

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**UV İLE KÜRLENMİŞ AKRİLAT OLİGOMERLERİNİN ENZİMATİK
BİYOBÖZÜNÜRLÜĞÜNÜN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Ayşen AKTÜRK

Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği

Programı : Kimya Mühendisliği

HAZİRAN 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**UV İLE KÜRLENMİŞ AKRİLAT OLİGOMERLERİNİN ENZİMATİK
BİYOBOZUNURLUĞUNUN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Ayşen AKTÜRK
(506081003)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 06 Mayıs 2011

Tezin Savunulduğu Tarih : 08 Haziran 2011

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Yüksel GÜVENİLİR (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Nuran DEVECİ AKSOY(İTÜ)
Prof.Dr. Ayşen ÖNEN (İTÜ)

HAZİRAN 2011

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın yürütülmesinde bilgilerini ve yardımlarını esirgemeyen saygı değer hocam Prof. Dr. Yüksel GÜVENİLİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmamda kullandığım polimer yapılarının temininde yardımcı olan Prof. Dr. Ayşen ÖNEN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmam sırasında yardımlarını esirgemeyen Araş. Gör. Kimya Yük. Müh. Çiğdem TAŞDELEN-YÜCEDAĞ'a, Kimya Yük. Müh. Ebru ÖZKAN'a, Araş. Gör. Kimya Müh. Erhan ÖZSAĞIROĞLU'na, Araş. Gör. Kimya Müh. Banu İYİSAN'a ve Kimya Müh. Nur ÇEBİ'ye teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım Kimya Yük. Müh. Seza Özge GÖNEN'e ve Kimya Yük. Müh. Fatih ÇAKIROĞLU'na teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımda yardımlarını ve manevi desteklerini esirgemeyen, beni günlere getiren ve hayatım boyunca bana destek olan anneme, babama ve kardeşim Erhan AKTÜRK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2011

Ayşen Aktürk

(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
2. PLASTİKLERİN BOZUNMASI.....	3
2.1 Bozunma Proseslerinde Polimer Karakteristiklerinin Etkisi.....	3
2.1.1 Polimer yapısının etkisi.....	3
2.1.2 Polimer morfolojisinin etkisi.....	4
2.1.3 Radyasyonun ve kimyasal işlemin etkisi	7
2.1.4 Molekül ağırlığının etkisi.....	7
2.2 Polimerlerin Bozunma Türleri	8
2.2.1 Termal bozunma	8
2.2.2 Fotobozunma.....	9
2.2.3 Oksidasyon.....	11
2.2.4 Kimyasal bozunma.....	11
2.2.5 Biyobozunma	12
2.2.5.1 Hidroliz	14
2.2.5.2 Enzimatik biyobozunma	15
2.3 Üretan Bağının Enzimatik Biyobozunması.....	16
2.4 Enzimler	18
2.4.1 Proteazlar	20
2.4.2 Esterazlar ve lipazlar.....	20
2.5 UV ile Kurlenen Akrilat Oligomerler	22
2.5.1 Epoksi akrilat(EPA)	23
2.5.2 Üretan akrilat (URA)	23
2.5.3 Hiper (çoklu) dallanmış poliester akrilat (HBPEA).....	24
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	27
3.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Maddeler.....	27
3.1.1 Akrilat oligomerleri.....	27
3.1.2 Enzimler	28
3.1.3 Çözeltiler	28
3.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar ve Analiz Yöntemleri.....	28
3.2.1 Çalkalamalı su banyosu	29
3.2.2 Fourier kızılötesi dönüşüm spektroskopisi (FTIR)	29
3.2.3 Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC)	30

3.3 Yapılan Deneyler	31
3.3.1 Akrilat polimerlerinin biyobozundurulması	31
3.3.2 Termal analizler	31
4. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI VE YORUMLANMASI.....	33
4.1 Akrilat Polimerlerinin Biyobozundurulması	33
4.1.1 AREPA+ARUA polimerinin biyobozunmasının incelenmesi	33
4.1.2 AREPA+ARUA+HBPEA polimerinin biyobozunmasının incelenmesi	37
4.1.3 ALEPA+ALUA polimerinin biyobozunmasının incelenmesi	41
4.1.4 ALEPA+ALUA+HBPEA polimerinin biyobozunmasının incelenmesi	44
4.2 Termal Analizler	47
4.2.1 Akrilat polimerlerin termal olarak bozundurulması	47
4.2.2 Akrilat polimerlerin termal geçişlerinin incelenmesi	48
4.3 Esteraz Enzimi ile Muamelenin Polimer Ağırlığına Etkisi	51
5. GENEL DEĞERLENDİRMELER VE ÖNERİLER.....	53
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	63

KISALTMALAR

AREPA	: Aromatik Epoksi Akrilat
ALEPA	: Alifatik Epoksi Akrilat
ARUA	: Aromatik Üretan Akrilat
ALUA	: Alifatik Üretan Akrilat
TDI	: Toluen Diizosiyanat
IPDI	: İzoforon Diizosiyanat
UA	: Üretan Akrilat
PE	: Poliester Akrilat
HEA	: Hidroksietil Akrilat
HBPEA	: Hiper (Çoklu) Dallanmış Poliester Akrilat
DTG	: Diferansiyel Termogravimetri
FTIR	: Fourier Kızılötesi Dönüşüm Spektroskopisi
DSC	: Diferansiyel Tarama Kalorimetresi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Bazı polimerlerin bozunma türlerine karşı hassasiyetleri	16
Çizelge 3.1 : Orijinal akrilat polimerlerinin FTIR absorbansları	30
Çizelge 4.1 : Orijinal üretan akrilat numunelerinin bozunma sıcaklıkları.....	48
Çizelge 4.2 : Orijinal üretan akrilat polimerlerinin biyobozunma öncesi ve sonrası T _m sıcaklıkları.....	51
Çizelge 4.3 : Orijinal üretan akrilat polimerlerinin biyobozunma öncesi ve sonrası ağırlıkları	51

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Üretan bağının termal bozunma reaksiyonları	9
Şekil 2.2 : Plastiklerin fotobozunma mekanizması.....	10
Şekil 2.3 : Norrish I ve Norrish II fotobozunma mekanizmaları.....	10
Şekil 2.4 : Polimerlerin biyobozunma süreçleri	13
Şekil 2.5 : Ester, eter, üretan ve üre bağlarının hidroliz mekanizmaları	15
Şekil 2.6 : Proteaz enziminin hidroliz mekanizması	20
Şekil 2.7 : Enzimatik lipoliz mekanizması	21
Şekil 2.8 : Akrilatlanmış reçineler.	22
Şekil 2.9 : Epoksi akrilat oligomerinin sentezi.....	23
Şekil 2.10 : Üretan akrilat oligomerinin sentezi	24
Şekil 2.11 : Hiper dallanmış poliester akrilat	25
Şekil 3.1 : DSC'deki termal geçişler	30
Şekil 4.1 : AREPA+ARUA numunesinin Savinase 6T enzimi ile pH 9 ve pH 7,2 ortamlarındaki FTIR analizi sonuçları	33
Şekil 4.2 : AREPA+ARUA numunesinin Savinase 6T enzimi ile pH 9 ortamındaki FTIR analizi sonuçları.....	34
Şekil 4.3 : AREPA+ARUA numunesinin Savinase 16L enzimi ile pH 7,2 ve pH 9 ortamlarındaki FTIR analizi sonuçları	35
Şekil 4.4 : AREPA+ARUA numunesinin Lipolase 100T enzimi ile pH 7,2 ve pH 9 ortamlarındaki FTIR analizi sonuçları	36
Şekil 4.5 : AREPA+ARUA numunesinin domuz karaciğeri esterazı ile pH 7,2 ortamındaki FTIR analizi sonuçları	36
Şekil 4.6 : AREPA+ARUA+HBPEA numunesinin Savinase 6T enzimi ile pH 9 ve pH 7,2 ortamlarındaki FTIR analizi sonuçları	37
Şekil 4.7 : AREPA+ARUA+HBPEA numunesinde Savinase 6T enzimi ile pH 9 ortamındaki FTIR analizi sonuçları	38
Şekil 4.8 : AREPA+ARUA+HBPEA numunesinin Savinase 16L enzimi ile pH 9 ve pH 7,2 ortamlarındaki FTIR analizi sonuçları.....	39
Şekil 4.9 : AREPA+ARUA+HBPEA numunesinin Lipolase 100T enzimi ile pH 9 ve pH 7,2 ortamlarındaki FTIR analizi sonuçları.....	40
Şekil 4.10 : AREPA+ARUA+HBPEA numunesinin domuz karaciğeri esterazı ile pH 7,2 ortamındaki FTIR analizi sonuçları.....	40
Şekil 4.11 : ALEPA+ALUA numunesinin Savinase 6T enzimi ile pH 9 ve pH 7,2 ortamlarındaki FTIR analizi sonuçları	41
Şekil 4.12 : ALEPA+ALUA numunesinin Savinase 16L enzimi ile pH 9 ve pH 7,2 ortamlarındaki FTIR analizi sonuçları	42
Şekil 4.13 : ALEPA+ALUA numunesinin Lipolase 100T enzimi ile pH 9 ve pH 7,2 ortamlarındaki FTIR analizi sonuçları	43

Şekil 4.14 : ALEPA+ALUA numunesinin domuz karaciğeri esterazı ile pH 7,2 ortamındaki FTIR analizi sonuçları	43
Şekil 4.15 : ALEPA+ALUA+HBPEA numunesinin Savinase 6T enzimi ile pH 9 ve pH 7,2 ortamlarındaki FTIR analizi sonuçları	44
Şekil 4.16 : ALEPA+ALUA+HBPEA numunesinin Savinase 16L enzimi ile pH 9 ve pH 7,2 ortamlarındaki FTIR analizi sonuçları	45
Şekil 4.17 : ALEPA+ALUA+HBPEA numunesinin Lipolase 100T enzimi ile pH 9 ve pH 7,2 ortamlarındaki FTIR analizi sonuçları	45
Şekil 4.18 : ALEPA+ALUA+HBPEA numunesinin domuz karaciğeri esterazı ile pH 7.2 ortamındaki FTIR analizi sonuçları	46
Şekil 4.19 : Akrilat polimerlerinin türevsel ağırlık eğrileri	47
Şekil 4.20 : Aromatik akrilat polimerlerinin DSC eğrileri	48
Şekil 4.21 : Alifatik akrilat polimerlerinin DSC eğrileri	49
Şekil 4.22 : AREPA+ARUA+HBPEA numunesinin domuz karaciğeri esterazı ile muamele edilmeden önceki ve edildikten sonraki DSC grafiği	50
Şekil 4.23 : ALEPA+ALUA+HBPEA numunesinin domuz karaciğeri esterazı ile muamele edilmeden önceki ve edildikten sonraki DSC grafiği	50

UV İLE KÜRLENMİŞ AKRİLAT OLİGOMERLERİNİN ENZİMATİK BİYOBOZUNURLUĞUNUN İNCELENMESİ

ÖZET

UV ile kürlenmiş reçineler kaplama endüstrisi, grafik sanatları ve mikroelektronik gibi pek çok alanda kullanılırlar. UV ile kürlenmiş sistemler kürlenmiş filmin özelliklerini belirleyen oligomerleri ve ko-monomerleri içerirler. Hiper dallanmış polimerler UV ile kürlenmiş sistemlerde oligomer olarak kullanılmaktadırlar.

Plastik atıkların doğada yüksek miktarlarda birikmesi çevresel bakımdan en temel sorun haline gelmiştir.

Polimerlerin biyobozunurluğu temel olarak kimyasal yapısına ve özellikle yapısındaki hidrolizlenebilen bağlara bağlıdır.

Bu çalışmada aromatik ve alifatik üretilen akrilat, aromatik ve alifatik epoksi akrilat bileşimli polimer yapılarına hiper dallanmış poliester akrilat katılmasıyla bu yapılarda biyobozunurluğun sağlanıp sağlanamadığı incelenmiştir. Bu yapıların biyobozunurluğu proteolitik Savinase 16L ve Savinase 6T enzimleri, lipolitik Lipolase 100T enzimi ve domuz karaciğeri esterazı ile 37°C’de Tris HCl tampon çözeltilerinde (pH 7,2 ve pH 9) gerçekleştirilmiştir.

Bu polimerlerin enzimatik biyobozunurluğu Fourier Kızılötesi Dönüşüm Spektroskopisi (FTIR), Diferansiyel Termogravimetri (DTG) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) eğrileri ile izlenmiştir.

Deney sonuçlarına göre sadece domuz karaciğeri esterazı ile polimerlerde kimyasal değişim sağlanmıştır. FTIR analizlerine göre yapıda gerçekleşen kimyasal değişim hem aromatik hem de alifatik yapılarda meydana gelmiştir.

ENZYMATIC BIODEGRADATION STUDY OF UV CURED ACRYLATE OLIGOMERS

SUMMARY

UV curable resins are being used in various applications mainly in the coatings industry, graphic arts and microelectronics. UV curable composition contains oligomers and co-monomers, which determine the properties of cured films. Hyperbranched polymers have been considered for use as oligomers in radiation curable systems.

Accumulation of large amounts of plastic waste material in nature is a core problem from an environmental point of view.

This study deals with the hyperbranched polyester acrylates effect on the biodegradability of polymers consisting of aromatic and aliphatic urethane acrylates, aromatic and aliphatic epoxy acrylates. Their biodegradability was investigated by enzymatic degradation by two proteolytic enzymes Savinase 16L and Savinase 6T, lipolytic enzyme Lipolase 100T and porcine liver esterase at 37°C in Tris HCl buffer solutions (pH 7.2 and pH 9).

The enzymatic degradation of these polymers has been monitored by means of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Differential Thermogravimetry (DTG) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). The biodegradability of these polymers depends mainly on their chemical structure and especially on the hydrolysable carbonyl ester bond.

From the FTIR experiment results hyperbranched polyester acrylate gives polymers susceptibility only with porcine liver esterase and this effect runs for both aromatic and aliphatic polymer acrylate structures.

1. GİRİŞ

Plastikler, sentetik olarak üretilen uzun zincirli, polimerik yapılardır. Günümüzde bu sentetik polimerler doğal malzemelerin yerini her alanda almaya başlamış ve hayatın vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir. Polimerlerin dayanıklılığının ve kalıcılığının geliştirilmesi sonucu polimerler birçok çevresel faktöre karşı dayanıklı malzemeler olarak sentezlenebilmektedir [1].

Polimerler, termoplastik ve termoset plastik olarak sınıflandırılabilirler. Pek çok termoplastik polimer ısı ile tekrar şekillendirilebilir ve mekanik özelliklerini kaybedene dek yeniden kullanılabilir. Ancak termoset plastikler tamamen kürlenerek sentezlendikleri için ısı ile tekrar şekillendirilemezler ve çevre kirlenmesine neden olmayacak şekilde imha edilemezler. Bu sebeple ekolojik olarak uygun madde üretimi önem kazanmaktadır [2].

Polimer yapılı ambalaj atıklarının çevreye umursamaz bir şekilde atılması bozunur plastiklere olan ilginin artmasına neden olmuştur. Bu atıkların toprağa karışması toprak kirliliğine neden olurken, okyanuslara karışması bu atıklarla ya da bu atıkları ihtiva eden çöplerle beslenen kuşlar, balıklar ve deniz canlılarına zarar vermekte ve ölümlere yol açmaktadır [3].

Bozunur plastikler birbirinden farklı pek çok alanda kullanılırlar. Daha çok çöp ve kentsel atıkların gün geçtikçe artışı ve yok edilmesi ile ilgili endişeler sebebiyle bu plastikler önem kazanmıştır [3].

Sentetik plastikler, genellikle gıda, ilaç, kozmetik, deterjan ve kimyasallar gibi ürünlerin ambalajlanması için kullanılmaktadır. Dünya genelinde üretilen plastiğin % 30'luk kısmı ambalaj uygulamalarında kullanılmaktadır [1].

Günümüzde pek çok farklı türde biyobozunur polimer sentezlenmiş ve bu polimerleri bozabilen mikroorganizmalar ve enzimler belirlenmiştir. Gelişen ülkelerde sentetik polimerlerden ötürü meydana gelen çevre kirliliği tehlikeli oranlara ulaşmıştır. Bunun sonucunda da her gün kullanılmakta olan polimerlerin yapısında küçük

değişiklikler yaparak biyobozunurlukları konusunda bazı girişimlerde bulunulabilmektedir [4].

Biyobozunma, çevredeki organik kimyasalların basit bileşiklere dönüştürülmesini; karbon, kükürt, azot gibi elementel döngüler ile mineralleştirilmesini ya da geri kazanılmasını sağlamaktadır [4].

Canlı organizmaların en önemli yapılarından olan enzimler, reaksiyon ve substrat seçiciliğine sahip organik katalizörlerdir. Günümüzde düşük ürün kalitesi, yüksek üretim giderleri, kontrol zorluğu, beklenmedik yan etkiler, yüksek enerji tüketimleri ve atıklar sebebiyle geleneksel kimyasal uygulamalar yerini biyoteknolojik ve enzimatik uygulamalara bırakmıştır. Biyoteknolojide kullanılan enzimler; amilazlar, selülazlar, proteazlar, esterazlar, nitrilazlar, katalazlar, peroksidazlar gibi enzimlerdir [5].

Bu tez çalışmasında proteaz, lipaz ve esteraz enzimleri kullanılarak hiper dallanmış poliestер akrilat yapısının farklı oligomer yapılarına eklenmesi ile sentezlenen polimerlerin biyobozunurluğunun değişimi ve bu polimerlerin enzimatik etkilere karşı dayanıklılığı araştırılmıştır.

2. PLASTİKLERİN BOZUNMASI

Polimerde herhangi bir fiziksel ya da kimyasal değişime sebep olan ışık, ısı, nem, kimyasal durumlar ya da biyolojik aktiviteler gibi çevresel faktörler, polimerdeki bağlarda fiziksel ya da biyolojik reaksiyonlar sonucu parçalanma ve kimyasal dönüşümler ile polimer bozunmasına neden olurlar. Bozunma malzemede mekanik, optik ya da elektriksel özelliklerde değişime, çizilmeye, aşınmaya, parçalanmaya, renk değişimine, faz ayrılmasına ya da delaminasyona sebep olur. Bu değişimler bağ parçalanması, kimyasal dönüşüm ve yeni fonksiyonel grupların oluşumu ile meydana gelir [1].

2.1 Bozunma Proseslerinde Polimer Karakteristiklerinin Etkisi

Polimerlerdeki bozunmalar; polimer matriksi ve zincir oryantasyonu, polimerin kimyasal bileşim ve konfigürasyonel yapısı, matriksteki kimyasal reaktif bileşenler, molekül ağırlığı dağılımı, monomer ve oligomer varlığı, boyut ve şekil, γ radyasyonu ve bozunma şartları gibi bir çok faktöre bağlı karmaşık bir proses sonucu meydana gelir. Bu faktörlerin etkisi aşağıda verilmiştir [6].

2.1.1 Polimer yapısının etkisi

Protein, selüloz, nişasta gibi doğal makromoleküller biyolojik sistemlerde hidrolizi izleyen oksidasyon ile biyobozunmaya uğrarlar. Biyobozunur olan pek çok sentetik polimer, polimer zinciri boyunca hidrolize uğrayabilen bağ yapılarına sahiptirler. Amid enamin, ester, üre ve üretan bağları mikroorganizmalar ve hidrolitik enzimler tarafından biyozunmaya karşı hassastırlar [4]. Bu bağlara ait fonksiyonel gruplar polimer zincirinde spesifik bir kimyasal reaksiyonun gerçekleştiği kısımlardır. Fonksiyonel gruplara C-C çifte bağları, -OH grupları, -CO-O- ester bağları, -CO-NH- amid bağları ve -CO-O- karbonat bağları gibi yapılar örnek olarak verilebilir. Ester ve amid bağları içeren polimerler hidrolize karşı hassastırlar ve -OH içeren polimerler yüksek sıcaklıklarda dehidrasyona uğrayabilirler. Karbonil grupları

(–CO–) içeren yapılar özellikle kromofor olarak önemlidirler. Yani bazı ışık türlerini absorbe edebilirler [7].

Pek çok enzim katalizörlü reaksiyon, sulu ortamda gerçekleştiği için sentetik polimerlerin hidrofilik ya da hidrofobik yapısı da biyobozunurluklarını etkilemektedir. Hidrofilik ve hidrofobik yapıların her ikisini de içeren polimerler sadece hidrofilik ya da hidrofobik yapıya sahip polimerlerden daha yüksek biyobozunurluğa sahiptirler. Bununla birlikte; C₆ ve C₈ alkan diollerden sentezlenen polimerler, daha çok hidrofilik olan C₂ ve C₄ alkan diollerden ya da daha hidrofobik yapılı C₁₀ ve C₁₂ alkan diollerden sentezlenen polimerlerden daha fazla biyobozunur yapıya sahiptirler [4].

Enzim katalizi ile biyobozunan sentetik polimerler için polimer zincirinin hareketliliği enzimin aktif kısmı ile teması için önemlidir. Elastik alifatik poliesterler biyolojik sistemlerde kolaylıkla bozunurken; daha sert olan aromatik polietilen teraftalat ise, bioinert olarak düşünülmektedir [4].

2.1.2 Polimer morfolojisinin etkisi

Fonksiyonel grup gereksinimlerine ek olarak biyobozunmanın amorfliğe, zincir uzunluğuna ve dallanmaya bağlı olarak etkilendiği saptanmıştır. Polimerlerin katı hallerindeki molekül organizasyonu maddenin özelliklerini belirler. Polimer zincirlerinin düzeni bakımından polimerler amorf ya da yarı-kristalin olarak sınıflandırılırlar. Amorf maddelerde polimer zincirleri düzensiz ve karışık bir yapıdadır. Yarı-kristalin maddeler ise, bu maddelerin tersine daha düzenli zincir yapılarına sahiptirler [8].

Protein ve sentetik polimerler arasındaki esas farklılıklardan biri proteinlerdeki polipeptid zincirleri boyunca eşit tekrarlı birimlerin bulunmamasıdır. Protein zincirlerindeki bu düzensizlik daha az kristallenmeye neden olur. Proteinlerdeki bu özellik proteinin biyobozunmasına katkıda bulunmaktadır. Buna karşılık sentetik polimerlerin yapısında genellikle kendini tekrarlayan birimler bulunmaktadır ve bu düzenlilik polimerdeki hidrolizlenebilen yapılara enzimlerin erişmesini engelleyen kristallenmeyi arttırmaktadır. Uzun zincirli sentetik polimerlerin daha az kristallendiği ve bu sebeple biyobozunur olabileceği sonucuna varılabilir. Substilisine ile bozunan poli(amid-üretan) serisi ile yapılan deneyler de bu sonucu desteklemektedir [4].

Birçok polimer amorf katıdır. Amorf polimerlerde polimer zincirleri rastgele dolanmış düzensiz yapıya sahiptir. Atmosferik gazların amorf polimerlerin yüzeyinde difüzyona uğraması ve bozunma ürünlerinin ayrılması kristal polimerin yüzeyine göre daha kolaydır [7].

Yarı-kristalin polimerlerin kimyasal bozunması polimer karakterinde kesin değişiklikler göstermektedir. Bozunma sırasında başlangıçta polimerin kristalinitesi hızla artar ve kristallliği %100'e ulaşana dek daha düşük hızlarda kristallenme devam eder. Bu durum polimerdeki amorf kısımların yok olmasıyla açıklanabilir [4].

Kristal ve amorf bölgelerdeki zincir oryantasyonu da polimerin bozunmasında önemli bir rol oynar. Bu oryantasyonu sağlamak için polimer boyunca mukavemet uygulamak gerekmektedir. Bu uygulama sonucu amorf bölgelerin polimer boyunca düzenlenmesi sağlanmış olur. Amorf polimerlerde bozunma sonucunda amorf bölge kaybindan ötürü polimerde kristallenme meydana gelir [6].

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), bozunma ile meydana gelen değişiklikleri termal olarak gözlemlemeyi sağlamaktadır. Bozunma gözlemlenen farklı numunelerin DSC analizlerinde camsı geçiş sıcaklıklarında (T_g) yavaş bir düşüş ve erime sıcaklıklarında (T_m) düşüş gözlemlenir [6].

T_g amorf ve lineer yapıli polimerlerin çok önemli bir özelliğidir. Sıcaklık artırıldığında polimerin fiziksel durumunun camdan kauçuksu yapıya geçtiğı sıcaklıktır. Soğutmada da tam tersi durum geçerlidir. Camsı geçiş sıcaklığında, makromoleküller dışarıdan ısı enerjisini zincirler içinde hareket etmek için alırlar. Bazı bozunma reaksiyonları T_g 'nin belirli miktar aşağısındaki değerde başlayamaz; çünkü, bu değerde makromoleküller donmuş haldedirler [7].

T_g sıcaklığında polimerin camsı ve kırılğan yapısı daha elastik bir yapıya dönüşür. Bu dönüşüm küçük bir sıcaklık aralığında meydana gelir ve polimer zincir yapısındaki büyük ölçüdeki rotasyonların başladığının göstergesidir. Polimer zincirlerinin hareketi ve polimer zincirinin kendi içindeki hareketlerini değiştiren faktörler tarafından etkilenir. Camsı geçiş sıcaklığı polimer yapısıyla büyük ölçüde değişir. Polimerin yumuşaklığı ve elastikliği polimer zincirlerinin hareketlerinin göstergesi olarak yorumlanabilir. Eğer bir polimerin camsı geçiş sıcaklığının üstüne çıkılırsa; polimer, omurgası çevresi etrafında mobilitesini arttıran enerjiyi kazanmış olur [8].

Camsı geçiş sıcaklığını etkileyen faktörler arasında polimer zincirinin esnekliği ve polimer omurgasındaki fonksiyonel grupların olması bulunmaktadır. Polimer zincirinin rotasyonunda camsı yapıdan elastik yapıya geçebilmesi için gerekli olan enerji bariyerini geçmek zorundadırlar. Esnek polimerler düşük camsı geçiş sıcaklığına sahiptirler. C-O bağları C-C bağlarına göre eksenleri etrafında daha kolay dönerler; çünkü, C-C bağlarına bağlı olan hidrojen atomları ya da diğer gruplar C-C bağlarının kendi eksenleri etraflarında dönmesini engellerler. Bu durum eter bağlı zincirleri alifatik hidrokarbon zincirlerine göre daha esnek hale getirir [8].

Kristal bölgeleri birbirlerine bağlayan zincirler çekme yüklerini iletirler. Chu'ya göre zincir bağlayıcılardaki bağların kırılması çekme özelliklerinde hızlı bir düşüşe ve yüksek zincir hareketliğine neden olmaktadır. Polimer boyunca zincir oryantasyonunun sağlanması polimere su nüfus etmesini azaltır ve polimerin hidrolitik etkilere karşı direncini artırır [6].

Ginde ve Gupta poliglikolik asidin fiberleri (oryante edilmiş) ve peletleri ile yaptıkları araştırmalarda, peletlerdeki bozunmanın fiberlere göre daha fazla olduğunu bulmuşlardır. Bu yapılar arasındaki farklılık fiberlerde polimer zincirlerinin uzun ve sıralı bir şekilde düzenlenmiş olmasıdır [6].

Kısa ve lineer zincirler bozunmaya karşı daha hassastırlar. Biyobozunmaya karşı dirençli olan polimerler foto-oksidasyon ile zincir kısaltılmasından sonra biyobozunmaya karşı hassas duruma getirilebilirler [7].

Bunun yanı sıra; polimerlerin in-vitro kimyasal ve enzimatik bozunmalarında (özellikle poliesterlerde) polimerlerin kimyasal bileşimlerine ve fiziksel özelliklerine göre yapılan incelemelerde de polimerin, en düşük erime sıcaklığına sahip olduğu kopolimer bileşiminin genellikle bozunmaya karşı daha hassas olduğu belirlenmiştir. Polimer zincirleri arasındaki paketlenmenin en düşük olduğu bileşim en yüksek bozunmayı vermektedir [4].

Polilaktik asid için kopolimer bileşiminin etkisinin araştırıldığı deneylerde; polilaktik aside %4 oranında D-laktik asit kopolimerinin eklenmesiyle elde edilen polimerde kristallinite azaldığı için, %100 polilaktik asid içeren polimere kıyasla bozunma artmaktadır. %96 polilaktik asid içeren amorf polimer, %100 polilaktik asit içeren amorf polimere kıyasla daha çabuk kristallenmektedir. 50 hafta sonunda %96 polilaktik asid içeren polimerde %50'lik kristallinite gözlenirken %100 polilaktik asid

içeren amorf polimerde 50 hafta sonunda %20 kristalinite gözlemlenmektedir. %96 polilaktik asid içeren polimer daha kısa zincir içerdiği ve daha hızlı kristallendiği için, %100 polilaktik asid içeren polimerden daha hızlı bozunmaktadır [6].

Polimerin kristal bölgelerindeki noktasal kusurların ve bozuklukların olması da bozunma için dikkate alınması gereken bir durumdur. Safsızlık, monomer ya da oligomer içeren polimer matriksinde küçük sferoid kristallenme oluştuğunda bu bölgeler yoğunlaşmış bir hat oluştururlar. Chu, yaptığı çalışmaya göre bu polimer kusurlarının olması sebebiyle polimerdeki kristal bölgelerde bir parça bozunma olabileceğini; ancak, bu bozunmanın amorf bölgelerde meydana gelen bozunmadan daha yavaş bir bozunma olduğunu belirtmiştir. Sonuç olarak hidrolitik bozunmada kristal bölge bozunmasını incelemek daha sınırlı ve zordur [6].

2.1.3 Radyasyonun ve kimyasal işlemin etkisi

Ultraviyole ışık ve γ ışını ile polimerlerde fotolizle bağlarda kırılmaya yol açan radikaller ya da iyonlar meydana gelir ve oksidasyon reaksiyonu gerçekleşir. Polimerde meydana gelen bu tip değişikliklerle polimerin biyobozunmaya karşı hassasiyeti değişir. Fotolizle parçalanmış yapıdaki polimerin çoğu kısmında biyobozunma hızında artma ve çapraz bağlı yapılarında ise bu hızda azalma görülmektedir. Polialkenlerin çoğunda fotooksidasyon biyobozunmayı kolaylaştırmaktadır. Bu durumda polimerin yapısında karbonil ve ester gruplarının oluşması ile polimer biyobozunmaya elverişli hale gelir [4].

γ ışını yayılımı da biyobozunmayı etkilemektedir. Poliesterlerin γ ışınlarıyla in-vitro bozunması ile ilgili yapılan çalışmalarda bozunmanın gerçekleştiği çözeltide pH'ın düştüğü görülmüştür. pH değerlerindeki değişimle beraber polimerin çekme-dayanım mukavemetinde de düşüşler görülmektedir. Enzimatik ve mikrobiyal bozunma proseslerinde de polimerde benzer etkiler görülmektedir [4].

2.1.4 Molekül ağırlığının etkisi

Biyobozunma proseslerinde molekül ağırlığı etkisi ile ilgili pek çok araştırma yapılmıştır. Bozunma sırasında gerçekleşen değişimler farklı molekül ağırlığına sahip polimerlerin hidrofiliklik-hidrofobiklik ve morfolojilerindeki farklılıklara dayanmaktadır [4].

Plastikler molekül ağırlıkları yüksek olduğu sürece mikrobiyal etkilere karşı dayanıklıdır. Çünkü bu moleküller hücre duvarından geçebilmek için çok büyüklere. Nişasta, selüloz gibi doğal moleküllerde hücre duvarından geçebilecek şekilde düşük molekül ağırlıklı bileşenler, enzimatik reaksiyonlarla mikrobiyal hücre dışında meydana gelirler. Fotobozunma ya da kimyasal bozunma molekül ağırlığını azaltır ve plastik malzemenin mikrobiyal etkilerle bozunması kolaylaştırır [4].

2.2 Polimerlerin Bozunma Türleri

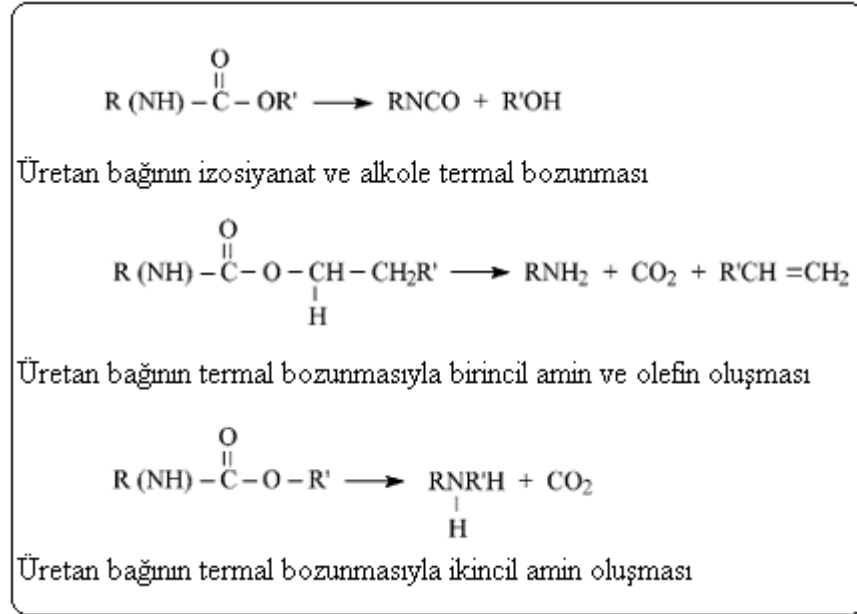
Kimyasal, fiziksel ya da biyolojik reaksiyonlar sonucu meydana gelen bağ kırılmaları ve onu takip eden kimyasal dönüşümler polimer bozunması olarak kategorize edilirler. Polimerin yapısının bozunmasına etki eden faktörlere göre, polimer bozunurluğu fotobozunma, termal bozunma, ozonla bozunma, mekanik-kimyasal bozunma, katalitik bozunma ve biyobozunma olarak sınıflandırılabilir [9].

2.2.1 Termal bozunma

Polimerlerin termal bozunması, aşırı ısıtma sonucu moleküler bozunma olarak tanımlanır. Yüksek sıcaklıklarda uzun zincir iskeletli polimerlerin bileşenleri ayrılmaya başlayabilirler ve birbirleriyle reaksiyona girmeleriyle polimerin özellikleri değişmeye başlar. Termal bozunmadaki kimyasal reaksiyonlar polimerin başlangıçtaki spesifik özelliklerine göre fiziksel ve optik özelliklerinde değişmelere neden olur. Termal bozunma genellikle polimerin molekül ağırlığı (molekül ağırlığı dağılımı), süneklik ve gevreklik, renk, kraking gibi bazı fiziksel özelliklerinde indirgenmeye neden olur [1].

Üretan bağının termal bozunma reaksiyonları Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Genellikle, üretan bağının termal bozunmasında temel üç tane yol vardır. Bunlar; bağın izosiyanat ve alkole dönüşmesi; primer amin, olefin ve karbondioksite dönüşmesi; karbondioksit eliminasyonu ile sekonder amin oluşmasıdır [9].

Termal bozunma durumunda üretan bağındaki izosiyanat ve diol yapıları ayrılır. Bu yapıların su ile kombinasyonu sonucu kanserojen izosiyanatların amin bileşikleri oluşur [8].



Şekil 2.1 : Üretan bağının termal bozunma reaksiyonları [9].

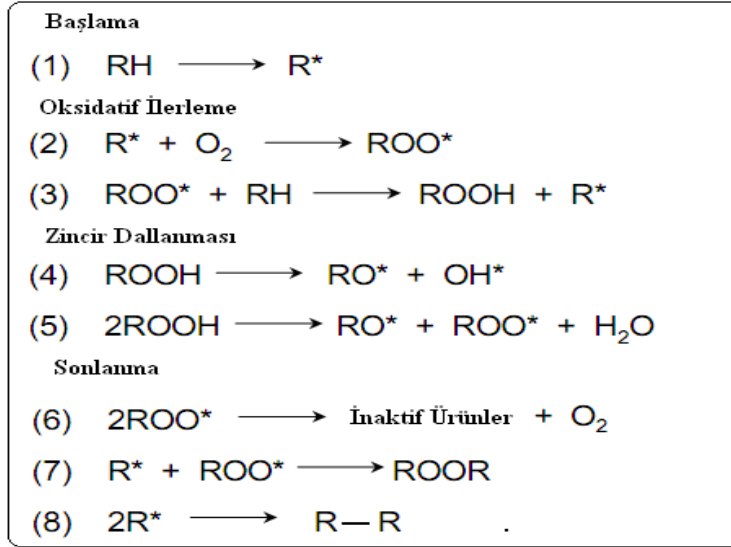
2.2.2 Fotobozunma

Bozunma prosesinde polimerlerin hassaslığı troposferik güneş radyasyonunun zararlı kısmının absorblanabilmesi ile ilgilidir. Ultraviyole-B (UV-B) karasal radyasyonu (~295–315 nm) ve UV-A radyasyonu (~315–400 nm) doğrudan fotobozunma (fotoliz, fotooksidasyon) ile ilgilidir. Güneş ışığının görünür kısmı (400–760 nm) ısı polimerik bozunmayı hızlandırır. Kızılötesi radyasyon (760–2500 nm) ise termal oksidasyonu hızlandırır. Birçok polimer spektrumun ultraviyole kısmındaki yüksek enerjiyi absorblama eğilimindedir. Bu enerji polimerlerdeki elektronların aktifleşmesine ve oksidasyona, ayrılmaya ve diğer bozunma türlerine neden olur [1].

Doğal fotobozunma, güneş ışığı ile fotooksidasyonun ve bağlarda kırılmanın sonucunda polimerlerin molekül ağırlığında düşüşün meydana geldiği bir prosestir. Böylelikle plastik malzemelerde kırılma meydana gelir ve bozunma olur [3].

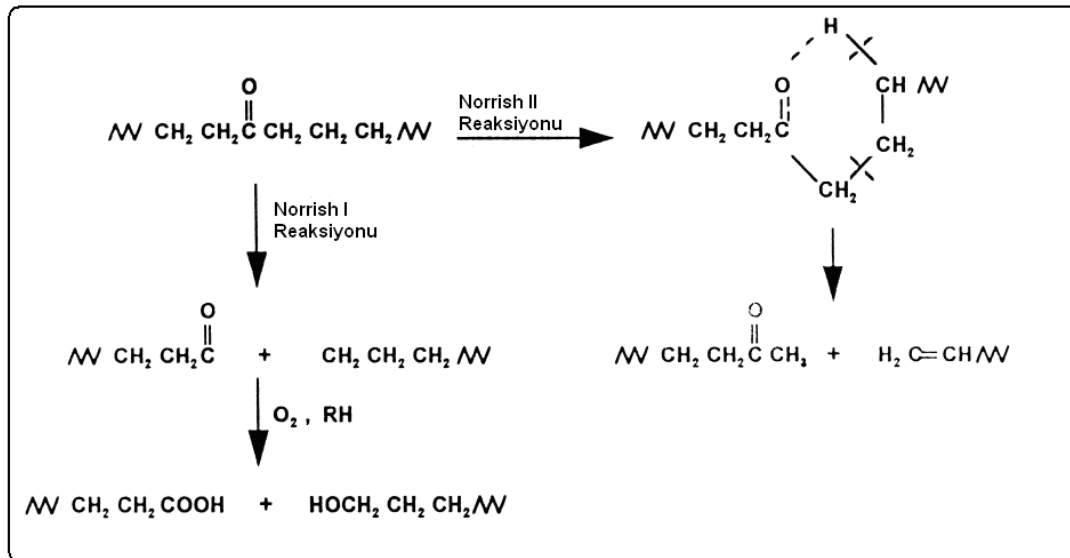
Polimerlerde fotobozunma için polimerde fotokimyasal grupların olması gerekmektedir. Polimerleri fotobozunmaya elverişli hale getirmek için pek çok polimer, sentezi sırasında ya da katkı maddeleriyle fotokimyasal olarak aktif grupların eklenmesiyle modifiye edilebilir. Polimer yapısına karbonil grup fonksiyonlu yapıların eklenmesi, metal tuzları, ketonlar, eterler, merkaptanlar ve doymamış polimer bileşimleri gibi ışığa duyarlı ve fotoliz başlatıcı yapıların eklenmesi moleküller arası bağlardaki zincir reaksiyonlarının tetiklenmesini sağlarlar [2].

Plastiklerin fotobozunması iki temel mekanizma ile meydana gelir. Birinci mekanizma oksidatif başlama, oksidatif ilerleme (propagation) ve sonlanma reaksiyonundan meydana gelir. Şekil 2.2’de ilgili mekanizma verilmiştir [3].



Şekil 2.2 : Plastiklerin fotobozunma mekanizması [9].

İkinci mekanizma Norrish I ve Norrish II mekanizmalarından oluşan keton fotolizidir [3]. Şekil 2.3’te ilgili mekanizmalar verilmiştir.



Şekil 2.3 : Norrish I ve Norrish II fotobozunma mekanizmaları [4].

UV radyasyonuna maruz kalan polimerin aktifleşmiş keton grupları Norrish I veya Norrish II mekanizmaları ile bozunabilirler. Her iki bozunmada da bağlarda kırılma gerçekleşir [2]. Genellikle karbonil radikalinden karbon monoksit ayrılır ve oksijen ile fotooksidasyona uğrayan karbon merkezli serbest radikaller oluşur.

Polimerdeki uzun zincirli yapıların keton fotolizi ile kırılması sonucunda oluşan daha küçük moleküller polimerin fiziksel yapısına verimli bir şekilde etki etmezler. Bunun sonucunda da polimerin sağlamlığında azalma ve kırılabilirliğinde artış meydana gelir [3].

2.2.3 Oksidasyon

Polimerlerin bozunması atmosferdeki gazların kimyasal etkileşimiyle de meydana gelebilir. En önemli etkileşim oksijen ile gözlenen bozunmadır. Ozon, kükürt dioksit ve azot dioksit gibi gazlar da düşük konsantrasyonlarda bile önemli etkilere sahiptirler. Oksidasyon özellikle polimerin yüzeyinde ısı ve ışık ile beraber gerçekleşir [7].

Okso-biyobozunma prosesinde polimerin biyobozunmaya başlaması iki şekilde olur. Bunlar; fotobozunma (UV) ve oksidasyondur. UV bozunmada UV ışığı ile son ürüne kadar polimer bozunur. Oksidasyon prosesinde zamanla ısı ile plastiğin parçalanması da söz konusudur. Bu iki durumda da plastiğin molekül ağırlığı azalır ve biyobozunmaya uygun hale gelir [1].

Isı üreten bağının fiziksel özelliklerini değiştirerek bozunmasına katkıda bulunur. Pek çok polimer ihmal edilebilecek kadar yavaş bir hızla oto-oksidasyon prosesine maruz kalırlar. Sıcaklık ve ultraviyole ışık bu bozunma reaksiyonun daha hızlı bir şekilde gerçekleşmesini katalize edebilirler [8].

Oto-oksidasyonun 150 °C civarı sıcaklıklarda meydana gelen termal oksidasyon olduğu ve radikalik olarak yürüdüğü düşünülmektedir. Başlatıcı olarak ışık, radyasyon, ısı, oksijen etkili olabilir. Önce başlatıcının etkisiyle başlangıç reaksiyonu; sonrasında ise, oksijen varlığındaki oksidasyon reaksiyonu sırasında parçalanmış peroksit bileşikler meydana gelir [8].

2.2.4 Kimyasal bozunma

Pek çok kimyasal madde polimerlerin bozunmasına katkıda bulunabilir. Organik ve inorganik kimyasallar bağ stabilitesine fiziksel ya da kimyasal mekanizmalarla etki ederler. Alkoller, asitler, ketonlar ve esterler yüksek sıcaklıklarda bozunmaya neden olurlar. Bu mekanizmalar; hidroliz, rastgele zincir kırılmaları ve aminolizdir. Alifatik hidrokarbonlar ve esterler genelde inertlerdir; ancak, aromatik hidrokarbonlar daha aktiflerdir. Glikoliz, aminoliz ve transesterifikasyon gibi kimyasal yapıdaki

moleküler değişimler bu tür reaksiyonlardır. Bu reaksiyonlar molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımında değişimlere neden olurlar [8].

Klorlu çözücüler polimer yapısının değişimine neden olurlar ve önemli derecede bozunmayı artırırılar [8].

2.2.5 Biyobozunma

Biyobozunma prosesi organik maddelerin canlı organizmalar tarafından parçalanmasıdır. Bu terim genellikle ekoloji, atık yönetimi, çevresel iyileştirmeler ve doğada kalma ömürlerinin uzunluğundan dolayı plastikler için kullanılır. Organik malzemeler oksijenle aerobik ya da oksijensiz ortamda anaerobik olarak bozunurlar. Organik maddelerin minerallere dönüştüğü biyomineralizasyon biyobozunma ile ilgili bir terimdir [1].

Plastikler doğada aerobik olarak, sedimentlerde ve çöpte anaerobik olarak, gübre ve toprakta kısmen aerobik kısmen anaerobik olarak biyobozunurlar. Karbondioksit ve su aerobik biyobozunma esnasında; karbon monoksit, su ve metan ise, anaerobik bozunma esnasında meydana gelir. Genellikle büyük polimerlerin karbondioksitde parçalanmaları (biyomineralizasyon) farklı organizma türleri gerektirir. Bu organizmaların bazıları polimeri onu oluşturan monomerlere ayırır; bazıları oluşan monomerleri kullanır ve daha basit atık malzemelere dönüştürür; bazıları da, bu üretilen basit atık malzemeleri kullanırlar [1].

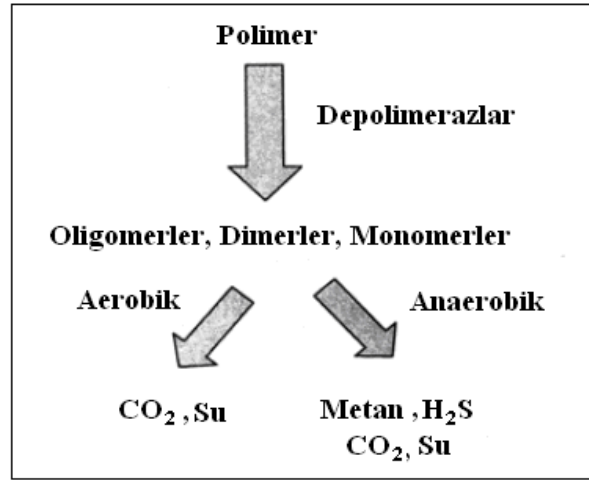
Plastik atıkların çevre kontaminasyonu sıkıntısı sebebiyle bu konuyla ilgili birçok patent geliştirilmiştir. Polimerin yeniden kullanılması tercih edilen bir metot olsa da, biyobozunulabilirlik alternatif bir çözüm olarak sunulmuştur. Aşağıda biyobozunurluk ile ilgili kategoriler tanımlanmıştır [10]:

1. Biyobozunur plastik; bakteri, mantar ve alg gibi mikroorganizmaların aktivitesi sonucu bozulan plastiktir. Mikroorganizma sebebiyle oluşan bozunma; biyofiziksel (hücre büyümesi sonucu mekanik bozunma), biyokimyasal (polimer ile doğrudan etkileşme) ya da enzimatik (mikroorganizmaların enzimlerinin polimer ile etkileşimiyle) olabilir.
2. Bozunabilir plastik; spesifik çevresel koşullar altında kimyasal yapısında değişiklik meydana gelmesi sonucu özelliklerinde kayıplar olan plastiktir.

3. Tam anlamıyla bozunmaya uğrayan bir malzemenin çevre için hiçbir zararlı atık bırakmayacak şekilde karbondioksit, su ve toksik olmayan minerallere kadar bozunması gerekmektedir [2].

Doğal polimerlerin çoğu sentetik polimerlerin ise bir kısmı uygun koşullar altında mantar ve mikroorganizmaların etkilerine karşı hassastırlar [7].

Mikroorganizmalar tarafından etkilenen polimer yapıları alifatik poliesterler, polieterler, poliüretanlar ve poliamidlerdir [11]. Mikroorganizmalarla polimerlerin bozunması sırasında mikroorganizmaların ekstrasellüler enzimleriyle kompleks polimerler, küçük zincirli polimerlere parçalanırlar. Yarı-geçirgen bakteri membranından geçebilecek boyutlardaki bu oligomerler, dimerler ve monomerler son ürünlere dönüşürler. Bu proses “depolymerizasyon” olarak adlandırılır. Bu moleküller karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılıp CO_2 , H_2O ya da CH_4 gibi son ürünlere kadar mineralize olurlar. Bu bozunmaya “mineralizasyon” denir [1]. Şekil 2.4’te polimerlerin biyobozunma süreçleri şematize edilmiştir.



Şekil 2.4 : Polimerlerin biyobozunma süreçleri [12].

Bazı mikroorganizma tiplerinin biyobozunma prosesinde etkili olabilmesi için farklı şartlara gereksinimleri vardır. Mantarlar; oksijenli ve asidik ortamda (pH 4.5-5), optimum 35°C’te etkilidirler [7].

Aktinomisetler ve bakteriler pH 5-7 gibi daha az asidik ve geniş bir sıcaklık aralığına (optimum 60°C’de) gereksinim duyarlar. Bakteriler aerobik ve anaerobik ortamlarda çalışabilirken; aktinomisetler, oksijene ihtiyaç duymaktadırlar [7].

Hem sentetik hem de biyolojik olarak üretilen polimerler biyobozunur malzeme olabilirler. Bozunmanın çeşidine göre polimerik biyomalzemeler ya hidrolitik olarak bozunur ya da enzimatik olarak bozunur biyopolimerler olarak ayrılırlar [13].

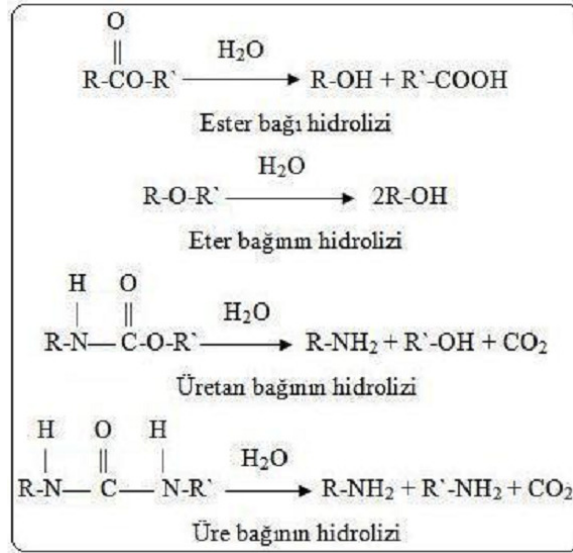
2.2.5.1 Hidroliz

Hidrolitik bozunmanın ester, amid, üretan ve karbonat içeren sentetik polimerlerde ve doğal polisakkaritler ile proteinlerde görülmesi olasıdır. İskeletinde ester ve amid yapıları olan polimerlere nazaran yan gruplarında bu yapıları içeren polimerlerde hidroliz ile zincirlerdeki bağların ayrılması sonucu fiziksel özelliklerde hızlı bir değişim gösterirler. Birçok polimerde hidroliz mümkün olsa da hidrofobik karakteri sebebiyle yavaş olarak seyreder. Nemli ortamlar ve pH'nın 7'den küçük olması bu tip bozunma reaksiyonlarını kolaylaştırır [7].

Hidroliz, bir moleküldeki fonksiyonel grupların su ile reaksiyonudur. Asitler, bazlar, tuzlar ya da enzimler tarafından katalize edilirler. Bir polimerin hidrolize karşı dayanıklı olup olmaması o polimerin kimyasal yapısına, morfolojisine ve çevresel şartlarına bağlıdır [14].

Polimerik malzemenin morfolojisi (amorfluğu ya da kristalliği) hidroliz prosesinde kritik bir rol oynar. Örneğin; yarı kristalin poliesterlerin sulu ortamda bozunması iki adımda meydana gelir. İlk adımda amorf bölgeye su difüzyonu ile ester bağlarında rastgele zincir kırılmaları meydana gelir. İkinci adım, amorf bölgelerinin çoğunun bozunmasından sonra başlar. Hidroliz kristal bölgenin dışından merkezine doğru meydana gelir [6].

Üretan bağları hidrolitik bozunmalara karşı hassas bağlar değildirler. Bu bağların hidrolizi su varlığında yüksek sıcaklıklarda meydana gelebilir. Saf su varlığında da hidrolizin gerçekleşmesi düşüktür. Ancak, anyon ya da katyon varlığının katalitik etkisiyle üretan bağının bozunması meydana gelebilir. Hidrofilik polimerler hidrofobik polimerlere göre hidrolize karşı hassastırlar [8]. Şekil 2.5'te üretan bağındaki tipik hidroliz mekanizmaları verilmiştir [14].



Şekil 2.5 : Ester, eter, üretan ve üre bağlarının hidroliz mekanizmaları [14].

2.2.5.2 Enzimatik biyobozunma

Polimerik erozyon ya da biyobozunmada enzimatik yaklaşım kullanılır. Enzime maruz bırakıldıktan sonra bozunma sisteminde pH değişimleri ve asitliğin artması yüzey bozunmasının en önemli göstergesidir. Ester bağı polimerlerin bozunmasında bu yöntemin uygun olduğuna inanılmıştır. Çünkü ester bağları doğal şartlarda hidroliz reaksiyonlarıyla parçalanabilirler [11].

Enzim molekülleri suda çözünen substratlarla bir araya gelerek hızlı enzimatik reaksiyonların oluşumunu sağlarlar. Enzim moleküllerinin poliüretan gibi üretan bağlarına sahip suda çözünmeyen polimerlerle inaktif olduğu düşünülmektedir. Ancak bazı enzimler substratların yüzeyine bağlanma özelliğine sahiptirler [15].

Akatsu ve Ç.A. tarafından yapılan incelemelerde poliüretan yüzeyine hidrofobik adsorpsiyonun olduğu ve sonrasında ester bağlarının hidrolizinin gerçekleştiği bildirilmiştir. Bu sebeple esterazın hidrofobik bir yüzey alanına ve ester hidrolizinin gerçekleştiği bir katalizör alanına sahip olduğu düşünülebilir [15].

Polimerlerin hidroliz ile enzimatik bozunması iki basamaklı bir prosestir. Birinci basamakta enzim polimer substrata bağlanır; ardından, hidrolitik bir ayrılmayı katalizler [5].

Bazı polimerlerin termal bozunmaya, fotobozunmaya, oksidasyona, hidrolize ve biyobozunmaya karşı hassasiyetleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Bazı polimerlerin bozunma türlerine karşı hassasiyetleri (0'dan 4'e artış ile bozunurluğa hassasiyet) [7].

Polimer	Termal bozunma	Foto-bozunma	Ozona hassaslık	Hidroliz	Biyobozunma
Polietilen	2	3	1	0	1
Polipropilen	2	4	1	0	0
Doğal kauçuk	2	4	4	0	1
Polistiren	2	3	1	0	1
Polivinil klorür	4	3	0	1	0
Polivinil asetat	3	3	0	4	2
Polivinil alkol	4	1	0	0	3
Polimetil akrilat	2	3	0	1	1
Polimetil metakrilat	3	2	0	1	0
Polietilen tereftalat	2	1	1	1	1
Bisfenol A polikarbonat	1	3	2	1	0
Politetrafloroetilen	0	0	0	0	0
Poliamid (Naylon-6)	2	2	2	2	2
Poliüretanlar	3	3	1	1	2-4
Polipeptidler	2	2	2	2	4
Selüloz	2	2	0	2	3

2.3 Üretan Bağının Enzimatik Biyobozunması

Üretan bağı; mobilya, kaplama, inşaat malzemeleri, fiberler ve boyaları içeren ürünleri meydana getiren bileşenlerde bulunur [16].

Poliüretanlar poliizosiyanat ve poliölün kondenzasyon ürünleri olup üretan bağlarına (karbonil ester bağı, -NHCOO-) sahiptirler [16]. Üretan bağları hem poliester hem de polietter poliüretanlarda bulunmaktadır. Düşük molekül ağırlıklı üretan bileşikler bazı mikroorganizmalar tarafından hidroliz olurlar ve bu hidroliz esteraz tarafından katalizlenir [17].

Üretan bağının mikrobiyal etkilere karşı hassas olduğu bildirilmiştir. Üretandaki ester bağının hidrolizi üretan biyobozunmasının mekanizması olarak kabul edilmektedir [16].

Literatürde üretan bağı içeren polimerlerin bozunması üç şekilde sınıflandırılmıştır. Bunlar; mantarlar, bakteriler ve poliüretanaz enzimler ile meydana gelen biyobozunmadır. Mantar cinslerinden *Curvularia senegalensis*, *Fusarium solani*, *Aureobasidium pullulans* ve *Cladosporium* türleri toprakta bulunurlar ve ester bazlı poliüretanları bozmaktadırlar [16].

Crabbe ve Ç.A. ester bazlı bir poliüretanın bozunmasına topraktan izole edilmiş *Curvularia senegalensis* cinsi mantardan elde edilmiş ester özellikli salgının etkili olduğunu bildirmişlerdir [18].

Howard ve Ç.A, ile Vega ve Ç.A. yaptığı çalışmalarda iki farklı poliüretanaz enzim izole edip karakterize etmişlerdir. Bu enzimler hücre membranının bağlanmasını sağlayan esteraz enzimi ve ekstrasellüler poliüretan esteraz enzimidir. Bu iki enzim poliüretanın biyobozunması sırasında farklı rollere sahiptirler. Hücre membranına bağlanmayı sağlayan esteraz, hücre ortamının hidrofobik poliüretan yüzeyine nüfuzunu sağlar ve sonrasında ekstrasellüler poliüretan esteraz enzimi poliüretan yüzeyine yapışır. Bu enzimatik faaliyetlerle bakteriler poliüretan yüzeyine adsorbe olur ve poliüretan substratı metabolitlere hidroliz ederler. Bu çalışmalardan poliüretanın biyobozunmasının ester hidrolizi sayesinde olduğunu göstergesi olduğu çıkarılmaktadır [19-20].

Darby ve Kaplan, laboratuvarında sentezlenmiş 100 kadar poliüretan bileşiklerinin mikrobiyal ortamda bozunup bozunmadıklarını incelemişlerdir ve poliester yapılı poliüretanların polieter yapılı poliüretanlara göre mantarlar tarafından bozunmaya karşı daha hassas olduğunu bulmuşlardır [18].

Bunun yanı sıra; Hedrick ve Krum, Pathirana ve Seal, Bentham ve Ç.A. ve Kay ve Ç.A. mikrobiyal etkilere karşı ticari olan poliüretanların bozunmasını geçmiş 30 yıl içinde incelemiş olup biyobozunma ile ilgili incelemeler günümüze kadar sürmektedir [18].

1974'te Tokiwa ve Suzuki poliüretan üreten bir fabrika atığından elde edilen *Penicillium* 14-3 türü bir mantarın poliüretana ait bir prepolimeri 30°C'de 5 gün içerisinde tamamen bozduğunu bildirmişlerdir. Tokiwa ve Suzuki polietilen adipatı bozan *Penicillium* 14-3'ten saflaştırılmış lipaz ve esteraz enzimleri polietilen adipat, polibütilen adipat ve polikaprolakton gibi alifatik poliester bozabilme yeteneğine sahip olduğunu bulmuşlardır [18].

Akutsu ve Ç.A. tarafından biyobozunmanın devamı olan başka bir çalışmada, *C. acidovorans* TB-35'ten saflaştırılmış esterazın polietilen adipatı ve katı poliester bazlı poliüretanı bozabildiğini ve polietilen adipattan dietilenglikol, poliester poliüretandan adipik asit çıktığını bildirmişlerdir [21].

Owen ve Ç.A'ları poliüretan bozunma ürünlerinin akıbetini belirleyebilmek için yaptıkları çalışmada, *Exophila jeanselmei* REN-11A mantarının TDI bazlı poliüretanlardaki üretan bağıyla hemen hemen aynı yapıya sahip düşük molekül ağırlıklı n-toluen karbamat bileşiklerini metabolize ederek toluen diamin oluşabildiğini göstermişlerdir [22].

Ancak poliüretanı hiçbir mikroorganizma tamamen bozmadığı için bozunma sonrası poliester bazlı poliüretanlardan kalan miktarın belirlenebilmesinin zor olduğu görülmektedir [18].

Ayrıca polieter bazlı poliüretanın mikrobiyal bozunması ile ilgili bildirilerde, bugüne kadar polieter bazlı poliüretanların mikroorganizmalar tarafından önemli bir ölçüde bozunup bozunmadığını belirlemenin zor olduğu kanıtlanmıştır [18].

Lipaz ve esteraz, polietilen adipat ve polikaprolakton gibi poliesterleri hidrolize ederler. Katı yapıları polimer substratların biyobozunmasına erime noktalarının büyük bir etkisi vardır. Poliesterlerin aynı serilerinde artan T_m değerleriyle enzimatik bozunmada düşme görülür [18].

Proteolitik enzimler olan papain ve üreaz, poliester bazlı olan medikal poliüretanları bozmaktadırlar [12].

Polimerlerdeki çapraz bağlanmanın bozunmayı engellediği düşünülse de papain ile yapılan çalışmalarda bu enzimin film içine difüze olduğu ve üretan ve üre bağlarını hidrolize uğrattığı serbest amin ve hidroksil grubu oluşturarak yapısal bütünlüğü bozduğu bulunmuştur. Domuz pankreası elastazı ile yapılan çalışmalarda poliester bazlı poliüretanların bozunma hızının polieter bazlı poliüretanlara göre 10 kat hızlı olduğu bildirilmiştir [12].

2.4 Enzimler

Enzimler, spesifik reaksiyonları katalizleyebilen kompleks proteinlerdir. Bilinen 2000 kadar enzim aşağıdaki kategorilere göre sınıflandırılabilir [23];

- Hidrolazlar (ester, amid, asetaller...)
- Esteraz ya da amidaz (esterifikasyon ya da amidasyon)
- İzomeraz ya da transferaz (bir molekül içindeki atomların transferi)

- Hidrojenaz ya da dehidrojenaz (proton katılması ya da uzaklaştırılması)
- Ligaz (C-C, C-S, C-O ya da C-N bağlarının olduğu kondenzasyon reaksiyonları)

Enzimler; substrat ve ürün konsantrasyonu, sıcaklık ve pH gibi belirli koşullara bağlı olarak aktivasyon göstermektedirler. Enzimatik reaksiyonlar denklem 2.1’de verildiği gibi iki basamaklı bir prosestir. Bu denklemde E = enzim, S = substrat ve P = ürün şeklindedir [23].



Enzimlerin avantajları;

- Etkin katalizör olmaları, kimyasal katalizörlere göre enzim aracılığıyla gerçekleşen reaksiyonların daha hızlı olmaları ve daha düşük mol fraksiyonlarında etkin olmalarıdır.
- Ilıman ortamlarda aktiflerdir. Enzimlerin ılıman ortamlarda faaliyet göstermesi sebebiyle (20-40 °C) yan ürünler oluşmaz.
- Enzimler, geniş bir reaksiyon yelpazesini katalizlerler ve substrattaki aktif olmayan kısımlardaki reaksiyonları destekleyebilirler.
- Kimyasal seçiciliğe sahiptirler. Pek çok fonksiyonel grubun olduğu durumlarda bir tek fonksiyonel grup için aktif olabilirler. Bunun yanı sıra; bölge seçiciliğine de sahiptirler. Farklı kimyasal ortamlarda farklı fonksiyonel grupları tanıyabilirler.
- Katalizledikleri reaksiyonlar sadece kendilerinin katalizledikleri doğal substratlarla sınırlı değildir. Enzimlerin çoğu özel belirli reaksiyonlarda spesifik oldukları için geniş bir substrat çeşitliliğine sahiptirler.
- Aktivitelerinde kayıplar olsa da hücre dışındaki sulu ortamlarda da aktiftirler. Bazı enzimler organik çözücülerde de etkilidirler.

Enzimlerin temel dezavantajı; kiral özelliğe sahip olmaları nedeniyle reaksiyonun gerçekleşmesine engel olabilmeleridir. Yeni enzim izolasyon yöntemleri ve modern moleküler biyoloji teknikleri ile modifiye enzimler üretilebilmektedir. Enzimleri, substratlar ya da ürünler de inhibe edebilirler. Substrat inhibasyonu düşük substrat

konsantrasyonları ile engellenebilir. Ürün inhibasyonu durumlarında ise ürün başka bir reaksiyonun substratı olarak kullanılabilmektedir [9].

2.4.1 Proteazlar

Proteazlar, endüstriyel enzimler arasında en önemli gruplardan biri olup, ticari olarak üretilen ve deterjan, protein, maya, et, deri ve süt ürünleri endüstrisinde kullanılan en önemli enzim gruplarından biridir. Proteinler, peptid zincirleriyle birbirlerine bağlanmış aminoasit polimerleridir [24].

Proteazlar peptid zincirlerinde hidrolitik kırılmaları katalizlerler. Şekil 2.6'da reaktanlar ve oluşan ürünler gösterilmiştir [25].



Şekil 2.6 : Proteaz enziminin hidroliz mekanizması [25].

2.4.2 Esterazlar ve lipazlar

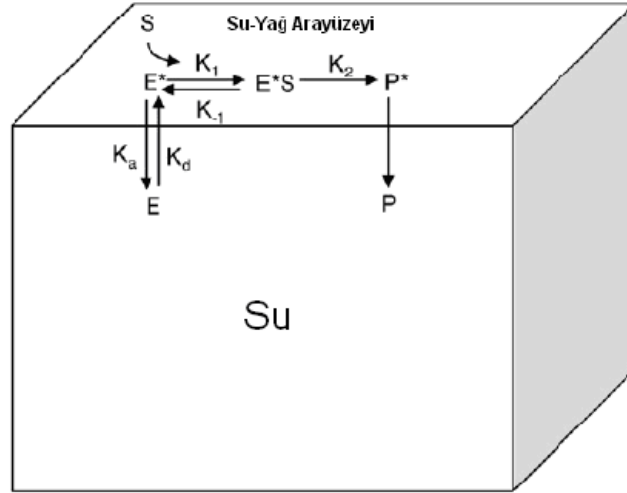
Çok yönlü reaksiyon olanağı sebebiyle lipazların; gıda, deterjan, farmasötik, deri, tekstil, kozmetik ve kağıt gibi bir çok farklı endüstride uygulama alanı bulunmaktadır [26].

Lipazlar suda çözünmeyen yağ gibi moleküllerdeki ester bağlarını hidroliz ederler. Lipazların endüstriyel uygulamaları birçok biyoteknolojik uygulamada belgelenmiştir. Lipazlar suda çözünmeyen substratları metabolize edebildiklerinden ester bağları içeren poliestere üretilenlerin bozunmasında kullanılabilmek potansiyeline sahiptirler.

Lipazlar, uzun zincirli trigliseridlerin polar yapılı lipidlere dönüştürülmesiyle yağların parçalanmasında anahtar bir rol oynarlar. Enzim (hidrofilik) ve substratları (lipofilik) arasında farklı polaritelerin olması sebebiyle lipaz reaksiyonları su ve yağ fazlarının arasında gerçekleşir [26].

Lipazlar, hidrofobik yapılı yağları ve trigliseridleri daha hidrofilik mono ve digliseridlere, serbest yağ asitlerine ve gliserole dönüştürürler. Bu hidroliz ürünleri alkali ortamda çözünebilirler [25].

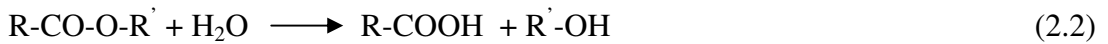
Şekil 2.7’de verilen enzimatik lipoliz mekanizmasında enzim, yağ-su ara fazında uygun bir enerji seviyesinde (E^*) adsorbe olur. Bu ara fazda enzim ile substrat molekülü bağlanır ve enzim substrat kompleksi (E^*S) oluşur. İki basamaklı katalitik proses sonucunda ürün (P^*) oluşur ve sulu fazda çözünür. Şekil 2.6’da ilgili proses özetlenmiştir [26].



Şekil 2.7 : Enzimatik lipoliz mekanizması [26].

Karboksilik esterler, proteazlar tarafından da hidroliz reaksiyonuna uğrayabilirler [27]. Esterifikasyon ve interesterifikasyon reaksiyonları da çevresel koşullar sağlanarak lipazların kullanılması ile gerçekleştirilebilirler. Lipazların spesifik özellikleri sayesinde saf ve yan ürün elde etmeden yüksek kalitede ürünler elde edilebilir [28].

Genel olarak esterazlar, esterlerden aşağıdaki formüle uygun şekilde karboksilik asit oluşumunu katalizlerler ve yağ-su ara fazında esterleri hidrolize ederler [27]. Denklem 2.2’de ilgili reaksiyon verilmiştir.



Lipaz katalizli enzimatik reaksiyonların substrat-enzim arasındaki mekanizma, serin proteaz grubu enzimleri ile gerçekleşen enzimatik mekanizma ile benzerlik gösterir. Serin proteazlar geniş bir substrat aralığına sahip, ucuz ve dayanıklı biyokatalizörlerdir [29].

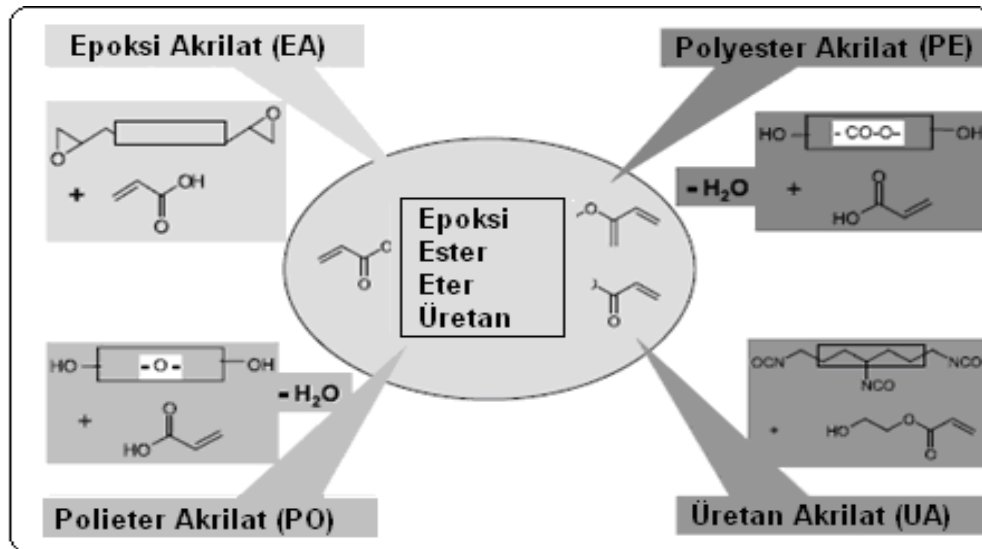
Rezonans stabilitesi sebebiyle serin proteazlar amid ve esterleri kolaylıkla hidrolize edebilirler. Amid hidrolizi açillenme ve deaçillenme olarak iki basamaktan oluşmaktadır. Tüm serin proteazlar hidrojen bağlı Asp-His-Ser yapısına sahiptirler.

Açılasyon serin kısmı üzerinden enzim tarafından gerçekleşir. Bu katalitik reaksiyondaki en önemli özellik serinin hidroksil grubu ile substratın açıl grubu arasında ester oluşumu sonucunda substrattaki amino kısmının ilk ürün olarak çıkmasıdır. İkinci ürünün oluşumu için su ile reaksiyon gerçekleşmesi gerekmektedir. Amin gibi bir nükleofil proteaz ve substrat arasındaki reaksiyonu inhibe edebilir ve deaçillenme gerçekleşebilir [29].

2.5 UV ile Kürlenen Akrilat Oligomerler

Yüksek çapraz bağlı polimer malzemeler ultra viyole ışınları kullanılarak sentezlenebilirler. Yüksek reaksiyon hızları, çözücüsüz formülasyonları ve mükemmel fiziksel özellikleri sayesinde çabuk kuruyan vernikler ve mürekkepler, optik fiberler, elektronik komponentler, klişeler gibi endüstriyel uygulamalarda bu tip polimerler geniş bir yer almıştır [30].

Genellikle UV ile kürlenen sistemler üç temel bileşenden oluşurlar. Bu sistemler; uçlarında akrilik fonksiyonel grup olan reaktif oligomerden, mono- ya da multi-fonksiyonel reaktif seyreltici ve fotokatalizörden meydana gelmektedir [31]. Şekil 2.8’de akrilatlanmış reçineler özetlenmiştir [30].



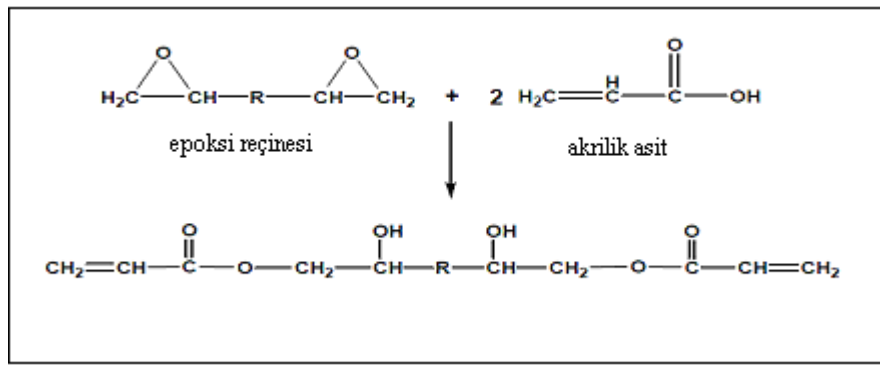
Şekil 2.8 : Akrilatlanmış reçineler.

Kaplamalarda kürlenmiş filme yüksek performans özellikleri sağlayan oligomer olarak genellikle epoksi akrilatlar, üretan akrilatlar, polieter ya da poliester akrilatlar, akrilik akrilatlar ve doymamış poliesterler kullanılır.

2.5.1 Epoksi akrilat (EPA)

Epoksi akrilatlar yüksek molekül ağırlıklıdır. Elektron ışınları ya da ultraviyole radyasyonu ile serbest radikalik mekanizma yoluyla kürlenebilirler. Spesifik olarak, epoksi akrilatlar epoksi içeren malzemenin akrilik asit ile esterifikasyon reaksiyonu ile elde edilirler (Şekil 2.9). Bu akrillenme işlemiyle doymamışlık ya da oligomer uçlarında C=C grubunun olması sağlanır [32].

Birçok oligomer gibi epoksi akrilatlar da yüksek molekül ağırlığına ve yüksek viskoziteye sahiptirler [32].



Şekil 2.9 : Epoksi akrilat oligomerinin sentezi.

2.5.2 Üretan akrilat (URA)

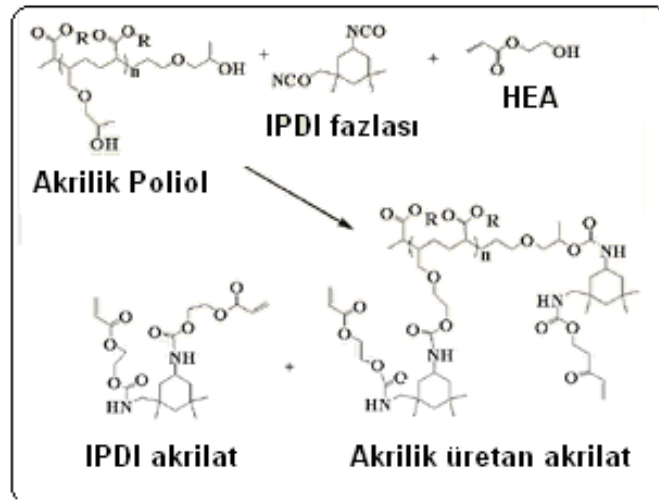
Poliüretan akrilat reçineleri malzemeye sertlik, esneklik ve aşınmaya karşı dirençlilik gibi yüksek performans sağlayan üç boyutlu ağ yapılarının öncülerindendir. Bu özelliği sayesinde otomotiv, havacılık, kompozit cihazlar ya da kaplama sektörlerindeki malzeme gereksinimlerini karşılayabilirler [33].

Üretan akrilat oligomerleri diizosiyanatın poliester ya da polieter polioller ile reaksiyonu ile sentezlenen uçları izosiyanat ile sonlandırılmış üretanlardır. Daha sonra hidroksil ile sonlandırılmış akrilatlar, izosiyanat gruplarıyla reaksiyona girerler. Bu akrillenme işlemi ile oligomerin uçlarında doymamış yapılar ya da C=C grupları oluşmuş olur [34].

Temel olarak üretan akrilatlar; toluendiizosiyanat, heksametilendiizosiyanat, izoforon diizosiyanat gibi fonksiyonel izosiyanatların ya da bunların izosiyanüreler, biüre, alofanatlar gibi kondenzasyon ürünleri ile polioller ve hidroksietilakrilat, hidroksibütilakrilat, pentaeritritoltriakrilat gibi hidroksialkil akrilatların katılma ürünleridir [35].

Üretan akrilatlar yapı olarak alifatik ve aromatik olarak gruplandırılırlar. Üretan akrilat yapısının alifatik ya da aromatik olması sentezinde kullanılan izosiyanatın özelliğine göre değişir. Toluen diizosiyanat gibi aromatik bir yapı ile sentezlenmiş üretan akrilat, aromatik üretan akrilatdır. İzoforon ya da heksametil diizosiyanat gibi alifatik yapılar ile alifatik üretan akrilat sentezlenir [34].

Alifatik diizosiyanatlar ile sentezlenmiş üretan akrilatlar ultraviyole ya da termal bozunmaya karşı dayanıklıdır. Bu polimerler daha elastik yapılıdır ve hava şartlarına dayanıklılık gerektiren ortamlar için kullanılırlar. Aromatik diizosiyanatlar ekonomik olmalarının yanında daha düşük viskoziteli, daha sert yapılı ve biraz daha hızlı kurlenme özelliklidirler. Alifatik diizosiyanatlar gibi bu diizosiyanatlar da kimyasal dayanıklılık gösterirler; ancak, uzun süre UV ışığına maruz kaldıklarında sararma gösterirler. Poliester yapı ile birlikte alifatik izosiyanatlar daha iyi esneklik gösterirler. En sert üretan akrilatlar, eter yapıları ve aromatik diizosiyanatlar ile sentezlenmiş üretan akrilatlardır [34]. Üretan akrilatların tipik bir örneği Şekil 2.10'da verilmiştir [36].



Şekil 2.10 : Üretan akrilat oligomerinin sentezi.

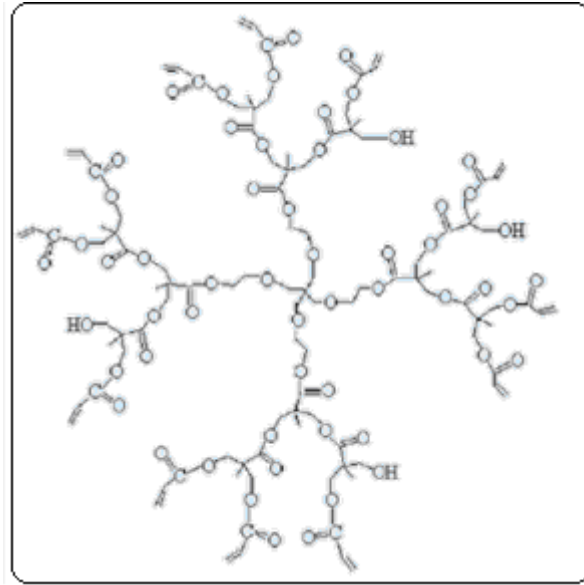
2.5.3 Hiper (çoklu) dallanmış poliester akrilat (HBPEA)

UV ile kurlenen sistemlerin formülasyonlarında; oligomer, monomer ve fotobaşlatıcı bulunmaktadır. Kullanılan monomer; formülasyonun viskozitesinin kontrolünün yanı sıra kurlenme hızı ve polimerizasyon üzerinde etkilidir. Genellikle kullanılan akrilik monomerlerin keskin kokusu vardır ve deri ile gözde tahrişlere sebep olur. Bu sebeple akrilik monomerlerin molekül ağırlıklarının düşüklüğünden, çekmeye karşı

dayanıksızlığından ve kaplama malzemesine adhezyonlarının düşüklüğünden dolayı düşük viskoziteli ve yüksek reaktifliğe sahip olmalarından dolayı bunların yerine çoklu dallanmış yapılı polimerler kullanılabilir. Böylelikle UV ile kürenen sistemlerde formülasyonlardaki monomer içeriği düşürülebilir [37].

Çoklu dallanmış polimerler yüksek dallanmış makromoleküllerdir ve çok miktarda uç gruplara sahiptirler. Lineer homolog yapılarına göre önemli ölçüde farklılık gösterirler. Bu yapılara göre yüksek çözünürlüğe ve düşük viskoziteye sahiptirler. Hızlı kürlenme ve elastiklik özellikleri vardır [37].

Akrilik alifatik çoklu dallanmış poliesterlerin kullanımı birçok çalışmada yer almıştır. Çoklu dallanmış akrilatlar benzer molekül ağırlığına sahip poliester akrilatlarına göre daha düşük viskozitelidir. Hızlı kürlenme ve elastiklik özelliklerine sahiptirler. Kürlenmiş filmler üstün bir sertliğe, yüksek kimyasal dayanıklılığa, çizilmeye karşı dayanıklılığa ve az miktarda doymuş yapıya sahiptirler. Şekil 2.11’de hiper dallanmış poliester akrilatın yapısı verilmiştir [38].



Şekil 2.11 : Hiper dallanmış poliester akrilat.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Maddeler

3.1.1 Akrilat oligomerleri

Deneysel çalışmalarda dört farklı oligomer bileşimli üretan bağı içerikli polimerler kullanılmıştır. Bu bileşimlerde aromatik üretan akrilat ve aromatik epoksi akrilat içerikli polimerler ile bu yapıya hiperdallanmış poliestер akrilat oligomerinin eklenmesi ile elde edilmiş polimerler kullanılmıştır. Bu aromatik yapı içeriklerine sahip polimerlerin bileşimleri aşağıdaki gibidir:

- AREPA+ARURA: %47 Aromatik epoksi akrilat, %45 aromatik üretan akrilat (TDI), %5 polietilen glikol diakrilat, %3 Irgacure 184 fotokatalizörü
- AREPA+ARURA+HBPEA: %27 Aromatik epoksi akrilat, %20 hiperdallanmış poliestер akrilat, %45 aromatik üretan akrilat (TDI), %5 polietilen glikol diakrilat, %3 Irgacure 184 fotokatalizörü

Alifatik yapıli üretan akrilat ve alifatik epoksi akrilat yapılarından oluşan oligomer bileşimli polimer ve bu yapıya hiperdallanmış poliestер akrilat oligomerinin eklenmesiyle elde edilmiş polimerler kullanılmıştır. Bu alifatik yapı içeriklerine sahip polimerlerin bileşimleri aşağıda verilmiştir:

- ALEPA+ALURA: %47 Alifatik epoksi akrilat, %45 alifatik üretan akrilat (IPDI), %5 polietilen glikol diakrilat, %3 Irgacure 184 fotokatalizörü
- ALEPA+ALURA+HBPEA: %27 Alifatik epoksi akrilat, %20 hiper dallanmış poliestер akrilat, %45 alifatik üretan akrilat (IPDI), %5 polietilen glikol diakrilat, %3 Irgacure 184 fotokatalizörü

Tez çalışmasında kullanılan akrilat polimerler Prof. Dr. Ayşen Önen ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenmiş ve onlardan temin edilmiştir.

3.1.2 Enzimler

Deneyisel çalışmalarda iki farklı subtilisin proteaz enzimi olarak Savinase 16L (*Novozyme*) ile Savinase 6T (*Novozyme*), lipaz enzimi olarak Lipolase 100T (*Novozyme*) ve esteraz enzimi olarak domuz karaciğer esterazı (*Sigma Aldrich*) kullanılmıştır.

3.1.3 Çözeltiler

Deneyisel çalışmalarda enzimler pH'sı 7,2 ve 9 olan Tris-HCl tampon çözeltileri ile birlikte kullanılmıştır.

Savinase 6T ve Lipolase 100T enzimlerinin immobilize enzim olmaları; domuz karaciğeri esterazının liyofilize toz olması sebebiyle tampon çözeltilerde çözündürülerek kullanılmıştır. Sıvı yapılı olan Savinase 16L enziminin seyreltilmesi amacıyla tampon çözelti kullanılmıştır.

pH'sı 7,2 olan Tris-HCl tampon çözeltisi hazırlanırken 78,8 gr. Tris-HCl (*Biochemical*) tartılır. Distile suda çözündükten sonra 0,1 N NaOH çözeltisi ilavesiyle ve pH metre yardımıyla pH 7,2'ye ayarlanır. Distile su ile çözelti 1 l'ye tamamlanır.

pH'sı 9 olan Tris-HCl tampon çözeltisi hazırlanırken 15,76 gr. Tris-HCl tartılır. Distile suda çözündükten sonra 10 N NaOH çözeltisi ilavesiyle ve pH metre yardımıyla pH 9'a ayarlanır. Distile su ile çözelti 1 l'ye tamamlanır.

0,1 N NaOH çözeltisi hazırlanırken 0,4 gr. NaOH tartılır ve distile su ile 100 ml'ye tamamlanır.

10 N NaOH çözeltisi hazırlanırken 40 gr. NaOH tartılır ve distile su ile 100 ml'ye tamamlanır.

3.2. Deneyisel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar ve Analiz Yöntemleri

Çalışmalar sırasında; ölçüm, analiz ve deney ortamlarının oluşturulması gibi amaçlarla çalkalamalı su banyosu, Fourier kızılötesi dönüşüm spektroskopisi (FTIR) ve diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) gibi cihazlar kullanılmıştır.

3.2.1 Çalkalamalı su banyosu

Deneysel çalışma için hazırlanan numunelerin enzim aktivitesi için optimum sıcaklık olarak belirlenen 37°C'de bekletilebilmesi ve bu süreç sırasında homojenliğin kaybolmaması için santrifüj tüplerinin çalkalanması gerekmektedir. Bu, çalkalamalı bir su banyosu kullanılarak sağlanmıştır. Su banyosunun sıcaklığı 37°C'de sabit tutularak çalışmalar sürdürülmüştür. Çalışmada kullanılan su banyosu JULABO SW 22 markadır.

3.2.2. Fourier kızılötesi dönüşüm spektroskopisi (FTIR)

Deneysel çalışma sonunda, hazırlanan her numunenin bozunmaya uğrayıp uğramadığının belirlenmesi ve analizlerine devam edilecek numunelerin seçilmesi için FTIR analizine gereksinim vardır. Bu analiz sonucunda, numunenin kimyasal bağları oluşan grafikte birer pikle gösterilmektedir. Numunenin çalışma sonucundaki FTIR grafiği ile orijinal halinin grafiğindeki pikler karşılaştırılarak numunede bulunan bağlardaki değişim gözlemlenmektedir. Ölçümler Perkin Elmer marka, Spectrum One model FTIR cihazı ile yapılmıştır.

Yapılan tez çalışmasında üretan bağlarına sahip UV ile kürlenmiş akrilat oligomerlerinin biyobozunması; numunelerin proteaz, lipaz ve esteraz enzimleri varlığında 30 gün bekletilip numunelerdeki değişimlerin FTIR yardımıyla belirlenmesi ile incelenmiştir. Proteaz ve lipaz enzimleri ile numuneler 90 gün süre ile muamale edilmiş ve esteraz enzimi ile 30 gün süre ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

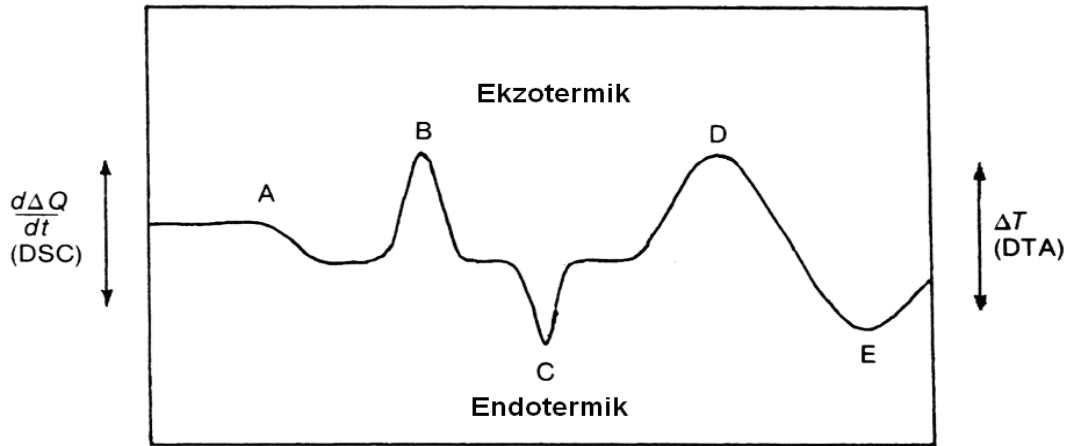
Üretan bağlarına ait olan karakteristik pikler literatürde 3300 cm⁻¹ dalga boylarındaki N-H gerilmeleri, 1730 cm⁻¹ ve 1700 cm⁻¹ dalga boylarındaki karbonil gerilmeleri, 1535 cm⁻¹ dalga boylarındaki N-H bükülmeleri + C-N gerilmeleri, 1222 cm⁻¹ dalga boylarındaki C-N gerilmeleri ve 1110 cm⁻¹ dalga boylarındaki eter absorbanları olarak belirtilmiştir [39]. Çizelge 3.1'de akrilat oligomer numunelerinin orijinal hallerine ait FTIR absorbanları ve karakteristik bağları verilmektedir [8].

Çizelge 3.1 : Orijinal akrilat polimerlerinin FTIR absorbansları.

Polimerlerin FTIR absorbansları				Karakteristik bağlar
AREPA+ARUA	AREPA+ARUA +HBPEA	ALEPA+ALUA	ALEPA+ALUA +HBPEA	
3334	3344	3375	3383	Üretan bağı NH gerilmeleri
2929	2929	2930	2930	CH ₂ gerilmeleri
1726	1731	1719	1730	Üretan bağı serbest C=O bağı
1606	1603	-	-	Aromatik halka C=C benzen gerilmeleri
1534	1532	1531	1530	Üretan bağı N-H bükülmeleri + C-N gerilmeleri
1509	1510	-	-	Aromatik halka C-C gerilmeleri
1451	1454	1451	1453	CH ₂ gerilmeleri
1374	1374	1374	1374	CH ₂ gerilmeleri
1227	1225	1241	1239	C-N gerilmeleri
1079	1103	1099	1102	C-O-C alifatik eter gerilmeleri (eter üretan)
931	930	927	928	C-OH gerilmeleri
828	828	-	-	Düzlem dışı C-H bükülmeleri (benzen)
766	766	773	772	Düzlem dışı O-C=O bükülmesi

3.2.3. Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC)

Polimerlerdeki termal geçişler diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ile belirlenebilmektedir. Şekil 3.1’de yarı-kristalin polimerler için ısı akısı ile meydana gelen termal geçişler gösterilmiştir [40].



Şekil 3.1 : DSC’deki termal geçişler [40].

İlk meydana gelen termal geçişte termogram eğrisinin ani bir düşüşün meydana geldiği sıcaklık camsı geçiş sıcaklığıdır (A). Bu sıcaklıkta camsı ve sert yapıdan kauçuksu ve elastik yapıya geçiş söz konusudur. Bu sıcaklıktan sonra polimer zincirleri hareket kazanır ve kristalizasyon sıcaklığında (B) düzenli yapıya geçerler.

Sıcaklıkta meydana gelen artışlar bu kristallerin erime sıcaklığında (C) erimesine neden olur. D sıcaklığında gözlenen ekzotermik davranım polimerdeki çapraz-

bağlanma ya da oksidatif prosesleri göstermektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda bozunma ya da buharlaşma meydana gelir (E) [40].

3.3 Yapılan Deneyler

3.3.1 Akrilat polimerlerinin biyobozundurulması

Akrilat polimerlerinin; Savinase 6T, Savinase 16L ve Lipolase 100T ile 90 gün boyunca yapılan deneylerle biyobozunma süreci takip edilmiştir. pH 7,2 ve pH 9 tampon çözeltileriyle bu enzimlere ait 1 mg/ml konsantrasyonlu enzim çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltiler enzim aktivitesinin sabit tutulması amacıyla, 48 saat arayla tazelenmiş ve polimerler bu çözeltilerde bekletilmiştir. 60 gün sonunda bu enzim çözeltilerinin konsantrasyonu 0,25 mg/ml değerine düşürülmüş ve iki gün arayla tazelenerek 30 gün boyunca polimerler 1 ml'lik enzim çözeltisinde bekletilmiştir. Deneysel çalışma, 37°C'de su banyolu karıştırıcıda yürütülmüştür.

Esteraz enzimi ile pH 7,2 ortamında 0,25 mg/ml enzim çözeltisi ile bu polimerler 1 ay boyunca biyobozunmaya uğratılmıştır. Bunun ardından, FTIR analizleri yapılmıştır.

3.3.2 Termal analizler

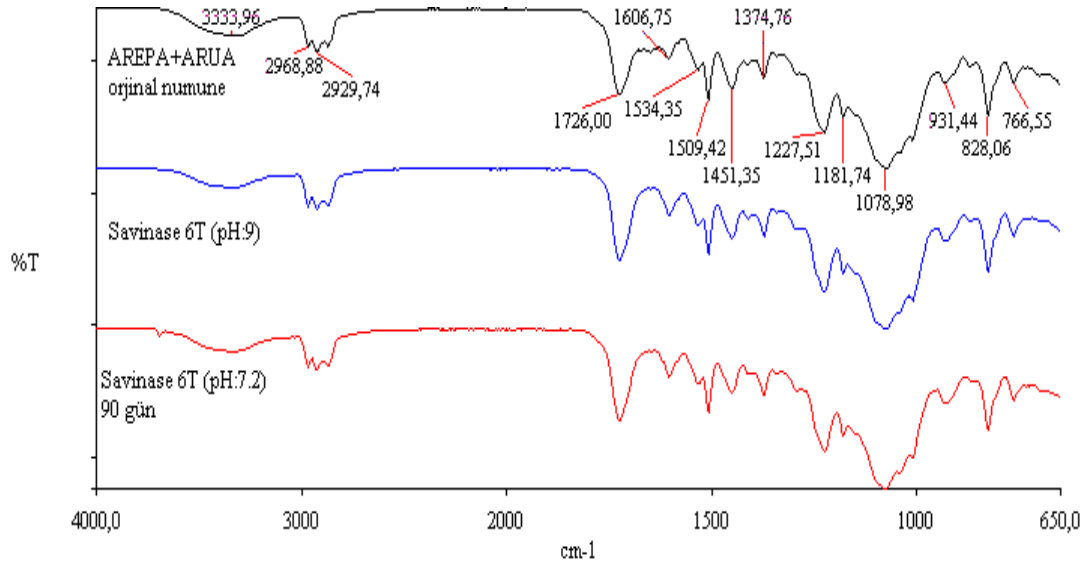
Domuz karaciğer esterazı ile AREPA+ARUA+HBPEA ve ALEPA+ALUA+HBPEA bileşimlerinde FTIR analizlerine göre kimyasal değişim gözlemlendiği için enzim ile muamele edilmiş bu numunelere ve orijinal tüm numunelere DSC analizleri yapılmıştır. Yapılan çalışmada 30-700 °C sıcaklıkları arasında 50 ml/dak N₂ akışı ile 10 °C/dak ısıtma hızı ile akrilat polimerlerinin DSC termogramları ve DTG'leri alınmıştır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI VE YORUMLANMASI

4.1 Akrilat Polimerlerinin Biyobozundurulması

4.1.1 AREPA+ARUA polimerinin biyobozunmasının incelenmesi

AREPA+ARUA numunesinin biyobozunurluğu Savinase 6T, Savinase 16L ve Lipolase 100T enzimleri kullanılarak pH 7,2 ve pH 9 ortamlarında takip edilmiştir. Şekil 4.1’de verilen FTIR analizi sonuçları incelendiğinde, serin proteaz grubuna ait Savinase 6T enzimi ile yapıda 90 gün sonunda biyobozunmanın gerçekleşmediği görülmektedir.

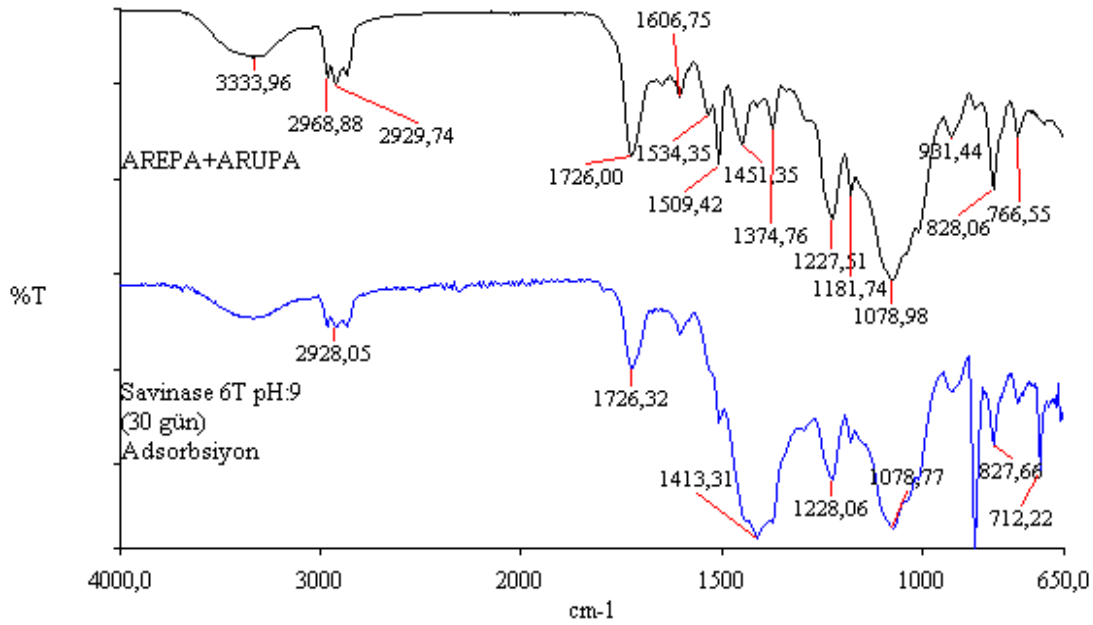


Şekil 4.1 : AREPA+ARUA numunesinin Savinase 6T enzimi ile pH 9 ve pH 7,2 ortamlarındaki FTIR analizi sonuçları.

AREPA+ARUA numunesi ile Savinase 6T enzimi kullanılarak yürütülen bu çalışmalarda üretan bağına ait karakteristik 3334 cm^{-1} dalga boyundaki N-H piki, 1534 cm^{-1} dalga boyundaki N-H+C-N piki, 1726 cm^{-1} dalga boyundaki ester piki, 1227 cm^{-1} dalga boyundaki C-N piki ve 1079 cm^{-1} dalga boyundaki C-O-C pikinde hem pH 7,2 hem de pH 9 ortamlarında belirgin bir şekilde değişim gözlenmemektedir.

Bu enzim ile pH 9 ortamında Savinase 6T enzimi ile yürütülen çalışmalarda 30 gün sonunda yapılan analizde AREPA+ARUA numunesinin yüzeyinde adsorpsiyon gözlenmiştir. Şekil 4.2’de ilgili FTIR analizi sonuçları verilmiştir.

Şekil 4.2’deki FTIR analizi sonucunda 873 cm^{-1} dalga boyundaki pik serin pikidir. Savinase 6T enzimi serin substilin proteazdır. Bu pikin oluşumu polimer yüzeyindeki adsorpsiyon oluştuğunu göstermektedir. Adsorbsiyon sebebiyle 1534 cm^{-1} ve 1374 cm^{-1} dalga boyları arasındaki bağlar kaybolmaktadır.



Şekil 4.2 : AREPA+ARUA numunesinin Savinase 6T enzimi ile pH 9 ortamındaki FTIR analizi sonuçları.

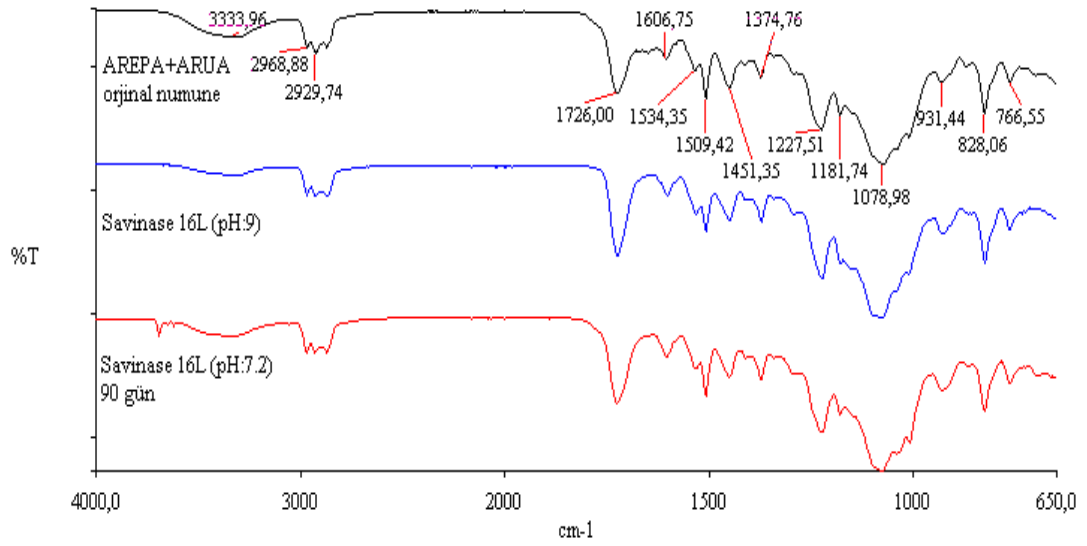
Saja ve Ç.A. poliolefinlerle Raman spektroskopisi kullanarak yaptıkları çalışmalarda 1370 cm^{-1} ve 1460 cm^{-1} dalga boyları arasında kristal ve amorf CH_2 yapılarının bulunduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmaya göre 1370 cm^{-1} dalga boyunda kristal ve amorf CH_2 yapıları, 1416 cm^{-1} dalga boyunda kristal CH_2 yapısı ve 1460 cm^{-1} dalga boyunda amorf CH_2 yapısı bulunmaktadır [41].

Aromatik yapılara ait 1606 cm^{-1} , 1509 cm^{-1} ve 828 cm^{-1} dalga boylarındaki piklerin azalması adsorpsiyonun gerçekleşmesinin aromatik yapı ile ilgili olduğunu gösterebilir.

Adsorbsiyon gerçekleşirken FTIR analizine göre 1451 cm^{-1} dalga boyundaki CH_2 gerilmelerinin ve 1374 cm^{-1} dalga boyundaki kristal ve amorf CH_2 gerilmelerinin kaybolması ile 1413 cm^{-1} dalga boyunda kristal yapılı CH_2 gerilmeleri meydana

gelmektedir. Bu durumda Savinase 6T enzimi ile pH 9 ortamında adsorpsiyon gerçekleştiği, amorf CH₂ yapılarının kristal CH₂ yapılarına dönüştüğü kanısına varılabilir.

Subtilisin proteaz grubuna ait Savinase 16L enzimi ile pH 7,2 ve pH 9 ortamında gerçekleştirilen biyobozunma çalışmasında Şekil 4.3'te verilen FTIR analizi sonuçları incelendiğinde yapıda 90 gün sonunda biyobozunma gerçekleşmediği gözlenmektedir.



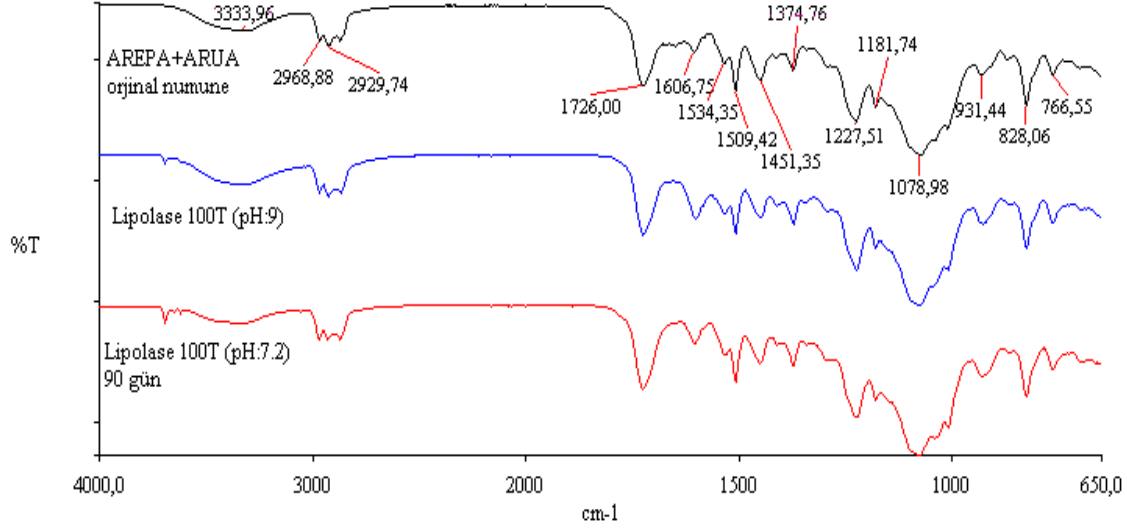
Şekil 4.3 : AREPA+ARUA numunesinin Savinase 16L enzimi ile pH 7,2 ve pH 9 ortamlarındaki FTIR analiz sonuçları.

AREPA+ARUA polimeri ile Savinase 6T ve Savinase 16L proteazları ile yapılan çalışma doğrultusunda bu serin subtilisin proteaz enzimler ile biyobozunmanın gerçekleşmediği sonucuna varılabilir.

Lipolase 100T ile pH 7,2 ve pH 9 ortamlarında gerçekleştirilen biyobozunma çalışmalarına ait FTIR analizi sonuçları Şekil 4.4'te verilmiştir.

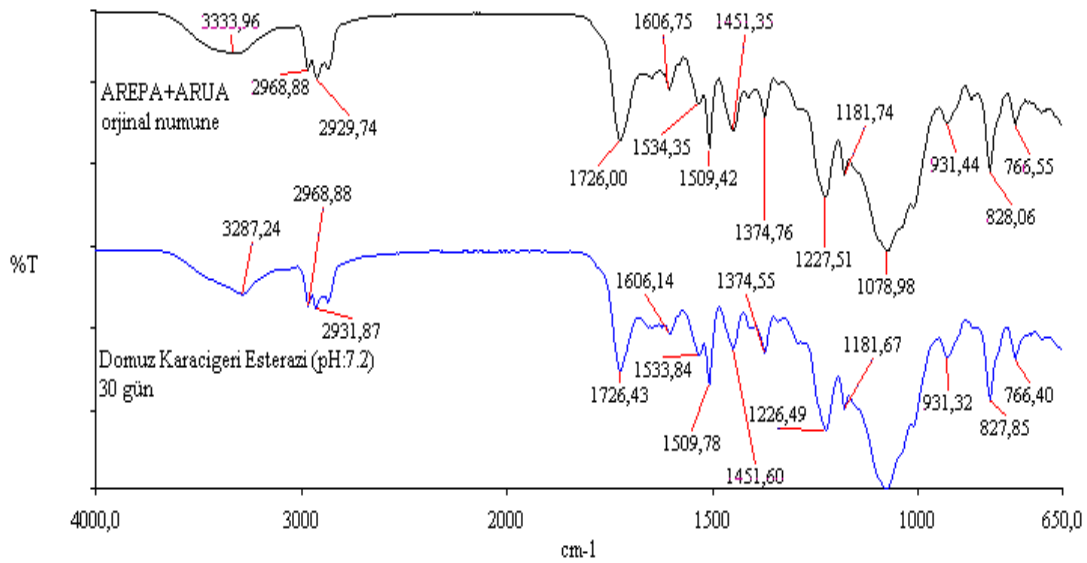
AREPA+ARUA numunesi ile Lipolase 100T enzimi kullanılarak yürütülen bu çalışmalarda ürean bağına ait karakteristik 3334 cm⁻¹ dalga boyundaki N-H piki, 1534 cm⁻¹ dalga boyundaki N-H+C-N piki, 1726 cm⁻¹ dalga boyundaki ester piki, 1227 cm⁻¹ dalga boyundaki C-N piki ve 1079 cm⁻¹ dalga boyundaki C-O-C pikinde hem pH 7,2 hem de pH 9 ortamlarında belirgin bir şekilde değişim gözlenmemektedir.

Bu çalışma sonucunda Şekil 4.4'te verilen FTIR analizi sonuçları incelendiğinde AREPA+ARUA polimerinin biyobozunmasının triaçilgliserol lipaz grubuna ait Lipolase 100T enzimi ile 90 gün sonunda gerçekleşmediği gözlenmektedir.



Şekil 4.4 : AREPA+ARUA numunesinin Lipolase 100T enzimi ile pH 7,2 ve pH 9 ortamlarındaki FTIR analizi sonuçları.

Domuz karaciğeri esterazı ile AREPA+ARUA polimerini biyobozundurma çalışmaları pH 7,2 ortamında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma sonucunda Şekil 4.5'te verilen FTIR analizi incelendiğinde yapıda 30 gün sonunda biyobozunma gerçekleşmediği gözlenmektedir.



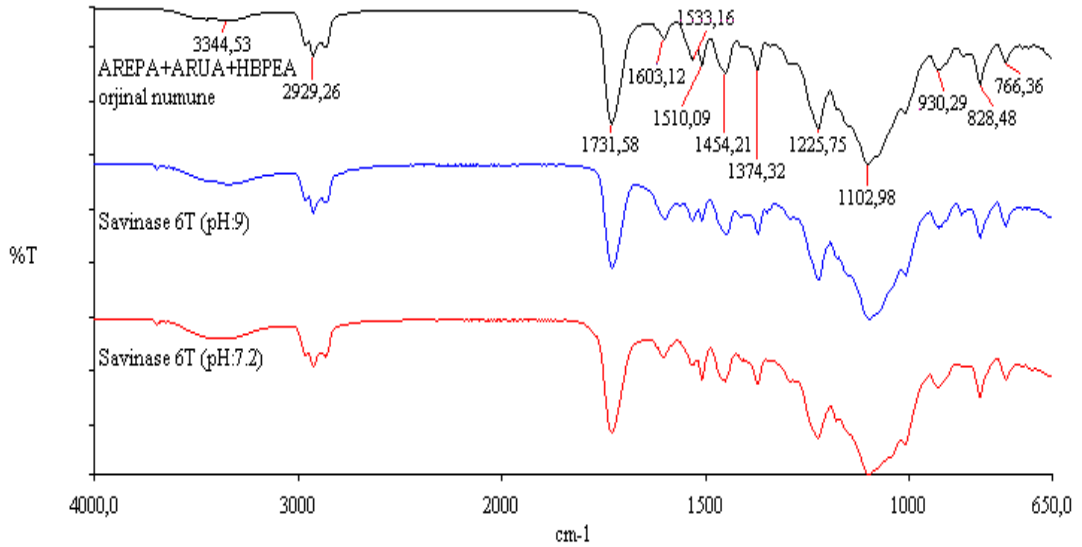
Şekil 4.5 : AREPA+ARUA numunesinin domuz karaciğeri esterazı ile pH 7,2 ortamındaki FTIR analizi sonuçları.

Bu FTIR analizi doğrultusunda bu polimerle domuz karaciğeri esterazı ile yapılan çalışmada ürethan bağına ait karakteristik 3334 cm^{-1} dalga boyundaki N-H piki, 1534 cm^{-1} dalga boyundaki N-H+C-N piki, 1726 cm^{-1} dalga boyundaki ester piki, 1243 cm^{-1} dalga boyundaki C-N piki ve 1079 cm^{-1} dalga boyundaki C-O-C pikinde belirgin bir değişim gerçekleşmediği gözlenmektedir.

4.1.2 AREPA+ARUA+HBPEA polimerinin biyobozunmasının incelenmesi

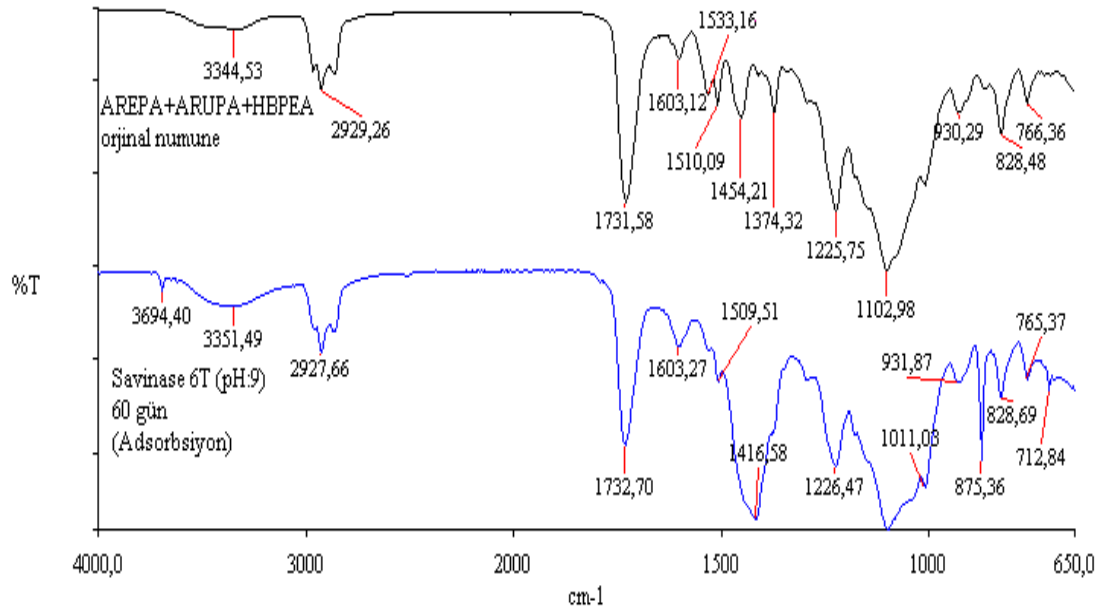
AREPA+ARUA+HBPEA numunesinin biyobozunurluğu Savinase 6T, Savinase 16L ve Lipolase 100T enzimleri kullanılarak pH 7,2 ve pH 9 ortamlarında takip edilmiştir. Hiper dallanmış poliester akrilat oligomerinin aromatik epoksi akrilat ve aromatik ürethan akrilat polimeri yapısına eklenmesinin biyobozunurluğuna etkisi incelenmiştir.

Şekil 4.6'da verilen FTIR analizi sonuçları incelendiğinde AREPA+ARUA+HBPEA numunesi ile Savinase 6T enzimi kullanılarak yürütülen çalışmalarda ürethan bağına ait karakteristik 3344 cm^{-1} dalga boyundaki N-H piki, 1532 cm^{-1} dalga boyundaki N-H + C-N piki, 1731 cm^{-1} dalga boyundaki ester piki, 1225 cm^{-1} dalga boyundaki C-N piki ve 1103 cm^{-1} dalga boyundaki C-O-C pikinde pH 7,2 ve pH 9 ortamlarında 90 gün süresince belirgin bir değişim gerçekleşmediği gözlenmektedir.



Şekil 4.6 : AREPA+ARUA+HBPEA numunesinin Savinase 6T enzimi ile pH 9 ve pH 7,2 ortamlarındaki FTIR analizi sonuçları.

Bu enzim ile pH 9 ortamında yürütülen çalışmalarda 60 gün sonunda yapılan analizde AREPA+ARUA+HBPEA numunesinin yüzeyinde adsorpsiyon meydana geldiği gözlenmiştir. Şekil 4.7’de ilgili FTIR analizi sonuçları verilmiştir. Burada 875 cm^{-1} dalga boyundaki pik serin pikidir. Savinase 6T enzimi serin substilin proteazdır. Bu pikin oluşumu polimer yüzeyinde adsorpsiyon meydana geldiğini göstermektedir. Adsorbsiyon 1510 cm^{-1} ve 1374 cm^{-1} dalga boyları arasındaki bağların kaybolmasına neden olmaktadır.



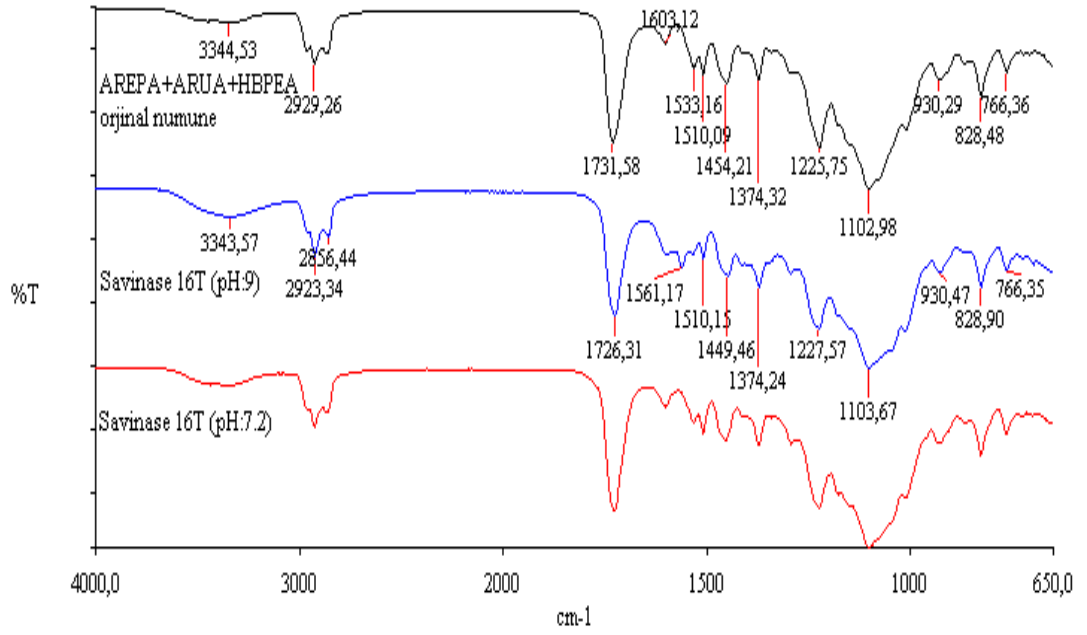
Şekil 4.7 : AREPA+ARUA+HBPEA numunesinin Savinase 6T enzimi ile pH 9 ortamındaki FTIR analizi.

AREPA+ARUA+HBPEA polimerinde de AREPA+ARUA polimerinde gerçekleşen adsorbsiyona benzer bir adsorbsiyon gerçekleşmiştir. Bu polimerde kristal CH_2 gerilmesi 1416 cm^{-1} dalga boyunda meydana gelmektedir. 1533 cm^{-1} , 1454 cm^{-1} ve 1374 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler kaybolmaktadır.

Şekil 4.8’de verilen FTIR analizi sonuçları AREPA+ARUA+HBPEA numunesi ile Savinase 16L enzimi kullanılarak pH 7,2 ortamında yürütülen çalışmalarda 90 gün sonunda ürean bağına ait karakteristik 3344 cm^{-1} dalga boyundaki N-H piki, 1532 cm^{-1} dalga boyundaki N-H + C-N piki, 1731 cm^{-1} dalga boyundaki ester piki, 1225 cm^{-1} dalga boyundaki C-N piki ve 1103 cm^{-1} dalga boyundaki C-O-C pikinde pH 7,2 ortamında belirgin bir değişim gerçekleşmediği gözlenmektedir.

Ancak, Savinase 16L enzimi kullanılarak pH 9 ortamında AREPA+ARUA+HBPEA numunesi ile yürütülen çalışmada 1603 cm^{-1} dalga boyundaki aromatik halkadaki C-C pikinin azaldığı, 1533 cm^{-1} dalga boyundaki N-H bükülmeleri ile C-N gerilmelerinin azaldığı, 3344 cm^{-1} dalga boyundaki N-H pikinin arttığı ve 1561 cm^{-1} dalga boyundaki amin pikinin oluştuğu gözlenmektedir.

Savinase 16L enziminin pH 9 ortamında bu polimerdeki ürethan bağımlı katalizleyecek aktivasyon enerjisine ulaştığı görülmektedir.

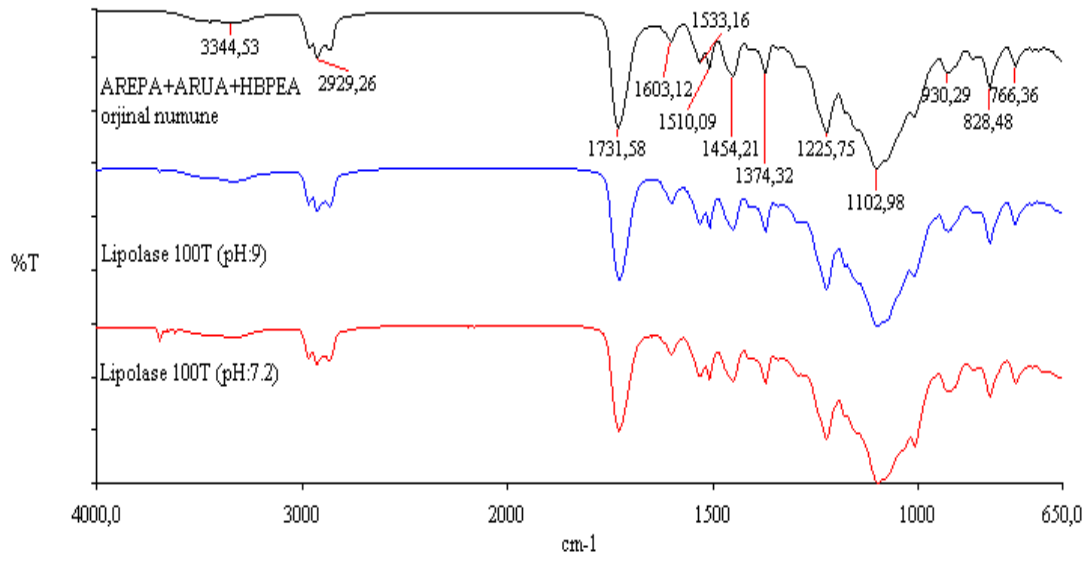


Şekil 4.8 : AREPA+ARUA+HBPEA numunesinin Savinase 16L enzimi ile pH 9 ve pH 7,2 ortamlarındaki FTIR analizi sonuçları.

Şekil 4.9’da verilen FTIR analizi sonuçları, AREPA+ARUA+HBPEA numunesi ile Lipolase 100T enzimi kullanılarak yürütülen çalışmalarda ürethan bağına ait karakteristik 3344 cm^{-1} dalga boyundaki N-H piki, 1532 cm^{-1} dalga boyundaki N-H + C-N piki, 1731 cm^{-1} dalga boyundaki ester piki, 1225 cm^{-1} C-N piki ve 1103 cm^{-1} C-O-C pikinde pH 7,2 ve pH 9 ortamlarında belirgin bir değişim meydana gelmediğini göstermektedir.

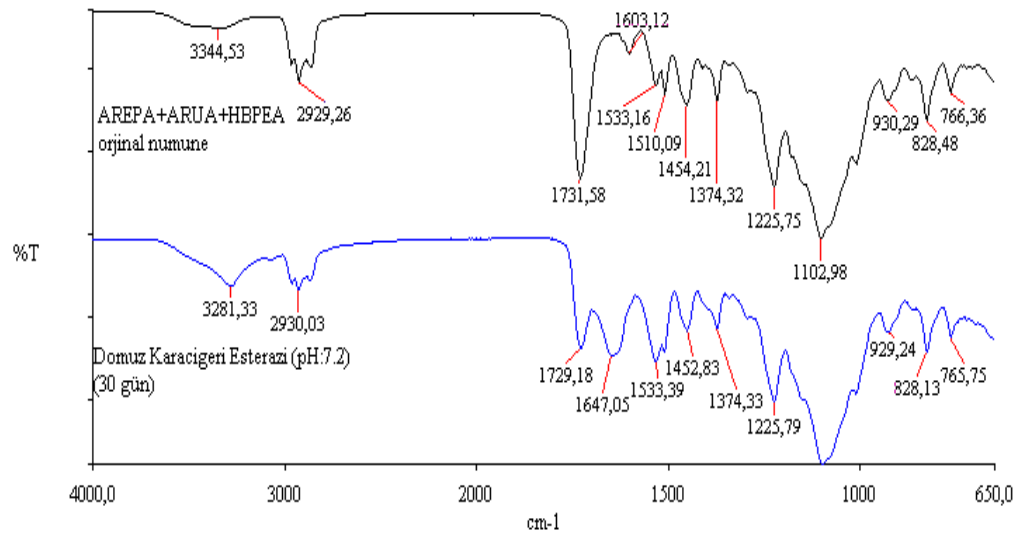
Domuz karaciğeri esterazı kullanılarak pH 7,2 ortamında AREPA+ARUA+HBPEA numunesi ile yürütülen çalışmada 1603 cm^{-1} dalga boyundaki aromatik halkadaki C-C pikinin azaldığı, 1731 cm^{-1} dalga boyundaki serbest karbonil pikinin (ester piki) azaldığı, 3344 cm^{-1} dalga boyundaki N-H pikinin 3281 cm^{-1} dalga boyu civarına

doğru kayarak arttığı ve 1647 cm^{-1} dalga boyundaki karboksilat pikinin oluştuğu gözlenmektedir. Şekil 4.10’da ilgili FTIR analizi sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.9 : AREPA+ARUA+HBPEA numunesinin Lipolase 100T enzimi ile pH 9 ve pH 7,2 ortamlarındaki FTIR analizi sonuçları.

Domuz karaciğeri esterazı AREPA+ARUA+HBPEA polimerinin yapısındaki ürean bağlarındaki ester karbonil bağ grubunu katalizlemiş ve böylelikle polimerin biyobozunmasını sağlamıştır.



Şekil 4.10 : AREPA+ARUA+HBPEA numunesinin domuz karaciğeri esterazı ile pH 7,2 ortamındaki FTIR analizi sonuçları.

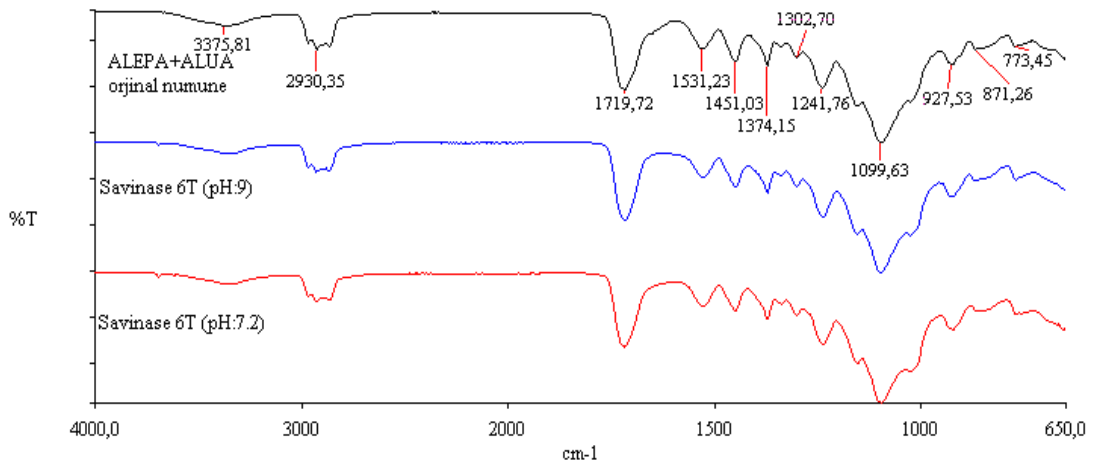
Domuz karaciğeri esterazı ile 1731 cm^{-1} dalga boyundaki C=O ester karbonil pikinin ve 1102 cm^{-1} dalga boyundaki C-O-C eter pikinin azalması sonucu enzim varlığında ester yapının bozulduğu kanısına varılabilir.

Karboksilik asit tuzları $1650\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında COO^{-1} karbonil iyonunun asimetrik bükülmelerine ait titreşimleri sebebiyle güçlü karakteristik piklere sahiptir [42]. Elde edilen FTIR analizi sonuçlarında 1647 cm^{-1} dalga boylarında oluşan pik ile bu pik aralığı paralellik göstermektedir.

Elde edilen FTIR analizi sonuçlarına göre orijinal numunenin 1102 cm^{-1} dalga boyundaki eter transmitans değeri enzim uygulamasının ardından %44,75'ten %56,81'e çıkmaktadır. 1730 cm^{-1} dalga boyundaki ester karbonil bağının transmitans değeri ise, orijinal numunede %58,94 iken; enzim uygulaması sonrasında %77,96'ya yükselmektedir. 1647 cm^{-1} dalga boyundaki karboksilat yapılarına ait piklerde ise orijinal numunedeki transmitans değeri %93,64 iken; enzim uygulaması sonrası %76,48'e inmektedir.

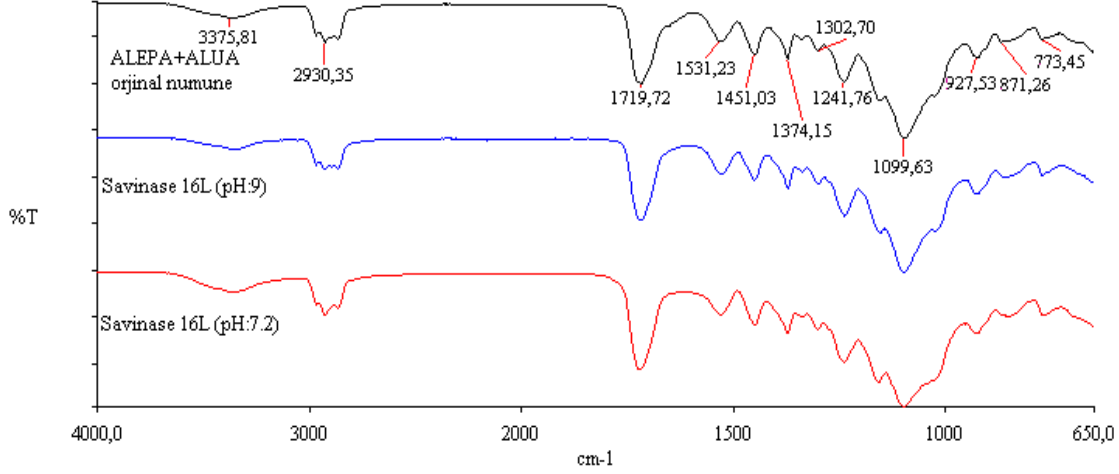
4.1.3 ALEPA+ALUA polimerinin biyobozunmasının incelenmesi

Şekil 4.11'de ALEPA+ALUA polimeri ile Savinase 6T enzimi kullanılarak pH 9 ve pH 7,2 ortamlarında yürütülen biyobozunma çalışmalarına ait FTIR analizi sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.11 : ALEPA+ALUA numunesinin Savinase 6T enzimi ile pH 9 ve pH 7,2 ortamlarındaki FTIR analizi sonuçları.

Şekil 4.12’de ALEPA+ALUA polimeri ile Savinase 16L enzimi kullanılarak pH 9 ve pH 7,2 ortamlarında yürütülen biyobozunma çalışmalarına ait FTIR analizi sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.12 : ALEPA+ALUA numunesinin Savinase 16L enzimi ile pH 9 ve pH 7,2 ortamlarındaki FTIR analizi sonuçları.

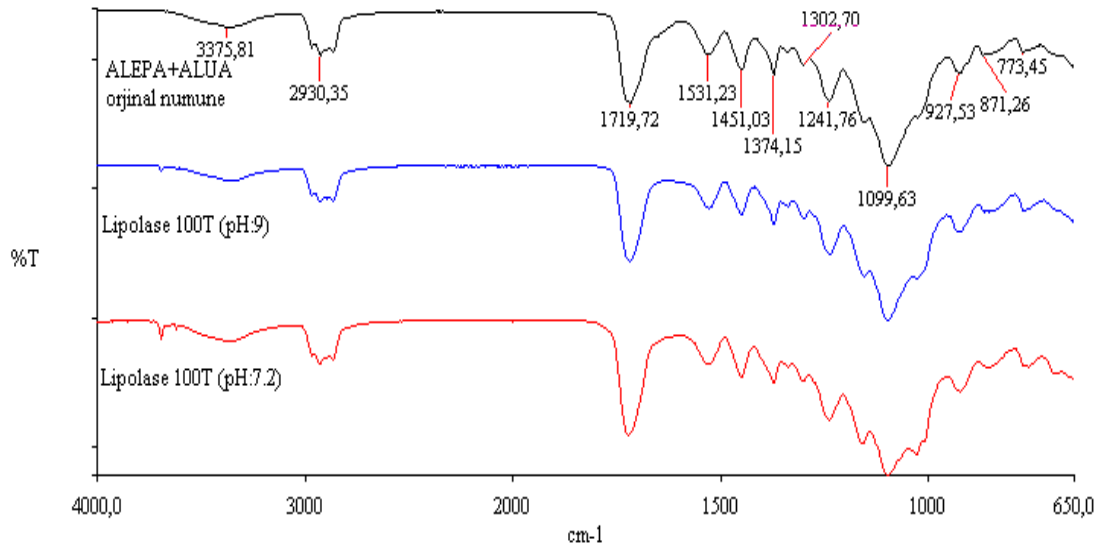
Bu FTIR analizi sonuçlarına göre 90 gün sonunda ürean bağına ait karakteristik 3375 cm^{-1} dalga boyundaki N-H piki, 1531 cm^{-1} dalga boyundaki N-H+C-N piki, 1719 cm^{-1} dalga boyundaki ester piki ve 1099 cm^{-1} dalga boyundaki C-O-C piklerinde pH 7,2 ve pH 9 ortamında belirgin bir değişim gözlenmemektedir.

Şekil 4.13’te ALEPA+ALUA polimeri ile Lipolase 100T enzimi kullanılarak pH 9 ve pH 7,2 ortamlarında yürütülen biyobozunma çalışmalarına ait FTIR analizi sonuçları verilmiştir.

Bu FTIR analizi sonuçlarına göre 90 gün sonunda ürean bağına ait karakteristik 3375 cm^{-1} dalga boyundaki N-H piki, 1531 cm^{-1} dalga boyundaki N-H+C-N piki, 1719 cm^{-1} dalga boyundaki ester piki ve 1099 cm^{-1} dalga boyundaki C-O-C pikinde pH 7,2 ve pH 9 ortamında belirgin bir değişim gözlenmemektedir.

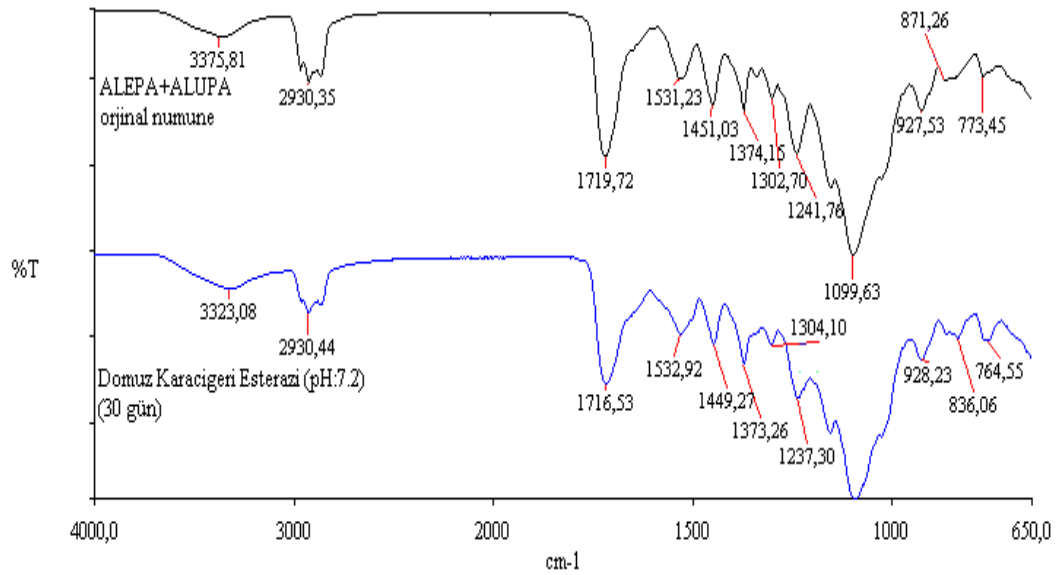
ALEPA+ALUA numunesinin biyobozunurluğu domuz karaciğeri esterazı varlığında da pH 7,2 ortamında 30 gün süreyle takip edilmiştir. Şekil 4.14’te ilgili FTIR analizi sonuçları verilmektedir. Bu FTIR analizi sonuçlarına göre 30 gün sonunda domuz karaciğeri esterazı ile ürean bağına ait karakteristik 3375 cm^{-1} dalga boyundaki N-H piki, 1531 cm^{-1} dalga boyundaki N-H + C-N piki, 1719 cm^{-1} dalga boyundaki ester

piki, ve 1099 cm^{-1} dalga boyundaki C-O-C pikiinde pH 7,2 ve pH 9 ortamında belirgin bir değişim gözlenmemektedir.



Şekil 4.13 : ALEPA+ALUA numunesinin Lipolase 100T enzimi ile pH 9 ve pH 7,2 ortamlarındaki FTIR analizi sonuçları.

ALEPA+ALUA numunesinde domuz karaciğer esterazı ester yapılarını katalizlemek için yetersiz kalmıştır.

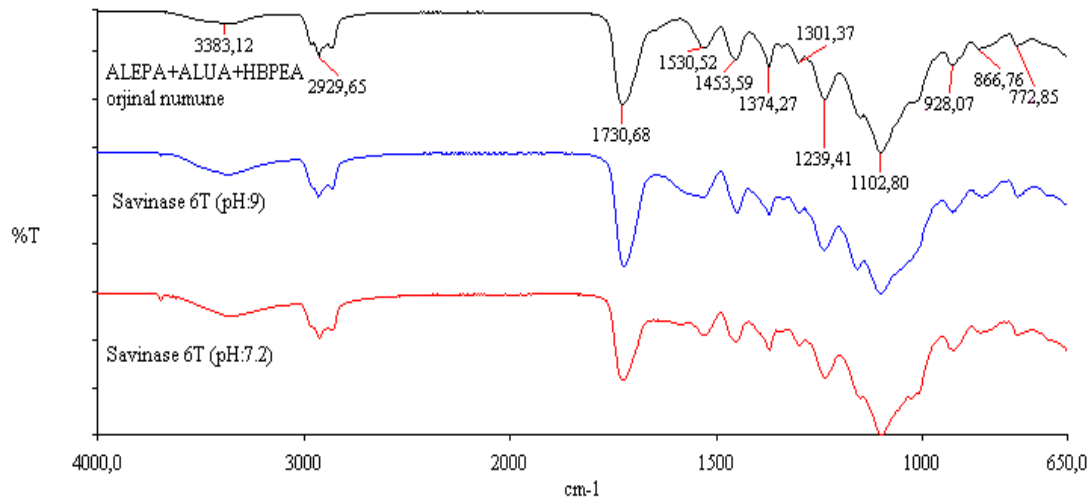


Şekil 4.14 : ALEPA+ALUA numunesinin domuz karaciğeri esterazı ile pH 7,2 ortamındaki FTIR analizi sonuçları.

4.1.4 ALEPA+ALUA+HBPEA polimerinin biyobozunmasının incelenmesi

ALEPA+ALUA+HBPEA numunesinin biyobozunurluğu Savinase 6T, Savinase 16L ve Lipolase 100T enzimleri kullanılarak pH 7,2 ve pH 9 ortamlarında takip edilmiştir. Böylelikle hiper dallanmış poliester akrilat oligomerinin alifatik epoksi akrilat ve alifatik ürethan akrilat polimeri yapısına eklenmesinin biyobozunurluğuna etkisi incelenmiştir.

Şekil 4.15’de ALEPA+ALUA+HBPEA polimeri ile Savinase 6T enzimi kullanılarak pH 9 ve pH 7,2 ortamlarında yürütülen biyobozunma çalışmalarına ait FTIR analizi sonuçları verilmiştir.



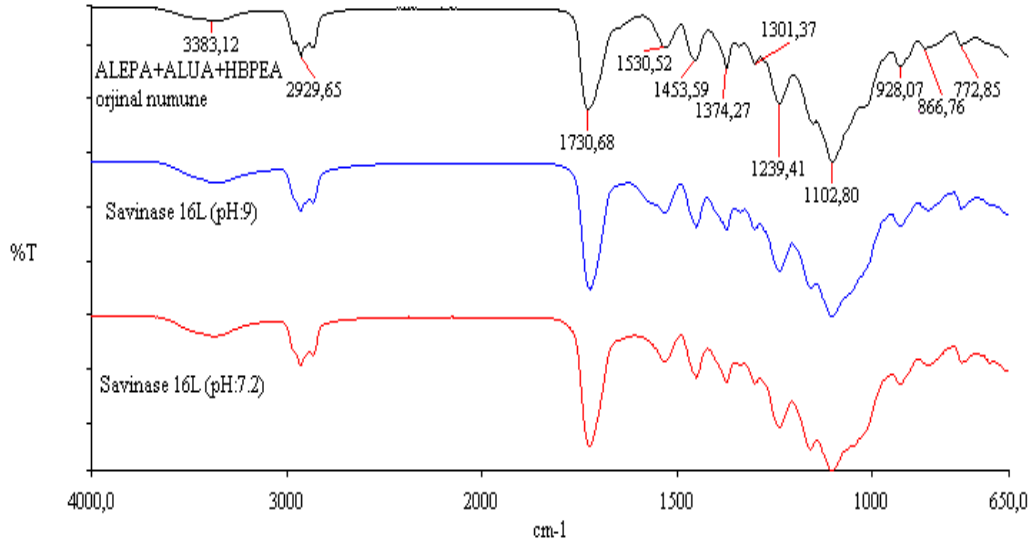
Şekil 4.15 : ALEPA+ALUA+HBPEA numunesinin Savinase 6T enzimi ile pH 9 ve pH 7,2 ortamlarındaki FTIR analizi sonuçları.

Bu FTIR analizi sonuçlarına göre 90 gün sonunda ürethan bağına ait karakteristik 3383 cm⁻¹ dalga boyundaki N-H piki, 1530 cm⁻¹ dalga boyundaki N-H+C-N piki, 1730 cm⁻¹ dalga boyundaki ester piki, ve 1102 cm⁻¹ dalga boyundaki C-O-C pikinde pH 7,2 ve pH 9 ortamında belirgin bir değişim gözlenmemektedir.

Şekil 4.16’da ALEPA+ALUA+HBPEA polimeri ile Savinase 16L enzimi kullanılarak pH 9 ve pH 7,2 ortamlarında yürütülen biyobozunma çalışmalarına ait FTIR analizi sonuçları verilmiştir.

Bu FTIR analizi sonuçlarına göre 90 gün sonunda ürethan bağına ait karakteristik 3383 cm⁻¹ dalga boyundaki N-H piki, 1530 cm⁻¹ dalga boyundaki N-H + C-N piki,

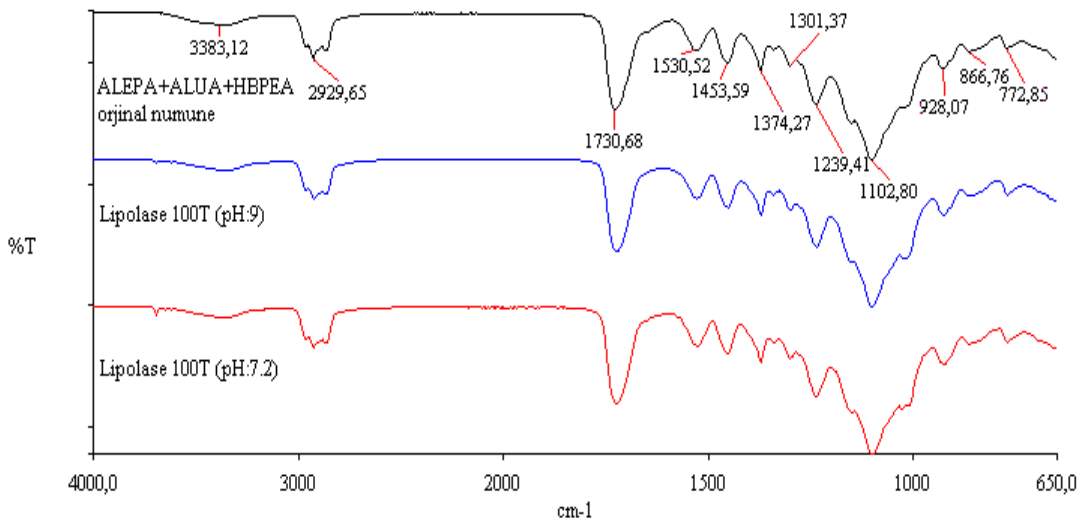
1730 cm^{-1} dalga boyundaki ester piki, ve 1102 cm^{-1} dalga boyundaki C-O-C pikinde pH 7,2 ve pH 9 ortamında belirgin bir değişim gözlenmemektedir.



Şekil 4.16 : ALEPA+ALUA+HBPEA numunesinin Savinase 16L enzimi ile pH 9 ve pH 7,2 ortamlarındaki FTIR analizi sonuçları.

Savinase 16L enzimi ile pH 9 ortamında gerçekleştirilen çalışmalarda AREPA+ARUA+HBPEA yapısında kimyasal değişim gözlenirken ALEPA+ALUA+HBPEA yapısında kimyasal değişim gözlenmemiştir.

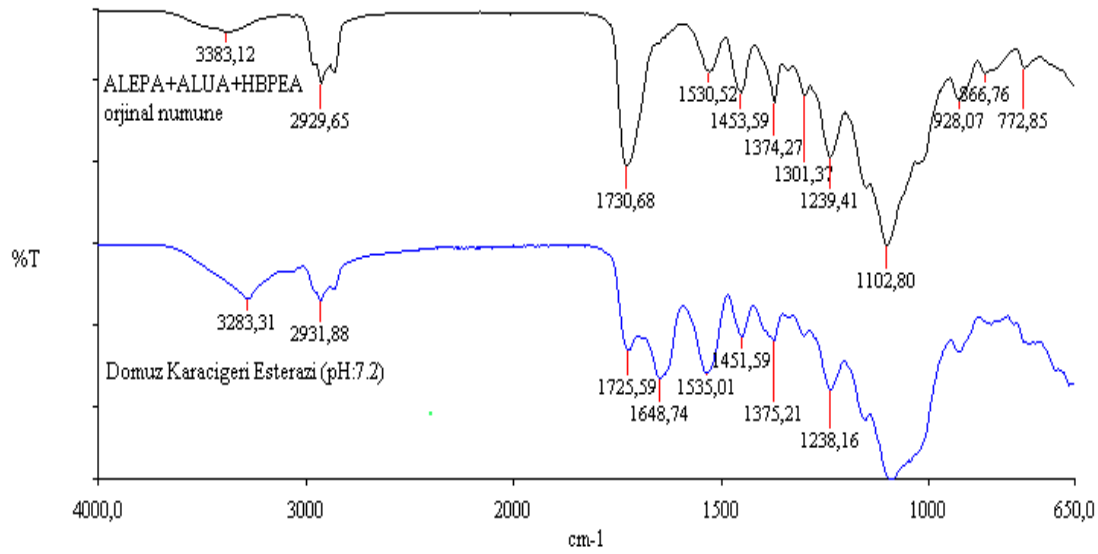
Şekil 4.17’de ALEPA+ALUA+HBPEA polimeri ile Lipolase 100T enzimi kullanılarak pH 9 ve pH 7,2 ortamlarında yürütölen biyobozunma çalışmalara ait FTIR analizi sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.17 : ALEPA+ALUA+HBPEA numunesinin Lipolase 100T enzimi ile pH 9 ve pH 7,2 ortamlarındaki FTIR analizi sonuçları.

Bu FTIR analizi sonuçlarına göre 90 gün sonunda ürean bağına ait karakteristik 3383 cm^{-1} dalga boyundaki N-H piki, 1530 cm^{-1} dalga boyundaki N-H + C-N piki, 1730 cm^{-1} dalga boyundaki ester piki, ve 1102 cm^{-1} dalga boyundaki C-O-C pikinde pH 7,2 ve pH 9 ortamında belirgin bir değişim gözlenmemektedir.

ALEPA+ALUA+HBPEA numunesinin biyobozunurluğu domuz karaciğeri esterazı varlığında pH 7,2 ortamında 30 gün süreyle takip edilmiştir. İlgili FTIR analizi sonuçları Şekil 4.18’de verilmiştir.



Şekil 4.18 : ALEPA+ALUA+HBPEA numunesinin domuz karaciğeri esterazı ile pH 7,2 ortamındaki FTIR analizi sonuçları.

Bu FTIR analizi sonuçlarına göre, domuz karaciğeri esterazı kullanılarak pH 7,2 ortamında ALEPA+ALUA+HBPEA numunesi ile yürütülen çalışmada 1730 cm^{-1} dalga boyundaki ürean bağının serbest karbonil pikinin (ester piki) azaldığı, 3383 cm^{-1} dalga boyundaki N-H pikinin, 3283 cm^{-1} dalga boyu civarına doğru kayarak artmakta ve 1648 cm^{-1} dalga boyunda karboksilat yapılarına ait bir pik oluştuğu gözlenmektedir.

Elde edilen FTIR analizi sonuçlarına göre orijinal numunenin 1102 cm^{-1} dalga boyundaki eter transmitans değeri enzim uygulamasının ardından %42,57’den %58,05’e çıkmaktadır. 1730 cm^{-1} dalga boyundaki ester karbonilin transmitans değeri ise, orijinal numunede %61,96 iken; enzim uygulaması sonrasında %80,02’ye yükselmektedir. 1647 cm^{-1} dalga boyundaki karboksilat yapılarına ait piklerde ise

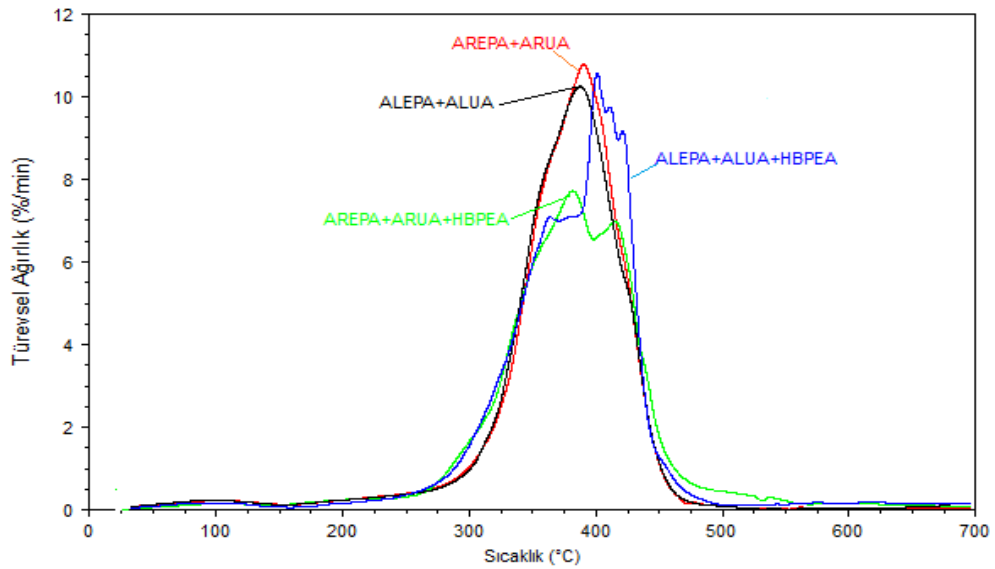
orijinal numunedeki transmitans değeri %91,85 iken; enzim uygulaması sonrasında %75,26'ya düşmektedir.

AREPA+ARUA+HBPEA numunesi gibi ALEPA+ALUA+HBPEA numunesinde de domuz karaciğeri esterazı uygulaması ile pH 7,2'de karboksilat yapısı oluşmaktadır.

4.2 Termal Analizler

4.2.1 Akrilat polimerlerinin termal olarak bozundurulması

Ester karbonil bağları, termal etkiler neticesinde yapısal olarak bozunabilmektedirler. Bu bağ termal olarak ester bağlarının değişimi ile bozunmaya uğramaktadır. Şekil 4.19'da tüm orijinal numunelere ait DTG eğrileri verilmektedir.



Şekil 4.19 : Akrilat polimerlerinin türevsel ağırlık eğrileri.

Poliüretanın azot atmosferinde bozunması iki basamaklı bir prosestir. İlk büyük kütle kaybı 380 °C'de meydana gelirken; ikinci kütle kaybı, 450 °C'de meydana gelir [43]. 250-375 °C'deki sıcaklık değerlerinde de ester bağları ısı etkisiyle parçalanmaktadır.

DTG eğrilerine göre elde edilen maksimum kütle kayıp hızının gerçekleştiği sıcaklık (T_{max}) değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Elde edilen değerlere göre yapıya hiperdallanmış poliester akrilat yapısının katılmasıyla T_{max} değerlerinde bir artış olduğu görülmektedir.

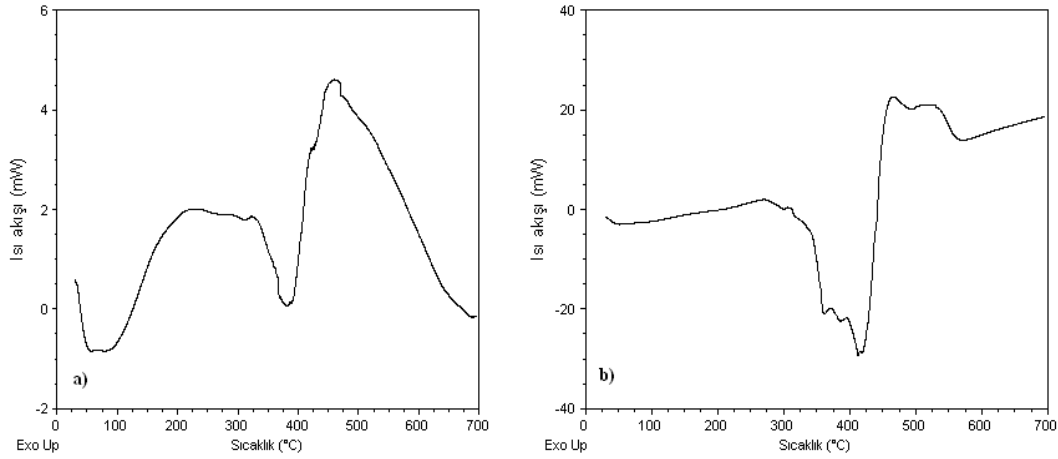
Çizelge 4.1 : Orijinal ürethan akrilat numunelerinin bozunma sıcaklıkları.

Polimer	T _{max} (°C)
AREPA+ARUA	389,72
AREPA+ARUA+HBPEA	381,74 & 416,08
ALEPA+ALURA	387,25
ALEPA+ALURA+HBPEA	399,72 & 423,67

Akrilat polimer numunelerine ait T_{max} değerlerinin 380-400°C arasında değişmesi termal bozunmanın ester bağlarında meydana geldiğini göstermektedir. HBPEA katılmış polimerlerde T_{max} değerlerinde meydana gelen artış, bu yapının polimeri termal olarak daha stabil hale getirdiğini göstermektedir.

4.2.2 Akrilat polimerlerin termal geçişlerinin incelenmesi

Akrilat polimerlere ait tüm orijinal numunelerin 30-700 °C arasında alınmış DSC termogramları Şekil 4.20 ve Şekil 4.21’de verilmiştir.



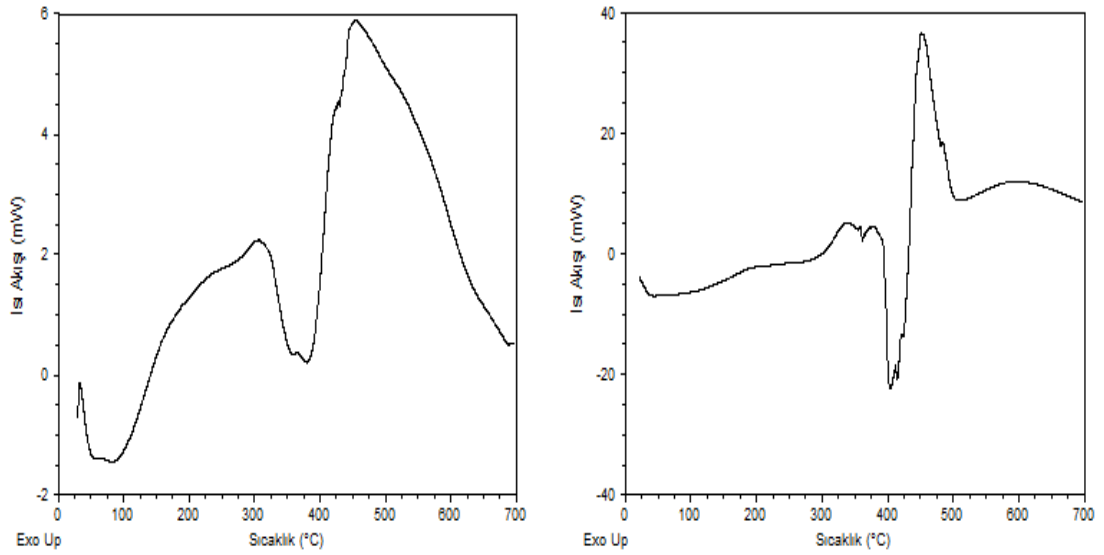
Şekil 4.20 : Aromatik akrilat polimerlerinin DSC eğrileri (a) AREPA+ARUA numunesi; b) AREPA+ARUA+HBPEA numunesi).

AREPA+ARUA ve AREPA+ARUA+HBPEA polimerlerinin Şekil 4.20’deki DSC termogramları incelendiğinde; AREPA+ARUA polimerinin 381,61 °C’de endotermik termal bozunma pikine sahip olduğu görülmektedir.

AREPA+ARUA+HBPEA polimerinde ise 417,53°C’de endotermik bozunma piki bulunmaktadır. AREPA+ARUA+HBPEA’ya ait DSC’de daha yüksek sıcaklıklarda endotermik bozunma piki mevcuttur. Bu durum aromatik epoksi akrilat ve aromatik

üretan akrilattan oluşan polimer yapısına hiper dallanmış poliester akrilat yapısının eklenmesinin polimerin termal yapısını değiştirdiğini göstermektedir.

ALEPA+ALUA ve ALEPA+ALUA+HBPEA polimerlerinin Şekil 4.21’de verilen DSC eğrilerine göre; ALEPA+ALUA polimeri 382,68°C’de, ALEPA+ALUA+HBPEA polimeri ise 405,33°C’de endotermik bozunma pikleri vermektedir.

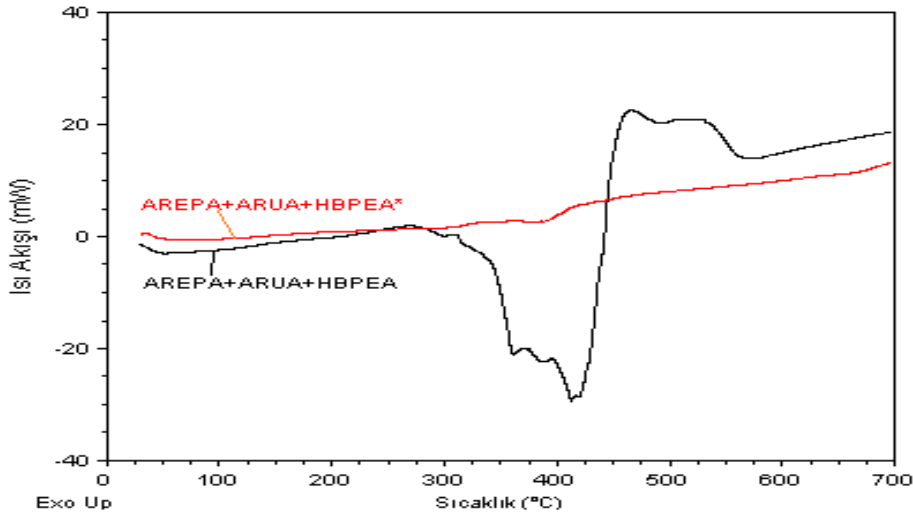


Şekil 4.21 : Alifatik akrilat polimerlerinin DSC eğrileri (a) ALEPA+ALUA numunesi; (b) ALEPA+ALUA+HBPEA numunesi.

Alifatik epoksi akrilat ve alifatik üretan akrilat yapısına, hiper dallanmış poliester akrilat eklenmesi polimerin termal yapısını değiştirmektedir.

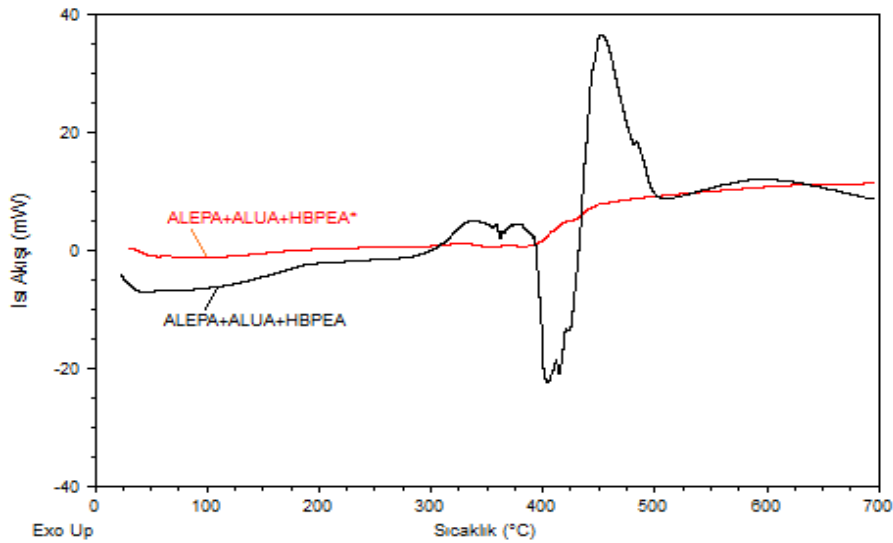
Sadece domuz karaciğeri esterazı kullanıldığında hem AREPA+ARUA+HBPEA hem de ALEPA+ALUA+HBPEA’da kimyasal değişim gözlemlendiği için bu numunelere bu enzimin uygulanması sonrası elde edilmiş yapılara ait (AREPA+ARUA+HBPEA* ve ALEPA+ALUA+HBPEA*) DSC analizleri yapılmıştır.

Şekil 4.22’de orijinal aromatik üretan akrilat, aromatik epoksi akrilat ve hiperdallanmış poliester akrilatın (AREPA+ARUA+HBPEA) domuz karaciğeri esterazı ile muamele edilmeden önceki ve muamele edildikten sonraki (AREPA+ARUA+HBPEA*) yapılara ait karşılaştırmalı DSC eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.22 : AREPA+ARUA+HBPEA numunesinin domuz karaciğeri esterazı ile muamele edilmeden önceki ve edildikten sonraki DSC grafiği.

Şekil 4.23'te alifatik üretan akrilat, alifatik epoksi akrilat ve hiper dallanmış poliester akrilatın domuz karaciğeri esterazı ile muamele edilmeden önceki ve edildikten sonraki DSC eğrileri verilmektedir.



Şekil 4.23 : ALEPA+ALUA+HBPEA numunesinin domuz karaciğeri esterazı ile muamele edilmeden önceki ve edildikten sonraki DSC grafiği.

DSC termogramlarına göre enzim ile muamele edildiğinde hem aromatik üretan akrilat, aromatik epoksi akrilat ve hiperdallanmış poliester akrilatın hem de alifatik üretan akrilat, alifatik epoksi akrilat ve hiperdallanmış poliester akrilatın termal yapısının değiştiği görülmektedir. Orijinal numunelere ve esteraz enzimi ile kimyasal değişime uğramış numunelere ait T_m değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 : Orijinal üreten akrilat polimerlerinin biyobozunma öncesi ve sonrası T_m sıcaklıkları.

Polimer	T_m (°C)
AREPA+ARUA	53,03
AREPA+ARUA+HBPEA	47,67
AREPA+ARUA+HBPEA*	53,01
ALEPA+ALURA	51,72
ALEPA+ALURA+HBPEA	40,06
ALEPA+ALURA+HBPEA*	51,66

Çizelge 4.2’de verilen T_m sıcaklıklarına göre polimer yapılarına hiper dallanmış poliester akrilat yapılarının katılmasıyla erime sıcaklığında düşüş meydana geldiği gözlenmektedir. Ancak, enzim ile muamele edilmiş yapılarda erime sıcaklıklarının arttığı görülmektedir. Bu durumda; hiper dallanmış poliester akrilatın yapıya erime sıcaklığında düşüşe neden olduğu yorumunda bulunulabilir.

4.3 Esteraz Enzimi ile Muamelenin Polimer Ağırlığına Etkisi

Sadece domuz karaciğeri esterazı kullanıldığında hiper dallanmış poliester akrilat ile hem AREPA+ARUA+HBPEA hem de ALEPA+ALUA+HBPEA yapılarında kimyasal değişim gözlemlendiği için bu enzim ile muamele edilmiş numunelerin enzim uygulaması öncesi ve sonrası (AREPA+ARUA+HBPEA*, ALEPA+ALUA+HBPEA*) ağırlıkları ölçülmüştür.

Ağırlık kaybı değerlerinden bozunma mekanizmalarına ait yorumda bulunulmuştur. Orijinal numunelerin ağırlıkları deneye başlamadan önce (M_b) ve 30 gün sonundaki ağırlığı (M_s) ölçülerek ilgili veriler Çizelge 4.3’te verilmiştir.

Çizelge 4.3 : Orijinal üreten akrilat polimerlerinin biyobozunma öncesi ve sonrası ağırlıkları.

Polimer	M_b (mg)	M_s (mg)	% Değişim
AREPA+ARUA	51,1	50,1	1,96
AREPA+ARUA+HBPEA	33,9	32,3	4,72
ALEPA+ALURA	43,9	42,8	2,51
ALEPA+ALURA+HBPEA	39,0	37,0	5,13

Çizelge 4.3 maksimum ağırlık kaybının %5,13 olduğunu göstermektedir. FTIR analizi sonuçları ile enzimatik reaksiyon gerçekleştiğini gösterirken; polimerlerin

ağırlıklarında küçük değişimlerin meydana gelmesi göz önüne alındığında, polimerlerin domuz karaciğeri esterazı ile yüzey bozunmasına uğradıkları yorumunda bulunulabilir.

5. GENEL DEĞERLENDİRMELER VE ÖNERİLER

Her gün kullanılmakta olan sentetik polimerlerin yapısına oligomer katılması, polimerlerin biyobozunurluğunu değiştirebilmektedir. Sunulan tez çalışmasında UV ile kürlenene akrilat oligomerlerinin yapısına hiper dallanmış ürethane akrilat oligomerlerinin eklenmesinin, polimerlerin biyobozunurluğuna etkisi incelenmiştir ve biyobozundurma çalışmalarında kullanılan polimerlerin enzimatik etkilere karşı dayanıklılığı saptanmıştır.

Lipolase 100T enzimi ile gerçekleştirilen biyobozunurluk çalışmalarıyla elde edilen FTIR analizi sonuçları aşağıda verilmiştir:

- Lipolase 100T enzimi ile gerçekleştirilen biyobozunurluk çalışmalarında 90 gün süresince pH 7,2 ve pH 9 ortamlarında hiçbir polimer yapısında kimyasal değişim gözlenmemiştir. Bu enzim ile hiper dallanmış poliestere akrilatın, aromatik ürethane akrilat ve aromatik epoksi akrilat ya da alifatik ürethane akrilat ve alifatik epoksi akrilat yapılarına katılmasıyla kimyasal bir değişim gerçekleşmemektedir.
- Lipolase 100T, ester hidrolizini gerçekleştiren EC 3.1.1.3 grubuna ait triasilgliserol lipazlarından biridir. Bu lipaz ile ürethane bağındaki karbonil bağı katalizlenmemektedir.

Savinase 16L enzimi ile gerçekleştirilen biyobozunurluk çalışmalarıyla elde edilen FTIR analizi sonuçları aşağıdaki gibidir:

- Savinase 16L enzimi ile pH 7,2 ortamında hiçbir polimer yapısında kimyasal değişim gözlenmemiştir. Bu enzim ile pH 7,2 ortamında hiper dallanmış poliestere akrilatın, aromatik ürethane akrilat ve aromatik epoksi akrilat bileşimlerine ve alifatik ürethane akrilat ve alifatik epoksi akrilat bileşimlerine katılmasıyla 90 gün süresince kimyasal değişim gerçekleşmemektedir.
- Savinase 16L enzimi peptid amidlerinin hidrolizini gerçekleştiren EC 3.4.21.62 grubuna ait serin subtilisin proteaz enzimlerinden biridir ve yapı olarak

üretan bağı katalizlemeye uygun bir enzimdir. Ancak, enzim pH 7,2’de bağları kırabilecek aktivasyon enerjisine ulaşamamaktadır.

- Savinase 16L enzimi ile pH 9 ortamında aromatik üretan ve epoksi akrilat yapısı için yapılan biyobozunurluk çalışmalarında kimyasal yapı değişmezken bu yapıya hiper dallanmış poliester akrilatın eklenmesi ile FTIR analizi sonuçlarına göre kimyasal değişim gözlenmektedir. Buna göre; 1603 cm^{-1} dalga boyundaki aromatik halka yapısındaki C=C benzen gerilmeleri ile 1533 cm^{-1} dalga boyundaki N-H bükülmelerinin ve C-N gerilmelerinin azaldığı, 3344 cm^{-1} dalga boyundaki hidroksil pikinin hidroliz mekanizması gereği arttığı ve 1561 cm^{-1} dalga boyundaki amin pikinin oluştuğu görülmektedir. Bu durum; Savinase 16L enzimi ile pH 9 ortamında hiper dallanmış poliester akrilat oligomeri ile 90 gün süresince kimyasal değişim sağlanabildiği biçiminde yorumlanabilir.
- Aromatik yapılarda kimyasal değişimin pH 9 ortamında meydana gelmesi, Savinase 16L enziminin, üretan bağındaki bağları kırabilecek aktivasyon enerjisine ancak bu pH’da ulaştığını göstermektedir.
- Savinase 16L enzimi ile pH 9 ortamında alifatik üretan akrilat ve alifatik epoksi akrilat yapısına hiper dallanmış poliester akrilat oligomerinin katılmasıyla elde edilmiş polimer numunelerinin yapısında kimyasal değişim gözlenmemiştir. Bu durum; alifatik yapılara hiper dallanmış poliester akrilat katılmasının, enzimin aktif merkezinin üretan bağına etki edebilmesi için yetersiz kaldığını göstermektedir.
- Savinase 16L enzimi ile aromatik üretan akrilat, aromatik epoksi akrilat ve hiper dallanmış poliester akrilat bileşimine sahip polimere ait FTIR analizi sonuçlarına göre sadece pH 9 ortamında kimyasal değişim gözlenmesi, bu enzimin pH 9 ortamında daha aktif olduğunu göstermektedir.
- Savinase 16L enzimi ile pH 9 ortamında elde edilen FTIR analizi sonuçlarına göre hiper dallanmış poliester akrilat etkisiyle alifatik akrilat yapılarında kimyasal değişimin gözlenmemesi, aromatik akrilat yapıların bu enzim ile biyobozunmaya karşı daha hassas olduğunu göstermektedir. Bu durum subtilisin proteazların alifatik ve aromatik yapılarda biyobozunma işlevini

yerine getiremediğini ve aromatik yapılarda kimyasal değişimin poliestер yapının eklenmesi ile gerçekleştiğini göstermektedir.

Savinase 6T enzimi ile gerçekleştirilen biyobozunurluk çalışmalarıyla elde edilen FTIR analizi sonuçları aşağıda verilmiştir:

- Savinase 6T enzimi ile yapılan biyobozunma çalışmalarında hem pH 7,2 hem de pH 9 ortamında hiçbir polimer bileşimde kimyasal değişim gözlenmemiştir. Bu enzim ile pH 7,2 ve pH 9 ortamında hiper dallanmış poliestер akrilatın, aromatik ürethan akrilat ve aromatik epoksi akrilat ile alifatik ürethan akrilat ve alifatik epoksi akrilat yapılarına katılmasıyla 90 gün süresince biyobozunma gerçekleşmemektedir. Bu enzim de peptid amidlerinin hidrolizini gerçekleştiren EC 3.4.21.62 grubuna ait serin substilisini immobilize proteaz enzimlerinden ve yapı olarak ürethan bağı katalizlemeye uygun bir enzimdir. Ancak enzim ne pH 7,2’de ne de pH 9’da ürethan bağlarını kırabilecek aktivasyon enerjisine ulaşamamaktadır.
- Savinase 6T enzimi ile pH 9 ortamında aromatik ürethan akrilat ve aromatik epoksi akrilat bileşiminde 30 gün sonunda; bu yapıya hiper dallanmış poliestер akrilatın eklendiği polimer bileşimine sahip polimerde ise, 60 gün sonunda elde edilen FTIR analizi sonuçlarına göre yapıda adsorbsiyon meydana geldiği gözlenmektedir. Ancak 90 gün sonunda aynı yapılara ait FTIR analizi sonuçlarında adsorbsiyon ile karşılaşılmamıştır. Bu da adsorbsiyon mekanizmasının geri dönüşlü olduğunu göstermektedir.

Bu FTIR analizi sonuçlarında elde edilmiş 875 ve 873 cm^{-1} dalga boylarında gözlenen pikler serin aminoasidine ait piklerdir. Savinase 6T enzimi serin substilin proteazdır. Bu piklerle karşılaşılması sonucu polimerlerde adsorbsiyon durumunun gerçekleştiği kanısına varılabilir. FTIR analizi sonuçlarında; 1533 cm^{-1} ve 1534 cm^{-1} dalga boylarındaki ürethan bağına ait N-H bükülmeleri ile C-N gerilmelerine ait piklerin, $1509-1510\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarındaki aromatik halka C=C gerilmelerine ait piklerin, $1451-1454\text{ cm}^{-1}$ ve 1374 cm^{-1} dalga boylarındaki CH_2 gerilmelerine ait piklerin kaybolduğu görülmektedir. $1451-1454\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarındaki amorf CH_2 gerilmeleri ve 1374 cm^{-1} dalga boyundaki kristal ve amorf CH_2 gerilmelerinin kaybolması sonucunda $1413-1416\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarındaki kristal CH_2 gerilmeleri

oluşmaktadır. Bu durumda Savinase 6T enzimi ile pH 9 ortamında amorf CH₂ yapılarının kristal CH₂ yapılarına dönüştüğü sonucuna varılmaktadır.

Domuz karaciğer esterazı ile gerçekleştirilen biyobozunurluk çalışmalarına ait sonuçlar aşağıdaki gibidir:

- Domuz karaciğeri esterazı ile 30 gün süresince gerçekleştirilen biyobozunurluk çalışmalarında hem aromatik üretan akrilat ile aromatik epoksi akrilat bileşimine hem de alifatik üretan akrilat ile alifatik epoksi akrilat bileşimlerine hiper dallanmış poliester akrilatın katıldığı polimerlere ait FTIR analizi sonuçlarına göre yapılarda kimyasal olarak değişim gerçekleştiği gözlenmektedir. Domuz karaciğeri esterazı EC 3.1.1.1 grubuna ait karboksilik esterleri katalizleyen bir enzimdir. Karboksilik esterlerin hidrolizi ile alkol ve karboksilat yapıları oluşmaktadır.
- Domuz karaciğeri esterazı ile 1731 cm⁻¹ dalga boyundaki C=O serbest karbonil pikinin ve 1102 cm⁻¹ dalga boyundaki C-O-C eter pikinin azalması sonucunda enzim varlığında ester bir yapının bozulduğu kanısına varılmaktadır.
- Karboksilik asit tuzları 1650-1540 cm⁻¹ dalga boyu aralığında COO⁻¹ karbonil iyonunun asimetric bükülmelerine ait titreşimleri sebebiyle güçlü karakteristik piklere sahiptir. Elde edilen FTIR analizi sonuçlarına göre 1647-1648 cm⁻¹ dalga boylarında oluşan pikler ile bu pik aralığı paralellik göstermektedir.
- Domuz karaciğeri esterazı ile enzimatik olarak bozunmaya uğrılan numunelerde gözle görülür değişimlerin gözlenmemesi ve kütle kayıplarının %5 civarında olması, sonucunda polimerlerde enzimatik bozunmanın yüzey erozyonu mekanizması ile gerçekleştiğini göstermektedir.
- Hem AREPA+ARUA+HBPEA hem de ALEPA+ALUA+HBPEA yapılarına ait FTIR analizi sonuçlarında görülen domuz karaciğeri esterazının gerçekleştirdiği kimyasal değişim DSC eğrileri ile desteklenmektedir. Polimerlerin domuz karaciğeri esterazı ile muamele edilmeden önceki ve edildikten sonraki DSC eğrilerine göre orijinal numunelere ait endotermik bozunma piklerinin enzim ile muamele sonrasında değiştiği görülmektedir.

Polimerlere uygulanan termal analiz sonuçları aşağıda verilmiştir:

- Hem aromatik ürean akrilat ile aromatik epoksi akrilat hem de alifatik ürean akrilat ve alifatik epoksi akrilat yapılarına hiper dallanmış poliester akrilat yapısının eklenmesi ile polimerlerin maksimum kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklarda artış görülmektedir. Bu artışı DSC eğrileri de desteklemektedir. Hiper dallanmış poliester akrilat yapısının ilavesi, polimerin termal yapısında iyileştirme meydana getirmektedir.
- Elde edilen erime noktası verilerine göre hem aromatik ürean akrilat ile aromatik epoksi akrilat hem de alifatik ürean akrilat ile alifatik epoksi akrilat bileşimine hiper dallanmış poliester akrilat katılması erime sıcaklığında 7-10°C civarında düşüş meydana getirmektedir. Literatür çalışmalarında düşük erime sıcaklığının biyobozunmayı kolaylaştıran bir etkiye sahip olduğu belirtilmektedir. Bu sonuç literatür ile paralellik göstermektedir.
- Hem aromatik ürean akrilat ve aromatik epoksi akrilat hem de alifatik ürean ve alifatik epoksi akrilat bileşimlerine hiper dallanmış poliester akrilat yapısının katılması, polimerin esteraz enzimi ile kimyasal olarak değişmesini sağlarken lipaz ve proteaz ile aynı etki görülmemektedir. Farklı karboksilik esteraz enzimleri ve farklı hiper dallanmış poliester akrilat bileşimleri ile de biyobozunurluk çalışmaları yapılabilir.
- Aromatik ürean akrilat, aromatik epoksi akrilat ve hiper dallanmış poliester akrilat bileşimine sahip polimerde, serin subtilisin proteazlar ile ürean bağında ve karboksilik esterazlar ile ester bağlarında kimyasal değişim gözlenmesi sonucuna dayanılarak bu iki enzimin kokteylleri ile ileri çalışmalar yapılması düşünülebilir.
- Polimer yapısındaki yüzey bozunmayı belirleyebilmek için SEM analizi yapılabilir.
- Genellikle kaplama endüstrisinde kullanılan UV ile kürlenmiş akrilat polimerlerin biyobozunmaya karşı dayanıklı olduğu bilinmektedir. Kaplamalar, kaplandığı malzemeyi dış etkilere karşı korumaktadır. Sunulan tez çalışmasında meydana gelen yüzey bozunmaları polimer yapısının tamamen yok olmadığı ve çok düşük kütle kayıplarının olduğu bozunma çeşitlerindendir. Bu sebeple biyobozunurlukları araştırılan UV ile kürlenmiş

ve ahşap kaplaması olarak sentezlenmiş akrilat polimerleri kaplama endüstrisi için uygun bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] Shah, A.A., Hasan, F., Hameed, A., and Ahmed, S., 2008. Biological degradation of plastics, *Biotechnology Advances*, **26**, 246-265.
- [2] Khare, A., and Deskmukh, S., 2006. Studies toward producing eco-friendly plastics, *Journal of Plastic Film & Sheeting*, **22**, 193-211.,
- [3] Klemchuk, P.P., 1990. Degradable plastics: a critical review, *Polymer Degradation and Stability*, **27**, 183-202.
- [4] Chandra, R., and Rustgi, R., 1998. Biodegradable polymers, *Progress in Polymer Science*, **23**, 1273-1335.
- [5] Parvinzadeh, M., Assefipour, R., and Kiumarsi, A., 2009. Biohydrolysis of nylon 6,6 fiber with different proteolytic enzymes, *Polymer Degradation and Stability*, **94**, 1197-1205.
- [6] Li, S., 1999. Hydrolytic degradation characteristics of aliphatic polyesters derived from lactic and glycolic acids, *Journal of Biomedical Materials Research (Applied Biomaterials)*, **48**, 342-353.
- [7] Allen, N.S., Edge, M., and Horie, C.V., 1992. *Polymers in Conservation*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, England.
- [8] Lamba, N.M.K., Woodhouse, K.A., and Cooper, S.L., 1998. *Polyurethanes in Biomedical Applications*, CRC Press, USA.
- [9] Singh, B., and Sharma, N., 2008. Mechanistic implications of plastic degradation, *Polymer Degradation and Stability*, **93**, 561-584.
- [10] Yu, L., 2009. *Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Sources*, John Wiley & Sons Hoboken, New Jersey, USA.
- [11] Gu, J.G., and Gu, D.G., 2005. Methods currently uses in testing microbiological degradation and deterioration of a wide range of polymeric materials with various degree of degradability: A review, *Journal of Polymers and the Environment*, **13**, 65-74.
- [12] Premraj, R., and Doble, M., 2005. Biodegradation of polymers, *Indian Journal of Biotechnology*, **4**, 186-193.
- [13] Naira, L.S., and Laurencina, C.T., 2007. Biodegradable polymers as biomaterials, *Progress in Polymer Science*, **32**, 762-798.
- [14] Coury, A.J., Levy, R.J., MacMillin, R., Pathak, Y., Ratner, B.D., Schoen, J.S., Williams, F., and Williams R.L., 1996. *Degradation of Materials in the Biological Environment*, Academic Press, San Diego, USA.
- [15] Howard, G.T., 2002. Biodegradation of polyurethane: a review, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **49**, 245-252.

- [16]Zhang, Y., Yanful, K.Y., and Bassi, A.S., 2005. A review of plastic waste biodegradation, *Critical Reviews in Biotechnology*, **25**, 243-250.
- [17]Nakajima-Kambe, T., Shigeno-Akutsu, Y., Nomura, N., Onuma, F., and Nakahara, T., 1999. Microbial degradation of polyurethane, polyester polyurethanes and polyether polyurethanes, *Applied Microbial Biotechnology*, **51**, 134-140.
- [18]Matsumura, S., and Steinbüchel, A., 2001. *Miscellaneous Biopolymers and Biodegradation of Polymers*, Wiley VCH, Weinheim, Germany.
- [19]Howard, G. T., Ruiz, C., and Hilliard, N. P., 1999. Growth of *Pseudomonas chlororaphis* on a polyester-polyurethane and the purification and characterization of a polyurethanase-esterase enzyme, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **42**, 213–220.
- [20]Vega, R.E., Main, T., and Howard, G.T., 1999. Cloning and expression in *Escherichia coli* of a polyurethane-degrading enzyme from *Pseudomonas fluorescens*, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **43**, 49–55.
- [21]Akutsu, Y., Nakajima-Kambe, T., Nomura, N., and Nakahara, T., 1998. Purification and properties of a polyester polyurethane degradaing enzyme from *Comamonas acidovorans* TB-35, *Applied and Environmental Microbiology*, **64**, 62-67.
- [22]Owen, S., Otani, T., Masaoka, S., and Ohe, T., 1996. The biodegradation of low- molecular weight urethane compounds by a strain of *Exophiala jeanselmei*, *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, **60**, 244-248.
- [23]Wypych, G., 2008. *Title Detail Citation Handbook of Material Weathering*, 4th Edition, Vol.18, ChemTec Publishing, Toronto, Canada.
- [24]Anwar, A., and Saleenuddin, M., 1998. Alkaline proteases: A review, *Bioresource Technology*, **64**, 175-183.
- [25]Olsen, H. S., and Falholt, P., 1998. The role of enzymes in modern detergency, *Journal of Surfactants and Detergents*, 555-567.
- [26]Reis, P., Holmberger, K., Watzke, H., Leser, M.E., and Miller, R., 2009. Lipases at interfaces, *Advances in Colloid and Interface Science*, **147-148**, 237-250.
- [27]Uhlig, H., 1998. *Industrial Enzymes and Their Applications*, John Wiley Sons, New York, USA.
- [28]Al-Duri, B., and Yong, Y.P., 1997. Characterisation of the equilibrium behaviour of lipase PS (from *Pseudomonas*) and lipolase 100L (from *Humicola*) onto Accurel EP100, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **3**, 177-188.
- [29]Stamenova, M., Tzanov, T., Betcheva, R., and Cavaco-Paulo, A., 2003. Proteases to improve the mechanical the mechanical characteristics of durable press finished cotton fabrics, *Macromolecular Materials and Engineering*, **288**, 71–75.

- [30] Liu, H., Lin, F., Chen, M., and Xu, K., 2010. Preparation of new UV-curable naphthyl epoxy acrylates, *Iranian Polymer Journal*, **19**, 219-227.
- [31] Hong, B. T., Shin, K. S., and Kim, D. S., 2005. Ultraviolet-curing behaviour of an epoxy acrylate resin system, *Journal of Applied Polymer Science*, **98**, 1180-1185.
- [32] Url-1 <<http://www.sartomer.com/TechLit/3400.pdf>>, alındığı tarih 21.10.2010.
- [33] Burela, F., Lecampa, L., Youssefa, B., Bunela, C., and Saiterb, J. M., 1999. Synthesis and photoinitiated polymerization temperature, *Thermochimica Acta*, **326**, 133-141.
- [34] Url-2 <<http://www.sartomer.com/TechLit/3300.pdf>>, alındığı tarih 21.10.2010.
- [35] Schwalm, R., 2006. *UV Coatings Basics, Recent Developments and New Applications*, Elsevier Science, London, England.
- [36] Url-3 <www.pcimag.com/Articles/Feature_Article/a20ad3fffb6a7010VgnVCM100000f932a8c0>, alındığı tarih 02.01.2011.
- [37] Dzunuzovica, E., Tasich, S., Bozic, B., Babica, D., and Dunjic, B., 2005. UV-curable hyperbranched urethane acrylate oligomers containing soybean fatty acids, *Progress in Organic Coatings*, **52**, 136-143.
- [38] Kangming, N., and Xiaofeng, S., 2003. Thermal and mechanical properties of UV-Cured acrylated hyperbranched polyester and its blends with linear polyurethane acrylate, *Journal of Coatings Technology*, **75**, 37-40.
- [39] Mc Carthy, S. J., Meijs, G. F., Mitchell, N., Gunatillake, P. A., Heath, G., Brandwood, A., and Schindhelm, K., 1997. In vivo degradation of polyurethanes transmission-FTIR microscopic characterization of polyurethanes sectioned by cryomicrotomy, *Biomaterials*, **18**, 1387-1409.
- [40] Stevens, M.P., 1999. *Polymer Chemistry: An Introduction*, Oxford University Press, New York, USA.
- [41] Rodriguez- Perez, M. A., Compo-Arnaiz, R.A., Aroca, R.F., and De Saja, J.A., 2005. Characterisation of the matrix polymer morphology of polyolefins foams by Raman spectroscopy, *Polymer*, **46**, 12093-12102.
- [42] Rabak, J.F., 1995. *Polymer Photodegradation: Mechanism and Experimental Methods*, Chapman & Hall, London, England.
- [43] Umare, S.S., and Chandue, A.S., 2008. Synthesis, characterization and biodegradation studies of poly(ester) urethanes, *Chemical Engineering Journal*, **142**, 65-77.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Ayşen Aktürk

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul -16.02.1984

Adres: Beşiktaş / İSTANBUL

Lisans: İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği