

## Derleme Makalesi / Compilation Article

## Yeşil Polimerler ve Uygulamaları

Afife Binnaz Hazar Yoruç<sup>1</sup>, Volkan Uğraşkan<sup>2</sup><sup>1</sup>Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul.<sup>2</sup>Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, İstanbul.

e-posta: yoruç@yildiz.edu.tr

Geliş Tarihi: 16.08.2016 ; Kabul Tarihi: 27.03.2017

## Özet

Polimerler; istenilen özellikte sentezlenebilme, kolay işlenebilme, korozyona uğramama, hafiflik ve düşük maliyete sahip olma gibi özelliklere sahip gelişmiş materyallerdir. Sahip oldukları bu özellikler sayesinde polimerler, endüstride birçok kullanım alanı bulmuştur ve bu alanlar gün geçtikçe artmaktadır.

Endüstriyel polimerler göstermiş oldukları yüksek potansiyel ve özelliklerin aksine, doğal bir süreç ile yok edilememesi sonucu kirlilik oluşturmada ve ancak maliyetli parçalanma işlemleri sonucunda bertaraf edilebilmektedir. Bununla birlikte, petrol kaynakları gibi tükenir kaynaklardan elde edilmeleri, polimer sektöründe süreklilik ve çevre uyumu açısından yeni arayışlara yol açmıştır.

Biyopolimerler, endüstriyel polimerlerin tükenir kaynaklardan elde edilmeleri ve bertarafının zor olması gibi dezavantajları sonucu, başta ambalaj sektörü olmak üzere birçok alanda alternatif materyal olarak ön plana çıkmıştır. Doğal ve sürdürülebilir kaynaklardan elde edilen biyopolimerler, mekanik ve termal özellikleri sayesinde endüstriyel polimerlerin taşıdığı özelliklere eşdeğer özelliklerde olup; biyopolimerlerin ilerleyen yıllarda polimer endüstrisinde önemli bir yere sahip olacağı öngörülmektedir. Bu derleme çalışmasında biyopolimerin çeşitleri hakkında bilgiler verilmiş ve sektörlerimize göre kullanım alanları incelenmiştir.

## Anahtar kelimeler

Biyopolimerler  
Endüstriyel polimerler  
Ambalaj sektörü  
Doğal ve sürdürülebilir kaynaklar

## Green Polymers and Applications

## Abstract

Polymers are highly sophisticated materials having properties such as being able to be synthesized, easily processed, not to be corroded, light weight and low cost. Polymers are used in many areas of the industry through these properties and these areas are increasing day by day.

Contrary to the high potentials and properties of industrial polymers, they lead to pollution due to the fact that they cannot be destroyed by a natural process, and they can only be disposed of as a result of costly fragmentation processes. In addition, their availability from exhaustive sources such as petroleum has led to new quests for continuity and environmental compatibility in the polymer sector. Since industrial polymers have these disadvantages (availability from exhaustive sources and difficult disposal), biopolymers have come to the forefront as alternative materials in many fields, especially in the packaging sector. Biopolymers, which are obtained from natural and sustainable sources, are equivalent to those possessed by industrial polymers through their mechanical and thermal properties. Furthermore, it is predicted that the biopolymers will have an important place in the polymer industry in the following years.

In this review study, information about the types of biopolymers has been given and their application areas have been examined according to the sectors.

## Keywords

Biopolymers  
Industrial polymers  
Packaging sector  
Natural and sustainable sources

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

## 1. Giriş

Polimerler, birçok uygulama alanına sahip ve insan hayatında büyük bir önem teşkil eden materyallerdir. Başta kaplama sanayii olmak üzere, dünyanın plastik ihtiyacı günden güne artmaktadır. Polimer endüstrisi, bu ihtiyaç doğrultusunda; çeşitli bileşimlere ve özelliklere sahip, istenilen şekilde kalıplanabilen, taşıma kaplarından elektrik

kablolara kadar endüstride geniş kullanım alanı bulunan plastikler üretmektedir (Board 2012).

Günümüzde ticari olarak kullanılmakta olan polimerler, doğal gaz ve petrol gibi tükenebilen doğal kaynakların yaklaşık olarak %5'inin kullanılması ile elde edilmektedirler. Bu polimerlerin büyük kısmı oldukça dayanıklı bir yapıya sahip olduklarından, uzun bir süre doğada

bozunmadan kalabilmekte ve kullanılmayan plastikler, dünyamızda atık sorunu açısından tehlike oluşturmaktadırlar. Plastik poşetler ele alındığında, yılda yaklaşık olarak 1 trilyon polietilen (PE) poşet harcanmaktadır. Kütle olarak 4 milyar tona karşılık gelen bu miktarın, toplam plastik kullanımının %2'sini kapsadığı bilinmektedir. Bu tür kullanım sonucu ortaya çıkan atıkların geri dönüşümü ise bölgeden bölgeye değişebilmektedir. Örneğin; genel olarak birçok alanda kullanılan polietilentereftalatın (PET) geri dönüşümü Fransa'da %80 oranında iken, Amerika Birleşik Devletleri'nde %30 civarındadır. Geri dönüştürülemeyen polimerler; enerji elde etmek için yakılmakta, depolanmakta ya da çöp olarak doğrudan doğal çevreye bırakılmaktadır. Polietilen (PE), polipropilen (PP) ve polistiren (PS) gibi doğaya bırakılmakta olan polimerler, suya karışabilmektedir. Yılda yaklaşık 5 milyar ton plastiğin, okyanusa karıştığı hesaplanmış ve bu rakamın bir saatte yaklaşık olarak 600 kg plastiğe karşılık geldiği hesaplanmıştır (Miller 2013).

Yukarıda bahsedildiği üzere, petrol bazlı polimerlerin tükenir doğal kaynaklardan elde edilmesi, gittikçe çıkmaza giren çevresel kaygılardan ötürü, çalışmacıların yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyopolimerler üzerine yoğunlaşmalarına neden olmuştur. Biyopolimerlerin kullanımının artması ile birlikte her geçen gün petrole bağımlılık azalacak ve kirliliğin önüne geçilebilecektir (Flaris and Singh 2009).

Biyopolimerler; tekstil, gıda, kozmetik, inşaat, otomotiv, beyaz eşya ve medikal sektörlerinde yaygın şekilde kullanılmakta ve gün geçtikçe petrol kaynaklı polimerlere oranla daha fazla tercih edilebilir hale geleceği düşünülmektedir. Biyopolimerlerin kullanım alanları arasında; gıda sektöründe kullanılan kaplama malzemeleri, otomotiv ve beyaz eşya sektörlerinde kullanılan kompozitler, inşaat sektöründe kullanılan yalıtım malzemeleri ve medikal sektörde kullanılmakta

olan cerrahi malzemeler ve implantlar ön plana çıkmaktadır (Sin, Rahmat, and Rahman 2012).

## 2. Biyopolimerler

Yeşil polimerler veya bir başka deyişle biyopolimerler, son zamanlarda birçok araştırmacı tarafından ilgi odağı olmuş ve bu alanda birçok çalışma yapılmıştır. Armentano ve ark. biyopolimerleri; "Doğal ortamda, mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilen enzimatik reaksiyon ile karbondioksit ve su gibi basit moleküllere ayrıştırılabilen biyobozunur polimerler (Armentano et al. 2013)" olarak tanımlamıştır. Singh çalışmasında biyopolimerleri; "Yeşil bitkiler, hayvanlar, bakteriler ve mantarlar tarafından, yaşam döngüsü esnasında doğal yolla üretilmekte olan polimerler (Singh 2011)" olarak betimlemiştir. Rao ve ark. ise bu tür polimerleri tanımlarken; "Tüm organizmaların büyüme döngüsü esnasında doğal yolla meydana gelen polimerler (Rao, Bharathi, and Akila 2014)" şeklinde bir ifade kullanmışlardır. Tüm bu bilgiler ışığında biyopolimerler, biyokütle tarafından doğal süreç içerisinde meydana getirilen, doğal ortamda bulunan mikroorganizmalar tarafından parçalandığında, çevresel kirliliğe sebebiyet vermeyecek şekilde bileşenlerine ayrılan ve bu nedenle yeşil materyaller kavramı dâhilinde kategorize edilen polimerler olarak açıklanabilir.

Biyopolimerler 4 ana başlıkta incelenmektedir (Şekil 2): (a) biyokütle ve tarımsal kaynaklardan elde edilen polimerler; (b) mikroorganizmalar ve genetiği değiştirilmiş bakterilerden elde edilen poliesterler; (c) biyokaynaklı monomerlerin kimyasal polimerizasyonu ile elde edilen poliesterler; (d) petrol kaynaklı ürünlerden elde edilen alifatik ve aromatik polimerler (Jamshidian et al. 2010).

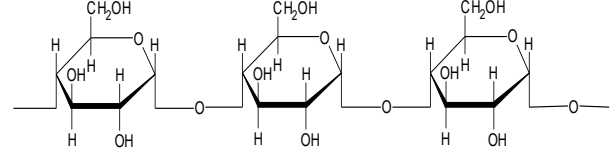
### 2.1. Polisakkaritler

#### 2.1.1. Nişasta

Niştasta bitkilerin; yapraklarından, çiçeklerinden, meyvelerinden, tohumlarından ve köklerinden elde edilebilen oldukça verimli bir karbonhidrat türüdür. Bitkiler tarafından karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır (Alcázar-Alay and Meireles 2015). Niştasta; lineer yapıya amiloz ve dallanmış yapıdaki amilopektin adlı polimerlerden meydana gelmektedir. Amiloz, niştastanın amorf kısmına; amilopektin ise kristalin kısma karşılık gelmektedir (Jenkins, Cameron, and Donald 1993). Genel olarak niştastada bulunan amiloz oranı %25 ve amilopektin oranı da %75 civarındadır. Bununla birlikte, yüksek amiloz içeriğine sahip (%40-70) ve mumlu niştasta olarak adlandırılan, amiloz içeriği %0-8 arasında değişen niştasta çeşitleri de

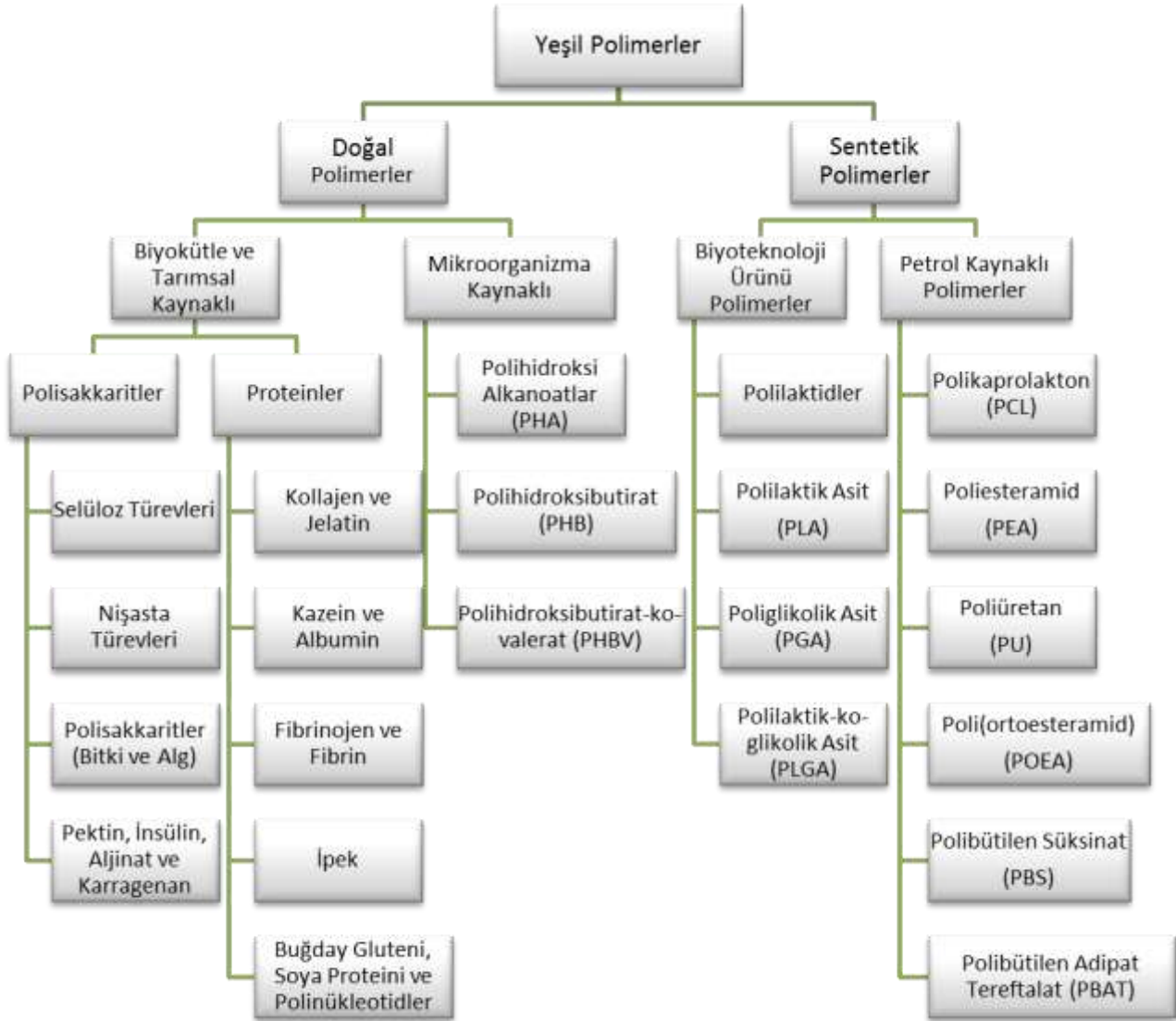
şişmesinde ve jelatinize olmasında etkili olan bir bileşendir.

Amilopektin, yapısında  $\alpha$ -(1, 4) ve  $\alpha$ -(1, 6) bağları ile dallanmış yapıya sahiptir (Şekil 3). Amilopektin, genel olarak niştastayı oluşturan en büyük bileşendir. Bununla birlikte niştastanın yapısında az miktarda; lipid, fosfolipid ve fosfat monoester türevleri de bulunmaktadır (Wittaya 2012).



Şekil 2 Amiloz yapısı

Niştasta, kağıt endüstrisinde tutkal ve kaplama

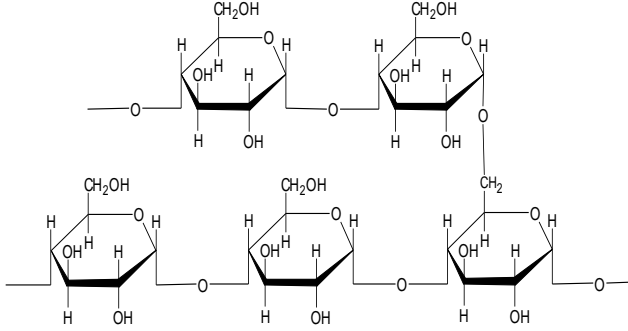


Şekil 1 Yeşil polimerlerin sınıflandırılması (Gurunathan, Mohanty et al. 2015)

bulunmaktadır. Amiloz,  $\alpha$ -(1, 4) bağları ile bağlanmış D-glukoz moleküllerinden meydana gelen (Şekil 1); niştastanın su absorpsiyonunda,

malzemesi, plastik ambalajlarda biyobozunurluk için takviye, kozmetik ürünlerde kıvamlaştırıcı, ilaç endüstrisinde tabletler için dolgu ve bağlayıcı

malzeme, süspansiyonlar için kıvamlaştırıcı ve tatlandırıcı olarak, tekstil boyalarında dolgu malzemesi, kimya endüstrisinde yağ ve kir tutucu olarak kimya endüstrisinde yağ ve kir tutucu olarak,



**Şekil 3** Amilopektin yapısı

köpük ve film formunda günlük gıda ürünlerinin ambalajlanmasında, inşaat sektöründe çevre dostu yalıtım köpüğü olarak ve diş macunu gibi kişisel bakım ürünlerinde dolgu malzemesi ve şekersiz tatlandırıcı olarak kullanılmaktadır (Averous 2004) (Şekil 4).



**Şekil 4** Nişasta uygulamaları; a) Kozmetik sektörde süngerler, b) Kağıt endüstrisi, c) Kaplama sektörü (Int Kyn. 1,2,3)

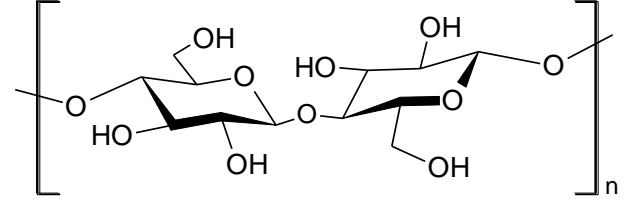
### 2.1.2 Selüloz

Selüloz, dünya üzerinde bol miktarda bulunan, bitkiler ve bakteriler gibi biyokütlelerden elde edilen biyopolimerlerdir (Zhou and Wu 2012). Selüloz, tekrarlanan  $\beta$ -D-glukopiranoz birimlerinden meydana gelmektedir (Şekil 5). Tekrarlanan birimlerde bulunan her bir anhidroglukoz molekülü 3 adet hidroksil grubu içermektedir. Selülozun bu yapısı; kiralite, biyobozunma, yüksek fonksiyonellik ve hidrofilitik gibi özelliklere sahip olmasındaki en büyük etmendir (Peng et al. 2011).

Selülozun yapısında bulunan polar OH<sup>-</sup> grupları hidrojen bağları ile D-glukoz birimlerinin birbirine yakın durmasını sağlar. Birbirine yakın ve düzenli şekilde dizilmiş olan bu birimler, sert ve stabil kristalin bölgeleri oluşturur (Bogati 2011).

Selüloz eterler ve selüloz esterler, selüloz türevlerinin başlıca üyelerindedir. Bu iki polimerin

dışında nano ve mikro boyutlarda üretilen selüloz türevleri de bulunmaktadır. Selüloz ve türevleri; medikal sektörde, gıda sektöründe, tekstil sektöründe ve plastik sanayiinde geniş kullanım alanlarına sahiptir (Bogati 2011), (Shokri and Adibkia 2013).



**Şekil 5** Selüloz yapısı

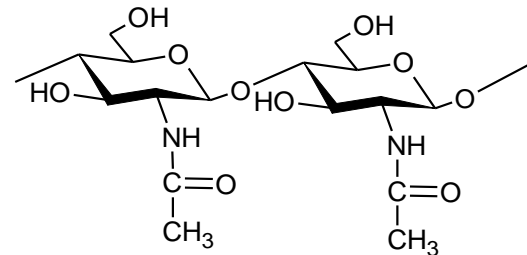
Selüloz ve türevleri bunun yanında, gıda sektöründe inceltici, aroma verici ve kıvam artırıcı; inşaat sektöründe yalıtım sistemlerinde; ilaç sektöründe takviye ve kaplama olarak; plastik sanayiinde, kompozitlerde destek materyali olarak geniş bir kullanım alanına sahiptir (Şekil 6) (Wüstenberg 2014),(Woodings 2001).



**Şekil 6** Selüloz uygulamaları; a) İzolasyon sistemleri, b) Otomotiv kompozitleri, c) Genel kullanım materyalleri (Int Kyn. 4,5,6)

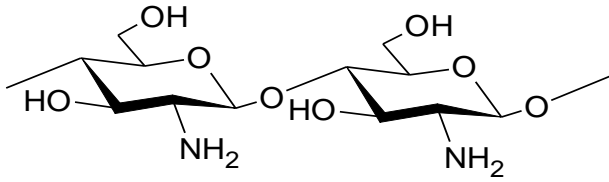
### 2.1.3. Kitin/Kitosan

Kitin; 2-asetamido-2-deoksi- $\beta$ -D-glukoz monomerlerinin  $\beta$ -(1,4) bağı ile birbirine bağlanmasından oluşmuş bir biyopolimerdir (Şekil 7). Kitin doğada bol bulunan mukopolisakarit yapısındadır ve selülozdan sonra doğada en çok bulunan ikinci yenilenebilir biyopolimerdir. Biyosferde 10 Gton ( $10^{13}$  kg) kitin bulunmaktadır (Synowiecki and Al-Khateeb 2003).



**Şekil 7** Kitin yapısı

Kitosan ise kitinin deasetillenmiş formudur. Doğal polimerler içinde yer alan kitosan [poli[ $\beta$ -(1,4)-2-amino-2-deoksi-D-glukoz]], N-asetilglukoz amin ve glukozamin birimlerinin  $\beta$ -(1,4) bağları ile bağlanması sonucu oluşan lineer bir polisakarittir (Şekil 8). Kitosan zayıf asitlerde çözünebildiğinden yüksek yük yoğunluğa sahip, katyonik bir polimer oluşmaktadır. Bu özelliğinden dolayı kitosan, birçok anyonik polimerle polielektrolit kompleksler oluşturabilmektedir. Kitosanın biyolojik olarak yenilenebilir olması; biyobozunur ve biyouyumlu, antijenik ve toksik olmayan özellikleri ile biyofonksiyonel yapıda olması, bu polimerin ve bu polimer kullanılarak elde edilen komplekslerin yara örtü malzemesi, ilaç dağıtım sistemleri gibi biyomedikal uygulamalarda kullanılmasına olanak sağlamıştır (Kim et al. 2008) (Şekil 9).



Şekil 8 Kitosan yapısı

Kitin ve kitosan; antibakteriyel ve antifungal özelliklerinden dolayı kozmetik sektöründe; krem, losyon ve tırnak cilalarında, dermokozmetikte yanık ve benzeri durumlarda oluşan cilt kusurlarının düzeltilmesinde; medikal alanda ilaç tabletlerde ve kontrollü salım sistemlerinde, kağıt sanayiinde hidrosimetil kitin türevi ile takviye, katı pillerde iyonik iletken olarak, tekstil endüstrisinde boya tutucu filtre ve su arıtma sistemlerinde ağır metal ve toksik organik bileşikleri tutan filtrelerde kullanılmaktadır (Kumar 2000).

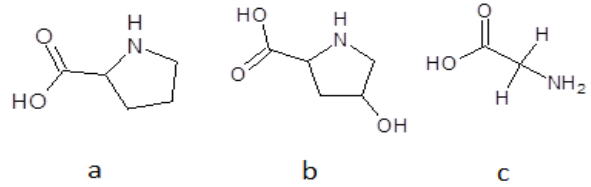


Şekil 9 Kitin/kitosan uygulamaları; a) Medikal sargılar, b) Medikal iplikler c) Genel kullanım materyalleri (Int Kyn. 7,8,9)

## 2.2. Proteinler

### 2.2.1 Kollajen

Son yıllarda yapılan çalışmalarda yapısal olarak 22 farklı kollajen molekülü ve bunları kodlayan gen bilgileri belirlenmiştir. Kollajenin büyük bir bölümü; prolin, hidroksprolin ve glisin moleküllerinin biraraya gelmesi sonucu oluşmaktadır (Şekil 10). Bunlara ek olarak, 10 proteinin de kollajene benzer yapıda olduğu kabul edilmektedir (Shoulders and Raines 2009). Kollajen; suda çözünmeyen, yüksek mekanik güce sahip bir proteindir. Lifimsi ve  $\alpha$ -heliks yapı, kollajene yüksek gerilme ve direnç sağlamaktadır. Tendonlarda fibroblastlar, dişte odontoblastlar kollajen sentezleyen özelleşmiş hücreler olarak bilinmektedir. Vücutta bağ dokunun ana bileşeni olan kollajen, toplam vücut proteinlerinin yaklaşık 1/3'ünü oluşturur. Kollajen, kıkırdak dokusunda %50, kornea dokusunda %68 ve deride %74 oranında bulunmaktadır (Maynes 2012).



Şekil 10 a)Prolin b)Hidroksprolin c)Glisin

Kollajen; oftalmolojide, yara için protein temininde, mini peletler ve tabletler için süngerlerde, deri içinden geçen (transdermal) ve gen taşınımı için nanopartiküller gibi kombinasyon halinde bir jel formülasyonu üretiminde, ilaç salımı için lipozomlarda, cerrahi dikişlerde, hemostatik ajanlar ve doku mühendisliği uygulamalarında suni kan damarlarında kullanılmaktadır (Şekil 11). Kollajen bununla birlikte ince ve biyobozunabilir filmler oluşturabilme özelliğinden dolayı adezyon bariyer membranlarda, ilaç taşıma sistemlerinde ve dermal dolgularda kullanılmaktadır (Lee, Singla, and Lee 2001),(Cheema, Ananta, and Mudera 2011).

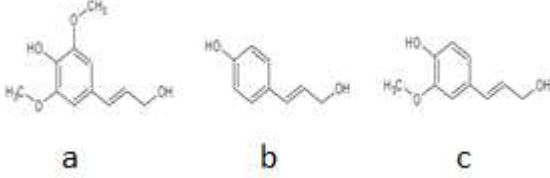


Şekil 11 Kollajen uygulamaları; a) Membranlar b) Jeller c) Hemostatlar (Int Kyn. 10,11,12)

### 2.3. Diğer

#### 2.3.1 Lignin

Selülozdan sonra bitki dünyasında en fazla bulunan doğal polimer lignindir. Hücre çeperindeki esas görevi, yapıştırıcı özelliğinden dolayı, selüloz liflerini bir arada tutmak olarak tanımlanabilir. Ligninin polimerik yapısının büyük kısmını; sinapil, p-kumaril ve koniferil isimli üç alkol oluşturur (Şekil 12).



Şekil 12 a) Sinapil, b) p-Kumaril, c) Koniferil

Lignin, selülozla birlikte bitkinin odunsu yapısını ve dayanıklılığını sağlamaktadır. Bitki dokularının birçoğu karbonhidratlar ve yabancı bileşenlere ilaveten lignin olarak isimlendirilen amorf ve polimer bir madde içerirler. Olgun ağaç dokusunda %18 -%38 arasında lignin bulunmaktadır. Otsu bitkiler de lignin içermektedir. Lignin bir glikozit olup, kolayca glukoz ve aromatik bir alkole ayrıştırılabilmektedir. Bu glikozit, koniferin olarak adlandırılır. Temel yapı taşı fenil propan bileşiği olan sinapil ve koniferil alkollerdir (Kapich, Jensen, and Hammel 1999).

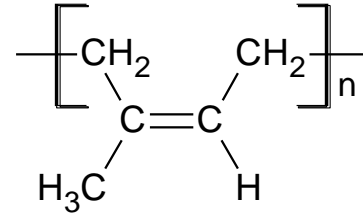
Lignin; dispersant, emülsiyon stabilizatörü, pıhtılaştırıcı ve çökeltici olarak makromolekül halinde çözelti sistemlerinde kullanılmaktadır. Bunun yanında; stabilizatörlerde, ambalaj köpüklerinin üretiminde, adsorpsiyon ve desorpsiyon gibi uygulamalarda iyon değiştirici olarak, aktif karbon, karbon veya grafit lifleri ve köpük üretiminde kullanılabilmektedir (Şekil 13) (ALMA 1999). Lignin-fenol formaldehit ahşap endüstrisinde suya dayanımı artıran bağlayıcı tutkal olarak kullanılır. Poliolefinler, PVC, epoksi gibi sentetik polimerlerle ve kauçuk ile karışımları malzemenin kalıplanma koşullarını iyileştirir, mukavemetini ve geçirgenliğini azaltabilir. Bitki kaynaklı olması nedeniyle doğaya uyumlu, yenilenebilir, biyobozunur, üretimi sırasında daha az enerji ve hammadde kullanılması nedeniyle ekonomik trendi yükselmektedir (Hu 2002).



Şekil 13 Lignin uygulamaları; a) Destekleyici lifler, b) Plastik borular, c) Genel kullanım materyalleri (Int Kyn. 13,14,15)

#### 2.3.2. Kauçuk

Eski uygarlıklardan beri çok kullanılan önemli doğal polimerlerden birisi olan ve kauçuk ağacından elde edilen doğal kauçuk, Hevea brasiliensis ağacının bir ürünüdür. Kauçuk ağacı olarak bilinen bu ağacın kabukları bıçakla çizildiğinde lateks denilen bir sıvı akar. Lateks sıvısı kauçuğun sudaki emülsiyonudur. Elde edilen bu emülsiyona asit katılırsa doğal kauçuk çöker. Elde edilen bu çökeltinin kapalı formülü  $C_5H_8$  olan bir hidrokarbon kompleksidir. Bu bileşiğin adı izopren (2-metil-1,3-bütadien) olarak bilinir. İzoprenin polimerleşmesiyle doğal kauçuk olan poliizopren oluşur (Şekil 14).



Şekil 14 Poliizopren yapısı

Polimer yapısı trans ya da cis şeklinde olabilir. Doğal kauçuk esnekliği az olan, yapışkan ve bu haliyle çok kullanışlı olmayan bir maddedir. Doğal kauçuk kükürtle ısıtılarak vulkanize edilmesiyle daha kullanışlı hale gelir. Doğal kauçuğa katılan kükürt oranına göre farklı malzemeler yapılır. %30-50 oranında kükürtle vulkanizasyon yapılarak sert lastik elde edilir. Bunun yanında kauçuk; otomotiv sektöründe tekerleklere yeniden diş yapılması, yapışkanlı etiketler, kauçuk zeminler, endüstriyel hortumlar, kauçuk metal bağlantılı parçalar ve titreşime karşı sistem aksamları, ecza ürünleri, lateks eldivenler, prezervatifler, kateterler gibi daha birçok ürünlerde kullanılmaktadır (Stevens 1990) (Şekil 15). Buna ek olarak, granül haline getirilmiş lateks iyi bir absorbandır ve bilimsel çalışmalarda yüzey aktif maddeleri absorplamakta kullanılır. Nanofiber haline

getirilmiş lateks, elektronik sektöründe mikro devrelerde kullanılır, boya sektöründe bağlayıcı olarak, kaymaz yapısı nedeniyle endüstri ürünlerinde dış yüzey kaplaması olarak, tekstilde suya ve kimyasala dayanımı artırmak için kullanılır (Anderson and Daniels 2003).



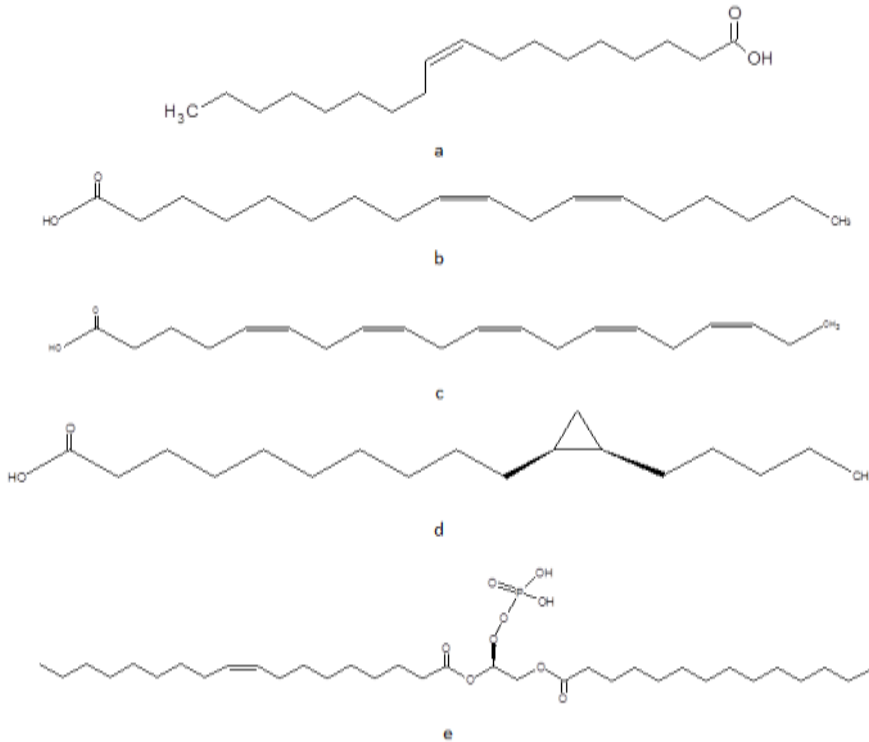
Şekil 15 Kauçuk uygulamaları; a) Otomobil parçaları, b) Yalıtım membranları, c) Elektronik devreler (Int Kyn. 16,17,18)

### 2.3.3. Yağlar

Lipidler genel olarak suda çözünmeyen; eter, kloroform, benzen ve aseton gibi organik çözücülerde çözünebilir organik biyomoleküllerdir.

kullanılmaktadır. Lipidlerin doymuşluk derecesi, zincir uzunluğu, kristal boyutu ve lipidlerin film içinde nasıl dağıldığı, film özelliklerini etkilemektedir (Cha and Chinnan 2004).

Lipidler; kozmetik, farmasötik, gıda ve temizlik sektörlerinde kullanılmaktadır (Şekil 17) (Rabasco Álvarez and González Rodríguez 2000). Lipidler, oral yoldan uygulamalarda biyoyumluluk özelliklerinden dolayı farmasötik alanda emülsifiyan olarak ilaç taşıma sistemlerinde, tabletlerde ve merhemlerde kullanılmaktadır (Gonnade, Niranjane, and Ambatkar 2014). Bununla birlikte lipidler, su kaybını önleyici özelliklerinden dolayı kozmetik sanayiinde, dermal uygulamalarda kullanılan kremlerde ve farmasötik alanda parenteral ilaçlarda kullanılmaktadır (Pardeike, Hommos, and Müller 2009).



Şekil 16 Endüstride kullanılan bazı lipidler a)Oleik asit b)Linoleik asit c) Eykosapentanoik asit d)Laktobasillik asit e)Fosfatidik asit

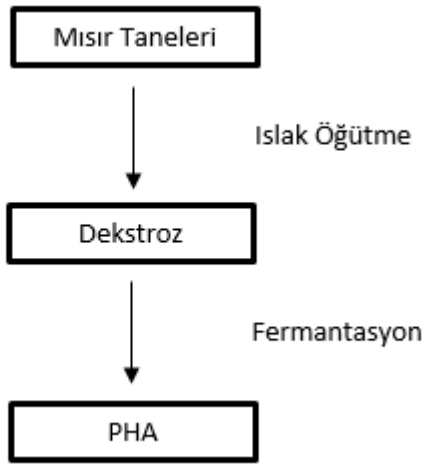
Lipid bileşikler uzun zincirli monohidrik alkollerin ve yağ asitlerinin esterleridir (Şekil 16). Monogliseritler, yenilenebilir kaplamalarda doğal mum ve yüzey aktif madde olarak kullanılmaktadır. Ayrıca hidrofobik özelliği ile gıda kaplamalarına eklenmektedir. Su buharına karşı bariyer görevi görmesi nedeniyle lipidler, medikal film sektöründe



Şekil 17 Lipid uygulamaları; a) İlaç kaplamaları, b) Krem emülsifiyanları (Int Kyn. 19,20)

## 2.4. Polihidroksialkanoatlar (PHA)

Bakteriyel plastik veya biyoplastik denilen ve petrokimyasal plastiklerin neden olduğu çevresel kirliliğe alternatif olarak ortaya çıkan poli-β-hidroksialkanoatlar (PHA), geleneksel plastik potansiyeline sahip, fermentasyon sonucu üretilen polimerlerdir (Anderson and Dawes 1990) (Şekil 18). PHA, şeker veya lipidlerin bakteriyel fermentasyonu ile doğada üretilen lineer poliesterlerdir.



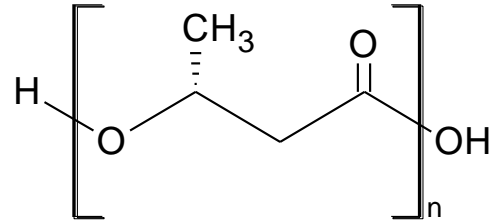
Şekil 18 PHA sentez şeması (Kim and Dale 2005)

PHA, bakteriler tarafından karbon ve enerji depolamak için üretilir. Bu polimerler, biyolojik olarak parçalanabilir özellikte olup, biyoplastik üretiminde kullanılmaktadır. PHA kopolimerlerinin kimyasal yapılarına göre bileşenleri farklıdır. PHA, petrol kökenli polimerlerin ve diğer biyoplastiklerin aksine UV ışınlarına dirençlidir ve 180°C civarı sıcaklıklara dayanıklıdır. PHA'nın kristallik derecesi %70 civarındadır. İşlenebilirlik özellikleri, darbe mukavemeti ve esnekliği valerat oranı arttıkça artmaktadır. PHA; kloroform, diklorometan ya da dikloroetan içinde çözünebilir (Sørensen).

### 2.4.1. Polihidroksi Butirat (PHB)

PHA'nın çok bilinen ve kullanılan kopolimeri polihidroksi bütirattır. İlk kez, Lemoigne tarafından, 1920'li yıllarda, topraktan izole edilen *Bacillus megaterium* bakterisinde bilinmeyen bir materyalin parçalanması sonucu rastlanılan 3-hidroksi bütirik

asit, poli-3-hidroksibütirat homopolimeri (PHB) olarak tanımlanmıştır (Van Loosdrecht, Pot, and Heijnen 1997) (Şekil 19). PHB yüksek kristallik oranına sahip, sert ve kırılğan bir polimerdir. Optikçe aktif, iyi bariyer özelliklerine sahip ve piezoelektrik özellik gösteren PHB, mekanik ve fiziksel özellikleri açısından izotaktik PP ile karşılaştırılmaktadır. Hidrofobik özellikteki PHB, %100 oranında doğada parçalanabilmektedir (Ghaffar 2002).



Şekil 19 PHB yapısı

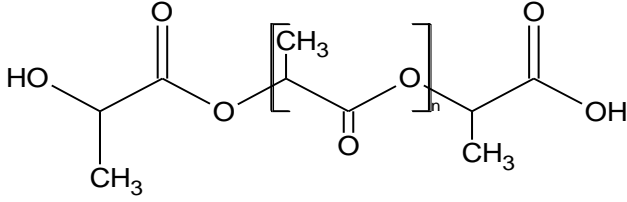
PHB ve valerat kopolimeri poli-β-hidroksibütirat-copolihidroksivalerat (PHBV); gıda ve kozmetik alanındaki paketleme maddeleri, tarım, kişisel temizlik araçları ve biyomedikal ürünler gibi alanlarda çok geniş potansiyel uygulamalara açıktır. Ayrıca insan vücuduyla uyumlu olması biyomedikal sektörde kullanımını arttırmıştır. PHB medikal sektörde; cerrahi pens, ameliyat ipliği, eldiven, önlük, maske, cerrahi plakalar, pansuman sargılarında, sağlık ve kozmetik sektöründe; bebek bezleri, şampuan kutuları ve tek seferlik kullanılan tıraş bıçaklarında, gıda sektöründe meşrubat şişeleri imalatı ve karton süt kutularının iç yüzey kaplamalarında, tarım sanayiinde; ilaç, tablet, insektisit, herbisit ve gübrenin uzun sürede, belli hızda salıverilmesi için biyoparçalanır taşıyıcılarda ve plastik sanayiinde; çatal, bıçak, tabak gibi mutfak kaplarında kullanılmaktadır (Lee 1996).

### 2.5. Polilaktik Asit (PLA)

Polilaktik asit (PLA); mısır, nişasta ve şeker kamışı gibi doğal ve sürdürülebilir kaynaklardan elde edilen poli(α-hidroksi asit) ailesinden alifatik bir polimerdir (Şekil 20, 21). L- ve D- izomerlerine sahip olan PLA; termoplastik özelliği, yüksek mekanik dayanımı ve biyobozunabilir olması nedeniyle endüstriyel alanda kullanılan polimerlere üstünlük sağlamaktadır (Garlotta 2001). L- ve D- izomerleri



PLA'nın morfolojik yapısı üzerinde etkili olmaktadır. L-laktik asitten sentezlenmiş olan poli-L-laktik asit (PLLA) yarı-kristalin, D-laktik asitten sentezlenmiş olan poli-D-laktik asit (PDLA) kristalin, iki monomerin bileşimi sonucu sentezlenen poli-D,L-laktik asit (PDLLA) ise amorf özellik göstermektedir (Xiao et al. 2012).

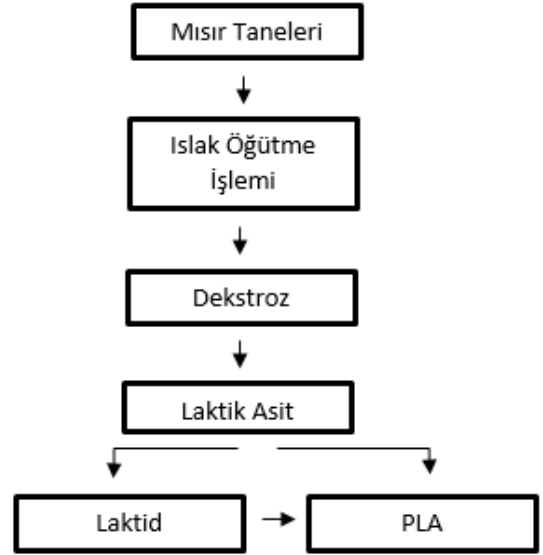


Şekil 20 PLA yapısı

PLA, dört temel avantaja sahiptir: yenilenebilirlik, biyouyumluluk, üretimde düşük enerji kullanımı ve kolay işlenebilirlik (Rasal, Janorkar, and Hirt 2010). PLA mekanik özellik açısından değerlendirildiğinde, oda sıcaklığında PS'e yakın özellik göstermekte olup, PET ile karşılaştırıldığında daha zayıf kalmaktadır. Bununla birlikte yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) ve düşük yoğunluklu polietilen (DYPE) kopma uzaması açısından PLA'ya oranla daha büyük değerler gösterirken, PLA daha büyük akma gerilmesi değeri göstermektedir (Kalia and Avérous 2016).

PLA bozduğunda H<sub>2</sub>O ve CO<sub>2</sub>'ye ayrışarak toksik ve karsinogen olmayan ürünler oluşturur. Bu özelliği nedeniyle biyomedikal ürünlerde ve ilaç taşıyıcı sistemlerde kullanılmaktadır.

PLA, 1970' li yılların başında Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) tarafından biyolojik akışkanlar ile direkt temas konusunda onay almıştır.



Şekil 21 PLA sentez şeması (Vink et al. 2003)

PLA; film istifleme, ekstrüzyon, şişirme ile kalıplama ve lif eğirme yöntemleri ile işlenirken, proses esnasında göstermiş olduğu termal işlenebilirlik özelliği ile diğer biyopolimerlere [polietilenglikol(PEG), PHA, PCL] göre avantaj sağlamaktadır (Xiao et al. 2012).

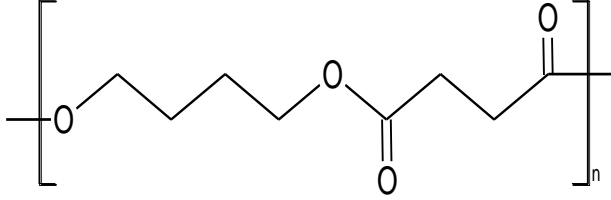
PLA iyi bariyer özellikleri ve gıda temasına uyumlu olması sayesinde ambalaj sanayiinde, medikal sektörde biyobozunabilir implantlar ve ilaç taşıma sistemlerinde kullanılmaktadır (Hamad et al. 2015) (Şekil 22). PLA tekstil sektöründe; ceket, spor giysileri ve gelinliklerde, nonwoven ürünlerde; otomotiv sektöründe (Şekil 28) tavan ve yer kaplamaları ile araç içi plastik akşamlarda, inşaat sektöründe laminantlar ve duvar kaplamalarında, elektrik ve elektronik alanında ise kablo kaplamalarında ve çeşitli cihaz parçalarında kullanılmaktadır (Sin, Rahmat, and Rahman 2012).



Şekil 22 Biyopolimerlerin medikal uygulamaları; a) Biyobuzunur implantlar, b) Bandajlar, c) Ambalajlar (Int Kyn. 21,22,23)

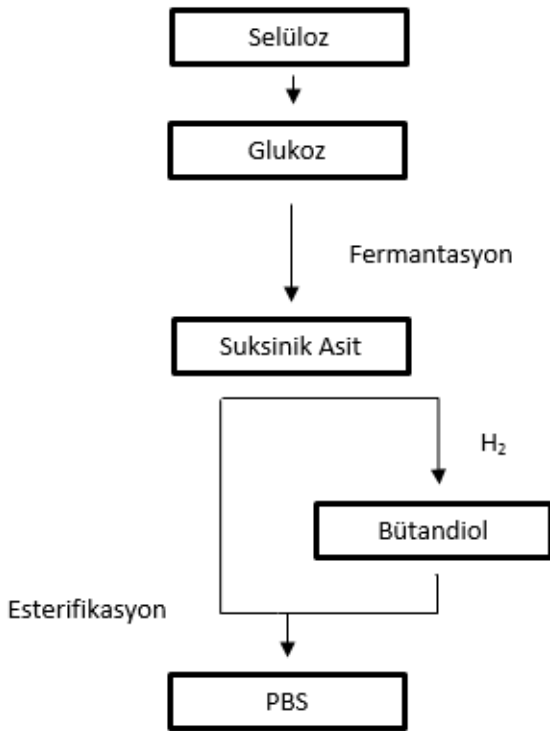
## 2.6. Polibutilen Suksinat (PBS)

Polibutilen suksinat (PBS), 1,4-butandiol ve suksinik asidin kondenzasyon reaksiyonu ile meydana gelen alifatik termoplastik poliesterdir (Şekil 23, 24). PBS; biyobozunabilir, kolay işlenebilir, termal ve kimyasal dayanıklılığa sahip bir polimerdir (Kim, Yang, and Kim 2005).



Şekil 23 PBS yapısı

Beyaz renkli ve kristalin formundaki PBS, çekme dayanımı özelliği bakımından PE ve PP arasında; sertlik özelliği bakımından ise DYPE ve YYPE arasında değerlere sahiptir (Liu et al. 2009).



Şekil 24 PBS sentez şeması (Xu and Guo 2010)

balıkçılık, ormancılık, inşaat, paketlenme ve medikal endüstrilerinde birçok uygulamada kullanılmaktadır. Bu uygulamalar arasında; tarım sektöründe; malç filmler, fümigasyon işlemlerinde kullanılan koruma kılıfları, plastik sektöründe; kompostlanabilir paketler, balıkçılık endüstrisinde

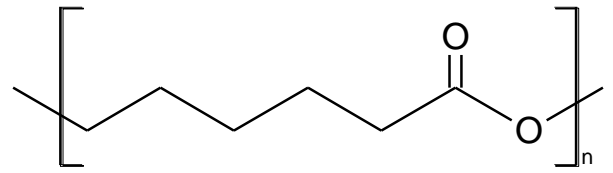
olta ipi, plastik şişeler, gıda sektöründe yiyecek kapları, medikal sektörde; implantlar ve enjektörler bulunmaktadır (Adamopoulou 2012) (Şekil 25).



Şekil 25 Biyopolimer kaplama uygulamaları (Int Kyn. 24,25,26,27,28,29)

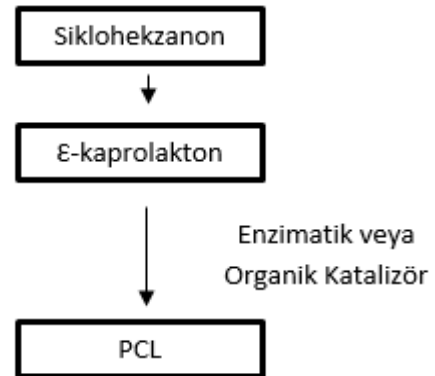
## 2.7. Polikaprolakton (PCL)

Polikaprolakton (PCL), ilk olarak 1930' lu yılların başında Wallace Carothers' in çalışma grubu tarafından sentezlenmiş, mikroorganizmalar tarafından parçalanabilen sentetik bir polimerdir (Şekil 26).



Şekil 26 PCL yapısı

$\epsilon$ -kaprolaktonun halka açılması yöntemi ile polimerizasyonu sonucu elde edilen PCL, hidrofobik, yarı-kristalin yapıda olup; ayarlanabilen por büyüklüğüne, degradasyon hızına, iyi mekanik özelliklere sahip ve kolay işlenebilen bir polimerdir (Woodruff and Hutmacher 2010) (Şekil 27).



Şekil 27 PCL sentez şeması (Labet and Thielemans 2009)

PCL, özellikle biyomedikal uygulamalarda yaygın şekilde kullanılmaktadır. Doku mühendisliği, ilaç transferi ve medikal araçlarda kullanılan PCL; kemik, kartilaj, tendon, kardiyovasküler doku, damar ve sinir gibi çeşitli dokular için oldukça uyumlu bir polimerdir. Bununla birlikte; dikiş, yara pansumanı, kontraseptif araçlar ve dişçilik alanlarında da PCL bazlı materyaller kullanılmaktadır (Ali Akbari Ghavimi et al. 2015). PCL; gıda teması özelliğinden dolayı köpük kaplarda, meyve ve sebze filelerinde, kompostlanabilir poşetlerde ve kaplamalarda kullanılmaktadır (Li 2010).



**Şekil 28** Biyopolimerlerin otomotiv alanında uygulamaları; a) Biyopolimerlerin taşıtta kullanımı, b) Motor kapakları, c) Araç kapıları (Int Kyn. 30,31,32)

## 2.8. Termoplastik Nişasta (TPS)

Termoplastik nişasta (TPS), mekanik ve termal açıdan termoplastik polimerlerden farklı olmayan işleme koşulları nedeniyle ilgi görmekte, ancak yapısal olarak sentetik polimerlere oranla daha karmaşık yapıya sahip olması ise dezavantaj oluşturmaktadır. Bununla birlikte TPS; lineer ve dallanmış yapıya sahip olması, molar kütlesi, camsı geçiş sıcaklığı, kristalinite ve erime noktası yönlerinden diğer biyopolimerlerden farklı özellikte değildir (Shanks and Kong 2012) (Tablo 1).

Nişastanın plastikleşme süreci üç aşamadan oluşmaktadır:

i) Plastikleştiriciler, amiloz ve düzensiz amilopektin hidrojen bağları şeklinde ya da nişasta tanecikleri tarafından emilir. Bu durumda amorf bölgelerde amiloz ve amilopektin hareketliliği artar. Amiloz ve amilopektin yeni moleküller arası etkileşimlerde yeniden düzenlenir.

ii) Isı uygulandığında kayma kuvvetinin etkisiyle amiloz ve amilopektin hareketliliği artarak moleküller arası etkileşim ve granüler yapı

kaybolur. Absorblanan enerji ile granüller ergir, kristal yapıları bozunmaya başlar ve nişasta ile plastikleştirici arasında yeni bağların oluşumu kolaylaşır.

iii) Nişasta gibi termoplastik malzemeler ergime sıcaklığının altına soğutulduğunda yeniden kristalleşmektedir. Bu yeniden kristalleşme sırasında nişasta zincirleri granül yapılarından farklı bir dizilim göstermektedir. Amiloz moleküllerinin, amilopektinle kıyaslandığında daha iyi hareketlilik göstermesinden dolayı amiloz moleküllerinin yeniden düzenlenmesi hızlıdır. Diğer yandan, amilopektin moleküllerinin yeniden düzenlenmesi yavaş yavaş ilerler ve birkaç gün sürer. Nihai malzeme, hem amorf bölgeler hem de kristal bölgeler içerir (Oakley 2010).

Plastikleştiricinin çeşidi ve miktarı TPS'nin su absorpsiyonunu, camsı geçiş sıcaklığını, esneklik katsayısı gibi özelliklerini etkilemektedir. Genellikle plastikleştirici miktarı arttıkça Tg düşer, çünkü plastikleştirici madde grupları ile nişasta arasında daha fazla bağ oluşur ve bu nedenle zincir hareketliliği artar. Nişasta için kullanılan plastikleştiricilerin başında gliserol gelir. Yaygın olarak kullanılan diğer plastikleştiriciler; ksilitol, sorbitol, maltitol, üre, formamid ve polisakkaritlerdir (Canisag 2015).

TPS; iyi bariyer ve mekanik özellikleri ile termal dayanımı sebebiyle özellikle gıda ve medikal sanayilerinde biyobozunur ambalaj olarak kullanılmaktadır (Şekil 29) (Glenn et al. 2014), (Xie et al. 2014).



**Şekil 29** TPS uygulamaları; a) Ambalaj sektörü, b) Köpükler, c) Genel kullanım materyalleri (Int Kyn. 33,34,35)

### 3. Biyopolimerlerin Kullanım Alanları

Günümüzde biyoplastik sektörü sürekli büyüme kaydetmektedir. Nitekim bütün Avrupa'nın 2001 yılında biyolojik ayrışabilen plastik tüketimi 20.000 ton olmasına karşın, 2003 yılında bu değer 40.000 tona ulaşmıştır. Bu durum biyoplastik pazarının çok hızlı büyüdüğünü göstermektedir. Özellikle

Biyopolimerlerin başlıca kullanım alanları medikal ve gıda sektörleridir.

**Tablo 1** Biyopolimer matrislerin mekanik ve termal özellikleri

Polimer	Yoğunluk (g.cm <sup>-3</sup> )	Erime Noktası (°C)	Çekme Dayanımı (MPa)	Elastisite Modülü (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Referans
PLA	1.21-1.25	150-162	21-60	350-3500	2.5-6	(Design 2010)
PHB	1.18-1.26	168-182	24-40	3500-4000	5-8	(Shiroma, Drumond et al. 2006)
PCL	1.08-1.12	60	10	1200	300	(Clarival 2002)
PBS	1.26	115	37.4	820	18.9	(Shiroma, Drumond et al. 2006)
TPS	1.0-1.39	110-115	5-6	125-850	31-44	(Design 2010)

İngiltere, Hollanda ve İtalya biyo ambalajlar konusunda önde giden ülkelerdir (Clarival 2002). Biyopolimer üzerine yapılan pazar araştırmasında, biyopolimerlerin 2020 yılında biyopolimerlerin plastik pazarının %25-30'unu kapsayacağı belirtilmiştir. 2007 yılında 1 milyar \$ değerinde olan biyoplastik endüstrisinin 2020 yılında 10 milyar \$ değerini bulacağı tahmin edilmektedir. Bununla birlikte günümüzde 500 olan biyopolimer firmasının 2020 yılında 5000'i bulacağı öngörülmektedir (Int Kyn. 36). Bir diğer market araştırmasında, 2011 yılında 931 milyon £ değerinde olan biyobozunur polimer endüstrisinin 2016 yılında 2,5 milyar £ değerini bulduğu belirtilmektedir. Biyobozunur polimerlerin en çok kullanıldığı alan olan kaplama sanayii içerisindeki değeri 2016 yılında 1,7 milyar £ değerinde olup, 2011 yılında sahip olduğu 656 milyon £ değerine göre yaklaşık olarak %20,5 kat oranla artmıştır (Chen 2016).

#### 3.1. Biyobozunur Gıda Ambalaj Filmleri

Gıda ile temas halindeki maddeler; tek kullanımlık çatal, bıçak, içecek kapları, salata kapları, tabaklar, ambalaj kağıtları ve ince filmler, pipet, karıştırıcılar, kapaklar, kutular, şarküteri ve fast-food kuruluşlarının kullandığı polimer ambalajlardır. Bu ambalajların biyobozunur polimerlerden yapılması çevre açısından önemlidir. Sulu, asidik ve yağlı yiyeceklerle temas halinde olan ambalaj filmlerinin oda sıcaklığı altında korunması veya oda sıcaklığının yaklaşık 60°C üzerinde korunmasını sağlayan ambalaj filmleri üzerine çalışmalar yapılmaktadır.

Bu amaç dahilinde, son birkaç yıldır yenilenebilir kaynaklardan elde edilen, geri dönüşebilir ve kompostlanabilir olmaları, dikkatleri biyopolimerlerin üzerine çekmektedir (Bordes, Pollet, and Avérous 2009), (Robertson 2016), (Jiménez et al. 2015). Biyobozunur ambalajlarda kullanılan polimerlerin özellikleri Tablo 2'de

**Tablo 2** Biyobozunur ambalajlarda kullanılan bazı polimerlerin özellikleri (Petersen et al. 1999)

Polimer	Oksijen Geçirgenliği	Nem Geçirgenliği	Mekanik Özellikler
Selüloz/Selofan	Yüksek-Orta	Yüksek	İyi
Selüloz Asetat	Orta	Yüksek	Orta
Nişasta/Polivinil Alkol	Yüksek	Düşük	İyi
Polihidroksi Alkanolatlar	Düşük	Düşük	İyi

gösterilmektedir.

### 3.2. PHA Gıda Ambalajları

Gıda ambalajı sektöründe oldukça fazla kullanılan PHB, PP ile aynı özellikler gösteren, bunun yanında PP'ye oranla daha sert ve gevrek bir polimerdir.

PHBV daha az sert ve yoğun olup, ambalaj malzemesi olarak kullanılmaktadır. PHBV yüksek fiyata sahiptir fakat mikrobiyolojik olarak aktif olan bir ortamda 5-6 hafta bozunmadan kalabilmektedir (Siracusa et al. 2008). 1998 yılında yapılan bir çalışmada değişik tiplerde gıda atıklarını kullanarak birkaç çeşit PHA üretilmiştir.

Üretilen polimerler esneklik, çekme dayanımı, viskozite gibi farklı fiziksel ve mekanik özellikler elde edilmiştir (Yu et al. 1998).

### 3.3. PLA Gıda Ambalajları

L-laktit/D-laktit oranına bağlı olarak PLA özellikleri oldukça değişebilmektedir. Araştırmacılar, %6'dan az D-laktit içeren yarıkristalin polimer PLA'nın kaliteli performans göstermesini sağlamışlardır. Ayrıca %12 D-laktit içeren amorf PLA'nın ısı olarak şekillendirilmesinin kolay olması, günümüz teknolojisiyle gıda ambalaj sektörüne uygun olmasını sağlamıştır. PLA, PS gibi özelliklere

sahiptir. PLA farklı şirketler tarafından ticarileştirilerek kullanılmaya başlanmıştır [34] (Tablo 3).

### 3.2. Biyomedikal Uygulamalar

#### 3.2.1. Biyomalzemeler

Polimerlerin büyük bir kısmı, koruyucu ilaçlar, klinik denetimler ve cerrahi araçlar olmak üzere tıbbi bakım ürünlerinde kullanılmaktadır. Medikal alanda kullanılan polimerler arasında vücutta canlı hücrelerle doğrudan temasta olan malzemeler, "polimerik biyomalzemeler" olarak adlandırılmaktadır. Çeşitli biyomalzeme uygulamaları; tek kullanımlık ürünler (şırınga, kan torbası, kateter), cerrahi operasyon malzemeleri (yapıştırıcı ve dolgu malzemeleri) ve doku değiştirme protezleridir (göz içi lens, diş implantı, meme implantı, yapay böbrek, yapay kalp, yapay damar gibi geçici veya kalıcı yapay organlar) (Ikada and Tsuji 2000),(Reddy, Reddy, and Jiang 2015) . Bu alanlarda kullanılan biyomalzemeler; inert, toksik olmayan, steril ve biyoyumluluğu yüksek malzemelerdir. Son zamanlarda dikkat çeken biyobozunur polimerlere yönelimin iki temel nedeni vardır:

i) Biyobozunur polimerler oldukça biyoyumlu

**Tablo 2** Biyopolimer ambalaj uygulamaları (Niaounakis 2015)

Ambalaj Uygulaması	Biyopolimer	Şirket
<b>PLA</b>		
Kahve Ve Çay	PLA ile Kaplanmış Karton Kaplar	KLM (Hollanda)
Meşrubatlar	Kaplar	Mosburger (Japonya)
Taze Sebzeler	Kaseler	Mc. Donald's (A.B.D.)
Su, Meyve Suyu, Günlük Süt	Şişeler	Nobal (Kanada)
Dondurulmuş Gıda	Filmler	McCain (Kanada)
Cips ve Kraker	Torbalar	Synder's of Hanover (A.B.D.) Pepsico's Fritolay (A.B.D.)
<b>Nişasta Esaslı</b>		
Çikolata	Nişasta Esaslı Kaplar	Cedbury Schweeppe's Food Group (İngiltere), Marks&Spencer (İngiltere)
Organik Sebze	Nişasta Esaslı Ambalaj	Coop Italia (İtalya)
<b>Selüloz</b>		
Kivi	Selüloz Film ile Kaplanmış Kaplar	Wal-Mart (A.B.D.)
Cips	Metalle Kaplanmış Selüloz Film	Boulder Canyon (A.B.D.)
Şekerleme	Metalle Kaplanmış Selüloz Film	Qualitystreet (İngiltere)

malzemelerdir.

ii) Bu polimerler hafif olmalarının yanı sıra hemen hemen hiç enfeksiyon riski oluşturmazlar (Ikada and Tsuji 2000).

### 3.2.2. Cerrahi Kullanım

Cerrahi uygulamalarda biyobozunur malzemelerin en yaygın kullanımı dikiş iplikleridir. Hayvan bağırsaklarından elde edilen kollajen, kromlama işleminden sonra kullanılmaktadır. Biyobozunur polimerlerin cerrahi alanda en çok kullanılan diğer alanı; hemostaz, doku yapıştırıcı ve yara kapama araçlarıdır. Bu alanda kullanılan biyomalzemeler; jelatin, kollajen, kitosan, selüloz, karboksimetil selüloz, fibrin ve trombindir (Ji et al. 2013).

### 3.2.3. Farmasötik Kullanım

İlaç taşıma sistemlerinde, önemli noktalardan biri taşıyıcı polimerin ilacı teslim ettikten sonra vücutta çözünmesi gerekliliğidir. Bu nedenle, biyobozunur polimerler kontrollü salım sistemlerinde geniş ölçüde kullanılmaya başlanmıştır. Vücutta çözünebilen biyopolimerlerden; nano küreler, lipozomlar, nanobileşikler, nanopartiküller, etkin madde-polimer konjugatlar ve polimerik miseller, mikroküreler, silindir ve diskler hazırlanabilmektedir. En yaygın kullanılan şekil misellerdir[37], (Rai et al. 2015).

### 3.2.4. Medikal Filmler

İlaç ambalajları, ambalaj sektörünün en büyük üçüncü pazarını oluşturmaktadır. Avrupa ambalaj sektöründe; ilaç ambalajları, ambalaj pazarının %5'ini oluşturmaktadır (Singh, Sharma, and Malviya 2011). Son yıllarda medikal ambalaj sektöründe, geridönüşüm ile elde edilen materyaller ve biyobozunur özellikte malzemelerin kullanımına ağırlık verilmektedir. DYPE/termoplastik özellikli nişasta filmlerinin oluşturulmasında, PE matris içinde nişasta granüllerinin homojen olarak dağılımı mümkündür. Nişastanın bu özelliğinden dolayı, yeni katkılar ile hem biyobozunurluk hem de antibakteriyel özelliklerinin iyileştirilmesi mümkün olabilmektedir. Ambalaj sanayinde kullanılan ve biyobozunur olmayan PP gibi polimerlere PCL

eklenerek biyobozunur hale getirilmektedir. Benzer şekilde PCL'nin DYPE içerisinde dağılımı da oldukça iyidir.

### 3.2.5. Tarımsal Uygulamalar

Biyopolimerler tarımsal alanda başlıca; malç filmlerde, erozyon kontrol sistemlerinde ve kazıklarda kullanılmaktadır (Brar, Dhillon, and Soccol 2014). Ekinlerin korunması tarım işleriyle uğraşan kişilerin en önemli sorumluluğudur. Bu amaç doğrultusunda, DYPE bazlı malç filmlerin kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Malç filmler; toprak sıcaklığını ayarlamak, erozyonu önlemek, su ve pestisit kullanımını azaltmak ve yabancı otları azaltmak üzere tercih edilmektedir. Biyopolimerler, biyobozunur olmaları ve sürdürülebilir kaynaklardan elde edilebilmeleri nedeniyle, malç film imalatında petrol bazlı ürünlerin yerini almaya başlamışlardır (Finkenstadt and Tisserat 2010). Bu alanda en çok kullanılan polimer olan PLA'nın yanı sıra, polibutilenadibat tereftalat (PBAT) ve PBS polimer karışımı halinde veya kompozit bileşeni olarak kullanılmaktadır (Muthuraj, Misra, and Mohanty 2015).

### 3.2.6. Otomotiv Uygulamaları

Otomotiv sektöründe kullanılan plastik miktarı kütle bakımından araç başına %12 civarındadır. Bir başka deyişle, bir aracın yapısında bulunan plastik miktarı yaklaşık 114 kg'dır. Sektörde en çok kullanılan polimerler; polipropilen (PP), poliamid (PA), poliüretan (PU) ve akrilonitril-butadien-stiren (ABS)'dir.

Biyopolimerlerin petrol kaynaklı polimerlerin yerini almaya başlamasıyla birlikte, otomotiv sanayinde de bu konuda çalışmalar başlatılmış ve bu konu üzerine birçok patent alınmaya başlanmıştır. Özellikle doğal fiberler ile desteklenmiş halde biyopolimerler; gösterge paneli, kapı paneli, far lambaları, ızgaralar, çamurluklar vb. otomobil iç ve dış aksamalarında kullanım potansiyeli göstermektedir (Koronis, Silva, and Fontul 2013). Araç yapısında kullanılan biyopolimerler CO<sub>2</sub> gazı salınımını azaltarak, sera etkisini önlemektedir. Otomotiv sektöründe kullanılan biyopolimerler tek

başlarına veya diğer polimerler ile karıştırılarak kullanılabilir (Tablo 4).

### 3.2.7. Kozmetik Uygulamalar

Polimerler, kozmetik sektöründe kullanılmakta olan hammaddeler arasında ikinci en büyük grubu oluşturmaktadırlar. Kozmetik sektöründe polimerler; stabilizatör ve destabilizatör, modifiye edici, inceltici, emülsifiyan ve antimikrobiyal katkı olarak kullanılmaktadırlar (Lochhead 2007).

Kozmetik sektöründe kullanılan başlıca biyopolimerler proteinler ve polisakkaritlerdir. Proteinler ve peptidler, özellikle saç ve deri bakımı üzerine uygulamalarda kullanılırken, peptidler ayrıca topikal nemlendirici uygulamalarında da kullanılmaktadır.

Polisakkaritler düşük maliyetli ve kolay elde edilebilir özellikte olduklarından dolayı kozmetik sektöründe oldukça fazla kullanım alanına sahiptir.

**Tablo 4** Taşıt içinde ve dışındaki parçalarda kullanılan biyopolimer bileşimleri (Niaounakis 2015)

Biyopolimer Bileşimi	Taşıtta Kullanıldığı Kısım
PLA+PBT	Tavan, Kapı, Yer Kaplamaları
PLA+TPU	Kapı Kaplamaları, İç Panel
PBS+Doğal Fiberler	Tavan Kaplamaları
PLA, PHB veya PCL+ABS	Döşemeler
PLA veya PHB+PVC	Döşemeler
PLA+stiren bazlı TPE	Güneşlik, İç Paneli, Tavan Kaplamaları
PLA+Karboimid	Tavan ve Zemin Kaplamaları, Kapı Döşemeleri
PHBV	Hava Yastığı
PHA (PHB, PHBV)	Koltuk Minderleri, Direksiyon Kaplamaları
Biyo-PU	Tavan Paneli
PLA+PP	Tampon
PHB+Doğal Fiberler	Tampon
PLA+Doğal Fiberler	Akustik Materyaller, Amortisör

**Tablo 5** Kozmetik ürünlerin paketlenmesinde kullanılan biyopolimerler

Biyopolimer	Ürün	Şirket
PLA	Ruj Kabı	Cargo Cosmetics (A.B.D.)
	Şampuan ve Sabun Kapları	Shiseido Co Ltd. (Japonya)
	Yüz ve Vücut Losyonu Kapları	Eudermic Srl (İtalya)
	Vücut ve Saç Bakım Ürünü Kapları	Sidaplast (Belçika)
Bio-PE	Şampuan Şişeleri	Procter&Gamble (A.B.D.)
	Yüz ve Vücut Losyonu Kapları	Surya (Brezilya)
Selüloz Ester Bileşiği	Kozmetik Kalem	Weckerle Cosmetics (Fransa)

Selüloz, kitin, dekstrin, pektin, ksantan gam,

hiyaluronik asit, agar ve aljinatlar, kozmetik

sektöründe kullanılan polisakkaritlerden bazılarıdır.

Ksantan gam ve nişasta emülsifiyan olarak; hidroksietil selüloz, metil selüloz ve nişasta inceltici olarak; kollajen ve hiyaluronik asit nemlendirici olarak; pektin yüzey aktif madde olarak kullanılmaktadır (Augustine et al. 2013). Kozmetik ürünlerin içeriğinde kullanılan biyopolimerler, bununla birlikte ürünlerin paketlenmesinde de kullanılmaktadır (Tablo 5).

#### 4. Sonuçlar

Polimerler; işleme kolaylıkları, uygun fiyatları, istenilen özelliklere göre modifiye edilebilmeleri nedeniyle, endüstride geniş kullanım alanına sahiptirler. Bununla birlikte, polimerlerin tükenir petrol kaynaklarından elde edilmesi ve doğal ortamda bertarafının zor olması önemli sorunlar oluşturmaktadır.

Biyokütleden elde edilmeleri, doğal ortamda CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O gibi zararsız ürünlere ayrışabilmeleri ve sürdürülebilir kaynaklara sahip olmalarından dolayı biyopolimerler, polimer sektörü açısından ilgi odağı olmuşlardır. Biyopolimerlerin mekanik ve termal özellikleri de endüstride kullanılmakta olan birçok polimerle eşdeğer özellikler gösterdiğinden, başta ambalaj sektörü olmak üzere, polimerlerin kullanıldığı tüm alanlarda alternatif malzeme olarak önem kazanmaya başlamışlardır. Pazar araştırmaları tarafından da desteklenmekte olan bu durum, biyopolimerlerin gelecek yıllarda birçok endüstriyel sektörde önemli bir kullanım miktarına sahip olacağını göstermektedir.

#### Kaynaklar

Adamopoulou, Erini. 2012. Poly (butylene succinate): A promising biopolymer. *Department of Industrial Management and Technology. School of Chemical Engineering.*

Alcázar-Alay, Sylvia Carolina, and Maria Angela Almeida Meireles. 2015. Physicochemical properties, modifications and applications of starches from

different botanical sources. *Food Science and Technology (Campinas)*, 35: 215-36.

Ali Akbari Ghavimi, Soheila, Mohammad H Ebrahimzadeh, Mehran Solati-Hashjin, Abu Osman, and Noor Azuan. 2015. Polycaprolactone/starch composite: Fabrication, structure, properties, and applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 103: 2482-98.

ALMA, Mehmet Hakkı. 1999. Ligninin materyallerde değerlendirilmesi. *ÇEV-KOR*, 8: 28-29.

Anderson, ALISTAIR J, and Edwin A Dawes. 1990. Occurrence, metabolism, metabolic role, and industrial uses of bacterial polyhydroxyalkanoates. *Microbiological reviews*, 54: 450-72.

Anderson, Christopher D, and Eric S Daniels. 2003. *Emulsion polymerisation and latex applications* (ISmithers Rapra Publishing).

Armentano, I, N Bitinis, E Fortunati, S Mattioli, N Rescignano, R Verdejo, MA Lopez-Manchado, and JM Kenny. 2013. Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering. *Progress in Polymer Science*, 38: 1720-47.

Augustine, Robin, Rajakumari Rajendran, Uroš Cvelbar, Miran Mozetič, and Anne George. 2013. Biopolymers for health, food, and cosmetic applications. *Handbook of Biopolymer-Based Materials: From Blends and Composites to Gels and Complex Networks*: 801-49.

Averous, Luc. 2004. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 44: 231-74.

Board, NIIR. 2012. *Polymers and Plastics Technology Handbook*. In.: ISBN 81-78-33076-8. <http://www.niir.org/books/book/polymers-plasticstechnology-handbook-niir-board/isbn-8178330768/zb,, 54, a, 0, 0, a/index. html> (Acc. 2012-02-12).

Bogati, Dhani Raj. 2011. Cellulose based biochemicals and their applications.

Bordes, Perrine, Eric Pollet, and Luc Avérous. 2009. Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems. *Progress in polymer science*, 34: 125-55.



- Brar, Satinder Kaur, Gurpreet Singh Dhillon, and Carlos Ricardo Soccol. 2014. *Biotransformation of waste biomass into high value biochemicals* (Springer).
- Canisag, Hazal. 2015. Bio-Crosslinking of Starch Films with Oxidized Sucrose.
- Cha, Dong Su, and Manjeet S Chinnan. 2004. Biopolymer-based antimicrobial packaging: a review. *Critical reviews in food science and nutrition*, 44: 223-37.
- Cheema, Umber, Michael Ananta, and Vivek Mudera. 2011. *Collagen: applications of a natural polymer in regenerative medicine* (INTECH Open Access Publisher).
- Chen, Jason. 2016. Global Markets and Technologies for Bioplastics. In.
- Clarival, AM. 2002. Classification and comparison of thermal and mechanical properties of commercialized polymers. In *International Congress & Trade Show, The Industrial Applications of Bioplastics*, 3-5.
- Finkenstadt, Victoria L, and Brent Tisserat. 2010. Poly (lactic acid) and Osage Orange wood fiber composites for agricultural mulch films. *Industrial crops and products*, 31: 316-20.
- Flaris, Vicki, and Gurpreet Singh. 2009. Recent developments in biopolymers. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 15: 1-11.
- Garlotta, Donald. 2001. A literature review of poly (lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9: 63-84.
- Ghaffar, AMEA. 2002. Development of a biodegradable material based on poly (3-hydroxybutyrate) PHB. *Martin-Luther University, Wittenberg*: 115.
- Glenn, Gregory M, William Orts, Syed Imam, Bor-Sen Chiou, and Delilah F Wood. 2014. Starch plastic packaging and agriculture applications.
- Gonnade, Yogita R, Kamlesh Niranjane, and Arati Ambatkar. 2014. Lipid: An Emerging Platform For Lipid Based Drug Delivery System.
- Hamad, K, M Kaseem, HW Yang, F Deri, and YG Ko. 2015. Properties and medical applications of polylactic acid: A review. *Express Polymer Letters*, 9: 435-55.
- Hu, Thomas Q. 2002. *Chemical modification, properties, and usage of lignin* (Springer).
- Ikada, Yoshito, and Hideto Tsuji. 2000. Biodegradable polyesters for medical and ecological applications. *Macromolecular rapid communications*, 21: 117-32.
- Jamshidian, Majid, Elmira Arab Tehrani, Muhammad Imran, Muriel Jacquot, and Stéphane Desobry. 2010. Poly-Lactic Acid: production, applications, nanocomposites, and release studies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 9: 552-71.
- Jenkins, Paul J, Ruth E Cameron, and Athene M Donald. 1993. A universal feature in the structure of starch granules from different botanical sources. *Starch-Stärke*, 45: 417-20.
- Ji, Xin, Cheng Xing, Xueshen Shi, and Jianping Chen. 2013. Modified Starch Material of Biocompatible Hemostasis. In.: Google Patents.
- Jiménez, Alberto, María José Fabra, Pau Talens, and Amparo Chiralt. 2015. Polysaccharides as Valuable Materials in Food Packaging. *Functional Polymers in Food Science: From Technology to Biology, Volume 1: Food Packaging*: 211.
- Kalia, Susheel, and Luc Avérous. 2016. *Biodegradable and Biobased Polymers for Environmental and Biomedical Applications* (John Wiley & Sons).
- Kapich, Alexander N, Kenneth A Jensen, and Kenneth E Hammel. 1999. Peroxyl radicals are potential agents of lignin biodegradation. *FEBS letters*, 461: 115-19.
- Kim, Hee-Soo, Han-Seung Yang, and Hyun-Joong Kim. 2005. Biodegradability and mechanical properties of agro-flour-filled polybutylene succinate biocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 97: 1513-21.
- Kim, In-Yong, Seog-Jin Seo, Hyun-Seuk Moon, Mi-Kyong Yoo, In-Young Park, Bom-Chol Kim, and Chong-Su Cho. 2008. Chitosan and its derivatives for tissue engineering applications. *Biotechnology advances*, 26: 1-21.
- Kim, Seungdo, and Bruce Dale. 2005. 'Life cycle assessment study of biopolymers (Polyhydroxyalkanoates)-Derived from No-Tilled Corn (11 pp)', *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 10: 200-10.
- Koronis, Georgios, Arlindo Silva, and Mihail Fontul. 2013. Green composites: a review of adequate

- materials for automotive applications. *Composites Part B: Engineering*, 44: 120-27.
- Kumar, Majeti NV Ravi. 2000. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and functional polymers*, 46: 1-27.
- Labet, Marianne, and Wim Thielemans. 2009. Synthesis of polycaprolactone: a review. *Chemical Society Reviews*, 38: 3484-504.
- Lee, Chi H, Anuj Singla, and Yugyung Lee. 2001. Biomedical applications of collagen. *International journal of pharmaceutics*, 221: 1-22.
- Lee, Sang Yup. 1996. Bacterial polyhydroxyalkanoates. *Biotechnology and bioengineering*, 49: 1-14.
- Li, Gang. 2010. Biodegradable blends of polycaprolactone with thermoplastic starch. École Polytechnique de Montréal.
- Liu, Lifang, Jianyong Yu, Longdi Cheng, and Weiwei Qu. 2009. Mechanical properties of poly (butylene succinate)(PBS) biocomposites reinforced with surface modified jute fibre. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40: 669-74.
- Lochhead, Robert Y. 2007. The role of polymers in cosmetics: recent trends. In *ACS symposium series*, 3-56. Oxford University Press.
- Maynes, Richard. 2012. *Structure and function of collagen types* (Elsevier).
- Miller, Stephen A. 2013. Sustainable polymers: opportunities for the next decade. *ACS Macro Letters*, 2: 550-54.
- Muthuraj, R, M Misra, and AK Mohanty. 2015. University of Guelph, Guelph, ON, Canada.
- Niaounakis, M. 2015. Biopolymers: Applications and trends. In.: Elsevier Science Publishing Company Incorporated: Oxford, UK.
- Oakley, Philip. 2010. Reducing the water absorption of thermoplastic starch processed by extrusion. University of Toronto.
- Pardeike, Jana, Aiman Hommos, and Rainer H Müller. 2009. Lipid nanoparticles (SLN, NLC) in cosmetic and pharmaceutical dermal products. *International journal of pharmaceutics*, 366: 170-84.
- Peng, BL, N Dhar, HL Liu, and KC Tam. 2011. Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: a nanotechnology perspective. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 89: 1191-206.
- Petersen, Karina, Per Væggemose Nielsen, Grete Bertelsen, Mark Lawther, Mette B Olsen, Nils H Nilsson, and Grith Mortensen. 1999. Potential of biobased materials for food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, 10: 52-68.
- Rabasco Álvarez, Antonio María, and María Luisa González Rodríguez. 2000. Lipids in pharmaceutical and cosmetic preparations.
- Rai, Mahendra, Avinash P Ingle, Indarchand Gupta, and Adriano Brandelli. 2015. Bioactivity of noble metal nanoparticles decorated with biopolymers and their application in drug delivery. *International journal of pharmaceutics*, 496: 159-72.
- Rao, MG, P Bharathi, and RM Akila. 2014. A comprehensive review on biopolymers. *Sci. Revs. Chem. Commun*, 4: 61-68.
- Rasal, Rahul M, Amol V Janorkar, and Douglas E Hirt. 2010. Poly (lactic acid) modifications. *Progress in polymer science*, 35: 338-56.
- Reddy, Narendra, Roopa Reddy, and Qiuran Jiang. 2015. Crosslinking biopolymers for biomedical applications. *Trends in biotechnology*, 33: 362-69.
- Robertson, Gordon L. 2016. *Food packaging: principles and practice* (CRC press).
- Shanks, Robert, and Ing Kong. 2012. Thermoplastic elastomers.
- Shokri, Javad, and Khosro Adibkia. 2013. Application of cellulose and cellulose derivatives in pharmaceutical industries. *Cellulose—Medical, Pharmaceutical and Electronic Applications*.
- Shoulders, Matthew D, and Ronald T Raines. 2009. Collagen structure and stability. *Annual review of biochemistry*, 78: 929.
- Sin, Lee Tin, Abdul Razak Rahmat, and Wan AWA Rahman. 2012. *Poly(lactic acid): PLA biopolymer technology and applications* (William Andrew).
- Singh, Akhilesh V. 2011. Biopolymers in drug delivery: A review. *Pharmacologyonline*, 1: 666-74.
- Singh, Anupama, Pramod Kumar Sharma, and Rishabha Malviya. 2011. Eco friendly pharmaceutical

- packaging material. *World Applied Sciences Journal*, 14: 1703-16.
- Siracusa, Valentina, Pietro Rocculi, Santina Romani, and Marco Dalla Rosa. 2008. Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science & Technology*, 19: 634-43.
- Sørensen, B. Renewable Energy Conversion, Transmission and Storage, 2007. In.: Amsterdam: Elsevier. X.
- Synowiecki, Józef, and Nadia Ali Al-Khateeb. 2003. Production, properties, and some new applications of chitin and its derivatives.
- Van Loosdrecht, MCM, MA Pot, and JJ Heijnen. 1997. Importance of bacterial storage polymers in bioprocesses. *Water Science and Technology*, 35: 41-47.
- Vink, Erwin TH, Karl R Rabago, David A Glassner, and Patrick R Gruber. 2003. Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production. *Polymer Degradation and stability*, 80: 403-19.
- Wittaya, Thawien. 2012. *Rice starch-based biodegradable films: properties enhancement* (INTECH Open Access Publisher).
- Woodings, Calvin. 2001. *Regenerated cellulose fibres* (Woodhead Publishing).
- Woodruff, Maria Ann, and Dietmar Werner Hutmacher. 2010. The return of a forgotten polymer—polycaprolactone in the 21st century. *Progress in polymer science*, 35: 1217-56.
- Wüstenberg, Tanja. 2014. *Cellulose and cellulose derivatives in the food industry: fundamentals and applications* (John Wiley & Sons).
- Xiao, Lin, Bo Wang, Guang Yang, and Mario Gauthier. 2012. *Poly (lactic acid)-based biomaterials: synthesis, modification and applications* (INTECH Open Access Publisher).
- Xie, Fengwei, Paul Luckman, John Milne, Lachlan McDonald, Conor Young, Chen Yang Tu, Teo Di Pasquale, Reinhard Faveere, and Peter J Halley. 2014. Thermoplastic Starch. *Journal of Renewable Materials*, 2: 95-106.
- Xu, Jun, and Bao-Hua Guo. 2010. Poly (butylene succinate) and its copolymers: research, development and industrialization. *Biotechnology journal*, 5: 1149-63.
- Yu, PH, AL Huang, W Lo, H Chua, and GQ Chen. 1998. Conversion of food industrial wastes into bioplastics. in, *Biotechnology for Fuels and Chemicals* (Springer).
- Zhou, Chengjun, and Qinglin Wu. 2012. *Recent development in applications of cellulose nanocrystals for advanced polymer-based nanocomposites by novel fabrication strategies* (INTECH Open Access Publisher).

#### İnternet kaynakları

- 1- [www.aliexpress.com](http://www.aliexpress.com) (20.06.2016)
- 2- <http://www.indiamart.com/evereststarch/paper-industries-starch.html> (01.05.2016)
- 3- [http://www.banpong.co.th/app\\_adhesive](http://www.banpong.co.th/app_adhesive) (12.12.2011)
- 4- <http://www.applegateinsulation.com/> (29.05.2016)
- 5- <https://www.landwirtschaftskammer.de/landwirtschaft/ackerbau/nawaro/stoffliche-nutzung.htm> (15.12.2009)
- 6- <http://materia.nl/article/fluid-solid-designs/> (07.11.2013)
- 7- <http://orogoldschool.com/news/chitosan-for-wound-care/> (04.07.2016)
- 8- <https://girlmeetsbiochemistry.wordpress.com/2013/04/page/2/> (11.04.2013)
- 9- <http://news.harvard.edu/gazette/story/2014/05/promising-solution-to-plastic-pollution/> (05.05.2014)
- 10- <http://www.maquet.com/uk/products/collagen/> (20.04.2016)
- 11- <http://www.claytonshagal.com/products/skin-care-line/indepth-moisturizers/> (12.05.2016)
- 12- <https://www.davol.com/sp/avitene-flour-mch/> (16.06.2016)
- 13- <http://www.biocom.iastate.edu/newsroom/newsreleases/lignincarbonfibers.html> (28.03.2012)
- 14- <http://www.innobite.eu/project-outputs> (23.07.2016)
- 15- <http://www.vttresearch.com/Impulse/Pages/Towards-bioeconomy-with-the-power-of-wood.aspx> (26.05.2015)

- 16- <http://www.industriagomma.it/index.php/2015/12/14/articoli-in-gomma-per-lautomotive-il-mercato-cresce/> (14.12.2015)
- 17- <http://www.izocam.com.tr/p97-izocamflex-%E2%80%93-elastomeric-rubber.html> (13.03.2016)
- 18- <http://www.everychina.com/m-thermally-conductive-adhesives> (05.02.2016)
- 19- <http://www.pharmaceuticalonline.com/doc/a-mesoporous-silica-carrier-optimized-for-liquid-solid-and-lipid-based-formulations-0001> (06.11.2013)
- 20- <http://resourcesofnature.com/cosmeticingredients/newcosmeticingredients.html> (18.04.2016)
- 21- [http://www.dsm.com/markets/medical/en\\_US/products-page/metal-plastic-machining.html](http://www.dsm.com/markets/medical/en_US/products-page/metal-plastic-machining.html) (25.02.2016)
- 22- <http://biovation.com/> (17.06.2015)
- 23- <http://mediworld2015.blogspot.com.tr/2015/03/recipe-forantibacterial-plastic-plastic.html> (27.03.2015)
- 24- <http://www.ptonline.com/articles/biodegradable-polyesters-packaging-goes-green> (06.09.2002)
- 25- <http://packwebasia.com/component/tags/tag/26-biodegradable-packaging> (14.09.2015)
- 26- <http://microtecco.com/processing-technologies/bio-plastic-production/what-is-bio-plastic/> (19.08.2014)
- 27- <http://biomassmagazine.com/articles/10820/metabolix-q2-results-show-commercial-progress-in-pha-products> (20.08.2014)
- 28- <http://www.european-bioplastics.org/market/applications-sectors/> (21.03.2015)
- 29- <http://biomassmagazine.com/articles/11179/pe-erstop-steps-up-investment-in-bioplastics-market> (11.11.2014)
- 30- <https://www.theengineer.co.uk/issues/25-june-2012/lightening-the-load-new-materials-for-automotive/> (25.06.2012)
- 31- <http://www.corbion.com/bioplastics/pla-markets/automotive> (30.04.2016)
- 32- [http://www2.mazda.com/en/csr/environment/special\\_features/2006\\_04\\_01.html](http://www2.mazda.com/en/csr/environment/special_features/2006_04_01.html) (04.01.2006)
- 33- <http://materbi.com/en/carrier-bags-gallery/> (21.02.2015)
- 34- [http://cdn.intechopen.com/pdfs/34062/InTech-Starch\\_protective\\_loose\\_fill\\_foams.pdf](http://cdn.intechopen.com/pdfs/34062/InTech-Starch_protective_loose_fill_foams.pdf) (28.03.2012)
- 35- <https://msu.edu/~narayan/researchareas.htm> (24.05.2016)
- 36- <http://biopolymers.conferenceseries.com/2016> (04-05.08.2016)