



Mikrokristalin Selüloz ve Odun Unu İlaveli Polihidroksibütirat (PHB) Kompozitlerinin Solvent Yöntemiyle Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Şenay SABANCI¹, Surhay ALLAHVERDİEV¹, Ahmet ÇABUK², Gökhan GÜNDÜZ¹

¹Bartın Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, 74100 Bartın

²Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, 26480 Eskişehir

Öz

Petrol türevli materyallerin doğada yok olma süreleri ve çevreye olan etkileri nedeniyle alternatif ürünlere yönelme ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Bu durum, biyopolimer materyallerin gelişmesine ivme kazandırmıştır. Doğada kolayca bozulan bu polimerlerin mekanik özelliklerinin düşük olması, destek materyalleri ile kullanımını yaygınlaştırmıştır. Bu çalışmada, biyopolimer olarak laboratuvar ortamında solvent casting yöntemi ile sentezlenen polihidroksibütirat (PHBs) ve ticari olarak satın alınan polihidroksibütirat (PHBt), farklı oranlarda oranında odun unu (OU) ve mikro kristalin selüloz (MKS) ile desteklenerek biyopolimer film tabakaları elde edilmiştir. Elde edilen biyopolimerler üzerinde (scanning electron microscope) SEM, (Thermogravimetric Analysis) TGA, (X-ray Diffraction) XRD, (Fourier transform infrared spectroscopy) FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonuçlarına göre, PHBt örneklerinin termal dayanımlarının PHBs örneklerine oranla daha yüksek olduğu, MKS'lerin PHB içerisinde odun ununa oranla daha homojen dağılımlar gösterdiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Polihidroksibütirat, mikro kristalin selüloz, odun unu, kompozit, biyopolimer.

Preparation and Characterization of Microcrystalline Cellulose and Wood Flour Added Polyhydroxybutyrate (PHB) Composites through Solvent Method

Abstract

The need to turn to alternative crops has arisen due to the environmental extinction periods and environmental impacts of petroleum derived materials. This has accelerated the development of biopolymer materials. These polymers, which are easily degraded in the nature, have low mechanical properties and are widely used with support materials. In this study, biopolymer film layers were obtained from polyhydroxybutyrate, which was synthesized by solvent casting method (PHBs) and polyhydroxybutyrate which was supplied commercially (PHBt) have used as biopolymers. Polyhydroxybutyrates were supported different ratios with wood flour and microcrystalline cellulose. Scanning electron microscope (SEM), Thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analyzes were performed on the obtained biopolymers. According to the results of the study, the thermal resistances of PHBt samples are higher than those of PHBs and has been determined that microcrystalline celluloses show more homogeneous dispersions in PHB compared to wood flour.

Keywords: Polyhydroxybutyrate, microcrystalline cellulose, wood flour, composite, biopolymer.

1. Giriş

Biyo bazlı plastikler, son on yıldır Avrupa pazarında tüketicilere sunulmaktadır. İlk başlarda sağlık sektörü ve ambalaj endüstrisi (biyolojik olarak parçalanabilen poşetler, yumuşak ve ekolojik olarak üretilen ürünler) için geliştirilen biyoplastikler, bugün yapısal bileşenlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Davis ve Song, 2006). Mekanik performanslarının artırılması şartıyla biyopolimerler, günümüzde yaygın olarak kullanılan petrol bazlı bazı ürünlerin yerine kullanılabilir. Tamamen “biyokompozit” üretimi sadece düşük ağırlıkları bilinen doğal lifler kullanılarak üretilir. Düşük ($0,3-0,5 \text{ gr/cm}^3$) yoğunluğa sahip doğal lifler, cam lifi ($2,5-2,7 \text{ gr/cm}^3$) ve birçok dolgu maddesine oranla hafif olduğu için biyokompozit üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Ren vd., 2014).

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

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

Son yıllarda biyomalzemeler üzerine birçok bilimsel çalışma ortaya konmuştur. Yapılan çalışmalar, doğal ve sentetik lifler ile desteklenen biyomalzemelerin mekanik özelliklerin geliştirilmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Polilaktik asit (PLA), poli-β-hidroksialkanat (PHA)'nın bir türü olan polihidroksibütirat (PHB) bu alanda öne çıkan materyallerdir. Bartczak vd., (2013) PLA ve ataktik PHB (a-PHB) karışımları ile elde ettiği biyopolimerlerin çekme ve darbe dirençlerini önemli derecede arttırdığını bildirmişlerdir. Başka bir çalışmada Zhang ve Thomas (2011), farklı (%25, %50, %75 ve %100) oranlardaki PLA/PHB biyopolimerlerin mekanik, termal ve biyobozunma özelliklerini inceledikleri çalışmada, SEM analizlerine göre, PLA'ların amorf bir polimerde görülen tipik yüzey kırılmalarına sahip olduğunu, PHB'lerde ise düzensiz kırılmaların gözlemlendiğini bildirmişlerdir. PHB'lerde görülen düzensiz kırılmaların ise kristalin yapısından kaynaklandığını savunmuşlardır. Khanna ve Srivastava (2005), mikroorganizmalar tarafından üretilen ve termoplastik polimer olan PHB'nin yüksek (%80) kristalin oranına ve yüksek (173-180 °C) erime noktasına sahip olduğunu, camsı geçiş sıcaklığının (Glass transition temperature) (Tg) 1-5 °C olduğunu bildirmişlerdir. (Tg) değeri polimerlere ait karakteristik bir özelliktir. Tg altındaki sıcaklıklarda kırılğan ve sert yapıya sahip olan polimerler, Tg üzerinde ise bükülme kabiliyeti kazanırlar (Forrest vd., 2002).

PHB biyokompozitlerin mekanik özellikleri, odun unu (Fernandes vd., 2004), odun lifi (Singh ve Mohanty 2007), keten (Wong vd., 2002), selüloz lifi (Bhardwaj vd. 2006), ananas lifi (Luo ve Netravali 1999), bambu lifi (Lee ve Wang 2006), buğday samanı lifi (Avella vd., 2000), selüloz nanokristalitleri (Jiang vd., 2008), hint kenevir (Mohanty vd., 2000), lignoselülozlar (Vila vd., 2000), sebze lifleri (Zini vd., 2007), kenevir lifi (Keller, 2003), şeker kamışı küspesi lifleri (Hodzic vd., 2007) gibi doğal liflerle desteklenerek artırılabilir.

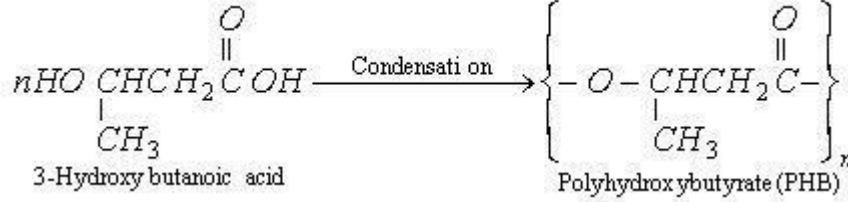
Ren vd., (2014) PHB ve PLA polimerlerini %20, %30 ve %40 oranında uzun ve kısa okaliptus lifleriyle destekledikleri çalışmalarında, lif ve lif demetlerinin polimerizasyon derecelerinin PLA ve PHB matrislerinde daha düşük olduğu için kontrol (%100 PLA ve PHB) örneklerine oranla termal kararlılıklarının lif oranıyla doğru orantılı olarak azaldığını bildirmişlerdir. Ayrıca, üretim aşamasında ortaya çıkan krotonik asit ve laktik asidin polimer matris (PHB, PLA) ile lifler arasında güçlendirme sağladığını, bu sayede uyum sağlayıcı kullanılmadan geleneksel yöntemlerle biyobozunur kompozitlerin üretilebileceğini savunmuşlardır. Mathew vd., (2005) PLA biyopolimerleri mikro kristalin selüloz (MKS), kağıt hamuru ve odun unu ile desteklediği biyokompozitlerin mekanik özelliklerini incelediği çalışmada, MKS oranının artışının çekme direncini düşürdüğünü, elastikiyet modülünü ise arttırdığını bildirmiştir. %25 oranında kağıt hamuru ve odun unu ile desteklene örneklerde ise bu artış ve azalışlar daha fazla görülmüştür.

Bu çalışmada, laboratuvar ortamında *Halomonas organivorans* DB4 izolatından *solvent casting* yöntemiyle sentezlenen polihidroksibütirat (PHBs) ve GoodFellow sitesinde ticari olarak satılan polihidroksibütirat (PHBt)'nin karakteristik özellikleri karşılaştırılmıştır. Daha sonra her iki PHB farklı oranlarda odun unu (OU) ve mikro kristalin selüloz (MKS) ile desteklenerek morfolojik termal ve kimyasal yapısındaki değişimler ortaya konmuştur.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Çalışmada kullanılan PHBs, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Biyoteknoloji Araştırma Laboratuvarı tarafından üretilen *Halomonas organivorans* DB4 izolatından sentezlenerek elde edilmiştir. PHBt ise uluslararası bilimsel ve endüstriyel araştırma ve üretim materyalleri satışı yapan GoodFellow sitesinden alınan PHB olmak üzere iki farklı PHB kullanılmıştır. PHB'nin kimyasal yapısı Şekil 1'de gösterilmiştir.



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

Destek materyali olarak kullanılan odun unlarını elde etmek için sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) yongaları 400 µm elek aralığına sahip 40 mesh'lik eleklerde öğütülmüştür. Elde edilen odun unları 102±3 °C sıcaklıkta ağırlığı değişmeye kadar 24 saat aralıklarla ölçülmüştür. Nuñez vd. (2002) ve Hristov vd. (2004), odun ununun, selüloz, hemiselüloz ve ligninle beraber çeşitli ekstraktif maddeleri de içerdiğini, maliyet ve bulunabilirlik açısından avantajlı olduğu için birçok kompozit malzemede destek materyali olarak kullanıldığını bildirmişlerdir.

Diğer bir destek materyali olan mikro kristalin selüloz (MKS), Almanya menşeli JRS firmasından temin edilmiştir. Güçlü bir mineral asit olan hidrojen klorit ile hidrolitik degradasyon sonucunda saflaştırılmış selülozun amorf bölgelerinin uzaklaştırılması ile elde edilen mikro kristalin selüloz, kristalit kümelerinden oluştuğundan oldukça fazla kristalin bir yapıya sahiptir (Hanna vd., 2001). Birçok matriks materyalle yüksek uyumluluğa sahip olan mikro kristalin selüloz, düşük basınç ve düşük kimyasal reaktivitede oldukça uyumludur. Beyaz renkte, kokusuz ve tatsız olmasıyla beraber içerisinde organik veya inorganik herhangi bir katkı maddesi bulundurmamaktadır. Aynı zamanda çoğu organik çözelti, seyreltik asit ve suda çözünme göstermezler (Mashadi ve Newton, 1987). Çalışmada kullanılan odun unu ve mikro kristalin selüloza ait görseller Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Çalışmada kullanılan odun unu (a) ve mikro kristalin selüloz (b).

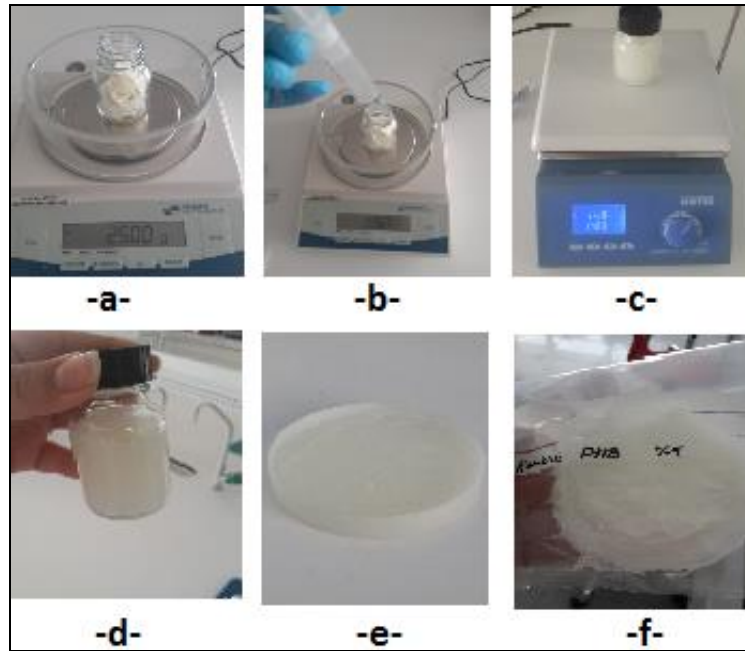
2.2. Metot

Sentezlenen ve ticari olarak satın alınan PHBs ve PHBt biyopolimerleri katı halde temin edildiği için, belirtilen testlerin gerçekleştirilebilmesi için öncelikle bir çözücü vasıtasıyla çözündürülmeleri gerekmektedir. Bu amaçla %5 ve %10'luk PHB/kloroform çözeltileri hazırlanmıştır. Hassas terazide 2,5 gr PHB (%5'lik çözelti için) tartılmış ve üzerine 47,5 gr eklenerek 50 ml'lik çözelti örneği hazırlanmıştır. %10'luk çözeltiler içinde aynı uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan çözeltilere destek materyali türü ve oranına göre eklemeler de bu aşamada yapılmıştır. Çalışmada kullanılan destek materyalleri, oranları ve örnek kodları Tablo 1'de gösterilmiştir.

Tablo 1. Çalışmada kullanılan destek materyalleri, oranları ve örnek kodları

Kloroform (gr)	Destek materyali (gr)		PHBs (gr)	PHBt (gr)	Örnek Kodu
	Odununu (OU)	Mikro Kristalin Selüloz (MKS)			
47,5	-	-	2,5	-	%5 PHBs Kontrol
47,5	-	-	-	2,5	%5 PHBt Kontrol
45	2,5	-	-	2,5	%5 PHBt OU
45	-	2,5	-	2,5	%5 PHBt MKS
40	5	-	5	-	%10 PHBs OU
40	5	-	-	5	%10 PHBt OU
40	-	5	5	-	%10 PHBs MKS
40	-	5	-	5	%10 PHBt MKS

Elde edilen %5 ve %10'luk çözeltiler, oda sıcaklığı ortamında bulunan manyetik ısıtıcıda 140°C'de 30 dakika boyunca manyetik balık vasıtasıyla karıştırılarak çözündürülmüştür. Bu çözelti daha sonra petri kabına alınarak 24 saat çeker ocakta kurutulularak kloroform uzaklaştırılmıştır. Şekil 3'te biyopolimerlerin elde edilme aşamaları gösterilmiştir.



Şekil 3. Biyopolimerlerin elde edilme aşamaları (a) PHB'nin tartılması, (b) kloroformun ve destek materyallerinin eklenmesi, (c) karıştırma, (d) çözelti, (e) çözeltinin petri kabına serilmesi, (f) kurutma sonrası biyopolimer eldesi.

Numunelerin morfolojik özellikleri, azot altında 5 kV voltajla çalışan tarama elektron mikroskopu (SEM) (Phillips Electroscan 2020) ile gözlenmiştir. Tüm numunelerin kırılma kısımları, iletkenliğin artırılması için Denton sputter kaplayıcı kullanılarak altın ile kaplanmıştır. Örnekler için XRD Analizi, Rigaku Smartlab (Made in Japan) cihazı kullanılarak yapılmıştır. D/tex Dedektör, X – Işını tüpünün bakır hedefi vardır (2 kW, λ : 1,54 Å) ve tüp voltajı 40 kV, 30mA'dır. Tarama hızı 10°/dak ve tarama aralığı 10° - 40° arasında belirlenmiştir. Kristalinite değerinin belirlenmesi için Segal tarafından kullanılan pik yüksekliği (Peak height) metodundan ve Curve Fitting metodundan yararlanılmıştır. Termal stabilite özellikleri TGA analizleri ile 10 mg örnek üzerinde (Perkin Elmer, TA Instruments, USA) belirlenmiştir. Örneklerin ağırlık kayıpları, 25 °C'den 600 °C arasında ölçülmüştür. Cihazın hızı, 100 mL/dakika akış hızına sahip nitrojen gazıyla, 10°C/dakika olacak şekilde ayarlanmıştır. FTIR analizleri için 1 mg'lık numuneler alınarak preslenmiş ve 250 ile 2250 cm^{-1} aralığındaki spektrumlar ölçülmüştür.

3. Bulgular ve Tartışma

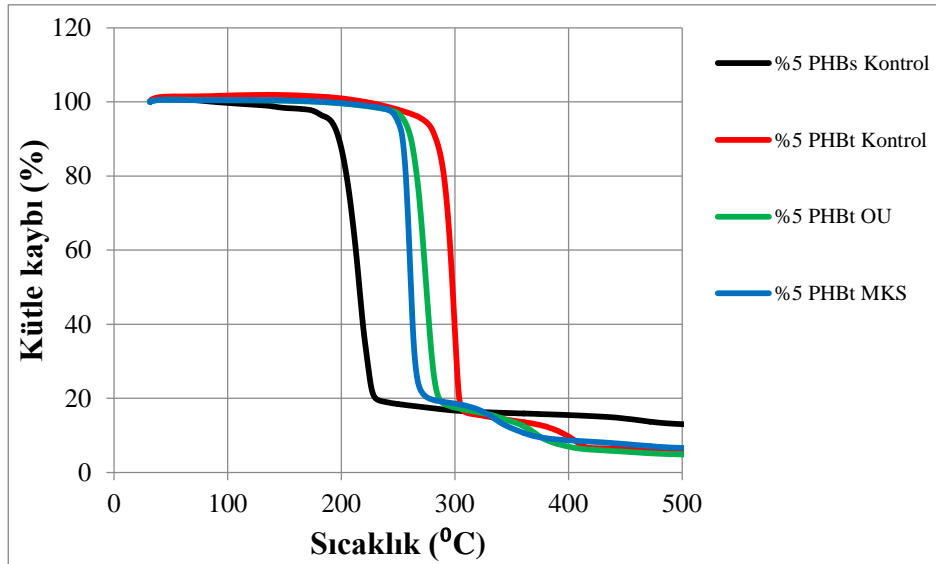
Çalışma kapsamında 8 farklı biyopolimer film örneği üretilmiştir. Elde edilen örnekler üzerinde SEM (scanning electron microscope), TGA (Thermogravimetric Analysis), XRD (X-ray Diffraction), FTIR (Fourier transform

infrared spectroscopy) analizleri gerçekleştirilmiştir.

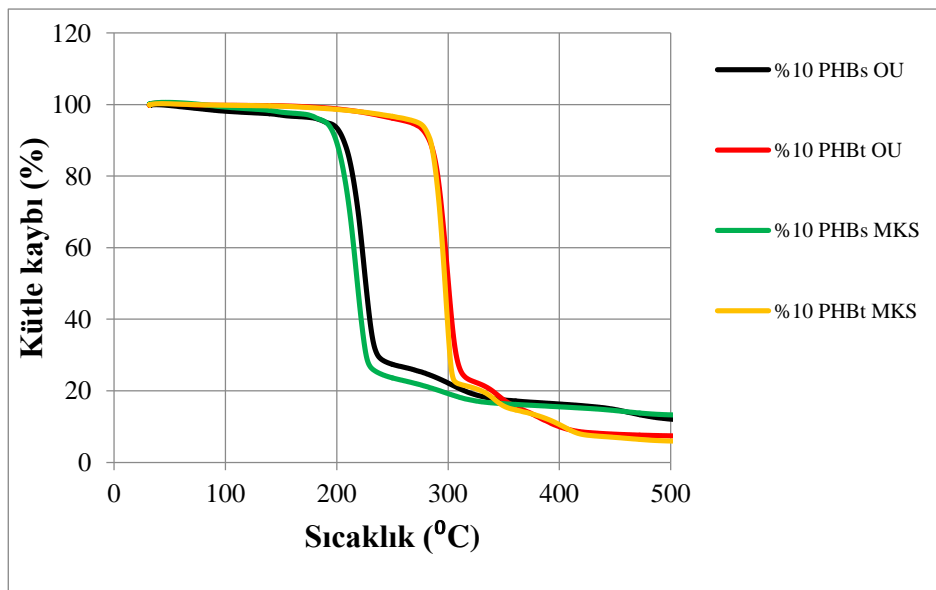
3.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Yapılan çalışmaya ait TGA verileri %5 ve %10'luk örnekler için sırasıyla Şekil 4 ve Şekil 5'te verilmiştir. %5'lik kloroformda çözünen PHBs ve PHBt biyopolimerlerinin zamana bağlı termal bozunması incelendiğinde PHBs polimeri 150°C - 170°C sıcaklıklarda bozunmaya başlamış ve 200°C - 230°C arasında hızlı bir kütle kaybı gerçekleşmiştir. PHBt'de ise bu sıcaklıklar sırasıyla 200°C - 260°C arasında ve 260°C - 300°C arasında gerçekleşmiştir. %5'lik kloroformda çözünen PHBs ve PHBt'ye eklenen %5'lik odun unu ve mikro kristalin selülozun termal bozunmaya etkileri karşılaştırıldığında, odun ununun termal dayanımının daha yüksek olduğu görülmektedir.

%10'luk kloroformda çözünen ve aynı oranda (%10) odu unu ve mikro kristalin selüloz ile desteklenen biyopolimerlerde de PHBt daha yüksek termal dayanım göstermiştir. Şekil 5'e göre, destek materyalinin odun unu veya mikro kristalin selüloz kullanılması önemli bir fark oluşturmamıştır. Diğer taraftan, ticari olarak satın alınan PHB, laboratuvar ortamında sentezlenen PHB'den %5'lik biyopolimerlerde olduğu gibi daha yüksek termal özellikler göstermiştir.



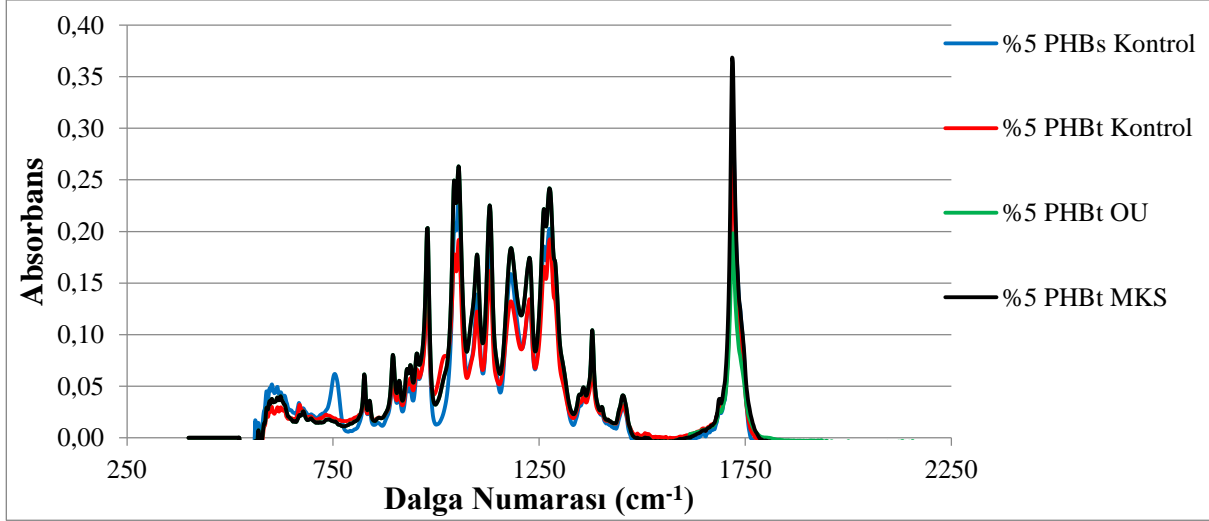
Şekil 4. %5'lik PHB örneklerine ait TGA eğrileri



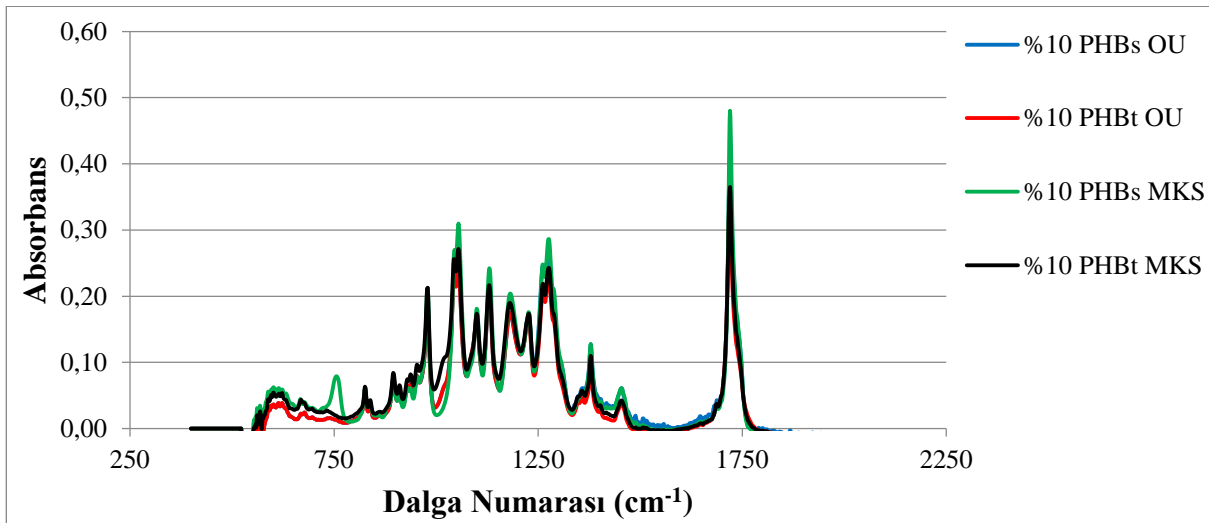
Şekil 5. %5'lik PHB örneklerine ait TGA eğrileri

3.2. FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) Analizleri

FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) analizleri, biyopolimerlere eklenen destek materyallerinin, kimyasal yapı üzerindeki etkilerinin belirlenmesi için gerçekleştirilmiştir. Şekil 6 ve Şekil 7'de sırasıyla %5 ve %10'luk örnekler için verilen FTIR analizlerinde, örneklerin kimyasal olarak değişime uğramadığı söylenebilir. FTIR analizleri sonucunda elde edilen grafiklerin, polyester terephthalete (PET) FTIR grafikleri ile eşleştiği görülmüştür. Günümüzde pet (polyester terephthalete) kaynaklı birçok ürün (pet şişe, plastik kaplar) kullanılmaktadır. Yapılan çalışma sonucunda biyopolimerlerin istenen mekanik özellikleri sağladığı takdirde, PET kaynaklı ambalaj endüstrisinde kullanılabileceği söylenebilir.



Şekil 6. %5'lik örnekler için FTIR analizleri

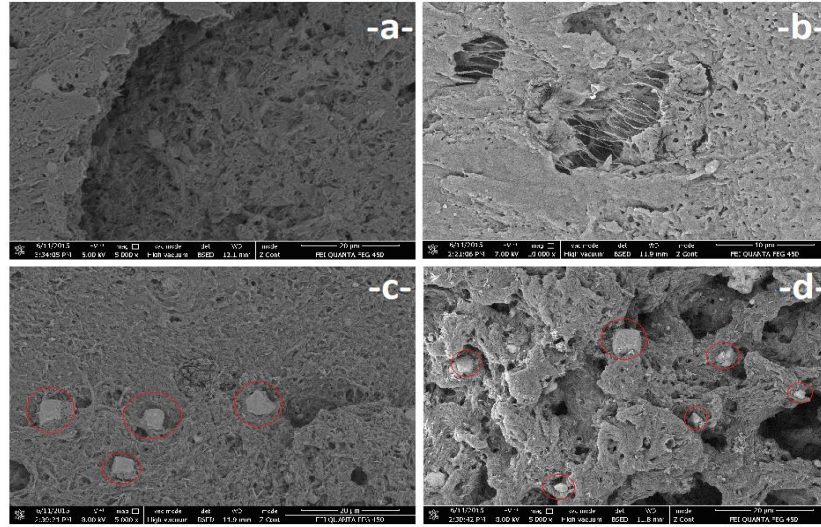


Şekil 7. %10'luk örnekler için FTIR analizleri

3.3. SEM (Scanning electron microscope) Analizleri

PHB biyopolimerlerin desteklenmesi için kullanılan odun unu ve mikro kristalin selülozların PHB içerisindeki dağılımları taramalı elektron mikroskopu ile belirlenmiştir. İlk olarak PHBs (Şekil 8-a) ile PHBt (Şekil 8-b) görüntüleri karşılaştırılmıştır. Laboratuvar ortamında solvent casting metodu ile sentezlenen PHB ile ticari olarak satın alınan PHB arasında görsel yapı bakımından önemli fark görülmemiştir. %10'luk mikro kristalin selüloz ve odun unu örneklerinin biyopolimer içerisindeki dağılımları, sırasıyla Şekil 8-c ve Şekil 8-d'de gösterilmiştir. Mikro kristalin selülozların, odun unu örneklerine göre boyut olarak daha homojen bir yapıya sahip olduğu SEM analizleri sonucunda görülmüştür. Elde edilecek materyalde homojen özellikleri istendiği için, destek materyali olarak kullanılacak odun unlarının boyutlarının mümkün oldukça nano boyuta yakın olması homojen yapılar sağlayacaktır. Destek materyallerinin biyopolimer içerisindeki dağılımları incelendiğinde destek materyallerinin

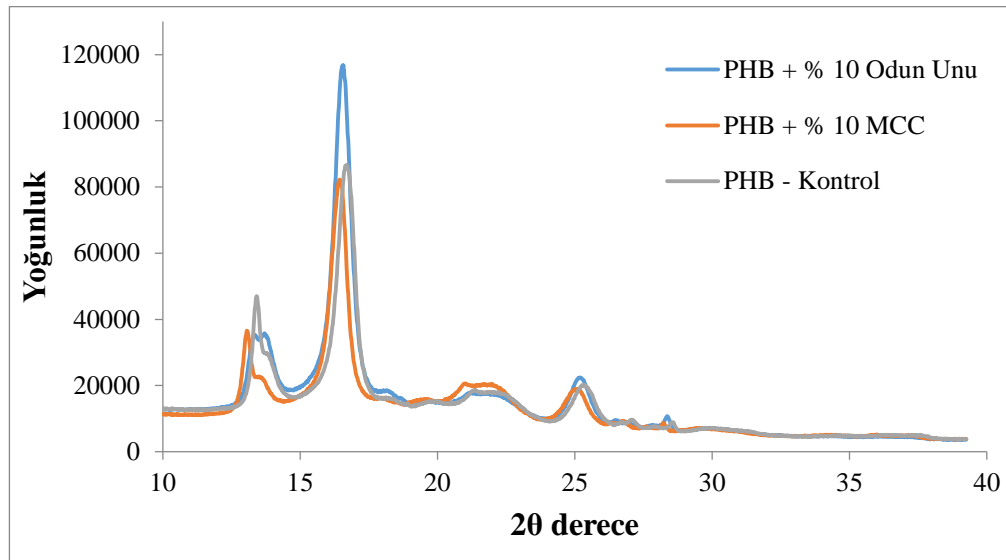
daha homojen dağılabileceği görülmüştür. Bunun nedeni çözeltinin petri kabına dökülmesinden kaynaklanabileceği gibi, 30 dakikalık karıştırma işleminin yetersiz olmasından da kaynaklanabilir. Şekil 8’de kontrol ve %10’luk örneklerle ait SEM sonuçları gösterilmiştir.



Şekil 8. PHB biyopolimerlere ait SEM görüntüleri, (a) %5 PHBs kontrol, (b) %5 PHBt kontrol, (c) %10 PHBs MKS, (d) %10 PHBs OU.

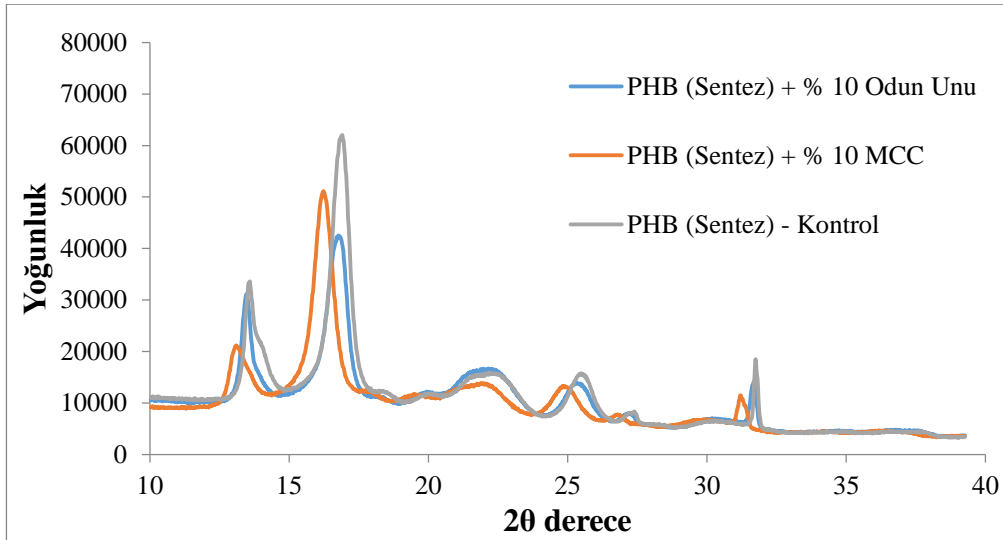
3.4. XRD (X-Ray Diffraction) Analizleri

Ticari PHB için analizler sonucunda (Şekil 9), her bir analiz (PHBt + % 10 Odun Unu, PHBt + % 10 MKS ve PHBt - Kontrol) için iki ana pik değeri belirlenmiştir. Bu pik değerleri sırasıyla; 13.53°: 16.57°, 13.02°: 16.44° ve 13.37°: 16.70° olarak bulunmuştur. Kristalinitesi ise sırasıyla; Segal metodunda % 84, % 82 ve % 81, Curve fitting metodunda ise % 83, % 86 ve % 82 olmuştur.



Şekil 9. PHBt’ye ait XRD eğrileri

Sentez PHB için analizler sonucunda (Şekil 10), her bir analiz (PHBs + % 10 Odun Unu, PHBs + % 10 MKS ve PHBs- Kontrol) için iki ana pik değeri belirlenmiştir. Bu pik değerleri sırasıyla; 13.47°: 16.75°, 13.13°: 16.23° ve 13.58°: 16.90° olarak bulunmuştur. Kristalinitesi ise sırasıyla; Segal metodunda % 73, % 78 ve % 80, Curve fitting metodunda ise % 73, % 73 ve % 72 olarak belirlenmiştir.



Şekil 10. PHBs'ye ait XRD eğrileri

4. Sonuç ve Öneriler

Laboratuvar ortamında sentezlenen ve ticari olarak satın alınan PHB biyopolimerlerin farklı oranlarda odun unu ve mikro kristalin selüloz ile desteklendiği bu çalışmada, elde edilen biyopolimerlerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda PHBt biyopolimerlerin termal dayanımı, PHBs'ye oranla daha yüksektir. PHBs 150°C'de bozunmaya başlarken en yüksek kütle kayıpları 200°C - 230°C arasında gerçekleşmiştir. PHBt'de bozunmanın başladığı sıcaklık 200°C, en yüksek kütle kayıpları ise 260°C - 300°C aralığında kaydedilmiştir.

FTIR spektrumları incelendiğinde, genel olarak yapısal benzerlikler dikkat çekmektedir. PHBs ve PHBt arasındaki yüksek benzerliğin yanında, destek materyalleri eklenen örneklerde de FTIR spektrumları benzer özellikler göstermiştir. PHB biyopolimerin FTIR analizi sonucunda belirlenen yapısı, polyester terephthalete (PET) ile yüksek benzerlik göstermiştir. Bu durum, yeterli mekanik özellikler kazandırılan PHB biyopolimerlerin pet kaynaklı ürünlerin yerine kullanılabilceğini göstermektedir. Petrol türevli ambalajların yerine, doğada çözünebilen materyallerin kullanılması çevre ve insan sağlığı açısından önemli katkılar sağlayabilecektir.

SEM analizlerine göre, destek materyalleri ile PHB'nin herhangi bir uyum sağlayıcı kullanılmadan kullanılabilceği görülmüştür. Daha homojen boyutlara sahip MKS destekli örneklerin daha homojen özellikler göstermesinden dolayı, odun unlarının boyutlarında da nano boyutlara gidilmesi daha doğru sonuçlara ulaşılmasında etkili olacaktır. Daha küçük boyuttaki destek materyallerinin bakteriler tarafından daha hızlı tüketileceği de göz önüne alındığında, nano boyutlu destek materyalleri ile biyopolimerlerin araştırılması bilim dünyasına katkı sağlayacaktır. XRD sonuçlarından yola çıkılarak PHBt'nin PHBs'ye göre daha yüksek kristaliniteye sahip olduğu söylenebilir.

Teşekkür

Bu çalışma, Bartın Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğünün 2014-FEN-A-007 ve 2013.2.103 numaralı projeleri tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederiz. Ayrıca, deney numunelerinin hazırlanmasında büyük katkılarından dolayı Doç. Dr. Mehmet Özgür SEYDİBEYOĞLU'na şükranlarımızı sunarız.

Kaynaklar

1. **Anderson AJ, Dawes EA (1990).** Occurrence, metabolism, metabolic role and industrial uses of bacterial polyhydroxyalkanoates. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 54: 450-472
2. **Avella M, La Rota G, Martuscelli E, Raimo M, Sadocco P, Elegir G, Riva R (2000).** Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and wheat straw fibre composites: thermal, mechanical properties and biodegradation behavior. *J Mater Sci* 35:829-836

3. **Bartczak Z, Galeski A, Kowalczyk M, Sobota M, Malinowski R (2013)**. Tough blends of poly (lactide) and amorphous poly ((R, S)-3-hydroxy butyrate)–morphology and properties. *European Polymer Journal*, 49(11), 3630-3641.
4. **Bhardwaj R, Mohanty AK, Drzal LT, Pourboghra F, Misra M (2006)**. Renewable resource based green composites from recycled cellulose fiber and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) bioplastic. *Biomacromolecules* 7, 2044–2051
5. **Bruney G, Lefebvre G, Genser KL (1998)**. Polyhydroxyalkanoates, biopolyesters from renewable resources: Physiological and engineering aspects. *Journal of Biotechnology*, 65: 127-161.
6. **Davis G, Song JH (2006)**. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. *Industrial crops and products*, 23(2), 147-161.
7. **Fernandes EG, Pietrini M, Chiellini E (2004)**. Bio-based polymeric composites comprising wood flour as filler. *Biomacromolecules*, 5(4), 1200-1205.
8. **Forrest JA, Dalnoki-Veress K, Stevens JR, Dutcher JR (1996)**. Effect of free surfaces on the glass transition temperature of thin polymer films. *Physical review letters*, 77(10), 2002.
9. **Hanna M, Biby G, Miladinov V (2001)**. Production of microcrystalline cellulose by reactive extrusion. US Patent 6: 228,213.
10. **Hodzic A, Coakley R, Curro R, Brendt CC, Shanks RA (2007)**. Design and optimization of biopolyester bagasse fiber composites. *J Biobased Mater Bioenergy* 1: 46–55
11. **Hristov VN, Krumova M, Vasileva S, Michler GH (2004)**. Modified polypropylene wood flour composites. II. Fracture, deformation, and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 92 (2): 1286-1292.
12. **Jiang L, Morelius E, Zhang J, Wolcott M, Holbery J (2008)**. Study of the poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhisker composites prepared by solution casting and melt processing. *J Compos Mater* 42:2629–2645
13. **Keller A (2003)**. Compounding and mechanical properties of biodegradable hemp fiber composites. *Compos Sci Technol* 63:1307–1316
14. **Khanna S, Srivastava AK (2005)**. Recent advances in microbial polyhydroxyalkanoates. *Process Biochemistry*, 40(2), 607-619.
15. **Lee S-H, Wang S (2006)**. Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent. *Compos A* 37:80–91
16. **Luo S, Netravali AN (1999)**. Interfacial and mechanical properties of environment-friendly “green” composites made from pineapple fibers and poly(hydroxybutyrate-co-valerate) resin. *J Mater Sci* 34:3709–3719
17. **Madison LL, Huisman GW (1999)**. Metabolic Engineering of Poly(3- Hydroxyalkanoates): From DNA to plastic. *Mic. Mol. Bio. Reviews*, 63: 21-53
18. **Mashadi AB, Newton JM (1987)**. The characterization of the mechanical properties of microcrystalline cellulose: a fracture mechanics approach. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 39(12): 961-965.
19. **Mathew AP, Oksman K, Sain M (2005)**. Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). *Journal of applied polymer science*, 97(5), 2014-2025.
20. **Mohanty AK, Khan MA, Sahoo S, Hinrichsen G (2000)**. Effect of chemical modification on the performance of biodegradable jute yarn-Biopol® composites. *J Mater Sci* 35:2589–2595
21. **Nuñez A J, Sturm PC, Kenny JM, Aranguren MI, Marcovich NE, Reboredo MM (2003)**. Mechanical characterization of polypropylene–wood flour composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 88(6), 1420-1428.
22. **Ren H, Liu Z, Zhai H, Cao Y, Omori S (2014)**. Effects of lignophenols on mechanical performance of biocomposites based on polyhydroxybutyrate (PHB) and polypropylene (PP) reinforced with pulp fibers. *BioResources*, 10(1), 432-447. Singh S, Mohanty AK (2007) Wood fiber reinforced bacterial bioplastic composites: fabrication and performance evaluation. *Compos Sci Technol* 67:1753–1763.
23. **Vila C, Campos AR, Cristovao C, Cunha AM, Santos V, Parajo JC (2000)**. Sustainable bio composites based on auto hydrolysis of lignocellulose substrates. *Compos Sci Technol* 68:944–952.
24. **Wong S, Shanks RA, Hodzic A (2002)**. Properties of poly(3- hydroxybutyric acid) composites with flax fibres modified by plasticiser absorption. *Macromol Mater Eng* 287:647–655.
25. **Zhang M, Thomas NL (2011)**. Blending polylactic acid with polyhydroxybutyrate: the effect on thermal, mechanical, and biodegradation properties. *Advances in Polymer Technology*, 30(2), 67-79.
26. **Zini E, Focarete ML, Noda I, Scandola M (2007)**. Bio-composite of bacterial poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) reinforced with vegetable fibers. *Compos Sci Technol* 67:2085–2094.