



**Uşak Üniversitesi Fen ve Doğa
Bilimleri Dergisi**
Usak University Journal of Science and Natural Sciences

<http://dergipark.gov.tr/usufedbid>
<https://doi.org/10.47137/usufedbid.1719641>



Derleme Makalesi (Review Article)

PVC'nin Çevresel Koşullar Altındaki Bozunma Mekanizmaları, Stabilizasyon Yaklaşımları ve Mikroplastik Potansiyelinin Değerlendirilmesi

*Semra Karaoğlu, Ayşe Pınar Tüzüm Demir**

**Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Uşak Üniversitesi, 64200, Uşak, Türkiye*

Geliş: 17 Haziran 2025
Received: 17 June 2025

Revizyon: 17 Eylül 2025
Revised: 17 September 2025

Kabul: 10 Ekim 2025
Accepted: 10 October 2025

Özet

Polimerin maruz kaldığı çevresel koşullar polimer bozunmasına, bu da polimerin zayıflamasına, hizmet ömrünün azalmasına, atık ve çevre sağlığı sorunlarına yol açarak, aynı zamanda mikroplastikler (MP'ler) olarak bilinen küçük ve kalıcı parçacıkların üretimine yol açabilmektedir. Bu oluşan parçacıkların da bozunma süreci, halk sağlığı ve çevre sağlığı açısından sorunlara yol açabilmektedir. Bu makalede, poli(vinil klorür) (PVC)'nin UV, fotoooksidatif, ısı, biyolojik, yağış ortamlarında ve ve sucul ekosistem gibi çevresel etkiler sürecindeki bozunma mekanizmaları, stabilizasyon yaklaşımları ve bozunma sonucu oluşan mikroplastiklerin hem oluşum süreçleri hem de bozunabilirlikleri güncel yaklaşımlarla değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: PVC, bozunma, stabilizasyon, mikroplastik.

Evaluation of PVC Degradation Mechanisms, Stabilization Approaches, and Microplastic Formation Potential under Environmental Conditions

Abstract

Environmental conditions to which polymers are exposed can lead to polymer degradation, which in turn causes polymer weakening, reduced service life, waste generation, and environmental health issues, while also resulting in the formation of small and persistent particles known as microplastics (MPs). The degradation processes of these particles can also pose problems for both public health and environmental health. In this article, the degradation mechanisms of poly(vinyl chloride) (PVC) under environmental influences such as UV, photo-oxidative, thermal, biological, precipitation conditions, and aquatic ecosystems, as well as stabilization approaches, are evaluated. Furthermore, the formation processes and degradability of microplastics generated as a result of degradation are assessed using current approaches.

Keywords: PVC, degradation, stabilization, microplastic.

©2025 Usak University all rights reserved.

E-mail: mehtap.sahin@usak.edu.tr (ORCID ID: 0000-0002-6081-6699)

*Corresponding author-E-mail: ahmetcaglar6403@gmail.com (ORCID ID: 0000-0002-5945-4977)

©2025 Usak University all rights reserved.

1. Giriş

Poli(vinil klorür) (PVC) tüketimi, toplam plastik talebinin %12'sine katkıda bulunmaktadır. PVC uygulamalarında en büyük pazarlar borular, pencere profilleri, sert filmler ve kablolardır. PVC üretimi sırasında ürünlerin mekanik özelliklerini iyileştirebilen çok çeşitli katkı maddeleri eklenir. Dayanıklı PVC ürünleri diğer plastıklere kıyasla uzun hizmet ömrüne sahip olabilse de sonunda katı atık haline gelir [1]. Plastikleştiriciler, ısıl kararlı kılıcılar gibi katkı maddeleri eklenmiş PVC, tüketim ömrünü bitirdikten sonra büyük miktarlarda atık olarak çevresel baskıyı önemli ölçüde artırmaktadır [2].

PVC yapısında içerdiği %56,8 oranındaki klor içeriği nedeniyle, bozunmaya son derece dirençlidir [3]. PVC atıklarının birikimi, onlarca yıldır çevresel bir sorun olarak gündemdedir. PVC atıkları için yakma işlemi sırasında hidrojen klorür (HCl) salınımı ve tetraklorodibenzo-p-dioksin oluşumu, ikincil çevresel kirlilik yaratma riski taşımakta ve canlıların sağlığını ve ekosistemi olumsuz etkileyen zararlı klorlu bileşikler salılabilmektedir [3, 4]. Bu toksinler su, hava ve gıda zincirlerinde birikir. Kanseri, bağışıklık sistemi hasarı ve hormon bozuklukları dahil olmak üzere ciddi sağlık sorunlarına yol açabilirler [5].

Güneş ışığı, hava, sıcaklık, mikroorganizmalar, nem, yağmur, kar, rüzgar gibi bazı çevresel koşullar, polimerlerin parçalanmasına, yüzeylerinde kırılma ve mikro çatlaklar oluşmasına ve zayıflamasına neden olarak hem malzemenin hizmet ömrünün azalmasına ve hem de mikroplastik (MP) ve nanoplastik (NP) adı verilen küçük parçacıkların oluşmasına yol açabilir. MP'ler, boyutu 5 mm'den küçük plastik parçacıkları olarak tanımlanır. Bu parçacıklar hem ürün yaşam döngüsü sürecinde hem de büyük plastik atıkların zamanla parçalanması nedeniyle çevresel kirliliğe yol açabilir [5, 6]. Büyük miktarda olmaları, küçük boyutları ve uzun mesafeler boyunca taşınabilmeleri nedeniyle, çevre ve insan sağlığı açısından küresel çapta çevresel bir sorundur. Bu parçacıklar, denizlerde, iç su kaynaklarında, topraklarda ve atmosferde yaygın şekilde tespit edilmiştir. MP'lerin hayvanlara, bitkilere ve insan embriyolarına geçiş yapabildiği de belirtilmektedir [7].

PVC, çok çeşitli endüstriyel ve günlük uygulamalarda yaygın olarak kullanılan bir polimer olup, zamanla çevresel faktörlerin etkisiyle bozunmaya uğrar. Bu çalışmada, PVC'nin farklı çevresel koşullar altındaki bozunma mekanizmaları, stabilizasyon stratejileri ve mikroplastik oluşumu süreçleri ele alınmıştır.

2. PVC'nin UV ve Fotooksidatif Koşullar Altında Bozunma Davranışı

PVC, en önemli teknik polimerlerden biri olmasına rağmen en büyük dezavantajı, oldukça düşük ısıl stabilitesidir [29]. PVC'nin ısıl bozunmasının ilk evresinde, HCl molekülleri ardışık olarak polimer zincirinden ayrılır [30]. Bu ayrılma süreci konjuge polien zincirlerinin oluşumu ile eş zamanlı gerçekleşir ve bunun sonucunda PVC'de renk değişimi gözlemlenir [29, 31]. Son yıllarda yapılan çalışmalar, bu konjuge yapıların bozunmanın çok erken evrelerinde ortaya çıktığını, ancak yoğunluklarının arttığını ve uzunluklarının büyük ölçüde sabit kaldığını göstermektedir [32]. Lv ve arkadaşları (2017), yaptıkları çalışmalarında, PVC ısıl bozunmasının başlangıcında oluşan konjuge polien dizilerinin sayısının işlem süresi arttıkça doğrusal şekilde arttığını, fakat uzunluklarının belirli bir maksimum limiti (yaklaşık 11 çift bağ) aştıktan sonra daha fazla uzamadığını belirtmektedir [32]. Braun (1999), tarafından yapılan çalışmada spektral analizler incelendiğinde, 170 °C'de bozulan PVC örneği için, polien dizilerinin en sık 12-14 çift bağ

içerdiğini ve maksimum uzunluğun 25–30 çift bağ civarında olduğunu göstermiştir [30]. Bazı araştırmalarda, polien dizilerinin çok düşük bir dehidroklorinasyon oranında oluştuğunu ve bozunma ilerledikçe uzunluklarının değil, sadece yoğunluklarının arttığını gösterdiği belirtilmiştir. Dehidroklorinasyonun ilk aşamalarında uzun polien dizilerinin ortaya çıktığı belirtilmiş, ancak bu diziler, farklı bir formülasyon veya bozunma koşulları kullanılmadıkça, bozunma süresiyle birlikte uzunluklarını artırmadıkları da bildirilmiştir. Bu durum, bozunmanın erken aşamasında dizilerin uzamadığına dair kanıt teşkil etmektedir [33]. Yaklaşık 220°C'ye kadar, bozunma sırasında salınan başlıca uçucu ürün HCl'dir. Ancak, oksijenin varlığı bozunma hızını artırmakta, yani PVC'nin hava ile temas eden yüzeyleri ısıtıldığında çok daha hızlı bozulmaktadır. Bu sadece HCl kaybı ile sınırlı kalmayıp oksidasyon reaksiyonlarını da içerebilir [30]. Bu tür oksidasyonlar sonucunda polimer zincirinde karbonil grupları (C=O) oluşur [34]. Bu karbonil grupları, zincir kesilmelerine ve hidrojen bağlarının kopmasına yol açabilir [30]. Oluşan polien zincirleri zamanla birbirine çapraz bağlanarak malzemenin sertleşmesine ve mekanik özelliklerinin olumsuz etkilenmesine neden olabilir [34]. Ayrıca, ısı bozunma sırasında salınan HCl gazı, özellikle metal yüzeylerle reaksiyona girerek korozyona yol açabilir. Havada biriken HCl, asidik ortam oluşturur ve bu durum çevre açısından da zararlıdır [35].

Bozunmanın yalnızca düzenli dizilmiş sıradan monomer birimlerinden başlaması durumunda bu denli hızlı olmasının beklenmediği bu durum, araştırmacıları PVC zincirindeki belirli yapısal kusurların bozunma sürecini tetiklediği sonucuna götürmüştür. Bu nedenle, bu yapısal kusurların doğası, oluşum mekanizmaları, termal kararlılıkları ve PVC üretimi sırasındaki kaynakları yoğun ilgi görmüştür [32, 36]. En önemli yapısal kusurlar arasında allilik halojen (özellikle allilik klorür) ve tersiyer halojen içeren yapılar yer alır. Tersiyer klorürler genellikle 2,4-dikloro-n-bütil, 1,3-di(2-kloroetil) ve klorlanmış uzun dallar şeklinde bulunur. Bu yapıların termal bozunmanın başlatıcısı olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, polimer üretimi veya depolanması sırasında hava oksidasyonu sonucu oluşan $-\text{CO}(\text{CH}=\text{CH})\text{CHCl}-$ segmentleri ile alfa, beta doymamış keton (α,β -unsaturated ketone) yapılarının dehidroklorinasyonu katalizleyebileceği öne sürülmüştür [37].

Bozunmanın ilerlemesi, radikal, iyonik ya da moleküler mekanizmalarla olabildiği, bu süreçte cis-trans dönüşümleri, molekül içi yeniden düzenlenmeler ve reaksiyonun zincirleme yayılması gibi çeşitli kimyasal adımlar yer alabildiği, hem bozunmanın başlangıcında hem de konjuge polien dizilerinin oluşumunda, karbenyum-klorür iyon çiftleri ya da dört merkezli iyonik geçiş durumları etkili olabildiği, sıradan monomer birimleri bile, polienlerden türeyen üçlü katyon diradikallerin hidrojen atomu çekmesiyle allilik kusurlara dönüşebildiği ve ayrıca, siklikleşme reaksiyonları da zincir uzamasının sonlanmasına katkıda bulunabildiği bildirilmiştir [37].

Ayrıca, PVC'nin esnek uygulamalarda kullanımını sağlayan plastikleştiriciler, ısıtıldıklarında buharlaşarak ısı bozunmayı hızlandırabilir. Bu da malzemenin elastikiyetinin ve dayanıklılığının zamanla kaybolmasına neden olur [38]. PVC'nin polietilen, polipropilen, akrilonitril bütadien stiren gibi polimerlerle birlikte kullanıldığı karışımlarda bozunma davranışı daha karmaşık hale gelmekle beraber bu karışımlarla yüksek mekanik dayanım ve termal kararlılık gibi üstün özelliklere sahip malzemeler üretilmektedir [39, 40]. Bu tür çok bileşenli sistemlerde, bileşenler arası etkileşimler nedeniyle hâlâ tam olarak açıklanamamış ısı bozunma kinetikleri gözlemlenmektedir [37]. Ayrıca, oksijenle tepkimeye giren radikaller sonucu oluşan peroksi radikalleri, alkoksi radikallerine dönüşerek ana zincir kırılmalarına yol açar. PVC'nin normal yapılarını da oksitleyebilir. Bu oksidasyon süreçleri, PVC yapısındaki karbon-klor bağlarını etkileyerek karbonil ve hidroksil grupları, hidroperoksitler ve hidrojen klorür oluşumuyla

sonuçlanır [11]. Bu zincirleme reaksiyonlar sırasında kullanılan katkı maddeleri, serbest radikalleri yakalayarak bu bozunmayı yavaşlatabilir veya engelleyebilir [41].

Isıl bozunmanın önlenmesi ve bozunmanın polimer özellikleri üzerindeki olumsuz etkilerinin azaltılması amacıyla ısıl kararlı kılıcılar eklenmektedir [42]. PVC'nin işlenme sıcaklığı ile bozunma sıcaklığı birbirine oldukça yakındır, bu nedenle stabilizatör kullanılmadan işlenmesi mümkün değildir. Isıl bozunmayı önlemek için PVC'ye eklenen stabilizatörler, polimerin ısıya karşı dirençli olmasını sağlar, dehidroklorinasyonu engeller ve PVC'nin ısıl bozunmasını yavaşlatır [43]. En yaygın ve geleneksel stabilizatör sistemlerinden biri, kalsiyum/çinko (Ca/Zn) stearat karışımıdır. Bu sistem, toksik olmaması nedeniyle tercih edilmektedir. Çinko bileşeni, labile klor atomlarını yer değiştirerek aktif olarak bozunmayı önler (birincil stabilizasyon), kalsiyum bileşeni ise $ZnCl_2$ 'yi ester değişimi reaksiyonu ile $Zn(OOCR)_2$ 'ye çevirerek çinkonun katalitik etkisini nötralize eder, 1,3-yeniden düzenleme tepkimelerini engelleyerek ve ek olarak HCl'i bağlayarak reaksiyon hızını yavaşlatır. Böylece, bu sinerjik sistem polimerin ısıl bozunmasına karşı çinkonun hızlı renk değişimi önleyici etkisiyle birlikte kalsiyumun HCl bağlama fonksiyonunu birleştirerek hem kısa hem de uzun vadeli koruma sağlar [44].

Korkusuz ve Tüzüm Demir (2020), plastikleştirilmiş PVC (p-PVC) sistemlerinin ısıl kararlılığı ve renk değişimi üzerine farklı PVC stabilizatörlerinin (Ca/Zn karboksilat karışımları, maleimidler, tioller ve hidrotalsit) etkinliğini inceledikleri çalışmalarında, stabilizatörlerin PVC'nin ısıl kararlılığını artırarak HCl salınımını azalttığı, polien oluşumunu engellediği ve renk değişimini minimize ettiğini bildirmişlerdir [43].

PVC'nin, ısı etkisiyle bozunma süreci, polimerin mekanik özelliklerinde bozulmalara ve mikroplastiklerin serbest kalmasına neden olabilir. PVC'nin termal bozunması sırasında oluşan MP'lerin çevreye salınımı, özellikle PVC borularının ozon, klor ve yüksek sıcaklık gibi koşullara maruz kalmasıyla hızlanmaktadır. Bu koşullar altında PVC borulardan MP'lerin salınımı artmakta ve bu durum çevresel kirliliği artırmaktadır. Panthi ve arkadaşları (2024), PVC MP'lerinden sedimente ftalat ve ftalat dışı plastikleştiricilerin sızma ve 30 günlük sürede abiyotik ve biyotik süreçlerle bozunma mekanizmalarını incelemişlerdir. Çalışma sonucunda, plastikleştiricilerin %35 ile %79 oranında mikroplastiklerden sedimente salındığı ve %99,9'dan fazla bir bozunma gerçekleştiği tespit edilmiştir [45].

3. PVC'nin Isıl Koşullar Altında Bozunma Davranışı

PVC, en önemli teknik polimerlerden biri olmasına rağmen en büyük dezavantajı, oldukça düşük ısıl stabilitesidir [29]. PVC'nin ısıl bozunmasının ilk evresinde, HCl molekülleri ardışık olarak polimer zincirinden ayrılır [30]. Bu ayrılma süreci konjuge polien zincirlerinin oluşumu ile eş zamanlı gerçekleşir ve bunun sonucunda PVC'de renk değişimi gözlemlenir [29, 31]. Son yıllarda yapılan çalışmalar, bu konjuge yapıların bozunmanın çok erken evrelerinde ortaya çıktığını, ancak yoğunluklarının arttığını ve uzunluklarının büyük ölçüde sabit kaldığını göstermektedir [32]. Lv ve arkadaşları (2017), yaptıkları çalışmalarında, PVC ısıl bozunmasının başlangıcında oluşan konjuge polien dizilerinin sayısının işlem süresi arttıkça doğrusal şekilde arttığını, fakat uzunluklarının belirli bir maksimum limiti (yaklaşık 11 çift bağ) aştıktan sonra daha fazla uzamadığını belirtmektedir [32]. Braun (1999), tarafından yapılan çalışmada spektral analizler incelendiğinde, 170°C'de bozunan PVC örneği için, polien dizilerinin en sık 12-14 çift bağ içerdiğini ve maksimum uzunluğun 25-30 çift bağ civarında olduğunu göstermiştir [30]. Bu durum, bozunmanın erken aşamasında dizilerin uzamadığına dair kanıt teşkil etmektedir [33]. Yaklaşık 220°C'ye kadar, bozunma sırasında salınan başlıca uçucu ürün

HCl'dir. Ancak, oksijenin varlığı bozunma hızını artırmakta, yani PVC'nin hava ile temas eden yüzeyleri ısıtıldığında çok daha hızlı bozulmaktadır. Bu sadece HCl kaybı ile sınırlı kalmayıp oksidasyon reaksiyonlarını da içerebilir [30]. Bu tür oksidasyonlar sonucunda polimer zincirinde karbonil grupları (C=O) oluşur [34]. Bu karbonil grupları, zincir kesilmelerine ve hidrojen bağlarının kopmasına yol açabilir [30]. Oluşan polien zincirleri zamanla birbirine çapraz bağlanarak malzemenin sertleşmesine ve mekanik özelliklerinin olumsuz etkilenmesine neden olabilir [34]. Ayrıca, ısı bozunma sırasında salınan HCl gazı, özellikle metal yüzeylerle reaksiyona girerek korozyona yol açabilir. Havada biriken HCl, asidik ortam oluşturur ve bu durum çevre açısından da zararlıdır [35].

Bozunmanın yalnızca düzenli dizilmiş sıradan monomer birimlerinden başlaması durumunda bu denli hızlı olmasının beklenmediği bu durum, araştırmacıları PVC zincirindeki belirli yapısal kusurların bozunma sürecini tetiklediği sonucuna götürmüştür. Bu nedenle, bu yapısal kusurların doğası, oluşum mekanizmaları, termal kararlılıkları ve PVC üretimi sırasındaki kaynakları yoğun ilgi görmüştür [32, 36]. En önemli yapısal kusurlar arasında allilik halojen (özellikle allilik klorür) ve tersiyer halojen içeren yapılar yer alır. Tersiyer klorürler genellikle 2,4-dikloro-n-bütil, 1,3-di(2-kloroetil) ve klorlanmış uzun dallar şeklinde bulunur. Bu yapıların termal bozunmanın başlatıcısı olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, polimer üretimi veya depolanması sırasında hava oksidasyonu sonucu oluşan $\text{CO}(\text{CH}=\text{CH})\text{CHCl}$ segmentleri ile alfa, beta doymamış keton (α,β -unsaturated ketone) yapılarının dehidroklorinasyonu katalizleyebileceği öne sürülmüştür [37]. Bu alandaki tüm araştırmalara rağmen henüz tam bir fikir birliği oluşmamıştır. Ancak günümüzde birçok bilim insanı, özellikle zincirdeki termal olarak kararsız allilik ve tersiyer klorür segmentlerinin PVC'nin bozunmasındaki başlıca rolü oynadığını kabul etmektedir.

Bozunmanın ilerlemesi, radikal, iyonik ya da moleküler mekanizmalarla olabildiği, bu süreçte cis-trans dönüşümleri, molekül içi yeniden düzenlenmeler ve reaksiyonun zincirleme yayılması gibi çeşitli kimyasal adımlar yer alabildiği, hem bozunmanın başlangıcında hem de konjuge polien dizilerinin oluşumunda, karbenyum-klorür iyon çiftleri ya da dört merkezli iyonik geçiş durumları etkili olabildiği, sıradan monomer birimleri bile, polienlerden türeyen üçlü katyon diradikallerin hidrojen atomu çekmesiyle allilik kusurlara dönüşebildiği ve ayrıca, siklikleşme reaksiyonları da zincir uzamasının sonlanmasına katkıda bulunabildiği bildirilmiştir [37].

Ayrıca, PVC'nin esnek uygulamalarda kullanımını sağlayan plastikleştiriciler, ısıtıldıklarında buharlaşarak ısı bozunmayı hızlandırabilir. Bu da malzemenin elastikiyetinin ve dayanıklılığının zamanla kaybolmasına neden olur [38]. PVC'nin polietilen, polipropilen, akrilonitril bütadien stiren gibi polimerlerle birlikte kullanıldığı karışımlarda [39, 40] bozunma davranışı daha karmaşık hale gelir. Bu tür çok bileşenli sistemlerde, bileşenler arası etkileşimler nedeniyle hâlâ tam olarak açıklanamamış ısı bozunma kinetikleri gözlemlenmektedir [37]. Ayrıca, oksijenle tepkimeye giren radikaller sonucu oluşan peroksi radikalleri, alkoksi radikallerine dönüşerek ana zincir kırılmalarına yol açar. PVC'nin normal yapılarını da oksitleyebilir. Bu oksidasyon süreçleri, PVC yapısındaki karbon-klor bağlarını etkileyerek karbonil ve hidroksil grupları, hidroperoksitler ve hidrojen klorür oluşumuyla sonuçlanır [11]. Bu zincirleme reaksiyonlar sırasında kullanılan katkı maddeleri, serbest radikalleri yakalayarak bu bozunmayı yavaşlatabilir veya engelleyebilir [41].

Isıl bozunmanın önlenmesi ve bozunmanın polimer özellikleri üzerindeki olumsuz etkilerinin azaltılması amacıyla ısı kararlı kılıcılar eklenmektedir [42]. PVC'nin işlenme sıcaklığı ile bozunma sıcaklığı birbirine oldukça yakındır, bu nedenle stabilizatör

kullanılmadan işlenmesi mümkün değildir. Isıl bozunmayı önlemek için PVC'ye eklenen stabilizatörler, polimerin ısıya karşı dirençli olmasını sağlar, dehidroklorinasyonu engeller ve PVC'nin ısıl bozunmasını yavaşlatır [43]. En yaygın ve geleneksel stabilizatör sistemlerinden biri, kalsiyum/çinko (Ca/Zn) stearat karışımıdır. Bu sistem, toksik olmaması nedeniyle tercih edilmektedir. Çinko bileşeni, labile klor atomlarını yer değiştirerek aktif olarak bozunmayı önler (birincil stabilizasyon), kalsiyum bileşeni ise $ZnCl_2$ 'yi ester değişimi reaksiyonu ile $Zn(OOCR)_2$ 'ye çevirerek çinkonun katalitik etkisini nötralize eder, 1,3-yeniden düzenleme tepkimelerini engelleyerek ve ek olarak HCl'i bağlayarak reaksiyon hızını yavaşlatır. Böylece, bu sinerjik sistem polimerin ısıl bozunmasına karşı çinkonun hızlı renk değişimi önleyici etkisiyle birlikte kalsiyumun HCl bağlama fonksiyonunu birleştirerek hem kısa hem de uzun vadeli koruma sağlar [44].

Korkusuz ve Tüzüm Demir (2020), plastikleştirilmiş PVC (p-PVC) sistemlerinin ısıl kararlılığı ve renk değişimi üzerine farklı PVC stabilizatörlerinin (Ca/Zn karboksilat karışımları, maleimidler, tioller ve hidrotalsit) etkinliğini inceledikleri çalışmalarında, stabilizatörlerin PVC'nin ısıl kararlılığını artırarak HCl salınımını azalttığı, polien oluşumunu engellediği ve renk değişimini minimize ettiğini bildirmişlerdir [43].

PVC'nin, ısı etkisiyle bozunma süreci, polimerin mekanik özelliklerinde bozulmalara ve mikroplastiklerin serbest kalmasına neden olabilir. PVC'nin termal bozunması sırasında oluşan MP'lerin çevreye salınımı, özellikle PVC borularının ozon, klor ve yüksek sıcaklık gibi koşullara maruz kalmasıyla hızlanmaktadır. Bu koşullar altında PVC borulardan MP'lerin salınımı artmakta ve bu durum çevresel kirliliği artırmaktadır. Panthi ve arkadaşları (2024), PVC MP'lerinden sedimente ftalat ve ftalat dışı plastikleştiricilerin sızma ve 30 günlük sürede abiyotik ve biyotik süreçlerle bozunma mekanizmalarını incelemişlerdir. Çalışma sonucunda, plastikleştiricilerin %35 ile %79 oranında mikroplastiklerden sedimente salındığı ve %99,9'dan fazla bir bozunma gerçekleştiği tespit edilmiştir [45].

4. PVC'nin Biyolojik Koşullar Altında Bozunma Davranışı

Biyobozunma, mikroorganizmaların karmaşık polimerleri basit monomerlere dönüştürmek için hücre içi veya hücre dışı enzimler salgılayarak gerçekleştirdiği doğal ve maliyeti düşük bir süreçtir [46, 47]. Mantarlar da dahil olmak üzere mikroorganizmalar, karmaşık organik bileşikler, ksenobiyotikler ve bozunması zor maddeleri enerji ihtiyaçları için biyokimyasal olarak bozup, asimile edip metabolize edebilirler [48]. Polimer bozunmasıyla ilişkili baskın mikroorganizma grupları ve bozunma yolları genellikle çevresel koşullara bağlıdır. Oksijen mevcut olduğunda, karmaşık maddelerin yıkımından çoğunlukla aerobik mikroorganizmalar sorumludur ve nihai ürünler olarak mikrobiyal biyokütle, CO_2 ve H_2O 'dur. Buna karşılık, anaerobik koşullarda anaerobik mikroorganizma toplulukları polimerlerin bozulmasından sorumludur. Bu koşullar altında oluşan ürünler mikrobiyal biyokütle, CO_2 , CH_4 ve H_2O olur [49]. PVC atıkları, yüksek moleküler ağırlığı, son derece kararlı kovalent bağları ve hidrofobik yüzey özellikleri nedeniyle çevrede bozunmaya karşı dirençlidir; bu da üretimi ve bertarafı sırasında büyük bir çevre sorunu yaratır. Sıklıkla canlıların sağlığını ve ekosistemi olumsuz etkileyen zararlı klorlu bileşikler salabilir, yani biyolojik olarak bozunmayan bir malzemedir [5]. Bunun yanı sıra, mikrobiyal bozulma hızı nemli ortamlarda artar. PVC gibi plastiklerin biyobozunumu en az üç reaksiyonu içerir. Bunlar; polimer zincirlerinin parçalanması veya depolimerizasyon, oksitlenmiş ara ürünlerin oluşumu ve ara ürünlerin PVC bozunumu hedeflendiğinde CO_2 , H_2O ve Cl^- minerallerine dönüşümüdür [50].

PVC'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri, ısı, güneş ışığı ya da UV ışınlarına maruz kaldığında zayıflasa da bu doğal bozunma süreçlerinin reaksiyon hızları çok düşüktür ve dünya genelindeki PVC üretim ve tüketim talebiyle kıyaslandığında yetersiz kalmaktadır [51]. Bu yüzden, PVC aynı zamanda önemli bir mikroplastik kaynağıdır [52]. PVC plastiklerle ilgili çevresel kaygılar, bu materyallerin yüksek oranda klor içermesi ve işlenmeleri için gerekli katkı maddeleri kullanılması nedeniyle ortaya çıkmaktadır. Katkı maddeleri son ürünlere gerekli özellikleri kazandırsa da birçoğu toksiktir. PVC'nin çevresel etkilerini azaltmaya yönelik hidrofobik yapısı da göz önüne alındığında, biyobozunmanın gerçekleşebilmesi için polimer yüzeyinde biyofilm oluşumu önemlidir [53].

PVC'nin biyobozunabilirliğini artırmak için çeşitli araştırmalar yapılmaktadır. PVC'nin biyobozunabilirliğini artırmak için, PVC'yi biyolojik olarak parçalayabilen mikroorganizmaların ve enzimlerin varlığı önemlidir [53, 54]. PVC'nin biyolojik bozunması için mikroorganizmaların spesifik olarak PVC'yi hedef alacak enzimleri üretmeleri gerekir ve mikroorganizmalar genellikle bu polimeri sindirebilecek enzimlere sahip değildir. Ancak, bazı mikroorganizmalar belirli koşullar altında PVC'yi parçalayan enzimleri üretebilir. Birçok çalışmada, *Penicillium sp.*, *Vibrio sp.*, *Bacillus sp.*, *Aspergillus sp.*, *Streptomyces sp.* ve *Pseudomonas sp.* gibi bakteri ve mantarların plastik atıkları bozabildiği bildirilmiştir [46]. Son on yılda, koyu böcekler familyasına (Coleoptera: Tenebrionidae) ait böcek larvalarının, *Tenebrio molitor* (sarı un kurdu), *Tenebrio obscurus* (karanlık un kurdu) ve *Zophobas atratus* (veya *Zophobas morio*, süper kurtlar) gibi türlerin plastikleri biyobozunduğu rapor edilmiştir [50]. Ancak bu tür mikroorganizmaların kullanımı oldukça zordur. Bunun yerine, PVC'nin biyobozunmasını artırmaya yönelik modern yaklaşımlardan biri, polimer malzemelerin biyobozunma yeteneğini artıran katkı maddelerinin kullanılmasıdır [55]. Bu katkılar, polimer malzemelerin yapısının gevşemesine, dolayısıyla dolgu malzemeli polimerlerin dayanıklılığının azalmasına ve sonuç olarak ürünün mekanik olarak parçalanmasına katkıda bulunur.

Polimerlerin biyobozunma hızı, kimyasal yapıları, molekül ağırlıkları ve kristallik dereceleri gibi çeşitli faktörlere bağlıdır [56]. PVC'nin biyobozunma potansiyelini etkileyen bir diğer faktör, esneklik sağlamak için içinde bulunan plastikleştiricilerdir. Bu plastikleştiriciler, PVC'den çevreye salındığında hem kirlilik yaratır hem de bazı mikroorganizmaları bozundurabilirler. Ancak, PVC'nin kendisi biyolojik olarak bozunmaktan çok, çevresel faktörlerin etkisiyle daha çok mekanik olarak bozulur. Selüloz ve nişasta gibi doğal polimerlerin biyobozunur katkı maddesi olarak kullanılması, gereken fizikomekanik özellikleri sağlamaz. Bu dezavantaj, kimyasal kökenli biyobozunur katkı maddelerinin kullanımı ile aşılabılır. Bakteriler tarafından biyobozunma kapasiteleri ftalatlara kıyasla yüksek olan ve toksik olmayan adipat plastikleştiricilerinin bu amaç için kullanılabileceği belirtilmiştir [55].

PVC, toprakta uzun süre boyunca kırılganlaşabilir ve parçalanabilir. Sıcaklık artışı, bozunma hızını arttırırken, su da yüzeyde aşındırma yaratabilir. Bu, zamanla PVC'nin toprak içinde daha küçük parçalara ayrılmasına yol açarak toprakta kimyasal kirliliğe yol açabilir. PVC'nin bu küçük parçaları, toprağın fiziksel yapısına, su ekosistemlerine, biyo çeşitliliğe ve toprak mikrobiyotasına da olumsuz etki yapabilir.

Plastik birikiminin toprakta, sucul ortamlara kıyasla birkaç kat daha fazla olduğu tahmin edilmektedir. Plastiklerin toprak üzerindeki etkisi, polimerin türü, şekli, dozu ve boyutuna bağlıdır. Toprakta plastiklerin kaderi, onların organik madde ve minerallerle kompleks bir karışımın parçası olma yeteneklerine bağlıdır. Yüzeylerinin zaman zaman yüklü olması, topraktaki yüklü parçacıklarla ya da iyonlarla etkileşmelerine neden olabilir. Bu nedenle, plastikler toprakta ekstrakte edilebilir iyonlarla, çözünmüş organik maddeyle, su tutma

kapasitesiyle, agrega stabilitesiyle ve yoğunlukla etkileşebilir ve bu da toprakların kimyasal ve mikrobiyolojik özelliklerini etkileyebilir [57].

Peng ve ark (2020), yaptıkları çalışmalarında *Tenebrio molitor* (un kurdu) larvalarının, PVC'yi parçalama ve biyolojik olarak bozunabilir hale getirme potansiyelini araştırmışlardır. Deneylerde, larvalara 70–150 mikrometre boyutlarında ve belirli moleküler ağırlıklara sahip PVC mikroplastikleri, tek besin kaynağı olarak verilmiş ve 25°C sıcaklıkta 16 gün boyunca gözlemlenmiştir. Larvaların günlük ortalama PVC tüketim miktarı 36,62 mg olarak ölçülmüş; dışkılarında ise %34,6 oranında kalıntı PVC ve klorlu organik maddeler bulunmuştur. Jel Geçirgenlik Kromatografisi analizleri, PVC'nin moleküler ağırlıklarında %30'un üzerinde bir azalma olduğunu göstererek geniş çapta bir depolimerizasyon gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Ayrıca, FTIR ve NMR analizleri, PVC yapısında oksijenli yeni fonksiyonel grupların oluştuğunu ve bunun oksidasyon ile biyobozunmayı desteklediğini göstermiştir. Parçalanma sürecinde PVC'nin yalnızca %2,9'luk kısmı klorür iyonu olarak açığa çıkarak sınırlı bir mineralleşme gerçekleşmiştir. Larvalar sadece PVC ile beslendiklerinde kısa vadede hayatta kalsalar da uzun vadede yaşam döngülerini tamamlayamamışlardır. Ayrıca, antibiyotik ile bağırsak mikrobiyotasının baskılanması, PVC'nin parçalanmasını büyük ölçüde engellemiştir. Bu da PVC'nin biyolojik olarak parçalanmasının larvaların bağırsak mikrobiyotasıyla yakından ilişkili olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, *T. molitor* larvalarının PVC'yi fiziksel olarak tüketip zincir yapısını bozabildiği, ancak tam bir biyobozunma sağlayamadığı belirlenmiştir [50].

Giacomucci ve ark (2019), yaptıkları çalışmalarında, *Pseudomonas chlororaphis*, *Pseudomonas citronellolis*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus flexus* ve *Chelatococcus daeguensis* türlerinden oluşan beş bakteri suşunun; PVC film örnekleri üzerindeki biyolojik bozunma kapasitelerini aerobik koşullarda araştırmışlardır. Çalışmalarının sonucunda, *P. citronellolis* ve *B. flexus* türlerini potansiyel PVC film parçalayabilen suşlar olarak belirlemişlerdir. Her iki suşun da PVC film yüzeyinde biyofilm oluşturabildiği ve PVC üzerinde, biyokütle içermeyen örneklerde FTIR spektrumlarında bazı değişiklikler meydana getirebildiğini belirtmişlerdir [58].

5. PVC'nin Hidrolitik Koşullar (Suda, Yağış Koşullarında ve Sulu Ortamlarda) Altındaki Bozunma Davranışı

PVC, genellikle suya dayanıklı bir malzeme olup [59], ancak yüksek sıcaklık, su buharı, ortamın pH'ı gibi koşullar da PVC'nin genel performansını etkileyebilir [60]. Asidik veya bazik ortamlar, PVC'nin kimyasal yapısını daha hızlı bozabilir. Özellikle asidik ortamlar PVC'nin dehidroklorinasyonunu hızlandırabilir [61].

PVC'nin yağmur suyunda bozunma sürecinde, özellikle asidik yağmurlar suyun içindeki kirleticilerle birleştiğinde, PVC'nin yüzeyini zayıflatabilir. Asidik yağmurlar, atmosferdeki kükürt dioksit (SO_2) ve azot oksitlerin su buharı ile reaksiyona girerek asidik bileşikler oluşturmasıyla meydana gelir. Bu asidik bileşikler, PVC ile temas ettiğinde, malzemenin yüzeyinde yavaşça aşındırma etkisi yaratabilir [62]. Suyun içindeki mineraller ve partiküller, mekanik bozunmaya yol açabilir [63]. Yağmur suyu, UV ışınlarının bozunduruş etkisini artırır [64]. Dış ortam polimer yalıtım malzemeleri, porselen ve cam gibi malzemelere göre daha üstün elektriksel özelliklere ve daha yüksek yüzey hidrofobisine sahip olmasına rağmen, asit yağmurları ile temas sonucunda polimer yüzeyinde bozunmaya neden olarak hidrofobisini azalttığı düşünülmektedir [62]. Yağmur suyunun zayıf fotokimyasal aktivitesine rağmen, plastiklerin uzun vadeli fotobozunmasında kritik bir rol oynayabilir. Yağmur suyu, buharlaşma süreci boyunca

nitratlar, ağır metaller ve çözünmüş organik madde gibi fotoaktif maddeler açısından belirgin bir zenginleşme gösterir. Güneş ışığına maruz kaldığında, bu yoğunlaşmış fotoaktif maddeler yüksek düzeyde reaktif oksijen türleri üretebilir ve kısa süreli ancak güçlü bir fotobozunma sürecini tetikleyebilir [65]. Duan ve ark. (2024), yaptıkları çalışmalarında, PVC torbaları yağmur suyu ile birlikte veya yağmur suyu olmadan 12 ay boyunca açık alanda güneş ışığına maruz bırakmışlardır. Sonuçlar, yağmur suyuna maruz kalan plastiklerin ilk birkaç ay içinde büyük miktarda organik karbon saldırdığını ve ciddi şekilde yaşlanmış mikropplastikler ürettiğini ortaya koymuştur. Yağmur suyuna maruz kalan plastiklerde güçlü bir oksidasyon gözlemlenmiştir [65].

Kar suyu, su buharının donması veya çözünmesiyle meydana gelen bir sıvı-donma döngüsü oluşturur ve bu süreç, PVC'nin yüzeyinde mekanik gerilmelere neden olabilir. Kar, özellikle organik kirleticilerin dağılımında ve kimyasal dönüşümlerinde önemli bir rol oynar. Bu kirleticiler hem doğal kaynaklı hem de insan faaliyetlerinden kaynaklanabilir ve karın üzerine birikir. Kar içinde birçok küçük molekülü hidrokarbon ve türevleri bulunur. Bu maddeler güneş ışığı etkisiyle oluşan çok reaktif türlerle, örneğin hidroksil radikalleri ile tepkimeye girebilirler [66]. Bu etkileşimler, PVC'nin zamanla daha küçük parçalara ayrılmasına yol açabilir. Kar suyu, sıcaklık değişimlerine, suyun pH seviyesine ve içindeki minerallere bağlı olarak PVC'nin kimyasal yapısını etkileyebilir [67]. Kar, atmosfere salınan kirleticiler (örneğin, kükürt dioksit ve azot oksitler) nedeniyle asidik olabilir [68]. Asidik koşullar, PVC'nin yüzeyinde dehidroklorinasyonu hızlandırabilir [61].

PVC'nin yağmur ve kar suyunda bozunması, genellikle fiziksel aşındırma sonucu küçük parçalara ayrılmasına neden olur [69]. Bu küçük parçalar zamanla mikropplastiklere dönüşebilir. Mikropplastikler, çevreye salındığında toprak ve su ekosistemlerine zarar verebilir. Deniz ve tatlı su ekosistemlerinin plastiklerle, özellikle de MP kirlenmesi, giderek artan bilimsel kaygılara neden olan küresel bir ekolojik sorundur [6]. Plastikler çevreye bırakıldığında birikir ve özellikle okyanuslardaki plastik atıklar çevre açısından büyük bir endişe kaynağıdır [70]. Okyanuslardaki yüzen atıkların %60'tan fazlası plastiktir ve bu miktar her yıl artmaktadır. Deniz ortamındaki plastik polimerler, güneş ışığına, oksidanlara ve fiziksel zorlanmalara maruz kalır ve zamanla aşınır, bozulur. Denizde yüzen plastikler, orta sıcaklıklar, 300 nm ve üzerindeki dalga boylarında güneş ışığı ve oksitleyici koşullara maruz kalır. Bu yüzden abiyotik bozunmayı başlatan en önemli faktörler oksijen ve güneş ışığıdır. Ayrıca bazı plastik türleri suyla da hidrolize olarak bozunabilir [71]. Bazı çalışmalar, dünya genelinde okyanuslarda 5 trilyondan fazla plastik parçası bulunabileceğini göstermektedir ve yalnızca 2010 yılında 4,8 ila 12,7 milyon ton plastik atığın okyanuslara karıştığı tahmin edilmektedir. Ayrıca, okyanuslardaki yüzen atıkların %60 ila %80'inin plastiklerden oluştuğu ve plastik miktarının her yıl arttığı bildirilmiştir [72]. Deniz ekosistemlerinde bulunan plastik atıkların etkilerini azaltmada anaerobik mikroorganizmalar etkili olmalarına rağmen, denizlerde plastikleri parçalayan anaerobik mikroorganizmalar henüz derinlemesine incelenmemiştir. Akdeniz, özellikle yüzen plastik polimerlerin biriktiği önemli bir bölge olarak tanımlanmıştır. İklim değişikliği nedeniyle deniz suyundaki oksijen miktarı azalmaktadır ve bu da özellikle kıyı bölgelerinde düşük oksijenli alanların genişlemesine yol açmaktadır. Okyanusların çoğu oksijenli ve aerobik mikroplar içeriyor olsa da su altındaki yüzeylerde ve oksijenli sulardaki deniz parçacıklarında, mikroorganizmalar için uygun olan düşük oksijenli veya oksijensiz mikro ortamlar bulunabilir. Bu nedenle, biyofilm yapısı sayesinde çevredeki oksijenden korunarak, oksijenli ortamda bile anaerobik metabolizmaya sahip mikroorganizmalar bulunabilir. Deniz yüzeyinde oluşan bu biyofilmlerde yaşayan bazı bakteriler, mikroaerofilik veya anaerobik metabolizmayı sürdürebilmek için, parçacıkların içinde az oksijenli veya oksijensiz küçük alanlara ihtiyaç duyarlar [53]. Deniz ortamında, karmaşık organik maddeleri ve plastik atıkları parçalayabilme yeteneğine sahip çok sayıda

mikroorganizma bulunur. Ancak, denizde biriken PVC'nin mikroorganizmalar tarafından parçalanıp parçalanamayacağı konusunda yapılan çalışmalar oldukça sınırlıdır. Plastik polimerlerin biyobozunumu konusunda bazı deniz bakterileri (*Bacillus*, *Kocuria*, *Achromobacter*, *Arthrobacter*, *Pseudomonas* türleri) incelenmiştir. PVC'yi kolonize edip biyobozunuma uğratan çok az bakteri türü vardır. Bunlar arasında *Kluyveromyces*, *Bacillus*, *Rhodotorula aurantiaca* ve *Aureobasidium pullulans* gibi mikroorganizmalar bildirilmiştir. Ayrıca, başka çalışmalar da *Pseudomonas fluorescens* FS1, *Mycobacterium* ve *Coryneform* bakterilerin plastikleştiriciler içeren PVC bileşenlerini biyoremediasyonla parçaladığını göstermiştir [73].

Plastiğin biyobozunumu için mikroorganizmaların plastik yüzeyinde biyofilm oluşturması gereklidir. Biyofilm, plastiğin hidrofobik yapısını azaltır ve yüzeyde daha fazla bakteri birikmesini sağlar; bu da plastik malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde değişikliklere yol açar. Ayrıca, plastik polimer zincirinin daha düşük moleküler ağırlıklı ara ürünlere parçalanması için mikroorganizmaların dışarıya enzim salgılaması gereklidir. Bu ara ürünler mikroorganizmalar tarafından kullanılarak PVC'nin karbon dioksit (CO₂) şeklinde mineralize olmasını sağlar [56]. Deniz bakterileri, farklı plastik türlerini parçalama konusunda çok çeşitli yeteneklere sahiptir. Bu mikroorganizmalar, plastikleri karbon kaynağı olarak kullanarak hem hücre içi hem de hücre dışı enzimler salgılar ve plastiklerin parçalanmasını sağlar [74].

Doğal ortamda oldukça bol bulunan kil minerallerinin yüzey özellikleriyle radikal oluşturabilir ya da organik radikalleri aktif hale getirerek fotobozunma yollarını etkileyebilme özellikleri dolayısıyla, MP'lerin bu bozunma süreçlerini etkileyebildikleri belirtilmiştir [63].

Yağmur suyu, kar suyu ve deniz gibi doğal ortamlarda plastiklerin bozunması karmaşık bir süreçtir ve sadece hidrolitik bozunma değil, aynı zamanda fotooksidasyon, mikrobiyal bozunma, mekanik aşınma ve biyofilm oluşumu gibi birçok etkenin birleşimiyle gerçekleşir.

6. Yorum

PVC'nin bozunması; zincir yapısı, katkı maddeleri, kullanım alanları, maruz kaldığı ortam koşulları ve üretim yöntemlerine bağlı olarak değişen karmaşık bir süreçtir. Bu nedenle, bozunma mekanizmalarının anlaşılması, bozunmayı yavaşlatacak çevre dostu çözümler geliştirilmesi, özellikle geri dönüşüm, işlenebilirlik ve uzun ömürlü ürünler elde etme açısından önemlidir. Bozunma sürecinde, kullanım ömrünü tamamlamış atık durumuna geçen plastikler için atık bertaraf yöntemleri önem arz etmektedir.

PVC, üstün özellikleri dolayısıyla pek çok kullanım alanı bulan, dünyada en çok tüketilen ve tüketim sonrası atık konumuna geçen termoplastiklerden birisidir. Katkı maddeleri ile uyumlu doğası ve hem sert hem de esnek uygulama alanlarında kullanılabilirliği dolayısıyla yapısında çok çeşitli katkı maddeleri eklenir. Plastikleştiriciler, ısı dengeleyiciler ve takviye maddeleri eklenmiş PVC, tüketim ömrünü bitirdikten sonra büyük miktarlarda atık olarak çevresel baskıyı önemli ölçüde artırmaktadır. Bu açıdan da PVC ürünlerin bozunma mekanizmasının anlaşılması hem ürünün hizmet ömrü hem de çevresel etkiler dolayısıyla önem arz etmektedir.

PVC atıklarının birikimi, onlarca yıldır çevresel bir sorun olarak gündemdedir. Çünkü, PVC atıkları çevrede bozunmaya son derece dirençlidir. PVC atıkları için yakma işlemi sırasında salınan zararlı kimyasallar çevresel kirlilik yaratma riski taşımaktadır. Bozunma sonrası

oluşan mikroplastiklerde de bozunma sorunu devam etmekte, bu sefer bu mikroplastiklerin doğada bozunabilmesi için stratejiler geliştirilmektedir. Çünkü bu mikroplastikler, PVC polimerini, içinde bulunan zararlı bileşikler veya kirleticileri taşıyarak toprak ve su ekosistemine zarar verebilmektedirler. Bu nedenle, mikroplastiklerin toksisite riskinin değerlendirilmesi veya bunların biyobozunurluğunun artırılması için yapılan çalışmaların; yalnızca plastik parçacıkların kendisini değil, içerdikleri katkı maddelerini ve yüzeylerine adsorplanmış kirleticilerle birlikte gösterdikleri birleşik etkileri de kapsamalıdır.

Bilgilendirme

Uşak Üniversitesi Araştırma Fonu'nun (Proje No: UPAP 06/ 2024/TP004) mali desteği kapsamındaki yüksek lisans projesi ile ilgilidir.

Çıkar Çatışması

Yazarlar çıkar çatışması beyan etmemektedir.

Katkı Oranı

Yazarlar bu çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Etik Kurul Onayı

Bu makale için etik komite onayı gerekli değildir. Bu çalışma birinci yazarın yüksek lisans tezinden üretilmiştir.

Kaynaklar

1. Yu J, Sun L, Ma C, Qiao Yu, Yao H. Thermal degradation of PVC: A review, Waste Management, 2016; 48:300– 314.
2. Mersiowsky I. Long-term fate of PVC products and their additives in landfills, Progress in Polymer Science, 2002;27:2227–2277. doi:10.1016/S0079-6700(02)00072-0.
3. Colnik M, Kotnik P, Knez Ź, Škerget M. Degradation of polyvinyl chloride (PVC) waste with supercritical water, Processes, 2022;10:1940. doi:10.3390/pr10101940.
4. Jafari AJ. Analysis and control of harmful emissions from combustion processes, PhD Thesis, Brunel University, Centre for Environmental Research, 2000.
5. Kudzin MH, Piwowska D, Festinger N, Chruściel JJ. Risks Associated with the Presence of Polyvinyl Chloride in the Environment and Methods for Its Disposal and Utilization, Materials (Basel), 2024;17:173. doi:10.3390/ma17010173.
6. Ivleva NP, Wiesheu AC, Niessner R. Microplastic in aquatic ecosystems, Angew Chem Int Ed, 2017;56:1720–1739. doi:10.1002/anie.201606957.
7. Ouyang Z, Zhang Z, Jing Y, Bai L, Zhao M, Hao X, Li X, Guo X. The photo-aging of polyvinyl chloride microplastics under different UV irradiations, Gondwana Research, 2022;108:72–80.
8. Andrady AL, Hamid H, Torikai A. Effects of solar UV and climate change on materials, Photochemical & Photobiological Sciences, 2010;9:275–294. doi:10.1039/c0pp90038a.
9. Edo GI, Ndudi W, Ali ABM, Yousif E, Zainulabdeen K, Onyibe PN, Ekokotu HA, Isoje EF, Igbuku UA, Essaghah AEA, Ahmed DS, Umar H, Ozsahin DU. Poly(vinyl chloride)

- (PVC): an updated review of its properties, polymerization, modification, recycling, and applications, *J Mater Sci*, 2024;59:21605–21648.
10. Yousif E, Ahmed D, Zainulabdeen K, Jawad A. Photo-physical and morphological study of polymers: a review, *Phys Chem Res*, 2023;11(2):409–424.
 11. Decker C. Oxidative degradation of poly(vinyl chloride), *J Appl Polym Sci*, 1976;20:3321–3336.
 12. Troitskii BB, Troitskaya LS. Degenerated branching of chain in poly(vinyl chloride) thermal degradation, *European Polymer Journal*, 1999;35:2215-2224. doi:10.1016/S0014-3057(98)00312-4.
 13. Andradý AL. Ultraviolet radiation and polymers. In: Mark JE, editor. *Physical properties of polymers handbook*. 2nd ed. New York: Springer; 2007. p. 857-866. doi:10.1007/978-0-387-69002-5_51.
 14. Veronelli M, Mauro M, Bresadola S. Influence of thermal dehydrochlorination on the photooxidation kinetics of PVC samples, *Polymer Degradation and Stability*, 1999;66:349–357.
 15. Lu T, Solis-Ramos E, Yi Y, Kumosa M. UV degradation model for polymers and polymer matrix composites, *Polymer Degradation and Stability*, 2018;154:203–210.
 16. Pimentel Real LE, Ferrari AM, Botelho do Rego AM. Comparison of different photo-oxidation conditions of poly(vinyl chloride) for outdoor applications, *Polymer Testing*, 2008;27:743–751.
 17. Folarin OM, Sadiku ER. Thermal stabilizers for poly(vinyl chloride): A review, *International Journal of the Physical Sciences*, 2011;6(18):4323-4330. doi:10.5897/IJPS11.654.
 18. Schiller M, Everard M. Metals in PVC stabilization considered under the aspect of sustainability-one vision, *J Vinyl Addit Technol*, 2013;19(1):17-24. doi:10.1002/vnl.20328.
 19. Wilén C-E, Auer M, Strandén J, Näslman JH, Rotzinger B, Steinmann A, King RE III, Zweifel H, Drewes R. Synthesis of novel hindered amine light stabilizers (HALS) and their copolymerization with ethylene or propylene over both soluble and supported metallocene catalyst systems, *Macromolecules*, 2000;33:5011-5026. doi:10.1021/ma992080k.
 20. Bojinov VB, Simeonov DB. Synthesis of novel bifunctional polymer stabilizers—a combination of HALS and UV absorber, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006;180:205-212. doi:10.1016/j.jphotochem.2005.10.029.
 21. Step EN, Turro NJ, Klemchuk PP, Gande ME. Model studies on the mechanism of HALS stabilization, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1995;232:65-83. doi:10.1002/apmc.1995.052320106.
 22. Deliniere H, Lefranc J, Deuzv© F, Lacrampe MF, et al. Optimization of the UV stabilization of a plasticized PVC film for exterior automotive applications, *AIP Conf Proc*, 2020;2205(1):020007. doi:10.1063/1.5142922.
 23. Suzuki T, Kitamura S, Khota R, Sugihara K, Fujimoto N, Ohta S. Estrogenic and antiandrogenic activities of 17 benzophenone derivatives used as UV stabilizers and sunscreens. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2005;203:9–17.
 24. Hadi AG, Yousif E, El-Hiti GA, Jawad K, Alotaibi MH, Ahmed DS, et al. Long-term effect of ultraviolet irradiation on poly(vinyl chloride) films containing naproxen diorganotin(IV) complexes, *Molecules*, 2019;24:2396.
 25. Zhao Y, Dan Y. Preparation and characterization of a high molecular weight UV-stabilizer based on a derivative of 2,4-dihydroxybenzophenone and its application in polymer materials, *Journal of Applied Polymer Science*, 2006;102:2203-2211. doi:10.1002/app.24530.

26. Zhao Y, Dan Y. Synthesis and characterization of a polymerizable benzophenone derivative and its application in styrenic polymers as UV-stabilizer, *European Polymer Journal*, 2007;43(10):4541-4551.
27. Ainali NM, Bikiaris DN, Lambropoulou DA. Joint physicochemical effects of UV-B irradiation on microplastics formation: The case of poly(vinyl chloride) and poly(methyl methacrylate), *Polymer Degradation and Stability*, 2025;238:111366.
28. Yang H, Li X, Guo M, Cao X, Zheng X, Bao D. UV-induced microplastics (MPs) aging leads to comprehensive toxicity, *Marine Pollution Bulletin*, 2023;189:114745.
29. Tüzüm Demir AP, Ulutan S. Assessment of degradation of plasticized poly(vinyl chloride) films through polyene formation under isothermal conditions, *J Appl Polym Sci*, 2018;135(17):46092. doi:10.1002/app.46092.
30. Braun D. Thermal degradation of polyvinyl chloride, *Pure Appl Chem*, 1971;26(2):173-192. doi:10.1351/pac197126020173.
31. Starnes WH Jr. Fifty Years with PVC, *The Chemist (Journal of the American Institute of Chemists)*, 2021;92(1).
32. Lv Y, Liu J, Luo Z, Wang H, Wei Z. Construction of chain segment structure models, and effects on the initial stage of the thermal degradation of poly(vinyl chloride), *RSC Adv*, 2017;7:37268-37275. doi:10.1039/c7ra07615k.
33. Benavides R, Castillo BM, Castaneda AO, Lopez GM, Arias G. Different thermo-oxidative degradation routes in poly(vinyl chloride), *Polymer Degradation and Stability*, 2001;73:417-423.
34. Thongpin C, Santavitee O, Sombatsompop N. Degradation mechanism and mechanical properties of PVC in PVC-PE melt blends: effects of molecular architecture, content, and MFI of PE, *J Vinyl Addit Technol*, 2006;12(3):115-123. doi:10.1002/vnl.20079.
35. Tahira BE, Khan MI, Saeed R, Akhwan S. A review: Thermal degradation and stabilization of poly(vinyl chloride), *International Journal of Research (IJR)*, 2014;1(6). doi:10.29121/ijr.v1.i6.2014.
36. Meng H, Liu J, Xia Y, Hu B, Sun H, Li J, Lu Q. Migration and transformation mechanism of Cl during polyvinyl chloride pyrolysis: the role of structural defects, *Polym Degrad Stab*, 2024;224:110750. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2024.110750.
37. Starnes WH Jr. Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(vinyl chloride), *Prog Polym Sci*, 2002;27(12):2133-2170.
38. Tüzüm Demir AP, Ulutan S. Migration of phthalate and non-phthalate plasticizers out of plasticized PVC films into air, *J Appl Polym Sci*, 2013. doi:10.1002/app.38291.
39. Robeson LM. Applications of polymer blends: Emphasis on recent advances, *Polymer Engineering and Science*, 1984;24(8). doi:10.1002/pen.760240803
40. Singh P, Katiyar P, Singh H. Impact of compatibilization on polypropylene (PP) and acrylonitrile butadiene styrene (ABS) blend: A review, *Materials Today: Proceedings*, 2023;78:189-197. doi:10.1016/j.matpr.2023.03.017.
41. Marturano V, Cerruti P, Ambrogi V. Polymer additives, *Physical Sciences Reviews*, 2017;20160130. doi:10.1515/psr-2016-0130
42. Chaochanchaikul K, Rosarpitak V, Sombatsompop N. Structural and thermal stabilizations of PVC and wood/PVC composites by metal stearates and organotin, *BioResources*, 2011;6:3115-3131. doi:10.15376/biores.6.3.3115-3131.
43. Korkusuz Ç, Tüzüm Demir AP. Evaluation of the thermal stabilization behavior of hydrotalcite against organic stabilizers for plasticized PVC films, *Polymer Bulletin*, 2020;77:4805-4831. doi:10.1007/s00289-019-02977-8.
44. Putrawana IDGA, Indarto A, Octavia Y. Thermal stabilization of polyvinyl chloride by calcium and zinc carboxylates derived from by-product of palm oil refining, *Heliyon*, 2022;8:e10079. doi:10.1016/j.heliyon.2022.e10079.
45. Panthi G, Bajagain R, Kwon JH, Hong Y, Chaudhary DK, Kim PG. The release, degradation, and distribution of PVC microplastic-originated phthalate and non-

- phthalate plasticizers in sediments, Journal of Hazardous Materials, 2024;470:134167. doi:10.1016/j.jhazmat.2023.134167.
46. Saeed S, Iqbal A, Deebe F. Biodegradation study of polyethylene and PVC using naturally occurring plastic degrading microbes, Archives of Microbiology, 2022;204(3):497. doi:10.1007/s00203-022-03081-8.
47. Alshehrei F. Biodegradation of synthetic and natural plastic by microorganisms, Journal of Applied & Environmental Microbiology, 2017;5(1):8-19. doi:10.12691/jaem-5-1-2.
48. Temporiti ME, Nicola L, Nielsen E, Tosi S. Fungal enzymes involved in plastics biodegradation, Microorganisms, 2022;10:1180. doi:10.3390/microorganisms10061180.
49. Shah AA, Hasan F, Hameed A, Ahmed S. Biological degradation of plastics: a comprehensive review, Biotechnology Advances, 2008;26:246-265.
50. Peng BY, Chen Z, Chen J, Yu H, Zhou X, Criddle CS, Wu WM, Zhang Y. Biodegradation of Polyvinyl Chloride (PVC) in *Tenebrio molitor* (Coleoptera: Tenebrionidae) larvae, Environment International, 2020;145:106106.
51. El-Hiti GA, Ahmed DS, Yousif E, Al-Khazrajy OSA, Abdallh M, Alanazi SA. Modifications of polymers through the addition of ultraviolet absorbers to reduce the aging effect of accelerated and natural irradiation, Polymers (Basel), 2022;14:20. doi:10.3390/polym14010020.
52. Xia B, Sui Q, Du Y, Wang L, Jing J, Zhu L, Zhao X, Sun X, Booth AM, Chen B, Qu K, Xing B. Secondary PVC microplastics are more toxic than primary PVC microplastics to *Oryzias melastigma* embryos, Journal of Hazardous Materials, 2022;424:127421. doi:10.1016/j.jhazmat.2021.127421.
53. Giacomucci L, Raddadi N, Soccio M, Lotti N, Fava F. Biodegradation of polyvinyl chloride plastic films by enriched anaerobic marine consortia, Marine Environmental Research, 2020;158:104949.
54. Alshehrei F. Biodegradation of synthetic and natural plastic by microorganisms, Journal of Applied & Environmental Microbiology, 2017;5(1):8-19. doi:10.12691/jaem-5-1-2.
55. Mazitova AK, Vikhareva IN, Maskova AR, Gareeva NB, Shaikhullin IR. Study of the effect of additives on biodegradation of PVC materials, Nanotechnologies in Construction, 2020;12(2):94-99. doi:10.15828/2075-8545-2020-12-2-94-99.
56. Lucas N, Bienaimé C, Belloy C, Queneudec M, Silvestre F, Nava-Saucedo JE. Polymer biodegradation: mechanisms and estimation techniques, Chemosphere, 2008;73:429-442.
57. Barilia S, Bernetti A, Sannino C, Montegiove N, Calzoni E, Cesaretti A, Pinchuk I, Pezzolla D, Turchetti B, Buzzini P, Emiliani C, Gigliotti G. Impact of PVC microplastics on soil chemical and microbiological parameters, Environmental Research, 2023;229:115891.
58. Giacomucci L, Raddadi N, Soccio M, Lotti N, Fava F. Polyvinyl chloride biodegradation by *Pseudomonas citronellolis* and *Bacillus flexus*, New Biotechnology, 2019;52:35-41.
59. Arun KJ, Meena M. Application of PVC-a superior material in the fields of science and technology, Polymer Plastics Technology and Materials, 2024;63(15):2089-2107. doi:10.1080/25740881.2024.2365288.
60. Wilkes CE, Daniels CA, Summers JW. PVC handbook. 2nd ed. Munich: Hanser Publishers; 2005. ISBN: 3-446-22714-8.
61. Martinsson E, Hjertberg T, Sörvik E. Catalytic effect of HCl on the dehydrochlorination of poly(vinyl chloride), Macromolecules, 1988;21(1):136-139. doi:10.1021/ma00174a032.
62. Kumagai S, Xinsheng W, Yoshimura N. Surface degradation phenomena of outdoor insulating materials due to acid rain, Trans IEE Japan, 1996;116-A(12):662-[end].

63. Ding L, Yu X, Guo X, Zhang Y, Ouyang Z, Liu P, Zhang C, Wang T, Jia H, Zhu L. The photodegradation processes and mechanisms of polyvinyl chloride and polyethylene terephthalate microplastic in aquatic environments: important role of clay minerals, *Water Research*, 2022;208:117879.
64. Delpla I, Bouchard C, Dorea C, Rodriguez MJ. Assessment of rain event effects on source water quality degradation and subsequent water treatment operations, *Science of the Total Environment*, 2023;866:161085. doi:10.1016/j.scitotenv.2023.161085.
65. Duan J, Zheng D, Tam NF-Y, Brigante M, Mailhot G, Zhou H, Wu Y, Dong W. Neglected but crucial role played by rainwater in the photodegradation of plastic, *ACS EST Water*, 2024;4:2859-2870.
66. Matykiewiczová N, Klánová J, Klán P. Photochemical degradation of PCBs in snow. *Environ Sci Technol*, 2007;41:8308-8314.
67. Rabinovitch EB, Summers JW, Northcott WE. Changes in properties of rigid PVC during weathering, *Journal of Vinyl Technology*, 1993;15(4):214-218. doi:10.1002/vnl.730150407.
68. Nawrot AP, Migala K, Luks B, Pakszys P, Głowacki P. Chemistry of snow cover and acidic snowfall during a season with a high level of air pollution on the Hans Glacier, Spitsbergen, *Polar Science*, 2016;10:249-261. doi:10.1016/j.polar.2016.07.002.
69. Zhang X, Liu C, Liu J, Zhang Z, Gong Y, Li H. Release of microplastics from typical rainwater facilities during aging process, *Science of the Total Environment*, 2022;813:152674.
70. Alabi OA, Ologbonjaye KI, Awosolu O, Alalade OE. Public and environmental health effects of plastic wastes disposal: a review, *Journal of Toxicology and Risk Assessment*, 2019;5(2):021. doi:10.23937/2572-4061.1510021.
71. Gewert B, Plassmann MM, MacLeod M. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment, *Environ Sci Process Impacts*, 2015;17:1513-[end].
72. Cai L, Wang J, Peng J, Wu Z, Tan X. Observation of the degradation of three types of plastic pellets exposed to UV irradiation in three different environments, *Science of The Total Environment*, 2018;628-629:740-747.
73. Khandare SD, Chaudhary DR, Jha B. Bioremediation of polyvinyl chloride (PVC) films by marine bacteria, *Marine Pollution Bulletin*, 2021;169:112566.
74. Khandare SD, Chaudhary DR, Jha B. Corrigendum to: Marine bacteria-based polyvinyl chloride (PVC) degradation by-products: toxicity analysis on *Vigna radiata* and edible seaweed *Ulva lactuca*, *Marine Pollution Bulletin*, 2022;180:113835.