

ÇEVREYLE DOST POLİMERLER

Modern yaşamı konforlu ve kaliteli hale getiren plastik malzemeler genellikle sentetik polimerlerden hazırlanmaktadır ve ucuzluk, işlenebilme kolaylığı, çeşitlilik gibi pekçok avantaja sahiptir. Ancak doğada parçalanma süreçlerinin çok uzun olması, çevre kirliliği açısından önemli bir dezavantaj yaratmakta. Bilimsel ve teknolojik çalışmalar, doğada bozunabilen “çevreyle dost polimerler”in sentezi ve kullanımı yönünde sürdürülüyor.

Polimerler, monomer olarak adlandırılan küçük birimlerin kimyasal bağlarla biraraya gelmesi sonucu oluşan büyük moleküller. Doğal yollarla oluşabildikleri gibi, laboratuvarlarda da hazırlanabiliyorlar (sentetik polimerler). Proteinler (kollajen, keratin, v.b.), polisakkaritler (nişasta, selüloz, vb.) ve nükleik asitler (DNA, RNA) doğal polimerlere örnekler. Sentetik polimerlerse büyük bir çeşitliliğe sahiptir; polietilen, poliesterler, naylon polimerleri, poliüretanlar gibi. Sentetik polimerleri vazgeçilmez kılan en önemli özellik, modern yaşamı konforlu ve kaliteli hale getiren “plastik malzemeler”e dönüşebilmeleri. Bu malzemeler, hafiflikleri, ısısal ve elektriksel yalıtım özellikleri, istenilen şekillerde işlenebilmeleri ve tüm bunların ötesinde ucuz olmaları nedeniyle, metal ve seramik malzemelere üstünlük göstermektedirler. Dolayısıyla, çeşitli ambalaj malzemesi yapımında, tekstil üretiminde, otomotiv sanayiinde, mobilya ve mutfak-banyo eşyaları üretiminde, inşaat sektöründe ve tıbbi uygulamalarda yapay organ, diş dolgu-su, gözlük çerçevesi ve lens imalinde yaygın bir biçimde kullanılıyorlar.

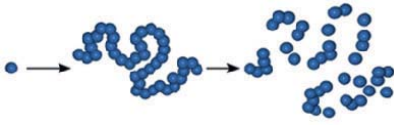
Plastik malzeme tüketimi, ülkelerin gelişmişliğinin bir ölçütü olarak da değerlendirilmekte. Örneğin gelişmiş ülkelerde yılda kişi başına 100 kg plastik tüketilirken, gelişmekte olan ülkelerde



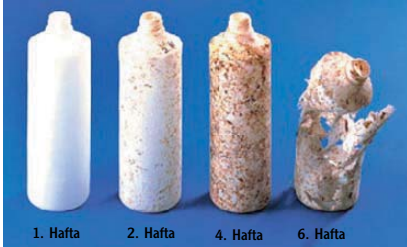
bu değer 1-10 kg civarında. Ülkemiz-deyse tüketim 25 kg'a yaklaşıyor. Plastik malzemeler, uygulamadaki sayısız avantajlarının yanı sıra bazı sorunları da beraberlerinde getiriyorlar. Hiç kuşkusuz ki en büyük sorun, kullanım sonrasında katı atık olarak çevrede birikmeleri. İstatistiklere bakıldığında plastik atıkların, tüm katı atıkların % 7-12'sini oluşturduğu görülmekte ki, bu da sorunun önemini açıkça ortaya koyuyor. Plastik atıkların en büyük kısmını da ambalaj malzemeleri oluşturmaktadır. Avrupa'da Aralık 1994'te hazırlanan “ambalajlama ve ambalaj atıkları” konusundaki klavuza göre katı atıklar geri kazanılabilir ve yeniden kullanılabilir, enerji elde etmek amacıyla yakılabilir ya da biyolojik olarak bozunabilir. Plastik malzemeler, yanma sırasında ortaya çıkan zehirli gazlar nedeniyle genellikle yakma işlemine tabi tutulmazlar. En uygun katı atık giderme yöntemi olarak

kabul edilen “kompost işlemi”, katı atıkların mikroorganizmalar, oksijen, nem ve diğer bileşenler (azot, fosfor, potasyum, vb.) varlığında parçalanarak, çeşitli parçalanma ürünleri (örneğin, karbondioksit, su, metan, vb.) ve kompost (humus) olarak adlandırılan ölü hücre kütlelerine dönüşmeleri. Ancak mevcut plastik malzemeler için bu parçalanma sürecinin

çok uzun olması nedeniyle kompost işlemi uygulanamamakta. Bu durum, biyolojik olarak doğada parçalanabilen “çevreyle dost polimerler”in sentezini gündeme getirmiş. Çevreyle dost polimerler, “biyobozunur polimerler” olarak da adlandırılıyorlar. Kullanıldıktan sonra, mikroorganizmalar tarafından, çevreye zarar vermeyecek, tümüyle doğal ürünlere dönüştürülebilen polimerlere “biyobozunur polimerler” deniyor. Doğal polimerler ve bunların kimyasal modifikasyonu ile hazırlanan yarı-sentetik polimerler biyobozunur yapıdadır. Ancak işlenme zorlukları ve fiziksel, kimyasal, mekanik özelliklerindeki yetersizlikler nedeniyle sentetik polimerler kadar yaygın biçimde kullanılmıyorlar. Ana zincirinde yalnızca karbon atomu bulunan sentetik polimerler biyolojik bozunmaya uğramazlar. Ana zincirinde karbon atomu dışında başka atomlar da bulunduran polimerler, içerdikleri grubun niteliği



Polimer zincirinin bozunması.



Plastik şişelerin biyobozunma süreci.

ne bağlı olarak bozunabilir. Biyobozunurluğu en yüksek olan, ester grupları. Bunu eter, amid ve ardından üreteran grupları izliyor. Biyobozunurluk polimerin kristal yapısına da bağlı. Amorf (zincirleri belli bir düzene göre yerleşmemiş) polimerlerin biyobozunurluğu kristal yapı polimerlerinkinden daha fazla. Düşük molekül ağırlıklı polimerler, yüksek molekül ağırlıklı polimerlere göre daha kolay bozunuyorlar. Hidrofilik (suyu seven) yapıdaki polimerlerin biyobozunması da hidrofobik (suyu iten) yapılarinkinden daha yüksek.

Yukarıdaki bilgilerin ışığında; çevre kirliliği yaratmayacak plastik malzemelerin doğal polimerlerden veya doğal monomerlere dayalı sentetik polimerlerden üretilmesinin gerekli olduğu söylenebilir. Ancak bu polimerlerin ticari sentetik polimerlerin yerini alabilmeleri için konu üzerinde yoğun çalışmalar yapılmakta.

Biyobozunur Yapıdaki Doğal Polimerler

Selüloz Polimerleri: Odundan elde edilen selüloz, polisakkarit grubunda yer alan doğal bir polimer. Selülozun yapısal eksiklikleri, hidroksil gruplarının nitrolanması veya asetillenmesi şeklinde yürütülen kimyasal işlemlerle giderilmekte. Bu işlemler sonucu hazırlanan ve Cellophane ticari adıyla bilinen polimer 1950 yılından beri esnek bir ambalaj malzemesi olarak yaygın biçimde kullanılmakta. Diğer polimerler, örneğin metil selüloz, karboksimetil selüloz, hidroksipropil metil selüloz ve hidroksipropil selüloz film formunda çok sayıda uygulamada (ilaç tablet-

lerinin kaplanmasında, membran üretiminde, vb.) yer almakta.

Nişasta: Günümüzde en yaygın olarak kullanılan biyobozunur polimerlerin başında nişasta geliyor. Tekrarlanan glukoz birimlerinden oluşan nişasta da selüloz gibi polisakkarit ailesinin bir üyesi. Patates ve mısır gibi sebzelerde kristaller halinde bulunan nişasta, suda kolaylıkla çözünür oluşu nedeniyle plastik malzeme üretiminde doğrudan kullanılmıyor. Ancak, "Termoplastik nişasta" olarak adlandırılan bir ürün haline getirildikten sonra plastik olarak kullanımı mümkün. Bu amaçla nişasta; polietilen, polipropilen, polistiren gibi bozunmayan yapıdaki sentetik polimerlerle ya da polivinilalkol, polikaprolakton gibi biyobozunur yapıdaki sentetik polimerlerle harmanlanıyor ve ardından ısıyla işlenip iste-

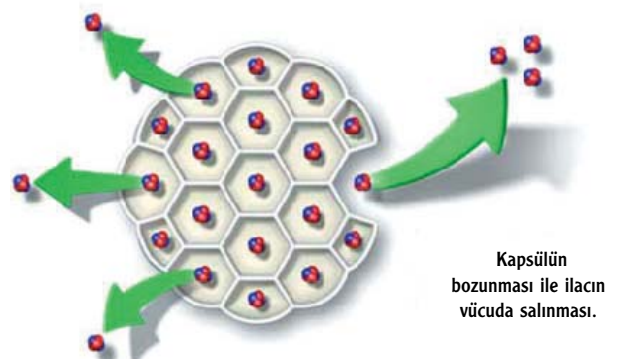


Çeşitli biyobozunur plastik malzemeler.

nilen şekilde plastik malzemeye dönüştürülebiliyor. Polimerlere nişasta eklenmesinin nedeni, doğadaki bazı mikroorganizmaların, bir glukoz polimeri olan nişastayı besin maddesi olarak kullanması ve plastik içerisindeki nişastaya ulaşabilmek için enzimler salgılayarak plastiği parçalamaları. Böylelikle plastik malzeme doğada parçalanabilen bir ürün haline gelir. Ticari boyutta üretilen nişasta-katkılı polimerler her çeşit plastik işleme makinasıyla işlenerek, bir kez kullanılıp atılan ürünler imal edilebiliyor. Bu ürünlerin pazar payı, çevre kirliliğinin önlenmesine yönelik kanun ve yönetmeliklerin yürürlüğe girmesiyle daha da artacak.

Polihidroksialko-

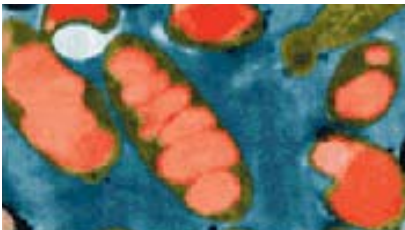
natlar (PHA): "Mikrobiyolojik poliestерler" olarak da adlandırılan polihidroksialkonatlar, ticari üretim aşamasına gelmiş olan ve doğada parçalanabilen bir diğer doğal polimer grubunu oluşturuyor. İlk PHA, 1925 yılında Fransız mikrobiyolog Maurice Lemoigne tarafından tanımlandı ve o tarihten itibaren bilimsel literatürde 100'den fazla PHA türü yer aldı. Bu polimerler uygun koşullar sağlandığında doğal ya da rekombinant mikroorganizmalar tarafından üretiliyor ve hücre içerisinde rezerv karbon kaynağı olarak depolanıyorlar. Uygun plastik işleme teknikleriyle istenilen şekle dönüştürülebiliyorlar ya da film şeklinde ve kaplama amaçlı olarak kullanılabiliyorlar. Bu polimerler uzun-sürelili ilaç salım sistemleri ve ortopedik kullanımlar gibi çeşitli tıbbi uygulamalarda da tercih edilmekteler. Ticari plastiklerden farklı olarak, PHA'lar yenilenebilir kaynaklardan üretilirler. Örneğin bitkilerden (çoğunlukla mısırdan) elde edilen şekerin fermentasyonu ya da transgenik bitkiler örneğinde karbondioksit ve güneş ışığından üretim gerçekleşir. PHA'lar çok çeşitli mikroorganizmalar tarafından parçalanabilirler ya da yapılarındaki ester bağları nedeniyle hidrolize uğrayarak sulu ortamda bozunabilirler. PHA'lar yıllardır fermentasyonla endüstriyel miktarlarda üretilmekteler. Ticari olarak kozmetik ürün şişelerinde, kağıt kaplamalarda ve tıbbi implantlarda kullanılmaktalar. Ancak, satış fiyatlarının petrol-temelli sentetik polimerlerden çok daha yüksek oluşu, kullanımlarına kısıtlama getirmekte. Şimdilerde genetik teknolojinin devreye girmesiyle üretim maliyeti daha makul düzeye inebiliyor. Gelecekte, transgenik bitkilerin yaygın kullanımıyla fiyatların daha da aşağılara çekileceği düşünülmekte.



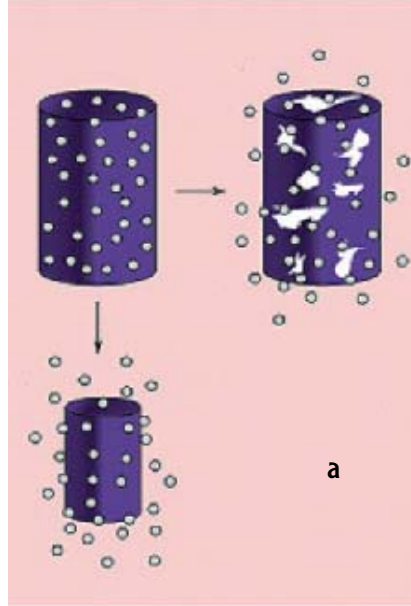
Kapsülün bozunması ile ilacın vücuda salınması.

PHA'nın doğada bozunması: Toprak bakterilerinden doğal olarak üretilen PHA, toprağa, maruz kaldığında bozunur. PHA, biyolojik olarak bozunmasına karşın su ve neme dirençli ve normal saklama koşullarında, kullanım süresi boyunca kararlı. Biyobozunurluk; mikrobiyal aktivite, sıcaklık, pH gibi ortam koşullarına ve kristallik, molekül ağırlığı, yüzey alanı gibi malzeme özelliklerine bağlı. Biyolojik bozunma, mikroorganizmaların plastik yüzeyinde büyümeye başlamaları ve salgıladıkları enzimlerle polimeri "hidroksi asit" olarak adlandırılan yapılara parçalamalarıyla başlıyor. Daha sonra mikroorganizmalar tarafından alınan hidroksi asitler karbon kaynağı olarak kullanılıyorlar. Aerobik (havalı) ortamda bozunma ürünleri karbondioksit ve su; anaerobik (havasız) ortamdaysa karbondioksit ve metandır. Nem oranının % 55, sıcaklığın ise 60°C olduğu ortamlarda biyobozunmanın en hızlı olduğu rapor edilmiş durumda. Bu koşullarda 7 haftada malzemenin % 85'i yok oluyor. PHA'nın biyobozunması çeşitli sulu ortamlarda da incelenmiş. İsviçre'deki Lugano Gölü'nde yapılan deneylerde PHA bazlı plastik şişeler ve ambalaj filmleri, yüzeyden belli derinliklere yerleştirilmiş. Plastik şişeler 5-10 yıl boyunca parçalanırken, 6°C'yi geçmeyen sıcaklıkta ve yüzeyden 20 cm derinlikte PHA filmler 254 günde tamamen bozunmuş.

Proteinler: Kazein, kollajen ve keratin gibi endüstriyel proteinler, doğal olarak parçalanabilen diğer polimerlere göre daha düşük maliyetleri nedeniyle, ambalaj malzemesi olarak kullanılabilirler. Bu proteinlerden hazırlanan filmlerin oksijen ve karbondioksit geçirgenliği polietilen ambalaj malzemelerinkinden çok daha düşük ve bu da önemli bir avantaj sağlamakta. Ancak proteinlerin suya olan hassasiyeti ve kuru haldeki kırılganlığı, dezavantaj olarak değerlendirilebilir. Özellikle, vücudumuzdaki bağ dokusunda bulunan

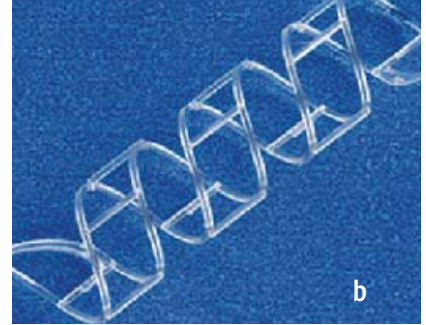


Mikroorganizma içerisinde üretilmiş ve depolanmış Polihidroksialkonat'lar (PHA).



Biyolojik olarak parçalanmış polimerlerin tıbbi uygulamaları: a) Poliester yapısındaki kontrollü ilaç salım sistemi. İlaç molekülleri içeren silindirik formdaki matris bir yandan parçalanırken bir yandan da ilaç moleküllerini dış ortama salmaktadır. Parçalanma matrisin her tarafından karışık bir şekilde gerçekleşeceği gibi (heterojen bozunma), yüzeyden başlayan düzenli bir mekanizmayla (yüzey erozyonu) da gerçekleşebilir.

b) PLA'dan imal edilmiş damarici stent. c) Kemik kırıklarının tedavisinde kullanılan sabitleştirme cihazları.



kollajen canlı dokudan yalıtılıp saflaştırıldıktan sonra biyomalzeme olarak çok sayıda tıbbi uygulamada kullanılabilir. Biyolojik ortamdaki bozunabilirlik özelliğinin yanı sıra, yüksek biyoyumurluluğa sahip oluşu kollajeni bu tür uygulamalar için çekici kılıyor.

Biyobozunur Yapıdaki Sentetik Polimerler

Poli(a-hidroksi asit)'ler: Bu grubun en önemli iki polimeri poliglikolik asit (PGA) ve polilaktik asit (PLA). Her ikisi de doğal kaynaklı monomerler olan glikolik ve laktik asitlerin polimerizasyonu ile sentezleniyorlar. "Meyve asidi" olarak bilinen glikolik asit meyvelerde bulunuyor. Laktik asit ise ilk kez sütte bulunduğu için "süt asidi" olarak biliniyor. Laktik asit kimyasal yolla üretilileceği gibi, şeker kamışı, şeker pancarı, patates ve buğday gibi doğal kaynaklardan fermentasyon yoluyla da elde ediliyor. PLA ve PGA sahip oldukları ester bağından dolayı, sulu ortamda ve enzim varlığında kolaylıkla bozunuyorlar. PGA, 1970'ten beri biyobozunur ameliyat ipliğinin ticari üretiminde kullanılmakta. 1970'ten sonra PLA/PGA kopolimeri, rakip ürün olarak üretilmiş. Bu gelişmelerden sonra PLA ve PGA üzerinde çalışmalar hızlanmış, daha çok dişçilik, ortopedi ve kontrollü ilaç salan

sistemlerde kullanımları önem kazanmış. Ayrıca, poli(L-laktik asit) ve bunun az miktarda D-laktik asit içeren kopolimeri, ambalaj malzemesi olarak, polietilen ve polistirene seçenek olarak piyasaya sunulmuş.

Polikaprolakton: Union Carbide firması tarafından ticari olarak üretilen polikaprolakton, mikroorganizmalar tarafından parçalanıyor. Bu polimerin en önemli özelliği, diğer polimerlerle harmanlanabilmesi ve böylelikle uygun polimer karışımlarının hazırlanmasına olanak sağlaması. Polianhidrit, polifosfazen ve polisiyanoakrilat gruplarına ait çeşitli sentetik polimerler de biyolojik olarak bozunabilirler. Daha çok tıbbi uygulamaları araştırılan bu polimerler, plastik üretimi açısından henüz ticari olarak değerlendirilemiyorlar.

Henüz geleneksel polimerlere göre daha düşük kapasitelerde üretilen doğada parçalanmış polimerlerin fiyatları da daha yüksek. Ancak çevre korunması ile ilgili yasa ve yönetmeliklerin kabulüyle bu tür polimerlerin üretim kapasiteleri artacak, fiyatları düşecek ve kullanımları daha da yaygınlaşacak.

Prof. Dr. Menemşe Gümüşderelioğlu
Didehan Kesgin
HÜ, Kimya Mühendisliği Bölümü

Kaynaklar
Gümüşderelioğlu, M., "Biyomateryaller" ders notları, H.Ü., 2002.
<http://www.greenplastics.com>
<http://www.birminghampolymers.com>