanılabilecek hale getirilerek üretilmektedir. Bu kompozitler elde edildikten sonra, yapı, mobilya, inşaat ve daha birçok sektörde kullanım alanına sahip olmaktadır. Yapısal olarak bu kompozitlerin metal ve çeliğe göre daha hafif olması ve istenilen özelliklerde üretilebilmesi kullanım alanlarını oldukça genişletmiştir. Kullanım alanları genişleyen bu kompozitlerin daha hafif, daha ucuz ve daha da kullanılabilir bir malzeme haline getirilebilmesi için yapılan çalışmalar hala sürmektedir. Özellikle otomotiv sektöründe kullanılan malzemelerin ağırlıkları azaldıkça, yakıt tasarruflarının artmış olacağı düşünüldüğü için bu sektör de ki üretimlerde aşırı derecede hız kazanmıştır. Sadece kompozit üretimi olarak değil, plastik ürün üretimiyle de ilgili sıkıntılar günümüzde hızla artmaktadır. Her gün biraz daha büyüyen nüfus beraberinde kirlenen bir çevreyi de arkasından sürüklemektedir. Nüfus artışıyla paralel olarak orman kaynakları da azalmaktadır. Bu yüzden ki maddelerin geri dönüşümü, yeni hammadde bulma işlemleri önemli hale gelmiştir.

1.2 Çalışmada Kullanılan Materyaller

Çalışmada kullanılan materyaller aşağıdaki gibidir.

1.2.1 Polimer Matriks, Polihidroksibütirat (PHB)

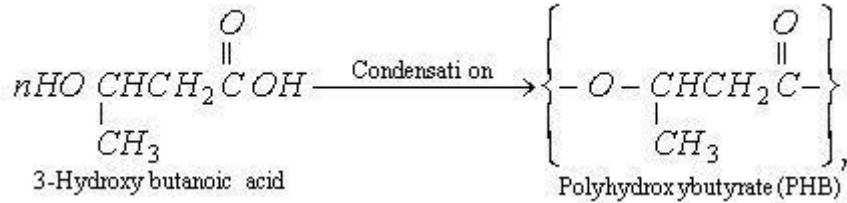
1920'li yıllarda, topraktan alınarak izole edilen *Bacillus megaterium* bakterisinde bilinmeyen bir materyalin parçalanması sonucu rastlanılan 3-hidroksi bütirik asit, poli-3-hidroksibütirat homopolysteri ilk kez Lemoigne tarafından PHB olarak adlandırılmıştır (Bruney vd., 1998). Biyolojik olarak ayrışabilen, termoplastik bir ürün olan PHB'nin, ticari anlamda üretim çalışmalarına 1960'lı yıllarda başlanılmıştır, fakat endüstriyel anlamda ilk üretimi 1970'li yıllarda olmuştur (Anderson ve Dawes, 1990; Madison ve Huisman, 1999; Holmes, 1985). Ticari anlamda üretimi gerçekleştirilen ilk ürüne BIOPOL adıyla patent alınmıştır (Lafferty vd., 1988).

Plastik malzemeler, kanıtlanmış pek çok dezavantajları olmasına rağmen; kolay şekillendirebilme, elastik yapıya sahip olma, taşıma, kullanımda rahatlık ve düşük maliyet gibi nedenlerden dolayı birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, plastik malzemelerin kullanımlarından sonra çevreye atılmaları veya bırakılmaları zamanla çevre kirliliğini de beraberinde getirmiştir (Bruney vd., 1998). Meydana gelen bu çevre kirliliğinin sonunda, atılan plastikler ırmak, göl, deniz ve okyanuslar da birikimler yapmıştır. Bunlardan dolayı plastikler ürünler, ekolojik olarak yaşadığımız sorunların kökenini oluşturmaktadır (Anderson vd., 1990).

Petrol kökenli plastik malzemelerin meydana getirdiği çevresel kirliliğe bir nevi çözüm olabilecek şekilde ortaya çıkan poli- β -hidroksialkanatlar (PHA), geçmişten günümüze kadar gelen plastik performansına sahip, mikrobiyal yapıda üretilen polimerlerdir (Holmes, 1985; Lafferty vd., 1998). PHA'lar bakterilerde, insanda mevcut bulunan yağ ve bitkilerdeki nişastayla aynı görevi görmektedir. Çok fazla çeşidi bulunan PHA'ların yapısı, doğrusal, uzun ve 3-hidroksi yağ asidi monomerlerinden, aktif halde polyesterlerdir (Anderson vd., 1990; Madison, 1990). En bilindik ve detaylı olarak çalışılan Poli-Beta- hidroksibütirat (PHB) bu sınıfa olan ticari ilginin artmasına sebep olan PHA'dır (Madison, 1999). PHB'lerin fiziksel özellikleri ile ilgili araştırmalar günümüzde de devam etmektedir ve çok sayıda bilgi bulunmaktadır. Fiziksel özellikleri belirlerken bu polimerlerin uygulama alanlarını incelemede fayda vardır. Polipropilenle çok fazla benzer özellik gösteren PHB'ler aynı zamanda çok iyi bir termoplastiktir. Polietilene göre de dört kat daha serttir (Madison, 1999). Fakat PHB polipropilene göre daha fazla kırılmandır ve kırılma için genişleme

özelliği %6 dır. Polipropilenin ki ise % 400 dür. Mevcut kırılgenliğini azaltıp esnetebilmek için 3-Hidroksivalerat birimi içeren PHB kopolimerleri P (3HB-co-3HV) bulunmuştur. Bu şekilde daha sağlam ve esnek polimerler elde edilmiş, 3-Hidroksivalerat birimleri artırıldıkça da esnekliğin daha da arttığı fark edilmiştir (Lee, 1996).

PHB'nin yapısı Şekil 1'de genel olarak gösterilmiştir.



Şekil 1: PHB'nin genel yapısı (URL-1, 2015).

Bu çalışmada, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Biyoteknoloji Araştırma Laboratuvarı tarafından üretilen PHB ve İngiltere Goodfellow sitesinden temin edilen PHB çalışmalarımızda kullanılmıştır. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Biyoteknoloji Araştırma Laboratuvarı tarafından üretilen PHB, Halomonas organivorans DB4 izolatından elde edilmiştir. Bu halofilik bakteriden üretilen PHB'nin üretim ve ekstraksiyon metodu patent aşamasındadır.

1.2.1.1 PHB'nin Fiziksel Özellikleri

Polimerin moleküler ağırlığı bakterinin yapısıyla alakalıdır. Yani türüne, büyüme koşullarına, hücrenin yaşam şekline bağlıdır. Ve 60.000 - 2.000.000 Da arasındadır (Dunlop, 1973). PHB hücre içerisinde sıvı, atmosferde katı halde bulunmaktadır ve organik olan bir çözücü ile hücre içerisinde özütlendiğinde kristal yapıya geçer. PHB aynı zamanda, katı fakat kırılgen bir yapıya da sahiptir. Erime sıcaklığı, 157 - 188 °C dır. Termoplastik yapıya sahip olmasından kaynaklıda presleme yapılarak şekil verilebilir (Dave vd., 1996; Madison vd., 1999; Lafferty vd., 1998). UV ışınlarına karşı dirençli olan PHB aynı direnci asit ve baz uygulamalarına karşı gösteremez. Polimer su ve hava geçirmez özellikte de olduğu için hidrolize olan parçalanma karşı dirençli olduğu için kullanım alanlarını daha da genişletmektedir (Poirier, 2002).

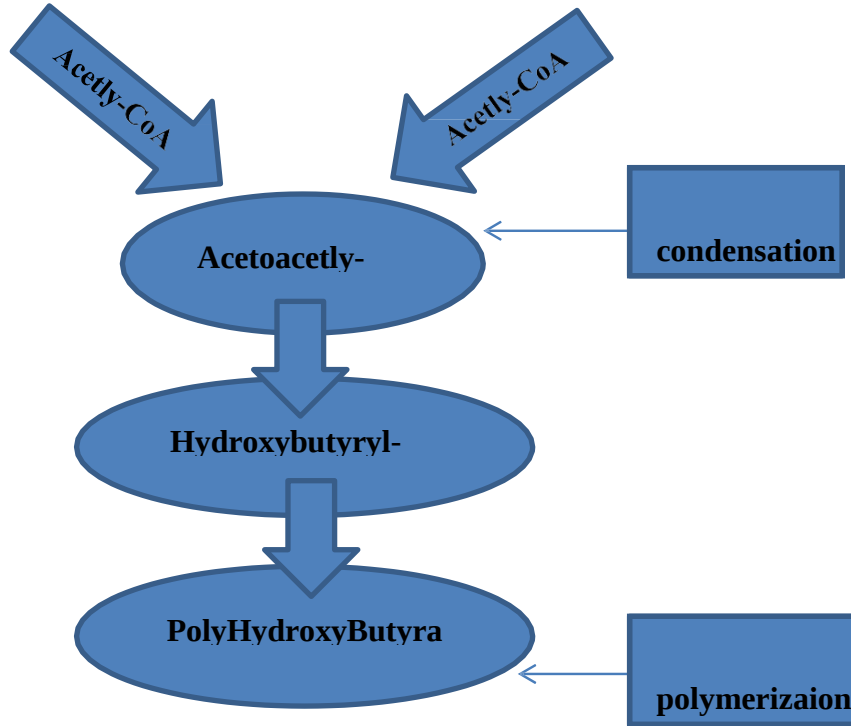
PHB'ler, biyosentetik köken, monomerlerin kimyasal yapısı, monomer büyüklüğü ve polyesterdeki monomer içeriğine göre sınıflandırılır. Mikrobiyal biyoplastiklerin sınıflandırılması, Luengo tarafından Tablo 1'de ki gibi belirtilmiştir.

Tablo 1: Mikrobiyal biyoplastiklerin sınıflandırılması (Luengo vd., 2003).

SINIF	ALT SINIF
Biyosentetik Köken	Doğal biyoplastikler: Mikroorganizmalar tarafından genel metabolitlerden üretilir. (Örneğin: PHB).
	Yarı Sentetik biyoplastikler: Mikroorganizma tarafından sentezlenemeyen bazı öncü maddelerin besiyerine eklenmesine gerek vardır. (Örneğin: Aromatik monomerler içeren PHA'lar).
	Sentetik biyoplastikler: Bunlar sadece kimyasal sentezlerle elde edilebilen doğal olanlara benzeyen polyesterlerdir. (Örneğin: Sentetik termoplastik polimerler).
Monomerlerin Kimyasal Yapısı	Alifatik yağ asiti içeren biyoplastikler: Doymuş veya doymamış monomerler, düz veya dallanmış monomerler içeren biyoplastikler.
	Aromatik yağ asiti içeren biyoplastikler
	Hem alifatik hem de aromatik yağ asiti içeren biyoplastikler
	Değişik bileşikler içeren biyoplastikler. (Örneğin: poli-3-glutamik asit, poli-3-L-malik asit vs.).
Monomer Büyüklüğü	Kısa zincirli biyoplastikler. (Örneğin: γ -5 karbon atomu içeren PHA'lar).
	Orta zincirli biyoplastikler. (Örneğin: 6-14 karbon atomu içeren PHA'lar).
	Uzun zincirli biyoplastikler. (Örneğin: 14 karbon atomundan fazla karbon atomu içeren PHA'lar).
Polyesterdeki Monomer İçeriği	Homopolimerik biyoplastikler: Biyoplastikte tek bir monomer vardır.
	Heteropolimerik biyoplastik (Kopolimer): Biyoplastikte birden fazla monomer vardır.

1.2.1.2 PHB'nin Kimyasal Yapısı

Biyoplastikler çok sayıda mikroorganizma tarafından uygun olmayan büyüme koşullarında oluşturulur. (Lafferty vd., 1988; Jan vd., 1996) . Genel olarak karbon kaynağının çok fazla olduğu durumlarda, fakat azot, oksijen, fosfor, kükürt, magnezyum, potasyum ve demir gibi büyüme için gerekli temel besin maddelerinin eksikliğinde biyoplastikler sentezlenmektedir (Findlay vd., 1983; Lafferty vd., 1983; Anderson vd., 1990; Brandl vd., 1991; Valentin vd., 1994; McCool vd., 1991; Jan vd., 1996). Polimerin biyosentezinin olabilmesi, monomerlerin oluşumu ve birleştirilmesi şeklinde, iki enzimatik aşama olmasını gerektirir. Bu enzimlerin performansına bağlı olarak üretim seviyesi, zincir uzunluğu ve oluşan kopolimerin kompozisyonu değişiklik gösterebilir (Taguchi, 2001). PHB'nin hücre içi birikiminin çok miktarda değerlere ulaşabilmesi için yüksek NAD(P)H, yüksek Asetil-CoA ve düşük serbest CoA düzeyinin olması gerekmektedir. Bu şartlar, mikroorganizmalara göre değişir ve genelde azot, potasyum, sülfür veya oksijenin sınırlandırılması gibi büyümeyi sınırlandırıcı etkenlerle ilişkilendirilir (Braunegg, 1998).



Şekil 2: PHB Sentezi.

PHB oksijenli olan bir ortamda parçalandığında ortaya karbondioksit (CO_2) ve su (H_2O) çıkar. Oksijensiz olan ortamda parçalandığında ise ortaya çıkan ürün metan (CH_4) dır (Page, 1992; Lee, 1996; Braunegg, 1998). Parçalanma sonucunda nitrojen oksidi ortaya çıkmaması çevre sağlığı açısından oldukça önemlidir. Parçalanma süreleri ilave edilecek olan katkı maddesiyle beraber ayarlanabilir. (Chen vd.,1991; Dave vd., 1996; Madison ve Huisman, 1999). Parçalanmada önemli olan üç tane faktör vardır. Biyolojik faktörler; bakteri, mantar ve yüksek yapılı organizmalar, kimyasal olan faktörler olarak; hidroliz ve oksidasyon, fiziksel olan faktörler ise; güneş ışığı, ıslanma ve mekanik yıpranmadır (Madison, 1999).

1.2.2 Çalışmada Kullanılan Destek Materyalleri

Kullanılan partiküller ve özellikler aşağıda verilmiştir.

1.2.2.1 Odun Unu

Öğütülmüş olarak kullanılan odun unu, çok küçük görünüme sahip bir destek materyalidir. Genel olarak 400 μm kalınlıkta olan 40 mesh öğütülmüş odun unları polimer veya plastik kompozitlerde kullanılmak üzere tercih edilmektedir. Hacim kütle yoğunluğu 0,1-0,3g/cm³ civarında olan odun ununun en boy oranları 3/1 ve 5/1 arasında değişmekte olup, özgül kütleleri 1,3-1,4 g/cm³ arasındadır (Niska ve Sain, 2008).



Şekil 3:Odun unu.

Odun unu selüloz, hemiselüloz ve ligninle beraber çeşitli ekstraktif maddeleri de içerir. Odun ısıtıldığı zaman yüksek sıcaklıkta erimeyen odun 190 0C üzerinde parçalanmaya başlar. Bozulan lignin ve hemiselüloz bu parçalanmaya sebep olur. Odun için en önemli bileşen olan selüloz ise 2400C üzerinde parçalanmaya başlar (Klyosov, 2007). Maliyet açısından oldukça düşük olan odun unu, bulunabilirlik açısından da kolay olduğu için birçok kompozit de destek materyali olarak kullanılmaktadır. Polimer ile işleme süresinde diğer yaygın kullanılan destek liflerine göre yoğunluk ve soyunma direncinin düşük olması odun ununu avantajlı kılmaktadır (Nunez vd., 2002; Hristov vd., 2004).

1.2.2.2 Mikro kristalin selüloz (MCC)

Güçlü bir mineral asit olan hidrojen klorit ile hidrolitik degradasyon sonucunda saflaştırılmış selülozun amorf bölgelerinin uzaklaştırılması ile elde edilen mikro kristalin selüloz, kristalit kümelerinden oluştuğundan oldukça fazla kristalin bir yapıya sahiptir (Hanna vd., 2001).



Şekil 4:Mikrokristalin selüloz.

Birçok matriks materyalle yüksek uyumluluğa sahip olan mikro kristalin selüloz, düşük basınç ve düşük kimyasal re aktivitede oldukça uyumludur. Beyaz renkte, kokusuz ve tatsız olmasıyla beraber içerisinde organik veya inorganik herhangi bir katkı maddesi bulundurmamaktadır. Aynı zamanda çoğu organik çözelti, seyreltik asit ve suda çözünme göstermezler (Mashadi ve Newton, 1987).

1.2.3 Çalışmanın Amacı

Günlük hayatımızın hemen her köşesinde en az bir polimerik veya plastik malzeme görebiliyoruz. Farklı malzeme üretiminde kullanılan polimer içerikli materyaller hayatımızın bir çok alanında kullanılmaktadır. Bu kullanımı daha yaygın hale getirip, daha sağlıklı ve geri dönüşebilir olması için biyopolimerlere verilen önem artmıştır.

Biyopolimerler canlı organizmalar tarafından üretilen polimerlerdir. Bunlar biyolojik olarak yıkım yaşayabilirler ve bu yıkım sonucu ortaya karbondioksit (CO₂) ve su (H₂O) çıkar. Polimerler ve biyopolimerler arasındaki ana fark yapısal olarak incelendiğinde görülebilmektedir. PHB biyolojik olarak uyumlu, parçalanabilir ve yenilenebilir olduğu için kendisine olan ilgi her geçen gün artmaktadır. PHB bakteri polimeridir ve birçok bakteri tarafından sentezlenip parçalanmaktadır (Bruney vd., 1998).

Endüstriyel yollarla üretilen biyoplastikler polietilene oranla dört kat daha fazla serttir. Petrol kökenli polipropilene göre daha kristal yapıda, özgül ağırlık bakımından daha yüksek, UV'ye dirençli olan PHB bu özelliklerinden dolayı üretimi konusunda iyi bir seçenek olarak belirlenmiştir (Barham vd., 1984; Yılmaz ve Beyatlı, 2003). Doğaya bırakıldığında tamamen parçalanabilmesi, çevre kirliliği yaratmaması gibi özelliklerinden dolayı PHB'nin endüstriyel uygulamalar açısından önemi her geçen gün artmaktadır (Page, 1992; Lee, 1996). PHB katkılı malzemeler üretilmesi hem yenilenebilir malzemeler elde edecektir, hem de petrol kökenli ürünlerin kullanımını azaltmaya yönelik olacaktır. PHB;

- Tıp
- Veterinerlik
- Kimyasal elde edilmesi
- Tek kullanımlık ürünler
- Paketleme filmleri
- Otomotiv

Ve daha birçok sektörde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Benzer malzemelere göre, daha dayanıklı UV'ye karşı dirençli, hafif ama sağlam malzemeleri üretebilmek için büyük bir fırsattır. PHB üretimi ve kullanımına tam anlamıyla geçildiği takdirde geri kazanabilir olması özelliğinden dolayı ülke ekonomisi daha iyiye gidecektir.

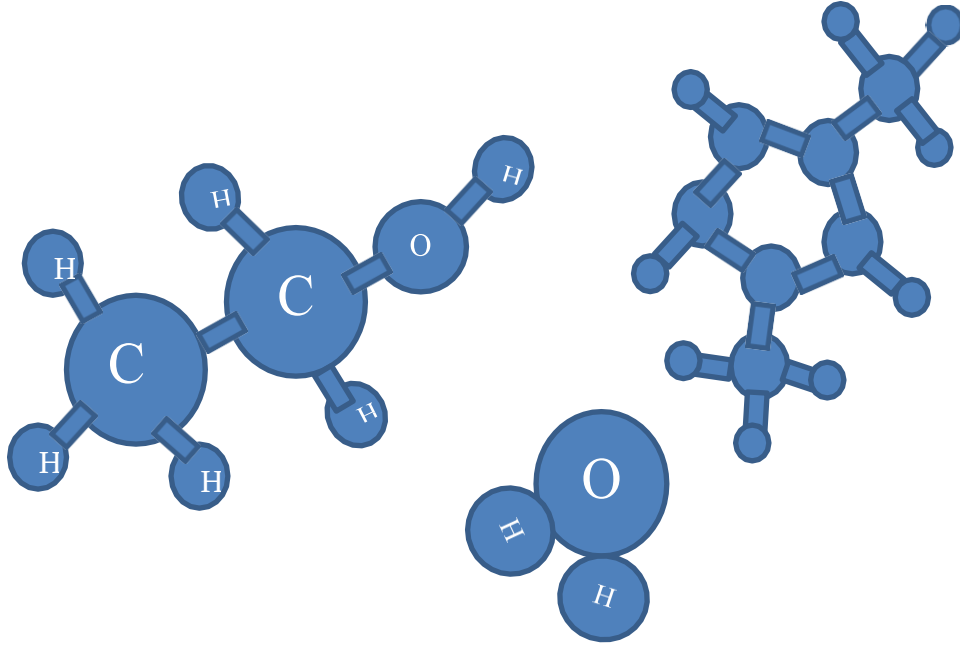
Bu çalışmanın ilk kısmında PHB polimerine %5 ve % 10 oranında mikrokristalin selüloz ve odun unu ilave edilmiştir. Kompozit filmlerin hazırlanması için solvent yöntemi kullanılmıştır. Çalışmanın ikinci kısmında ise, elde edilen kompozit filmlerin SEM, XRD, FTIR ve TGA analizleri yapılmıştır. Çalışmanın amacı; mikrokristalin selüloz ve odun unu ilaveli biyokompozit filmler üretmek ve karakterize etmektir. Bununla beraber farklı oranlarda kullanılan destek maddelerinin kompozit filmler üzerinde ki fiziksel, mekaniksel ve termal özelliklerini ne şekilde etkilediğini incelemektir.

BÖLÜM 2

LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Polimerler

Yunanca'da çok parçalı anlamı taşıyan polimer, monomer olarak adlandırılan küçük haldeki moleküllerin birbirlerine eklenmesiyle meydana gelen uzun zincirli moleküllerdir. Kimyasal tepkimeler sonucunda oluşan polimer oluşması olayına polimerleşme denir. Polimerleşme Şekil 5'de gösterildiği gibidir.



Şekil 5: Monomerlerden polimer oluşumu (Polimerleşme).

Artan nüfus ve geçen zamanla beraber üretim maliyetlerinin genel olarak düşük olması, kolay şekil alabilme ve istenilen şekilde üretilebilmelerinden dolayı polimerlere olan ilgi artmış ve her alanda kullanımı yaygınlaşmıştır (URL-2, 2015).

Kovalent bağlar yardımıyla, birçok monomerin bir araya gelmesiyle oluşan, yüksek molekül ağırlığına sahip yeni materyallere polimer denir (Carley, 1993). Polimerler doğal ya da sentetik olabilmektedir. Bir polimer içerisine plastikleştirici, stabilizatör veya diğer

katkı materyalleri eklendiğinde plastik olarak adlandırılırlar (Osswald ve Menges, 1996; Maya vd., 2007).

Fiziksel özelliklerine göre polimerler 3 gruba ayrılırlar. Bunlar;

- Termoplastik Polimerler
- Termoset Polimerler
- Elastomerler

Termoplastikler, ısıtıldıkları zaman eriyebilen ve yeniden şekillendirilebilen polimerler olarak adlandırılırlar. Termoplastikler yüke maruz kaldıklarında kalıcı deformasyona uğramazlar (URL-2, 2015). Termoplastik malzeme örneği Şekil 6’da gösterildiği gibidir.



Şekil 6:Termoplastik malzeme örnekleri (URL-2, 2015).

Termosetler, kritik bir sıcaklığın üzerinde kalıcı olarak sertleşen ve tekrardan yumuşamayan polimerlerdir. Yani termoplastiklerden farklı olarak bir kere şekillendirildikten sonra bir daha ısıya maruz bırakılarak eritilip yeniden şekil verilememektedir. Genel olarak termosetler sert malzemelerdir (URL-3, 2015).

Termoset malzeme örneği Şekil 7’de gösterildiği gibidir.



Şekil 7: Termoset malzeme örnekleri (URL-3, 2015).

Elastomerler ise yapılarında viskozite ve elastisiteyi bir anda taşıyan termoplastiklerin bir alt grubudur. Termoplastiklerden farkı ise yüksek oranda şekil değiştirme kabiliyetlerine sahip olmalarıdır. Zorlanmaya maruz kalan elastomerler, zorlanma durumu ortadan kalktığı zaman eski şekillerini geri kazanırlar (URL-4, 2015). Elastomer malzeme örneği Şekil 8’de gösterildiği gibidir.



Şekil 8: Elastomer malzeme örneği (URL-4, 2015).

Oldukça yüksek kullanım alanına sahip olan polimerler birçok özelliğinden dolayı farklı kompozit üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Carley, 1993). Yapısal olarak zayıf oldukları için polimer kompozitlerin mekanik özellikleri düşüktür. Dirençlerinin düşük olmasıyla beraber oldukça düşük şok direnime sahip olmaları farklı destek materyalleriyle kullanılmasında fayda sağlamaktadır. Yüksek performansı olan materyal destekli polimer kompozitlerin direnç özellikleri ve modülleri oldukça yüksektir (Dönmez ve Çavdar, 2011).

Genel olarak odun ürünü ilaveli polimer kompozitler direnç bakımından yüksek, masraf olarak düşük bakım maliyeti, boyutsal kararlılık, nem ve biyolojik saldırılara karşı yüksek direnç göstermeleriyle beraber geri dönüşüm özelliği olarak ise sorunsuz malzemelerdir (Schut, 2001).

Polimer matriks kompozitlerde, kullanım alanını genişletmek ve yapısal olarak daha iyi hale getirmek için bir çok nano/makro partikül, bağlayıcı kimyasallar ve bazı ürünler için farklı şişirme kimyasalları kullanılmaktadır. Bu çalışmada, PHB'ye mikro kristalin selüloz ve odun unu ilave ederek elde edilen örnekler belirli testlere tabi tutulup, karakterizasyonu araştırılmıştır. Çalışmada kullanılan polimer matriks ve destek partiküllere ait başlıca özellikler kısaca özetlenmiştir.

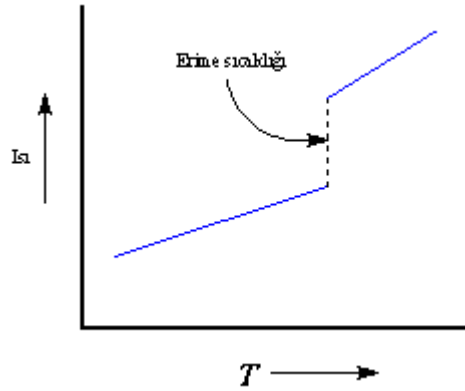
Metallere ve seramiklere göre daha düşük yoğunlukta olmaları, belirli polimerlerde olan iyi dayanım, yüksek korozyon direnci, düşük elektrik ve ısı iletkenlik polimerlere olan ilgiyi daha da artırmaktadır. Fakat metaller ve seramiklere göre düşük dayanım, düşük elastisite modülü (katılık), bazı polimerlerin güneş ışığına ve diğer radyasyon formlarına maruz kaldıklarında ki bozunumlarından dolayı kullanım alanları aynı zamanda da daralmaktadır (Vural, 2013).

2.2 Polimer ve Polimer Matriks Kompozitler

Doğal ve sentetik yapıda ki hammaddeler kullanılarak polimer üretimi gerçekleştirilebilir. Etilen, vinil klorür, stiren, propilen, akrinoritnil gibi monomerler polimer üretiminde kullanılmaktadır. Polimerlerin amorf, kristal ve yarı kristal halleri hakkında bilgi sahibi olduğumuzda termal davranışlarında söz edebiliriz. Kristal özelliğe sahip bir polimer sağlam yapıdadır. Amorf özelliğe sahip ise şekil değiştirebilen, kolay şekil alabilen bir yapı gösterir. Genellikle kristal yapıda olan polimerler basit yapıdadırlar. Amorf özelliği taşıyan polimerler ise oldukça karışıktırlar. Polimerlerin birçoğu, kristal düzeninde bir katı ile viskozitesi yani amorf halinin karışımı şeklinde bulunur. Amorf ve kristal

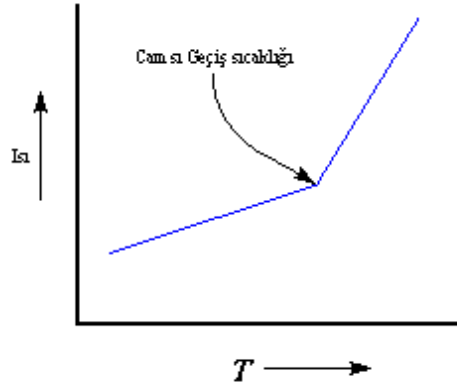
bölgenin bir arada bulunduğu polimerler ise yarı kristal polimerlerdir. Bu bölgeler özellik bakımından farklılıklar göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda amorf halde olan polimer doğrusal yapıdadır ve kauçuksu özellik gösteren bir eriyiktir. Bu yüzden zincirleri birbirine geçmiş yumak görünümündedir. Molekülleri rastgele dönme ve bükülme hareketi yapar. Düşük sıcaklıklarda ise aynı polimer sert bir katıdır. Bir polimer soğutulduğunda birbirinde farklı iki mekanizma ile kristallenir. Bunlardan biri kristallenme diğeri ise camsılaşmadır. Pratik uygulama olarak bir polimerik maddenin ne tür bir uygulamaya ait olduğunu belirleyen faktörlerden biri T_e (kristal erime noktası) ve T_g (camsı geçiş sıcaklığı) ile belirlenir (MEGEP, 2008).

Erime Sıcaklığı (T_e); Temel olarak iki tane dönüşüm sıcaklığı olan polimerik malzemelerde, birincisi kristal erime noktasıdır (T_e) ve polimerde ki kristal kısımların erimesiyle alakalıdır. Sıvı halde olan bir polimer örneği soğutulmaya başladığında enerjisi azalacağı için, moleküllerin dönme ve titreşim hareketleri de azalmaya başlar. Polimerin kristallenmesi yeteri kadar soğuma gerçekleştiğinde gözlenir. Eğer düzgün olarak simetri sağlanırsa, polimer molekülleri düzenli bir örgü yapısında sıralanır ve kristallenme oluşur. Tam olarak bu noktadaki sıcaklık T_e 'dir (MEGEP, 2008).



Şekil 9: Kristal polimerlerde erime sıcaklığı (MEGEP, 2008).

Camsı Geçiş Sıcaklığı (T_g); Moleküller arası enerjinin azalması polimer sıcaklığının azalmasıyla alakalıdır. Ancak kristallenme gerçekleşmezse, molekül zincirindeki uzun mesafeli hareketler durur ve bir müddet sonra öyle bir noktaya ulaşılır ki, bu noktada ki sıcaklık camsı geçiş sıcaklığıdır (T_g). Tamamıyla kristal yapıda olan polimerlerde doğal olarak T_g yoktur. Ancak polimerlerin bir kısmı kristal yapıda oldukları için çoğu polimerlerde iki özellikte gözlenmektedir (MEGEP, 2008).



Şekil 10: Kristal polimerlerde camsı geçiş sıcaklığı (MEGEP, 2008).

2.3 Polimer Matriks/Destek Materyalleri

Polimer matriks ve destek materyali olarak en az iki farklı materyalden oluşan kompozit materyaller kendi kompozitlerinden farklı özelliklere sahip olmaktadır. Polimer matriks devamlı bir faz halinde olurken, destek materyalleri devamlı, kesintili lifler ya da partikül tozlar halinde olabilmektedir.

Kompozitin özelliklerini değiştirmek ve maliyetini düşürmek adına polimer endüstrisinde, farklı destek materyalleri kullanılmaktadır. Bu destek materyalleri, küresel, polihedron ya da lifler gibi değişik geometrilere olabilir. Bir destek materyalinin tarihte ilk kullanımı Goodrich'in lastiğe karbon karası katmasıyla başlamıştır ve bunu Baekland'in fenol formaldehit plastiğine odun unu eklemesi takip etmiştir (Harnby vd., 1992).

Geçen zamanla birlikte, biyopolimerlerin polietilen veya polipropilen gibi daha güçlü ve daha şekillendirilebilir olan polimerlerle rekabet etmesi için fonksiyonel özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla farklı yöntemler denenmiştir (Wang vd., 2005).

Biyopolimerlerin büyük kısmı bütün organizmaların büyüme döngüleri sırasında kimyasal ve biyolojik olarak sentezlenmektedir. Polimerlerin sentezlerine bağlı olarak, tarımsal kaynaklarda ki agro-polimerler gibi, biyo kütlelerden elde edilen polimerlere örnek olarak nişasta, mikrobiyal üretimden elde edilen polimerlere örnek olarak polihidroksialkanotlar, tarımsal kaynaklardan elde edilen monomerler kullanılarak kimyasal olarak sentezlenen polimerlere örnek olarak Polilaktik asit verilebilir. Aynı

zamanda hem monomerleri hem de polimerleri fosil kaynakların sentezinden elde edilen polimerlerde vardır (Bordes vd., 2009).

Doğal polimerlerin birçoğu suda çözündüğünden birçok doğal polimer karışımının üretiminde solvent, dispersiyon aracı ve plastikleştirici olarak su kullanılmaktadır. Proteinler ve polisakkaritler doğal polimerlerin ana bileşenlerini oluşturmaktadırlar. Bu yüzden su ve birbirleriyle olan etkileşimleri bu materyallerde ki yapısal özelliklerin ilişkilerini vermektedir (Yu vd., 2006).

Selüloz uzun fibröz hücrelerin yapısal materyali olduğu için son derece güçlü destek materyallerdendir. Yaygın şekilde bulunabilir olması, fiyatının uygunluğu, çevre dostu, yanmayla kolayca geri dönüştürülebilir, üretimde düşük enerji tüketimi gereksinimlerinden dolayı selüloz nanofiberleri çok güçlü nanokompozitlerin hazırlanması için kullanılan nanomateriyallerin ilgi çekici bir sınıfı haline gelmiştir.

2.4 Polimer Kompozit Hazırlama Yöntemleri

Nano veya biyokompozitlerin hazırlanmasında uygun metodun seçimi doğal materyalin işleme olanaklarıyla sınırlıdır. Doğa, birçok matriks polimerleri kendisi ürettiğinden, hem eriyikte hem de solüsyonda sadece uygun olan partiküllerle karışma ve birleşme sağlamaktadır (Sorrentino vd., 2007). Son zamanlarda, nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan yöntemler;

- Karıştırma Makineleri
- Çift Merdaneli Öğütücü
- İç Karıştırıcılar
- Eriyik Karıştırıcılar
- Ekstruder
- Enjeksiyon Kalıplama şeklindedir.

2.5 Polimer Matriks/Destek Materyal Arasındaki Etkileşimler

Polimer matriks kompozitlerde çeşitli partikül desteği varsa, bu kompozit materyaller fiziksel ve mekaniksel özellikleri belirlemede önemli rol oynar.

Genel olarak partikül ve polimer matriks arasında oluşan yapışma fazları kompozit sertliğini çok az etkiler. Fakat uzun süreli özellikleri, nem stabilizasyonu, yorma,

yapışma, kabalık ve direnç gibi özellikler üzerinde fazla etkiye sahiptir. Ancak bu özellikler yapışma, birleştirme ya da uyumluluk sağlayan başka kimyasallarla iyileştirilebilir (Oksman ve Bengtsson, 2007; Niska ve Sanadi, 2008). Plastik matriks ve katı yüzeyler arasında ki etkileşimler heterojen çekirdeklenme için önemli bir kuvvet olmaktadır (Throne, 1996). Odun ununun polimer matrikse eklenmesi, ya odun ununun kendi içerisinde ya da odun unu ve polimer matriks arasındaki yüzeyler arasında bir miktar boşluk bulunabilmektedir (Proses süresince tamamıyla çökmemiş olan selüler odun yapısında delikleri yada boşlukları gibi). Boşluk hacminin çözünürlüğünün artmasında ki sebep daha fazla gaz molekülleri içermesidir. PP ve PE gibi hidrofobik polimer için, partikül ve polimerler arasında yüzeyler arası bölgeler ıslanmazlar. Hızlı gaz hareketi için kanal hizmetini fazlar arası bölgeler verir ve böylece etkili bir difüzyon sağlanabilir (Matuana vd., 1996).

BÖLÜM 3

MATERYAL ve METOD

3.1 Materyal

Bu çalışmada Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Biyoteknoloji Araştırma Laboratuvarı tarafından üretilen PHB ve Goodfellow sitesinden alınan fabrikasyon PHB olmak üzere iki farklı PHB kullanılmıştır.

Sarıçam odununu (80 mesh) ve mikrokristalin selüloz destek partikülleri olarak kullanılmıştır. Kloroform ise çözücü olarak kullanılmıştır.

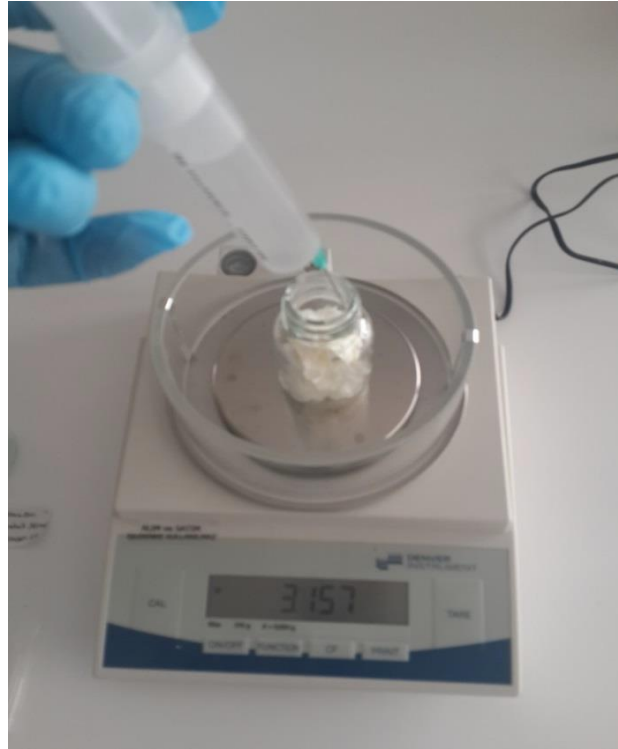
3.2 Metod

Bu çalışmada PHB'nin bazı fiziksel ve morfolojik özellikleri belirlenmiş ve kimyasal analizleri yapılmıştır. Dökme üretim yöntemlerinden solvent yöntemi kullanılarak kompozit filmler üretilmiştir. Üretilen kompozit filmlerden deneme örnekleri alınarak karakterizasyon testleri yapılmıştır.

Örnekler için gerekli olan gram ağırlığı 50 ml lik şişeye göre belirlenmiştir. %5 ve %10 luk olmak üzere iki tür PHB den uygun gram ağırlıkları alınarak hassas terazide tartıldıktan sonra kloroform içinde uygun sıcaklıkta çözünmüştür. Daha sonra kloroform içinde çözünen PHB'ye MCC ve odununu eklenerek örnekler hazırlanmıştır. Petri kabına dökülen örnekler çeker ocakta gerekli olan kuruma sağlanıncaya kadar bekletilmiştir. Kuruyan örnekler belirlenen ölçülerde kesilerek TGA, FTIR, XRD ve SEM analizlerine tabii tutulmuştur.



Şekil 11: Çalışmada kullanılan malzeme örneklerinin tartılması.



Şekil 12: Çalışmada kullanılan PHB'ye kloroform eklenmesi.



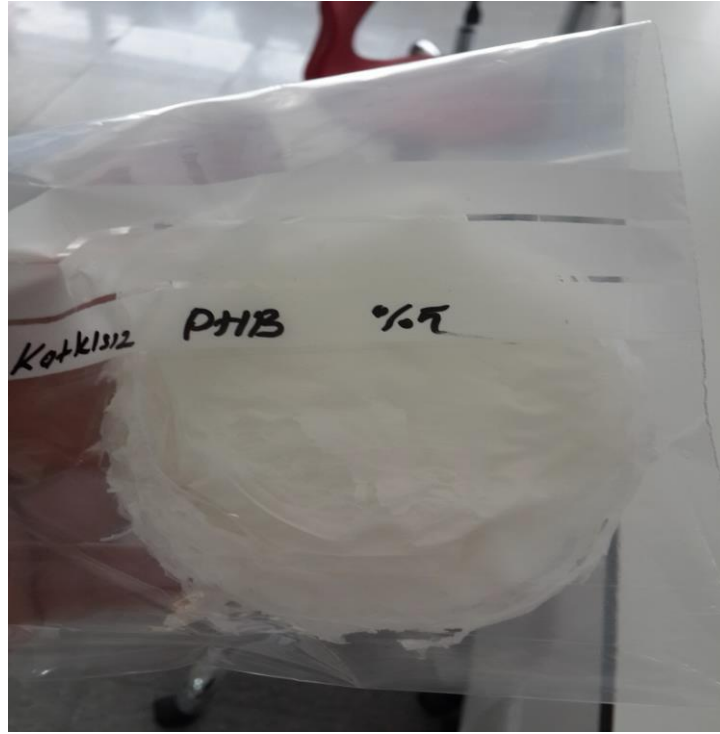
Şekil 13: Çalışmada kullanılan PHB'nin kloroform içinde çözündürülmesi.



Şekil 14: PHB'nin kloroform içinde çözünmüş hali.



Şekil 15: Çeker ocaktaki PHB'den kloroformun uzaklaştırılması.



Şekil 16: Elde edilen %5lik PHB.

Çalışmada kullanılan PHB'nin tartılma işlemi Şekil 11'de, kloroform eklenmesi Şekil 12'de, PHB'nin kloroform içerisinde çözündürülmesi Şekil 13'de, kloroform içindeki çözündürülmüş hali Şekil 14'de, PHB'den kloroformun çeker ocakta uzaklaştırılması Şekil 15'de ve elde edilen %5 lik katkısız PHB görüntüsü de Şekil 16'da verilmiştir. UV ışınlarına karşı dayanımı orta derecede olan PHB'nin, maksimum çalışma sıcaklığı 90-95 °C dir. Yoğunluğu $1,25 \text{ g/cm}^{-3}$ ve kopma uzaması %6- 7 civarındadır.

3.2.1 Partiküllerin Özelliklerini Belirlemede Kullanılan Yöntemler

Partiküllerin özelliklerini belirlemede kullanılan yöntemler aşağıda belirtilmiştir.

3.2.1.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)



Şekil 17: SEM cihazı (URL-6, 2015).

Şekil 17'de SEM cihazının görüntüsü verilmiştir Çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taraması prensibiyle çalışan taramalı elektron mikroskobu en sık kullanıldığı biçimiyle, yüzeyden yayılan ikincil (secondary) elektronlarla yapılan ölçüm, özellikle yüzeyin engebeli yapısıyla ilişkili bir görüntü oluşturur.

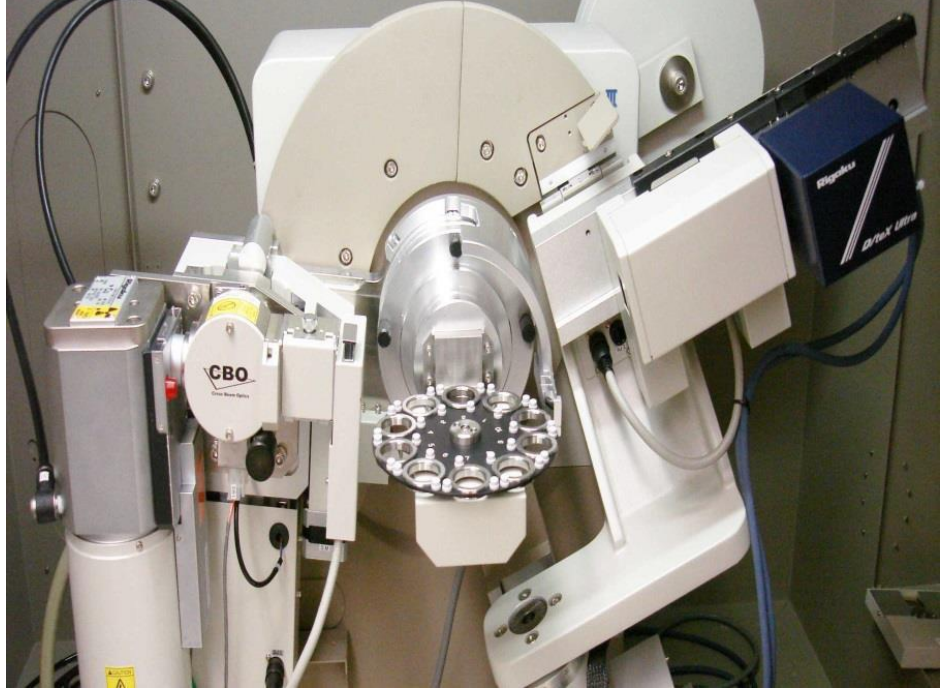
3.2.1.2 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Numune kütlesinin, numunenin sıcaklığına ya da zamana göre ölçülmesine termogravimetrik analiz denir. Genel olarak sabit sıcaklık değerinde ısıtılan numune aynı şekilde ya ısıtılır ya da sabit bir sıcaklıkta tutulur. TGA eğrilerinin birinci türevi zaman ya da sıcaklığa bağlı olarak kullanılabilir. Bu değerler de kütle değişimini gösterir. Bu eğrilere DTG eğrileri adı verilir. TGA ölçümünün sonunda kütlenin ya da % kütlenin zamana ya da sıcaklığa karşı grafiği TGA eğrileri olarak görüntülenebilir. Numunenin birkaç farklı yoldan malzeme kaybıyla ya da onu saran ortamla reaksiyona girmesiyle kütle değişikliği oluşur. Bu oluşumda TGA eğrilerinde bir adım şeklinde ya da DTG eğrilerinde bir doruk noktası şeklinde oluşur (URL-7, 2015).

Kimyasal bileşim analizinde polimer bazlı numunelerde TGA kullanılmaktadır. Test sırasında bir numunenin kütlesinin, numunenin sıcaklığına ve zamana göre değişimi, kontrollü atmosfer altında ölçülmektedir. Numunenin ısı ve oksidatif dengesinin ölçülmesinde ve bileşen özelliklerinin karakterize edilmesinde en sık kullanılan yöntem TGA dır. Bu teknik ile malzemenin bozulmasına, oksidasyonuna ya da bileşenlerinden uçucu moleküllerin kaybına bağlı olan kütledeki artış ya da azalış değerlerine ulaşılabilir. TGA polimer bazlı malzemeler için kullanılan önemli bir ısı analiz yöntemidir (URL-8, 2015).

3.2.1.3 X-ışını Kırınım Analizi (XRD)

X-ışınları tarafından oluşturulan kırınım deseninden atomik düzeyde bilgi edinmek için kullanılan bu yöntem X-ışını kırınım analizi adı verilir. Kristale zarar vermeden yapısı hakkında bilgi veren güçlü bir yöntemdir. Malzeme karakterizasyonu açısından endüstriyel ve bilimsel araştırmalarda; fizik, kimya, biyoloji, biyokimya, malzeme ve metalürji, jeoloji, seramik ve birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bir katıda ki düzlemler arası mesafe, tek kristalin ve taneciğin yönelimi, bilinmeyen bir malzemede ki kristal yapı, tanecik boyutu, stresi ve şekli hakkında bilgiler elde edilebilmektedir (URL-9, 2015).



Şekil 18: XRD cihazı.

Şekil 18’de XRD cihazının görüntüsü verilmiştir. Kristallik derecesinin araştırılmasında X-ışını kırınım analizinden yararlanılmıştır. XRD analizinde; 40 kV voltaj ve 30 mA elektirik akımına sahip Şekil 52’’de verilen Rigaku Smartlab marka cihaz kullanılmıştır.

3.2.1.4 FTIR Analizi

Soğurma, moleküllerin titreşme ve dönme düzeylerini kızıl ötesi boyutunda uyarır. Bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşme genliklerini artırırken, kızıl ötesi ısımanın enerjisi moleküldeki bağları bozmaya yetmez, elektronik uyarma da yapamaz. Çeşitli bağların titreşim frekanslarını ölçerek ve moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir.



Şekil 19: FTIR cihazı.

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Biyoteknoloji Araştırma Laboratuvarı tarafından üretilen PHB ve Goodfellow'dan temin edilen saf ticari PHB'in FTIR spektrumları aşağıdaki gibidir. FTIR analizi Şekil 19'da verilen ($4000\text{--}800+\text{cm}^{-1}$) Thermo scientific FTIR (Made in Japan) marka cihaz kullanılarak tarama yapılmıştır.

BÖLÜM 4

BULGULAR VE İRDELEME

Çalışmada, Polihidroksibutirat (PHB) biyopolimerinin özellikleri üzerine %0,5 ve %10 gibi farklı oranlarda mikrokristalin selüloz (MCC) ve odun unu etkisi ve elde edilen kompozitlerin analizleri yapılarak bu destek materyallerinin etkisi araştırılmıştır.

4.1 MCC ve Odun unu İlaveli PHB Biyokompozit Filmlerine Ait Bulgular

Burada; MCC ve odun unu ilaveli PHB kompozitlerinin termal, yapısal ve morfolojik özellikleri araştırılmıştır.

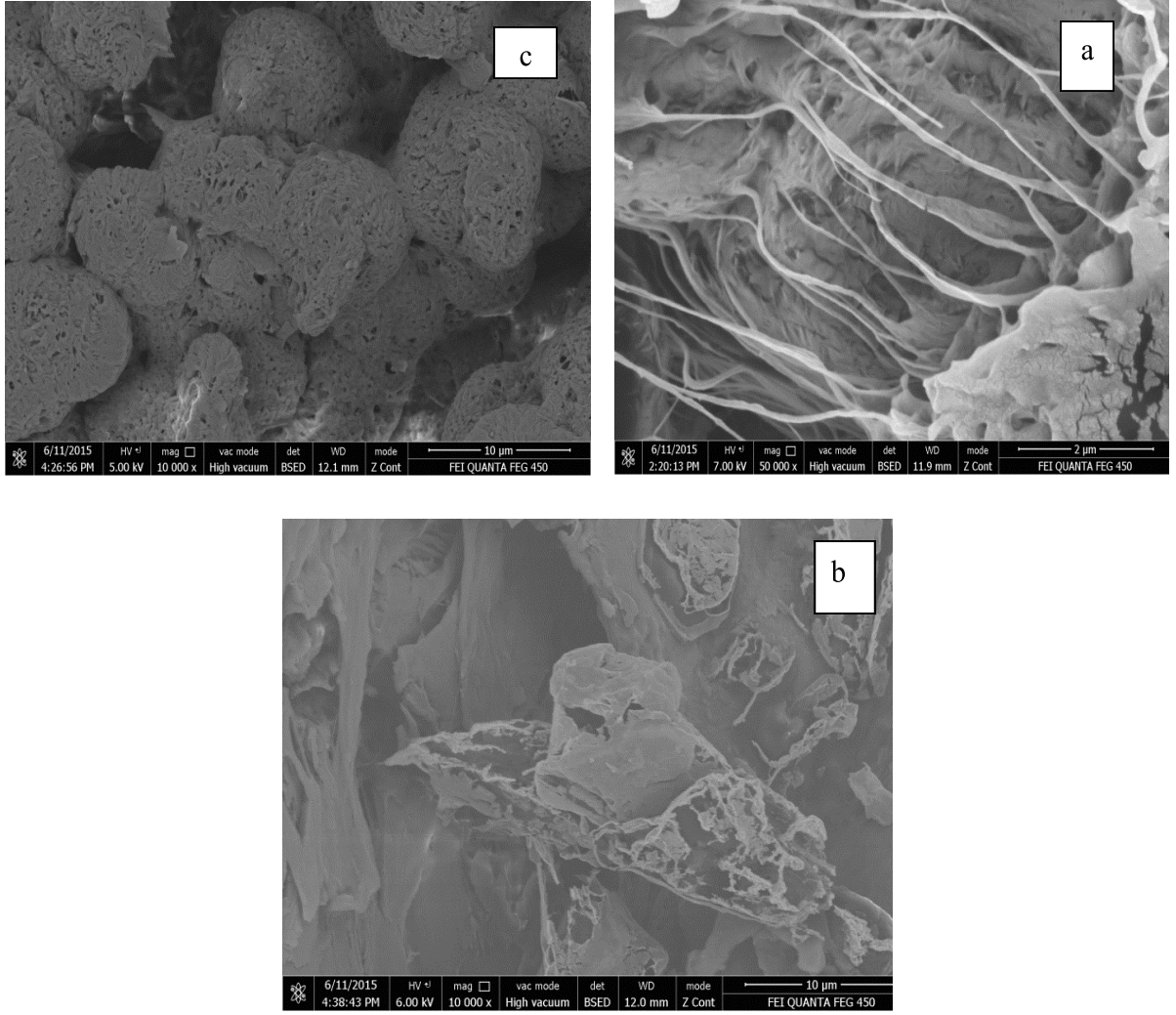
4.1.1 Morfolojik Özellikler

PHB biyopolimeri ve bio-esaslı dolgu maddeleriyle hazırlanan biyokompozit filmlerinin partikül, lif ve matriks etkileşimleri SEM ile incelenmiştir.

4.1.1.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

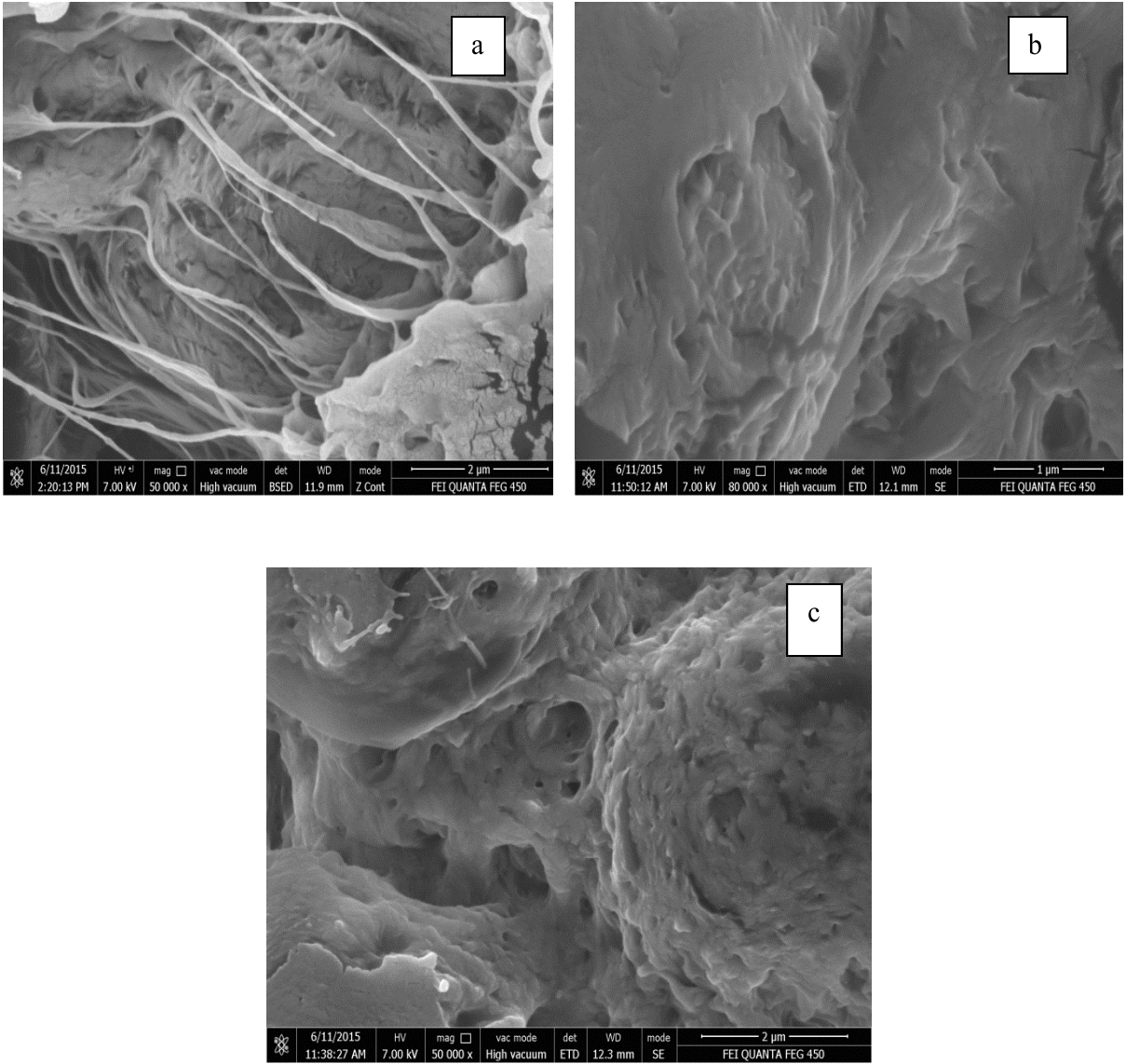
Hazırlanan örneklerin SEM görüntülerine göre;

Şekil 20 %5 MCC ve %5 odun unu dolgulu PHB'nin, Şekil 21 %10 MCC ve %10 odun unu dolgulu PHB'nin, Şekil 22 %10 MCC ve %10 odun unu dolgulu PHB(sentez) biyokompozit filmlerinin morfolojik yapılarını ve polimer matriksle etkileşimleri göstermektedir.



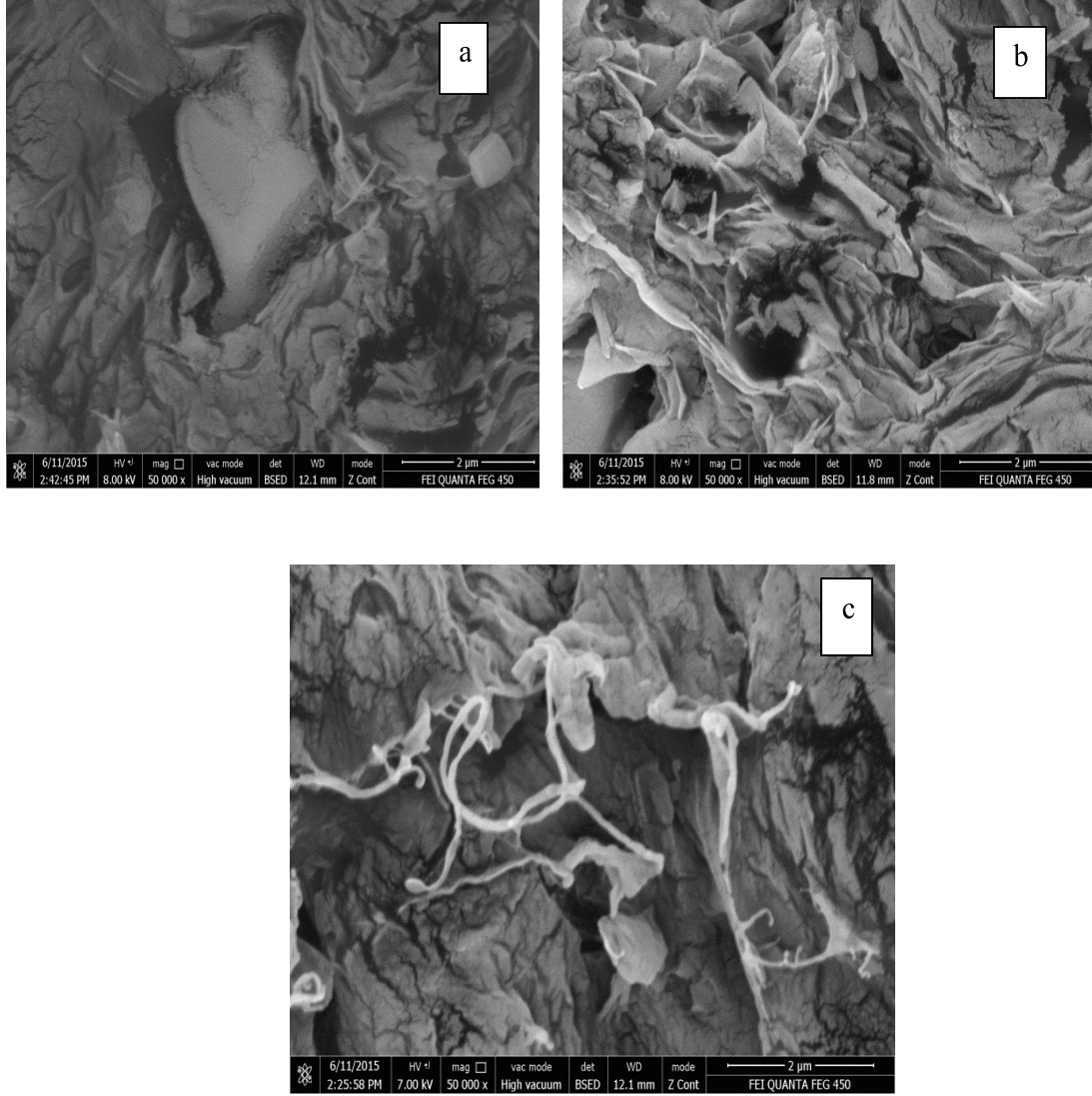
Şekil 20: PHB- kontrol, PHB+%5 MCC ve PHB+%5 odun unu biyokompozit filmleri. (a): PHB- kontrol, (b) PHB+%5 MCC, (c): PHB+ %5 Odun unu.

Şekil 20 (a)' da görüldüğü gibi saf PHB kompozitleri hayli poroz bir yapıda görülmektedir. %5 MCC ve odun unu ilavesiyle poroz yapının değiştiği gözlemlenmiştir. Ayrıca yapının daha homojen bir yapıya dönüştüğü ve poroz yapıyı oluşturan hücre çaplarının küçüldüğü saptanmıştır.



Şekil 21: PHB- kontrol, PHB+%10MCC ve PHB+ %10 odun unu biyokompozit filmleri. (a): PHB- kontrol, (b) PHB+%10 MCC, (c): PHB+ %10 Odun unu.

Şekil 21’de ise %10 MCC ve odun unu ilavesiyle MCC için iç yapının daha pürüzsüz bir hal aldığı, buna karşın odun unu için poroz hücrelerin halen görüldüğü söylenebilir.

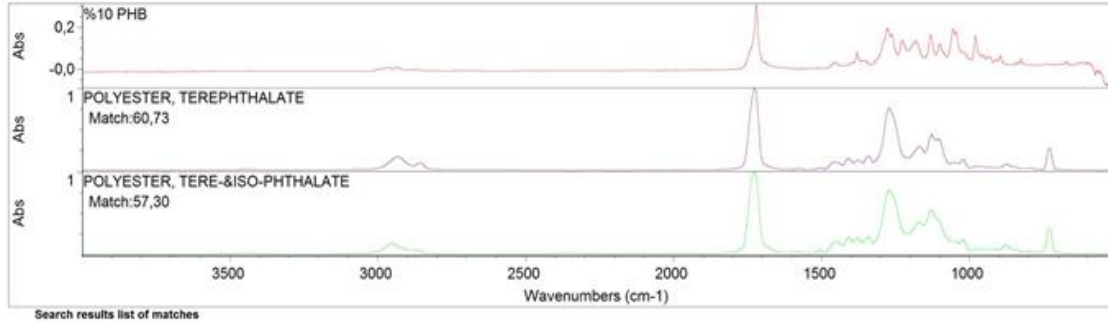


Şekil 22: PHB(sentez) – kontrol, PHB(sentez)+ %10 MCC ve PHB(sentez)+ %10 odun unu biyokompozit filmleri. (a): kontrol PHB(sentez), b): PHB(sentez)+%10 MCC, (c): PHB(sentez) + %10 Odun unu.

Good fellow firmasından alınan plastik PHB ile Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Biyoteknoloji Araştırma Laboratuvarı tarafından üretilen sentez PHB'nin morfolojik yapısının daha kırılğan bir görüntü verdiği SEM resimlerine göre söylenebilir. Ayrıca diğer PHB'ye göre sentez PHB poroz yapıda değildir. Buna karşın yapısında büyük mikro çatlaklar görülmektedir. Bu durumdan materyelin elastikiyet ve direncinin olumsuz etkileneceği söylenebilir. MCC ve odun unu ilavesi ile matriks yapısında büyük bir değişim olmadığı saptanmıştır.

4.1.1.2 FTIR Analizi

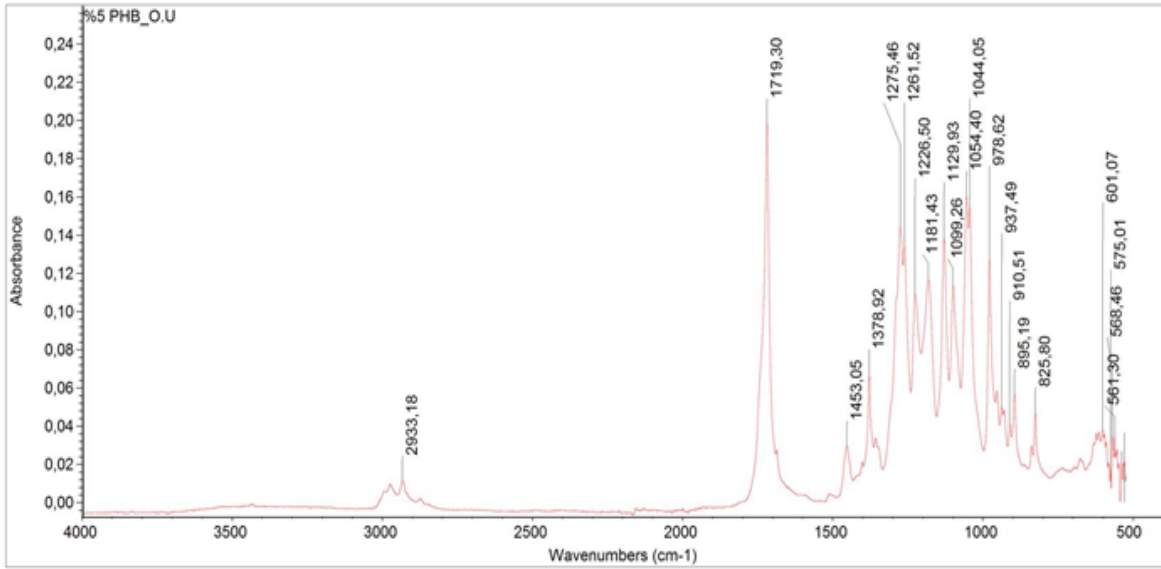
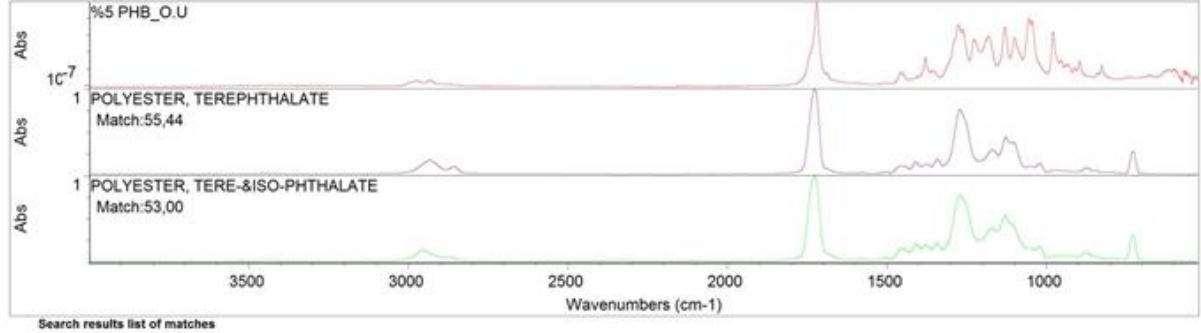
Hazırlanan örneklerin FTIR analizine göre;



Şekil 23: PHB-kontrol FTIR grafiği.

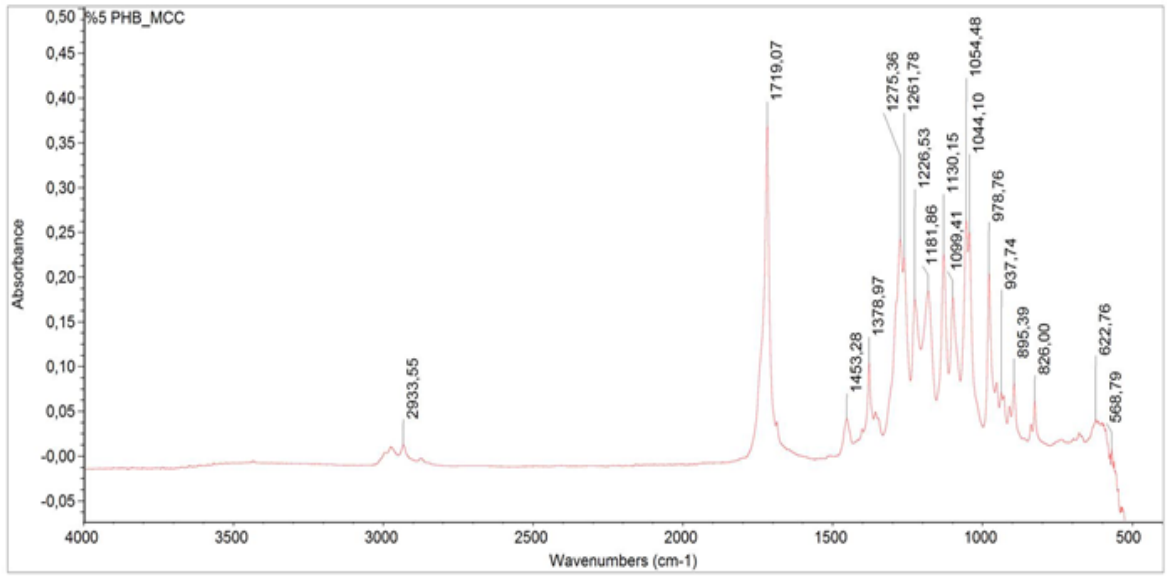
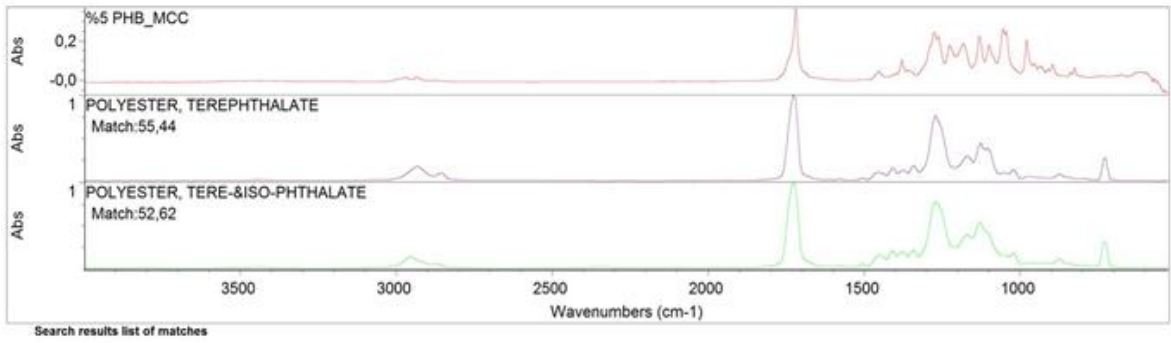
Şekil 23’deki PHB-kontrol biyokompozit filminin grafiğine göre, FTIR spektrumlarında, 1300 cm^{-1} – 400 cm^{-1} arasında gözlenen pikler molekülün yapısından çok etkilenir. Bu bölgede gözlenen piklerin tümü, incelenen moleküle özgüdür. Yani spektrumun bu bölgesi incelenen molekülün parmak izi gibidir. Bu nedenle spektrumun bu bölgesine parmak izi bölgesi denir ve bu bölgede gözlenen piklerin her birinin hangi titreşime ait olduğu kolaylıkla belirlenemeyebilir. Bu örneğin aralıktaki pik değeri $524,54\text{ cm}^{-1}$ ’ dir ve geçirgenliği -0.08’dir. 1569 cm^{-1} – 1768 cm^{-1} aralığında ise en yüksek pik değerine

ulaşmıştır. Bu değer 1720 cm^{-1} 'dir ve C=O (Aldehit, keton, karboksilik asit, ester) grubu vardır ve oldukça kuvvetli yapıdadır.



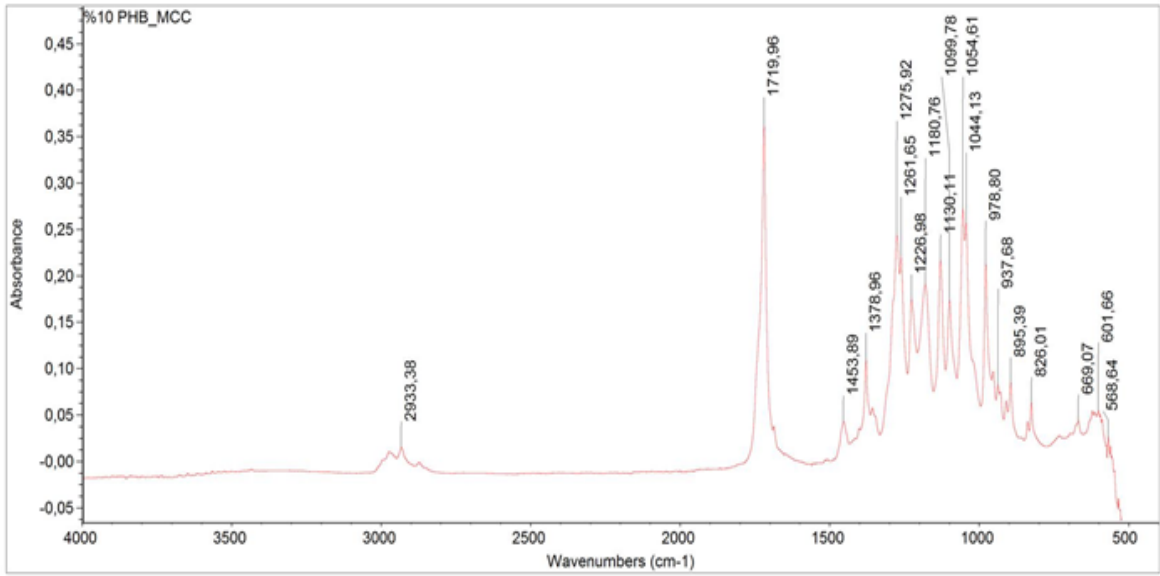
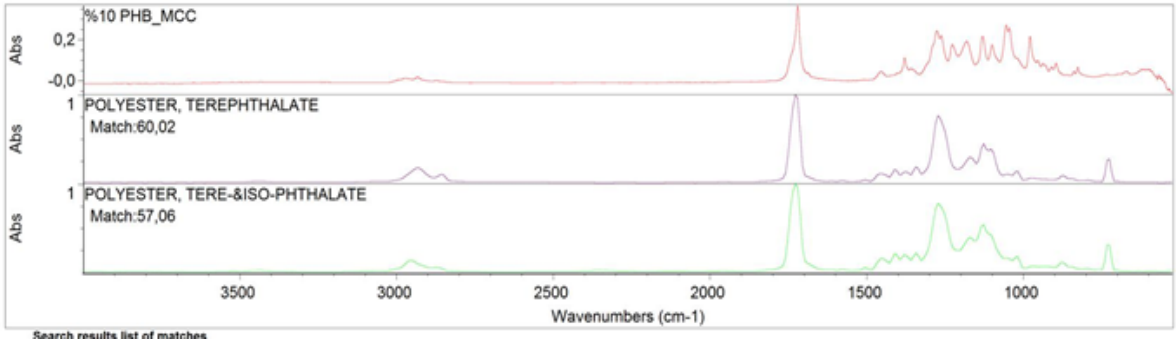
Şekil 24: PHB+%5 Odun unu FTIR grafiği.

Şekil 24'deki PHB+%5 Odun unu biyokompozit filminin grafiğine göre, PHB-kontrol filminin grafiğindeki parmak izi noktası fazlasıyla değişmiştir. Odun unu eklenmiş olması örneğin başlangıçta pik yapmasını engellemiş ve geçirgenliğini -0.08'den 0.00 değerine çekmiştir. Yani PHB'ye odun unu eklenmesi geçirgenliği iyileştirmiştir ve en yüksek pik aralığını $1475\text{ cm}^{-1} - 1770\text{ cm}^{-1}$ olarak azda olsa olmuşuz etkilemiştir. Böylelikle de yüksek pik değeri 1718 cm^{-1} olarak belirlemiştir. C=O (Aldehit, keton, karboksilik asit, ester) grubu varlığını ve kuvvetine etkisi olmamıştır.



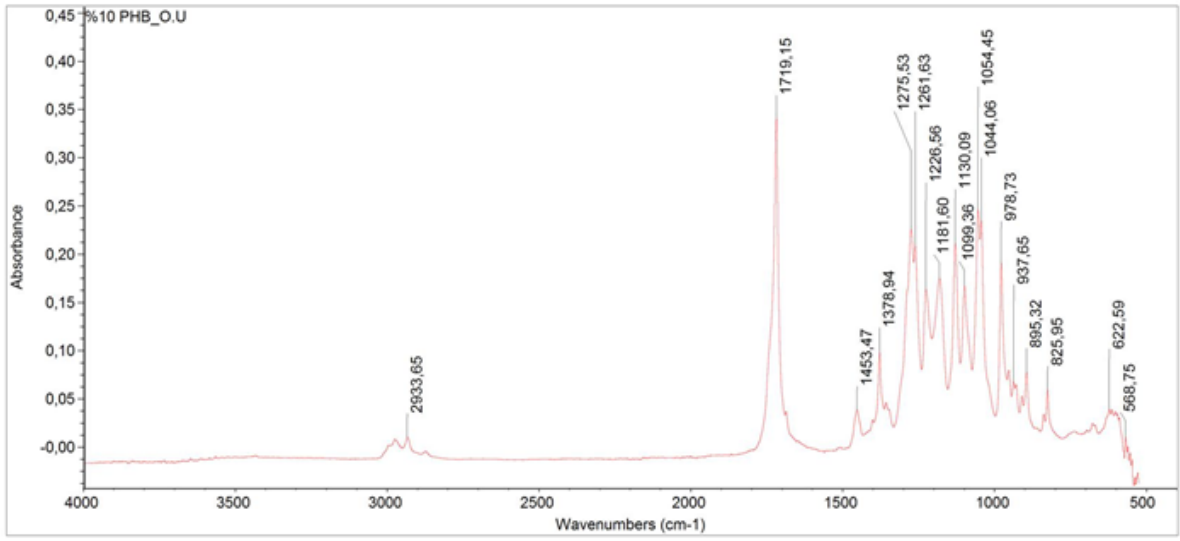
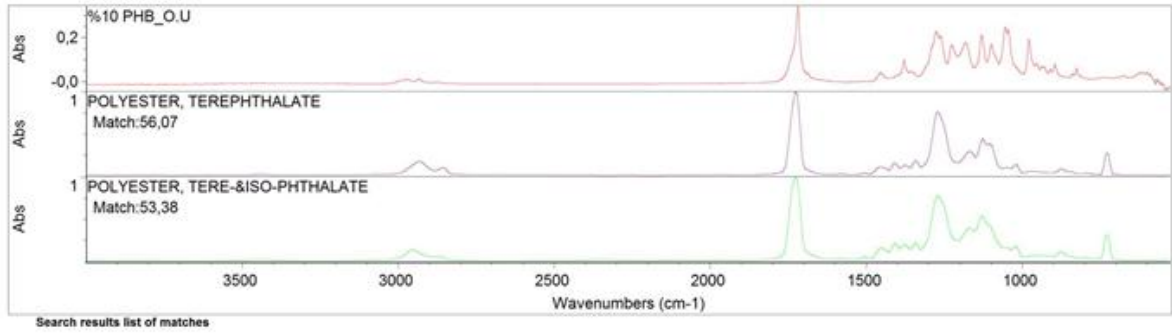
Şekil 25: PHB+%5 MCC FTIR grafiği

Şekil 25’deki PHB+%5 MCC biyokompozit filminin grafiğine göre, PHB-kontrol filminin grafiğindeki parmak izi noktası fazlasıyla değişiklik olmamıştır. MCC eklenmiş olması örneğin başlangıçta pik yapmasını engellemiştir. Yani PHB’ye MCC eklenmesi geçirgenliğine çok fazla bir katkı sağlamamıştır.



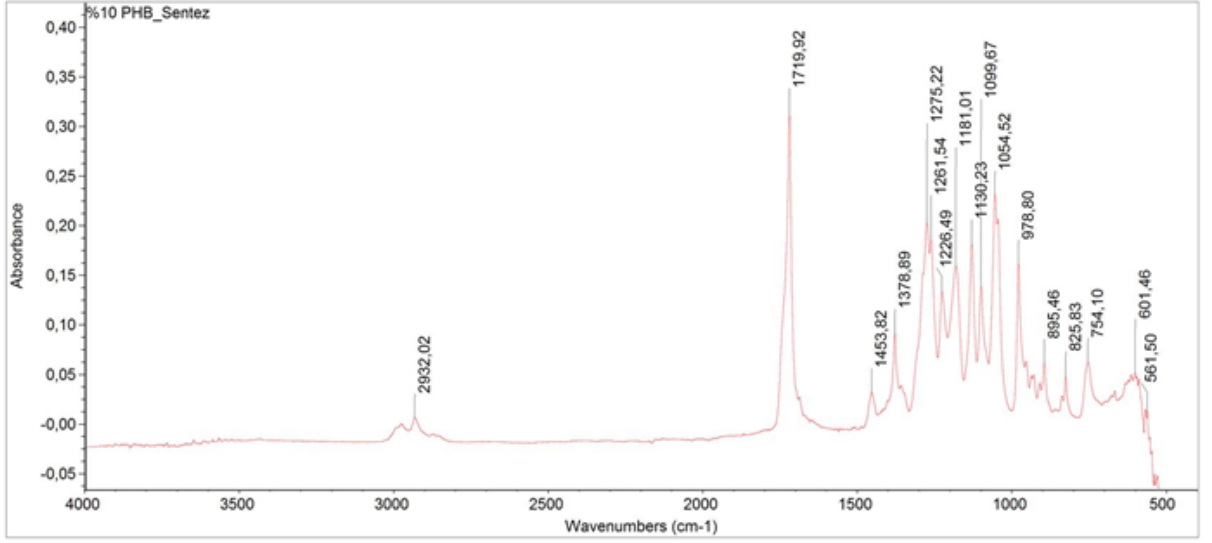
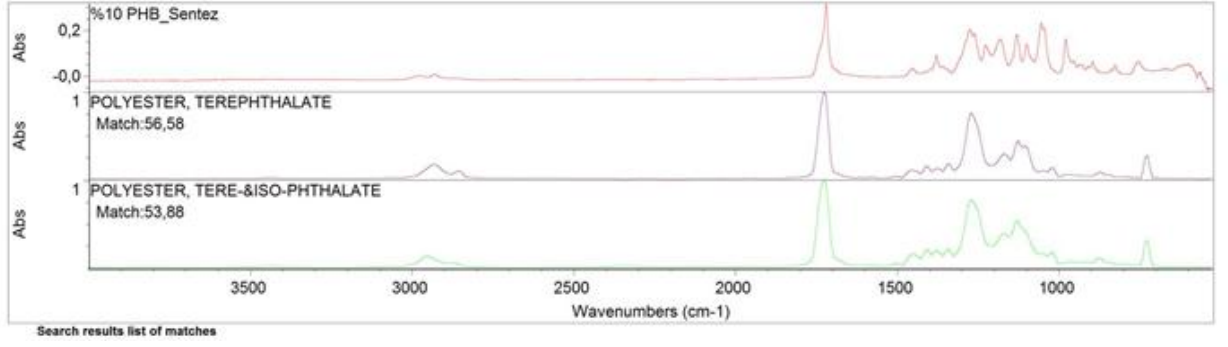
Şekil 26: PHB+%10 MCC FTIR grafiği.

Şekil 26'daki grafiğe göre PHB'ye %10 MCC eklenmiş olması çok fazla bir değişikliğe neden olmamıştır. MCC'nin %5 lik oranının artması $3300-3000\text{ cm}^{-1}$ arasında ki C-H gerilmesini biraz etkilemiş ve doygunluğunu azaltmıştır.



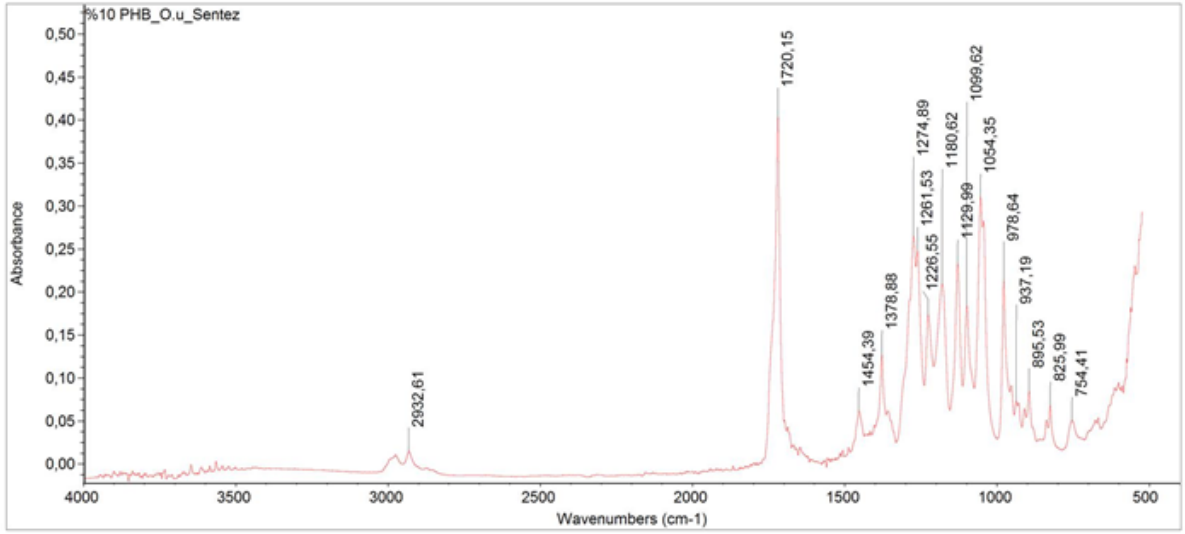
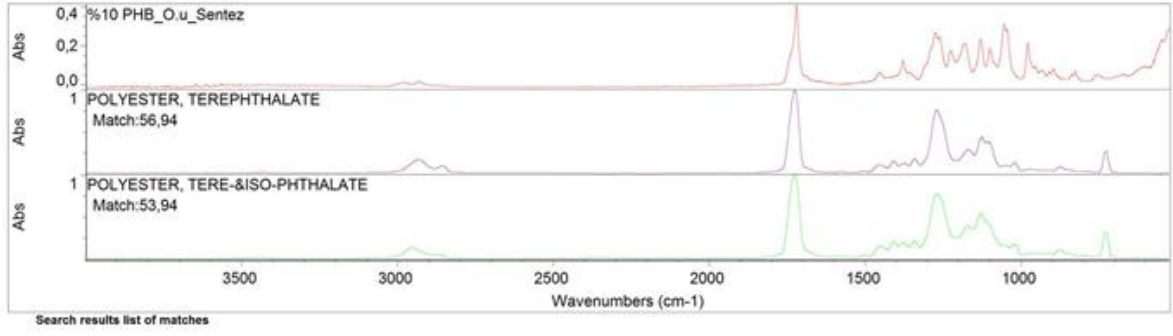
Şekil 27: PHB+%10 Odun unu FTIR grafiği.

Şekil 27'deki PHB+%10 odun unu biyokompozit filminin grafiğine göre, PHB-kontrol ve %5 odun unu ilaveli filminin grafiğindeki parmak izi noktası fazlasıyla değişiklik olmamıştır. Fakat odun unu miktarının artırılması örneğin değerlerinde iyileşme sağlamıştır. %5 odun unu ilaveli örneğe göre fonksiyonel gruplarda iyileşme sağlamıştır.



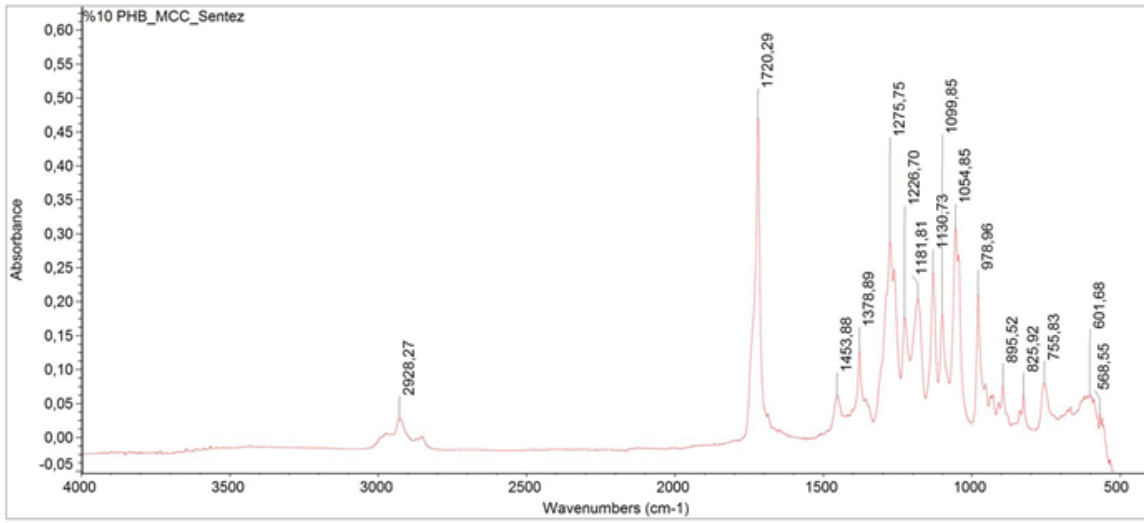
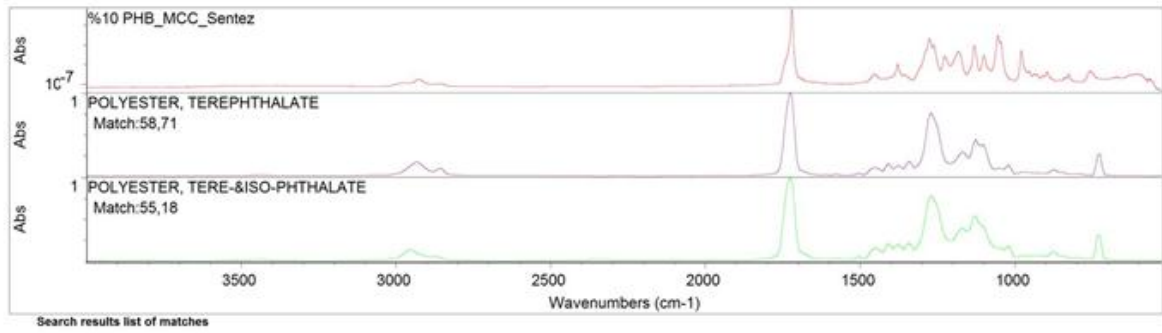
Şekil 28: PHB(sentez) FTIR grafiği.

Şekil 28'deki PHB(sentez) biyokompozit filminin grafiğine göre, PHB(sentez)'nin ilk pik değerinin 2932 cm^{-1} olduğu belirlenmiştir. Fabrikasyon PHB ile sentez PHB arasında başlangıç pik aralıklarında çok önemli bir fark yoktur. FTIR analizlerine bakıldığında 1700 cm^{-1} - 1750 cm^{-1} aralıklarında karakteristik pik değeri mevcuttur. Bu pik değerleri esas alındığında polimerlerin kimyasal yapı bakımından çok fark yaratacak kadar bir değişmeye sahip olmadığı açıktır.



Şekil 29: PHB(sentez)+ %10 Odun unu FTIR grafiği.

Şekil 29'daki PHB(sentez)+ %10 Odun unu biyokompozit filminin grafiğine göre, katkı maddesi ilavesi pik aralıklarında çok fazla bir değişikliğe sebep olmamıştır. Kompozitlerin FTIR analizlerine bakıldığında diğer katkı maddeli kompozitlerin analizleri ile benzer yapıda olduğu görülmektedir. 1700 cm^{-1} - 1750 cm^{-1} arasındaki pik değeri bu karışımda da gözlenmiştir.

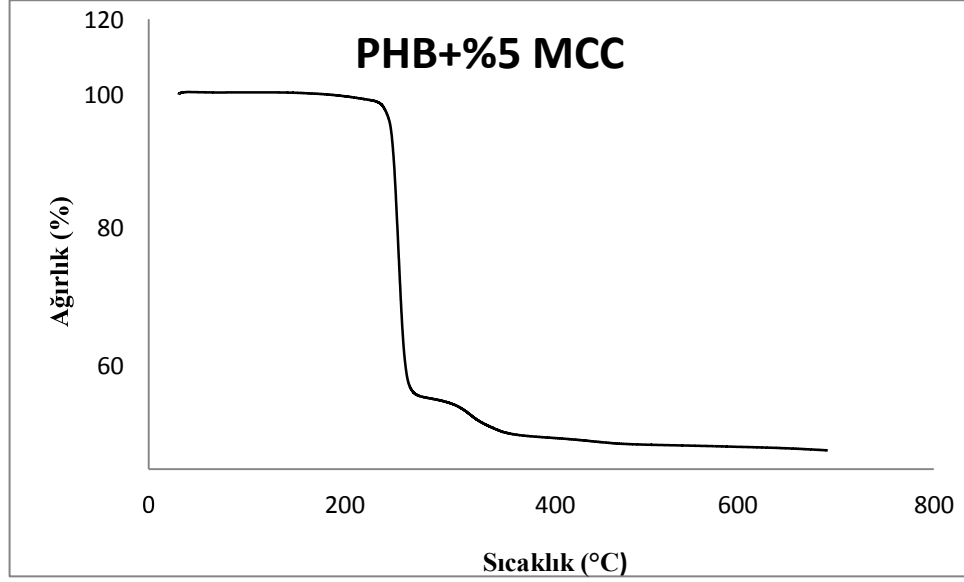


Şekil 30: PHB(sentez)+ %10 MCC FTIR grafiği.

Şekil 30'daki PHB(sentez)+ %10 MCC biyokompozit filminin grafiğine göre, genel pik aralıklarında ciddi farklar bulunmamaktadır. İlave edilen katkı maddelerinin pik değerlerini çok fazla etkilemediği bu örnekte de görülmüştür. Genel olarak bütün örneklerde yapılan ilavelerin kimyasal yapıda ciddi bir değişiklik meydana getirmediği saptanmıştır. Ancak karışım içerisinde ki katkı madde miktarı değiştikçe FTIR bant genişlikleride değişime uğramaktadır. Bunun sebebi olarakta eklenen katkı madde miktarının kristallik değişimi olabilir. PHB FTIR spektrumları bütün bölgelerde hemen hemen aynı özelliği göstermiştir.

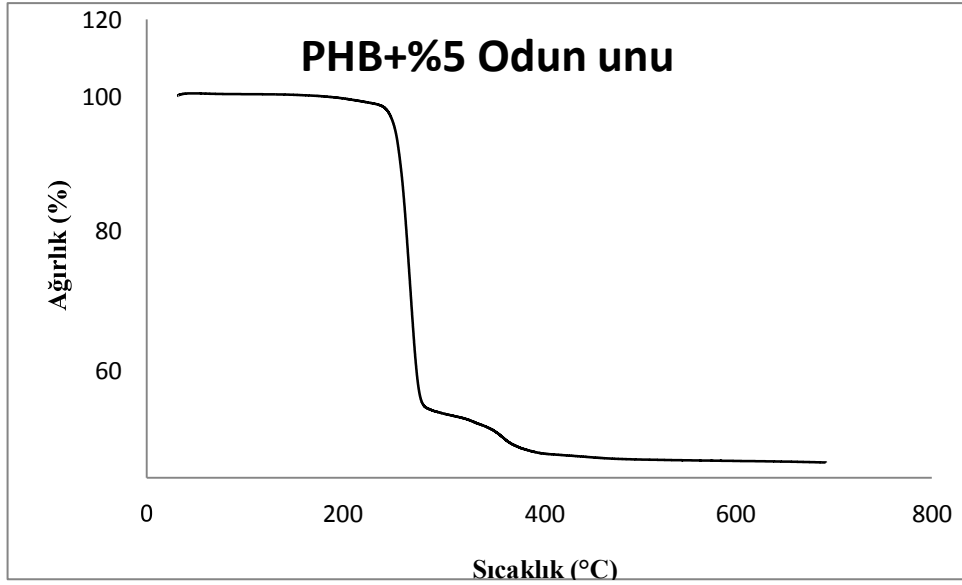
4.1.1.3 TGA Analizi

MCC ve odun ununun PHB kompozit filmlerinin termal özelliklerine etkisi TGA spektroskopları kullanılarak belirlenmiştir. Hazırlanan örneklerin TGA spektroskopları Şekil 31- 38 'te görüldüğü gibidir.



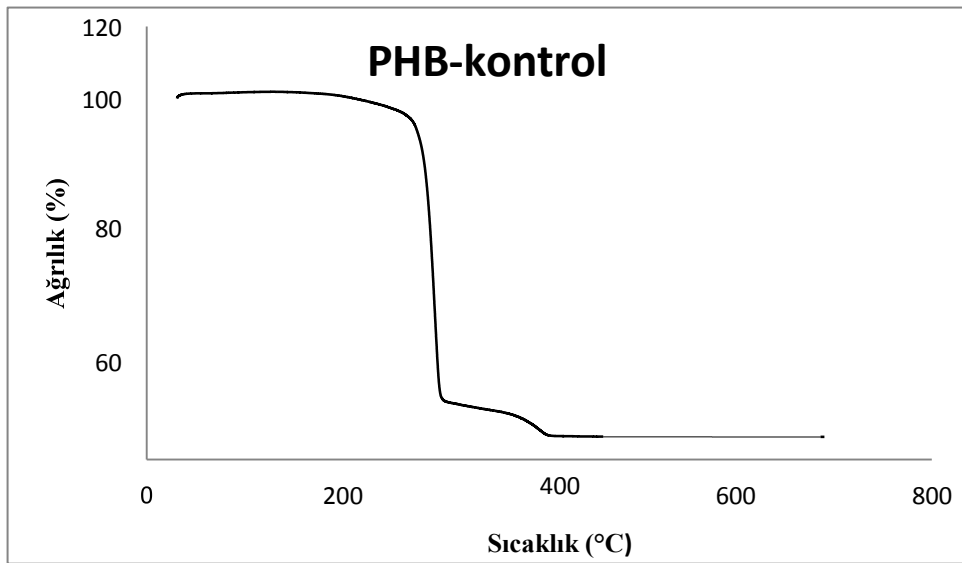
Şekil 31: PHB+%5 MCC TGA grafiği.

Şekil 31'deki PHB+ %5 MCC grafiğinde 200°C 'den sonra faz değişimi görülmektedir. Fakat bu değişimler analizler yada örnek hazırlama sırasında meydana gelmiş olabilir. Bu faz değişiminin esas sebebi bu süreçte var olan safsızlıktan kaynaklı olabilir. Bu kompozitte degrade olan son bileşenin lifler olduğu saptanmıştır. Ve örnekteki bozunma sıcaklığının MCC veya odun unu katkısı olmayan PHB'ye göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. 250°C- 300°C aralığında meydana gelen kütle kaybı katkısız PHB'ye göre daha azdır. Asıl degradasyon eğrisi 270°C' de başlayıp 390°C civarından sonra tamamen degrade olma yönünde devam etmektedir. %5 MCC katkısı bu değer aralıklarını biraz da olsa iyileştirmiştir. Daha stabil bir düşüş yakalanmıştır.



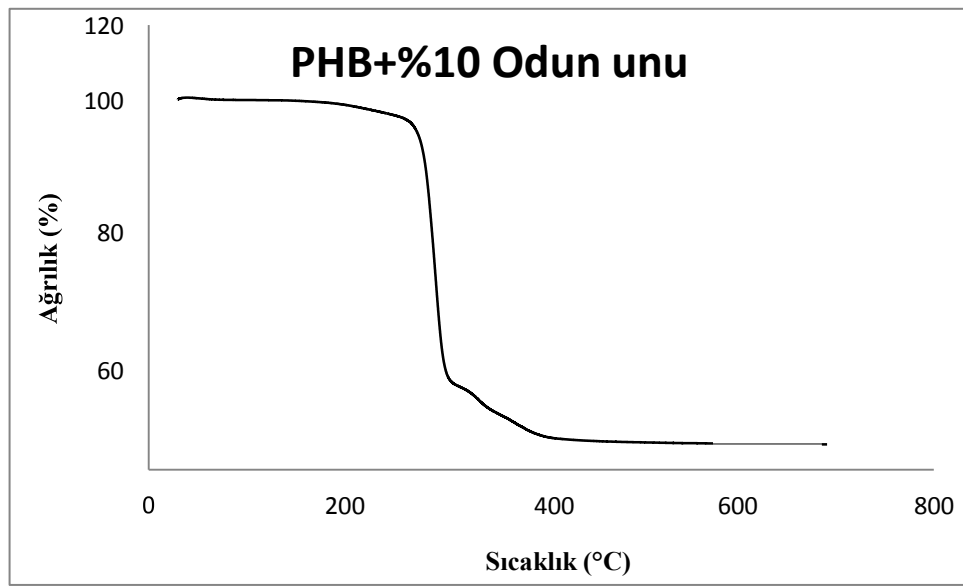
Şekil 32: PHB+%5 Odun unu TGA grafiği.

Şekil 32'deki PHB+ %5 odun unu grafiğindeki faz değişiminin MCC katkılı örneğe göre daha geride olduğu görülmektedir. Bu aralık yaklaşık olarak 190°C civarındadır. Bu değişimler göz önüne alındığında odun unu ilave edilmesi degradasyon aralığınının hızlanmasına sebep olmuştur. Katkısız PHB kompozitine göre kütle kaybını azda olsa azaltmış ama degradasyon süresini kısaltmıştır. 420°C'den sonra %5 MCC katkılı örneğe göre daha fazla azalma göstermiştir.



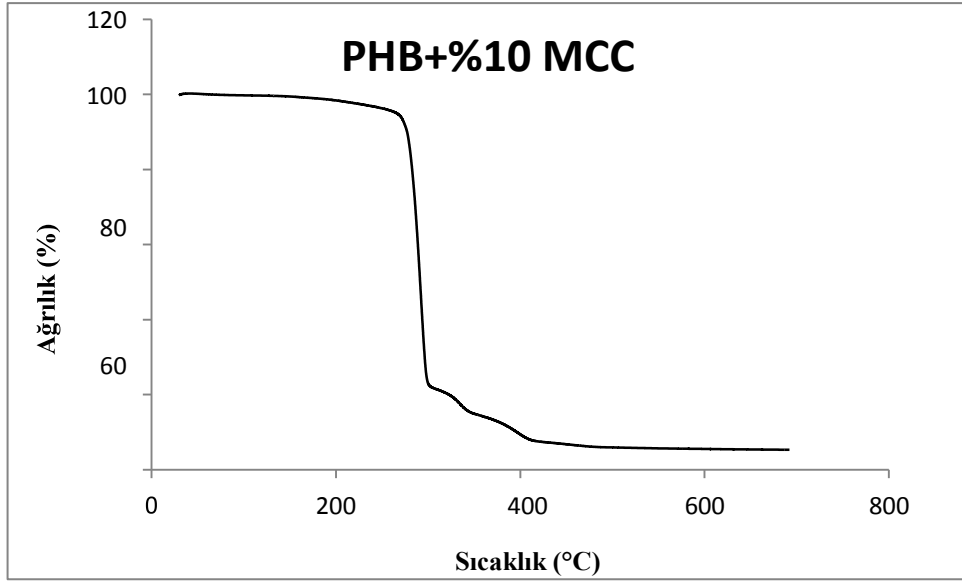
Şekil 33: PHB-kontrol TGA grafiği.

Şekil 33'deki PHB kontrol grafiğinde saf PHB degradasyon ısısı 230°C-350°C arasındadır. Bu kompozit örneğinin termal bozunma sıcaklığı MCC ve odun unu katkılı kompozitlere göre daha stabildir. Yaklaşık olarak ilk erime sıcaklık noktası saf PHB için, 182°C ve bozunma sıcaklığı ise 285°C olarak gözlemlenmiştir. Bu yüzden saf PHB'ye odun unu ve MCC katkısı yapılarak saf PHB değerlerini ne şekilde etkilediğine bakılmıştır. Bunun sonunda kullanılan katkı maddeelerinin bozunma sıcaklıkları ve faz değişimini etkilediği tespit edilmiştir. Katkı maddeli PHB kompozitlerin saf PHB'ye göre bozunma sıcaklıklarını artırdığı görülmüştür.



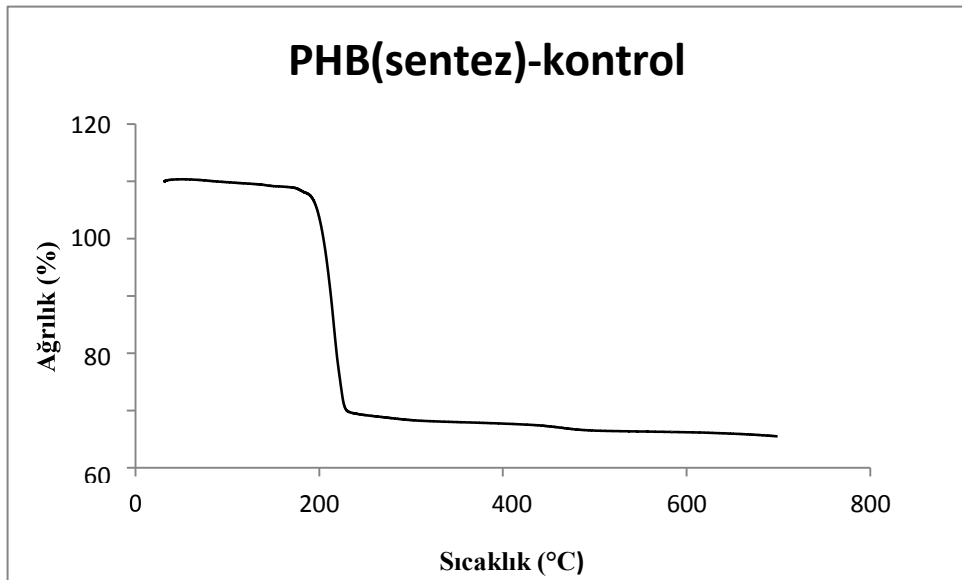
Şekil 34: PHB+%10 Odun unu TGA grafiği.

Şekil 34'deki PHB+%10 odun unu ilaveli kompozit grafiği ile %5 odun unu ilaveli örnek grafiği arasında hafife alınmayacak şekilde farklılıklar bulunmaktadır. Odun unu ilavesinin %5'den %10'a çıkarılması faz değişim aralıklarını iyileştirmiştir. Bununla beraber odun unu ilavesinin artmasında göze çarpan en önemli şey kütle kaybını %5lik ilaveye göre daha azaltmış olmasıdır. 200°C- 400°C aralığında meydana gelen kütle kaybı %5 odun unu katkılı PHB'ye göre daha azdır.



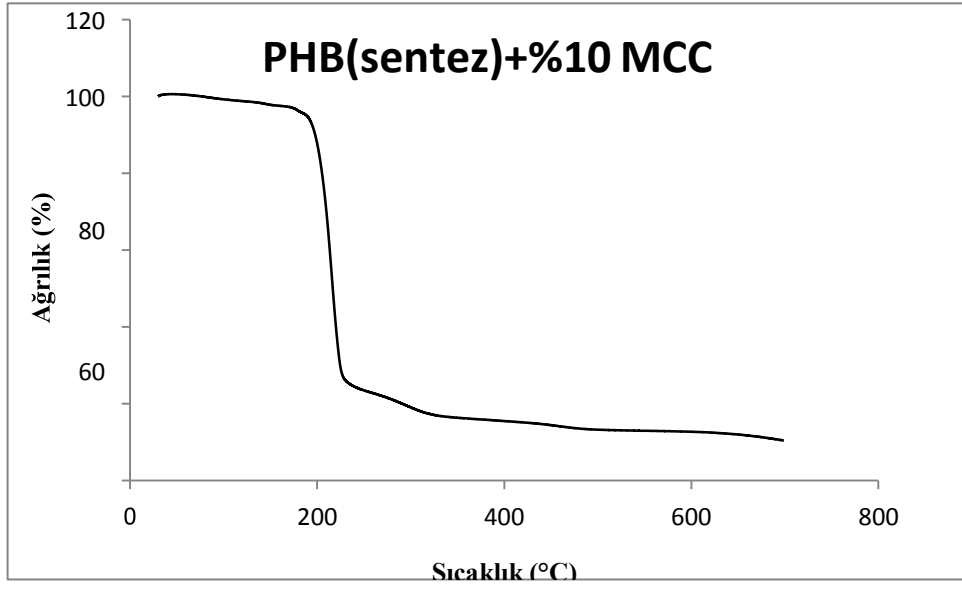
Şekil 35: PHB+%10 MCC TGA grafiği.

Şekil 35’deki PHB+%10 MCC ilaveli kompozit grafiği ile %5 MCC ilaveli örnek grafiğinde çok fazla bir fark bulunmamaktadır. Faz değişim aralıklarının hemen hemen aynı olduğu saptanmıştır. MCC ilavesinin artmasında göze çarpan en önemli şey kütle kaybını %5lik ilaveye göre daha azaltmış olmasıdır. 270°C- 350°C aralığında meydana gelen kütle kaybı %5 MCC katkılı PHB’ye göre daha azdır.



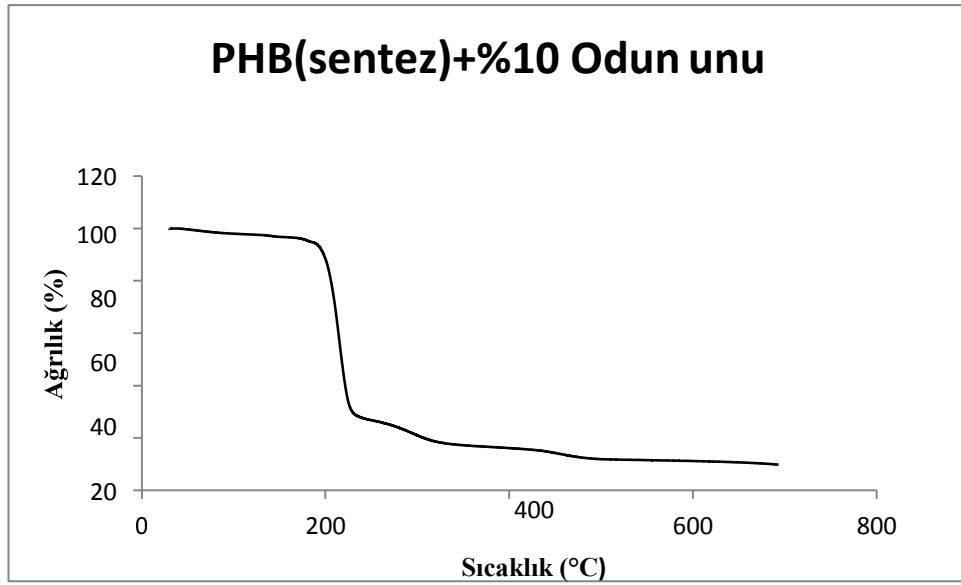
Şekil 36: PHB(sentez)-kontrol TGA grafiği.

Şekil 36'daki PHB(sentez) grafiğindeki faz değişim aralıklarının fabrikasyon PHB'ye göre daha iyi olduğu görülmektedir. Bozunma sıcaklıklarına bakıldığında fabrikasyon PHB'nin sentez PHB'ye göre daha yüksek aralıklarda olduğu görülmüştür. Fabrikasyon PHB ile aralarında göze çarpan en önemli farklardan biri ise aynı kütle kaybını yaşadıkları noktada bozunma sıcaklık noktaları arasında ciddi değer aralıklarının bulunmasıdır. Fabrikasyon PHB yaklaşık olarak 420°C den sonra iyice degrade olup azalmaya başlarken sentez PHB için bu değer daha iyidir. Sentez PHB erken degrade olmasına rağmen kütle kaybı olarak fabrikasyon PHB'den daha dayanımlıdır.



Şekil 37: PHB(sentez)+ %10 MCC TGA grafiği.

Şekil 37'deki PHB(sentez)+ %10 MCC grafiğiyle şekil 35'deki grafik arasında çok fazla bir fark bulunmamaktadır. MCC ilavesi fabrikasyon PHB ve sentez PHB de hemen hemen aynı değerleri kapsamaktadır. MCC ilavesi ısıl bozunma konusunda olumlu katkı sağlamıştır ve ısıl bozunma direncini artırmıştır.

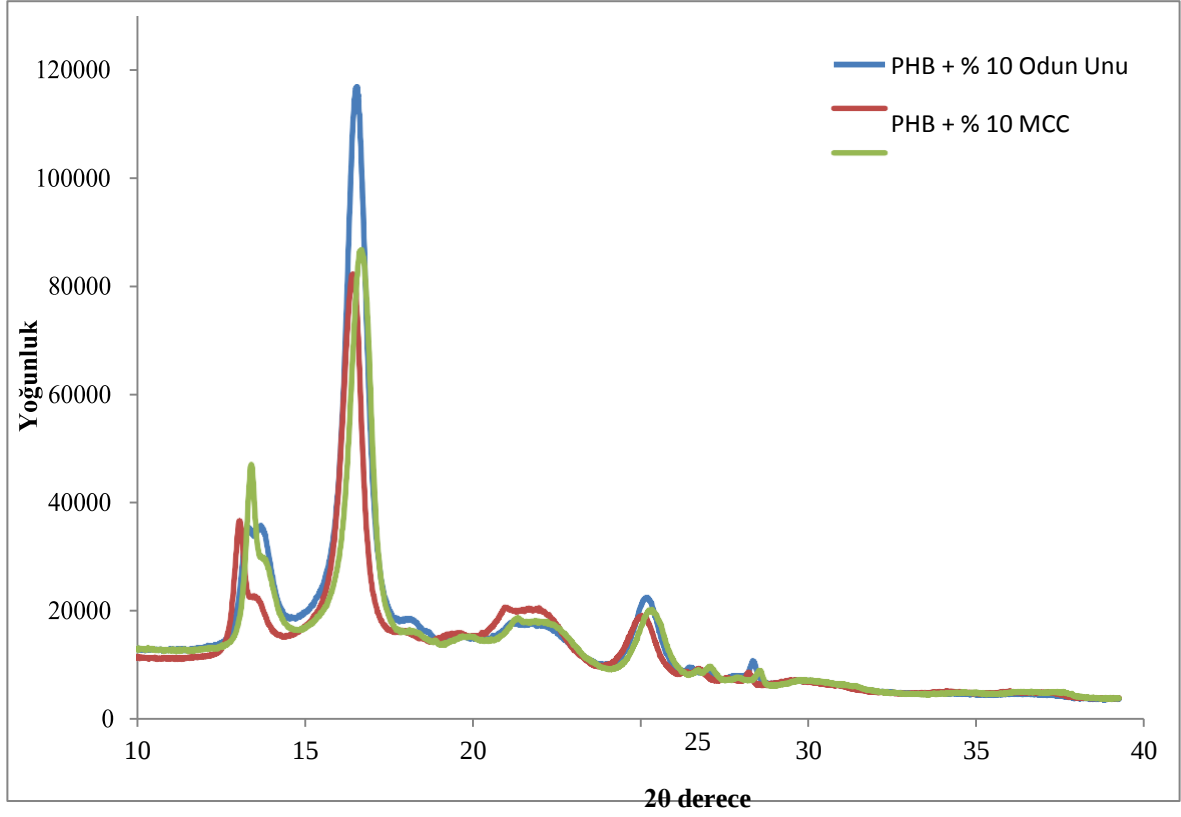


Şekil 38: PHB(sentez)-%10 Odun unu TGA grafiği.

Şekil 38'deki PHB(sentez)-%10 Odun unu grafiğinde şekil 35'deki grafik arasında çok fazla bir fark bulunmamaktadır. Sadece odun unu ilavesi yapılması fabrikasyon PHB'de olduğu gibi sentez PHB'de de kaybedilen kütle konusunda iyileştirme yapmış fakat bozunma sıcaklığını düşürmüştür. Katkısız sentez PHB'ye göre de odun unu ilavesi termal kararlılıkta iyileşme sağlamıştır. Yapılan bu örneklerin genel olarak 200°C yakın aralıklarda kararlı oldukları fark edilmiştir. Sentez PHB'nin saf haline göre odun unu ilavesi kompozitin termal kararlılığını artırmıştır.

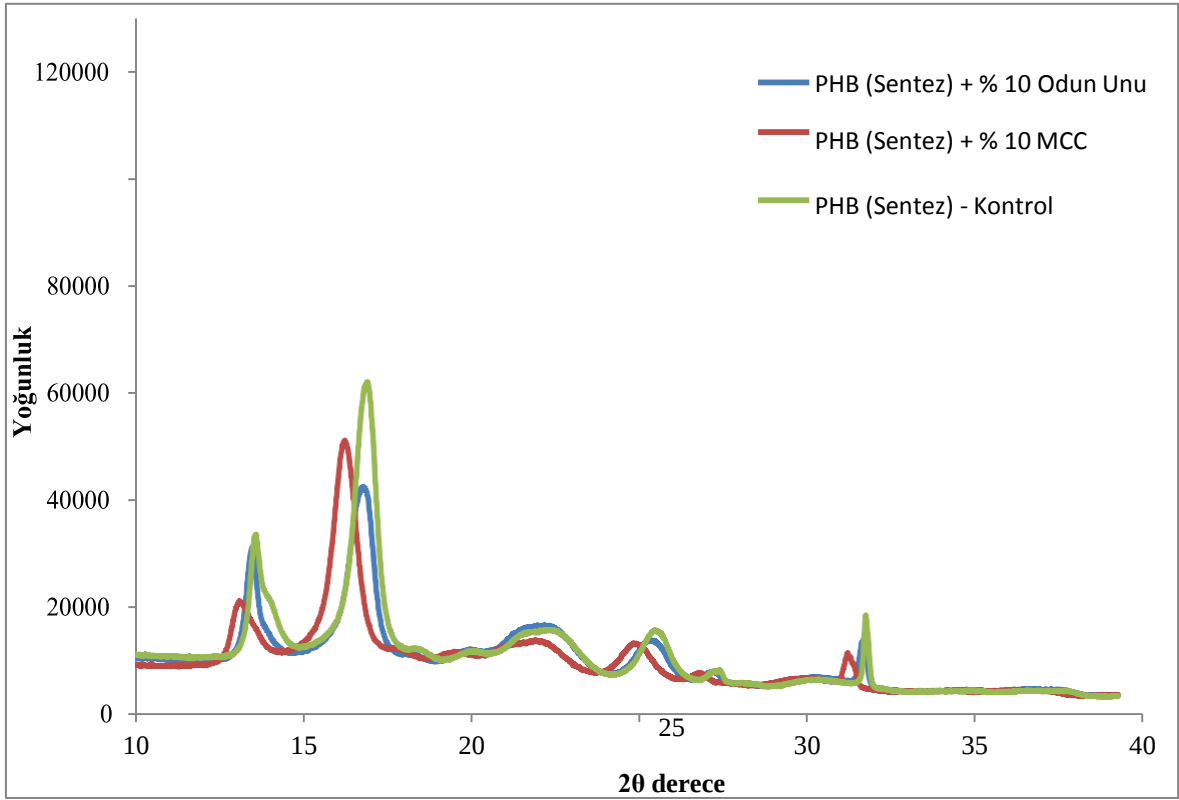
4.1.1.4 XRD Analizi

Hazırlanan örneklerin XRD analizine göre;



Şekil 34: MCC ve odun unu ilaveli ticari PHB'nin XRD analizleri.

Şekil 39'da belirtilen ticari PHB'nin analizleri sonucunda, her bir analiz (PHB + % 10 Odun Unu, PHB + % 10 MCC ve PHB - Kontrol) için iki ana pik değeri belirlenmiştir. Bu pik değerleri sırasıyla; 13.53°: 16.57°, 13.02°: 16.44° ve 13.37°: 16.70° olarak bulunmuştur. Kristalinitesi ise sırasıyla; Segal metodunda % 84, % 82 ve % 81 Curve fitting metodunda ise % 83, % 86 ve % 82 olmuştur (Cheng vd., 2009; Terinte vd., 2011; Ibbett vd., 2008).



Şekil 35: MCC ve odun unu ilaveli sentez PHB'nin XRD analizleri.

Şekil 40'da belirtilen sentez PHB'nin analizleri sonucunda, her bir analiz (PHB (Sentez) + % 10 Odun Unu, PHB (Sentez) + % 10 MCC ve PHB (Sentez) - Kontrol) için iki ana pik değeri belirlenmiştir. Bu pik değerleri sırasıyla; 13.47°: 16.75°, 13.13°: 16.23° ve 13.58°: 16.90° olarak bulunmuştur. Kristalinitesi ise sırasıyla; Segal metodunda % 73, % 78 ve % 80 Curve fitting metodunda ise % 73, % 73 ve % 72 olmuştur (Cheng vd., 2009; Terinte vd., 2011; Ibbett vd., 2008).

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada yeni çalışılmaya başlanan ve geçtikçe de önem kazanan biyopolimer olan Polihidroksibütirat (PHB)'nin doğal destek materyali olan udun onu ve mikrokristalin selüloz ile güçlendirilmeye çalışılarak sonrasında da meydana gelen değişimler araştırılmıştır. Artan nüfus ve sürekli gelişen teknolojiyle beraber, petrol ve kimyasal kökenli ürünlerin doğurduğu tehlikelerden dolayı biyo ürünlere olan ilgi artmıştır. Bundan dolayı bu çalışmada PHB polimeri odun unu ve mikrokristalin selülozla desteklenmiştir. Günümüzde kullanılan birçok ürünün doğada kolay bozunabilmesi her zaman önem taşımıştır. Petrokimyasal kökenli ürünlere alternatif olarak ortaya sürülen biyo bazlı ürünler yenilenebilir ve sürdürülebilir olması bakımından her geçen gün artan ilgi ve merak uyandırmıştır.

MCC ve odun ilavesiyle desteklenmiş PHB kompozitlerinin ilaveler sonrasında nasıl bir hale geldiğinin araştırıldığı bu çalışma yenilikçi olması bakımından oldukça dikkat çekici kılınmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde oldukça poroz yapıda olan örnekler katkı maddeleriyle daha iyi bir hal almıştır.

FTIR spektrumlarında bakıldığında genel olarak yapısal benzerlik dikkat çekmektedir. Bazı aralıklarda meydana gelen kaymalar saptanmıştır. Bunlar ise sonuçları olumsuz yönde etkileyecek derecede değildir. Genel olarak kompozitler incelendiğinde ise sentez PHB ve fabrikasyon PHB olarak karşılaştırmak gerekirse ikisinin farklı alanlarda farklı sonuçlar vereceği ortaya çıkmıştır. Sentez PHB'nin U.V ışınlarına daha dayanımlı olması fabrikasyona göre kullanım alanını değiştirmektedir.

PHB sentez biyokompozitinin direnç değerlerine bakıldığında ticari PHB'ye göre daha yüksek değerler verdiği tespit edilmiştir. Bundan dolayı PHB sentez üzerinde daha fazla çalışılması tavsiye edilmektedir. PHB'nin yapısal olarak kırılgan olması ve bununla beraber düşük direnç değerlerine sahip olması çalışılmasını zorlaştırmaktadır. Bundan

dolayı başka polimerlerle karıştırılarak ya da elastomer ilavesi yapılarak daha iyi sonuçlar verebileceği sonucuna varılmıştır.

Bunun yanı sıra MCC'nin odun ununa göre PHB içinde homojen bir dağılım oluşturduğu SEM fotoğraflarında görülmüştür. Bu nedenle odun unu ilavesi yapılacağı zaman daha nano boyutlarda çalışılması durumunda bu sorunun büyük oranda ortadan kaldırılabileceği düşünülmektedir. FTIR spektrumlarına bakıldığında ise, PHB sentezin ticari PHB'ye göre daha düşük dirence sahip olduğu saptanmıştır.

KAYNAKLAR

- Anderson, A.J., ve Dawes, E.A. (1990). Occurrence, metabolism, metabolic role and industrial uses of bacterial polyhydroxyalkanoates. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 54: 450-472.
- Barham, P.J., Keller, A., Otun, E.L., ve Holmes, P.A. (1984). Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate. *Journals of Materials Science*, 19: 2781-2794.
- Bordes, P., Pollet, E. ve Averous, L. (2009). Nanobiocomposites: Biodegradable polyester/ nanoclay systems. *Progress in Polymer Science*, 34: 125-155.
- Bruney, G., Lefebvre, G. ve Genser, K.L. (1998). Polyhydroxyalkanoates, biopolyesters from renewable resources: Physiological and engineering aspects. *Journal of Biotechnology*, 65: 127-161.
- Brandl, H., Gross, R.A., Lenz, R.W., Lloyd, R. ve Fuller, R.C. (1991). The accumulation of poly (3-hydroxyalkanoates) in Rhodobacter sphaeroides. *Archives of Microbiology*, 155, 337-340.
- Carley, J.F. (1993). *Whittington's Dictionary of Plastics*. 4. Ed., Technomic Publishing Company, CRC Press, Lancaster, 575 s.
- Cheng, K.C., Catchmark JM, Demirci A. (2009). Enhanced production of bacterial cellulose by using a biofilm reactor and its material property analysis, *Journal of Biological Engineering*, 3 (12).
- Clemons, A., (2008). *Raw Materials For Wood Polymer Composites*. s,ed. C. Clemons, CRC Press, NewYork, 1-10 s.
- Dave, H., Ramakrishna, C., ve Desai, J.D. (1996). Production of polyhydroxybutyrate by petrochemical activated sludge and Bacillus sp.IPCB-403. *Indian Journal of Experimantal Biology*, 34: 216-219.

- Dunlop, W.F. ve Robards, A.W. (1973). Ultrastructural study of Poly-3-Hydroxybutyrate granules from *Bacillus cereus*. *Journal of Bacteriology*, 114(2):131-155.
- Dözmez, S. ve Çavdar, A. (2011). Farklı lignoselülozik ve termoplastik maddelerle üretilen odunplastik kompozitlerin özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği A.B.D, Trabzon, 281 s.
- Findlay, R.H. ve White, D.C. (1983). Polymeric β -hydroxyalkanoates from environmental samples and *Bacillus megaterium*. *Applied and Environmental Microbiology*, 45(1): 71-78.
- Hanna, M., Biby, G. ve Miladinov, V. (2001). Production of microcrystalline cellulose by reactive extrusion. US Patent 6: 228,213.
- Harnby, N., Edwards, M.F. ve Nienow, A.W. (1992). *Mixing In The Process Industries*. 2nd. Ed, M., Dekker: Oxford, 414 s.
- Holmes, P.A. (1985). Applications of PHB – a microbially produced biodegradable thermoplastic. *Physical. Technology*, 16: 32-36.
- Hristov, V.N., Krumova, M., Vasileva, S., ve Michler, G.H. (2004). Modified polypropylene wood flour composites. II. Fracture, deformation, and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 92 (2): 1286-1292.
- Ibbett, R., Domvoglou, D., ve Phillips, D.A.S. (2008). The hydrolysis and recrystallisation of lyocell and comparative cellulosic fibres in solutions of mineral acid. *Cellulose*, 15: 241-254.
- Jan, S., Roblot, C., Courtois, J., Courtois, B., Barbotin, J.N. ve Seguin, J.P. (1996). ¹H NMR spectroscopic determination of poly-3-hydroxybutyrate extracted from microbial biomass. *Enzyme and Microbial Technology*, 18: 195-201.

- Klyosov, A.A. (2007). Composition of wood–plastic composites: Cellulose and lignocellulose fillers. In *Wood Plastic Composites*, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 702 s.
- Lafferty, R.M., Korsatko, B., ve Korsatko, W. (1988). Microbial production of Poly-3-Hydroxybutyric acid. In: Rehm, H.J., and Reed, G.,(eds), *Biotechnology*, vol. 6b, VHC, Weinheim, 135-176.
- Lafferty, R.M., Korsatko, B. ve Korsatko, W. (1988). Microbial production of poly- β -hydroxybutyric acid. *Biotechnology*, edited by H. J. Rehm and G. Reed, Volume 6b, *Special Microbial Processes*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- Lee, S.Y. (1996). Bacterial polyhydroxyalkanoates. *Biotechnology and Bioengineering*, 49: 1-14.
- Madison, L.L. ve Huisman, G.W. (1999). Metabolic Engineering of Poly(3-Hydroxyalkanoates): From DNA to plastic. *Mic. Mol. Bio. Reviews*, 63: 21-53
- Mashadi, A.B. ve Newton, J.M. (1987). The characterization of the mechanical properties of microcrystalline cellulose: a fracture mechanics approach. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 39(12): 961-965.
- Maya, J.J., Rajesh, A.D., Laly, P.A. ve Sabu, T. (2007). Cellulosic fibre-reinforced green composites. *Composite Interfaces*, 14(7-9): 733-751.
- McCool, G.J., Fernandez, T., Li, N. ve Cannon, M.C. (1996). Polyhydroxyalkanoate inclusion body growth and proliferation in *Bacillus megaterium*. *FEMS Microbiology Letters*, 138: 41-48.
- MEGEP (Milli Eğitim Bakanlığı) (2008). Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi, *Kimya Teknolojisi*, Polimer Kavramları ve Özellikleri 1.
- Niska, K.O. ve Sanadi, A.R. (2008). Interactions between wood and synthetic polymers. In *Wood Polymer Composites*. ed. C. Clemons, WoodHead Publishing Limited, CRC Press, New York, USA, 366 s.

- Niska, K.O. ve Sain, M. (2008). *Wood Polymer Composites*. 1st ed. C. Clemons, WoodHead Publishing Limited, CRC Press, USA, 366 s.
- Nunez, A.J., Sturm, P.C., Kenny, J.M., Aranguren, M.I., Marcovich, N.E. ve Reboredo, M.M. (2002). Mechanical characterization of polypropylene-wood flour composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 88(6): 1420-1428.
- Osswald, T.A. ve Menges, G. (1996). *Materials Science of Polymers for Engineers*. 2nd Ed., Carl Hanser Verlag, New York, 618 s.
- Page, W.J. (1992). Production of polyhydroxyalkanoates by *Azotobacter vinelandii* UWD in beet molasses culture. *FEMS Microbiology Reviews*, 103: 149-158.
- Poirier, Y. (2002). Polyhydroxyalkanoate synthesis in plants as a tool for biotechnology and basic studies of lipid metabolism. *Progress in Lipid Research*, 141(2), 131-155.
- Schut, J.H. (2001). Foaming expands possibilities for wood fiber composites. *Plastics Technology*, 47(7), 58-65.
- Sorrentino, A., Gorrasi, G. ve Vittoria, V. (2007). Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science & Technology*, 18: 84-95.
- Taguchi, S., Maehara, A., Takase, K., Nakahara, M., Nakmura, H. ve Doi, Y. (2001). Analysis of mutational effects of a polyhydroxybutyrate (PHB) polymerase on bacterial PHB accumulation using an in vivo assay system. *FEMS Microbiology Letters*, 198: 65-71.
- Terinte N, Ibbett R, Schuster KC. (2011). Overview on native cellulose and microcrystalline cellulose I structure studied by x – ray diffraction (WAXD): comparison between measurement techniques. *Lenzinger Berichte*: page:89.

URL-1(2015).<http://www.transtutors.com/chemistry-homeworkhelp/polymers/examples-of-biodegradable-polymers.aspx> PHB'nin genel yapısı. (03.03.2015)

URL-2 (2015). [http:// www.polimernedir.com/?page_id=541](http://www.polimernedir.com/?page_id=541) Polimerler hakkında genel bilgi. (06.02.2015)

URL-3 (2015) <http://www.demircelikstore.com/-1-5659-plastik-parca-uretim-giderlerinin--sayisal-metodlar-ile-dusurulmesi.html> Termoplastik malzeme resmi. (07.02.2015)

URL-4 (2015).http://polimernedir.com/?page_id=345.(08.07.2015)

URL-5 (2015). <https://tr.wikipedia.org/wiki/Elastomer> Elastomerler hakkında genel bilgi. (07.02.2015)

URL-6 (2015) <http://tr.medwow.com/med/scanning-electron-microscope/hitachi/field-emission-sem/33693.model-spec> SEM cihazı resmi. (21.05.2015)

URL-7 (2015) <http://www.an-ka.com/KMDefault.aspx?cntid=1219> TGA analizi hakkında genel bilgi.(07.06.2015)

URL-8 (2015) http://polimernedir.com/?page_id=1511 TGA analizi hakkında genel bilgi. (07.06.2015)

URL-9 (2015) <http://iltem.dpu.edu.tr/index/sayfa/589/x-isinlari-laboratuvari> XRD analizi hakkında genel bilgi. (03.07.2015)

Valentin, H.E., Lee, E.Y., Choi, C.Y. ve Steinbüchel, A. (1994). Identifications of 4-hydroxyhexanoic acid as a new constituent of biosyntheticpolyhydroxyalkanoic acids from bacteria. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 40: 710-716.

Vural, M. (2013). İTÜ Makine Fakültesi, ppt.

Yılmaz, M. ve Beyatlı, Y. (2003). Biyoplastik: Poli- β -Hidroksibütirat (PHB). *Orlab On-line Mikrobiyoloji Dergisi* 1(9), 1-33.

Yu, L., Dean, K. ve Li, Lin. (2006). Polymer blends and composites from renewable resources. *progress in polymer science*, 31: 576-602.

Wang, B. ve Sain, M. (2007). Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. *Composites Science and Technology*, 67: 2521-2527.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Şenay SABANCI
Doğum Yeri ve Tarihi : Artova / 24.03.1989

Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : Bartın Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Endüstri
Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans Öğrenimi : Bartın Üniversitesi Orman Endüstri Mühendisliği
Bölümü Orman Biyolojisi ve Odun Koruma Teknolojisi
Anabilim Dalı
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

İş Deneyimi

Stajlar : Alanyalı Ahşap /Antalya - 2010
Selkasan/Manisa - 2011
Çalıştığı Kurumlar : -----

İletişim

E-Posta Adresi : snysbnc@gmail.com

Tarih : 28/08/2015